

UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO  
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

**Variabilidade pedogênica e valores de referência de qualidade de  
elementos-traço**

Mara Regina Linck

Passo Fundo

2018

Mara Regina Linck

Variabilidade pedogênica e valores de referência de qualidade de elementos-traço

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária da Universidade de Passo Fundo, como requisito parcial para obtenção de título de doutora em Agronomia.

Orientador:

Prof. Dr. Pedro Alexandre Varella Escosteguy

Coorientador:

Prof. Dr. Edson Campanhola Bortoluzzi

Passo Fundo

2018

CIP – Catalogação na Publicação

---

Catalogação: Bibliotecária Juliana Langaro Silveira – CRB 10/2427

L736v Linck, Mara Regina

Variabilidade pedogênica e valores de referência de qualidade de elementos-traço / Mara Regina Linck. – 2017.

173 f. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Alexandre Varela Escosteguy.

Coorientador: Prof. Dr. Edson Campanhola Bortoluzzi.

Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade de Passo Fundo, 2017.

1. Solos – Análise. 2. Solos – Teor de metal pesado. 3. Elementos químicos. 4. Intemperismo. I. Escosteguy, Pedro Alexandre Varela, orientador. II. Bortoluzzi, Edson Campanhola, coorientador. III. Título.

CDU: 631.42

Catalogação: Bibliotecária Juliana Langaro Silveira – CRB 10/2427

## ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO



**PPGAgro**

Programa de Pós-Graduação em Agronomia  
Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária - FAMV

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a tese

“Variabilidade pedogênica e valores de referência de qualidade de elementos-traço”

Elaborada por

Mara Regina Linck

Como requisito parcial para a obtenção do grau de  
“Doutora em Agronomia – Área de Produção e Proteção de Plantas”

Aprovada em: 18/09/2017  
Pela Comissão Examinadora

  
**Dr. Pedro Alexandre Varella Escosteguy**  
Presidente da Comissão Examinadora  
Orientador

  
**Dr. Carlos Alberto Bissani**  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

  
**Dra. Deborah Pinheiro Dick**  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

  
**Dra. Simone Meredith Scheffer Basso**  
Universidade de Passo Fundo

  
**Dr. Edson Campanhola Bortoluzzi**  
Universidade de Passo Fundo

  
**Dra. Eunice Oliveira Calvete**  
Coordenadora PPGAgro

  
**Dr. Hélio Carlos Rocha**  
Diretor da Faculdade de Agronomia e Medicina  
Veterinária, Universidade de Passo Fundo

## **DEDICATÓRIA**

Dedico ao meu marido Ronaldo e aos filhos, Henrique e Frederico, por entenderem minhas ausências e falta de tempo.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Pedro A. V. Escosteguy pela orientação e incentivo.

Ao Prof. Dr. Edson C. Bortoluzzi pela coorientação e sugestões.

Aos estagiários Lucas e Bruna pela colaboração e aos colegas do Laboratório de Química e Fertilidade do Solo, pela companhia.

À Universidade de Passo Fundo, pelo apoio.

À minha família, pela compreensão e força.

Aos colegas dos cursos de Química, da UPF pelo apoio.

À Profa Dra Deborah Dick, da UFRGS pela doação das amostras de solo.

## **EPÍGRAFE**

“A verdadeira viagem de descobrimento não consiste em procurar novas paisagens, mas em ter novos olhos”. (Marcel Proust)

## RESUMO

Linck, Mara Regina. **Variabilidade pedogênica e valores de referência de qualidade de elementos-traço**. 173 f. Tese (Doutorado em agronomia) – Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2017.

Os elementos-traço ocorrem naturalmente em solos e seus teores dependem dos fatores e processos de formação do solo. A determinação desses elementos em solos é importante em estudos ambientais, como os que estabelecem os valores de referência de qualidade (VRQ). O objetivo deste estudo foi determinar como a variabilidade pedológica afeta os VRQ de elementos-traço de solos do Planalto do Rio Grande do Sul. Amostras do horizonte A e dos horizontes diagnósticos subsuperficiais de Latossolos (Bw) e Nitossolos (B nítico) foram analisadas quanto aos atributos físicos (Textura), químicos, incluindo, entre outros, a composição química elementar, e mineralógicos. Com análise multivariada, dois grupos de solos com desenvolvimento pedológico semelhante foram identificados, variando com o tipo de horizonte. Entre os indicadores avaliados para interpretar a variabilidade pedológica, os teores de argila, de areia, de Si ou de Fe total e as relações  $\text{SiO}_2/\text{argila}$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{argila}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{areia}$  foram os que melhor identificaram os grupos de solos com desenvolvimento semelhantes. Os VRQ dos solos também indicam que eles estão distribuídos em outros dois grupos distintos e relacionados com os atributos do solo. Os VRQ de As, Sb, Se, Ag, Cd, Mo, Pb, Cr, Cu e Zn não diferem entre os horizontes superficiais e subsuperficiais, mas os VRQ de Ba, Co, Ni e V variam entre esses horizontes. Os VRQ desses elementos variam entre alguns dos solos estudados. Os grupos de solos podem ser identificados com o uso de indicadores, como o teor de argila ou de areia, ou os teores totais de Si ( $\text{SiO}_2$ ), Fe ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e Mg (MgO), além do teor de Na trocável, mas eles não tem relação com o material de origem ou com os índices de intemperismo, tradicionalmente utilizados.

Palavras-chave: 1. Teor natural. 2. Número de subamostras. 3. Intemperismo



## ABSTRACT

Linck, Mara Regina. Pedogenic variability and trace element quality reference values. 173 f. Thesis (Doctorate in Agronomy) – University of Passo Fundo, Passo Fundo, 2017.

Trace elements occur naturally in soils and their contents depend on soil formation factors and pedogenetic processes. The determination of these elements in soils is important for environmental studies such as those that establish the quality reference values (QRV). The objective of this study was to determine how the pedologic variability affects the QRV of trace elements of soils of the Planalto Region, in state of Rio Grande do Sul, Brazil. The physical (texture), chemical and mineralogical attributes of samples from the A-horizon and from the subsurface diagnostic horizons of Latosols (Bw) and Nitosols (Bt) were analyzed. According to the multivariate analysis, two groups of soils with similar pedologic development were identified, but it depends on the type of horizon. The QRV of the soils indicated two other groups, which are associated to the soil attributes. The QRV of As, Sb, Se, Ag, Cd, Mo, Pb, Cr, Cu and Zn do not differ between the surface and the subsurface horizons, but the QRV of Ba, Co, Ni and V differ between these horizons. The QRV of these elements differ across some of the studied soils. There are two distinct soils groups of QRV, which can be indentified by using some soil indexes, as the clay or sand content, or the total concentration of Si ( $\text{SiO}_2$ ), Fe ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) and Mg (MgO), besides the exchangeable Na. However, these groups are not relate to the parent material or to the intemperism indexes, usually employed in soil science studies.

Key words: 1. Natural content. 2. Number of subsamples. 3. Weathering.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>12</b>
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>16</b>
2.1 <i>Elementos-traço em solos</i>	16
2.1.1 <i>Origem e teores de elementos-traço em solos</i>	17
2.1.2 <i>Distribuição e disponibilidade de elemento-traço em solos</i>	19
2.2 <i>Ambientes pedogenéticos e grau de desenvolvimento do solo</i>	22
2.3 <i>Valores de referência de qualidade</i>	28
2.4 <i>Cálculo do número de subamostras</i>	32
<b>3 CAPÍTULO I</b>	<b>34</b>
3.1 <i>Resumo</i>	34
3.2 <i>Introdução</i>	35
3.3 <i>Material e Métodos</i>	37
3.3.1 <i>Solo</i>	37
3.3.2 <i>Delineamento da pesquisa</i>	37
3.3.3 <i>Procedimentos experimentais</i>	37
3.3.3.1 <i>Amostragem do solo</i>	37
3.3.3.2 <i>Caracterização do solo</i>	38
3.3.3.2.1 <i>Atributos do solo</i>	38
3.3.3.2.2 <i>Mineralogia do solo</i>	39
3.3.3.2.3 <i>Descrição dos horizontes</i>	39
3.3.3.3 <i>Avaliações</i>	40
3.3.3.3.1 <i>Valor de referência de qualidade de elementos-traço</i>	40
3.3.3.3.2 <i>Número de subamostras e erro amostral</i>	40
3.3.3.4 <i>Análise estatística</i>	41
3.4 <i>Resultados e Discussão</i>	42
3.4.1 <i>Características físicas, químicas e mineralógicas</i>	42
3.4.2 <i>Teor natural de elementos-traço e recuperação na amostra certificada</i>	45
3.4.3 <i>Determinação do valor de referência de qualidade</i>	51
3.4.4 <i>Número de subamostras</i>	54
3.5 <i>Conclusões</i>	58
<b>4 CAPÍTULO II</b>	<b>59</b>
4.1 <i>Resumo</i>	59
4.2 <i>Introdução</i>	60
4.3 <i>Material e Métodos</i>	61
4.3.1 <i>Região e solos</i>	61

4.3.2 Período	62
4.3.3 Delineamento experimental	62
4.3.4 Procedimentos experimentais	65
4.3.4.1 Seleção das áreas e amostragem dos solos	65
4.3.4.2 Caracterização e classificação dos solos	66
4.3.5 Avaliações	67
4.3.5.1 Atributos físicos e químicos	67
4.3.5.2 Óxidos de ferro, alumínio e manganês	67
4.3.5.3 Composição química elementar	67
4.3.5.4 Indicadores pedológicos	68
<i>4.4 Análise estatística e multivariada</i>	68
<i>4.5 Resultados e Discussão</i>	69
4.5.1 Caracterização dos solos	69
4.5.1.1 Atributos físico e químicos	69
4.5.1.2 Composição mineralógica	70
4.5.1.3 Óxidos de ferro, óxidos de alumínio e manganês co-extraídos	74
4.5.1.4 Composição química elementar	84
4.5.1.5 Índices pedológicos	88
<i>4.6 Análise Multivariada</i>	92
<i>4.6.1 Horizonte A</i>	92
<i>4.6.2 Horizonte subsuperficial diagnóstico</i>	97
<i>4.7 Conclusões</i>	103
<b>5 CAPÍTULO III</b>	<b>104</b>
<i>5.1 Resumo</i>	<i>104</i>
<i>5.2 Introdução</i>	<i>105</i>
<i>5.3 Material e Métodos</i>	<i>107</i>
5.3.1 Solo	107
5.3.2 Período	108
5.3.3 Tratamento e delineamento experimental	108
5.3.4 Procedimentos experimentais	108
5.3.4.1 Amostragem de solo	108
5.3.4.2 Preparo da amostra e extração dos elementos-traço	108
5.3.4.3 Extração de arsênio, antimônio e selênio	109
5.3.5 Avaliações	110
5.3.5.1 Determinação dos elemento-traço	110
5.3.5.2 Determinação de arsênio, antimônio e selênio	112
5.3.5.3 Exatidão da determinação dos elementos-traço	113
5.3.6 Análise Estatística	115
<i>5.4 Resultados e Discussão</i>	<i>116</i>
5.4.1 Teor natural de elementos-traço e recuperação na amostra certificada	116

5.4.2 Valor de referência de qualidade	121
5.4.3 Análise de correlação	125
5.4.4 Análise dos componentes principais	127
5.4.5 Indicadores de solos com valores de referência de qualidade de elementos-traço semelhantes	130
5.4.6 Correlações simples entre valores de referência de qualidade de Co, Ni, V e Ba e atributos do horizonte A	132
5.4.7 Análise dos componentes principais - valores de referência de qualidade de Co, Ni, V e Ba do horizonte A	133
5.4.8 Indicadores de solos com valores de referência de qualidade de Co, Ni, V e Ba semelhantes	136
5.4.9 Correlações simples entre valores de referência de qualidade de Co, Ni, V e Ba e atributos dos horizontes subsuperficiais	137
5.4.10 Análise dos componentes principais - valores de referência de qualidade de Co, Ni, V e Ba dos horizontes subsuperficiais	138
5.5 <i>Conclusões</i>	143
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>144</b>
<b>7 CONCLUSÃO GERAL</b>	<b>145</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>146</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>159</b>
Anexo I Localização dos solos	160
Anexo II Descrição morfológica dos solos	161
Anexo III Análise visual grânulos de Quartzo	165
Anexo IV Resultados dos gráficos box-plot dos teores de elementos-traço	167
Anexo V Resultados do teste não paramétrico Kuskal-Wallis	173

## 1 INTRODUÇÃO

Elementos-traço são os elementos químicos presentes em baixas concentrações no solo (até 100 mg/kg) e outros meios, como sedimentos, água, etc. Esses elementos ocorrem naturalmente nos solos, em concentrações que variam com o material de origem e outros fatores da gênese do solo.

A quantificação das concentrações dos elementos-traço é importante em estudos ambientais de contaminação e poluição do solo, pois é fundamental para o estabelecimento de valores de referência de qualidade (VRQ). Esses indicadores são obtidos de solos em condições naturais ou com mínima ação antrópica. Como refletem a gênese do solo, há a necessidade de estudos regionalizados para sua determinação já que há diferença entre os teores de elemento-traço em solos de distintos materiais de origem, de processos pedogenéticos que governam a distribuição e do comportamento desses elementos no perfil do solo. O grau de desenvolvimento do solo também influencia no teor dos elementos-traço, pois os atributos físicos e químicos atuam na disponibilidade ou mobilidade desses elementos no solo.

O intemperismo do solo é influenciado por fatores ambientais, ou fatores pedogenéticos, que consistem na interação do material de origem do solo com o clima, o relevo, os organismos vivos e o tempo de atuação desses fatores. Dessa maneira, as diferenças entre os tipos de solos são explicadas pelas várias combinações possíveis de associação entre esses fatores, os quais condicionam a ação dos processos (físicos, químicos e biológicos) atuantes na formação do solo. Para avaliar o grau de desenvolvimento pedológico, são utilizados indicadores que usam a análise química elementar e incluem a proporção de sílica e sesquióxidos de ferro e alumínio, ou a proporção de cátions alcalinos como

medidas de mudanças pedológicas e uniformidade geológica. Solos com gradiente ambiental apresentam variabilidade pedológica, que pode refletir no teor de elementos-traço.

A determinação dos teores naturais dos elementos-traços dos solos de cada estado brasileiro é o primeiro passo para a definição dos VRQ, os quais devem ser estabelecidos pelas agências ambientais de acordo com a legislação nacional. Para isso, é necessário o conhecimento do número de subamostras que compõem uma amostra de solo que possa representar a distribuição espacial dos elementos-traço, e que caracterizam os teores naturais dos solos. A amostragem exige conhecimento específico de métodos exploratórios de amostragem que resultem em baixa relação custo/área pesquisada, visto que, um grande número de amostras resultaria em elevado custo. A legislação brasileira estabelece que dez (10) subamostras são necessárias em estudos de determinação dos VRQ de elementos-traço. As unidades amostrais devem abranger os tipos de solos e material de origem representativos da região de modo a obter um conjunto de solos que representem os compartimentos geomorfológicos, pedológicos, geológicos mais representativos de cada estado.

Como ocorreu em outros estados do Brasil, no Rio Grande do Sul, os VRQs foram obtidos de amostras do horizonte superficial do solo (Horizonte A). Contudo, algumas obras ambientais, como construção de aterros, são comumente realizadas em outros horizontes do solo, principalmente, o horizonte B, enquanto que o horizonte superficial, geralmente, é descartado antes das obras. Assim, para essa situação, há necessidade de extrapolar os VRQ do horizonte superficial para os horizontes subsuperficiais, pois não são conhecidos esses valores para os horizontes subsuperficiais. Contudo, isso pode não ser adequado, pois a composição mineralógica e as propriedades físico-químicas podem diferir entre os horizontes do perfil do solo, resultando em teores pseudo-totais naturais e, conseqüentemente, de VRQ contrastantes entre o solo superficial e o subsuperficial. Além disso, a retenção e a mobilidade de elemento-traço no solo dependem das características químicas e físicas dos horizontes, que podem variar

no perfil do solo, resultando em diferentes distribuições dos elementos-traço entre os horizontes.

No Rio Grande do Sul, foram estabelecidos pelo órgão ambiental (FEPAM), os VRQ de Zn, Cu, Cr, Ni, Pb, Cd, Co, V e Hg para cinco grupos de solos originados nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do Estado, levando em consideração apenas o material de origem dos solos: (1) Rochas vulcânicas do Planalto; (2) Rochas cristalinas do Escudo Sul-riograndense; (3) Rochas sedimentares pelíticas da Depressão Periférica; (4) Rochas sedimentares areníticas do Planalto, do Escudo Sul-riograndense e da Depressão Periférica; e (5) Sedimentos inconsolidados da Planície Costeira.

O objetivo geral do trabalho foi determinar como a variabilidade pedológica afeta os VRQ de elementos-traço de solos do Planalto do Rio Grande do Sul.

O trabalho foi subdividido em três estudos, relatados em três capítulos. Os objetivos do primeiro estudo foram: a) verificar se a variabilidade espacial dos VRQ varia com o elemento-traço e os horizontes de um Latossolo Vermelho distrófico húmico; b) determinar o erro associado ao número de subamostras ( $n = 10$ ) padronizado pela legislação brasileira para a determinação dos VRQ de elementos-traço do solo. No segundo estudo, objetivou-se verificar a similaridade de solos de diferentes regiões fisiográficas do Planalto do Rio Grande do Sul, com base na granulometria e nos teores de atributos químicos e mineralógicos determinados em diferentes horizontes, através do uso de indicadores pedogênicos. No terceiro estudo, objetivou-se identificar se os solos de diferentes regiões fisiográficas do Planalto do Rio Grande do Sul são similares, a partir dos VRQ de elementos-traço, a granulometria e os teores dos atributos químicos e mineralógicos, determinados em diferentes horizontes.

A hipótese geral do trabalho é que a variabilidade pedológica entre solos e horizontes influencia os VRQ de elementos-traço dos solos do Planalto do Rio Grande do Sul, mas é possível agrupar os solos com desenvolvimento pedológico e VRQ semelhantes.



## **2 REVISÃO DA LITERATURA**

Esta revisão vai abordar o conceito, a origem, a distribuição e disponibilidade dos elementos-traço no solo, além da relação dos ambientes pedológicos com o grau de desenvolvimento do solo, o estabelecimento dos VRQ de elementos-traço e o cálculo do número de subamostras para a determinação dos VRQ.

### **2.1 Elementos-traço em solos**

Elementos-traço formam um grupo de elementos com particularidades relevantes e de ocorrência natural no ambiente, como elementos acessórios na constituição de rochas. Esses elementos, apesar de associados à toxidez, exigem tratamento diferencial em relação aos compostos xenobióticos, uma vez que diversos elementos-traço possuem essencialidade (Mo, Mn, Ni, Cu e Zn) e benefício (Co) comprovados para plantas. Nesses casos, o conhecimento dos teores naturais dos elementos-traço no solo torna-se duplamente relevantes, uma vez que possibilita definir valores orientadores da qualidade do solo, com a geração de VRQ, a serem aplicados em atividades de monitoramento e, por outro lado, possibilita avaliar o potencial do solo em suprir de elementos importantes ao metabolismo vegetal, a médio e longo prazo (BIONDI, 2010).

Os elementos O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti e P correspondem a aproximadamente 99% da composição da crosta terrestre; o restante dos elementos encontrados na tabela periódica apresentam concentrações individuais que normalmente não excedem 1.000 mg/kg (0,1%) (ALLOWAY, 2013).

Dentre os vários elementos existem alguns considerados micronutrientes para as plantas, pois são essenciais para o seu crescimento e desenvolvimento

vegetal. No entanto, quando presentes em altas concentrações, esses elementos podem alcançar níveis tóxicos. Os principais elementos essenciais para as plantas são: Fe, Cu, Mo, Zn e Ni (ANDRADE et al., 2014). Com exceção de B e do Cl, todos os elementos além de micronutrientes são elemento-traço, no entanto, nem todo metal é um micronutriente.

Como ocorrem naturalmente nos solos, é importante compreender as fontes e a distribuição desses elementos-traço.

### **2.1.1 Origem e teores de elementos-traço em solos**

Quanto à origem, os elementos-traço presentes no solo podem ser divididos em duas categorias: litogênicos (quando são provenientes de fontes geológicas, como resíduos de rocha ou liberados pelo intemperismo) e antropogênicos (quando são adicionados ao solo pela atividade humana, como mineração, aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes) (ALLOWAY, 2013).

Os teores naturais dos elementos dependem do material de origem do solo e dos outros fatores e processos de formação. Contudo, a composição e a mineralogia da rocha de origem parecem ser os principais fatores que influenciam a quantidade e distribuição dos elementos-traço nos solos. Os processos antropogênicos redistribuem os conteúdos naturais de elementos-traço nos solos e promovem o enriquecimento dos mesmos na biosfera (TUME et al., 2011; BINI et al., 2011).

Os elementos-traço ocorrem em concentrações pequenas (da ordem de mg/kg) em rochas do manto superior e da crosta da terra. Em razão disso, são denominados de elementos-traço. Logicamente, os níveis naturais (“background levels”) de elemento-traço no solo dependem do tipo de rocha sobre a qual o solo se desenvolveu e, principalmente, dos constituintes minerais do material de origem (Tabela 1).

Tabela 1 - Minerais metálicos mais comuns em rochas

Elemento	Mineral	Fórmula	Elemento-traço associados
Fe	Pirita	FeS <sub>2</sub>	Cd, Ni, As, Au, Cu
As	Arsenopirita	FeAsS	Au, Ag, Sb, Hg, Li, Bi, Mo, Sn, Cu
Zn	Esfalerita	ZnS	Zn, Pb, Cu, Cd, As, Se, Sb, Ag, Au, In
Cu	Calcopirita	CuFeS <sub>2</sub>	Zn, Pb, Cd, As, Se, Sb, Ni, Pt, Mo, Au, Te
Pb	Galena	PbS	Ag, Zn, Cu, Cd, Sb, Tl, Se, Te
Mn	Manganosita	MnO <sub>2</sub>	Fe, Co, Ni, Pb, Zn
Ni	Pentlandita	(Ni,Fe) <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	Co, Cr, As, Pt, Se, Te
Cr	Cromita	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ni, Co
Hg	Cinábrio	HgS	Sb, Se, Te, Ag, Zn, Pb

Fonte: ALLEONI et al. (2005)

Após serem liberados das rochas pelos processos intempéricos, em razão de possuírem eletronegatividade, raios iônicos e estados de oxidação distintos, os elementos-traço podem ser precipitados ou coprecipitados com os minerais secundários; adsorvidos nas superfícies dos minerais secundários (argilas ou óxidos de Fe, Al e Mn) ou da matéria orgânica presente no solo ou, ainda, complexados e lixiviados pela solução do solo (ALLOWAY, 2013).

No entanto, quanto mais desenvolvido for o solo, menor é a influência da rocha parental (ALLOWAY, 2013). Portanto, a quantidade de metal num solo sem interferência antrópica depende do teor deste na rocha de origem e do grau de intemperismo que o material sofreu. De maneira geral, a presença de elementos-traço pesados de origem genética é generalizada nos solos, embora os valores médios da concentração natural de elementos inorgânicos tóxicos, no âmbito mundial, sejam bastante heterogêneos (Tabela 2).

Tabela 2 - Elementos e faixas de teores encontrados nos minerais formadores de rochas

Mineral	> 10 g/kg	1 – 10 g/kg	0,1 – 1,0 g/kg	< 0,1 g/kg
Piroxênio		Ti, Na, Mn, K	Cr, V, Ni, Cl, Sr	P, Cu, Co, Zn, Li, Rb, Ba
Plagioclásio	K	Sr	Ba, Rb, Ti, Mn	P, Ga, V, Zn, Ni, Pb, Cu, Li
Anfibólio		Ti, F, K, Mn, Cl, Rb	Zn, Cr, V, Sr, Ni	Ba, Cu, P, Co, Ga, Pb, Li, B
Feldspato	Na	Ca, Ba, Sr	Rb, Ti	Pb, Ga, V, Zn, Ni, Cu, Li

Fonte: ALLEONI et al. (2005)

### 2.1.2 Distribuição e disponibilidade de elementos-traço em solos

A distribuição de elementos-traço em solos pode ser altamente variável, tanto em extensão horizontal como em profundidade, em consequência, principalmente, da heterogeneidade do material de origem e também da ação de outros fatores que controlam a formação dos solos (COSTA, 2013).

De maneira geral, a mobilidade dos elementos-traço é controlada pelas propriedades físicas e químicas do solo, incluindo pH, matéria orgânica, argilominerais, CTC, óxidos de Fe e Mn (LI et al., 2017), além da natureza química do elemento.

Os elementos-traço no solo podem estar presentes em minerais primários e secundários, precipitados ou coprecipitados, adsorvidos, na solução do solo ou em microrganismos, plantas e animais. Apresentam interações com a fase sólida bastante complexas, envolvendo reações de adsorção e dessorção, precipitação e dissolução, complexação e oxirredução, tanto com a fase inorgânica, quanto com a orgânica (ALLOWAY, 2013).

Os principais fatores que controlam o processo de adsorção incluem estado de oxidação do elemento-traço, tipo de solo, pH, tempo de contato e temperatura. O pH é considerado como o mais significativo ambientalmente, devido aos seus fortes efeitos na solubilidade e especiação de elemento-traço, tanto no solo como na solução de solo (HUANG et al., 2017).

As propriedades físico-químicas do solo, como pH, condutividade elétrica, capacidade de troca catiônica, mineralogia do solo, condições microbianas e biológicas e a presença de substâncias inorgânicas e os ligantes orgânicos influenciam fortemente a mobilidade e disponibilidade de elementos-traço no solo (KHALID et al., 2016).

Em geral, os elementos-traço Pb, Cr e Cu apresentam baixa mobilidade, acumulando-se nas camadas superficiais do solo, enquanto Zn, Mn, Ni e Cd são, relativamente, mais móveis (ANTCIBOR et al., 2014). Vários mecanismos que envolvem as propriedades do solo de influência direta podem levar, como consequência, à manutenção de um equilíbrio, quanto aos teores de elementos-traço no solo, refletindo não somente os teores característicos das diferentes situações de material de origem e pedogênese, mas também o resultado de interações, tanto quantitativas quanto qualitativas.

Um aspecto fundamental na determinação das quantidades de elementos-traço nos solos refere-se a sua movimentação no perfil, que não depende apenas das propriedades físico-químicas do íon metálico, mas também das propriedades físicas e químicas de cada tipo de solo. Assim, o tipo de horizonte do solo pode afetar os teores de elementos-traço, devido às características físico-químicas (LI et al., 2017). Segundo os autores, os processos de meteorização e de pedogênese da área nos perfis de solo aluvial podem afetar a distribuição de elementos-traço em profundidade. Nesses estudos eles mostraram que a matéria orgânica do solo, umidade e teor de argilas foram fatores chave na influência da distribuição de elementos-traço.

Os principais fatores que controlam o processo de adsorção incluem estado de oxidação do elemento-traço, tipo de solo, pH, tempo de contato e temperatura. O pH é considerado como o mais significativo ambientalmente, devido aos seus fortes efeitos na solubilidade e especiação de elemento-traço, tanto no solo como na solução de solo (HUANG et al., 2017).

As propriedades físico-químicas do solo, como pH, condutividade elétrica, capacidade de troca catiônica, mineralogia do solo, condições microbianas e biológicas e a presença de substâncias inorgânicas e os ligantes orgânicos influenciam fortemente a mobilidade e disponibilidade de elementos-traço no solo (KHALID et al., 2016).

Em geral, os elementos-traço Pb, Cr e Cu apresentam baixa mobilidade, acumulando-se nas camadas superficiais do solo, enquanto Zn, Mn, Ni e Cd são, relativamente, mais móveis (ANTCIBOR et al., 2014). Vários mecanismos que envolvem as propriedades do solo de influência direta podem levar, como consequência, à manutenção de um equilíbrio, quanto aos teores de elementos-traço no solo, refletindo não somente os teores característicos das diferentes situações de material de origem e pedogênese, mas também o resultado de interações, tanto quantitativas quanto qualitativas.

Um aspecto fundamental na determinação das quantidades de elementos-traço nos solos refere-se a sua movimentação no perfil, que não depende apenas das propriedades físico-químicas do íon metálico, mas também das propriedades físicas e químicas de cada tipo de solo. Assim, o tipo de horizonte do solo pode afetar os teores de elementos-traço, devido às características físico-químicas (LI et al., 2017). Segundo os autores, os processos de meteorização e de pedogênese da área nos perfis de solo aluvial podem afetar a distribuição de elementos-traço em profundidade. Nesses estudos eles mostraram que a matéria orgânica do solo, umidade e teor de argilas foram fatores chave na influência da distribuição de elementos-traço.

Biondi et al. (2011) encontraram correlações significativas entre os teores de elementos-traço e a fração argila do solo, nos horizontes superficial e subsuperficial de solos de Pernambuco, indicando a associação da maioria dos elementos-traço em solos mais argilosos. A maioria dos solos apresentou teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co menores que os de solos de outras regiões do País, com litologia mais máfica, o que corrobora o fato de que os teores desses elementos são mais diretamente relacionados aos minerais Fe-magnesianos. Porém, não foram observadas variações significativas entre os horizontes de um mesmo perfil.

Segundo Campos (2010), a influência de atributos físicos e morfológicos também deve ser estudada, pois aspectos importantes como a estrutura, o arranjo dos horizontes, a presença de horizontes endurecidos, a profundidade do solo ou mesmo de horizonte endurecido, são bastante comuns em solos tropicais. Apesar da importância do tema, os estudos ainda são bastante incipientes e preliminares, necessitando de investigações mais aprofundadas que enfatizem as particularidades de cada elemento e suas interações no solo em ecossistemas tropicais.

## **2.2 Ambientes pedológicos e grau de desenvolvimento do solo**

O teor de elementos-traço no solo é influenciado pelo estágio de desenvolvimento do solo.

Intemperismo é o processo de alteração e decomposição de rochas (minerais primários) por efeitos físicos, químicos e bióticos para formar o solo (AKPAN; NKANGA, 2016). Os processos intempéricos modificam as propriedades físicas das rochas, como a estrutura, resistência e textura, por mecanismos de desagregação, e suas propriedades químicas, como composição e microestrutura por mecanismos de decomposição. Pode ocorrer também no

processo de alteração das rochas a ação de organismos vivos ou da matéria orgânica proveniente de sua decomposição.

O clima exerce uma grande influência no intemperismo, especialmente quanto aos fatores umidade relativa, precipitação e a temperatura. Por isso, o intemperismo nas regiões tropicais é três vezes mais rápido que nas regiões temperadas e nove vezes mais rápido que nas regiões árticas. Para cada aumento de 10 °C de temperatura, a velocidade das reações químicas duplica ou triplica (CARROL, 1970).

Climas quentes e úmidos favorecem as reações químicas e, conseqüentemente, os processos de intemperismo químico. Não apenas o clima controla a ação do intemperismo, mas também fatores como o relevo, a fauna e a flora, características da rocha parental e o tempo de exposição da rocha aos agentes intempéricos.

A principal contribuição da rocha matriz é a definição da composição mineralógica do solo resultante. Como essa composição é determinante para a granulometria, para a plasticidade e para o tipo de argilomineral presente no solo, a rocha de origem define grande parte do comportamento geomecânico dos solos residuais.

Os minerais variam em sua resistência ao intemperismo e alguns se intemperizam muito rapidamente ( $10^3$  anos), enquanto outros o fazem bem devagar ( $10^5$  a  $10^6$  anos) de modo que persistem por vários ciclos sedimentares (SILVA et al., 2016). A resistência dos minerais ao intemperismo depende essencialmente, da sua composição química, tamanho e estrutura (FONTES, 2012). Pela sequência de estabilidade dos minerais da fração areia e silte frente ao intemperismo (GOLDICH, 1938), foi possível postular que os primeiros minerais formados são os mais susceptíveis ao intemperismo, enquanto que os últimos a se formarem são os mais resistentes (FONTES, 2012). No entanto,



Kampf et al. (2009) ressaltam que a estabilidade de um mineral não depende somente das suas características estruturais, mas também do processo de intemperização atuante no ambiente em que está inserido, bem como do tamanho de partícula (área superficial do cristal). Segundo os autores, à medida que os solos evoluem, sua composição mineral depende mais do ambiente de intemperização do que da sua composição mineral. Por essa razão, as associações de argilominerais nos solos são consideradas indicadoras do grau de desenvolvimento do solo.

A formação do solo ocorre quando o intemperismo, além de provocar alterações químicas na rocha, modifica sua microestrutura, de forma gradual, promovendo a reorganização dos minerais neoformados e levando à formação dos perfis de solo. Entende-se por perfil de solo a seção de um terreno constituída por uma sequência de camadas distintas por suas características físicas, químicas, mineralógicas, morfológicas, biológicas e estruturais.

Descontinuidades litológicas e mineralógicas na rocha-mãe são transferidas para o solo residual durante o processo de intemperismo. Portanto, o processo de intemperização não implica, necessariamente, que o grau de intemperismo varie somente com a profundidade, mas também será função das fraturas herdadas da rocha matriz, podendo ocorrer lateralmente (MONCADA, 2008).

Existem muitas formas de quantificar o grau de intemperismo, mediante métodos químicos, petrográficos, difração de raios-x e microscopia eletrônica, e a partir de índices físicos. Os índices químicos são relativamente precisos para obtenção do grau de alteração química, pois têm como base o princípio de que os elementos químicos provenientes da decomposição dos minerais são removidos de forma diferencial. Algumas relações moleculares, conhecidas como índices de intemperismo químicos são estabelecidos entre os diversos elementos presentes nos solos e rochas para quantificar o grau de intemperismo de cada um deles.

Estas relações consideram a diferença na solubilidade e na mobilidade dos diversos componentes químicos do solo no ambiente em que se encontram.

Os índices químicos de intemperismo são usualmente utilizados para caracterizar perfis de alteração. A variação desses índices com a profundidade, é contínua e sistemática para rochas homogêneas, como o granito (SUTTON; MAYNARD, 1990). Porém, para rochas heterogêneas o padrão desenvolvido não é necessariamente contínuo e progressivo (CIAMPONE et al., 1992); a presença de foliações, fraturas, etc, produz camadas com composições químicas e mineralógicas diferentes.

O intemperismo mineral durante a pedogênese resulta na translocação e acumulação de elementos importantes nos solos. A concentração de elementos no solo é controlada unicamente pelo grau de intemperismo e processos pedogênicos. A medida que a intensidade dos processos intempéricos e pedogênicos aumentam, os óxidos de certos elementos importantes como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , considerados "imóveis", aumentam no solo ou permanecem constantes, enquanto de elementos como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ , considerados "móveis", diminuem no solo (AKPAN; NKANGA, 2016).

Em geral, todos os índices são uma relação entre elementos considerados pouco solúveis (imóveis) e que permanecem constantes (como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) e elementos cuja concentração diminui à medida em que o grau de intemperismo e a lixiviação aumentam ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ ). A maioria dos índices são relações molares entre os diferentes elementos e é calculada a partir de resultados de análises de fluorescência de raios-X, que determina o teor total dos elementos químicos. Na Tabela 3 são listados alguns dos índices relatados na literatura.

Os índices que consideram a quantidade de sílica total, se usados para avaliar o intemperismo de rochas de caráter ácido, podem dar resultados questionáveis, pois com a evolução do intemperismo a sílica se concentra também sob a forma de quartzo, provocando um acréscimo nestes índices. O índice de Ruxton (1968) é um deles, sendo um índice simples que relaciona a perda de sílica com a alumina, considerando que o alumínio permanece constante com o intemperismo.

Os índices propostos por Nesbitt e Young (1982); Harnois (1988); Harnois e Moore (1988), avaliam a transformação dos feldspatos em argila. Por isso, são interessantes quando se quer avaliar a alteração dos feldspatos durante o processo de intemperismo. A diferença entre os índices propostos por Nesbitt e Young e por Harnois está na exclusão do  $K_2O$  na fórmula de Harnois. Por isso, não é recomendável a utilização do índice CWI na avaliação de perfis derivados de rochas contendo feldspato potássicos.

Além destes índices, podem ser calculadas as relações  $k_i$  e  $k_r$ , que são comumente usadas para avaliar o grau de alteração do solo. Essas relações moleculares podem ser calculadas a partir dos dados obtidos em ensaios químicos de ataque sulfúrico:

$$K_i = SiO_2/Al_2O_3 \qquad K_r = SiO_2/(Al_2O_3+Fe_2O_3) \qquad \text{Equação 1}$$

A razão  $SiO_2/Al_2O_3$ , denominada  $k_i$ , para a caulinita corresponde a 2 e solos muito intemperizados apresentam valores  $\leq 2$ , enquanto solos pouco intemperizados possuem valores superiores.

O índice  $k_r$  (relação  $SiO_2/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$ ) separa solos oxidicos ( $k_r \leq 0,75$ ) de caulíniticos ( $k_r \geq 0,75$ ).

Sheldon et al. (2002), propuseram o índice CIA-K (índice de alteração química sem potássio) para avaliar o grau de alteração química em paleossolos, que mede o grau de lixiviação dos elementos no ambiente pedológico.

Kraus et al. (2013), baseados em características e propriedades morfológicas, elaboraram o índice de morfologia (MI) para identificar paleossolos com maior ou menor grau de umidade, indicativo das condições de drenagem e processos intempéricos no solo.

Bonotto et al. (2017) relatam o uso dos radionuclídeos da série  $U^{238}$  e  $U^{234}$  para datação de dois perfis de solo. Dados químicos em conjunto com os índices de atividade  $^{234}U/^{238}U$  (AR's) dos horizontes do solo, permitiram investigar a mobilidade dos isótopos de U no ambiente de oxidação superficial. O interesse da série de nuclídeos de U como traçadores e cronômetros dos processos de intemperismo vem da propriedade dupla dos nuclídeos de serem fraccionados durante ação da água sob as rochas e ter períodos radioativos da mesma ordem de magnitude como as constantes de tempo de muitos processos de intemperismo.

Tabela 3 – Índices de intemperismo de solos

Autor	Índice Químico Baseados na relação mobilizável/imobilizável
Harrossowitz (1926)	$ba = \frac{K_2O+Na_2O+CaO}{Al_2O_3}$
Evans e Cameron (1979)	$WI = \frac{(K_2O+Na_2O+CaO+MgO)}{(CaO + MgO + K_2O + Na_2O + Si_2O_3 + Al_2O_3 + Fe_2O_3)} \times 100$
Colman (1982)	$R_2O_3 = \frac{K_2O+Na_2O+CaO+MgO}{Al_2O_3+Fe_2O_3+TiO_2}$
Rocha Filho et al. (1985)	$b_1 = \frac{Al_2O_3}{TiO_2}$
Meunier et al. (2013)	$WI = \frac{Fe^{3+} + Al^{3+}}{(Fe^{3+} + Al^{3+} + Mn^{2+} + Mg^{2+} + Fe^{2+} + Na^+ + K^+ + 2 Ca^{2+})}$
Jenny (1941)	Baseados no conteúdo de sílica $SF = \frac{SiO_2}{Fe_2O_3}$
Ruxton (1968)	$R = \frac{SiO_2}{Al_2O_3}$
Nesbitt e Young (1982)	Baseados na alteração dos feldspatos $CIA = \frac{100 \times (Al_2O_3)}{(Al_2O_3+CaO+Na_2O+K_2O)}$
Harnois (1988)	$CIW = \frac{100 \times (Al_2O_3)}{(Al_2O_3+CaO+Na_2O)}$
Harnois e Moore (1988)	$ALK \text{ ratio} = \frac{(K_2O)}{(K_2O+Na_2O)} \times 100$

Adaptado de Moncada (2008)

### 2.3 Valores de referência de qualidade

Para atender aos requisitos impostos pela legislação vigente, os órgãos de monitoramento ambiental necessitam de indicadores de referência para a avaliação continuada dos impactos ambientais causados pelas atividades antrópicas sobre os solos. Nesse sentido, as agências de proteção ambiental estabelecem os valores orientadores que permitam identificar áreas poluídas ou contaminadas e, concomitantemente, avaliar o potencial de risco ao meio ambiente e à saúde humana (ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016). Entre estes estão

os VRQ de elementos-traço específicos para cada um dos estados brasileiros (BRASIL, 2009).

Os VRQ são valores orientadores e representam a medida da concentração natural de elementos químicos em solos sem influência humana. Esses valores podem ser estabelecidos a partir da determinação dos teores naturais desses elementos no solo, levando-se em consideração a variação das classes e das propriedades físicas e químicas do solo. Dessa forma, vários estudos buscaram estabelecer os teores naturais de elementos-traço em solos de regiões dos Estados Unidos, como na Flórida (CHEN et al., 1999), Carolina do Sul (GOUGH et al., 1994), Ohio (LOGAN et al., 1983) e de outros países, como Polônia (DUDKA, 1992), China (ZHANG et al., 2008), Espanha (CARRIÓN et al, 2002; DIEZ et al, 2009; GIL et al, 2002; MICÓ et al, 2007), Albânia (GJOKA et al, 2011); Cuba (ALFARO et al., 2015) e Paquistão (KARIM et al., 2015).

Com a crescente demanda social pela melhoria e manutenção da qualidade ambiental, realizaram-se alguns levantamentos dos teores naturais de elemento-traço em solos com vistas a estabelecer valores orientadores para algumas regiões do Brasil (CETESB, 2001; FADIGAS et al., 2002, 2006; CAMPOS et al., 2003; CAIRES, 2009; PAYE et al, 2010; BIONDI et al., 2011; SANTOS, 2011; COSTA, 2013; PRESTON et. al, 2014; FEPAM, 2014; ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016).

No Brasil, há três valores orientadores distintos segundo a resolução do Conama nº 420/2009 (BRASIL, 2009): 1) o VRQ, que é a concentração de determinada substância, define a qualidade natural do solo, sendo determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos; 2) o Valor de Prevenção (VP), é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais e 3) o Valor de Investigação (VI) que é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem

riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado.

A resolução Conama nº 420/2009 compilou os VPs e VIs do Estado de São Paulo (CETESB, 2001), exigindo que até o final de 2013 todos os Estados da Federação determinassem seus próprios VRQ para elementos-traço dos solos. Isso deveria ser efetuado com base em análises estatísticas dos resultados laboratoriais, obtidos a partir de um conjunto de amostras coletadas nas principais classes de solos, representativas de uma dada região.

Os VRQ podem ser estabelecidos com base no percentil 75 ou 90 do universo amostral, retiradas previamente as anomalias. Em São Paulo e Minas Gerais, os VRQ foram definidos utilizando o percentil 75. Fadigas et al. (2006) também tomaram por base o percentil 75 para determinar os VRQ de metais em um conjunto de 256 amostras de solo, correspondendo aos horizontes A e B (ou C) de 110 perfis, das principais classes de solos encontradas no Brasil, especialmente os Argissolos e Latossolos. Esse percentil foi obtido da distribuição de frequência dos dados de grupos formados, por meio da análise de agrupamento, para obtenção dos VRQ em solos brasileiros. Santos e Alleoni et al. (2013), utilizando solos de Mato Grosso e de Rondônia, obtiveram os VRQ baseando-se no quartil superior. Paye et al. (2010) consideraram o percentil 90 para o estabelecimento do VRQ no estado do Espírito Santo e perceberam que o valor praticamente duplica em relação ao percentil 75, para a maioria dos elementos-traço analisados. Segundo Almeida Júnior et al. (2016), a agência estadual do meio ambiente decidiu utilizar o percentil 90 para estabelecer os VRQ dos solos da Paraíba.

Na Tabela 4 constam alguns VRQ de elementos-traço de solos de várias regiões do Brasil e de outros países.

Tabela 4 - Valores de referência de qualidade de alguns elementos-traço em alguns países e estados (mg/kg)

Elemento	RS <sup>1</sup>	RS <sup>2</sup>	RN <sup>3</sup>	EUA <sup>4</sup>	China <sup>5</sup>	Austrália <sup>6</sup>	MG <sup>7</sup>	PB <sup>8</sup>	PB <sup>9</sup>
Sb			0,10					0,39	0,39
As				5,2	9,20	20			
Ba			43,99				177,43	87,96	87,96
Cd	0,59	0,42	0,07	1,6	0,07	1,0	1,01	0,06	0,06
Pb	36	16	10,99	16,0	23,6	600	15,80	10,01	10,01
Co	75	7	10,59	20,0			17,50	7,93	7,93
Cu	203	11	9,4	17,0	20,0	100	13,22	28,81	28,81
Cr	94	21	23,04	3,7	53,9	400	86,59	11,22	11,22
Mo				0,59	1,20			<0,24	<0,24
Ni	47	7	14,01	13,0	23,4	62	23,04	9,12	9,12
Ag			0,52						
V	567	76	19,44						
Zn	120	29	17,98	48	67,7	200	31,04	23,46	23,46

<sup>1,2</sup>Portaria FEPAM 85/2014= 1: Rochas vulcânicas do Planalto; 2: rochas sedimentares areníticas do Planalto, do Escudo Sul-riograndense e da Depressão Periférica.

<sup>3</sup>PRESTON et al. (2014)

<sup>4</sup>CHEN et al. (1991)

<sup>5</sup>ZHANG et al. (2008)

<sup>6</sup>HAMON et al. (2004)

<sup>7</sup>COPAM (2011)

<sup>8</sup>ALMEIDA JÚNIOR et al. (2016)

Nos solos do Rio Grande do Norte, Preston et al. (2014) relataram VRQ superiores a aqueles encontrados em solos da Paraíba para a maioria dos elementos-traço, com exceção de Ba (58,91 mg/kg) e Sb (0,18 mg/kg). As diferenças nos VRQ para as concentrações de elementos-traço entre os solos da Paraíba e do solo a partir de outras regiões do Brasil são principalmente devido à diferenças na composição de material de origem (BINI et al., 2011; TUME et al., 2011). Deve-se ter em mente, no entanto, que a distribuição de elementos-traço no solo pode ser altamente variável na superfície e em profundidade como um resultado da heterogeneidade do material de origem, bem como de outros fatores que controlam a pedogênese (ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016). Por exemplo, as concentrações de elementos-traço naturais não podem ser diretamente relacionadas ao material de origem do solo, porque os processos pedogenéticos parecem ser um fator decisivo em concentrações de Fe, Mn, Ba, Cr, Zn, Pb, Cd,



As e Hg, mas Cu, Ni e Co podem estar diretamente relacionados ao material de origem (BIONDI, 2010).

#### **2.4 Cálculo do número de subamostras**

O conhecimento do padrão de variabilidade das características químicas do solo é importante para definir o procedimento de amostragem do solo a fim de determinar o número de amostras simples para formar uma amostra composta representativa da área, que depende, ainda do erro admitido em torno da média, determinado pela estatística clássica. A amplitude nas concentrações dos elementos-traço no solo, em geral, é consequente ao complexo arranjo de solos e paisagens e, especificamente, à variabilidade espacial nas propriedades do solo (CUNHA, 2015).

Segundo Ferraz et al. (2012), a geoestatística é uma ferramenta importante para análises de dados, tendo como objetivo caracterizar a variabilidade espacial dos atributos do solo e, fazer uma estimativa utilizando o princípio da variabilidade espacial a fim de se identificar inter-relações desses atributos no espaço e no tempo, além de permitir estudar padrões de amostragem adequada.

O número de subamostras sugerido para estimar a fertilidade dos solos dos Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina (SBCS, 2016), considera que os limites de inferência estatística são atendidos com a coleta de 15 a 20 subamostras (15 em média) de solo por gleba homogênea. Porém, em Latossolos, independentemente do histórico de manejo, há mais variabilidade de atributos químicos e físicos em áreas com relevo côncavo e convexas do que em áreas planas (SOUZA et al., 2003; 2004). Isso implica maior número de subamostras (GROENIGEN et al., 1999).

Carvalho e Fadigas (2011) determinaram o número de subamostras de solo a serem coletadas para o estudo de atributos físicos e químicos em um Latossolo Amarelo distrocoeso argissólico, originado de sedimentos da Formação Barreiras, em Conceição do Almeida (BA). Os autores concluíram que até trinta (30) subamostras são suficientes para representar uma amostra composta, dentro dos limites de precisão estabelecidos na pesquisa, exceto para o cálcio e a soma dos cátions trocáveis de reação básica.

Já o número de subamostras para representar a média dos elementos-traço variou pouco, em relação aos demais atributos analisados por Carvalho e Fadigas (2011). Para a variação de 10%, em relação ao valor da média dos elementos-traço Cu, Cd, Ni, Pb, Co, Mo, Mn e Zn, esses autores relatam que, aproximadamente, vinte (20) subamostras, foram necessárias, tanto em camadas de 0,0 - 0,20 m, como em subsuperfície.

Assim, os trabalhos publicados indicam que é importante o conhecimento dos teores naturais de elementos-traço, do grau de intemperismo do solo, que influencia os atributos físicos, químicos e mineralógicos dos diferentes solos, e do número de subamostras necessárias para representar uma área, para a determinação dos VRQ de elementos-traço nos solos do Planalto do Rio Grande do Sul.

### 3 CAPÍTULO I

Variabilidade espacial dos valores de referência de qualidade de elementos-traço e erro associado ao número de subamostras de um Latossolo

#### 3.1 Resumo

No Brasil, padronizou-se que dez subamostras são necessárias para a amostragem de solos para a determinação do valor de referência de qualidade (VRQ) de elementos-traço. Contudo, o erro admitido nessa padronização não foi especificado. Além disso, muitos fatores influenciam a variabilidade espacial desses elementos e o número de subamostras. Objetivou-se verificar se a variabilidade espacial dos VRQ varia com o elemento-traço e os horizontes de um Latossolo Vermelho distrófico húmico, além de determinar o erro associado a essa padronização. Dez amostras simples foram coletadas dos horizontes A (0,0 – 0,2 m), B (1,0 – 1,5 m) e BC ou CB (2,0 – 2,5 m), em área homogênea, de 10 ha. Os teores de Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Pb e Zn foram extraídos de acordo com o método EPA 3050B e determinados por ICP-OES. O número de subamostras necessárias para atingir um determinado erro, de 10 a 30%, em relação à média dos VRQ dos elementos-traço foi estimado. Da mesma forma, obteve-se o erro associado ao número de subamostras padronizadas no país. Verificou-se que esse erro e a variabilidade espacial variam com o elemento e o horizonte do solo e que eles são menores no horizonte A em relação aos horizontes subsuperficiais. Em todos os horizontes do perfil do solo, o elemento com maior necessidade de subamostras é o Cu. A variabilidade dos VRQ de Cr e de Ni aumenta com a profundidade do solo até atingir o horizonte BC/CB, enquanto que a de Co e de Pb aumenta somente até o horizonte B e a variabilidade de Cu e Zn não difere entre os horizontes subsuperficiais. O erro associado ao número de subamostras padronizado no Brasil é de 10 a 20% (horizonte A), de 14 a 30% (horizonte B) e de 11 a 30% (horizonte BC ou CB).

Palavras-chave: 1. Amostragem de solo. 2. Metais pesados. 3. Erro amostral

### 3.2 Introdução

Entre os contaminantes químicos, os elementos-traço são de especial interesse à ecologia e à saúde. Esses elementos têm baixa concentração ( $\leq 0,1\%$ ) na crosta terrestre, incluindo metais e semi-metais essenciais e/ou tóxicos. Para o monitoramento desses últimos, em solos com atividades antrópicas que podem degradar o ambiente, é necessário conhecer os valores de referência de qualidade (VRQ), estabelecidos pelos órgãos ambientais. Os VRQ são definidos com base em resultados obtidos de amostras de solos com mínima, ou nenhuma, ação antrópica e, em geral, do horizonte A (0,0 – 0,2 m) (CETESB, 2001; PAYE et al., 2010; COPAM, 2011; PRESTON et al., 2014; ALMEIDA JR et al., 2016).

No Brasil, padronizou-se que, no mínimo, dez (10) subamostras são necessárias para compor uma amostra de solo representativa em trabalhos que determinam os VRQ dos solos (BRASIL, 2009). No entanto, o erro associado a essa padronização não foi explicitado na legislação que regulamenta esse procedimento e os trabalhos publicados que medem esse tipo de erro são restritos a atributos químicos tradicionalmente medidos em fertilidade do solo, sem incluir os VRQ de elementos-traço. Esses trabalhos mostram que o número de subamostras depende da variabilidade espacial dos atributos medidos e essa pode mudar entre solos. Como esse meio é heterogêneo, mesmo em microescala, a representatividade da amostragem é um problema de difícil solução e o número de subamostras para estimar o teor de elementos-traço pode variar com o tipo de solo (SKORUP et al., 2012; SOUZA et al., 2015), rocha de origem (CAMPOS et al., 2003; BINI et al., 2011; TUME et al., 2011; SOUZA et al., 2015), teor de argila e óxidos de ferro (KABATA-PENDIAS, 2011; SOUZA et al., 2015), profundidade/horizonte e com o elemento analisado, além dos limites de confiabilidade (probabilidade de erro) e de exatidão (erro em relação à média) assumidos na inferência estatística (LIANG et al., 2017). Assim, o erro associado

ao número de subamostras padronizadas no Brasil deve ser conhecido e também avaliado para ser validado em relação a amplitude dos solos do país.

Outro aspecto que dificulta a padronização de procedimentos de amostragem é a distribuição vertical dos elementos-traço no perfil do solo (ROCCO et al., 2016). Essa variabilidade também é influenciada por muitos fatores que atuam na pedogênese (MARTÍNEZ-LLADÓ et al., 2008; BIONDI et al., 2011) e pela mobilidade e biodisponibilidade dos elementos-traço, o que depende da concentração desses na solução do solo. Vários trabalhos avaliaram a mobilidade desses elementos no solo utilizando técnicas de fracionamento químico com extração sequencial (RODRÍGUEZ et al., 2009; NANNONI et al., 2011). Entretanto, a translocação de elementos-traço no solo em escala de campo depende ainda da variabilidade espacial das propriedades físicas e químicas do solo, além de condições ambientais, como precipitação pluvial, e hidrodinâmicas (HU et al., 2010). Assim, para avaliar a variabilidade vertical de elementos-traço em solos, é importante investigar a distribuição desses elementos no perfil do solo *in loco*.

Além do erro associado ao número de subamostras padronizadas no país e à variabilidade vertical dos elementos-traço dos solos, alguns trabalhos mostraram que dez (10) subamostras não são aplicáveis a todas as situações de solos, de profundidades de amostragem e do tipo de elementos-traço (CARVALHO; FADIGAS, 2011; DA CUNHA, 2015). Com este trabalho, objetivou-se verificar se o número de subamostras necessárias para estimar como o VRQ varia com o elemento-traço e os horizontes de um Latossolo Vermelho distrófico húmico, e calcular o erro associado ao número de subamostras ( $n = 10$ ) padronizado no Brasil para a determinação dos VRQ de elementos-traço no solo.

A hipótese é de que o número de subamostras necessárias para a amostragem de solos, em estudo de determinação dos VRQ de elementos-traço, e o erro amostral, variam com o elemento e o horizonte amostrado.

### **3.3 Material e Métodos**

A pesquisa realizada tem caráter explicativo experimental, já que buscou verificar a associação entre a variabilidade horizontal e vertical (horizontes do perfil) do solo com os VRQ de elementos-traço e o erro amostral.

#### **3.3.1 Solo**

Trata-se de Latossolo Vermelho distrófico húmico em área de 10,1 ha, sob campo natural, no município de Mato Castelhano (28° 15' 11,5" S e 52° 14' 49,7" W), Rio Grande do Sul, Brasil, em 2015. A altitude média dessa área é 725 m acima do nível do mar. O clima da região é do tipo subtropical úmido (Cfa) da classificação de Köppen (ALVARES et al., 2014). A temperatura média anual é 17,5 °C e a precipitação pluvial anual é de 1.785 mm (RIO GRANDE DO SUL, 2017). A rocha de origem do solo da área é o basalto, da Formação Serra Geral, com contribuição do arenito (Anexo III). A vegetação predominante é de carqueja (*Baccharis* sp), capim-annoni (*Eragrostis plana*) e samambaia (*Pteridium aquilinum*).

#### **3.3.2 Delineamento da pesquisa**

Os tratamentos constaram de dez pontos (10) coletados no Latossolo estudado e em três horizontes do perfil desse solo: horizonte A (0,0 – 0,2 m), B (1,0 – 1,5 m) e BC ou CB (2,0 – 2,5 m).

#### **3.3.3 Procedimentos experimentais**

##### **3.3.3.1 Amostragem do solo**

As amostras de solo foram coletadas em dez (10) pontos, distantes 25 m entre eles e distribuídos de forma aleatória na área (caminhamento em ziguezague), dos horizontes A (0,0 – 0,2 m), B (1,0 – 1,5 m) e BC ou CB (2,0 –

2,5 m). As amostras foram coletadas utilizando trado calador (1,25 cm de diâmetro), confeccionado com aço inox (Horizonte A) e, trado mecânico de rosca (25 cm de diâmetro; outros horizontes). A massa de solo coletada em cada ponto foi de aproximadamente 30 kg. Após a coleta, as amostras foram secas ao ar e em estufa (45 °C, 48 horas), tamizadas em peneira < 2 mm de aço inox e moídas em gral de ágata.

### **3.3.3.2 Caracterização do solo**

#### **3.3.3.2.1 Atributos do solo**

Como os teores de elementos-traço no solo estão relacionados às características físicas e químicas do solo, foram determinados vários atributos para caracterização do solo, como teores de carbono orgânico, de argila, de silte, de areia, de óxidos de ferro bem cristalizados (Fed) e mal cristalizados (Feo), como preconizado na Resolução Conama 420 (BRASIL, 2009).

As amostras foram analisadas, em duplicatas, para determinar o valor de pH em água, o teor de Na, K, Ca, Mg e de Al trocáveis (EMBRAPA, 2011), e o teor de carbono orgânico oxidável (TEDESCO et al., 1995). A composição granulométrica foi determinada pelo método da pipeta, após dispersão das amostras com NaOH 0,1 mol/L e agitação mecânica por 2 horas. Os teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e de  $\text{Mg}^{2+}$  foram determinados por espectroscopia de absorção atômica, após extração com KCl 1,0 mol/L. O teor de  $\text{Al}^{3+}$  trocável foi extraído com esse extrator e foi determinado com titulação (NaOH 0,025 mol/L). Os teores de  $\text{Na}^+$  e o  $\text{K}^+$  foram extraídos com solução de HCl 0,05 mol/L e determinados por fotometria de chama. Foram calculadas a capacidade de troca de cátions (CTC) a pH 7,0 e a saturação dos cátions de reação básica (V) na CTC.

### 3.3.3.2.2 Mineralogia do solo

O solo foi moído em gral de ágata e peneirado em malha de abertura de 0,50 mm, para análise da composição mineral, que foi efetuada por difratometria de Raios X (Difratômetro D2 Phaser, marca Bruker, com radiação de  $\text{CuK}\alpha$ , faixa de ângulos de 3 até 60°, velocidade foi de 0,03° a 1 s por passo). A amostra moída e peneirada foi depositada no porta-amostra, de forma a ficar sem orientação preferencial dos grãos (EMBRAPA, 2011). A operação e voltagem foram 30v e 15 mA, respectivamente. Os minerais foram identificados com as fichas de dados do Mineralogy Database (MINDAT, 2017). Complementarmente, foi analisada a morfologia das partículas de areia do solo, para verificar a influência do arenito como material de origem do Latossolo amostrado. Essa análise foi visual, utilizando microscópio ótico, marca Zeiss, modelo Steni 2000-C, com um aumento de 5X (Anexo III).

O teor de Fe que expressa a forma de óxidos de Fe pedogênicos ( $\text{Fe}_a$ ) foi extraído com ditionito-citratobicarbonato de sódio (DCB), a 80 °C, em três extrações sucessivas, conforme descrito originalmente por Mehra e Jackson (1960) e modificado por Inda Junior e Kampf (2003). O Fe em óxidos de baixa cristalinidade ( $\text{Fe}_o$ ) foi extraído com oxalato de amônio 0,2 mol/L a pH 3 no escuro (SCHWERTMANN, 1964).

### 3.3.3.2.3 Descrição dos horizontes

A identificação dos horizontes foi realizada de acordo com os procedimentos descritos em Santos (2013) e Embrapa (2013). Dos 10 pontos amostrados, em 3 deles (P5, P7, P8) as amostras coletadas de 1,0 – 1,5 m não corresponderam ao horizonte B latossólico (B), correspondendo ao horizonte de transição BC. Contudo, os resultados dessas amostras foram incluídos no conjunto de dados do horizonte B. Isso também ocorreu com as amostras 5 a 9 (P5, P6, P7, P8 e P9), da camada de 2,0 a 2,5 m, cujos horizontes



corresponderam ao horizonte de transição BC e não ao horizonte CB, identificado nas 6 amostras coletadas nessa última camada.

### **3.3.3.3 Avaliações**

#### **3.3.3.3.1 Valor de referência de qualidade de elementos-traço**

Os teores pseudo-totais dos elementos-traço Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Pb e Zn foram analisados, em duplicata, utilizando extração ácida com ácido nítrico em chapa de aquecimento, conforme o método 3050 B (USEPA, 1996). O teor desses elementos nos extratos foi determinado com espectrometria de emissão em plasma de acoplamento indutivo, utilizando o ICP Perkin Elmer, modelo Optima 8300. O controle de qualidade das análises foi efetuado usando valores de metais em amostras de solo certificada pelo National Institute of Standards and Technology (NIST), SEM 1646a Estuarine Sediment. A amostra certificada foi analisada com o método Usepa 3052, que extrai o teor total dos elementos-traço com HF e HClO<sub>4</sub> (USEPA, 1996).

Com os resultados dos teores pseudo-totais de elementos-traço, analisados em amostras dos três horizontes e dos dez (10) pontos amostrados, foram estabelecidos os VRQ da área em estudo. Utilizou-se o percentil 90 do universo amostral, retiradas previamente as amostras com valores anômalos (outliers).

#### **3.3.3.3.2 Número de subamostras e erro amostral**

Os teores naturais dos elementos-traço foram utilizados para determinar o número de subamostras necessárias para representar a média dos VRQ da área de estudo. Para tal, calculou-se o número de subamostras assumindo diferentes percentuais de erro (10, 12, 14, 16, 18, 20, 25 e 30%), utilizando a equação abaixo (CLINE, 1944)

$$n = [(t\alpha \cdot CV) / e]^2$$

Equação 2

em que:  $n$  é o número médio de subamostras;  $t\alpha$  é o valor do teste  $t$  de *Student*, correspondente a 5 % de probabilidade de erro e ao número de graus de liberdade do quadrado médio residual;  $CV$  é o coeficiente de variação e  $e$  é o erro admitido em torno da média, que variou entre 10 a 18%.

O número de subamostras associado aos diferentes erros utilizados para simular variação em relação à média do teor natural foi comparado com o número de subamostras estabelecido pela legislação brasileira ( $n=10$ ). O erro de até 10 a 20% em relação à média foi assumido como aceitável. Assumiu-se esse valor de erro relativamente baixo ( $< 20\%$ ), pois os resultados foram obtidos de amostras coletadas somente em uma área e o tamanho dessa é relativamente pequeno (10 ha), considerando a extensão territorial dos Latossolos, no Planalto do RS.

#### 3.3.3.4 Análise estatística

Os resultados analíticos foram avaliados por análise descritiva, considerando os parâmetros média, valores mínimos e máximos, desvio-padrão e coeficiente de variação. Os valores de referência de qualidade (VRQ) foram estabelecidos com base no percentil 90.

A possibilidade da normalidade de distribuição dos resultados dos teores pseudo-totais foi avaliada pelo teste de D'Agostino-Pearson ( $p < 0,05$ ), utilizando o programa estatístico CoStat versão 6.400 (COHORT, 2009).

### 3.4 Resultados e Discussão

#### 3.4.1 Características físicas, químicas e mineralógicas

No horizonte A, os valores de alguns atributos químicos, como CTC e a soma e a saturação dos cátions de reação básica (valor V) foram maiores que nos outros dois horizontes, o que, possivelmente, se deve ao maior teor de matéria orgânica, e maior densidade de cargas negativas, resultantes das substâncias húmicas, e a maior acidez potencial (H+Al) do horizonte superficial (Tabela 5), típicos em solos intemperizados, em condições naturais. De certa forma, esses resultados estão relacionados com a maior acidez superficial e a diminuição dos valores de pH em H<sub>2</sub>O e da acidez potencial nos horizontes mais profundos (Tabela 5).

Os baixos valores de saturação por bases, observados em todos os horizontes analisados (média de 16, 7 e 6 %, A, B e BC/CB, respectivamente) indicam que o complexo de troca de cátions do solo não está saturado por cátions de reação básica, como o K, Ca, Mg e Na. Isso era esperado devido à lixiviação dessas substâncias, o que caracteriza a acidez típica de solos intemperizados, como os Latossolos.

Em todos os horizontes, os valores de Fe<sub>d</sub> foram maiores que os de Fe<sub>o</sub>, indicando que a maior fração desse elemento encontra-se em formas mais cristalinas (Tabela 5). Isso também é evidenciado pelos baixos valores da razão Fe<sub>o</sub>/Fe<sub>d</sub> (0,03 a 0,3), típico dos Latossolos do Sul e Sudeste brasileiro (KÄMPF et al., 1988). O teor de óxidos cristalinos foi maior e o de óxidos amorfos foi menor no Horizonte B, como esperado para esse horizonte em perfil de Latossolos, o que indica que a média das dez subamostras caracteriza o perfil dessa classe de solo (Tabela 5).

Tabela 5 - Valores médios de alguns atributos químicos em horizontes, de um Latossolo Vermelho distrófico húmico minimamente antropizado. Média de dez amostras

Horizonte	pH <sub>H2O</sub>	H+Al	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	CTC <sub>pH7,0</sub>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Corg	Fe <sub>d</sub>	Fe <sub>o</sub>	Fe <sub>o</sub> /Fe <sub>d</sub>	V
			_____ cmol <sub>e</sub> /kg				_____ mg/kg			_____ g/kg			%
A	4,7	8,20	0,93	0,51	2,25	9,81	3,33	61,33	21,1	63,35	5,96	0,09	16,40
B	4,8	5,40	0,16	0,22	3,07	5,83	3,00	13,00	8,1	70,66	1,86	0,02	7,32
BC/CB	5,0	6,00	0,12	0,20	2,29	6,40	2,33	27,67	4,3	49,35	3,05	0,06	6,26

Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> trocáveis.

CTC<sub>pH7,0</sub>: Capacidade de Troca Catiônica, a pH 7,0

K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup> disponíveis.

Corg: Carbono Oxidável

Fe<sub>d</sub> e Fe<sub>o</sub>: extraídos com ditonito citrato bicarbonato de sódio e oxalato de amônio, respectivamente.

V: percentual de cátions de reação básica na CTC<sub>pH7,0</sub>.

A análise da composição mineralógica das amostras de solo indicou que os difratogramas dos horizontes caracterizados foram semelhantes, com predominância de sesquióxidos de Fe e Al e de argilo minerais do grupo da caulinita (Figura 1). Esse último mineral (Ct) foi identificado em amostras e de todos os horizontes pelos picos a 0,727, 0,356 e 0,257 nm. Isso também foi verificado com a hematita (Hm), pelas séries de picos a 0,271, 0,252 e 0,184 nm; e a goethita (Gt), identificada a 0,170 nm (Figura 1). Esses resultados concordam com o de outros trabalhos, que encontraram esses minerais em Latossolos semelhantes ao deste estudo (BORTOLUZZI et al., 2015). A análise mineralógica também indicou a presença de quartzo, em todas as amostras, identificado com reflexo de menor intensidade em 0,335 nm, o que se deve a influência do arenito no material de origem do solo estudado. Essa influência também foi identificada com a análise do solo, em lupa, e a identificação visual dos grãos de quartzo (Anexo 3). A morfologia desses grãos, tem aspecto liso e arredondado, com ausência de clivagem (MEDEIROS et al., 2013), evidenciando a origem sedimentar desse mineral. Assim, a presença de quartzo no solo indica que esse foi formado de arenito, além de basalto. Essa influência explica os baixos teores de Fe e de outros cátions (K, Na, Ca, Mg) do Latossolo amostrado, além dos teores elevados de areia (Tabela 7) e ainda é importante para avaliar os teores dos elementos-traço analisados, pois solos com influência de arenito tem menores valores desses elementos que os de rochas máficas ou ultramáficas (SOUZA et al., 2015).

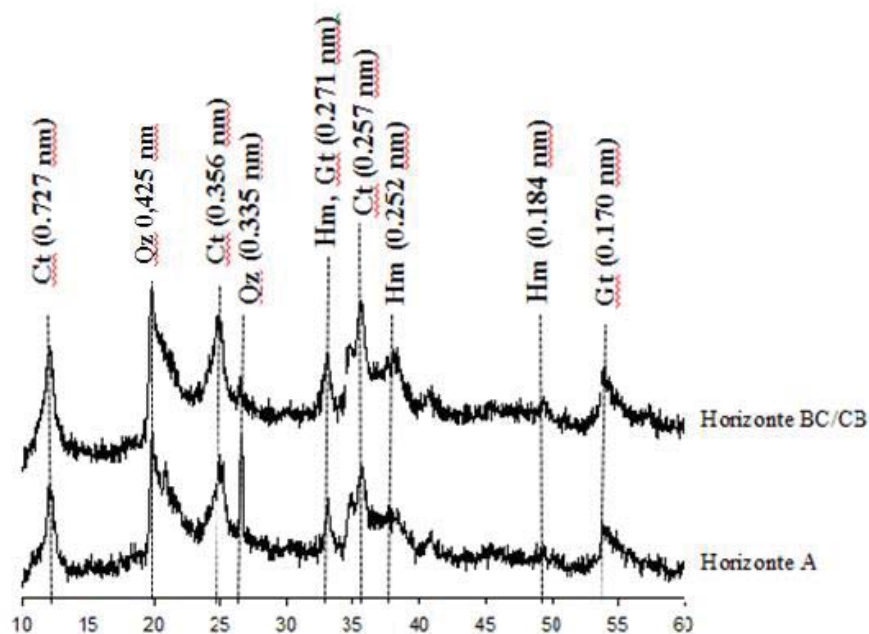


Figura 1 – Composição mineralógica em difratogramas de Raio-X obtidas com amostras de solo de horizontes do Latossolo amostrado para o estudo. Ct: caulinita; Gt: goethita; Hm: hematita; Qz: quartzo. Amostra ponto 3, fração < 2 mm.

### 3.4.2 Teor natural de elementos-traço e recuperação na amostra certificada

A taxa de recuperação dos elementos-traço da amostra de solo certificada variou com o elemento analisado. A taxa de recuperação de Co foi satisfatória (> 60%), as de Pb, Cr, Cu foram razoáveis (50 a 60%), as de Zn foram baixas (40 a 50%), enquanto que a de Ni foi muito baixa (< 40%) (Tabela 6). O valor desse último elemento na amostra do Nist consta no certificado meramente como “valor informado” e, portanto, deve ser comparado com cautela. Isso porque o valor de Ni da amostra certificada foi obtido somente de um método de análise ou a concordância foi insuficiente, quando mais de um deles é utilizado (NIST, 2004). Conforme esse Instituto, os “valores certificados” são baseados em resultados obtidos por métodos definitivos ou por dois ou mais métodos

analíticos independentes e confiáveis, que foram ponderados, de acordo com o algoritmo de Paule e Mandel, e são concordantes.

Tabela 6 – Recuperação de elementos-traço em solo de referência (1646a Estuarine Sediment) baseado com o método Usepa 3052

Elemento	Valor certificado <sup>1</sup>	Valor informado <sup>1</sup>	Valor recuperado	Recuperação <sup>2</sup>
	.....mg/kg.....			%
Cr	40,9	n.i.	22,3	54
Co	n.i.	5	3,5	70
Cu	10,0	n.i.	5,1	51
Ni	n.i.	23	5,3	23
Pb	11,7	n.i.	6,5	55
Zn	48,9	n.i.	22,0	45

<sup>1</sup>NIST: Instituto Nacional de padrões de tecnologias; n.i. = não identificado

<sup>2</sup>%Recuperação = (valor determinado/valor certificado)x100.

Em todas as amostras analisadas, os teores de Cd foram menores que o limite de detecção (0,37 mg/kg) do método de análise utilizado (Tabela 7). Isso está relacionado à baixa abundância desse elemento na natureza, cujo teor total médio na crosta terrestre é de, aproximadamente, 0,15 mg/kg e em solos é de 0,06 mg/kg. Além disso, isso se deve à baixa concentração desse elemento em solos areníticos (SOUZA et al., 2015) e adsorção em óxidos em solos ácidos (BIONDI et al., 2011). Nessas condições, a maior solubilidade do Cd favorece a remoção do perfil do solo, resultando em baixas concentrações (DIAS et al., 2015). Assim, neste trabalho e em outras áreas não antropizadas, o VRQ de Cd tem sido menor que o limite de detecção (SANTOS; ALLEONI, 2013; CETESB, 2014).

Os valores dos coeficientes de simetria e de curtose de todos os atributos da Tabela 3, incluindo os elementos-traço de todos os horizontes, foram baixos, indicando a distribuição normal dos dados. Assim, o teste de normalidade aplicado aos dados indicou que a frequência do teor de elementos-traço analisados tem distribuição normal e que é possível estimar o número de subamostras com base no C. V. e o teste T, conforme efetuado no trabalho.

No horizonte A, os valores de Cr (4,1 a 11,0 mg/kg), Co (39,1 a 76,9 mg/kg), Cu (6,3 a 37,3 mg/kg), Ni (1,3 a 3,1 mg/kg), Pb (6,3 a 16,1 mg/kg) e os de Zn (19,3 a 50,5 mg/kg) (Tabela 7), foram menores que os relatados por Campos et al. (2003), em amostras de Latossolos brasileiros minimamente antropizados. Além de outros fatores (tipo de solo, geologia, etc), essa diferença pode estar relacionada com o método de extração. Esses autores extraíram os elementos-traço com forno de micro-ondas, que têm taxas de recuperação mais elevadas que os métodos de digestão a quente (CHEN; MA, 1998; LINK et al., 1998). Por outro lado, com exceção dos teores de Co e Ni, as concentrações dos elementos-traço do horizonte A foram semelhantes aos de outras áreas minimamente antropizadas de Latossolos e Argissolos dos estados de Mato Grosso e Rondônia (SANTOS; ALLEONI, 2013). Os teores de Cd, Cr, Cu, Pb e Zn determinados nessa tese, se encontram na faixa de valores dos teores para o horizonte A para esses elementos-traço, determinados para os solos de origem basáltica do estado do Rio Grande do Sul (ALTHAUS, 2017). Enquanto que, os teores de Co foram mais elevados, e de Ni menores que os teores determinados pela mesma autora. Além disso, comparando com os teores encontrados para os solos originados de outros materiais de origem no estado do Rio Grande do Sul, a maioria dos teores dos elementos-traço analisados se encontram na faixa determinada pela autora, exceto Co, que o teor foi mais elevado.

Nos horizontes subsuperficiais, as médias dos teores dos elementos-traço analisados foram maiores que as do horizonte A (exceto Cr e Zn, que foram semelhantes) (Tabela 7). A maior concentração de elementos-traço do Horizonte B pode estar relacionada com o maior intemperismo, indicado pelo aumento de Fe em formas mais cristalizadas e o maior teor de argila desse horizonte (Tabela 7). Além disso, isso pode estar relacionado com a transferência dos elementos-traço e partículas de argilas (eluviação) do horizonte superficial para o subsuperficial. O teor de óxidos de Fe mal cristalizados ( $Fe_o$ ) e a proporção entre essa forma e o Fe mais cristalino ( $Fe_o/Fe_d$ ) foram menores no Horizonte B, em relação aos outros horizontes, possivelmente, também influenciando os maiores teores de elementos-traço verificados nesse horizonte. Como essa forma de



óxidos têm maior capacidade de sorção de metais, que formas mais cristalinas (OLIVEIRA, 2015), a diminuição do Fe mal cristalizado pode ter contribuído para o aumento da disponibilidade ambiental dos elementos-traço do Horizonte B, como consequência da menor adsorção específica na superfície desses compostos (BIONDI et al., 2011). Além disso, a maior proporção do Fe<sub>d</sub> também explica a maior concentração de elementos-traço com baixa solubilidade, que co-precipitam com esse tipo de óxidos (KABATA-PENDIAS, 2011; SOUZA et al., 2015).

Como indicam os valores dos coeficientes de variação (C.V.), a variabilidade dos elementos-traço do Latossolo analisado diminuiu na sequência Cu>Cr>Zn>Pb>Ni>Co (Horizonte A) ou Cu>Co>Pb>Zn>Cr>Ni, (Horizonte B) e Cu>Cr>Ni>Zn>Co>Pb (Horizonte BC/CB) (Tabela 7). Os valores do C.V. desses elementos indica variabilidade média, e em todos os horizontes, e que o elemento com maior variabilidade foi o Cu, principalmente, no Horizonte B. Embora o C.V. de Cu elevado (60,3 %), ainda situou-se dentro da faixa de média variabilidade (12 a 62 %), segundo a classificação de Warrick e Nielsen (1980). Cunha (2015) relata valores de CV de 32% para o teor de Cu do horizonte A, próximos ao obtido (38%), e de 40% na camada de 0,8 a 1,0 m, menor do que obtido nos horizontes B (60%) e BC/CB (54%) (Tabela 7).

Tabela 7 – Valores de atributos físicos e químicos, teores pseudo-total natural de alguns elementos-traço e estatística descritiva de horizontes de um Latossolo Vermelho distrófico húmico (continua)

Horizonte B	pH <sub>H2O</sub>	pH <sub>CaCl2</sub>	Argila	Silte	Areia	Cd	Cr	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
Amostra	.....%..... (mg/kg).....											
P1	4,5	3,9	68,0	8,0	24,0	<0,37	12,2	59,5	61,8	4,2	16,1	56,0
P2	4,4	3,9	51,0	8,0	41,0	<0,37	13,8	62,6	61,3	4,8	18,5	62,8
P3	4,6	3,9	64,0	9,0	27,0	<0,37	12,3	60,3	57,9	4,1	14,9	55,7
P4	4,6	3,9	56,0	5,0	39,0	<0,37	12,7	60,2	53,1	4,6	14,7	57,4
P5	4,8	3,8	35,0	17,0	48,0	<0,37	7,8	62,6	25,8	2,2	29,1	37,1
P6	5,2	3,8	42,0	20,0	38,0	<0,37	5,9	47,4	20,3	4,5	23,7	25,5
P7	5,1	3,7	18,0	18,0	64,0	<0,37	5,8	53,2	20,2	5,0	11,2	22,5
P8	5,1	3,8	29,0	29,0	42,0	<0,37	7,5	159,4	37,7	7,1	41,1	34,5
P9	5,1	4,0	53,0	8,0	39,0	<0,37	5,5	95,9	9,0	4,4	33,2	26,9
P10	5,0	3,9	51,0	8,0	41,0	<0,37	11,3	52,4	8,8	4,5	12,8	49,2
Média	4,8	3,9	46,7	13,0	40,3	<0,37	9,5	71,4	35,6	4,5	21,5	42,8
Desvio padrão	0,3	0,1	15,7	7,6	10,9		3,3	33,6	21,5	1,2	10,0	15,1
Valor máximo	5,2	4,0	68,0	29,0	64,0		13,8	159,4	61,8	7,1	41,1	62,8
Valor mínimo	4,4	3,7	18,0	5,0	24,0		5,5	47,4	8,8	2,2	11,2	22,5
C.V. (%)	6,1	2,2	33,5	58,8	27,1		34,6	47,1	60,3	26,1	46,3	35,4
Skewness	-0,3	0,3	-0,5	1,1	0,8		0,0	2,4	0,1	0,3	1,0	-0,1
Kurtosis	-1,8	-0,8	-0,4	0,5	2,1		-2,0	6,1	-1,9	3,6	-0,1	-1,9

Tabela 7 – Valores de atributos físicos e químicos, teores pseudo-total natural de alguns elementos-traço e estatística descritiva de horizontes de um Latossolo Vermelho distrófico húmico (conclusão)

Horizonte	pH <sub>H2O</sub>	pH <sub>CaCl2</sub>	Argila	Silte	Areia	Cd	Cr	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
BC/CB	.....%.....(mg/kg).....											
P1	4,8	4,0	49,0	6,0	45,0	<0,37	13,8	68,2	60,5	4,5	20,0	61,9
P2	4,9	4,0	47,0	6,0	47,0	<0,37	10,3	49,6	54,3	3,3	11,9	46,5
P3	5,1	4,1	51,0	8,0	41,0	<0,37	13,8	55,2	56,0	4,1	17,2	61,5
P4	4,6	3,8	43,0	13,0	44,0	<0,37	9,6	67,2	38,0	3,1	21,1	44,4
P5	4,7	3,7	24,0	29,0	47,0	<0,37	5,9	67,4	11,1	1,2	20,4	29,3
P6	5,2	3,7	16,0	25,0	59,0	<0,37	5,2	102,4	13,1	1,9	13,6	29,6
P7	5,0	3,7	16,0	22,0	62,0	<0,37	6,8	126,9	25,7	3,6	14,9	36,7
P8	5,2	3,7	28,0	19,0	53,0	<0,37	3,7	97,3	18,1	2,0	16,2	22,9
P9	5,0	4,1	19,0	26,0	55,0	<0,37	15,2	36,3	46,3	2,6	19,6	67,5
P10	5,1	3,8	58,0	5,0	37,0	<0,37	6,4	84,7	22,9	2,0	23,0	31,3
Média	5,0	3,8	35,1	15,9	49,0	<0,37	9,1	75,5	34,6	2,8	17,8	43,2
Desvio padrão	0,2	0,2	16,1	9,4	8,0		4,1	27,4	18,8	1,1	3,6	15,9
Valor máximo	5,2	4,1	58,0	29,0	62,0		15,2	126,9	60,5	4,5	23,0	67,5
Valor mínimo	4,6	3,7	16,0	5,0	37,0		3,7	36,3	11,1	1,2	11,9	22,9
C.V. (%)	4,2	4,4	45,9	58,9	16,4		45,0	36,2	54,2	37,7	20,2	36,7
Skewness	-0,7	0,3	0,0	0,1	0,3		0,3	0,5	0,1	0,1	-0,3	0,4
Kurtosis	-1,1	-1,8	-1,9	-1,9	-0,9		-1,5	-0,2	-1,8	-1,1	-1,1	-1,4

### 3.4.3 Determinação do valor de referência de qualidade

Com exceção do Co, os VRQ das amostras do horizonte A foram menores que os estabelecidos para os solos de rochas vulcânicas (Basalto) do Rio Grande do Sul (Tabela 8), cujos teores dos elementos-traço também foram extraídos em placa de aquecimento (ALTHAUS et al., 2013). Por outro lado, os VRQs desse horizonte foram mais próximos dos estabelecidos para os solos de rochas sedimentares arenosas do Planalto (Arenito). Embora o VRQ de Co do Horizonte A (~ 76 mg/kg) seja maior que o estabelecido para os solos gaúchos derivados do Arenito (7,0 mg/kg), o VRQ de Pb não diferiu (16 mg/kg) e a diferença entre os VRQ dos demais elementos foi menor quando comparada com os VRQ estabelecidos para solos derivados do arenito. Possivelmente, isso se deve ao material de origem do Latossolo amostrado, que consiste em basalto com influência do arenito. Essa influência foi verificada com a presença de quartzo nos difratogramas de raios-X e os teores elevados de areia (> 40 %), em todo o perfil do solo (Tabela 7). O exame microscópico dessa fração textural indicou que as partículas de quartzo têm formato arredondado e esfericidade (Anexo III), como é típico dos constituintes arenosos de sedimentos (MEDEIROS et al., 2013).

O material de origem com interposição de basalto e arenito do Latossolo amostrado explica, em parte, a diferença entre os valores de VRQ desse solo e os estabelecidos para os solos do Planalto do RS. Nesse estado, os VRQ foram estabelecidos para os derivados exclusivamente de basalto ou de arenito (FEPAM, 2014) e não foram previstos para solos com o tipo de formação geológica do Latossolo amostrado, ou seja, basalto com influência do arenito. Por outro lado, a semelhança entre os VRQ de Co e Pb desse solo e os estabelecidos para solos originados de basalto (Co) ou de arenito (Pb) do Planalto do RS, possivelmente indica maior influência de uma dessas rochas no teor desses elementos das amostras analisadas. Neste estudo, os elementos-traço foram analisados em amostras de solo com diâmetro menor que 2 mm, como preconizado pela legislação nacional (BRASIL, 2009). Assim, os resultados

expressam a influência das frações argila, silte e areia, que são compostas por partículas intemperizadas do basalto e do arenito e, conseqüentemente, podem expressar maiores valores de Co e de Pb, dependendo do tipo de partícula predominante na subamostra de solo coletada a campo, o que depende da variabilidade espacial do grau de influência da interposição dessas formações geológicas no ponto amostrado. Além disso, os teores de Co e Pb podem expressar influência distintas dos processos pedogenéticos, atuando em um mesmo material de origem, entre os elementos analisados (CAIRES, 2009).

Os VRQ de Co e Cu do Latossolo amostrado foram maiores que os estabelecidos para os solos de outros estados brasileiros e alguns países, enquanto que os de Cr e de Ni foram menores e os de Pb e Zn foram semelhantes (Tabela 8). Essas diferenças se devem as variações naturais entre materiais de origem e classes de solos, além de outros fatores de formação de solos. Por exemplo, em MG, predominam Latossolos e Argissolos, que representam 65% da área deste estado. Embora esses solos também ocorram em RN, esse estado tem extensões expressivas de Cambissolos, Espodossolos, Luvisolos e Neossolos (CAIRES, 2009). Assim, deve-se ter cautela em comparar os VRQ de um estado com outro, ou de áreas distintas dentro de um mesmo estado, quando esses valores não forem distinguidos entre tipos de solos, geologia ou outro fator pedogenético relevante na distribuição de elementos-traço.

Nos horizontes subsuperficiais, os VRQ de todos os elementos analisados foram maiores que os do horizonte superficial (Tabela 8), como também verificado com os teores naturais, exceto o Cr (Tabela 8). Isso indica que os VRQ do Horizonte A não podem ser extrapolados para os horizontes subsuperficiais. Esse aspecto é importante para o monitoramento de empreendimentos ambientais e sanitários, implantados sobre os horizontes subsuperficiais. Nessas situações, o horizonte A, considerado solo “residual”, é removido antes da instalação desses empreendimentos. Embora isso ocorra, a maioria dos estados brasileiros e de outros países estabeleceu os VRQ de elementos-traço para o horizonte A (camada de 0,0 – 0,20 m). Contudo, os

resultados aqui obtidos indicam que esse horizonte pode não representar a variabilidade vertical dos elementos-traço do solo, em solo semelhante ao amostrado neste estudo.

Tabela 8 - Valores de referência de qualidade de elementos-traço de um Latossolo Vermelho distrófico-húmico (LVdh) e estabelecidos para o horizonte A (0,0 – 0,2 m) de solos basálticos ou areníticos do Rio Grande do Sul (RS), São Paulo (SP), Minas Gerais (MG), Rio Grande do Norte (RN), Espírito Santo (ES), Paraíba (PB), Paraná (PR), Mato Grosso e Rondônia (MT/RO), Brasil (BR), Estados Unido (USA) e China, com base no percentil 90 do universo amostral

Horizonte	Cr	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
.....mg/kg.....						
A-LVdh <sup>1</sup>	10,9	75,9	37,0	3,1	16,0	50,4
B-LVdh <sup>1</sup>	13,6	153,0	61,7	6,89	40,3	62,2
BC/CB LVdh <sup>1</sup>	15,0	124,4	60,0	4,4	22,8	66,9
A-RS <sup>2</sup>	94,0	75,0	203,0	47,0	36,0	120,0
A-RS <sup>3</sup>	21,0	7,0	11,0	7,0	16,0	29,0
A-SP <sup>4</sup>	40,0	13,0	35,0	13,0	17,0	60,0
A-MG <sup>5</sup>	86,5	17,5	13,2	23,0	15,8	31,0
A-RN <sup>6</sup>	53,7	23,4	23,5	32,9	25,5	42,4
A-ES <sup>7</sup>	68,8	14,5	10,7	17,2	8,9	49,3
A-PB <sup>8</sup>	48,3	13,1	20,8	14,4	14,6	33,6
A-PR <sup>9</sup>	105,0	23,8	141,7	34,1	23,2	75,2
A-MT/RO <sup>10</sup>	59,1	23,0	25,9	3,2	12,7	9,3
A-BR <sup>11</sup>	55,0	20,0	119,0	35,0	19,0	79,0
A-BR <sup>12</sup>	23,0	4,0	6,0	7,0	22,0	12,0
USA <sup>13</sup>	37,0	20,0	17,0	13,0	16,0	48,0
China <sup>14</sup>	87,0	-	28,7	23,5	57,6	77,8

1: Latossolo amostrado neste estudo;

2, 3: Rochas vulcânicas ou areníticas do Planalto do RS, respectivamente (Fepam/RS , 2014);

4: Cetesb (2014);

5: Copam (2011);

6: Preston et al. (2014);

7: Paye et al. (2010);

8: Almeida Júnior et al. (2016);

9: Mineropar (2005);

10: Santos e Alleoni (2013);

11, 12: Rochas basálticas ou Latossolos e Argissolos, respectivamente (FADIGAS et al., 2006);

13: Chen et al. (1991);

14: Zhang et al. (2008).

### 3.4.4 Número de subamostras

O número de subamostras necessárias para representar a média dos VRQ variou entre horizontes e entre os elementos-traço, quando comparados os resultados de um mesmo elemento ou horizonte do perfil do solo (Figura 2). Isso era esperado, pois os teores naturais e o C. V. variaram com esses dois fatores (Tabela 7). Embora a variabilidade espacial do Latossolo amostrado tenha sido específica em relação ao elemento analisado, os resultados da Figura 2 ilustram alguns padrões de variabilidade vertical comuns entre eles. Essa variabilidade foi menor no horizonte A que nos horizontes subsuperficiais e, conseqüentemente, o número de subamostras necessárias para representar o VRQ de todos os elementos-traço foi menor no horizonte superficial. A maior variabilidade dos horizontes subsuperficiais, possivelmente, é devida aos maiores teores dos elementos analisados, em geral observados nesses horizontes (Tabela 7). Como verificado na caracterização do solo, esses horizontes são mais intemperizados, com maior teor de argila e de óxidos de Fe mais cristalinos (Tabela 5). Isso explica em parte a maior variabilidade, já que essa é correlacionada de forma positiva com esses atributos (KABATA-PENDIAS, 2011; LIU et al., 2014; SOUZA et al., 2015).

A comparação da variabilidade vertical dos horizontes subsuperficiais mostra que essa varia de acordo com o elemento-traço considerado. Para determinar os VRQ de Cr e Ni, o número de subamostras aumentou com a profundidade do perfil do solo, ou seja, foi maior no horizonte BC/CB, que no horizonte B (Figuras 2a, d), mas o contrário ocorreu com a variabilidade ou o número de subamostras necessárias para determinar os VRQ de Co e Pb (Figuras 2b, e). Por outro lado, a variabilidade dos VRQ de Cu e Zn não diferiu entre esses horizontes (Figuras 3c, f). Isso indica que a variabilidade depende também da geoquímica dos elementos, ou como eles reagem no sistema solo-água, ao longo da formação dos horizontes. Como se sabe, esses últimos dois elementos são metais de transição com propriedades ou configuração atômica

semelhantes, com padrões de distribuição vertical parecido (KABATA-PENDIAS, 2011).

Em todos os horizontes do perfil do solo, a maior variabilidade foi constatada com os resultados do VRQ de Cu (Figuras 2c), enquanto que a menor foi obtida com os resultados de Co e Pb (Figuras 2b, e). Assim, estimou-se que cerca de 20 subamostras são necessárias para representar o VRQ de Cu do horizonte A, com 10 % de erro em relação à média, enquanto que cerca da metade desse número de subamostras são necessárias para estimar o VRQ de Co ou Pb. A maior variabilidade de Cu do Latossolo amostrado era esperada devido ao maior C.V. obtido nos teores naturais desse elemento (Tabela 7). A variabilidade do VRQ do Cu aumentou nos horizontes subsuperficiais, o que deve estar relacionado com a maior concentração desse elemento e do teor de argila e de Fe cristalino ( $Fe_d$ ) (Tabela 5), como observado em outros trabalhos (KABATA-PENDIAS, 2011; BIONDI et al., 2011; SOUZA et al., 2015). Conforme esses autores, em solos intemperizados com predominância de caulinita, a adsorção específica e a co-precipitação de elementos-traço, como o Cu, em óxidos e hidróxidos de Fe, explica a associação desse elemento à fração argila. Maior variabilidade de Cu em amostras da camada de 0,8 – 1,0 m também foi constatada em solos originados dos sedimentos do Grupo Barreiras (CARVALHO; FADIGAS, 2011).

Em geral, os VRQ dos elementos-traço do horizonte A do Latossolo amostrado podem ser estimados, com incerteza menor que 14% em relação à média, coletando dez (10) subamostras de solo, exceto o VRQ de Cu, que requer cerca de vinte (20) amostras, para esse percentual de erro (Figura 2). Esse número de subamostras também foi obtido em outros trabalhos, que analisaram Zn, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Ti, Mn, Fe e Al, em amostras do horizonte A (0,0 – 0,2 m) de Latossolo (CARVALHO; FADIGAS, 2011; CUNHA, 2015).



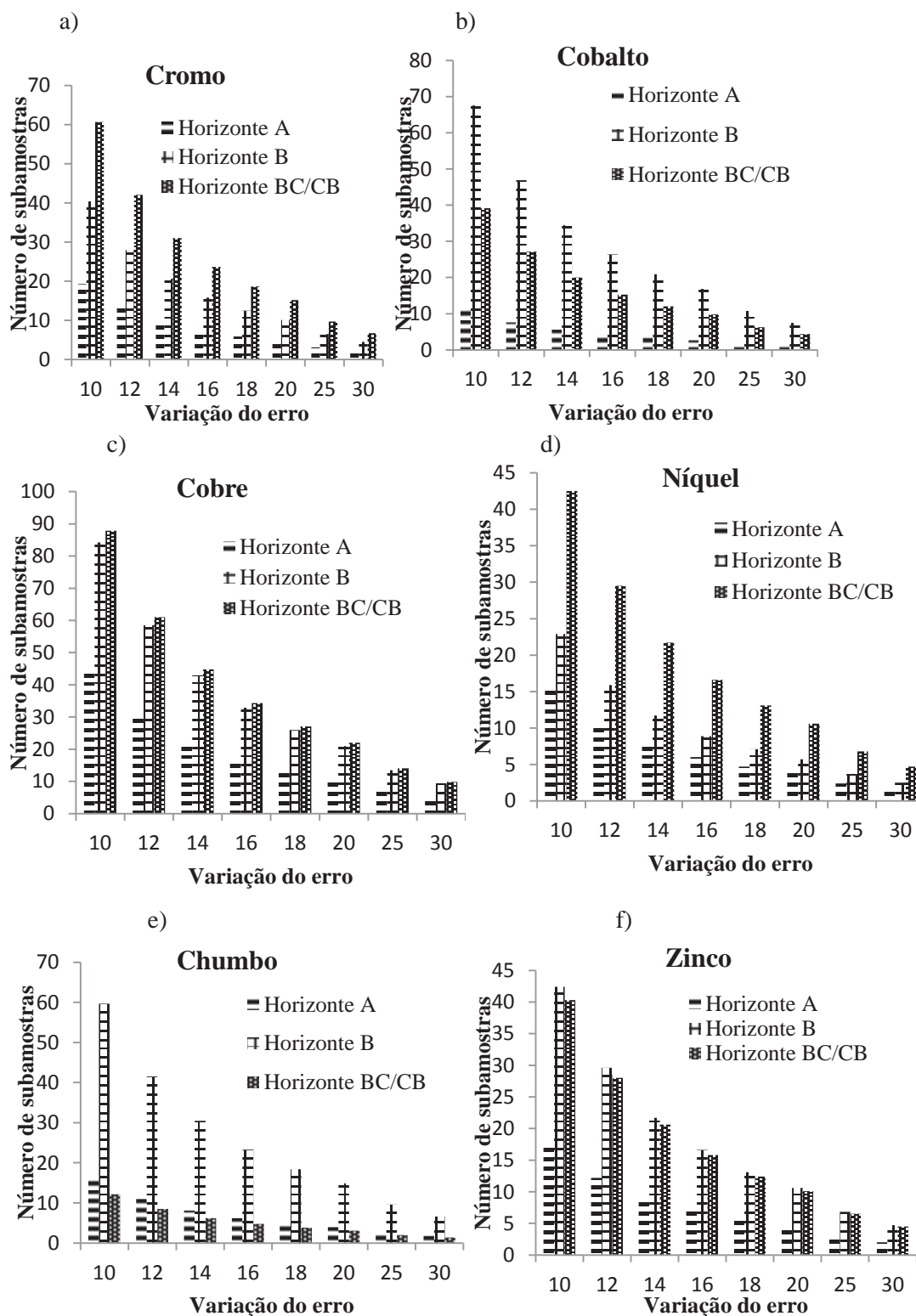


Figura 2 – Número de subamostras necessárias para determinar os valores de referência de qualidade de elementos-traço, em função da variação de erro da média desses valores, em três horizontes de um Latossolo distrófico húmico.

Calculou-se o erro em relação à média dos VRQ dos elementos-traço analisados, utilizando o número de subamostras padronizado para a determinação dos VRQ dos solos brasileiros ( $n = 10$ ) (Tabela 9). Os resultados dessa tabela mostram que o erro foi menor que 13%, utilizando dez (10) subamostras para coletar o solo do horizonte A, exceto na determinação do VRQ de Cu, cujo erro é de 20%. Além disso, essa simulação mostrou que o erro da estimativa da média foi maior com as amostras do horizonte B, exceto o do VRQ de Ni, que variou pouco entre esse horizonte e o superficial. Além do Cu, a determinação dos VRQ de Co e Pb do horizonte B também implicaria em erro maior que 20%, se o número de subamostras coletadas fosse dez. Contudo, no horizonte mais profundo (BC/CB) o erro do VRQ desses três elementos não aumenta, em relação ao horizonte B, diferindo do verificado com Cr e Ni (Tabela 9).

Assim, exceto para os elementos Cu, Co e Pb e em amostras do horizonte B, o número de subamostras padronizado para estudos de VRQ em solos do Brasil ( $n = 10$ ) pode ser considerado adequado, pois o erro foi menor que 20%. Os resultados obtidos com as amostras dos horizontes BC ou CB (Erro de 11 a 30%) foram semelhantes aos do horizonte B (Tabela 9). Essa faixa de incerteza (20 a 30%) é comum em análises de elementos-traço em solos, em estudos que determinam os VRQ. Contudo, dependendo da precisão do trabalho, pode-se aumentar o número de subamostras, principalmente, se forem determinar os VRQ de Cu (independente de horizonte) ou de Co e Pb (Horizonte B) ou Cr (Horizonte BC/CB) (Tabela 5; Figura 2).

Tabela 9 - Erro em relação à média dos valores de referência de qualidade de elementos-traço estimado com dez subamostras de horizontes de um Vermelho distrófico húmico Latossolo

Horizonte	Cr	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
.....Erro (%).....						
A	13	10	20	12	13	13
B	18	26	30	14	25	18
BC/CB	25	20	30	21	11	20

Para minimizar os custos de coleta, foi calculado o erro associado a 3 subamostras ( $n = 3$ ) para a área de estudo (Tabela 10). Pode-se verificar que o erro variou de 19 a 36% (Horizonte A), de 26 a 54% (Horizonte B) e de 20 a 54% (Horizonte BC/CB), e é maior para o Cu nos três horizontes.

Tabela 10 - Erro em relação à média dos valores de referência de qualidade de elementos-traço estimado com três subamostras de horizontes de um Latossolo Vermelho distrófico húmico

Horizonte	Cr	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
.....Erro						
(%).....						
A	24	19	36	22	23	23
B	33	47	54	26	45	34
BC/CB	45	36	54	38	20	37

### 3.5 Conclusões

A variabilidade espacial dos valores de referência de qualidade de elementos-traço e o erro associado ao número de subamostras padronizado no Brasil diferem com o elemento e o horizonte do solo. A variabilidade dos VRQ de Cr e de Ni aumenta com a profundidade do solo até atingir o horizonte BC/CB, enquanto que a de Co e de Pb aumenta somente até o horizonte B e a variabilidade de Cu e Zn não difere entre os horizontes subsuperficiais. O erro associado ao número de subamostras padronizado no Brasil é de 10 a 20% (horizonte A), de 14 a 30% (horizonte B) e de 11 a 30% (horizonte BC ou CB). Portanto, o número de dez (10) subamostras sugerido pela resolução brasileira é adequado, com um erro que depende do elemento e do horizonte amostrado.

## 4 Capítulo II

### Indicadores de variabilidade pedológica de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul

#### 4.1 Resumo

Índices de intemperismo são baseados na composição química elementar e têm sido utilizados para avaliar o desenvolvimento pedológico, não considerando outros atributos do solo, como os mineralógicos. Neste trabalho, objetivou-se verificar se há variabilidade pedológica de solos de diferentes regiões fisiográficas do Planalto do Rio Grande do Sul. Dezesesseis amostras de solos foram coletadas nas regiões do Planalto Médio, Campos de Cima da Serra e Missões, e em dois tipos de horizontes: A e B diagnóstico subsuperficial (Bw ou B nítico). A análise química elementar, de formas de Fe, obtido por três extratores, e de outros atributos foram efetuadas nessas amostras e vários índices de intemperismo foram calculados. Esses índices e os atributos refletiram o grau de desenvolvimento dos solos, mas diferiram entre os horizontes. O solo mais intemperizado, nos dois tipos de horizontes, foi o da amostra 3-LVdfh, coletada em Vacaria, nos Campos de Cima da Serra. Os solos com desenvolvimento pedológico semelhante foram agrupados, de acordo com a análise multivariada, em dois grupos distintos, que variam com o tipo de horizonte. Entre os indicadores avaliados para interpretar a variabilidade pedológica, os teores de argila, de areia, de Si ou de Fe total e as relações  $\text{SiO}_2/\text{argila}$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{argila}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{areia}$  foram os que melhor identificaram os grupos de solos com desenvolvimento semelhantes.

Palavras-chave: 1. Alteração química. 2. Material de origem. 3. Mineralogia do solo.

## 4.2 Introdução

A formação do solo (pedogênese) é um processo pelo qual o intemperismo altera os constituintes do material de origem através da perda de elementos móveis (Na, K, Ca, Mg), concomitantemente ao enriquecimento de elementos menos móveis (Al, Fe, Mn), combinando alteração e formação de novos minerais secundários e acúmulo de matéria orgânica. A pedogênese é altamente dependente de vários fatores, incluindo litologia do material parental, condições climáticas, tempo, presença de microorganismos, vegetação e topografia (LE BLOND et al., 2015). O intemperismo mineral durante a pedogênese resulta em translocação e ou acúmulo de elementos, via processos químicos e biológicos como lixiviação, podzolização e oxi-redução. A distribuição no perfil de diferentes formas de óxidos de Fe e Al, particularmente as formas extraídas com ditionito e oxalato, é um indicador útil para identificar o horizonte de acumulação de óxidos secundários (Fe e Al liberados durante o resfriamento de materiais originais de Fe e Al são reprecipitados no solo como óxidos ou hidróxidos e oxihidróxidos de ferro e alumínio). As quantidades desses compostos geralmente aumentam com a idade do solo e sua distribuição nos perfis de solo indica o estágio e grau de intemperismo e desenvolvimento do solo. Portanto, o movimento comparativo de sílica e sesquióxidos pelo perfil, bem como suas proporções calculadas a partir da composição total dos solos, fornecem base para a compreensão do desenvolvimento do perfil do solo em relação ao material original (AKPAN; NKANGA, 2016).

A avaliação do grau de desenvolvimento pedológico utilizando análise química elementar inclui as razões entre sílica e sesquióxidos de Fe e Al, utilizadas como índices de intemperismo do solo (JACKSON, 1973), e entre dióxido de Si e os cátions de reação básica (Na, K, Ca e Mg), como medidas das variações pedológicas e uniformidade geológica (EVANS; CAMERON, 1979; MUHS et al., 2001; MEUNIER et al., 2013). A principal suposição na formulação desses índices é que o comportamento dos elementos químicos é controlado somente pelo grau de intemperismo (DUZGOREN-AYDIN et al.,

2002). Movimentos comparativos de sílica e sesquióxidos no perfil, ou as razões dessas substâncias, calculadas com base na composição total de Si, Fe e Al do solo, fornecem subsídios para conhecer o grau de desenvolvimento do solo. O Fe e o Al liberados da estrutura dos minerais durante o intemperismo são reprecipitados nos solos como óxidos ou hidróxidos e oxihidróxidos. A quantidade desses produtos, geralmente, aumenta com a idade e a distribuição no perfil do solo, indicando maior grau de desenvolvimento do solo (DOLUI; BERA, 2001).

Solos de cinco regiões fisiográficas do Planalto do Rio Grande do Sul com gradiente ambiental foram amostrados para avaliar o grau de desenvolvimento através de análises físicas, químicas, mineralógicas e vários índices de intemperismo, e dessa forma, determinar a variabilidade pedológica.

Considerando que a compreensão do estágio de intemperismo e da composição elementar do solo é essencial para uma gestão ambiental efetiva e sustentável, esse estudo objetivou determinar os indicadores de variabilidade pedológica de solos do Planalto do Rio Grande do Sul.

A hipótese do trabalho é que a variabilidade pedológica de solos do Planalto do Rio Grande do Sul pode ser descrita por indicadores físicos, químicos e mineralógicos.

### **4.3 Material e Métodos**

A pesquisa é de associação com interferência, onde são estudados os atributos físicos, químicos e mineralógicos em solos e no perfil (2 horizontes).

#### **4.3.1 Região e Solos**

As amostras de solos analisadas são das regiões fisiográficas do Planalto Médio, Campos de Cima da Serra e Missões (Figura 3, Tabela 11, Anexo I).

O clima da província do Planalto corresponde ao tipo subtropical úmido (Cfa) da classificação de Köppen (ALVARES et al., 2014). Dados de localização, material de origem, precipitação média anual, altitude estão listados na Tabela 11. As espécies vegetais predominantes nas áreas de coleta incluem carqueja (*Baccharis* sp), capimannoni (*Eragrostis plana*) e samambaia (*Pteridium aquilinum*), entre outras típicas de pastagens naturais do estado.

#### **4.3.2 Período**

O trabalho foi realizado no período de janeiro de 2013 a março de 2016.

#### **4.3.3 Delineamento experimental**

Os tratamentos testados na pesquisa foram os dezesseis (16) solos e os horizontes A e Bw do perfil desses solos. Os solos foram comparados dentro de cada um desses horizontes.

Dos 16 solos testados, 7 (amostras 10 a 16, Tabela 11) foram doadas ao trabalho pela Dra Deborah Pinheiro Dick, Professora do Instituto de Química da UFRGS, enquanto que as demais (9 amostras) foram coletadas no trabalho. Reunindo as amostras coletadas com as da UFRGS, foram analisadas 16 amostras por horizonte (Anexo I).

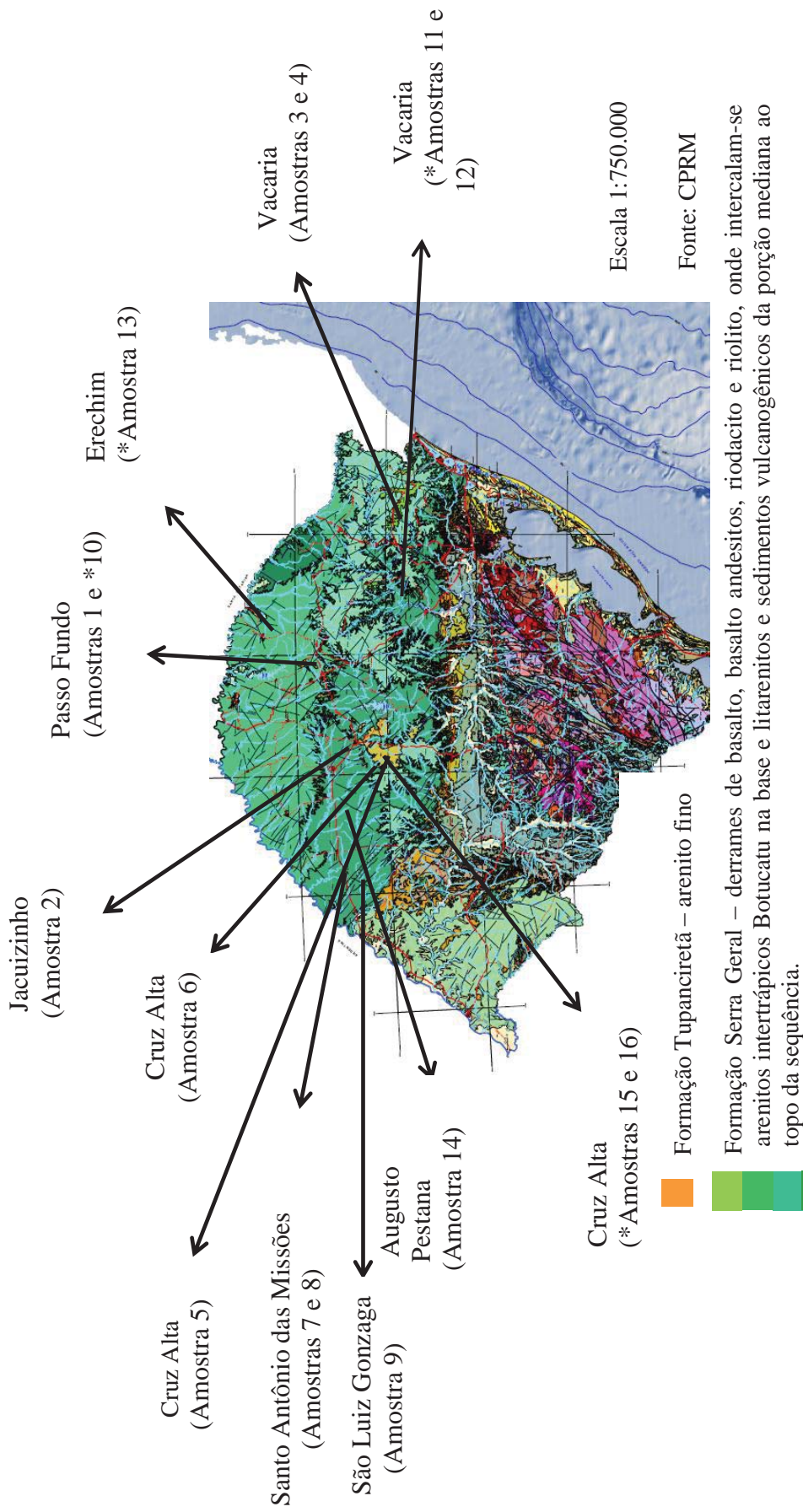


Figura 3 - Mapa geológico do Rio Grande do Sul com indicação dos municípios de coleta e identificação das amostras. \* amostras doadas pela Dra Deborah P. Dick



Tabela 11 – Classificação do solo, município, material de origem, altitude, temperatura (TMA) e precipitação média anual (PMA) Das amostras analisadas no trabalho

Amostra	Legenda	Classificação	Município	Material de origem <sup>1</sup>	Altitude (m) <sup>2</sup>	TMA (°C) <sup>2</sup>	PMA (mm) <sup>2</sup>
1, 10	LVdh	Latossolo Vermelho distrófico húmico	Passo Fundo	Arenito/basalto	684	17,5	1750
13	LVafh	Latossolo Vermelho aluminoférrico húmico	Erechim	Basalto	684	17,5	1750
2	LVdft	Latossolo Vermelho distrófico típico	Jacuzinho	Basalto	472	18	1700
5, 15, 16	LVdt	Latossolo Vermelho distrófico típico	Cruz Alta	Arenito	472	18	1700
3, 12	LVdfh	Latossolo Vermelho distrófico húmico	Vacaria	Basalto	900	17	1800
4, 11	LBaft	Latossolo Bruno aluminoférrico típico	Vacaria	Basalto	900	17	1800
6	LVdft	Latossolo Vermelho distrófico típico	Cruz Alta	Basalto	472	19,5	1700
7, 8	NVdft	Nitossolo Vermelho distrófico típico	Santo Antônio das Missões	Basalto	245	19,6	1650
9	NVdft	Nitossolo Vermelho distrófico típico	São Luiz Gonzaga	Basalto	245	19,6	1650
14	LVdft	Latossolo Vermelho distrófico típico	Augusto Pestana	Basalto	472	19,5	1850

<sup>1</sup> Mapa Geológico do RS, CPRN, 2017.

<sup>2</sup> Atlas Sócio Econômico do Estado do RS, 2017.

#### **4.3.4 Procedimentos experimentais**

##### **4.3.4.1 Seleção das áreas e amostragem dos solos**

Para o desenvolvimento do trabalho foram coletadas amostras de Latossolos e Nitossolos, em dois horizontes do solo, em nove (9) locais na Província Geomorfológica do Planalto do RS. Em cada local, foram coletadas três (3) subamostras para formar uma amostra composta. Os resultados das Amostras 1 a 9 representam as médias dessas três (3) subamostras e das repetições de cada classe de solo.

As áreas de coleta de solo foram escolhidas de acordo alguns critérios que indicassem que fossem campos minimamente antropizados, como a distância de cidades ( $> 5,0$  km), de áreas de produção agrícola ( $> 1,0$  km), de rodovias e residências ( $\geq 0,5$  km). Quando houve presença de gado, a área foi escolhida somente se a densidade animal fosse baixa. Em cada área selecionada, foi escolhida uma gleba de até 1,0 ha, considerando a uniformidade de vegetação, a homogeneidade do solo, a posição na paisagem e outros aspectos que indicassem menor variabilidade do solo. Foram consideradas também as informações dos proprietários da área, que não tinha outro uso, somente campo nativo por três gerações. Além disso, foram avaliadas imagens históricas da área obtidas pelo Google Earth, onde não foram verificadas alterações nos últimos 17 anos.

Embora o erro associado a esse número de subamostras é de 19 a 36 % (Horizonte A), de 26 a 54 % (Horizonte B) e de 20 a 54 % (Horizonte BC/CB), conforme o Capítulo I dessa tese, optou-se por coletar três subamostras para diminuir os custos, e pela dificuldade operacional de amostrar o solo em profundidade. Também porque as áreas eram pequenas ( $\leq 1$  ha), e a Resolução Conama 420 (BRASIL, 2010) prevê a amostragem simples dependendo da especificidade regional.

As subamostras foram coletadas nessas áreas utilizando trado mecânico de rosca, nos três horizontes. Como a profundidade do amostrador utilizado é limitada a 3,0 m, procurou-se coletar amostras das camadas subsuperficiais que correspondem aos horizontes A e B diagnóstico. A massa de solo coletada em cada ponto foi de aproximadamente 30 kg.

As amostras de solo foram armazenadas em sacos plásticos e identificadas para o transporte até o Laboratório de Química e Fertilidade do Solo da Universidade de Passo Fundo.

#### **4.3.4.2 Caracterização e classificação dos solos**

Após a coleta, as amostras de solos foram secadas e tamisadas (< 2 mm), obtendo-se a terra fina seca ao ar (TFSA), e armazenadas em sacos plásticos fechados.

A análise mineralógica das amostras de solo foi efetuada com difratometria de Raios X (DRX), em dois horizontes (Horizonte A e BC). Para essa análise, o solo foi moído em gral de ágata e peneirado em malha de abertura de 0,50 mm e depositado no porta-amostra, de forma a ficar sem orientação preferencial dos grãos (EMBRAPA, 2011). Foi utilizada a faixa de ângulos de 3 até 60°. A velocidade foi de 0,03° a 1 s por passo. O equipamento utilizado foi um D2 Phaser Bruker, radiação Cu e a operação e voltagem foram 30v e 15 mA, respectivamente. A identificação dos minerais foi feita com a utilização das fichas de dados do Mineralogy Database (MINDAT, 2017).

Após análise dos resultados e da descrição morfológica (Anexo II), os solos foram classificados segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2013) (Tabela 11).

### **4.3.5 Avaliações**

#### **4.3.5.1 Atributos físicos e químicos**

As análises de pH em H<sub>2</sub>O, do teor de carbono orgânico oxidável, de Ca, Mg, Na, K e Al trocáveis e da composição granulométrica foram efetuadas de acordo com os métodos descritos em Embrapa (2011) e em duplicatas.

Os teores de Ca<sup>2+</sup> e de Mg<sup>2+</sup> foram determinados por espectroscopia de absorção atômica, após extração com KCl 1,0 mol/L. O teor de Al<sup>3+</sup> trocável também foi extraído com esse extrator e após foi determinado com titulação (NaOH 0,025 mol/L). Os teores de Na<sup>+</sup> e de K<sup>+</sup> foram extraídos com solução de HCl 0,05 mol/L e determinados por fotometria de chama. Foram calculadas a capacidade de troca de cátions (CTC) a pH 7,0 e a saturação dos cátions de reação básica (V) nessa CTC.

#### **4.3.5.2 Óxidos de ferro, alumínio e manganês**

O teor de Fe na forma de óxidos pedogênicos (Fed) da TFSA foi extraído com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio a 80 °C, em três extrações sucessivas (MEHRA e JACKSON, 1960, modificado por INDA JUNIOR e KAMPF, 2003). O Fe referente aos óxidos de Fe de baixa cristalinidade (Feo) foi extraído com oxalato de amônio 0,2 mol/L a pH 3 no escuro (SCHWERTMANN, 1964). O Fe ligado à matéria orgânica (Fep) foi extraído com pirofosfato de sódio 0,1 mol/L a pH 10,0 (MCKEAGUE, 1967). Os teores de Fe solubilizados foram determinados por espectroscopia de absorção atômica. Os teores de Al (Ald, Alo e Alp) e Mn (Mnd, Mno e Mnp) foram co-extraídos com os teores de Fe.

#### **4.3.5.3 Composição química elementar**

A concentração total de alguns elementos químicos, das amostras secas e maceradas no gral de ágata, foi quantificada por espectrometria de energia

dispersiva de raios-x (EDS), em equipamento Bruker Ranger S2 (EDFRX). Após leitura, o teor de cada elemento foi convertido para teor do óxido equivalente.

#### 4.3.5.4 Indicadores pedológicos

A avaliação do grau de desenvolvimento pedológico dos horizontes foi efetuada com a interpretação dos valores de alguns índices, tradicionalmente, utilizados em estudos de intemperismo geológico e pedológico, que foram calculados utilizando os resultados das análises químicas, como consta a seguir:

<b>Índice</b>	<b>Referência</b>
$K_i = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	RUXTON (1968)
$K_r = \frac{\text{SiO}_2}{(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)}$	HARRASSOWITZ (1926)
$WI = \frac{(\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+})}{(\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K} + 2\text{Ca}^{2+})}$	MEUNIER (2013)
$WI = \frac{(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO})}{(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{Si}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)}$	X 100 EVANS; CAMERON (1979)

#### 4.4 Análises estatística e multivariada

Os resultados dos atributos físicos, químicos, os teores de óxidos de Fe, Al e Mn (extraídos por DCB, oxalato e pirofosfato) e suas razões e a composição elementar química foram submetidos ao teste de correlação de Pearson. Foram selecionadas as variáveis que apresentaram correlação significativa ( $p < 0,05$ ) e os coeficientes de correlação ( $r$ ) maiores que  $\pm 0,50$ , para serem utilizadas na análise multivariada. Essa análise foi realizada pelo método de Ward, utilizando a distância euclidiana. Esse procedimento foi efetuado com os resultados dos horizontes A e Bw avaliados no trabalho e que foram comentados individualmente. Para verificar a similaridade entre os solos, foi realizada a

análise de componentes principais (ACP), enquanto que a dissimilaridade foi avaliada com e a análise de agrupamento hierárquico (AAH).

## **4.5 Resultados e Discussão**

### **4.5.1 Caracterização dos solos**

#### **4.5.1.1 Atributos físicos e químicos**

Os resultados dos valores de  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  indicaram que os dois horizontes avaliados são ácidos, com pouca variação no perfil (Tabela 12). O teor de argila do horizonte A variou de 230 a 780 g/kg, do horizonte B de 350 a 890 g/kg e de 310 a 890 g/kg, no último horizonte. A composição granulométrica dos solos avaliados está relacionada ao material de origem. Os solos originados de arenito (amostras 5, 15 e 16, LVdt) têm elevado teor de areia ao longo do perfil, de 350 a 700 g/kg no horizonte A, de 237 a 600 g/kg no horizonte B e de 267 a 600 g/kg no horizonte mais profundo. Ao contrário, os solos originados de basalto são argilosos a muito argilosos (EMBRAPA, 2013), com teor de argila superior a 700 g/kg. Já os solos de basalto com influência do arenito (amostras 1 e 10, LVdh) têm teores intermediários de argila, variando de 230 a 670 g/kg ao longo do perfil (Tabela 12).

No horizonte A, os valores de alguns atributos químicos, como CTC e a soma e saturação dos cátions de reação básica foram maiores que os dos horizontes subjacentes, o que, possivelmente, se deve ao maior teor de matéria orgânica e, conseqüentemente, maior densidade de cargas negativas resultantes das substâncias húmicas e maior acidez potencial do horizonte superficial (Tabela 11), típicos dos Latossolos avaliados, em condições naturais. Os valores de saturação por bases diminuíram no perfil e variaram de 9,83 a 39,27%, no horizonte A, indicando que em alguns solos o complexo de troca de cátions do solo não está saturado por cátions de reação básica, como o K, Ca, Mg e Na. Isso era esperado devido à lixiviação dessas substâncias, o que caracteriza os

Latossolos distróficos. O decréscimo nos valores da saturação por bases está associado provavelmente ao decréscimo da matéria orgânica com a profundidade (DALMOLIN et al., 2006).

Os valores de carbono orgânico dos solos foram maiores no horizonte A (1,05 a 4,84%) e diminuíram com o aumento da profundidade (Tabela 12), sendo que os maiores teores foram das amostras 11-LBaf e 12-LVdfh, coletados em Vacaria.

#### **4.5.1.2 Composição mineralógica**

As cores das amostras avaliadas foram predominantemente avermelhadas, com exceção das amostras 3-LVdfh e 4-LBaf, coletadas em Vacaria, com coloração amarelada. Essa cor indica a presença de formas hidratadas de óxidos de ferro (goethita), a qual foi confirmada pela difração de Raio-X. Essa análise indicou, em todas as amostras avaliadas, a presença de caulinita (Ct), identificada pelos picos a 0,727, 0,356 e 0,257 nm. As amostras apresentaram também hematita (Hm), como identificado pelas séries de picos a 0,271, 0,252 e 0,184 nm, confirmando que as cores avermelhadas se devem a esse óxido. Além disso, a difração de Raio-X indicou a presença de Goethita (Gt) identificada a 0,170 nm. A presença de Gibbsita (Gb) foi identificada somente nas amostras coletadas em Vacaria, pelos picos a 0,483, 0,437 e 0,432 nm, concordando com o relatado por Bortoluzzi et al. (2015) em trabalho que analisou solos desse local. Esses resultados são típicos das classes (Latosolos e Nitossolos) e dos horizontes de solos avaliados no trabalho, cuja mineralogia é dominada por grandes quantidades de sesquióxidos de Fe e Al e argilo minerais do grupo da caulinita (PADUANI et al., 2009; CANER et al., 2014). Utilizando espectroscopia Mössbauer, Bortoluzzi et al. (2015) constataram ainda a presença de ferridrita em amostras de solos coletadas em Vacaria (Latosolo Bruno aluminoférrico), em concentrações maiores que a hematita. Segundo os autores,

a formação desse óxido tende a aumentar com o aumento do C orgânico e diminuir com o aumento da temperatura do ar.



Tabela 12 – Atributos morfológicos, físicos e químicos dos horizontes das amostras de solos estudados (continua)

Amostra	Horizonte	Camada (m)	Cor (úmida)	pH <sub>H2O</sub>	Argila	Silte	Areia	Corg	Ca <sup>2+</sup> .....cmol/kg.....	Mg <sup>2+</sup> .....cmol/kg.....	Al <sup>3+</sup>	Na <sup>+</sup> ..mg/kg....	K <sup>+</sup>	V %
1	A	0-0,20	5YR 3/3	4,54	353	120	530	21,0	0,9	3,4	4,6	3,0	61,0	16,5
	Bw	1,0-1,5	2,5YR 3/6	4,56	570	73	357	8,0	0,2	0,2	6,1	3,0	13,0	7,3
2	A	0-0,20	2,5YR 3/4	4,72	570	110	290	17,0	1,1	1,5	2,6	3,0	56,0	12,7
	Bw	1,5-2,0	2,5YR 3/6	4,92	727	50	223	4,0	0,3	0,7	2,6	3,0	12,3	6,3
3	A	0-0,20	10YR 3/4	4,77	680	180	140	27,0	1,1	1,2	4,0	3,0	90,0	14,5
	Bw	1,0-1,5	5YR 4/8	5,10	713	160	127	6,0	0,5	0,9	2,2	2,3	13,0	4,4
4	A	0-0,20	2,5YR 3/4	4,78	740	150	90	30,0	1,2	1,0	3,9	3,0	80,0	11,4
	Bw	1,0-1,5	2,5YR 3/7	5,02	867	93	40	8,0	0,5	1,0	3,5	2,0	13,0	3,4
5	A	0-0,20	5YR 3/3	4,51	337	40	610	11,0	0,8	0,2	2,6	2,0	23,0	10,4
	Bw	1,5-2,0	2,5YR 3/4	4,53	410	53	537	5,0	0,4	0,1	2,7	2,0	10,7	7,6
6	A	0-0,20	2,5YR 3/4	4,74	530	100	380	15,0	0,5	0,3	3,9	2,0	147,0	13,3
	Bw	1,0-1,5	2,5YR 3/6	4,80	633	73	293	8,0	0,3	0,2	3,3	2,0	22,0	6,4
7	A	0-0,20	2,5YR 3/5	4,96	597	230	160	21,0	2,6	0,9	1,4	2,5	61,0	37,7
	B2	0,9-1,2	2,5YR 3/6	5,02	750	137	113	7,0	1,7	0,4	2,1	1,7	26,2	26,0
8	A	0-0,20	2,5YR 3/5	4,79	637	230	140	23,0	2,4	0,7	1,5	2,5	74,0	31,8
	B2	0,9-1,2	2,5YR 3/6	4,95	793	117	90	9,0	1,5	0,3	2,8	5,2	15,3	23,1
9	A	0-0,20	2,5YR 3/5	4,84	690	160	150	28,0	3,3	1,1	1,4	4,0	49,0	39,3
	B2	0,9-1,2	2,5YR 3/6	5,06	877	77	47	10,0	1,6	0,4	2,8	5,5	25,3	19,4
10	A	0-0,33	2,5YR 3/2	4,54	550	80	370	27,0	1,0	0,4	4,7	25,5	27,0	12,9
	Bw	1,02-1,45	2,5YR 2/6	4,88	620	80	300	10,0	0,2	0,1	5,3	27,0	8,0	7,7
11	A	0-0,30	7,5YR 3/2	4,56	770	170	60	48,8	0,9	1,1	4,0	29,5	8,0	23,5
	Bw	1,17-1,60	5YR 3/6	5,10	840	120	40	17,0	0,0	0,0	2,2	27,5	7,0	5,5

Tabela 12 – Atributos morfológicos, físicos e químicos dos horizontes das amostras de solos estudados (conclusão)

Amostra	Horizonte	Camada (m)	Cor	pH <sub>H2O</sub>	Argila .....g/kg.....	Silte	Areia	Corg	Ca <sup>2+</sup> .....cmol/kg.....	Mg <sup>2+</sup> .....cmol/kg.....	Al <sup>3+</sup> .....mg/kg.....	Na <sup>+</sup> .....mg/kg.....	K <sup>+</sup> .....mg/kg.....	V %
12	A	0 - 0,27	2,5YR 3/3	4,60	690	190	120	42,0	1,1	1,3	0,9	30,0	58,5	22,9
	Bw	1,07 - 1,60	5YR 4/4	4,89	770	140	90	19,0	0,6	0,5	3,0	20,0	15,0	3,7
13	A	0 - 0,20	2,5YR 2,5/4	4,50	740	210	50	28,0	1,2	1,3	1,8	35,0	69,5	27,2
	Bw	1,02 - 1,50	10R 3/4	4,59	840	140	20	6,0	0,9	0,2	3,7	15,0	38,0	10,1
14	A	0 - 0,23	2,5YR 3/4	4,76	780	140	80	11,0	1,4	0,5	2,1	18,5	34,0	9,8
	Bw	0,91 - 1,47	2,5YR 3/4	5,02	890	70	40	7,0	0,7	0,2	3,0	7,5	9,5	5,6
15	A	0 - 0,35	5YR 3/3	4,72	230	70	700	14,0	0,5	0,3	1,4	9,5	13,5	7,5
	Bw	1,27 - 2,0	2,5YR 3/6	4,80	310	90	600	7,0	0,2	0,1	3,3	1,0	7,5	4,9
16	A	0 - 0,35	5YR 3/3	5,02	203	100	733	16,0	0,8	1,0	0,9	9,5	12,0	33,0
	Bw	1,27 - 2,0	5YR 4/6	4,67	360	50	590	6,0	0,2	0,1	2,2	1,5	7,0	6,0

#### 4.5.1.3 Óxidos de ferro, óxidos de alumínio e manganês co-extraídos

Em todos os solos e horizontes, os valores de Fe extraídos com DCB ( $Fe_d$ ) foram maiores do que os extraídos com oxalato ( $Fe_o$ ) e pirofosfato ( $Fe_p$ ), indicando que a maior fração desse elemento está presente em formas mais cristalinas (Tabela 13) (CAMARGO et al., 2015). Em relação ao alumínio (Al) extraído por DCB ( $Al_d$ ), os teores foram inferiores ao  $Fe_d$ , mas superiores ao  $Al_o$  e  $Al_p$ . Segundo Bera et al. (2015), os teores de Fe e Al extraídos pelos diferentes reagentes seguem a seguinte ordem decrescente  $Fe_d > Fe_o > Fe_p$  e  $Al_d > Al_o > Al_p$ , o que foi evidenciado nesse estudo. Segundo Hanke et al. (2015), o teor de óxidos de Fe pedogênicos ( $Fe_d$ ) apresentou tendência semelhante ao observado para o teor de argila, ocorrendo aumento com o avanço do estágio de intemperismo. E a posição de relevo mais suave onde ocorrem os Latossolos permite maior desenvolvimento do perfil, intemperismo químico dos minerais primários máficos e neoformação dos óxidos de Fe.

Nos três horizontes, os teores de  $Fe_d$  e  $Al_d$  das amostras 3 e 12, coletadas em Vacaria e classificadas como Latossolo Vermelho distroférico húmico (LVdfh), foram maiores que o teor médio das amostras avaliadas (Tabela 14). Dessa forma, essas amostras podem ser consideradas com maior desenvolvimento, já que os óxidos de ferro extraídos por DCB quantificam o Fe constituinte dos óxidos pedogênicos cristalinos, embora podem ser um pouco superestimados com a inclusão de formas de baixa cristalinidade. Assim, o  $Fe_d$  é considerado um pedoindicador ambiental e testemunho da evolução dos solos (WILSON et al., 2017). Dalmolin et al. (2006), estudando Latossolos do RS, também observaram teores de  $Fe_d$  mais elevados em Vacaria do que em Passo Fundo e Cruz Alta. Embora as amostras 4 e 11 também foram coletadas em Vacaria, elas foram classificadas como Latossolo Bruno aluminoférico (LBaf), tendo maiores teores de matéria orgânica. Esse constituinte pode interagir com os óxidos de Al e Fe através dos grupos carboxila, por meio de mecanismos de

troca de ligantes e de interação eletrostática e aos grupos C-O-Alquil, que representam as estruturas mais lábeis do tipo carboidrato (HANKE et al., 2015).

O teor de  $Fe_d$  da amostra 6, coletada em Cruz Alta e classificada como Latossolo Vermelho distroférico típico (LVdft), também foi maior que a média das amostras dos horizontes A e B. Para as demais amostras, o teor de  $Fe_d$  foi menor que a média. Em relação ao  $Al_d$ , as amostras 1-LVdh, Latossolo Vermelho distrófico húmico, 4-LBaft e 11-LBaft, Latossolos Bruno aluminoférico típico, e 12-LVdfh, Latossolo Vermelho distroférico húmico e 15-LVdt, Latossolo Vermelho distrófico típico, tiveram o maior teor, nos três horizontes. Para as demais amostras o teor foi menor que a média (Tabela 14).

O oxalato de amônio extrai os compostos de Fe, Al e Mn com maior solubilidade, em relação ao ditionito e, portanto, com menor grau de cristalinidade. Nos três (3) horizontes, os maiores teores de  $Fe_o$  foram verificados nas amostras 2-LVdft, Latossolo Vermelho distroférico típico, 9-NVdft, Nitossolo Vermelho distroférico típico, e 13-LVafh, cujo valor foi maior que a média das amostras (Tabela 14). Observou-se também que os teores de  $Fe_o$  diminuíram com o aumento da profundidade e apresentaram maior amplitude de valores dentro do perfil. Quanto ao  $Al_o$ , as amostras 1 e 10-LVdh apresentaram os maiores teores e isso nos três horizontes.

Segundo Hanke et al. (2015), o maior teor de  $Fe_o$  em superfície pode ser atribuído ao processo contínuo de dissolução-precipitação pela matéria orgânica do solo. A expressiva densidade de hidroxilas monocoordenadas na hematita e goethita, permite maior interação dos grupos orgânicos com o mineral e formação de complexos de esfera interna. Esses complexos são responsáveis pela fragilização das ligações metal-oxigênio da estrutura cristalina, o que ocasiona a dissolução do mineral. O maior grau de empacotamento da estrutura da Hm (compartilhamento de faces e arestas entre octaedros) em relação ao da Gt pode também determinar menor estabilidade, por causa das tensões existentes entre os cátions metálicos que coordenam as estruturas. Essa característica pode causar

maior susceptibilidade ao mecanismo de dissolução-precipitação pela matéria orgânica do solo da hematita do que pela goethita. O produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ) da Gt é aproximadamente  $10^{-42}$ , muito inferior ao  $K_{ps}$  da ferridrita ( $10^{-37}$ ), que é a precursora da Hm. Esses valores indicam maior facilidade de formação da Gt em ambientes pedológicos.

Os teores de  $Fe_p$  e  $Al_p$  diminuíram com a profundidade, devido à diminuição do teor de matéria orgânica. Na amostra 15-LVdt, os teores de  $Fe_p$  foram maiores que a média e isso foi observado nos três horizontes, enquanto que os teores de  $Al_p$  foram maiores que a média, nos horizontes A e B, nas amostras 5-LVdt, 7 e 8-NVdft. A amostra 10-LVdh teve o teor de  $Al_p$  maior que a média, no horizonte Bw.

Os óxidos de Mn, geralmente, ocorrem em pequena proporção nos solos e devido à baixa cristalinidade e concentração a sua caracterização constitui um desafio (CARVALHO FILHO et al., 2011). Nesse trabalho, os maiores teores de Mn obtidos com oxalato de amônio ( $Mn_o$ ) foram os das amostras 5 e 15-LVdt, que foram maiores que a média, nos três horizontes. Os teores de  $Mn_d$  foram menores que os valores de  $Mn_o$  nas amostras 3-LVdfh, 6-LVdft, 7, 8 e 9-NVdft, e também foram maiores que a média nos três horizontes. O teor de Mn extraído com pirofosfato de sódio ( $Mn_p$ ) diminuiu com a profundidade e, foram maiores que a média, nos três horizontes nas amostras 12-LVdfh, 13-LVafh, 15 e 16-LVdt.

Segundo Kämpf et al. (2009), o pequeno tamanho das partículas de óxidos de Mn em solos e a baixa cristalinidade dos óxidos desse elemento estão, provavelmente, relacionados com as mudanças sazonais de umidade e com a interferência de componentes orgânicos e inorgânicos na solução do solo. Na maioria dos solos, os óxidos de Mn ocorrem como partículas finamente dispersas ou preenchendo poros, formando concreções e nódulos. Sua presença e teor são mais prováveis em ambientes de solo onde há alternância de processos de oxidação e redução, os quais afetam a mobilidade e a precipitação do Mn.

Observou-se nas amostras 7, 8 e 9-NVdft, maior teor de  $Mn_d$  nos três horizontes, o que condiz com a presença de concreções ferruginosas e manganosas, características dos Nitossolos do Planalto do RS (BRASIL, 1973).

Tabela 13 – Teores de ferro (Fe), alumínio (Al), manganês (Mn) e ferro total (Fet), obtidos por dissoluções seletivas com ditonito de sódio (d), oxalato de amônio (o) e pirofosfato de sódio (p) em amostras de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul (continua)

Amostra	Horizonte	Fe <sub>d</sub>	Fe <sub>o</sub>	Fe <sub>p</sub>	Fet	Al <sub>d</sub>	Al <sub>o</sub>	Al <sub>p</sub>	Mn <sub>d</sub>	Mn <sub>o</sub>	Mn <sub>p</sub>
g/kg argila*											
1	A	63,35	5,96	4,62	104,42	20,12	5,35	11,86	0,039	2,81	0,31
	Bw	70,66	1,86	0,09	120,23	15,60	3,67	3,75	0,044	1,57	0,09
2	A	54,53	4,08	2,03	125,12	8,64	3,22	6,29	0,039	2,01	0,19
	Bw	53,33	3,30	0,00	175,55	6,49	2,34	0,28	0,063	1,81	0,07
3	A	198,24	3,30	3,62	176,67	18,06	4,09	3,75	0,435	4,21	0,49
	Bw	203,45	3,32	1,52	180,45	17,57	3,50	0,40	0,225	1,97	0,10
	BC	192,91	5,16	0,37	197,44	17,60	4,42	1,21	0,591	1,83	0,09
4	A	81,44	2,34	5,68	151,77	15,29	3,27	7,67	0,057	1,52	0,19
	Bw	82,54	2,27	0,75	178,98	13,23	2,68	1,15	0,027	1,29	0,07
5	A	86,00	2,36	3,64	68,68	3,95	3,59	6,17	0,186	3,87	0,22
	Bw	51,93	1,57	0,75	89,03	4,46	2,89	1,96	0,159	3,07	0,15
6	A	118,94	2,47	4,85	195,41	7,10	3,64	4,91	0,468	3,40	0,22
	Bw	102,32	1,96	0,56	181,84	6,79	3,05	1,82	0,319	1,92	0,11
7	A	116,89	3,83	3,22	158,48	4,52	2,09	7,67	1,418	3,02	0,41
	B2	89,74	2,99	0,66	163,52	2,90	1,99	1,30	0,411	1,79	0,12
8	A	75,89	2,54	2,42	150,30	3,02	1,94	10,71	0,763	2,81	0,33
	B2	75,16	2,60	0,81	178,14	2,79	2,00	3,20	0,279	1,38	0,11
9	A	85,60	4,17	2,52	146,31	4,70	2,55	8,87	1,240	3,45	0,38
	B2	70,78	3,00	0,51	188,00	3,97	2,48	0,33	0,365	1,67	0,12
10	A	73,53	4,02	4,29	97,92	6,15	3,81	3,82	0,042	2,29	0,18
	Bw	79,93	1,68	4,86	117,57	8,57	3,66	2,82	0,028	1,97	0,13

\* g / teor de argila

Tabela 13 – Teores de ferro (Fe), alumínio (Al), manganês (Mn) e ferro total (Fet), obtidos por dissoluções seletivas com ditonito de sódio (d), oxalato de amônio (o) e pirofosfato de sódio (p) em amostras de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul (conclusão)

Amostra	Horizonte	Fe <sub>d</sub>	Fe <sub>o</sub>	Fe <sub>p</sub>	Fet	Al <sub>d</sub>	Al <sub>o</sub>	Al <sub>p</sub>	Mn <sub>d</sub>	Mn <sub>o</sub>	Mn <sub>p</sub>
.....g/kg argila.....											
11	A	82,38	1,58	7,14	279,41	13,62	3,45	8,44	0,053	1,94	0,25
	Bw	81,18	1,70	0,27	247,24	11,25	2,90	0,30	0,023	1,42	0,09
12	A	367,74	2,99	2,75	273,82	11,10	3,92	4,49	0,587	2,58	1,39
	Bw	346,01	2,84	2,06	233,67	10,66	3,14	0,32	0,504	1,55	0,27
13	A	79,29	3,71	4,14	270,60	7,74	3,89	4,86	0,277	3,71	0,97
	Bw	76,79	2,69	0,29	236,54	11,25	3,28	0,42	0,104	1,63	0,14
14	A	41,92	3,20	2,25	222,76	6,01	2,41	2,82	0,108	2,55	0,59
	Bw	44,38	2,15	0,11	218,07	5,19	2,52	0,00	0,059	1,60	0,18
15	A	120,67	9,92	9,31	51,41	9,60	3,39	4,57	0,057	5,74	0,47
	Bw	99,76	1,88	1,52	82,81	9,35	2,60	0,60	0,032	3,99	0,28
16	A	95,87	1,10	3,80	195,41	3,89	1,95	0,27	0,067	2,75	0,43
	Bw	82,60	1,89	1,13	79,73	7,28	2,64	0,00	0,029	3,44	0,25



Tabela 14 - Teores médios ferro (Fe), alumínio (Al), manganês (Mn) e ferro total (Fet), obtidos por dissoluções seletivas com ditionito de sódio (d), oxalato de amônio (o) e pirofosfato de sódio (p) em amostras de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul

Horizonte	Fed	Feo	Fep	Fet	Ald	Alo	Alp	Mnd	Mno	Mnp
	.....g/kg argila.....									
A	108,9	3,6	4,1	166,8	9,0	3,2	6,1	0,4	3,0	0,4
Bw	106,2	2,9	0,8	167,0	9,4	2,9	0,7	0,2	2,2	0,1

Em relação ao Fe cristalino, estimado pela diferença entre o  $Fe_d$  e  $Fe_o$  observou-se que os maiores valores foram os das amostras 3 e 12-LVdfh (Tabela 15), resultado do maior teor de  $Fe_d$  dessas amostras. Essa diferença está associada a formas com cristalinidade definida, evidenciando maior grau de intemperismo (WILSON et al., 2017). Além disso, o grau de intemperismo, expresso pela relação  $Fe_d/Fe_t$  foi maior para os solos 3 e 12-LVdfh, e também para o solo 15-LVdt. Segundo Wilson et al. (2017), os teores de Fet e Fed aumentam com o aumento no teor de Fe da rocha de origem. E Bortoluzzi et al. (2015) salientam que estudos de gradiente ambiental podem fornecer muitas ferramentas para entender o intemperismo do solo e, de acordo com a posição do solo na paisagem (altitude, topografia e o material de origem) e o intemperismo, muitas espécies minerais podem coexistir em diferentes proporções promovendo propriedades específicas do solo.

As amostras 1-LVdh e 3-LVdfh apresentaram os maiores valores de Al cristalino ( $Al_d-Al_o$ ), em todo o perfil. Já a amostra 8- NVdft apresentou os menores valores em todo o perfil (Tabela 17).

Os teores de Fe mal cristalizado foram maiores na amostra 2-LVdft, nos dois primeiros horizontes, e na amostra 3-LVdfh no horizonte mais profundo (Tabela 15). Essa variável aumentou com a maior profundidade, sugerindo deslocamento em direção às fases inorgânicas pedológicas, comparativamente às fases ligadas organicamente (JERSAK, McCOLL e HETZEL, 1992).

A razão  $Fe_o/Fe_d$  das amostras variou na faixa de 0,01 a 0,09 (Tabela 14), evidenciando a predominância de Fe cristalino, típico de Latossolos do Sul e Sudeste do Brasil (KÄMPF et al., 1988). As amostras 3-LVdfh e 12-LBaft apresentaram os menores valores, em todos os horizontes, confirmando o maior grau de desenvolvimento, indicado pelos resultados das análises de  $Fe_d$ ,  $Al_d$ ,  $Mn_d$ ,  $Fe_o$ ,  $Al_o$ ,  $Mn_o$  e suas relações (Tabelas 14 e 15).

A co-migração de argila com Fe e Al em perfis de solos pode ser evidenciada analisando a razão argila/ $Fe_d$  e argila/ $Al_d$ . Na maioria das amostras, o valor dessas relações aumentou com a profundidade (Tabela 15). Isso ocorre em perfis em que a formação do horizonte foi bem expressa (BERA et al., 2005). Em alguns solos (amostras 2, 5, 8, 9, 11, 13 e 15) as razões arg/ $Fe_d$  foram maiores no horizonte B principal, diminuindo no horizonte mais profundo, o que sugere, migração preferencial de argila sobre os óxidos de Fe e Al, que foram parcialmente independentes do movimento da argila.

Tabela 15 – Relações entre os teores de ferro (Fe), alumínio (Al) e manganês (Mn), obtidos por dissoluções seletivas com ditionito de sódio (d), oxalato de amônio (o) e pirofosfato de sódio (p) em amostras de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul (continua)

Amostra	Horizonte	Amorfo (g/kg arg)		Cristalino (g/kg arg)		Fe <sub>d</sub> /Fe <sub>t</sub>	Fe <sub>o</sub> /Fe <sub>d</sub>	Al <sub>o</sub> /Al <sub>d</sub>	Co-migração	
		Fe <sub>o</sub> - Fe <sub>p</sub>	Fe <sub>d</sub> - Fe <sub>o</sub>	Fe <sub>d</sub> /Fe <sub>t</sub>	Fe <sub>o</sub> /Fe <sub>d</sub>				Arg/Fe <sub>d</sub>	Arg/Al <sub>d</sub>
1	A	1,34	57,39	0,61	0,09	0,27	5,55	17,47		
	Bw	1,77	68,80	0,59	0,03	0,24	7,57	34,29		
2	A	2,05	50,45	0,44	0,07	0,37	10,91	68,88		
	Bw	3,30	50,03	0,30	0,06	0,36	14,06	115,65		
3	A	0,00	194,93	1,12	0,02	0,23	3,43	37,65		
	Bw	1,80	200,13	1,13	0,02	0,20	3,74	43,27		
4	A	0,00	79,10	0,54	0,03	0,21	9,09	48,40		
	Bw	1,52	80,27	0,46	0,03	0,20	10,36	64,61		
5	A	0,00	83,64	1,25	0,03	0,91	4,13	89,84		
	Bw	0,83	50,36	0,58	0,03	0,65	8,18	95,20		
6	A	0,00	116,47	0,61	0,02	0,51	4,33	72,53		
	Bw	1,40	100,36	0,56	0,02	0,45	6,35	95,69		
7	A	0,61	113,06	0,74	0,03	0,46	4,96	128,31		
	B2	2,33	86,76	0,55	0,03	0,69	8,47	261,63		
8	A	0,12	73,35	0,50	0,03	0,64	8,43	212,03		
	B2	1,79	72,56	0,42	0,03	0,72	10,84	291,75		

Tabela 15 – Relações entre os teores de ferro (Fe), alumínio (Al) e manganês (Mn), obtidos por dissoluções seletivas com ditonito de sódio (d), oxalato de amônio (o) e pirofosfato de sódio (p) em amostras de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul (conclusão)

Amostra	Horizonte	Amorfo (g/kg)		Cristalino (g/kg arg)		Fe <sub>o</sub> /Fe <sub>d</sub>	Al <sub>o</sub> /Al <sub>d</sub>	Co-migração argila	
		Fe <sub>o</sub> -Fe <sub>p</sub>	Fe <sub>d</sub> -Fe <sub>o</sub>	Fe <sub>d</sub> /Fe <sub>t</sub>	Fe <sub>o</sub> /Fe <sub>e</sub>			Arg./Fe <sub>d</sub>	Arg./Al <sub>d</sub>
9	A	1,66	81,43	0,59	0,05	0,54	7,71	140,31	
	B2	2,50	67,77	0,38	0,04	0,62	12,39	220,59	
10	A	0,00	69,51	0,75	0,05	0,62	7,48	89,48	
	Bw	0,00	78,25	0,68	0,02	0,43	7,76	72,36	
11	A	0,00	80,81	0,29	0,02	0,25	9,35	56,54	
	Bw	1,43	79,48	0,33	0,02	0,26	10,35	74,65	
12	A	0,24	364,75	1,34	0,01	0,35	1,88	62,17	
	Bw	0,77	343,18	1,48	0,01	0,29	2,23	72,22	
13	A	0,00	75,59	0,29	0,05	0,50	12,61	95,63	
	Bw	2,40	74,10	0,32	0,03	0,29	13,02	74,65	
14	A	0,96	38,72	0,19	0,08	0,40	23,85	129,68	
	Bw	2,04	42,23	0,20	0,05	0,49	22,53	171,36	
15	A	0,61	110,75	2,35	0,08	0,35	8,29	23,96	
	Bw	0,36	97,88	1,20	0,02	0,28	10,02	33,16	
16	A	0,00	94,77	0,49	0,01	0,50	10,43	141,44	
	Bw	0,76	80,71	1,04	0,02	0,36	12,11	49,43	

#### 4.5.1.4 Composição química elementar

A análise da composição química elementar dos solos indicou que o teor de  $\text{SiO}_2$  variou entre 32 e 69%, compreendendo expressiva parte do total da matéria mineral (Tabela 16). Os valores de  $\text{SiO}_2$  das amostras 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 15 diminuíram com a profundidade, contudo, ocorreu aumento no horizonte diagnóstico subsuperficial das amostras 3, 11, 12, 13, 14 e 16 e diminuição no horizonte mais profundo. As amostras coletadas em Cruz Alta (5 e 15) apresentaram os maiores teores de  $\text{SiO}_2$  e em todos os horizontes, concordando com os maiores teores de areia (Tabela 15). Assim, os teores totais de  $\text{SiO}_2$ , quantificados com a Fluorescência de Raios X, presentes nessa fração textural, devem estar a maior parte em minerais como o quartzo (WILSON, 2017). À medida que o grau de intemperismo e a lixiviação aumentam, a concentração de  $\text{SiO}_2$  diminui no solo. As amostras 3 e 11 (coletadas em Vacaria) apresentaram os menores teores desse elemento no horizonte A, a amostra 12 (coletada em Vacaria) no horizonte B e, a amostra 3 no horizonte BC.

Já o teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  variou de 16 a 34%. Em algumas amostras (1, 5, 7, 10, 12, 13, 14 e 15), o teor desse elemento aumentou com a profundidade, enquanto que para outras (2, 4, 6, 11) aumentou no horizonte diagnóstico subsuperficial e diminuiu no horizonte mais profundo (Tabela 16), acompanhando o aumento do teor de argila. As amostras 3 e 4 (coletadas em Vacaria) apresentaram os maiores teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em todos os horizontes, que diminuíram com a profundidade.

O teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  variou entre 10 e 39%, ocorrendo aumento com a profundidade dos horizontes nas amostras 3, 4, 7, 15. Nas amostras 1, 2, 5, 8, 9 o teor aumentou no horizonte diagnóstico subsuperficial e, nas amostras 11, 12, 13, 14 e 16 o teor diminuiu no horizonte intermediário e aumentou

no horizonte mais profundo (Tabela 16). As amostras 11 e 12 (coletadas em Vacaria) apresentaram os maiores teores no perfil.

A variabilidade do teor de Fe em amostras de solos originados de diferentes materiais de origem (Tabela 16). As rochas máficas, como é o caso do basalto, por serem ricas nesse elemento, originam solos com maior teor (WILSON et al., 2017), como verificado nas amostras 3, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13 e 14. Em oposição, solos originados (amostras 5, 15 e 16) ou formados sob a influência de arenito (amostras 1 e 10) apresentam teores de Fe mais baixos, pois essa rocha tem menor teor desse elemento.

Os teores de  $K_2O$  foram maiores que os de  $CaO$  e de  $MgO$  em todos os solos e aumentaram com a profundidade. O teor de  $CaO$  foi maior no horizonte superficial, diminuindo com a profundidade (Tabela 16).

Tabela 16 – Teor de elementos químicos, expressos como óxidos, obtidos com a análise em amostras de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul por Fluorescência de Raio-X (continua)

Amostra	Horizonte	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	CaO	BaO	MnO
1	A	61,26	16,75	14,93	3,11	0,0	0,66	0,55	0,00	0,14
	Bw	53,33	22,66	17,19	2,98	0,0	0,86	0,33	0,00	0,08
2	A	50,28	26,24	17,89	2,78	1,2	0,45	0,17	0,08	0,14
	Bw	41,39	27	25,1	3,33	0,0	0,63	0,25	0,00	0,11
3	A	32,89	32,76	25,26	3,5	1,2	0,35	0,34	0,00	0,16
	Bw	37,27	30,4	25,8	3,16	0,0	0,39	0,18	0,06	0,13
4	A	36,98	33,38	21,7	4,49	0,0	0,59	0,2	0,07	0,27
	Bw	35,45	32,24	25,59	3,71	0,0	0,49	0,14	0,08	0,17
5	A	63,96	20,73	9,82	2,17	0,0	0,60	0,29	0,00	0,06
	Bw	57,53	23,89	12,73	2,42	0,0	0,71	0,25	0,07	0,07
6	A	41,57	21,7	27,94	5,32	0,0	0,55	0,18	0,00	0,4
	Bw	40,08	26,86	26,0	1,2	0,0	0,39	0,15	0,08	0,45
7	A	45,26	23,43	22,66	6,08	0,9	0,59	0,2	0,07	0,27
	B2	43,96	25,21	23,38	5,29	0,9	0,36	0,14	0,08	0,17

Tabela 16 – Teor de elementos químicos, expressos como óxidos, obtidos com a análise em amostras de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul por Fluorescência de Raio-X (conclusão)

Amostra	Horizonte	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	CaO	BaO	MnO	
		.....%									
8	A	42,61	26,98	21,49	6,4	0,9	0,39	0,22	0,00	0,28	
	B2	41,1	26,16	25,47	4,99	1,0	0,34	0,13	0,06	0,18	
9	A	39,83	31,76	20,92	4,43	1,1	0,47	0,3	0,00	0,38	
	B2	37,95	29,87	26,88	2,82	1,0	0,41	0,11	0,05	0,22	
10	A	56,29	24,25	14,0	2,62	1,1	0,54	0,23	0,05	0,1	
	Bw	51,28	26,92	16,81	2,56	1,0	0,60	0,0	0,07	0,12	
11	A	32,49	19,52	39,95	4,75	0,9	0,37	0,3	0,10	0,65	
	Bw	34,03	24,28	35,35	3,59	1,1	0,43	0,0	0,07	0,37	
12	A	33,08	19,56	39,15	4,88	1,0	0,38	0,3	0,08	0,55	
	Bw	35,15	24,98	33,41	3,52	1,2	0,46	0,09	0,06	0,35	
13	A	33,17	20,3	38,69	4,58	1,1	0,38	0,29	0,06	0,49	
	Bw	34,5	25,6	33,82	3,48	1,1	0,40	0,0	0,00	0,24	
14	A	36,58	24,79	31,85	4,24	0,9	0,38	0,12	0,06	0,31	
	Bw	36,14	26,89	31,18	3,58	0,9	0,37	0,0	0,05	0,25	
15	A	68,96	19,47	7,35	2,0	0,8	0,50	0,14	0,06	0,08	
	Bw	60,31	23,04	11,84	2,66	0,9	0,63	0,00	0,00	0,08	
16	A	54,84	23,34	15,7	3,09	1,1	0,68	0,27	0,00	0,15	
	Bw	60,7	23,22	11,4	2,66	0,6	0,64	0,00	0,00	0,08	



#### 4.5.1.5 Índices pedológicos

Os solos das amostras 3-LVdfh (coletado em Vacaria) e 6-LVdft (coletado em Cruz Alta) foram os mais intemperizados, segundo o índice proposto por Meunier et al. (2013) e Evans e Cameron (1979), em todos os horizontes analisados (Tabela 17). Isso também foi observado com os resultados dos índices Ki e Kr, mas no solo da amostra 3. De acordo com os valores desses dois últimos índices, entre os mais intemperizados ainda consta o solo da amostra 4-LBaft. Somente o índice Kr indicou que os solos das amostras 11-LBaft e 12-LVdfh, coletadas em Vacaria; e da amostra 13-LVafh, coletada em Erechim; e 14-LVdft, coletada em Augusto Pestana; também tem maior pedogênese, nos 3 horizontes analisados (Tabela 17). As amostras 3 e 12 tiveram o maior teor de Fe cristalino (Tabela 15), o que também evidenciou maior pedogênese.

Verificou-se que as amostras dos solos 3 e 12 (LVdfh), 4 e 11 (LBaft), todas coletadas em Vacaria, e as amostras dos solos 13 (LVafh, coletada em Erechim) e a do solo 14 (LVdft, coletado em Augusto Pestana) são típicas de solos oxídicos, com índice Kr < 0,75 dos 3 horizontes, indicando solos com maior desenvolvimento pedológico (Tabela 17).

Segundo Moncada (2015), o índice Kr é mais apropriado para solos maduros, com alto teor de argila. Esse índice, assim como o Ki, que consideram a quantidade de sílica total, se usados para avaliar o desenvolvimento da pedogênese de solos derivados de rochas de caráter ácido, podem dar resultados questionáveis. Com a evolução da pedogênese, a sílica pode concentrar também na forma de quartzo, causando um acréscimo nos valores desses índices, embora esse mineral não é típico de solos desenvolvidos. Esse aspecto é mais importante com o uso do índice Ki, pois relaciona a perda de sílica somente com o Al, considerando que esse elemento permanece constante com pedogênese, enquanto que os outros índices relacionam a sílica com outros elementos, além do Al,

como o Fe (índice Kr) ou esse metal e o K, Na, Ca, Mg (Evans e Cameron, 1979).

Então, o uso de índices, como as relações Ki e Kr, que utilizam o teor de Si como óxido de elemento imóvel, é questionável, pois não representa a realidade em solos derivados do arenito, com maior teor de quartzo, como as amostras 5, 15 e 16, coletadas em Cruz Alta (Tabela 17). Também esses índices utilizam o teor de  $Al_2O_3$  como componente imóvel, porém, em solos com maior teor de matéria orgânica o  $Al_2O_3$  é mobilizado, como no caso das amostras 3 e 4, que tiveram maior teor de  $Al_2O_3$ , e maior teor de C orgânico (Tabelas 12 e 16).

Tabela 17 – Índices de desenvolvimento da pedogênese de amostras de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul

Amostra	Horizonte	Ki <sup>1</sup>	Kr <sup>2</sup>	Ind. Intemp. <sup>3</sup>	Índ. Intemp. <sup>4</sup>
1	A	3,66	1,93	0,94	1,49
	Bw	2,35	1,34	0,96	1,49
2	A	1,92	1,14	0,94	2,54
	Bw	1,53	0,79	0,97	1,10
3	A	1,00	0,57	0,97	1,09
	Bw	1,23	0,66	0,99	0,52
4	A	1,11	0,67	0,95	2,50
	Bw	1,10	0,61	0,98	0,67
5	A	3,09	2,09	0,96	1,09
	Bw	2,41	1,57	0,96	1,19
6	A	1,93	0,98	0,97	1,15
	Bw	1,49	0,76	0,99	0,52
7	A	1,93	0,98	0,95	2,40
	B2	1,74	0,90	0,96	2,01
8	A	1,58	0,88	0,95	2,15
	B2	1,57	0,80	0,96	2,11
9	A	1,25	0,76	0,95	2,58
	B2	1,27	0,67	0,96	2,13
10	A	2,32	1,47	0,93	2,56
	Bw	1,90	1,17	0,95	2,24
11	A	1,66	0,55	0,95	2,26
	Bw	1,40	0,57	0,96	2,24
12	A	1,69	0,56	0,95	2,43
	Bw	1,41	0,60	0,95	2,52
13	A	1,63	0,56	0,95	2,55
	Bw	1,35	0,58	0,96	2,19
14	A	1,48	0,65	0,96	2,01
	Bw	1,34	0,62	0,97	1,84
15	A	3,54	2,57	0,93	1,97
	Bw	2,62	1,73	0,95	2,13
16	A	2,35	1,40	0,93	2,81
	Bw	2,61	1,75	0,96	1,71

<sup>1</sup>RUXTON (1968)

<sup>2</sup>HARRASSOWITZ (1926)

<sup>3</sup>MEUNIER (2013)  $WI = (Fe^{3+} + Al^{3+}) / (Fe^{3+} + Al^{3+} + Mn^{2+} + Mg^{2+} + Fe^{2+} + Na^+ + K^+ + 2Ca^{2+})$

<sup>4</sup>EVANS; CAMERON (1979)  $WI = \frac{(K_2O + Na_2O + CaO + MgO)}{(CaO + MgO + K_2O + Na_2O + Si_2O_3 + Al_2O_3 + Fe_2O_3)} \times 100$

Para melhor visualização dos resultados dos índices, a Tabela 18 mostra os solos com menor, médio e maior pedogênese.

Tabela 18 – Pedogênese de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul, de acordo com o índice ou a razão  $Fe_d/Fe_t$ , de seus horizontes

Índice	Pedogênese		
	Menor	Intermediária	Maior
	Horizonte A		
Ki	1, 5, 15, 16	2, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14	3, 4
Kr	1, 5, 15, 16	2, 6, 7, 8, 9, 10	3, 4, 11, 12, 13, 14
Meunier	1, 2, 4, 10, 16	5, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 15	3, 6
Evans e Cameron	4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16	1, 2, 5	3, 6
Fed/Fet	2, 4, 8, 9, 11, 13, 14, 16	1, 6, 7, 10	3, 5, 12, 15
	Horizonte Bw		
Ki	1, 5, 15, 16	2, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14	3, 4
Kr	1, 5, 15, 16	2, 6, 7, 8, 9, 10	3, 4, 11, 12, 13, 14
Meunier	1, 2, 4, 10, 16	5, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 15	3, 6
Evans e Cameron	4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16	1, 2, 5	3, 6
Fed/Fet	2, 8, 9, 11, 13, 14	1, 4, 5, 6, 7, 10	3, 12, 15, 16

Os resultados da Tabela 18 mostram que o solo com o maior desenvolvimento pedológico, de acordo com todos os índices, foi o da amostra 3-LVdfh, coletada em Vacaria, e isso foi verificado nos três horizontes. Segundo o índice proposto por Meunier et al. (2013) e Evans e Cameron (1979), o solo da amostra 6-LVdft (coletado em Cruz Alta) também consta entre os mais intemperizados, nos horizontes analisados.

As amostras 3 e 12-LVdfh, 4 e 11-LBaft, 13-LVafh e 14-LVdft tiveram os menores índices Kr, nos três horizontes, pois apresentam os menores teores de  $\text{SiO}_2$  e os maiores teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Já considerando a razão entre Fe pedogênico ( $\text{Fe}_d$ ) e Fe total ( $\text{Fe}_t$ ), que de acordo com Wilson et al. (2017), expressa o grau de intemperismo, as amostras 3 e 12-LVdfh e 15LVdt também tiveram os maiores valores nos três horizontes. Nos horizontes B e BC a amostra 16-LVdt também apresentou as maiores razões.

Os resultados da Tabela 18 também mostram que os solos com menores desenvolvimento pedogênico, de acordo com todos os índices, foram os das amostras 1-LVdh, coletada em Passo Fundo e derivado da mistura de basalto e arenito; e 16-LVdt, coletada em Cruz Alta e derivado de arenito, e isso foi verificado nos dois horizontes. Solos menos desenvolvidos também foram constatados com os resultados das amostras 4-LBaft e 10-LVdh, conforme indicado com a concordância dos índices de Meunier, Evans e Cameron e a diferença entre o Fe ditonito e oxalato. Esses dois últimos índices indicaram maior número de amostras com menor desenvolvimento da pedogênese, concordando na maioria delas, enquanto que o índice de Meunier indicou que muitas dessas amostras têm desenvolvimento intermediário, semelhante ao indicado pelo Ki.

Como esperado, a avaliação do desenvolvimento pedológico dos solos variou com o índice, pois esses consideram a mobilidade/imobilidade

de óxidos e elementos de forma diferente, sem levar em conta as variações ambientais que podem resultar em mineralogia diferente. Assim como, a utilização isolada do teor de Fe cristalino também pode ser equivocada em solos com alto teor de Fe em sua composição, como os solos 3 e 12 (LVdfh), coletados em Vacaria. A partir dessa constatação, optou-se pelo uso da análise multivariada para avaliar, com base nos atributos físicos, químicos e mineralógicos, quais os grupos de solos tem desenvolvimento semelhante, para o Horizonte A e o horizonte diagnóstico subsuperficial (Bw ou B nítico).

## **4.6 Análise multivariada**

### **4.6.1 Horizonte A**

Os coeficientes de correlação com valores mais elevados foram os obtidos entre os teores de argila e de areia (-0,97), como esperado; de Si e os teores de argila (-0,93), de areia (0,94) ou de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (-0,89). Além disso, o grau de correlação forte entre o teor dessa última variável e os teores de argila e areia (0,79 e -0,79, respectivamente) ou de silte e  $\text{TiO}_2$  (0,82). Graus moderado de correlações foram verificados entre os teores dessa última variável e as demais analisadas, exceto os teores de C orgânico, de  $\text{K}_2\text{O}$  e de Feo. Isso também foi observado com as correlações dos teores de C orgânico (Tabela 19).

Tabela 19 – Coeficientes de correlação simples entre os atributos físicos, químicos, teor de óxidos e composição química das amostras do horizonte A de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul

Variável	Argila	Silte	Areia	Corg	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Feo
Argila	<b>1</b>	<b>0,66</b>	<b>-0,97</b>	<b>0,55</b>	<b>-0,93</b>	<b>0,79</b>	<b>0,58</b>	<b>-0,59</b>	<b>-0,62</b>
Silte	<b>0,66</b>	<b>1</b>	<b>-0,81</b>	<b>0,51</b>	<b>-0,73</b>	<b>0,64</b>	<b>0,82</b>	<b>-0,51</b>	-0,24
Areia	<b>-0,97</b>	<b>-0,80</b>	<b>1</b>	<b>-0,57</b>	<b>0,94</b>	<b>-0,79</b>	<b>-0,70</b>	<b>0,59</b>	<b>0,56</b>
Corg	<b>0,55</b>	<b>0,51</b>	<b>-0,57</b>	<b>1</b>	<b>-0,59</b>	<b>0,63</b>	0,36	<b>-0,43</b>	-0,26
SiO <sub>2</sub>	<b>-0,93</b>	<b>-0,73</b>	<b>0,94</b>	<b>-0,59</b>	<b>1</b>	<b>-0,89</b>	<b>-0,69</b>	<b>0,66</b>	<b>0,55</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>0,79</b>	<b>0,64</b>	<b>-0,79</b>	<b>0,63</b>	<b>-0,89</b>	<b>1</b>	<b>0,62</b>	<b>-0,65</b>	<b>-0,45</b>
TiO <sub>2</sub>	<b>0,58</b>	<b>0,82</b>	<b>-0,70</b>	0,35	<b>-0,69</b>	<b>0,62</b>	<b>1</b>	-0,31	<b>-0,42</b>
K <sub>2</sub> O	<b>-0,59</b>	<b>-0,51</b>	<b>0,59</b>	-0,43	<b>0,66</b>	<b>-0,65</b>	-0,31	<b>1</b>	0,05
Feo	<b>-0,62</b>	-0,24	<b>0,56</b>	-0,26	<b>0,54</b>	-0,45	<b>-0,43</b>	0,04	<b>1</b>

Com a análise de correlação, pode-se avaliar o grau de associação entre características simples de solos. Já a análise multivariada permitiu quantificar as similaridades e dissimilaridades entre as variáveis. A partir da análise de componentes principais, baseada na união dos atributos de solo com correlação significativa, a proporção acumulada dos quatro eixos obtidos (F1 a F4) conseguiu explicar cerca de 93% da variabilidade total encontrada entre os solos (Tabela 20).

A análise das variáveis que se relacionam com cada um destes eixos mostrou que o componente principal (F1) está mais associado com os teores de areia e de SiO<sub>2</sub> (auto-vetor 0,37) ou de argila e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (auto-vetor -0,36 e -0,35, respectivamente), enquanto que o segundo componente (F2) está mais associado ao teor de Fe<sub>o</sub> (auto-vetor 0,39) e K<sub>2</sub>O (auto-vetor - 0,36). O terceiro componente (F3) também está associado aos teores dessas duas últimas variáveis (auto-vetor -0,65 e -0,39, respectivamente), além dos teores de silte (auto-vetor - 0,39), enquanto que o quarto componente (F4) está associados aos teores de TiO<sub>2</sub> (auto-vetor - 0,59), Corg (auto-vetor - 0,46) e silte (auto-vetor 0,40) (Tabela 20).

Tabela 20 –Análise dos componentes principais (ACP) de atributos físicos e químicos de amostras de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul, com base nos atributos físicos e químicos do horizonte A, mostrando os autovalores e o percentual da variação associada aos dois primeiros eixos e os autovalores dos caracteres para cada eixo

Variância	Componentes do eixo			
	F1	F2	F3	F4
Dos autovalores	5,99	1,04	0,79	0,58
Total (%)	66,56	11,54	8,76	6,43
Acumulada (%)	66,56	78,09	86,86	93,29
Variável	Auto-vetor			
Argila	-0,36	-0,05	-0,13	-0,12
Silte	-0,31	-0,13	0,39	0,40
Areia	0,37	0,10	-0,01	-0,02
Corg	-0,26	0,08	0,16	-0,46
SiO <sub>2</sub>	0,37	0,07	-0,03	0,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,35	0,16	-0,04	-0,09
TiO <sub>2</sub>	-0,29	-0,27	0,14	0,59
K <sub>2</sub> O	0,25	-0,36	-0,39	0,26
Fe <sub>o</sub>	0,22	0,39	0,65	0,11

A análise de componentes principais indicou que as variáveis que agruparam os solos foram, principalmente, os teores de C orgânico, de argila, silte e areia e os teores totais de Fe, Si, K e Ti e de Fe<sub>o</sub> (extraído com oxalato). Essas variáveis foram associadas aos quatro quadrantes ou grupos de solos (Figura 4).

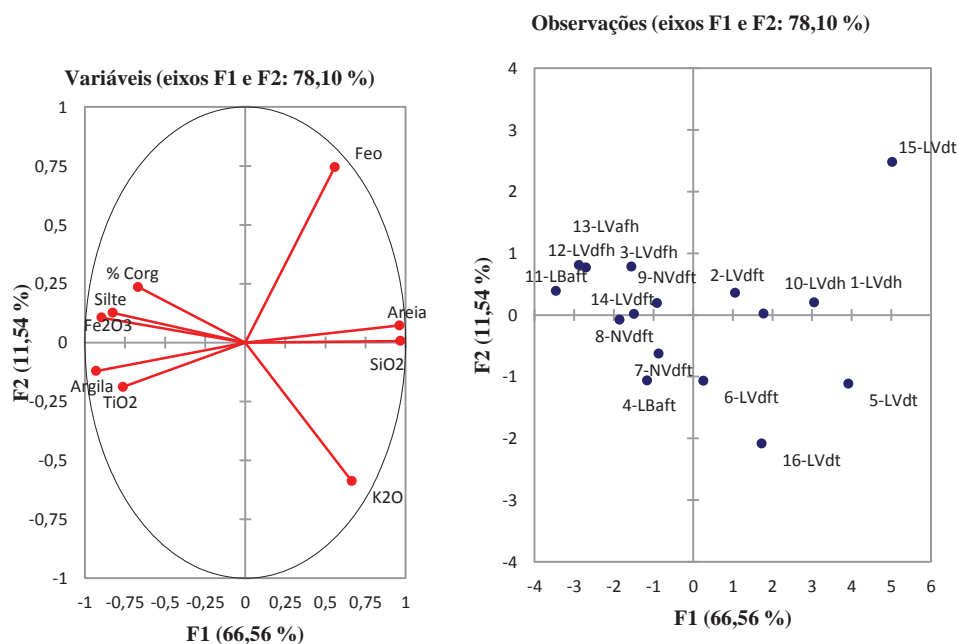


Figura 4 – Dispersão gráfica entre amostras de solos da análise de componentes principais (F1 x F2) de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul, com base nos atributos físicos e químicos do horizonte A.

As amostras situadas à esquerda da linha divisória vertical da Figura 4 têm menores teores de areia,  $Fe_o$  e de Si e K totais, mas maiores teores de silte e argila, C orgânico e de Fe e Ti totais. Ocorrendo o contrário com as amostras situadas a direita da linha divisória (Figura 4).

A análise da dispersão formada pelos dois primeiros componentes principais possibilitou agrupar os solos com grau de desenvolvimento pedológico semelhante. Como ilustrado na Figura 4, as amostras 5 e 16 (LVdt) e 6 (LVdft) foram similares e o vetor que agrupou essas amostras foi o teor total de K. Essas amostras foram coletadas no município de Cruz Alta, embora as duas primeiras foram coletadas em solos formados de arenito, enquanto a última foi coletada de solo sobre basalto. Já as amostras 1 e 10 (LVdh), coletadas em Passo Fundo também apresentaram similaridade, e são



originadas de basalto sobre arenito, em Latossolo Vermelho distrófico húmico. Essas amostras foram agrupadas ainda semelhantes a amostra 2 (coletada em Jacuizinho), tendo como material de origem o basalto (Tabela 11). Isso evidencia que o material de origem não foi o principal fator para agrupar os solos, mas outros atributos foram também importantes, como o teor de areia, o teor de  $\text{SiO}_2$ , e a relação  $\text{SiO}_2/\text{argila}$ .

A dissimilaridade entre os solos pode ser evidenciada no dendograma (Figura 5), que agrupou os solos em dois grupos principais, subdivididos em dois subgrupos.

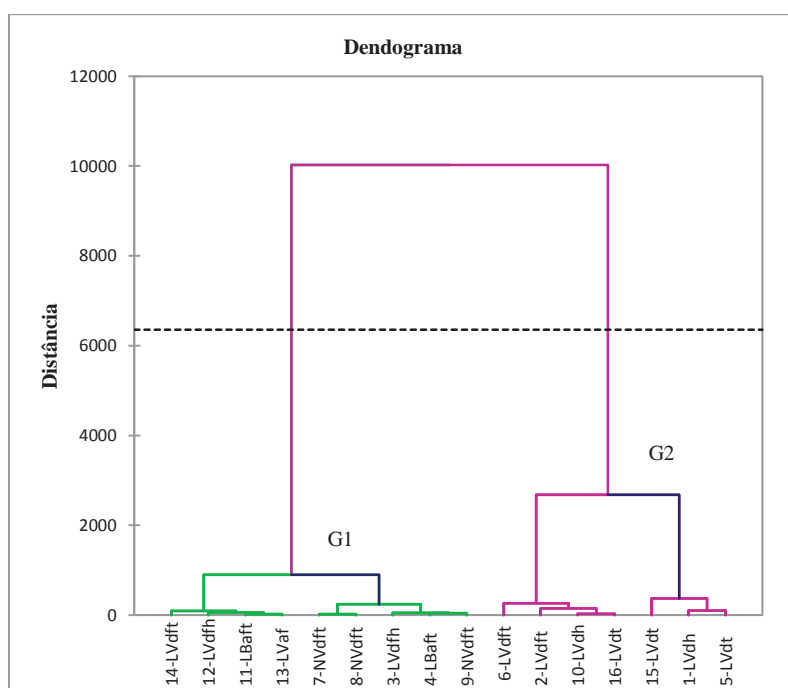


Figura 5 – Dendrograma de dissimilaridade de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul, com base nos atributos físicos e químicos do horizonte A, obtido pelo método de Ward, a partir da distância euclidiana.

A formação de distintos grupos mostrou que há variabilidade nos atributos físicos e químicos do horizonte A, indicando diferentes graus de desenvolvimento pedológico entre os solos analisados. No grupo 1 (G1)

encontram-se as amostras 3, 4, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14. Essas amostras correspondem as agrupadas do lado esquerdo da linha divisória da Figura 4, devido a similaridade dos teores de Corg., silte, argila, Fe e Ti totais. Já, no grupo 2 (G2) do dendograma foram agrupados os solos das amostras 1, 2, 5, 6, 10, 15 e 16 (Figura 5). Essas amostras correspondem as agrupadas do lado direito da linha divisória da Figura 4, devido a similaridade dos teores de areia, Fe extraído com oxalato, Si e K totais.

#### 4.6.2 Horizonte subsuperficial diagnóstico

Os valores dos coeficientes de correlação negativa mais elevados foram obtidos com a associação dos resultados do teor de areia e de argila (-0,98) e entre os teores de SiO<sub>2</sub> e de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (-0,96) ou de argila (-0,92) das amostras dos horizontes B latossólicos e B níticos dos solos estudados (Tabela 21). Os valores mais elevados de coeficientes de correlação positiva foram obtidos entre os teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de argila (0,88) e entre os teores de areia e de SiO<sub>2</sub> (0,93) (Tabela 21).

Tabela 21 – Coeficientes de correlação simples entre os atributos físicos, químicos, teor de óxidos e composição química total de amostras de horizonte subsuperficial diagnóstico de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul

Variável	Argila	Silte	Areia	Fe <sub>o</sub>	Al <sub>o</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
Argila	<b>1</b>	0,43	<b>-0,98</b>	<b>0,51</b>	0,11	<b>-0,92</b>	<b>0,60</b>	<b>0,88</b>	0,11
Silte	0,43	<b>1</b>	<b>-0,56</b>	0,47	0,29	<b>-0,53</b>	0,23	<b>0,54</b>	0,24
Areia	<b>-0,98</b>	<b>-0,57</b>	<b>1</b>	<b>-0,55</b>	-0,15	<b>0,93</b>	<b>-0,59</b>	<b>-0,89</b>	-0,14
Fe <sub>o</sub>	<b>0,51</b>	0,47	<b>-0,55</b>	<b>1</b>	-0,18	<b>-0,56</b>	0,47	<b>0,49</b>	-0,08
Al <sub>o</sub>	0,11	0,29	-0,13	-0,18	<b>1</b>	-0,10	0,08	0,16	<b>0,55</b>
SiO <sub>2</sub>	<b>-0,92</b>	<b>-0,53</b>	<b>0,93</b>	<b>-0,56</b>	-0,10	<b>1</b>	<b>-0,62</b>	<b>-0,96</b>	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>0,60</b>	0,23	<b>-0,59</b>	0,47	0,08	<b>-0,62</b>	<b>1</b>	0,41	-0,21
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>0,88</b>	<b>0,54</b>	<b>-0,89</b>	<b>0,49</b>	0,16	<b>-0,96</b>	0,41	<b>1</b>	0,10
MgO	0,11	0,24	-0,14	-0,06	<b>0,55</b>	0,01	-0,21	0,10	<b>1</b>

A partir da análise de componentes principais, baseada na união dos atributos com correlação significativa, a proporção acumulada dos quatro

eixos obtidos (F1 a F4) conseguiu explicar 88% da variabilidade total encontrada entre os solos avaliados (Tabela 22).

A análise das variáveis que se relacionam com cada um destes eixos mostrou que o componente principal (F1) está mais associado com os teores de argila, areia,  $\text{SiO}_2$  e de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , enquanto que o segundo componente (F2) está mais associado aos teores de  $\text{MgO}$  e de  $\text{Al}_o$ . O terceiro componente (F3) também está associado aos teores de  $\text{Al}_o$ , além de  $\text{Mn}_d$  e de silt; e o quarto componente (F4) aos teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_o$  (Tabela 22).

Tabela 22 – Análise dos componentes principais (ACP) de atributos físicos e químicos, teor de óxidos e composição química total de amostras de horizonte subsuperficial diagnóstico de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul, mostrando os autovalores e o percentual da variação associada aos dois primeiros eixos e os autovalores dos caracteres para cada eixo

Variância	Componentes do eixo			
	F1	F2	F3	F4
Dos autovalores	5,18	2,54	1,28	0,70
Total (%)	47,09	23,09	11,63	6,25
Acumulada (%)	47,09	70,19	81,83	88,08
Variável	Auto-vetor			
Argila	-0,40	0,05	-0,26	-0,21
Silte	-0,29	0,14	0,44	0,26
Areia	0,41	-0,07	0,16	0,14
$\text{Fe}_o$	-0,31	-0,17	0,32	0,10
$\text{Al}_o$	-0,04	0,50	-0,13	0,55
$\text{SiO}_2$	0,42	-0,01	0,16	0,13
$\text{Al}_2\text{O}_3$	-0,28	-0,11	-0,31	0,62
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	-0,39	0,09	-0,10	-0,33
$\text{MgO}$	-0,02	0,56	0,19	-0,17

A análise de componentes principais mostrou que a dispersão resultante da união dos dois primeiros componentes (F1 x F2) explicou cerca de 70% da variabilidade entre os solos (Figura 6). A dispersão em F1 foi direcionada, principalmente, pelo teor de areia e de  $\text{SiO}_2$ , enquanto que em F2 foi coordenada pelo teor de  $\text{MgO}$  e de  $\text{Al}$  extraído com oxalato.

A análise da dispersão formada pelos dois primeiros componentes principais possibilitou ainda a visualização dos solos com grau de desenvolvimento pedológico semelhante. Observou-se que as amostras 2, 3, 4, 7, 8, 9, 11, 12, 13 e 14 foram agrupadas por terem o maior teor de argila, além de maiores teores de Mg, Al e Fe totais, Fe e Al extraídos com oxalato e  $Mn_d$ . Já as amostras 1, 5, 6, 10, 15 e 16 foram agrupadas por terem maior teor de areia e Si total (Figura 6).

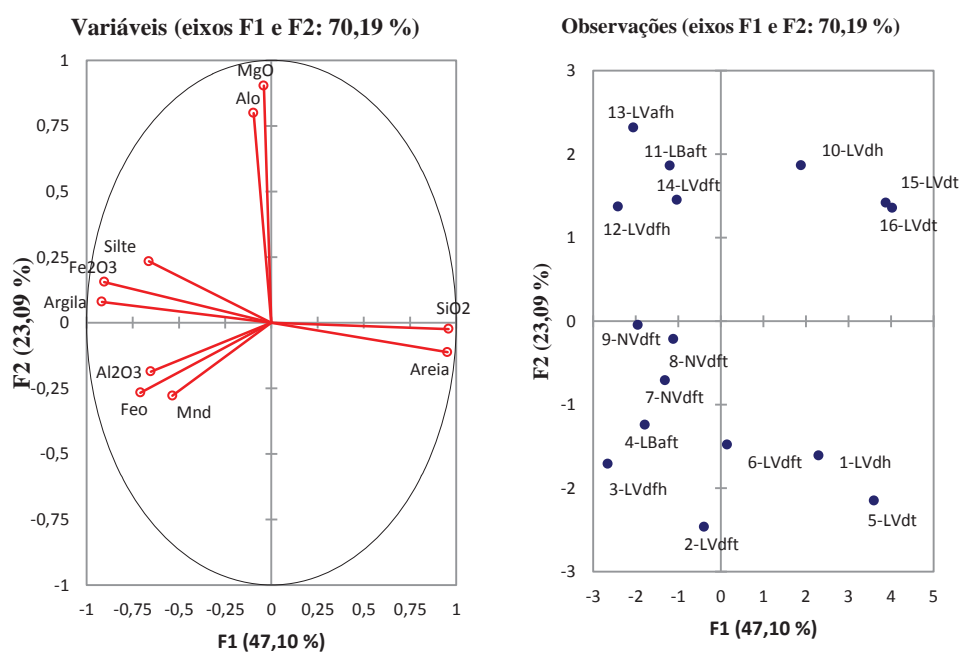


Figura 6 – Dispersão gráfica da análise de componentes principais (F1 x F2) com base nos atributos físicos e químicos, teor de óxidos e composição química total de amostras de horizonte subsuperficial diagnóstico de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul.

A dissimilaridade entre os solos pode ser evidenciada no dendograma (Figura 7), que dividiu os solos em dois grupos principais e dois subgrupos, de forma similar ao que foi ilustrado na dispersão de componentes principais (Figura 6).

A formação de distintos grupos mostrou que há variabilidade nos atributos físicos, químicos e mineralógicos do horizonte diagnóstico subsuperficial, indicando desenvolvimento pedogenico distinto dos solos estudados. No grupo 1 (G1) foram agrupados os solos 5, 15 e 16, coletados em Cruz Alta, com maior teor de areia e Si total. Já no grupo 2 (G2) foram agrupados os demais solos.

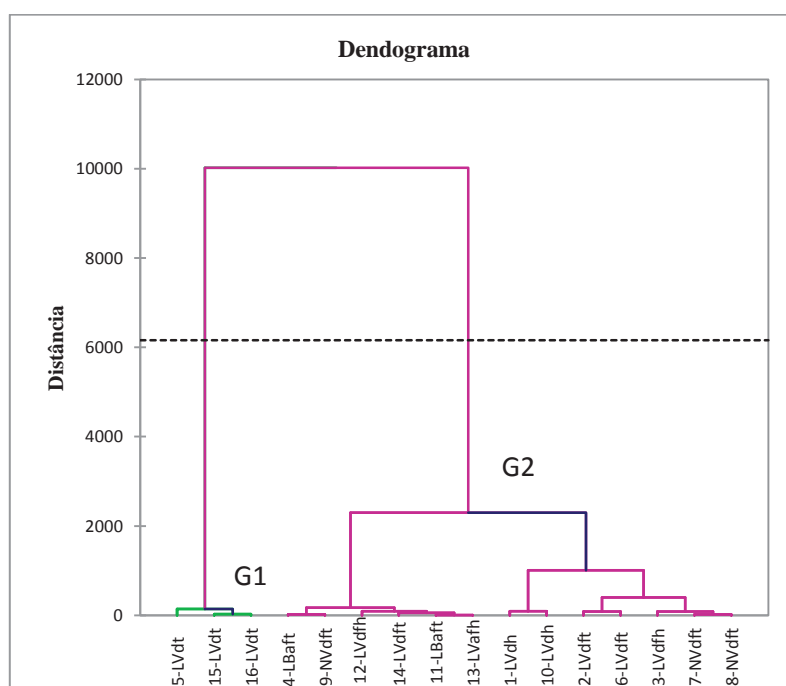


Figura 7 – Dendrograma de dissimilaridade, obtido pelo método de Ward, a partir da distância euclidiana, com base em atributos físicos e químicos, teor de óxidos e composição química total de amostras de horizonte subsuperficial diagnóstico de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul.

A partir dos dados da análise multivariada do horizonte A e dos horizontes subsuperficiais diagnósticos (Bw e B nítico), foi investigado um índice que fosse comum à esses dois tipos de horizontes principais do perfil do solo, e que indicasse os grupos de solos similares. Para tanto, foram avaliados os teores de argila, de areia, de  $\text{SiO}_2$ , de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , as razões

SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>/argila, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/argila, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/areia desse horizontes (Tabela 23).

No horizonte A foram agrupados as amostras de solos com teores de argila < 60% (Amostras 1, 2, 5, 6, 10, 15 e 16) e com teores > 60% de argila (demais solos). Esses dois grupos podem ser identificados pelo teor de areia > 20% e < 20%, respectivamente.

Já no horizonte Bw, os solos foram agrupados pelo teor de argila < 70% (solos 1, 5, 6, 10, 15 e 16) e > 70% (demais solos). Esses dois grupos podem ser identificados pelo teor de areia > 25% e < 25%, respectivamente. Assim, exceto a amostra 2, o teor de argila do Horizonte A ou do horizonte diagnóstico subsuperficial de Latossolos e Nitossolos pode indicar solos do Planalto do RS com desenvolvimento pedológico distinto, tendo como ponto de corte o valor de 60 ou 70 %, dependendo do horizonte analisado.

Considerando os atributos que constam em análises de rotina, o índice que melhor descreveu os agrupamentos na análise de componentes principais foi o teor de argila, seguido do teor de areia (Tabela 23).

Tabela 23 – Valores de índices e amostras de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul dos horizontes A e subsuperficial diagnóstico

Índices	Horizonte A		Horizonte Bw	
	Ponto de corte	Amostras de solos	Ponto de corte	Amostras de solos
Argila	< 60%	1, 2, 5, 6, 7, 10, 15, 16	< 70%	1, 5, 6, 10, 15, 16
	> 60%	3, 4, 8, 9, 11, 12, 13, 14	> 70%	2, 3, 4, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14
Areia	< 20%	3, 4, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14	< 25%	1, 5, 6, 10, 15, 16
	> 20%	1, 2, 5, 6, 10, 15, 16	> 25%	2, 3, 4, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14
SiO <sub>2</sub>	< 50%	3, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14	< 50%	2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14
	> 50%	1, 2, 5, 6, 10, 15, 16	> 50%	1, 5, 10, 15, 16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 20%	1, 2, 5, 10, 15, 16	< 20%	1, 5, 10, 15, 16
	> 20%	3, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14	> 20%	2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14
SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 2	3, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14	< 2	2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14
	> 2	1, 2, 5, 10, 15, 16	> 2	1, 5, 10, 15, 16
SiO <sub>2</sub> /argila	< 0,8	3, 4, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14	< 0,6	2, 3, 4, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14
	> 0,8	1, 2, 5, 6, 10, 15, 16	> 0,6	1, 5, 6, 10, 15, 16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /argila	< 0,35	2, 4, 5, 8, 9, 10, 15	< 0,35	1, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 14, 15, 16
	> 0,35	1, 3, 6, 7, 11, 12, 13, 14, 16	> 0,35	2, 3, 6, 11, 12, 13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /areia	< 1	1, 2, 5, 6, 10, 15, 16	< 0,9	1, 5, 6, 10, 15, 16
	> 1	3, 4, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14	> 0,9	2, 3, 4, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14

#### 4.7 Conclusões

Os indicadores pedológicos permitiram avaliar o grau de desenvolvimento dos solos do Planalto do Rio Grande do Sul. A análise multivariada dos atributos físicos, químicos e mineralógicos agrupou solos com desenvolvimento pedológico semelhante.

Os teores de argila, de areia, de  $\text{SiO}_2$ , de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , e as razões  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2/\text{argila}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{argila}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{areia}$ , foram os indicadores que descreveram a variabilidade pedogenética dos solos e a formação dos grupos pela análise multivariada. Contudo, como a metodologia de análise utilizada para medir esse atributo difere da utilizada em laboratórios de análise de rotina, o percentual de argila obtido no trabalho não pode ser extrapolado para amostras em que esse atributo é determinado em análises de rotina.



## 5 CAPÍTULO III

### Valores de referência de qualidade de elementos-traço de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul

#### 5.1 Resumo

Os valores de referência de qualidade (VRQ) representam a concentração natural de elementos químicos, em solos sem influência humana. Esses valores podem ser estabelecidos a partir da determinação dos teores naturais desses elementos no solo, levando-se em consideração a variação das classes de solos e das propriedades físicas e químicas. O objetivo da pesquisa foi verificar se os VRQ de As, Sb, Se, Ag, Cd, Mo, Pb, Co, Ni, Cr, Cu, Zn V e Ba variam entre Latossolos e Nitossolos das regiões fisiográficas do Planalto, Campos de Cima da Serra e Missões, do Rio Grande do Sul, e entre o horizonte A e B diagnóstico desses solos. Além disso, objetivou-se verificar se os atributos físicos (Textura), químicos e mineralógicos podem identificar grupos de solos com diferentes VRQ desses elementos. Dezesesseis amostras de solos foram coletadas e submetidas à digestão ácida (USEPA 3050 B) para extração dos teores biodisponíveis de elementos-traço, que foram determinados por ICP-OES. Os VRQ foram determinados utilizando o percentil 90 do universo amostral. Os VRQ de elementos-traço diferem entre os solos estudados, indicando que para o estabelecimento desses valores, deve-se levar em conta a diversidade pedológica das amostras, além do elemento analisado. Os VRQ de As, Sb, Se, Ag, Cd, Mo, Pb, Cr, Cu e Zn não diferem entre os horizontes A e o Bw ou B nítico. Os VRQ de Ba, Co, Ni e V diferem entre esses horizontes. Os solos foram agrupados com a análise multivariada, em dois grupos distintos de VRQ. Os grupos de solos podem ser identificados com o uso de indicadores, como o teor de argila ou de areia, ou os teores totais de Si ( $\text{SiO}_2$ ), Fe ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e Mg ( $\text{MgO}$ ), além do teor de Na trocável, mas eles não tem relação com o material de origem ou com ou índices de intemperismo, tradicionalmente utilizados.

Palavras-chave: 1. Contaminação ambiental. 2. Teor natural. 3. Metais.

## 5.2 Introdução

A prevenção da contaminação do solo, como forma de manter as funções desse recurso natural e a proteção da qualidade das águas requer a definição dos valores de referência de qualidade (VRQ) de elemento-traço. A Resolução 420 do Conama (BRASIL, 2009) atribuiu aos órgãos ambientais estaduais estabelecer os VRQ dos elementos-traço arsênio (As), antimônio (Sb), bário (Ba), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), mercúrio (Hg), molibdênio (Mo), níquel (Ni), prata (Ag), selênio (Se), vanádio (V) e zinco (Zn), em solos de cada estado brasileiro. Isso porque reconhece que esses são constituídos por diferentes tipos de solos. Além disso, essa resolução prevê que os valores sejam estabelecidos somente para a camada de 0,0 – 0,2 m. No entanto, os solos são corpos naturais tridimensionais, com variabilidade espacial dos constituintes, características e atributos. Assim, projetos ambientais que impactam a camada subsuperficial do perfil do solo podem não ser adequadamente monitorados, quando se utilizam os VRQ obtidos com amostras coletadas de 0,0 – 0,2 m. Para extrapolar os VRQ do horizonte superficial para os horizontes subsuperficiais, o perfil do solo teria que ser homogêneo ou ter pouca variação vertical, o que depende da gênese do solo. Tal extrapolação pode não ser adequada em vários solos, pois a composição mineralógica e as propriedades físico-químicas podem diferir entre os horizontes do perfil do solo, resultando em VRQ contrastantes entre o solo superficial e o subsuperficial.

No estado do RS os Latossolos ocupam áreas expressivas totalizando 21%, enquanto que os Nitossolos representam 2,0% da área do Estado (BRASIL, 1978), e na região do Planalto do Rio Grande do Sul (RS), os Latossolos são a classe de solos predominante. Assim, estudo dos fatores que determinam os teores naturais e os VRQ desses elementos é importante para o uso ambiental desses solos.

Os VRQ dos solos do RS foram estabelecidos em 2014 (FEPAM, 2014), e incluem 9 elementos-traço: Co, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn e V. As amostras utilizadas nesse estudo foram obtidas de um banco de solos do Departamento de Solos da Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, e coletadas na camada 0,0 – 0,2 m, no início da década de 80. No entanto, muitos trabalhos de investigação ambiental são realizados em camadas subsuperficiais. Se os resultados do monitoramento ambiental forem comparados com os VRQ obtidos de amostras da camada superficial, ou seja, do horizonte A do solo, isso preocupa, pois não se tem conhecimento se esses valores podem ser extrapolados para outras camadas, nas condições dos Latossolos e Nitossolos do Planalto do RS. De acordo com os resultados do capítulo II, os solos dessas classes diferem, mas podem ser agrupados devido a similaridade do desenvolvimento pedológico, que varia com o horizonte utilizado para compará-los. Isso sugere que os teores naturais e, conseqüentemente, dos VRQ também podem variar entre os horizontes do perfil do solo, pois o estágio de desenvolvimento do solo pode influenciar os teores de elementos-traço ambientalmente disponíveis, na medida em que esses dependem da liberação dos argilo minerais e das propriedades físico-químicas do solo.

Além disso, os VRQ de elementos-traço dos solos do RS não variam entre os solos da região geomorfológica do Planalto, derivados de rochas vulcânicas ou areníticas (Fepam, 2014). Os VRQ foram estabelecidos independentes da classe de solo, embora essa região tenha diferentes solos, com diferentes propriedades físicas e químicas, o que pode influenciar na

concentração dos elementos-traço. Dessa forma, é necessário confirmar se a variabilidade entre solos de mesma província geológica e entre os horizontes do perfil do solo influenciam os VRQ estabelecidos para os solos gaúchos. Além de validar os VRQ, esse tipo de estudo também vem ao encontro da legislação nacional, pois a resolução Conama 420 prevê que os VRQ sejam revisados a cada quatro anos, que, no RS, deverá ocorrer até setembro de 2018.

Com este trabalho objetivou-se investigar se os VRQ de As, Sb, Ba, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Mo, Ni, Ag, Se, V e Zn diferem entre Latossolos e Nitossolos do Planalto do RS e entre os horizontes desses solos.

A hipótese do trabalho é que os VRQ dos elementos-traço dos Latossolos e Nitossolos do Planalto do RS variam entre esses solos e seus horizontes, devido a dissimilaridade do grau de desenvolvimento pedológico ou dos teores dos atributos físicos, químicos e mineralógicos.

### **5.3 Material e Métodos**

A pesquisa é de associação com interferência, onde são estudados os atributos físicos, químicos, mineralógicos e os teores de elementos-traço em solos e no perfil (2 horizontes).

#### **5.3.1 Solo**

As amostras de solo analisadas neste capítulo foram as mesmas utilizadas no capítulo II da tese (Tabela 11). A amostra 1-LVdh também foi a mesma desse Capítulo e do Capítulo I, diferindo em relação a esse último por ser composta de 3 (P1, P2 e P3) e não de dez (10) subamostras, como no Capítulo I.

### **5.3.2 Período**

As amostras 1 a 9 foram coletadas e analisadas de janeiro de 2013 a março de 2016.

### **5.3.3 Tratamentos e delineamento experimental**

Os tratamentos testados na pesquisa foram as dezesseis (16) classes de solos (13 subgrupos de Latossolos e 3 amostras de Nitossolos) e os horizontes (A e o diagnóstico subsuperficial, Bw ou B nítico) do perfil desses solos. As classes de solos foram comparadas dentro de cada um desses horizontes. O delineamento experimental utilizado foi completamente casualizado.

### **5.3.4 Procedimentos experimentais**

#### **5.3.4.1 Amostragem de solo**

A coleta das amostras de solo seguiu o procedimento descrito no capítulo II.

#### **5.3.4.2 Preparo da amostra e extração dos elementos-traço**

As amostras de solo foram secadas ao ar e em estufa (45 °C, 48 horas), e tamizadas (< 2 mm) e moídas em gral de ágata, para a extração dos elementos-traço.

Os elementos-traço foram extraídos usando-se o método Usepa 3050 B (USEPA, 1998), como previsto na resolução do CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009 (BRASIL, 2009). Essa extração foi realizada em sistema aberto, utilizando chapa de aquecimento e digestão ácida, e em duplicata.

Para a extração dos elementos-traço As, Sb, Ba, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Mo, Ni, Ag, Se, V e Zn, um (1) g de amostra de solo foi pesada e transferida para béquer de forma alta e acrescentados 10 mL de uma solução aquosa de HNO<sub>3</sub> 1:1. Procedeu-se a agitação e cobriu-se com um vidro relógio, para recuperação do vapor. Em seguida, aqueceu-se em chapa a 95 °C ± 5 °C, e procedeu-se o refluxo por 15 min sem ferver. A amostra foi resfriada, colocando os béqueres sobre uma camada de areia, e foram adicionados 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. Cobriu-se o béquer com o vidro relógio e refluxou-se por 30 min; Se fumaça marrom era gerada, isso indica a oxidação da matéria orgânica pelo ácido, então, repetiu-se essa etapa (adição de 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado) até que não fosse emitida fumaça marrom, indicando a reação completa da matéria orgânica com o ácido. Após, o béquer foi tapado com o vidro relógio, permanecendo em refluxo por 2 horas a 95 °C ± 5 °C, sem ebulição, para reduzir o volume até 5 mL. Resfriou-se novamente a amostra, adicionou-se 2 mL de H<sub>2</sub>O destilada e 3 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%. O béquer foi coberto com vidro relógio e aquecido para iniciar a reação com o peróxido. Quando a efervescência diminuiu, resfriou-se novamente a amostra. Continuou-se adicionando alíquotas de 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%, com aquecimento até efervescência mínima ou até que a aparência da amostra não variasse. Cobriu-se a amostra com o vidro relógio e continuou-se aquecendo, até que o volume foi reduzido a aproximadamente 5 mL, ou aquecimento a 95 °C ± 5 °C sem ebulição por 2 horas. Adicionou-se 10 mL de HCl concentrado, recobriu-se com o vidro relógio, aqueceu-se a 95 °C ± 5 °C por 15 min. Após a amostra foi resfriada e filtrada em papel filtro nº 41. O extrato filtrado foi diluído com água destilada a 50 mL e armazenado em frascos de polietileno, em refrigerador até a leitura dos teores dos elementos nos extratos.

#### **5.3.4.2 Extração de arsênio, antimônio e selênio**

Para extração de As, Sb e Se, utilizou-se a extração branda, em que

1,0 g de solo foi colocada em frasco de polietileno e acrescentados 20 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. Procedeu-se o aquecimento a 90 °C, sem fervura, por 2 horas, em banho-maria. As amostras foram centrifugadas e armazenadas, em refrigerador, até a etapa de pré-redução.

Como no sistema de geração de hidretos, o HNO<sub>3</sub>, usado na digestão, é indesejável, pelo seu caráter oxidante, pode-se eliminá-lo dos extratos por evaporação. O método utilizado no trabalho foi o descrito no Manual de procedimentos analíticos para determinação de VRQs de elementos-traço em solos do Estado de Minas Gerais (FEAM, 2013). Esse procedimento consistiu em retirar uma alíquota de 5 mL do extrato e adicionar 2 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. A mistura foi evaporada em placa aquecedora a 180 °C, até que o volume remanescente se igualasse ao do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> adicionado (2 mL). Em seguida, o extrato foi retomado até volume final de 10 mL com solução de HCl 6,0 mol/L até o volume final de 10 mL.

Os ácidos utilizados nas análises foram de elevada pureza (Merck p. a.) e todas as diluições e soluções foram preparadas com balões volumétricos e pipetas calibradas, utilizando-se água ultrapura (Sistema Direct-Q 3 Milipore). Os extratos foram filtrados em papel filtro n° 41. Para limpeza e descontaminação das vidrarias, essas foram mantidas em solução de ácido nítrico a 10% por 24 h e enxaguadas com água destilada.

### **5.3.5 Avaliações**

#### **5.3.5.1 Determinação dos elementos-traço**

A determinação dos teores de As, Sb, Ba, Pb, Co, Cu, Cr, Mo, Ni, Ag, Se, V e Zn foi realizada em espectrofotômetro de emissão atômica com fonte de indução de plasma acoplada (ICP-OES). As alíquotas foram introduzidas com o amostrador automático (modelo Autosampler AS

800/900, marca Perkin Elmer). Para o elemento Cd, foi utilizado espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite.

Antimônio, arsênio e selênio foram dosados por geração de hidretos, utilizando separador gás-líquido (Perkin Elmer) acoplado a ICP (HG-ICP/OES). Como a eficiência da reação de redução para a geração de hidretos é dependente do estado de valência do analito e, usualmente, tais reações se processam melhor nos menores valores, para assegurar que os elementos atendam a esse quesito, uma etapa de pré-redução foi conduzida antes da geração de hidretos.

As condições operacionais utilizadas nos ensaios realizados estão descritas de forma resumida no Quadro 1.

Quadro 1 - Condições operacionais do ICP OES utilizadas nos ensaios realizados

<b>Instrumento</b>	<b>Condição operacional</b>
<b>ICP-OES</b>	
Potência de radiofrequência (W)	1400
Plano de visão	Axial; Radial
Plasma (L/min)	15
Nebulizador (L/min)	0,8
Gás auxiliar (L/min)	0,7
Retardamento da leitura (s)	45
Tempo de integração (s)	2 – 5
Vazão da bomba peristáltica (mL/min)	1,5
Número de leituras	3
Comprimentos de onda utilizados (nm)	Ag, 328,10; Ba, 233,53; Co, 228,61; Cr, 267,72; Cu, 327,39; Mo, 313,26; Ni, 231,60; Pb 220,35; V, 290,88; Zn, 206,20.
<b>Auto-amostrador</b>	
Vazão da bomba mL/min	1,5
Tempo de limpeza entre amostras(s)	30



### 5.3.5.2 Determinação de arsênio, antimônio e selênio

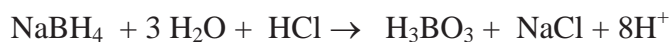
A etapa de pré-redução do As (V) para As (III) foi realizada adicionando solução de iodeto de potássio (5% p/v) + ácido ascórbico (5% p/v), suficientes para atingir 0,2% v/v (cerca de 0,45 mL) na solução de leitura de 10 mL. Depois de 30 min, a dosagem do As e do Sb foi realizada com auxílio de auto-amostrador configurado para promover lavagem entre amostras, utilizando uma solução de HCl a 10% para limpeza. As condições operacionais estão descritas no Quadro 2.

Quadro 2 - Condição operacional para gerador de hidretos acoplado ao ICP/OES para dosagem de arsênio e antimônio

<b>Instrumento</b>	<b>Condição operacional</b>
<b>ICP-OES</b>	
Potência de radiofrequência (W)	1400
Plano de visão	Axial
Plasma (L/min)	15
Nebulizador (L/min)	0,5
Gás auxiliar (L/min)	0,3
Tempo de integração (s)	2 - 5
Retardamento da leitura (s)	40
Vasão da bomba peristáltica (mL/min)	1,5
Repetição das leituras	3
Comprimentos de onda utilizados (nm)	As (188,98); Sb (206,84)
	Se (196,02)
<b>Gerador de hidretos</b>	
Redutor	NaBH <sub>4</sub> 0,5% + NaOH 0,05%
Fluxo do redutor (mL/min)	3,0
Fluxo da amostra (mL/min)	1,5
<b>Auto-amostrador</b>	
Vasão da bomba (mL/min)	1,5
Tempo de limpeza entre amostras (s)	60

O As é um elemento químico que pode ser separado do extrato da amostra na forma de gás. O gerador de hidretos (GH) acoplado ao ICP-OES reduz As (III e V) a arsina (AsH<sub>3</sub>) através de uma solução redutora de

sodioborohidreto (NaBH<sub>4</sub>) em meio ácido (HCl) (TAKASE et al., 2002) da seguinte forma:



A principal vantagem do uso da geração de hidretos na análise é que a forma de introdução da amostra aumenta a sensibilidade do equipamento. Quando a amostra é introduzida na forma de gás ocorre um aumento na eficiência do transporte do As até a tocha, possibilitando uma pré-concentração. Também a atomização e a excitação do As na forma de hidreto é mais eficiente, porque evita o consumo de energia na vaporização da amostra líquida. Em geral, a melhoria no limite de detecção (LD) é de uma ou duas ordens de grandeza (CAMPBELL, 1992).

A pré-redução do Se (VI) para Se (IV) foi realizada adicionando lentamente 4 mL de HCl concentrado (7 mol/L na solução final) a 3 mL do extrato, seguido de aquecimento a 90°C por duas horas em banho-maria. Depois desse período, o extrato foi deixado esfriar até atingir equilíbrio térmico com o ambiente.

A dosagem do Se e do Sb foi realizada seguindo as mesmas condições operacionais descritas no Quadro 2 e utilizando o comprimento de onda de 196,029 nm.

### 5.3.5.3 Exatidão da determinação dos elementos-traço

O controle de qualidade das análises de elementos-traço foi efetuado utilizando a amostra com valores certificados dos elementos analisados – SRM 1646a Estuarine Sediment, certificada pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST, 2004). A amostra foi dragada da Baía de

Chesapeake, Virginia (NIST, 2004). Foi realizado o procedimento de digestão total pelo método USEPA 3052 (USEPA, 1996), que usa HF e HClO<sub>4</sub> concentrados, para extrair o teor total dos elementos-traço da amostra certificada. Esse método foi utilizado, pois os teores certificados expressam os teores totais e não os teores pseudo-totais, utilizados para estabelecer os VRQ, conforme preconizado na legislação nacional.

O limite de detecção foi calculado multiplicando por três o valor do desvio padrão obtido com a leitura de 10 replicatas do branco e dividindo o resultado pelo valor do coeficiente angular da curva de calibração do analito. O limite de quantificação foi calculado da mesma forma que o limite de detecção, exceto que o valor do desvio padrão foi multiplicado por dez e não por três (SKOOG et al., 2008). Os comprimentos de onda selecionados ( $\lambda$ ), os limites de detecção (LD) e os limites de quantificação praticável para o método (LQ), nas leituras por ICP-OES e em forno de grafite (Cd), estão informados na Tabela 24.

Tabela 24 - Comprimentos de onda selecionados ( $\lambda$ ), limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) de elementos-traço analisados por ICP-OES e forno de grafite (Cd)

Elemento	$\lambda$ (nm)	LD	LQ
		.....mg/kg.....	
As	188,98	0,09	0,30
Sb	206,84	0,02	0,05
Se	196,02	0,01	0,04
Ag	328,10	0,19	1,8
Cd	228,80	0,22	0,74
Mo	313,26	0,01	0,03
Pb	220,35	0,45	1,51
Co	228,61	0,07	0,22
Ni	231,60	0,14	0,48
Cr	267,72	0,05	0,16
Cu	327,39	0,16	0,54
Zn	206,20	0,31	1,05
V	290,88	1,57	5,24
Ba	233,53	0,02	0,06

### 5.3.6 Análise estatística

Como em alguns solos (amostras 10 a 16) não havia repetições das amostras, utilizou-se o teste não paramétrico Kruskal–Wallis, para comparar os dados dos dois horizontes amostrados. Esse teste avalia se dois conjuntos de dados representam a mesma população, através da comparação de suas medianas. No trabalho, o valor de probabilidade do erro foi de 5%.

Os resultados analíticos também foram avaliados por análise descritiva, considerando os parâmetros de posição, média e mediana e de dispersão, valores mínimos e máximos, desvio-padrão e coeficiente de variação.

Os VRQ foram estabelecidos com base no percentil 90, conforme preconizado pelo CONAMA (2010), após retiradas as anomalias utilizando gráficos “boxplot” (Anexo IV).

Os resultados analíticos foram avaliados pela correlação de Pearson e também por técnicas multivariadas, como a análise fatorial (AF), análise de agrupamento hierárquico (AAH) e análise discriminante (AD), para verificar a possibilidade de agrupar os solos e diminuir a variabilidade dos teores de elementos-traço pela formação de grupos mais homogêneos, além de evidenciar a relação dos diferentes solos em mesmo grupo com a pedologia e o material de origem.

Os teores de Ag e Cd não foram submetidos à análise estatística, pois ficaram abaixo do limite de detecção.

## 5.4 Resultados e Discussão

### 5.4.1 Teor natural de elementos-traço e recuperação na amostra certificada

As taxas de recuperação dos elementos-traço determinados na amostra de solo certificada foram satisfatórias (> 60 %), para os elementos (As, Ag, Cd, Mo, Co e V), mas razoáveis para Se, Sb, Pb, Cr, Cu e Ba (50 a 60 %) e baixas para Zn (40 a 50 %) e muito baixa para Ni (< 40 %), (Tabela 25).

Os valores certificados são baseados em resultados obtidos por métodos definitivos ou por dois ou mais métodos analíticos independentes e confiáveis, que foram ponderados de acordo com o algoritmo de Paule e Mandel. Por outro lado, os valores informados provêm somente de um método independente, ou houve concordância insuficiente entre os métodos, o que não ocorre quando o valor é certificado (NIST, 2004).

Tabela 25 - Recuperação de elementos-traço obtida com a análise da amostra do solo de referência (1646a - Estuarine Sediment).

Método de extração USEPA 3052

Elemento	Valor certificado <sup>1</sup>	Valor Informado <sup>1</sup>	Valor determinado	Recuperação <sup>2</sup> %
As	6,23		4,75	76
Sb		0,3	0,18	60
Se	0,193		0,11	57
Ag		< 0,3	0,23	77
Cd	0,148		0,09	61
Mo		1,8	1,40	78
Pb	11,7		6,50	55
Co		5	3,50	70
Ni		23	5,30	23
Cr	40,9		22,30	54
Cu	10,01		5,10	51
Zn	48,90		22,05	45
V	44,84		37,00	82
Ba		2,10	1,20	57

<sup>1</sup>NIST: Instituto nacional de padrões de tecnologia;

<sup>2</sup>%Recuperação = (valor determinado/valor certificado)x100.

Na Tabela 26 estão listados os resultados dos teores naturais pseudo-totais dos elementos-traço das amostras de solos analisadas. Os teores extraídos de As, Sb, Se, Ag, Cd, Mo, Pb, Co, Ni, Cr, Cu, Zn, V e Ba foram relativamente baixos e inferiores ou similares aos reportados por Campos et al. (2003), que trabalharam com a camada de 0,0 – 0,2 m de 19 Latossolos de vários estados brasileiros, minimamente antropizados. Esses autores, encontraram em Latossolos de Passo Fundo, teores de Cd de  $0,48 \pm 0,08$  mg/kg, de Cu de  $40 \pm 7$  mg/kg, de Ni de  $9 \pm 4$  mg/kg, de Pb de  $22 \pm 4$  mg/kg e de Zn de  $47 \pm 17$  mg/kg. O método utilizado por Campos et al. (2003) foi a digestão com micro-ondas, denominado USEPA 3051A (USEPA, 1998). Esse método pode resultar em valores mais elevados devido ao processo de extração dos elementos-traço em sistema fechado, que os obtidos no método utilizado no trabalho (USEPA 3050B), pois a digestão desse último é com refluxo em sistema aberto, podendo ocorrer volatilização de alguns elementos-traço.

As diferenças entre os teores naturais de elementos-traço em solos são atribuídas, principalmente, ao material de origem, além de outros fatores pedológicos (ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016). As amostras 5, 15 e 16 (LVdt), derivadas do arenito tiveram os menores valores dos elementos-traço analisados. Enquanto nas amostras 1 e 10 (LVdh) derivadas do basalto com influência do arenito, os teores foram maiores que as amostras derivadas do arenito, mas menores que os teores das amostras derivadas de rochas basálticas (demais amostras). Solos originados de rochas básicas, em função de sua maior riqueza em elementos-traço, apresentam maiores teores desses elementos que aqueles provenientes de outros materiais, como granitos, gnaisses, calcários, arenitos e sedimentos diversos (PRESTON et al., 2013).

Tabela 26 – Teores naturais de elementos-traço em amostras de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul.  
Média de pontos 3 (continua)

Amostra	Legenda	Horizonte	As	Sb	Se	Mo	Pb	Co	Ni	Cr	Cu	Zn	V	Ba
.....mg/kg.....														
1	LVdh	A	4,03	0,08	0,02	4,02	4,90	9,10	5,12	13,61	41,60	47,22	85,11	54,52
		Bw	4,14	0,05	0,02	4,38	11,66	2,39	8,51	21,06	55,02	50,76	107,57	45,91
2	LVdft	A	4,83	0,04	3,46	6,85	15,4	8,5	7,11	12,09	126,15	50,07	213,40	78,82
		Bw	6,95	0,07	0,40	8,05	18,40	5,47	11,17	16,27	132,81	54,06	202,70	54,22
3	LVdfh	A	1,64	0,07	0,08	1,73	3,9	2,0	54,27	106,70	385,68	73,94	463,18	81,70
		Bw	1,45	0,06	0,07	6,40	16,53	34,98	52,43	89,32	315,08	75,04	383,03	62,58
4	LBaf	A	2,65	0,07	0,06	3,27	19,66	8,92	31,79	57,25	207,89	62,27	325,72	72,36
		Bw	0,56	0,03	2,91	0,99	19,95	8,44	30,31	55,56	224,85	53,33	258,37	43,18
5	LVdt	A	2,40	0,03	0,02	0,02	5,29	0,66	3,51	7,99	35,59	31,02	53,68	33,35
		Bw	2,38	0,03	0,02	0,02	7,46	1,45	6,20	13,32	46,20	36,64	66,46	32,48
6	LVdft	A	1,47	0,04	0,02	2,58	13,46	6,42	9,07	20,81	189,06	41,97	186,23	39,29
		Bw	0,40	0,05	0,02	0,02	16,10	6,44	11,75	21,87	19,21	28,05	11,18	14,96
7	NVdft	A	3,19	0,64	0,02	0,02	20,69	9,94	8,44	24,07	16,34	30,52	10,66	14,61
		B1	6,40	0,05	0,02	0,02	21,40	8,26	8,68	24,96	16,49	28,49	10,83	14,32
8	NVdf2	A	6,77	0,24	0,02	0,02	22,08	12,39	10,45	25,74	51,06	36,00	161,86	62,80
		B1	8,48	0,21	0,02	0,02	20,92	8,37	10,00	23,83	18,30	31,52	17,51	14,26
9	NVdft	A	6,25	0,20	0,02	3,66	27,45	30,51	16,24	52,21	167,62	34,21	282,18	85,55
		B1	6,01	0,13	0,02	4,33	23,59	18,96	21,92	42,47	135,68	37,42	260,06	65,23

Tabela 26 – Teores naturais de elementos-traço em amostras de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul (conclusão)

Amostra	Legenda	Horizonte	As	Sb	Se	Mo	Pb	Co	Ni	Cr	Cu	Zn	V	Ba
.....mg/kg.....														
10	LVdh	A	7,39	1,51	0,03	9,49	0,76	1,76	1,61	3,68	25,2	15,91	23,83	19,77
		Bw	7,11	0,27	0,02	18,31	2,75	1,55	1,60	4,98	24,7	15,76	23,02	19,04
11	LBaf	A	1,87	0,13	0,02	19,82	2,16	3,54	3,84	4,06	61,1	17,24	82,45	22,01
		Bw	1,54	0,19	0,02	19,50	2,30	2,47	2,56	4,22	60,8	16,77	84,07	17,72
12	LVdfh	A	2,01	0,13	0,02	20,92	2,27	10,93	4,89	0,28	95,0	19,65	111,67	41,56
		Bw	1,18	1,00	0,02	22,43	2,54	7,57	5,99	1,14	90,2	18,55	86,58	23,95
13	LVafh	A	4,64	0,15	0,02	3,98	1,01	6,80	5,51	9,05	71,8	17,73	89,73	25,21
		Bw	1,72	0,20	0,02	4,02	0,00	4,19	6,20	6,06	63,5	17,08	77,21	18,71
14	LVdft	A	9,50	0,37	0,02	2,92	2,20	7,87	7,00	10,01	84,4	17,69	79,54	23,12
		Bw	11,23	0,12	0,02	5,97	0,20	4,04	6,05	16,61	70,4	17,17	68,64	20,26
15	LVdt	A	2,96	0,89	0,02	5,09	0,06	1,36	1,21	15,00	21,5	15,20	21,52	17,50
		Bw	2,70	0,12	0,02	8,25	0,70	1,50	1,83	1,19	25,5	15,86	26,27	17,55
16	LVdt	A	9,57	1,16	0,03	11,45	3,90	2,04	2,75	4,91	35,4	16,55	38,53	21,25
		Bw	1,77	0,07	0,02	10,43	1,50	1,44	1,35	0,82	24,4	15,66	25,53	16,80

LVdh : Latossolo Vermelho distrófico húmico

LVafh: Latossolo Vermelho aluminoférico húmico

LVdfh: Latossolo Vermelho distrófico húmico

LVdft: Latossolo Vermelho distrófico típico

LVdt: Latossolo Vermelho distrófico típico

LBaf: Latossolo Bruno aluminoférico típico

NVdft: Nitossolo Vermelho distrófico típico



A análise estatística dos teores naturais de As, Sb, Se, Cu, Cr, Mo, Pb, Zn, utilizando o teste não paramétrico Kruskal-Wallis (Anexo IV), indicou diferença entre os solos, mas não entre os horizontes. Assim, os VRQ desses elementos podem ser representados a partir da média dos dois horizontes. Isso também foi encontrado nos solos do estado de São Paulo (CETESB, 2004), em que foram amostrados o horizonte superficial (0,0 – 0,2 m) e uma camada subsuperficial (0,8 – 1,0 m), sem distinguir qual o tipo de horizonte dessa camada, e os elementos-traço foram analisados com o método Água Régia. Fadigas et al. (2006), em estudos para proposição dos VRQ de metais em solos brasileiros, utilizando análise de agrupamento, constataram que todos os grupos foram formados tanto por amostras do horizonte A, quanto de horizontes intermediários (A/B, B/A ou E), ou do B, em proporções variadas, indicando a coerência de se utilizar os atributos do solo que têm relação com o teor de metais na formação dos grupos, sem considerar a qual horizonte do solo cada amostra pertence.

Os teores pseudo-totais de Cr, Cu, Pb e Zn diferiram entre os horizontes do Latossolo amostrado no Capítulo I da tese, mas isso não foi evidenciado evidenciado quando o solo analisado nesse Capítulo foi reunido com as amostras dos outros solos analisados. Isso pode ser atribuído ao número de subamostras coletadas. No Capítulo I foram coletadas e analisadas de forma independente 10 subamostras do LVdh analisado (Amostra1-LVdh), enquanto nesse capítulo foram coletadas 3 subamostras.

Por outro lado, a análise estatística indicou que os teores de Ba, Co, Ni e V diferem entre os horizontes superficial e subsuperficial, em alguns solos (Anexo V). A partir dessa análise, o VRQ desses elementos foi determinado para cada um desses horizontes. Porém, para os elementos As, Sb, Se, Ag, Cd, Mo, Pb, Cr, Cu e Zn, em que não houve diferença entre os horizontes, o VRQ foi determinado a partir da média dos teores dos dois horizontes analisados.

#### 5.4.2 Valor de referência de qualidade

Na Tabela 27 estão listados os VRQ das médias dos teores naturais dos elementos-traço dos dois horizontes, utilizando o percentil 90 do universo amostral.

Os teores de Ag e Cd foram menores que o limite de quantificação praticável (LQP) do respectivo método analítico e, conforme a Resolução Conama 420, os VRQ desses dois elementos foram considerados como sendo a metade dos valores dos LQP ( $< LQP/2$ ).

Os VRQ da maioria dos elementos-traço diferiram entre os solos amostrados, com exceção do Se, Ag e Cd (Tabela 27). A amostra 3-LVdfh, como descrito no Capítulo II desse trabalho, tem maior desenvolvimento pedológico e apresentou os maiores VRQ de Cr, Cu e Zn. Isso concorda com Biondi (2010), que observou que o teor natural de elementos-traço não pode ser relacionado diretamente ao material de origem dos solos, visto que os processos pedológicos parecem ser um fator decisivo no teor desses elementos.

Isso indica que para o estabelecimento desses valores de referência, deve-se levar em conta, além da diversidade dos materiais de origem, os fatores e processos de formação dos solos, bem como as características intrínsecas de cada classe de solo e elemento analisado. Esses resultados corroboram a ampla variação de VRQs, bem como a exigência do Conama em relação ao estabelecimento de VRQs próprios para cada estado da Federação, para fins de monitoramento dos impactos ambientais, em razão da enorme extensão territorial e diversidade geológica, geomorfológica e pedológica do país (PRESTON et al., 2014).

Os VRQ de As, Se, Ag, Mo, Co, Ni, Cu e Ba obtidos nos solos originados de basalto foram mais elevados que os estabelecidos para o estado de São Paulo (CETESB, 2004). Por outro lado, os VRQs de Sb, Cd, Pb, Cr e Zn

foram menores. São Paulo foi o primeiro estado a estabelecer os VRQ dos elementos-traço no Brasil, estabelecendo um VRQ único, independente do tipo de solo.

Comparando os valores estabelecidos para solos do Rio Grande do Sul (FEPAM, 2014), de duas regiões geológicas/geomorfológicas: de rochas vulcânicas do Planalto, e de rochas sedimentares areníticas do Planalto, ou do Escudo Sul-riograndense ou da Depressão Periférica, observa-se que os VRQ das amostras analisadas no trabalho, de solos originados desse mesmo tipo de rocha, foram menores que os estabelecidos pela FEPAM. Porém, a média dos VRQ de Cu e de V das amostras de solos areníticos foi mais elevada, que o estabelecido pelo órgão ambiental (Tabela 28).

Os VRQ de Cd, Pb, Co, Ni, Cr e Zn dos solos basálticos analisados no trabalho foram menores que os propostos por Fadigas et al. (2006), para solos brasileiros, originários dessa rocha, enquanto que o VRQ de Cu foi maior. Esse resultado pode ter ocorrido devido ao método de extração, pois no trabalho de Fadigas et al. (2006) foi utilizada extração com água régia.

Comparando os VRQ deste estudo com os valores estabelecidos para os solos da Paraíba (ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016), observa-se que os VRQ de Sb, Pb, Ni, Cu, Cr e Ba dos solos de rochas basálticas (amostras 1, 2,3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 e 14) foram menores, enquanto que os VRQs de Mo, Co, Cu e Zn foram maiores e o de Ag foi semelhante. Nas amostras de solos derivados de arenito (amostras 5, 15 e 16), os VRQ de Pb, Co, Ni, Cr, Zn e Ba forem menores que os relatados por Almeida Júnior, enquanto que o VRQ de Ag foi próximo, e os VRQ de Sb, Cd, Mo e Cu foram mais elevados (Tabela 28). Os VRQ de Cd, Mo, Pb, Co e Cu obtidos nas amostras de solos de rochas basálticas foram maiores que os estabelecidos para o estado do Espírito Santo (PAYE Et al., 2010), e os de As, Ni, Cr e Zn foram menores.

Tabela 27 – Valores de referência de qualidade (percentil 90) de elementos-traço de dois horizontes (A e Bw) de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul. Média dos horizontes

Amostra	As	Sb	Se	Ag	Cd	Mo	Pb	Cr	Cu	Zn
1	4,09	0,06	0,02	0,90	0,37	4,26	5,75	17,34	48,31	48,99
2	5,89	0,06	1,93	0,90	0,37	7,45	7,00	14,18	129,48	52,06
3	1,55	0,07	0,08	0,90	0,37	4,06	46,79	98,01	350,38	74,49
4	1,61	0,05	1,49	0,90	0,37	2,13	8,69	56,41	216,37	57,80
5	2,39	0,03	0,02	0,90	0,37	0,02	1,05	10,66	40,90	33,83
6	0,94	0,05	0,02	0,90	0,37	1,30	6,43	21,34	104,14	35,01
7	4,80	0,44	0,02	0,90	0,37	0,02	9,10	24,52	16,41	29,51
8	7,62	0,23	0,02	0,90	0,37	0,02	10,38	24,78	34,68	33,76
9	6,13	0,17	0,02	0,90	0,37	4,00	24,73	47,34	151,65	35,82
10	7,25	0,89	0,02	0,90	0,37	13,90	1,76	1,65	24,99	15,83
11	1,70	0,16	0,02	0,90	0,37	19,66	2,23	3,01	60,98	17,00
12	1,60	0,56	0,02	0,90	0,37	21,68	2,41	9,25	92,65	19,10
13	3,18	0,18	0,02	0,90	0,37	4,00	0,51	5,49	67,70	17,40
14	10,37	0,25	0,02	0,90	0,37	4,45	1,20	5,96	77,40	17,43
15	2,83	0,50	0,02	0,90	0,37	6,67	0,38	1,43	23,58	15,53
16	5,67	0,62	0,02	0,90	0,37	10,94	2,70	1,74	29,93	16,10

Tabela 28 – Comparação dos VRQ de elementos-traço do horizonte A, com base no percentil 90 de alguns estados e desse estudo

Estado	As	Sb	Se	Ag	Cd	Mo	Pb	Co	Ni	Cr	Cu	Zn	V	Ba	Hg
.....mg/kg.....															
RS <sup>1</sup>				0,59	36,00	75,00	47,00	7,00	21,00	94,00	203,00	120,00	567,00		0,073
RS <sup>2</sup>				0,42	16,00	7,00	7,00	13,00	40,00	35,00	60,00	29,00	76,00		0,015
SP <sup>3</sup>	3,50	<0,50	0,25	0,25	<0,50	<4,00	17,00	13,00	13,00	40,00	35,00	60,00		7,5	0,05
ES <sup>4</sup>	14,28			<0,13	3,36	8,90	14,56	17,22	68,81	10,78	49,32				
MT,RO <sup>5</sup>				<0,30	12,70	23,00	3,20	55,10	25,90	9,30					
RN <sup>6</sup>	0,25	1,43	0,13	25,55	23,41	32,90	53,75	23,50	42,16	114,06					
PB <sup>7</sup>	0,61	0,88	0,08	<0,33	14,62	13,14	14,44	48,35	20,82	33,65					
BR <sup>8</sup>				1,00	19,00	20,00	35,00	55,00	119,00	79,00					
BR <sup>9</sup>				0,40	22,00	4,00	7,00	23,00	6,00	12,00					
LINCK <sup>10</sup>	4,91	0,39	0,81	<0,90	<0,37	7,58	12,57	16,69	13,69	30,31	128,32	38,62	169,97	53,62	
LINCK <sup>11</sup>	4,79	0,70	0,02	<0,90	<0,37	6,84	6,14	3,76	4,90	14,57	86,30	24,92	83,93	26,39	

<sup>1</sup>Rochas vulcânicas do Planalto; Portaria FEPAM 85/2014

<sup>2</sup>Rochas sedimentares areníticas do Planalto, do Escudo Sul-riograndense e da Depressão Periférica; Portaria FEPAM 85/2014

<sup>3</sup>CETESB, 2014.

<sup>4</sup>PAYE et al., 2010.

<sup>5</sup>SANTOS, 2011.

<sup>6</sup>PRESTON et al., 2014.

<sup>7</sup>ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016.

<sup>8,9</sup>FADIGAS et al., 2006. Solos de basalto e Latossolos e Argissolos diversos, respectivamente.

<sup>10</sup>LINCK, 2017. Solos de basalto. Média dos solos.

<sup>11</sup>LINCK, 2017. Solos de arenito. Média dos solos.

Os VRQ 90 de Co, Ni, V e Ba dos horizontes A e Bw constam na Tabela 29. As amostras 5, 15 e 16 (LVdt), coletadas em solos derivados do arenito, apresentaram os menores VRQs de Co, Ni e V. A amostra 3-LVdfh, derivada de basalto e com maior desenvolvimento pedogenético, apresentou os maiores VRQ de Ba, Ni e V, nos dois horizontes.

Tabela 29 – Valores de referência de qualidade (percentil 90) de Ba, Co, Ni e V dos Horizontes A e B diagnóstico de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul

Local	Horizonte A				Horizonte B diagnóstico			
	Co	Ni	V	Ba	Co	Ni	V	Ba
.....mg/kg.....								
1	9,10	5,12	85,11	54,52	11,66	8,51	107,57	45,91
2	8,50	7,11	213,40	78,82	18,07	11,17	202,70	54,22
3	2,00	54,27	463,18	81,70	16,53	52,43	383,03	62,58
4	8,92	31,79	325,72	72,36	19,55	30,31	258,37	43,18
5	0,66	3,51	53,68	33,35	7,46	6,20	66,46	32,48
6	6,42	9,07	186,23	39,29	16,10	11,75	11,18	14,96
7	9,94	8,44	10,66	14,61	21,40	8,68	10,83	14,32
8	12,39	10,45	161,86	62,80	20,92	10,00	17,51	14,26
9	30,51	16,24	282,18	85,55	23,59	21,92	260,06	65,23
10	1,76	1,61	23,83	19,77	2,75	1,60	23,02	19,04
11	3,54	3,84	82,45	22,01	2,30	2,56	84,07	17,72
12	10,93	4,89	111,67	41,56	2,54	5,99	86,58	23,95
13	6,80	5,51	89,73	25,21	0,00	6,20	77,21	10,77
14	7,87	7,00	79,54	23,12	0,20	6,05	68,64	20,26
15	1,36	1,21	21,52	17,50	0,70	1,83	26,27	17,55
16	2,04	2,75	38,53	21,25	1,50	1,35	25,53	16,80

### 5.4.3 Análise de correlação

A correlação de Pearson indicou correlações significativas ( $p < 0,01$ ) e positivas entre a maioria das variáveis, exceto o VRQ de Sb (Tabela 30). As variáveis devem ter um número substancial de coeficientes de correlações iguais

ou superiores a 0,30 para garantir a existência de fatores verdadeiros (HAIR et al., 2009). Nesse estudo, foram consideradas as correlações com valores de coeficientes de Pearson iguais ou superiores a 0,50.

Tabela 30 – Coeficientes de correlação entre os atributos físicos e químicos e o valor de referência de qualidade de elementos-traço em amostras (Média dos horizontes A e B diagnóstico) de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul

Variável	Argila	Silte	Areia	Corg	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mo	Pb
Argila	<b>1</b>	<b>0,64</b>	<b>-0,98</b>	<b>0,52</b>	<b>-0,92</b>	<b>0,50</b>	<b>0,83</b>	0,07	0,25
Silte	<b>0,64</b>	<b>1</b>	<b>-0,75</b>	<b>0,53</b>	<b>-0,71</b>	0,22	<b>0,68</b>	0,04	0,36
Areia	<b>-0,98</b>	<b>-0,75</b>	<b>1</b>	<b>-0,54</b>	<b>0,92</b>	-0,48	<b>-0,84</b>	-0,05	-0,28
Na <sup>+</sup>	0,36	0,26	-0,35	<b>0,68</b>	-0,32	-0,28	<b>0,53</b>	<b>0,76</b>	-0,36
Corg	<b>0,52</b>	<b>0,53</b>	<b>-0,54</b>	<b>1</b>	<b>-0,55</b>	0,04	<b>0,62</b>	<b>0,72</b>	0,04
SiO <sub>2</sub>	<b>-0,92</b>	<b>-0,71</b>	<b>0,92</b>	<b>-0,55</b>	<b>1</b>	-0,48	<b>-0,93</b>	-0,13	-0,33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>0,50</b>	0,22	-0,48	0,04	-0,48	<b>1</b>	0,12	-0,27	<b>0,68</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>0,83</b>	<b>0,68</b>	<b>-0,84</b>	<b>0,62</b>	<b>-0,93</b>	0,12	<b>1</b>	0,31	0,07
Mo	0,07	0,04	-0,05	<b>0,72</b>	-0,13	-0,27	0,31	<b>1</b>	-0,25
Pb	0,25	0,36	-0,30	0,04	-0,34	<b>0,68</b>	0,07	-0,25	<b>1</b>
Cr	0,32	0,36	-0,35	0,04	-0,39	<b>0,79</b>	0,09	-0,36	<b>0,92</b>
Cu	0,39	0,25	-0,39	0,12	<b>-0,51</b>	<b>0,77</b>	0,25	-0,12	<b>0,83</b>
Zn	0,15	0,09	-0,16	-0,14	-0,18	<b>0,59</b>	-0,07	-0,43	<b>0,73</b>

Na Tabela 30 estão as correlações da média dos VRQ dos elementos-traço que não diferiram no perfil do solo pelo teste não paramétrico Kuskal-Wallis (As, Sb, Se, Ag, Cd, Mo, Cr, Cu, Zn e Pb) e a média dos atributos físicos, químicos e mineralógicos dos horizontes A e Bw. Contribuições positivas foram encontradas principalmente entre o teor de C orgânico e os teores de argila, areia e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e o VRQ de Mo, evidenciando a importância desses em estudos de poluição de solo. O teor total de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> teve correlação positiva com os VRQ de Pb, Cr, Cu e Zn.

A análise de correlações de Pearson também foi realizada entre os elementos-traço analisados e houve correlação positiva entre o VRQ de Pb e os

de Cr, Cu e Zn (Tabela 30), indicando a afinidade geoquímica entre esses metais (ALMEIDA JÚNIOR, 2016).

Segundo Paye et al. (2012), a distribuição dos teores de elementos-traço nos solos é muito variável. Assim, o estabelecimento de VRQ, a partir das médias ou dos intervalos globais de concentração dos elementos, muitas vezes é pouco adequado. Por essa razão, o estabelecimento dos VRQ de elementos-traço dos solos do Estado do Espírito Santo foi realizado a partir de grupos de solos obtidos com base em atributos físicos e químicos.

A análise da correlação de Pearson e a análise fatorial revelaram que as variáveis Fe, Mn, Ti, silte + argila e C orgânico foram atributos de solo importantes para a distribuição dos elementos-traço nos solos estudados.

#### **5.4.4 Análise dos componentes principais**

O uso da análise de agrupamento possibilitou a formação de quatro grupos de solo e diminuiu a variabilidade dos teores de elementos-traço, já que os solos puderam ser reunidos com a formação de grupos mais homogêneos, além de evidenciar a relação dos diferentes solos em um mesmo grupo com a pedologia e o material de origem.

A partir da análise de componentes principais a proporção acumulada dos quatro eixos obtidos (F1 a F4) conseguiu explicar 88% da variabilidade total encontrada entre os solos (Tabela 31).

A análise das variáveis que se relacionam com cada um destes eixos mostrou que o componente principal (F1) está associado ao teor de  $\text{SiO}_2$  e de areia, enquanto o segundo componente (F2) está associado ao teor de  $\text{Na}^+$  e ao VRQ de Mo, a terceira componente (F3) ao VRQ de Mo, e o quarto componente (F4) ao teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Tabela 31).



Tabela 31 – Análise dos componentes principais dos valores de referência de qualidade (Percentil 90) de elementos-traço e de atributos físicos, químicos de amostras (Média dos horizontes A e B diagnóstico) de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul, mostrando os autovalores e o percentual da variação associada aos dois primeiros eixos e os autovalores dos caracteres de cada eixo

Variância	Componentes do eixo			
	F1	F2	F3	F4
Dos autovalores	6,43	4,74	2,00	0,95
Total (%)	40,18	29,65	12,55	5,96
Acumulada (%)	40,18	69,84	82,39	88,35
Variável	Auto vetor			
Argila	-0,33	0,18	-0,13	0,07
Silte	-0,29	0,17	-0,14	-0,24
Areia	0,34	-0,18	0,14	0,00
Na <sup>+</sup>	-0,02	0,39	0,26	0,09
Corg	-0,18	0,29	0,30	-0,12
SiO <sub>2</sub>	0,35	-0,17	0,06	-0,09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,27	-0,18	-0,07	0,52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,27	0,28	-0,02	-0,05
Mo	0,02	0,30	0,47	0,09
Pb	-0,26	-0,25	0,10	0,18
Cr	-0,29	-0,28	0,06	0,11
Cu	-0,30	-0,22	0,23	0,24
Zn	-0,22	-0,35	0,09	-0,22

A análise de componentes principais foi utilizada para separar solos em grupos, levando em consideração as médias dos atributos físicos, químicos e dos VRQ dos elementos-traço de dois horizontes (A e B diagnóstico). A dispersão resultante da união dos dois primeiros componentes (F1 x F2) explicou 69% da variabilidade entre os solos (Figura 10). A dispersão em F1 foi direcionada, principalmente, pelo teor de SiO<sub>2</sub>, enquanto que em F2 foi coordenada pelo teor de Na<sup>+</sup> (Tabela 31).

A análise da dispersão formada pelos dois primeiros componentes principais possibilitou ainda a visualização dos solos com VRQ semelhantes (Figura 10). Observou-se que as amostras 1-LVdh, 2-LVdft, 5-LVdt, 6-LVdft, 15 e 16-LVdt foram agrupadas em função do teor de areia e do teor total de Si ( $\text{SiO}_2$ ). Por outro lado, as amostras 7 e 8-NVdft, 11-LBaft, 12-LVdfh, 13-LVafh e 14-LVdft foram agrupadas em função dos teores de argila e de silte, e dos atributos químicos associados a essas frações texturais, como os teores totais de Fe ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e de Ti ( $\text{TiO}_2$ ) o teor de Na trocável e o teor de C orgânico. Já as amostras 3-LVdfh, 4-LBaft e 9-NVdft foram agrupadas em função do teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , enquanto a amostra 10-LVdh em função do VRQ de Mo.

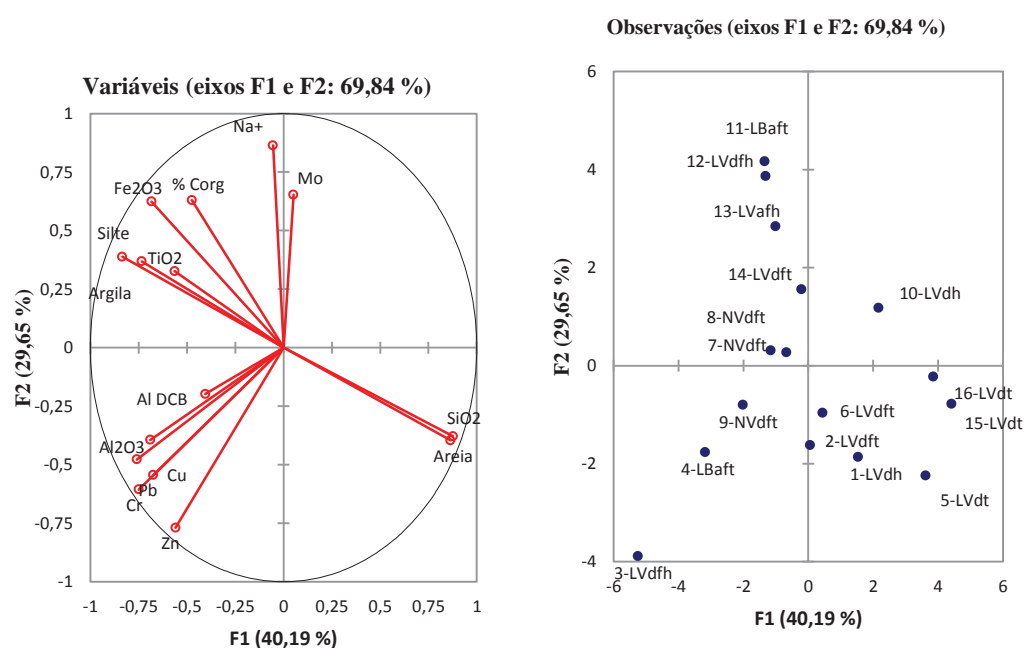


Figura 10 – Dispersão gráfica da análise de componentes principais (F1 x F2) dos valores de referência de qualidade (Percentil 90) de elementos-traço e de atributos de amostras de solos (Média dos horizontes A e B diagnóstico) de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul.

A dissimilaridade entre os solos foi evidenciada no dendograma, que agrupou as amostras em dois grupos, de forma similar ao que foi ilustrado na dispersão de componentes principais (Figura 11). O Grupo 1 (G1) foi formado

com a amostra 3, que tem maior teor de  $Al_d$ . Já no Grupo 2 (G2) encontram-se as demais amostras agrupadas por outros atributos.

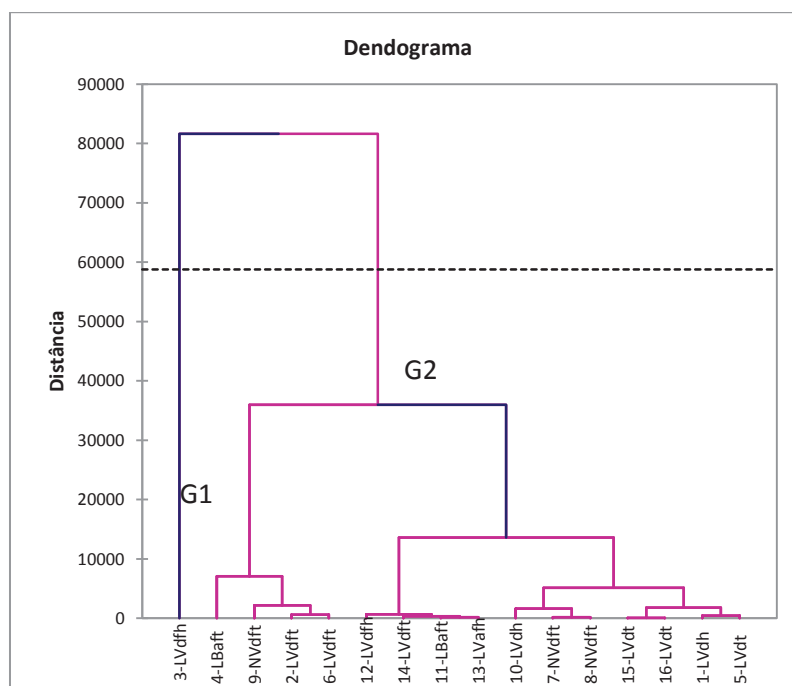


Figura 11 – Dendrograma de dissimilaridade obtido pelo método de Ward, a partir da distância euclidiana, da média dos valores de referência de qualidade (Percentil 90) de elementos-traço e de atributos físicos, químicos de amostras de solo de dois horizontes de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul.

#### 5.4.5 Indicadores de solos com VRQ de elementos-traço semelhantes

A partir dos dados da análise de componentes principais, observou-se que alguns dos atributos relevantes para a formação dos grupos de solos, podem ser utilizados como indicadores para reunir solos com VRQ semelhantes, como o teor de argila, e o teor de areia. Para estabelecer os valores críticos desses indicadores que separam os grupos de solo, ou o valor que estabelece o ponto de corte entre eles, foram avaliados os teores de argila, de areia, de  $SiO_2$ , de  $Fe_2O_3$ , e as razões  $SiO_2/Fe_2O_3$ ,  $SiO_2/argila$ ,  $Fe_2O_3/argila$ ,  $Fe_2O_3/areia$  da média dos horizontes A e B diagnósticos (Bw, B nítico). Os solos 1, 2, 5, 6, 10, 15 e 16 formaram um grupo com o teor de areia  $> 25\%$ , e o teor de argila  $< 66\%$ . Já os

demais solos formaram um grupo com o teor de areia < 15%, e o teor de argila > 66% (Tabela 32). O ponto de corte para o teor de SiO<sub>2</sub> foi < 45% e > 45%; para o teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi < 20% e > 20%; para a relação SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi < 2 e > 2; para a relação SiO<sub>2</sub>/argila foi < 0,7 e > 0,7; para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/argila < 0,35 e > 0,35 e para a relação Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/areia foi < 1 e > 1.

Tabela 32 – Indicadores para agrupar e amostras de Latossolos e de Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul com valores de referência de qualidade de elementos-traço semelhantes e grupos formados. Média dos horizontes A e subsuperficial diagnóstico (Bw e B nítico).

Índices	Ponto de corte	Amostras de solos
Argila	< 66%	1, 2, 5, 6, 10, 15, 16
	> 66%	3, 4, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14
Areia	< 25%	3, 4, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14
	> 25%	1, 2, 5, 6, 10, 15, 16
SiO <sub>2</sub>	< 45%	3, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14
	> 45%	1, 2, 5, 10, 15, 16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 20%	1, 2, 5, 10, 15, 16
	> 20%	3, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14
SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 2	3, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14
	> 2	1, 2, 5, 10, 15, 16
SiO <sub>2</sub> /argila	< 0,7	3, 4, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14
	> 0,7	1, 2, 5, 6, 10, 15, 16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /argila	< 0,35	2, 4, 5, 8, 9, 10, 15
	> 0,35	1, 3, 6, 7, 11, 12, 13, 14, 16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /areia	< 1	1, 2, 5, 6, 10, 15, 16
	> 1	3, 4, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14

Os indicadores que melhor descreveram os grupos de solos formados na análise de componentes principais foram os teores de argila, e de areia e as relações SiO<sub>2</sub>/argila e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/areia (Tabela 32), sendo que os teores de argila e areia são os mais fáceis de serem utilizados, em trabalhos técnicos, já que são determinados em análise de rotina.

#### 5.4.6 Correlações simples entre os valores de referência de qualidade de Co, Ni, V e Ba e atributos do horizonte A

Na Tabela 33 estão as correlações dos VRQ dos elementos-traço que diferiram entre o horizonte A e os horizontes subsuperficiais (Bw ou B nítico) (Co, Ni, V e Ba) e os atributos físicos e químicos desse horizonte. Poucas correlações foram de grau médio ou forte, como a correlação positiva observada entre o teor total de Al ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e os VRQ de Ni, V e Ba, ou a correlação negativa entre o teor total de Si ( $\text{SiO}_2$ ) e os VRQ dos quatro elementos-traço.

Tabela 33 - Coeficientes de correlação obtidos entre o valor de referência de qualidade de elementos-traço de cobalto (Co), níquel (Ni), vanádio (Va) e bário (Ba) e atributos do Horizonte A de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul

Atributo	Co	Ni	V	Ba
Argila	0,38	0,36	0,43	0,29
Silte	0,41	0,29	0,24	0,17
Areia	-0,41	-0,38	-0,42	-0,29
Na <sup>+</sup>	-0,18	-0,35	-0,38	<b>-0,50</b>
Corg	0,18	0,15	0,18	0,09
Al <sub>o</sub>	-0,26	0,10	0,11	0,11
SiO <sub>2</sub>	-0,32	-0,45	-0,49	-0,26
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,38	<b>0,77</b>	<b>0,79</b>	<b>0,69</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15	0,08	0,12	-0,07
TiO <sub>2</sub>	0,44	0,11	0,13	0,06
K <sub>2</sub> O	-0,13	-0,24	-0,31	-0,18
Co	<b>1</b>	0,07	0,30	<b>0,53</b>
Ni	0,07	<b>1</b>	<b>0,90</b>	<b>0,65</b>
V	0,30	<b>0,90</b>	<b>1</b>	<b>0,86</b>
Ba	<b>0,53</b>	<b>0,65</b>	<b>0,86</b>	<b>1</b>

### 5.4.7 Análise dos componentes principais – valores de referência de qualidade de Co, Ni, V e Ba do horizonte A

A partir da análise de componentes principais, a proporção acumulada dos quatro eixos obtidos (F1 a F4) conseguiu explicar 84% da variabilidade total encontrada entre os solos (Tabela 34). A análise das variáveis que se relacionam com cada um desses eixos mostrou que o componente principal (F1) está associado aos teores de areia e de SiO<sub>2</sub>, enquanto o segundo componente (F2) está associado aos teores de Na<sup>+</sup> e de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; a terceira componente (F3) está associada ao Al extraído com oxalato (Al<sub>o</sub>), e o quarto componente (F4) ao teor total de Fe (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A dispersão resultante da união dos dois primeiros componentes (F1 x F2) explicou 66% da variabilidade entre os solos (Figura 12). A dispersão em F1 foi direcionada, principalmente, pelo teor de areia, enquanto que F2 foi coordenada pelo teor de Na<sup>+</sup> (Tabela 34).

Tabela 34 – Análise dos componentes principais da média dos valores de referência de qualidade (Percentil 90) de cobalto (Co), níquel (Ni), vanádio (Va) e bário (Ba) e de atributos físicos e químicos do Horizonte A de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul, mostrando os autovalores e o percentual da variação associada aos dois primeiros eixos e os autovalores dos caracteres para cada eixo (continua)

Variância	Componentes do eixo			
	F1	F2	F3	F4
Dos autovalores	6,65	3,96	1,85	1,10
Total (%)	41,57	24,74	11,60	6,88
Acumulada (%)	41,57	66,32	77,92	84,79
Variável	Auto vetor			
Argila	-0,35	0,06	0,05	0,03
Silte	-0,31	0,08	-0,18	-0,20
Areia	0,37	-0,06	0,00	0,03
Na <sup>+</sup>	-0,09	0,42	0,24	0,16
Corg	-0,24	0,16	0,26	-0,17
Al <sub>o</sub>	0,04	-0,02	0,66	-0,31
SiO <sub>2</sub>	0,37	-0,08	-0,02	-0,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,19	-0,35	-0,16	0,36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,29	0,26	0,11	0,04

Tabela 34 – Análise dos componentes principais da média dos valores de referência de qualidade (Percentil 90) de cobalto (Co), níquel (Ni), vanádio (Va) e bário (Ba) e de atributos físicos e químicos do Horizonte A de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul, mostrando os autovalores e o percentual da variação associada aos dois primeiros eixos e os autovalores dos caracteres para cada eixo (conclusão)

Variável	Auto vetor			
TiO <sub>2</sub>	-0,27	0,09	-0,34	-0,33
K <sub>2</sub> O	0,27	-0,13	-0,13	-0,30
Co	-0,18	0,15	-0,32	-0,36
Ni	-0,21	0,38	0,16	0,28
V	-0,23	0,42	0,16	0,17
Ba	-0,17	0,45	0,07	-0,10

A análise da dispersão formada pelos dois primeiros componentes (Figura 12), possibilitou o agrupamento de solos semelhantes. Observou-se que as amostras 1-LVdh, 2-LVdf, 6-LVdft, 10-LVdh, 5, 15 e 16 (LVdt) mostraram maior similaridade, e foram agrupadas pelo maior teor de areia. Enquanto que as amostras 3-LVdfh, 4-Lbaf, 8 e 9 (NVdft) formaram outro grupo, com maior teor total de Al (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

A dissimilaridade entre os solos foi evidenciada no dendograma, que separou os solos, agrupando-os em dois grupos, de forma similar ao que foi ilustrado na dispersão de componentes principais (Figura 12).

A formação de distintos grupos mostrou que há variabilidade das variáveis analisadas e que essas influenciam os VRQ dos elementos-traço dos solos agrupados. No grupo 1 (G1) estão as amostras 3, 4 e 9 agrupadas pelo maior teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Já no grupo 2 (G2) encontram-se as demais amostras agrupadas em função de outros atributos.

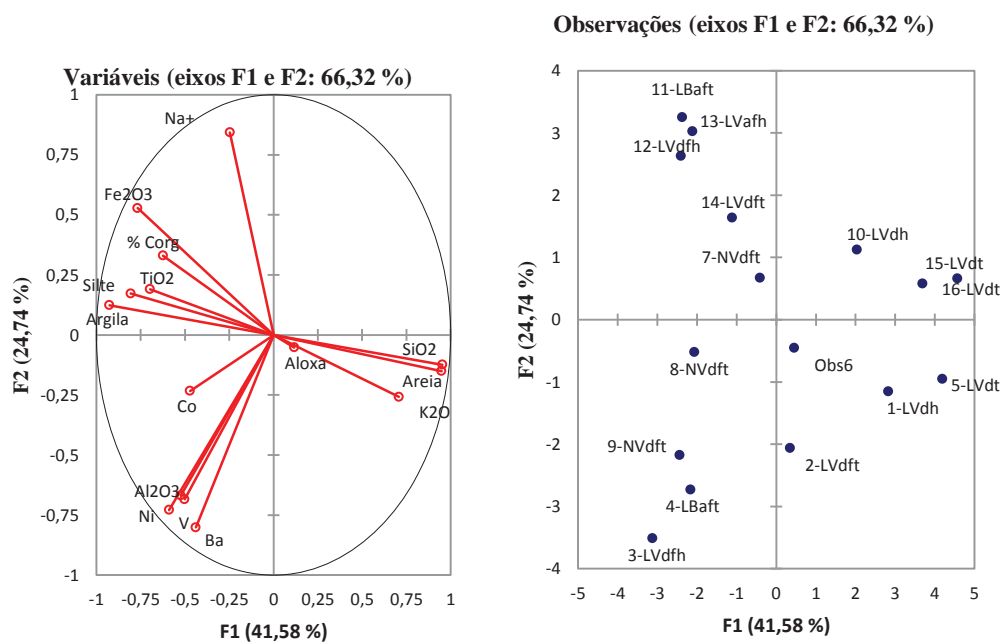


Figura 12 – Dispersão gráfica da análise de componentes principais (F1 x F2) com base nos atributos físicos, químicos e dos valores de referência de qualidade de elementos-traço de amostras de solo do horizonte A.

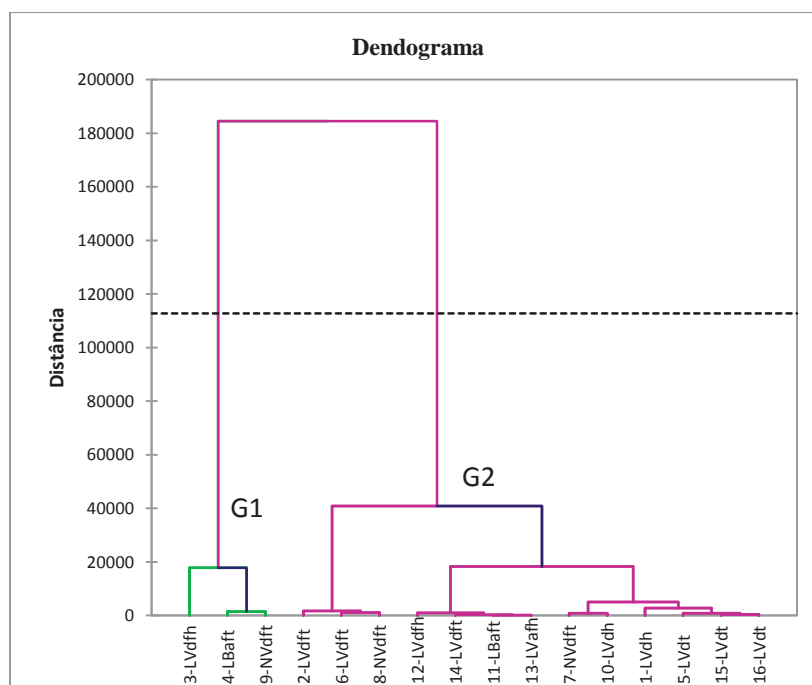


Figura 13 – Dendrograma de dissimilaridade obtido pelo método de Ward, a partir da distância euclidiana, com base nos atributos físicos, químicos e dos valores de referência de qualidade de elementos-traço de amostras de solo do horizonte A.



#### 5.4.8 Indicadores de solos com valores de referência de qualidade de Co, Ni, V e Ba semelhantes

A partir dos dados da análise de componentes principais, observou-se que o indicador que melhor descreveu os grupos de solos com VRQ de Ni, Co, V e Ba semelhantes foi, como observado em relações aos outros elementos-traço analisados, os teores de argila e de areia. Assim, esses atributos e os teores de  $\text{SiO}_2$  e de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e as razões  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2/\text{argila}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{argila}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{areia}$  do horizonte A foram avaliados para verificar o valor desses indicadores que separam os grupos de solos (ponto de corte). Como mostram os resultados da Tabela 35, os solos 1, 2, 5, 6, 10, 15 e 16 formaram um grupo com o teor de areia > 20%, e o teor de argila < 60%. Já os demais solos formaram um grupo com o teor de areia < 20%, e o teor de argila > 60%. O ponto de corte para o teor de  $\text{SiO}_2$  foi < 50% e > 50%; para o teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foi < 20% e > 20%; para a relação  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  foi < 2 e > 2; para a relação  $\text{SiO}_2/\text{argila}$  foi < 0,8 e > 0,8; para  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{argila}$  < 0,35 e > 0,35 e para a relação  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{areia}$  foi < 1 e > 1.

Tabela 35 – Ponto de corte dos indicadores de amostras do horizonte B diagnóstico de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul com valores de referência de qualidade de elementos-traço semelhantes

Índices	Ponto de corte	Amostras de solos
Argila	< 60%	1, 2, 5, 6, 7, 10, 15, 16
	> 60%	3, 4, 8, 9, 11, 12, 13, 14
Areia	< 20%	3, 4, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14
	> 20%	1, 2, 5, 6, 10, 15, 16
$\text{SiO}_2$	< 50%	3, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14
	> 50%	1, 2, 5, 10, 15, 16
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	< 20%	1, 2, 5, 10, 15, 16
	> 20%	3, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14
$\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$	< 2	3, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14
	> 2	1, 2, 5, 10, 15, 16
$\text{SiO}_2/\text{argila}$	< 0,8	3, 4, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14
	> 0,8	1, 2, 5, 6, 10, 15, 16
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{argila}$	< 0,35	2, 4, 5, 8, 9, 10, 15
	> 0,35	1, 3, 6, 7, 11, 12, 13, 14, 16
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{areia}$	< 1	1, 2, 5, 6, 10, 15, 16
	> 1	3, 4, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14

Os indicadores que melhor descreveram os grupos de solos formados na análise de componentes principais para o Horizonte A foram o teor de areia e as relações  $\text{SiO}_2/\text{argila}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{areia}$  (Tabela 35), sendo que os teores de argila e areia são obtidos em análise de solo realizadas em laboratório de rotina, o que facilita o uso desses em trabalhos técnicos.

#### 5.4.9 Correlações simples entre valores de referência de qualidade de Co, Ni, V e Ba e atributos dos horizontes subsuperficiais

Na tabela 36 estão as correlações entre os VRQ (Percentil 90) de Co, Ni, V e Ba e os atributos físicos e químicos dos horizontes subsuperficiais Bw e B nítico. Houve correlação positiva entre os VRQ desses elementos-traço e os teores de Fe extraído por oxalato ( $\text{Fe}_o$ ), de Al total ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e de Mg trocável ( $\text{Mg}^{2+}$ ). Houve correlação negativa entre o teor de areia e os VRQ dos elementos-traço.

Tabela 36 – Coeficientes de correlação entre os atributos físicos e químicos e os valores de referência de qualidade de Cobalto (Co), níquel (Ni), vanádio (V) e bário (Ba) do horizonte diagnóstico subsuperficial de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul

Atributo	Co	Ni	V	Ba
Argila	0,33	0,31	0,36	0,19
Silte	0,04	0,37	0,20	-0,08
Areia	-0,31	-0,35	-0,36	-0,17
$\text{Mg}^{2+}$	<b>0,58</b>	<b>0,82</b>	<b>0,81</b>	<b>0,66</b>
$\text{Fe}_o$	<b>0,60</b>	<b>0,62</b>	<b>0,66</b>	<b>0,67</b>
$\text{SiO}_2$	-0,28	<b>-0,41</b>	-0,42	-0,19
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,48	<b>0,76</b>	<b>0,73</b>	<b>0,52</b>
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,12	0,23	0,27	0,06
$\text{TiO}_2$	0,35	0,09	0,02	-0,07
MgO	-0,47	<b>-0,52</b>	-0,47	<b>-0,54</b>
CaO	0,42	0,26	0,40	<b>0,57</b>
Co	<b>1</b>	<b>0,57</b>	0,44	<b>0,52</b>
Ni	<b>0,57</b>	<b>1</b>	<b>0,88</b>	<b>0,71</b>
V	0,44	<b>0,88</b>	<b>1</b>	<b>0,90</b>
Ba	<b>0,51</b>	<b>0,71</b>	<b>0,90</b>	<b>1</b>

A análise de correlações de Pearson também foi realizada entre os elementos-traço, e houve correlação positiva entre o VRQ do elemento Ni com os VRQ de Co, V e Ba (Tabela 35), do VRQ de Co com os VRQ de Ni e Ba, do VRQ de V com os VRQ de Ni e Ba, e o VRQ de Ba com os VRQ de Co, Ni e V, indicando a afinidade geoquímica entre esses metais (ALMEIDA JÚNIOR, 2016).

#### 5.4.10 Análise dos componentes principais – valores de referência de qualidade de Co, Ni, V e Ba dos horizontes subsuperficiais

A partir da análise de componentes principais, a proporção acumulada dos quatro eixos obtidos (F1 a F4) conseguiu explicar 85% da variabilidade total encontrada entre os solos (Tabela 37).

A análise das variáveis que se relacionam com cada um destes eixos mostrou que o componente principal (F1) está associado ao teor de  $Mg^{2+}$  e aos VRQ de Ni e V, enquanto o segundo componente (F2) está associado aos teores de  $MgO$  e  $Fe_2O_3$ , a terceira componente (F3) ao teor de  $TiO_2$ , e o quarto componente (F4) aos teores de silte.

Tabela 37 – Análise dos componentes principais da média dos valores de referência de qualidade (Percentil 90) de cobalto (Co), níquel (Ni), vanádio (Va) e bário (Ba) e de atributos físicos e químicos dos horizontes subsuperficiais de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul, mostrando os autovalores e o percentual da variação associada aos dois primeiros eixos e os autovalores dos caracteres para cada eixo (continua)

Variância	Componentes do eixo			
	F1	F2	F3	F4
Dos autovalores	7,32	3,80	1,53	1,02
Total (%)	45,75	23,75	9,59	6,38
Acumulada (%)	45,75	69,51	79,09	85,48
Variável	Auto-vetor			
Argila	0,26	0,31	0,08	-0,27
Silte	0,15	0,28	0,03	0,46
Areia	-0,26	-0,33	-0,08	0,17
$Mg^{2+}$	0,32	-0,08	-0,09	0,20

Tabela 37 – Análise dos componentes principais da média dos valores de referência de qualidade (Percentil 90) de cobalto (Co), níquel (Ni), vanádio (Va) e bário (Ba) e de atributos físicos e químicos dos horizontes subsuperficiais de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul, mostrando os autovalores e o percentual da variação associada aos dois primeiros eixos e os autovalores dos caracteres para cada eixo (conclusão)

Variável	Auto-vetor			
Fe <sub>o</sub>	0,30	-0,04	0,09	0,22
SiO <sub>2</sub>	-0,27	-0,29	0,03	0,28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,28	0,04	-0,39	-0,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,22	0,34	0,03	-0,33
TiO <sub>2</sub>	0,13	0,19	0,51	0,43
MgO	-0,15	0,38	-0,06	0,29
CaO	0,17	-0,25	0,49	-0,16
Co	0,25	-0,15	0,20	0,10
Ni	0,30	-0,13	-0,27	0,24
V	0,30	-0,14	-0,28	0,07
Ba	0,26	-0,27	-0,15	-0,06

A análise da dispersão formada pelos dois primeiros componentes principais possibilitou ainda a visualização dos solos com teor de elementos-traço semelhantes. Observou-se que as amostras 2-LVdft, 3-LVdfh e 4-Lbaf e 9-NVdft foram agrupadas por atributos como o teor de argila. As amostras 1 e 10 (LVdh), 5 e 16 (LVdt), 15 e 16 (LVdt) foram agrupadas pelo maior teor de areia.

A dissimilaridade entre os solos foi evidenciada no dendograma, que agrupou os solos em dois grupos, de forma similar ao que foi ilustrado na dispersão de componentes principais (Figura 15).

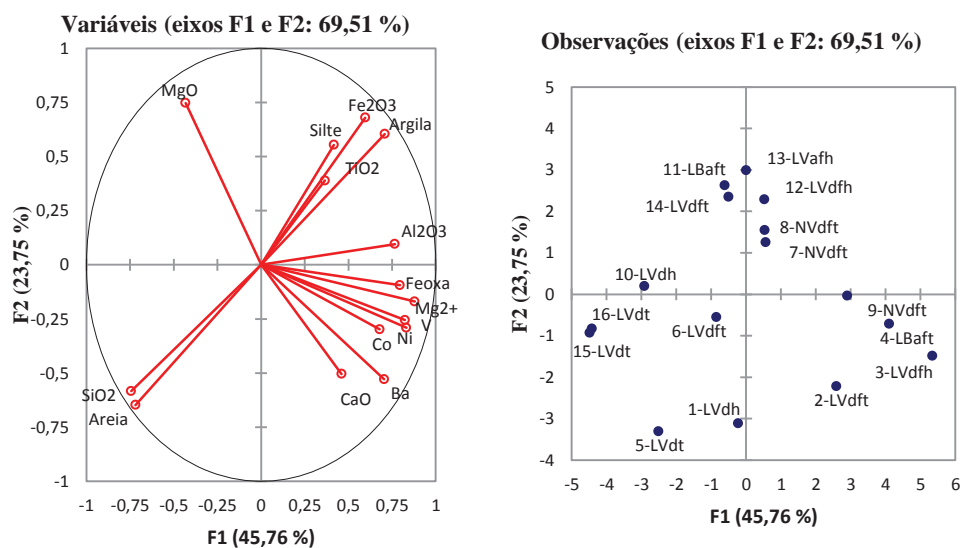


Figura 14 – Dispersão gráfica da análise de componentes principais (F1 x F2) com base nas médias dos atributos físicos, químicos e média dos valores de referência de qualidade de elementos-traço de amostras de solos do horizonte Bw.

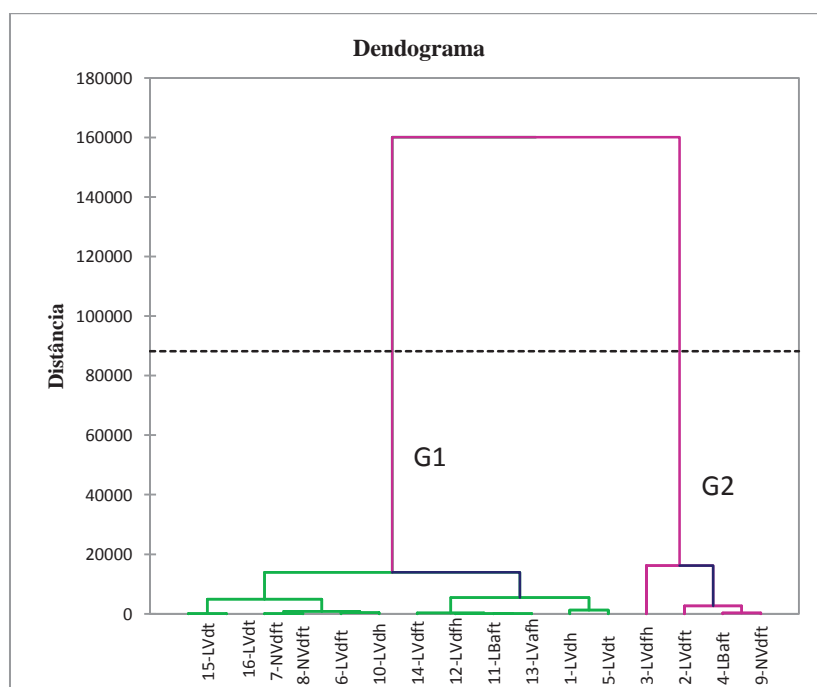


Figura 15 – Dendrograma de dissimilaridade obtido pelo método de Ward, a partir da distância euclidiana, de amostras de solo, com base nas médias dos atributos físicos, químicos e média dos valores de referência de qualidade de elementos-traço de amostras de solos do horizonte Bw.

A formação de distintos grupos mostrou que há variabilidade dos atributos estudados e que esses influenciam os VRQ dos elementos-traço dos solos agrupados. No Grupo 1 (G1) encontram-se os demais solos agrupados por atributos como teor de areia (Amostras 1, 5, 10, 15 e 16) e teor de argila (Amostras 6, 7, 8, 11, 12, 13 e 14). No Grupo 2 (G2) encontram-se as amostras 2, 3, 4 e 9 com maior teor de argila.

A partir dos dados da análise de componentes principais observou-se que o índice que melhor descreveu os agrupamentos foi novamente o teor de argila, seguido do teor de areia. Para tanto, foram avaliados os teores de argila, de areia, de  $\text{SiO}_2$ , de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , as razões  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2/\text{argila}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{argila}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{areia}$  do horizonte A. Os solos 1, 5, 6, 10, 15 e 16 formaram um grupo com o teor de areia  $> 25\%$ , e o teor de argila  $< 70\%$ . Já os demais solos formaram um grupo com o teor de areia  $< 25\%$ , e o teor de argila  $> 70\%$  (Tabela 38). O ponto de corte para o teor de  $\text{SiO}_2$  foi  $< 50\%$  e  $> 50\%$ ; para o teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foi  $< 20\%$  e  $> 20\%$ ; para a relação  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  foi  $< 2$  e  $> 2$ ; para a relação  $\text{SiO}_2/\text{argila}$  foi  $< 0,6$  e  $> 0,6$ ; para  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{argila}$   $< 0,35$  e  $\geq 0,35$  e para a relação  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{areia}$  foi  $< 1$  e  $> 1$ .

Os indicadores que melhor descreveram os grupos de solos formados na análise de componentes principais dos resultados do Horizonte Bw e B nítico foram o teor de argila e as relações  $\text{SiO}_2/\text{argila}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{areia}$  (Tabela 38), sendo que os teores de argila e areia são obtidos em análise de solos.

Tabela 38 – Ponto de corte dos indicadores de amostras do horizonte B diagnóstico de Latossolos e Nitossolos do Planalto do Rio Grande do Sul com valores de referência de qualidade de elementos-traço semelhantes

Indicador	Ponto de corte	Amostras de solos
Argila	< 70%	1, 5, 6, 10, 15, 16
	> 70%	2, 3, 4, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14
Areia	< 25%	2, 3, 4, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14
	> 25%	1, 5, 6, 10, 15, 16
SiO <sub>2</sub>	< 50%	2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14
	> 50%	1, 5, 10, 15, 16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 20%	1, 5, 10, 15, 16
	> 20%	2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14
SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 2	2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14
	> 2	1, 5, 10, 15, 16
SiO <sub>2</sub> /argila	< 0,6	2, 3, 4, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14
	> 0,6	1, 5, 6, 10, 15, 16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /argila	< 0,35	1, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 14, 15, 16
	≥ 0,35	2, 3, 6, 11, 12, 13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /areia	< 1	1, 5, 6, 10, 15, 16
	> 1	2, 3, 4, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14

## 5.5 Conclusões

1- Os valores de referência de qualidade da maioria dos elementos-traço analisados (As, Sb, Se, Cd, Ag, Cu, Cr, Mo, Pb e Zn) não diferem entre o horizonte A e o horizonte diagnóstico subsuperficial (Bw ou B nítico) dos Latossolos e Nitossolos. Esses valores podem ser determinados em amostras do horizonte A e extrapolados para os horizontes subsuperficiais. Por outro lado, isso não se aplica aos valores de referência de qualidade de Ba, Co, Ni e V desses solos, que diferem entre os horizonte A e o Bw ou B nítico.

2- Os valores de referência de qualidade de todos os elementos-traço analisados variam entre os Latossolos e Nitossolos estudados e não tem relação direta com o material de origem, ao contrário do previsto na legislação estadual vigente. Os grupos de solos com valores de referência de qualidade semelhantes são formados por amostras pertencentes a diferentes classes taxonômicas e litologias, e os teores de areia e de argila foram os atributos, analisados em laboratório de rotina, que orientaram a formação dos grupos de solos similares. Além desses atributos, outros indicadores que também possibilitam separar grupos de solos com diferentes valores de referência de qualidade de elementos-traço, são os teores totais de Si ( $\text{SiO}_2$ ) e Fe ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), e as relações  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2/\text{argila}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{argila}$ , e  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{areia}$ .



## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

1 – Estudos incluindo mais elementos (As, Se, Sb, Ag, Mo e Hg) e outros tipos de solos podem auxiliar no planejamento e conhecimento da variabilidade desses na área. Além disso, a caracterização geoestatística das variáveis estudadas e a krigagem possibilita a confecção dos mapas quando detectada a dependência espacial entre as amostras.

2 – Para a determinação dos VRQ dos elementos-traço no solo em vários estados brasileiros, exceto no Rio Grande do Sul e São Paulo, o teor pseudo-total é obtido pela extração com forno de micro-ondas, um método que utiliza sistema fechado, diminuindo a possibilidade de volatilização de alguns elementos-traço. Contudo, a legislação nacional padronizou que, além desse método, os VRQ dos elementos-traço também podem ser extraídos com a digestão das amostras de solo em chapa aberta. Então, para estudo futuro, utilizar os dois métodos de extração, chapa de aquecimento e forno de micro-ondas, para verificar se há diferença nos teores naturais e nos VRQ.

3 – O teor de argila e o teor de areia foram atributos que melhor descreveram os grupos formados na análise de componentes principais, sendo de fácil determinação em análises de solos de rotina. Em estudos futuros pode-se comparar esses atributos obtidos em análises de rotina para esses mesmos solos.

## 7. CONCLUSÃO GERAL

Os resultados deste estudo fornecem subsídios para amostragem de solo, analisados em estudos que estabelecem os valores de referência de qualidade de elementos-traço e para outros tipos de estudos relacionados a esse tema. Diferentes classes representativas dos solos do Planalto do estado do Rio Grande do Sul foram estudadas, analisando amostras dos horizontes superficiais e subsuperficiais quanto o teor de elementos-traço, resultando em ampla abrangência do trabalho.

A hipótese geral formulada no trabalho: a variabilidade pedológica dos solos e horizontes influencia os valores de referência de qualidade de elementos-traço, mas é possível agrupar os solos com desenvolvimento pedológico e valores de referência de qualidade semelhantes foi parcialmente confirmada. Foi possível agrupar os solos, de acordo com o desenvolvimento pedológico, mas os grupos formados (Capítulo II) não foram exatamente os mesmos formados, de acordo com os valores de referência de qualidade dos elementos-traço (Capítulo III). Contudo, os grupos de solos obtidos nesses dois capítulos foram mais coincidentes quando os resultados do horizonte subsuperficial diagnóstico foram utilizados para formar os grupos, em relação aos obtidos com os resultados do horizonte A.

## REFERÊNCIAS

AKPAN, U. S.; NKANGA, N. A. Elemental composition and weathering indices of selected wetland soils of Akwa Ibom State, Nigeria. **International Journal of Innovative Agriculture & Biology Research**, v. 4, n. 1, p. 26-39, 2016.

ALFARO, M. R.; MONTERO, A.; UGARTE, O. M.; NASCIMENTO, C. W.; ACCIOLY, A. M. A.; BIONDI, C. M.; SILVA, Y. J. A. B. Background concentrations and reference values for heavy metals in soils of Cuba. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 4198, p. 2-10, 2015.

ALLEONI, L. R. F.; BORBA, R. P.; CAMARGO, O. A. Metais pesados: Da cosmogênese aos solos brasileiros. In: TORRADO-VIDAL, P.; ALLEONI, L. R. F.; COOPER, M.; SILVA, A. P. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005, p. 1-42.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. 3. ed. Dordrecht: Springer, 2013. 613 p.

ALMEIDA JÚNIOR, A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; SOUZA, A. P.; BARROS, F. M. R. Background and reference values of metals in soils from Paraíba State, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 40, p. 1-13, 2016.

ALTHAUS, D.; SILVA, K. J.; FELISBERTO, R. Teores naturais de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul. In: Anais do XXXIV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: EPAGRI/SBCS, 2013. p. 1-4.

ALVAREZ, C. A.; STAPE, J. L.; SENTELHAS, P. C.; GONÇALVES, J. L. M.; SPAROVEK, G. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 22, p. 711-728, 2014.

ANDRADE, M. G.; LIMA, A. S. T.; MELO, W. J.; SANTOS, E. J.; HERMANN, A. B. Elementos-traço em dois Latossolos após aplicações anuais de lodo de esgoto por treze anos. **Ciências Agrárias**, v. 35, n. 1, p. 135-148, 2014.

ANTCIBOR, I.; ESCHENBACH, A.; ZUBRZYCKI, S.; KUTZBACH, L.; BOLSHIYANOV, D.; PFEIFFER, E. M. Trace metal distribution in pristine permafrost-affected soils of the Lena River delta and its hinterland, northern Siberia, Russia. **Biogeosciences**, v. 11, p. 1-15, 2014.

BERA, R.; SEAL, A.; BANERJEE, M.; DOLUI, A. K. Nature and profile distribution of iron and aluminum in relation to pedogenic processes in some soils developed under tropical environment in India. **Environmental Geology**, v. 47, p. 241-245, 2005.

BERA, R.; SEAL, A.; DAS, T. H.; SARKAR, D.; CHATTERJEE, A. K. Characterization of soils in terms of pedological variability under different physiography of Damodar command area (part), West Bengal, India. **Cogent Food & Agriculture**, v. 1, p. 1-14, 2015.

BIONDI, C. M. **Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do Estado de Pernambuco**. 2010. 70 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2010.

BINI, C.; SARTORI, G.; WAHSHA, M.; FONTANA, S. Background levels of trace elements and soil geochemistry at regional level in NE Italy. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 109, p. 125-133, 2011.

BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A.; NETA, A. B. F. Teores naturais de bário em solos de referência do estado de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 35, p. 1819-1826, 2011.

BONOTTO, D. M.; JIMÉNEZ-RUEDA, J. R.; FAGUNDES, I. C.; FONSECA FILHO, C. R. A. Weathering processes and dating of soil profiles from São Paulo State, Brazil, by U-isotopes disequilibria. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 119, p. 6-15, 2017.

BORTOLUZZI, E. C.; PÉRES, C. A. S.; ARDISSON, J. D.; TIECHER, T.; CANER, L. Occurrence of iron and aluminum sesquioxides and their implications for the P sorption in subtropical soils. **Applied Clay Science**, v. 104, p. 196-204, 2015.

BOTTEGA, E. L.; QUEIROZ, D. M.; CARVALHO PINTO, F. A.; SOUZA, C. M. A. Variabilidade espacial de atributos do solo em sistema de semeadura direta com rotação de culturas no cerrado brasileiro. **Revista Ciência Agronômica**, v. 44, p. 1-9, 2013.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente, Conama. Resolução nº 420/2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Dispõe sobre o Disponível em < [http:// www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm.htm](http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm.htm) > Acesso em 18 de outubro 2013.

CAIRES, S. M. **Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do Estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de valores de referência de qualidade**. 2009. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JÚNIOR, J.; BARRÓN, V.; ALLEONI, L. R. F.; BARBOSA, R. S.; PEREIRA, G. T. Mapping of clay, iron oxide and adsorbed phosphate in Oxisols using diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, v. 251-252, p. 124-132, 2015.

CAMPOS, M. L.; PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; CURI, N. Baseline concentration of heavy metals in Brazilian Latosols. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 34, p. 3-4, 2003.

CAMPOS, M. C. C. **Pedogeomorfologia aplicada a ambientes Amazônicos do Médio Rio Madeira**. 2009. 242 f. Tese (Doutorado em Ciências do Solo) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2009.

CAMPOS, M. L. Atributos dos solos e riscos de lixiviação de metais pesados em solos tropicais. **Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais**, v. 6, p. 547-565, 2010.

CAMPBELL, A. D. A critical survey of hydride generation techniques in atomic spectroscopy. **Pure Applied Chemistry**, v. 64, p. 227, 1992.

CANER, L.; RADTKE, L. M.; VIGNOL-LELARGE, M. L.; INDA, A. V.; BORTOLUZZI, E. C.; MEXIAS, A.S. Basalt and rhyodacite weathering and soil clay formation under subtropical climate in Southern Brazil. **Geoderma**, v. 235-236, p. 100-112, 2014.

CARRIÓN, M. C.; QUIRÓS, E. O. B.; RUBÍ, J. A. M. Valores de referencia de elementos traça en Vertisoles de la Provincia de Málaga. **Edafologia**, v. 9, p. 295-304. 2002.

CARROL, S. **Rock weathering**. New York: Plenum, 1970. 204 p.

CARVALHO, S. R. L.; VILAS-BOAS, G.; FADIGAS, F. S. Estimativa da concentração de metais pesados em solos dos Tabuleiros do Recôncavo da Bahia. **Cadernos de Geociências**, n 7, p. 1-11, 2010.

CARVALHO, S. R. L.; FADIGAS, F. S. Número de amostras para o estudo de atributos físicos e químicos em Latossolos originados nos Sedimentos da Formação Barreiras. **Textura**, v. 4, n. 8, p. 175-184, 2011.

CARVALHO FILHO, A.; CURI, N.; MELO MARQUES, J. J. G.; SHINZATO, E.; FREITAS, D. A. F.; JESUS, E. A.; MASSAHUD, R. T. R. Óxidos de manganês em solos do quadrilátero ferrífero (MG). **Revista Brasileira de Ciência de Solo**, v. 35, p. 793-804, 2011.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO - CETESB. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo: 2001. São Paulo, 2001. 73 p.

CIAMPONE, M. A.; MCVEY, D. E.; GERKE, T. L.; BRIGGS, W. D.; ZHANB, Y.; MAYNARD, J. B.; HUFF, W. D. Non-systematic weathering profile in the Blue Ridge Mountains, N.C.: role of geochemical variables. **Geological Society of America**, v. 24, A214, 1992.

COLMAN, S. M. Chemical weathering of basalts and andesites: evidence from weathering rinds. **Geological Survey Professional**. Paper 1246, 1982. 51 p.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS - CPRM. Serviço Geológico do Brasil. **Geologia e recursos minerais do estado da Paraíba**. Recife: Serviço Geológico do Brasil, 2002.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS - CPRM. **Serviço Geológico do Brasil**. <Disponível em [http://www.cprm.gov.br/publique/media/geologia\\_basica/cartografia\\_regional/mapa\\_rio\\_grande\\_sul.pdf](http://www.cprm.gov.br/publique/media/geologia_basica/cartografia_regional/mapa_rio_grande_sul.pdf)>. Acesso em 5 janeiro 2017.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL - COPAM/MG. Deliberação Normativa Copam nº 166, de 29 de junho de 2011; 2011. p. 2-7.

COSTA, W. P. L. B. **Metais pesados em solos do Rio Grande do Norte: valores de referência de qualidade e relações geopedológicas**. 2013. 121 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2013.

CUNHA, A. N. **Número de amostras e variabilidade espacial de atributos físicos, químicos e da concentração de metais pesados em solos originados nos sedimentos do Grupo Barreiras**. 2015. 120 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente) - Faculdade Maria Milza, Cruz das Almas, 2015.

CHEN, J.; WEI, F.; ZHENG, C.; WU, Y.; ADRIAN, D. C. Background concentrations of elements in soils of China. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 57/58, p. 699-712, 1991.

CHEN, M.; MA, L. Q. Comparison of four USEPA digestion methods for trace metal analysis using certified and Florida soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 27, p. 1294-1300, 1998.

CHEN, M.; MA, L. Q.; HARRIS, W. G. Baseline concentrations of 15 trace elements in Florida surface soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 28, p. 1173-1181, 1999.

- CLINE, M. G. Principles of soil sampling. **Soil Science**, v. 58, p. 275-288, 1944.
- DALMOLIN, R. S .D.; GONÇALVES, C. N.; DICK, D. P.; KNICKER, H.; KLAMT, E.; KOGEL-KNABNER, I. Organic matter characteristics and distribution in Ferralsol profiles of a climosequence in southern Brazil. **European Journal of Soil Science**, v. 57, p. 644-654, 2006.
- DÍEZ, M.; SIMÓN, M.; MARTÍN, F.; DORRONSORO, C. GARCÍA, I.; VAN GESTEL C. A. M. Ambient trace element background concentrations in soils and their use in risk assessment. **Science of The Total Environment**, v. 407, p. 4622-4632, 2009.
- DOLUI, A. K.; BERA, R. Relation between iron forms and pedogenic processes in some Alfisols of Orissa, India. **Agrochimica**, 161-170, 2001.
- DUDKA, S. Factor analysis of total element concentrations in surface soils of Poland. **Science of The Total Environment**, v. 121, p. 39-52, 1992.
- DUZGOREN-AYDIN, N. S.; MALPAS, A. A. J. Re-assessment of chemical weathering índices: cade study on pyroclastic rocks of Hong Kong. **Engineering Geology**, v. 63, p. 99-119, 2002.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação do Solo. **Manual de métodos de análise de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2013.
- EVANS, L. J.; CAMERON, B. H. A chronosequence of soils developed from granitic morainal material, Baffin Island, N.W.T. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 59, p. 203-210, 1979.
- FADIGAS, F. S.; SOBRINHO, N. M. B. A.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, v. 61, p. 151-159, 2002.
- FADIGAS, F. S.; SOBRINHO, N. M. B. A.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, p. 699-705, 2006.

FERRAZ, G. A. S.; DA SILVA, F. M.; DA COSTA, P. A. N.; SILVA, A. C.; CARVALHO, F. M. Agricultura de precisão no estudo de atributos químicos do solo e da produtividade de lavoura cafeeira. **Coffee Science**, v.7, p. 59-67, 2012.

FONTES, M. P F. Intemperismo de rochas e minerais. In: CURI, J. C.; KER, C. E.; SCHAEFER, P. Vidal-Torrado (Ed.). **Pedologia: fundamentos**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa: 2012. p. 171-205.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIZ ROESSLER/RS - FEPAM. Portaria 85/2014. Dispõe sobre o estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) dos solos para 09 (nove) elementos químicos naturalmente presentes nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do Estado do Rio Grande do Sul. Disponível em <<http://www.fepam.rs.gov.br/legislacao/arq/Portaria085-2014.pdf>>. Acesso em 4 dez 2014.

FUJIKAWA, Y.; FUKUI, M.; KUDO, A. Vertical distributions of trace metals in natural soil horizons from Japan. part 1. effect of soil types. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 124, p. 1-21, 2000.

GIL, C.; RAMOS-MIRAS J.; BOLUDA, R. Niveles estándar de Cu, Zn y Co y evaluación de la contaminación en los suelos de los invernaderos de la comarca del Poniente (Almería, España). **Edafologia**, v. 9, p. 283-294, 2002.

GOLDICH, S. S. A study in rock-weathering. **The Journal of Geology**, v. 46, p. 17-58, 1938.

GJOKA, F.; HENNINGSEN, P. F.; WEGENER, H. R.; SALILLARI, I. Heavy metals in soils from Tirana (Albania). **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 172, p. 517-527, 2011.

GOUGH, L. P.; SEVERSON, R. C.; JACKSON, L. L. Baseline element concentrations in soils and plants, Bull Island, Cape Romain National Wildlife Refuge, South Carolina, U.S.A. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 74, p. 1-17, 1994.

GUILHERME, L. R.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. **Elementos traços em sistemas aquáticos**. In: TORRADO-VIDAL, P.; ALLEONI, L. R. F.; COOPER, M.; SILVA, A. P. (Ed.). Tópicos em ciência do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005, p. 345-390.

GROENIGEN, Van J. W.; SIDERIUS, W.; STEIN, A. Constrained optimisation of soil sampling for minimisation of the kriging variance. **Geoderma**, Amsterdam, v. 87, n.3-4, p. 239-259, 1999.



HAIR, J. F.; BLACK, W. C.; BABIN, B. J.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L. **Análise multivariada de dados**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman Editora, 2009, 688 p.

HAMON, R. E.; McLAUGHLIN, M. J.; GILKES, R. J.; RATE, A. W.; ZARCINAS, B.; ROBERTSON, A.; COZENS, G.; RADFORD, N.; BETTENAY, L. Geochemical indices allow estimation of heavy metal background concentrations in soils. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 18, p. 1-6, 2004.

HANKE, D.; MELO, V.; DIECKOW, J.; DICK, D.P.; BOGNOLA, I.B. Influência da matéria orgânica no diâmetro médio de minerais da fração argila de solos desenvolvidos de basalto no Sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, p. 1611-1622, 2015.

HARRASSOWITZ, H. Laterit Forsch. **Geology Paleontology**. v. 43, p. 253-565, 1926.

HARNOIS, L. The C. I. W. Index: a new chemical index of weathering. **Sedimentary Geology**, v. 55, p. 319-322, 1988.

HARNOIS, L.; MOORE, J. M. Geochemistry and origin of the ore chimney formation, a transported paleoregolith in the Greenville Province of Southeastern Ontario, Canada. **Chemical Geology**, v. 69, p. 267-289, 1988.

HU, J.; ZHENG, A.; PEI, D.; SHI, G. Bioaccumulation and chemical forms of cadmium, copper and lead in aquatic plants. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 53, p. 235-240, 2010.

HUANG, D.; HU, C.; ZENG, G.; CHENG, M.; XU, P.; GONG, X.; WANG, R.; XUE, W. Combination of fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation. **Science of the Total Environment**, v. 574, p. 1599-1610, 2017.

INDA JUNIOR, A. V.; KÄMPF, N. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro pedogênicos com ditionitocitrato- bicarbonato de sódio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 1139-1147, 2003.

JACKSON, M. L.; TYLER, S. A.; WILLIS, A. L.; BOURBEAU, G. A.; PENNINGTON, R. P. Weathering sequence of clay-size mineral in soils and sediments. I. Fundamental generalizations. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 52, p. 1237-1260, 1948.

JERSAK, J. M.; MCCOLL, J. G.; HETZEL, J. F. Changes in extractability of iron, aluminium and silicon and dispersibility by storage of California forest soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 23, p. 993-1018, 1992.

JENNY, H. **Factors of soil formation**: a system of quantitative pedology. New York: McGraw-Hill, 1941. 281 p.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4. ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2011. 520 p.

KÄMPF, N.; REZENDE, M.; CURI, N. Iron oxides in Brazilian Oxisols. In: International Soil Classification Workshop, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Embrapa, 1988.

KÄMPF, N.; KLANT, E.; SCHNEIDER, P. Óxidos de ferro em Latossolos do Brasil Sudeste e Sul. In: Reunião de classificação, correlação de solos e interpretação de aptidão agrícola, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Embrapa, 1988.

KÄMPF, N.; CURI, N.; VIDAL-TORRADO, P. Intemperismo e ocorrência de minerais no ambiente do solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (eds.). **Química e mineralogia do solo. Parte I – Conceitos básicos**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 333-380.

KARIM, Z.; QURESHI, B. A.; MUMTAZ, M. Geochemical baseline determination and pollution assessment of heavy metals in urban soils of Karachi, Pakistan. **Ecological Indicators**, v. 48, p. 358-364, 2015.

KASHEM, A.; SINGH, B. R.; KAWAI, S. Mobility and distribution of cádmium, nickel and zinc in contaminated soil profiles from Bangladesh. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**. v. 77, p. 187-198, 2007.

KHALID, S.; SHAHID, M.; NIAZI, N. K.; MURTAZA, B.; BIBI, I.; DUMAT, C. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils. **Journal of Geochemical Exploration**. Disponível em <<http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.11.021>> Acesso em 4 dez 2016.

KRAUS, J. M.; McINERNEY, F. A.; WING, S. L.; SECORD, R.; BACZYNSKI, A. A.; BLOCH, J. I. Paleohydrologic response to continental warming during the Paleocene–Eocene Thermal Maximum, Bighorn Basin, Wyoming. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 370, p. 196-208, 2013.

LI, Y.; ZHANG, H.; TU, C.; SONG, F.; LUO, Y. Occurrence of red clay horizon in soil profiles of the Yellow River Delta: Implications for accumulation of heavy metals. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 176, p. 120-127, 2017.

LIANG, J.; FENG, C.; ZENG, G.; GAO, X.; ZHONG, M.; LI X.; LI X.; FANG, Y. Spatial distribution and source identification of heavy metals in surfasse soils in a typical coal mine city, Lianyuan, China. **Environmental Pollution**, v. 225, p. 681-690, 2017.

LINK, D. D.; WALTER, P. J.; KINGSTON, H. M. Development and validation of the new EPA microwave-assisted leach method 3051A. **Environmental Science and Technology**, v. 32, p. 3628-3632, 1998.

LIU, G.; XUE, W.; TAO, L.; LIU, X.; HOU, J.; WILTON, M.; GAO, D.; WANG, A.; LI, R. Vertical distribution and mobility of heavy metals in agricultural soils along Jishui River affected by mining in Jiangxi Province, China. **Clean Soil Air Water**, v. 42, p. 1450-1456, 2014.

LOGAN, T. J.; MILLER, R. H. Background levels of heavy metals in Ohio farm soils. Soil contamination analysis. **Ohio Agricultural Research Development Center**, v. 275, p. 3-15, 1983.

MARQUES JUNIOR, J.; ALLEONI, L. R. F.; TEIXEIRA, D. B.; SIQUEIRA, D. S.; PEREIRA, G. T. Sampling planning of micronutrientes and aluminum of the soils of São Paulo, Brazil. **Geoderma Regional**, v. 4, p. 91-99, 2015.

MARTINEZ-LLADÓ, X.; VIL, M.; MARTÍ, V.; ROVIRA, M.; DOMÈNECH, J. A.; PABLO, J. Trace element distribution in topsoils in Catalonia: Background and reference values and relationship with regional geology. **Environmental Engineering Science**, v. 25/26, p. 863-878, 2008.

MEDEIROS, E. R.; DE ARAÚJO, P. F.; REINERT, D. J., VOLPATO, A. A. Filiação entre arenitos da formação Guará e sua cobertura pedológica no Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 37, p. 555-564, 2013.

MEUNIER, A.; CANER, L.; HUBERT, F.; ALBANI, A.; PRÊT, D. The Weathering Intensity Scale (WIS): an alternative approach of the Chemical Index of Alteration (CIA). **American Journal of Science**, v. 313, p. 113-143, 2013.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays Clay Mineral**, v. 7, p. 317-327, 1960.

MICÓ, C.; PERIS, M.; RECATALÁ, L.; SÁNCHEZ, J. Baseline values for heavy metals in agricultural soils in an European Mediterranean region. **Science of The Total Environment**, v. 378, n. 1-2, p. 13-17, 2007.

MINERALOGY DATABASE. **MINDAT**, 2017. Disponível em: < <http://www.mindat.org>> Acesso em: 18 de out. 2016.

MONCADA, M. P. H. **Avaliação de propriedades hidráulicas de solos tropicais não saturados**. 2008. 324 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

MUHS, D. R.; BETTIS, E. A.; BEEN, J.; MCGEEHIN, J. P. Impact of climate and parent material on chemical weathering in loess-derived soils of the Mississippi River Valley. **Soil Science Society of America Journal**, v. 65, p. 1761-1777, 2001.

McKEAGUE, J. A. An evaluation of 0,1 M pyrophosphate and pyrophosphate-dithionite in comparison with oxalate as extractants of the accumulation products in podzols and some other soils. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 46, p. 12-22, 1967.

NANNONI, F.; PROTANO, G.; RICCOBONO, F. Fractionation and geochemical mobility of heavy elements in soils of a mining area in Northern Kosovo. **Geoderma**, v. 161, p. 63-73, 2011.

NESBITT, H. W.; MARKOVICS, G.; PRICE, R. C. Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 44, p. 1659-1666, 1980.

NESBITT, H. W.; YOUNG, G. M. Early proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. **Nature**, v. 279, p. 715-717, 1982.

NESBITT, H. W.; WILSON, R. E. Recent chemical weathering of basalts: **American Journal of Science**, v. 292, p. 740-777, 1992.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY – NIST. **Standard Reference Materials – 1646a Estuarine Sediment**. Certificate Issue Date: 20 February 2004. Disponível em: <[http://ts.nist.gov/MeasurementServices/ReferenceMaterials/archived\\_certificates](http://ts.nist.gov/MeasurementServices/ReferenceMaterials/archived_certificates)>. Acesso em: 10 out. 2015.

OLIVEIRA, J. S. **Mineralogia e adsorção de fósforo em solos do Rio Grande do Sul**. 2015. 65 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

PADUANI, C.; PÉREZ, C. A. S.; GOBBI, D.; ARDISSON, J. D. Mineralogical characterization of iron-rich clayey soils from the middle plateau in the Southern Region of Brazil. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 559-562, 2009.

PAYE, H.; MELLO, J. W. V.; ABRAHÃO, W. A. P.; FILHO, E. I. F.; DIAS, L. C. P.; CASTRO, L. M. O. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência de Solo**, v. 34, p. 2041-2051, 2010.

PAYE, H. S.; MELLO, J. W. V.; MELO, S. B. Métodos de análise multivariada no estabelecimento de valores de referência de qualidade para elementos-traço em solos. **Revista Brasileira de Ciência de Solo**, v. 36, p. 1031-1041, 2012.

PRESTON, W.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; SOUZA JUNIOR, V. S.; SILVA, W. R.; FERREIRA, H. A. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do Rio Grande do Norte. **Revista Brasileira de Ciência de Solo**, v. 38, p. 2041-51, 2014.

RIO GRANDE DO SUL. **Atlas socioeconômico, 2017**. Disponível em: <http://www.atlassocioeconomico.rs.gov.br>. Acesso em: 4 mar. 2017.

ROCCO, C.; DURO, I.; DI ROSA, S.; FAGNAMO, M.; FIORENTINO, N.; VETROMILE, A.; ADAMO, P. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 170, p. 30-38, 2016.

ROCHA FILHO, P.; ANTUENES, F. S.; FALCAO, M. F. G. Quantitative influence of the weathering upon the mechanical properties of a young gneiss residual soil. First Int. Conf. Geomech. Trop. **Lateritic Saprolitic Soils**, v. 1, p. 281-294, 1985.

RODRIGUEZ, L.; RUIZ, E.; ALONSO-AZCARATE, J.; RINCON, J. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils round a Pb-Zn mine in Spain. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 1106-1116, 2009.

RUXTON, B. P. Measures of the degree of chemical weathering of rocks. **The Journal of Geology**, v. 76, p. 518-527, 1968.

SALVADOR-BLANES, S.; CORNU, S.; BOURENNANE, H.; KING, D. Controls of the spatial variability of Cr concentration in topsoils of a central French landscape. **Geoderma**, v. 132, p. 143-157, 2006.

SANTOS, S. N. **Valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia**. 2011. 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciências/Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

SANTOS, S. N.; ALLEONI, L. R. F. Reference values for heavy metals in soils of the Brazilian agricultural frontier in Southwestern Amazônia. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, p. 5737-5748, 2013.

SANTOS, R. D.; LEMOS, R. C.; SANTOS, H. G.; KER, J. C.; ANJOS, L. H. C.; SHIMIZU, S. H. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 6. ed. rev. e ampl. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo / Ed. Suprema Gráfica e Editora Ltda, 2013.

SILVA, Y. J. A.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; STRAATEN, P.; SOUZA, V. S.; FERREIRA, T. O. Weathering rates and carbon storage along a climosequence of soils developed from contrasting granites in Northeast Brazil. **Geoderma**, v. 284, p. 1-12, 2016.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. **Manual de calagem e adubação para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina**. Porto Alegre: SBCS – NRS/CQFS – RS/SC, 2016. 376 p.

SOUZA, C. K.; MARQUES JÚNIOR, J.; MARTINS FILHO, M. V.; PEREIRA, G. T. Influência do relevo e erosão na variabilidade espacial de um Latossolo em Jaboticabal (SP). **Revista Brasileira de Ciência de Solo**, v. 27, p. 1067-1074, 2003.

SOUZA, Z. M.; MARQUES JUNIOR, J.; PEREIRA G. T. Variabilidade espacial da estabilidade de agregados e matéria orgânica em solos de relevos diferentes. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 39, n. 5, p. 491-499. 2004.

SOUZA, J. J. L.; ABRAHÃO, W. A. P.; MELLO, J. W. V.; SILVA, J.; COSTA, L. M.; OLIVEIRA, T. S. Geochemistry and spatial variability of metal(loid) concentrations in soils of the state of Minas Gerais, Brazil. **Science Total Environmental**, v. 505, p. 338-349, 2015.

SUTTON, S. J.; RITGER, S. D.; MAYNARD, J. B. Stratigraphic control of chemistry and mineralogy in metamorphosed Witwatersrand quartzites. **Journal of Geology**, v. 98, p. 329-341, 1990.

SHELDON, N. D., RETALLACK, G. J., TANAKA, S. Geochemical climofunctions from North American soils and application to paleosols across the Eocene-Oligocene Boundary in Oregon. **The Journal of Geology**, v. 110, p. 687-696, 2002.

SCHWERTMANN, U. Differenzierung der eisenoxide des bodens durch extraktion mit ammoniumoxalat-lösung. **Pflanzenernähr Düng Bodenkd**, v. 105, p. 194-202, 1964.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 7. ed. São Paulo: Thomson Learning, 2008. 868 p.

SKORUP, A. L. A.; GUILHERME, R. G.; CURI, N.; SILVA, C. P. C.; SCOLFORO, J. R. S.; MELO MARQUES, J. J. G. S. Propriedades de solos sob vegetação nativa em Minas Gerais: distribuição por fitofisionomia, hidrografia e variabilidade espacial. **Revista Brasileira de Ciência de Solo**, v. 36, p. 11-22, 2012.

STRECK, E. V.; KÄMPF, N.; DALMOLIN, R. S. D.; KLAMT, E.; NASCIMENTO, P. C.; SCHNEIDER, P.; GIASSON, E.; PINTO, L. F. S. **Solos do Rio Grande do Sul**. 2. ed. rev. e ampl. Porto Alegre: Emater/RS, 2008. 222 p.

TAKASE, I.; PEREIRA, H. B.; LUNA, A. S.; GRINBERG, P.; CAMPOS, R. C. A geração química de vapor em espectrometria atômica. **Química Nova**, v. 25, p. 1132-1144, 2002.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análise de solo, plantas e outras matérias**. 2. ed. rev. e ampl. Porto Alegre: Departamento de Solos da UFRGS, 1995.

TUME, P.; BECH, J.; REVERTER, F.; LONGAN, L.; TUME, L.; SEPÚLVEDA, B. Concentration and distribution of twelve metals in Central Catalonia surface soils. **Journal Geochemical Exploration**, v. 109, p. 92-103, 2011.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY- USEPA. Method 3050 B. 1996. Disponível em: [http://www.epa.gov/SW\\_846/pdfs/3050b.pdf](http://www.epa.gov/SW_846/pdfs/3050b.pdf). Acesso em: 4 out. 2013.

WARRICK, A. W.; NIELSEN, D. R. Spatial variability of soil physical properties in the field. In: Hillel D., (Ed.). **Applications of soil physics**. New York: Academic Press, 1980, 350 p.

WILSON, S. G.; LAMBERT, J. J.; NANZYO, M.; DAHLGREN, R. A. Soil genesis and mineralogy across a volcanic lithosequence. **Geoderma**, v. 285, p. 301-312, 2017.

ZHANG, H. H.; LI, F. B.; WU, Z. F.; LI, D. Q.; XU, D. R.; YUAN, H. X. Baseline concentration and spatial distribution of trace metals in surface soils of Guangdong Province, China. **Journal of Environmental Quality**, v. 37, p. 1752-1760, 2008.

ANEXOS



## Anexo I Localização dos solos

Identificação, classificação do solo, local de coleta, coordenadas das amostras de solos coletadas no trabalho

Amostra	Classificação	Repetição	Local	Coordenadas
1	LVdh	1	Mato Castelhana	28°15'11,5" S 52°14'49,7" W
2	LVdft	2	Jacuizinho	29°04'01,8" S 53°01'07,1" W
3	LVdfh	1	Vacaria	28°11'11,6" S 51°04'01,2" W
4	LBaft	2	Vacaria	28°10'35,6" S 51°02'34,1" W
5	LVdt	1	Mostardeiro	28°50'14,9" S 53°29'36,7" W
6	LVdft	1	Cruz Alta	28°30'11,6" S 53°34'14,6" W
7	NVdft	1	Santo Antônio das Missões	28°23'17,1" S 55°20'12,6" W
8	NVdft	2	Santo Antônio das Missões	28°23'22,0" S 55°20'10,8" W
9	NVdft	3	São Luiz Gonzaga	28°26'09,4" S 54°57'48,4" W

## Anexo II Descrição morfológica dos solos

As características morfológicas das amostras coletadas no trabalho (1 a 9) foram descritas, conforme consta na Tabela 1.1 (Anexo I). No entanto, isso não foi possível nas amostras 10 a 16, que foram doadas pelo laboratório da Profa Deborah Pinheiro Dick, do Instituto de Química da UFRGS e a cor, profundidade, granulometria, entre outros atributos constam em Dalmolin et al. (2006).

A descrição perfil do solo incluiu o registro das características morfológicas de cada horizonte, caracterizando a transição entre horizontes, a cor da amostra úmida, pela Tabela de Munsell; a granulometria, determinada em laboratório; o tipo de estrutura, a consistência da amostra úmida e a cerosidade, com análise visual; entre outras características (EMBRAPA, 2013).

Descrição morfológica das amostras de solo (continua)

Amostra/ Horizonte	Espessura (m)	Cor Munsell	Estrutura	Cerosida de	Consistência	Raízes
1 A	0,0 – 0,2	5YR 3/3	Granular típica	nula	friável plástico, não pegajoso	abundantes
1 Bw	2,0 – 2,5	2,5YR 3/5	blocos subangulares	nula	friável plástico, não pegajoso	escassas
2 A	0,0 – 0,2	2,5YR 3/4	blocos subangulares	nula	friável plástico, não pegajoso	abundantes
2 Bw	2,5 – 3,0	2,5YR 3/5	blocos subangulares	nula	friável plástico, não pegajoso	escassas
3 A	0,0 – 0,2	2,5YR 3/4	pequena granular	nula	friável plástico e ligeiramente pegajoso	abundantes
3 Bw	1,5 – 2,0	5YR 3/8	blocos subangulares	fraca	firme ligeiramente plástico	raras
4 A	0,0 – 0,2	10YR 3/4	blocos subangulares	nula	não pegajoso friável ligeiramente plástico	abundantes
4 Bw	1,5 – 2,0	7,5YR 5/2	blocos subangulares	nula	firme ligeiramente plástico e ligeiramente pegajoso	raras
					firme ligeiramente plástico e ligeiramente pegajoso	

Descrição morfológica das amostras de solo (continua)

Amostra/ Horizonte	Espessura (cm)	Cor Munsell	Estrutura	Cerosidade	Consistência	Raízes
5 A	0,0 – 0,2	5YR 3/3	média granular	nula	friável ligeiramente plástico e ligeiramente pegajoso	abundantes
5 Bw	2,5 – 3,0	5YR 4/6	pequena granular	nula	friável ligeiramente plástico e ligeiramente pegajoso	ausentes
6 A	0,0 – 0,2	2,5YR 3/4	média granular	fraca	firme plástico e ligeiramente pegajoso	abundantes
6 Bw	2,5 – 3,0	2,5YR 3/4	blocos angulares	fraca	friável ligeiramente plástico e não pegajoso	ausentes
7 A	0,0 – 0,2	2,5YR 3/5	blocos subangulares	moderada	friável, ligeiramente plástico e pegajoso	abundantes
7 B2	1,9 – 2,1	2,5YR 3/6	blocos subangulares	elevada	friável ligeiramente plástico e ligeiramente pegajoso	ausentes

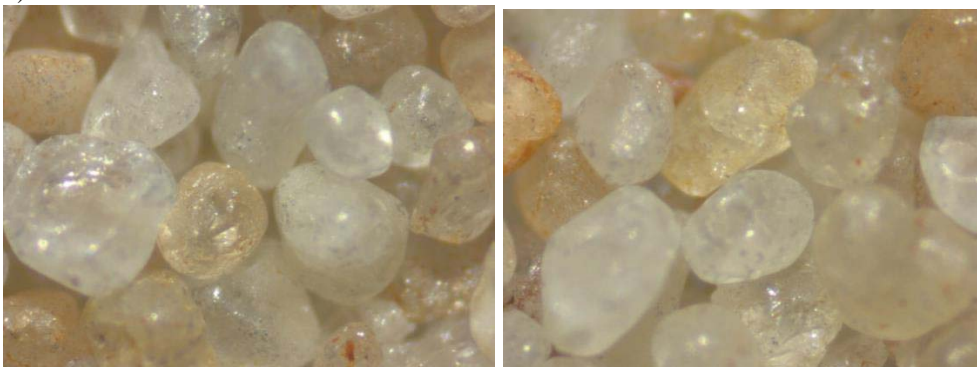
Descrição morfológica das amostras de solo (conclusão)

Amostra/ Horizonte	Espessura (cm)	Cor Munsell	Estrutura	Cerosidade	Consistência	Raízes
7 A	0,0 – 0,2	2,5YR 3/5	blocos subangulares	moderada	friável, ligeiramente plástico e pegajoso	abundantes
7 B1	0,9 – 1,2	2,5YR 3/6	blocos subangulares	elevada	duro, ligeiramente plástico e pegajoso	raras
8 A	0,0 – 0,2	2,5YR 3/5	blocos subangulares	moderada	friável ligeiramente plástico e ligeiramente pegajoso	abundantes
8 B2	1,9 – 2,1	2,5YR 3/6	blocos subangulares	elevada	friável ligeiramente plástico e ligeiramente pegajoso	ausentes
9 A	0,0 – 0,2	2,5YR 3/5	blocos subangulares	moderada	friável ligeiramente plástico e ligeiramente pegajoso	abundantes
9 B2	1,9 – 2,1	2,5YR 3/6	blocos subangulares	elevada	friável ligeiramente plástico e ligeiramente pegajoso	ausentes

### Anexo III Análise visual grânulos de Quartzo

Além das características morfológicas, foram examinados os grânulos de quartzo da fração areia, para confirmação do material de origem dos solos. Para tanto, observou-se a presença e o formato de partículas presentes na fração areia das amostras, em microscópio ótico, marca Zeiss, modelo Steni 2000-C, utilizando um aumento de 5X (Anexo II). Conforme indicam as amostras coletadas em Passo Fundo, os grãos de quartzo tem aspecto liso e arredondado, evidenciando origem sedimentar, de basalto sobre arenito. Já nas amostras coletadas em Vacaria, estes grãos são mais irregulares, rugosos de origem não sedimentar. Observou-se também a presença de goethita identificada pela coloração amarelada nesse solo. Nas amostras coletadas em Cruz Alta, originárias do arenito, os grãos de quartzo são mais abundantes e com formato mais irregular. Nos Nitossolos, coletados em Santo Antônio das Missões e São Luiz Gonzaga, observou-se a presença de zircônio, magnetita, anatásio e grãos de quartzo mais ásperos. Observou-se também a presença de concreções de manganês.

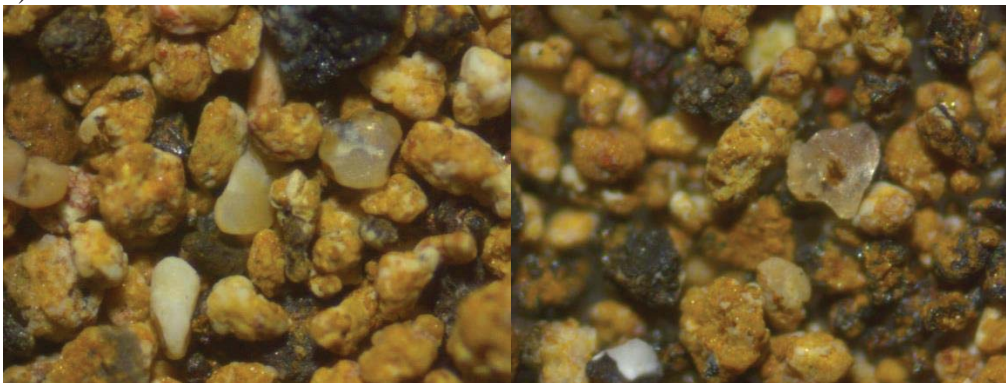
a)



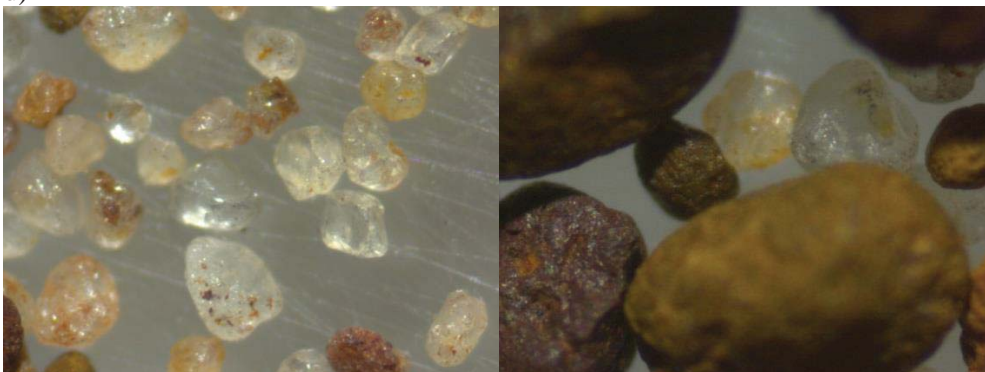
b)



c)



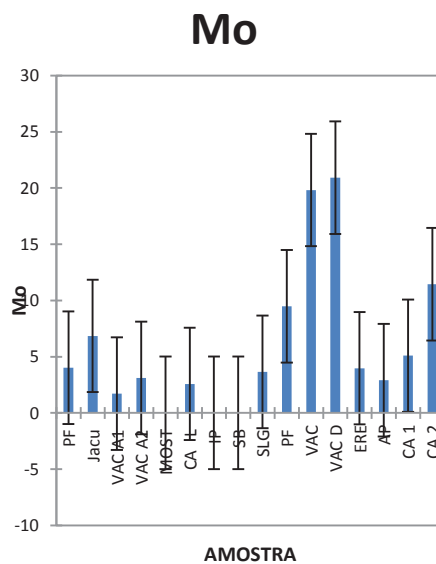
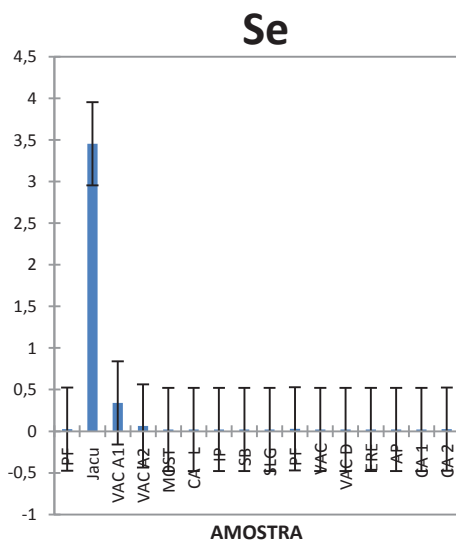
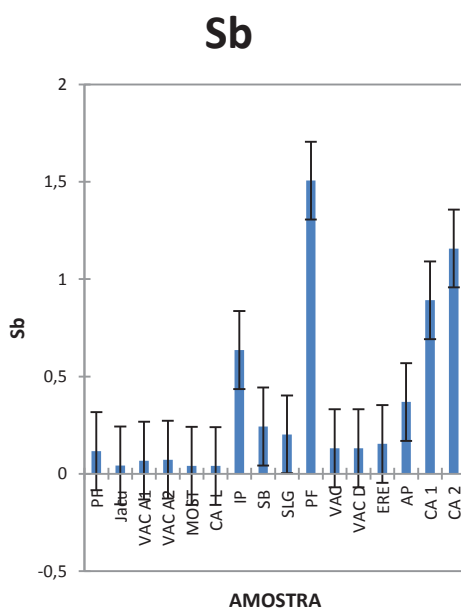
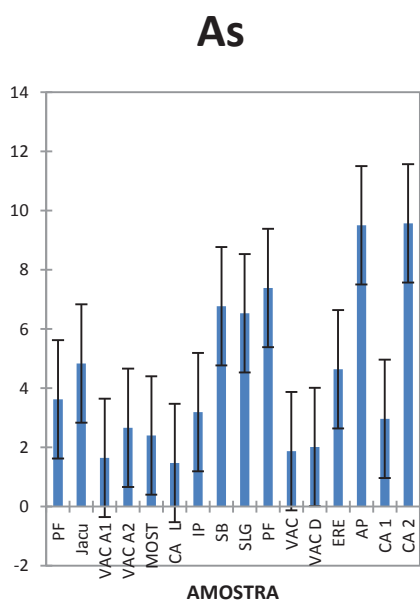
d)



a) Amostra 5, coletada em Cruz Alta (LVdt); b) Amostra 1, coletada em Passo Fundo (LVdh); c) Amostra 3, coletada em Vacaria (LVdfh); d) Amostra 7, coletada em Santo Antônio das Missões (NVdft).

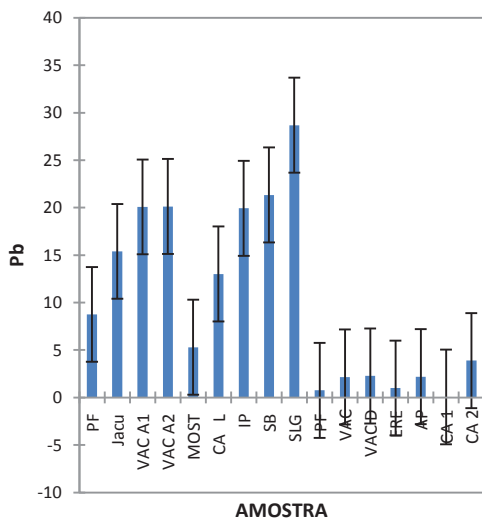
## Anexo IV Resultados dos gráficos box-plot dos teores de elementos-traço (mg/kg)

### 3.1- Horizonte A

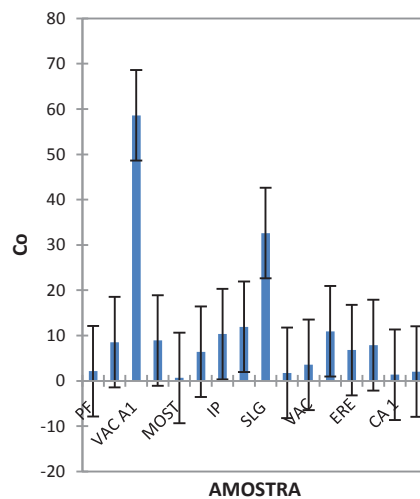




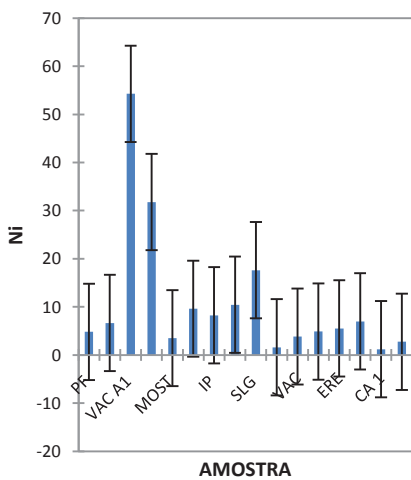
### Pb



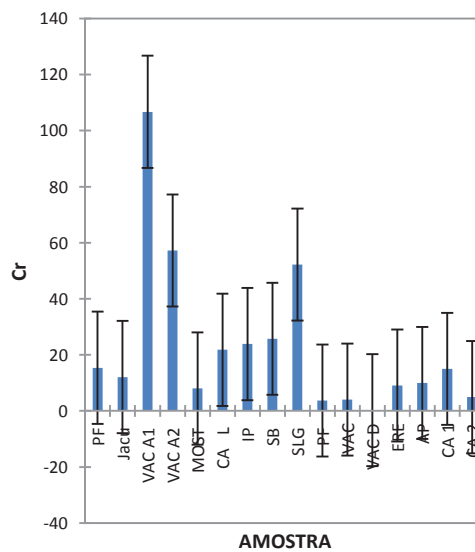
### Co

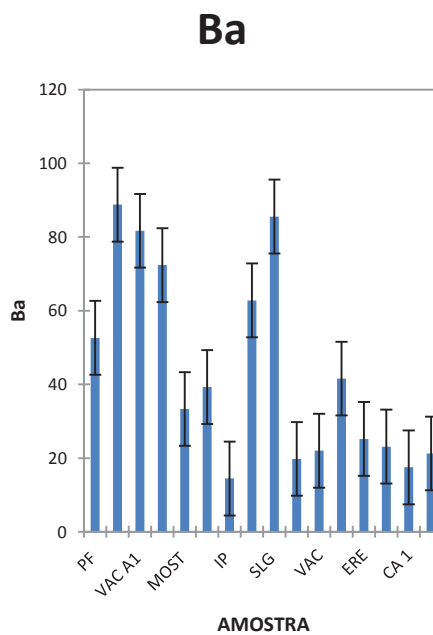
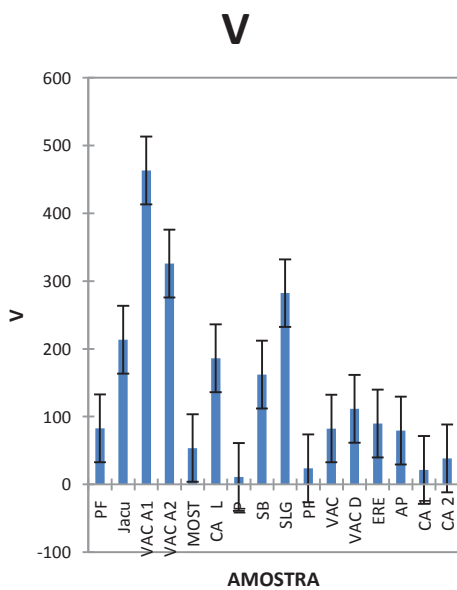
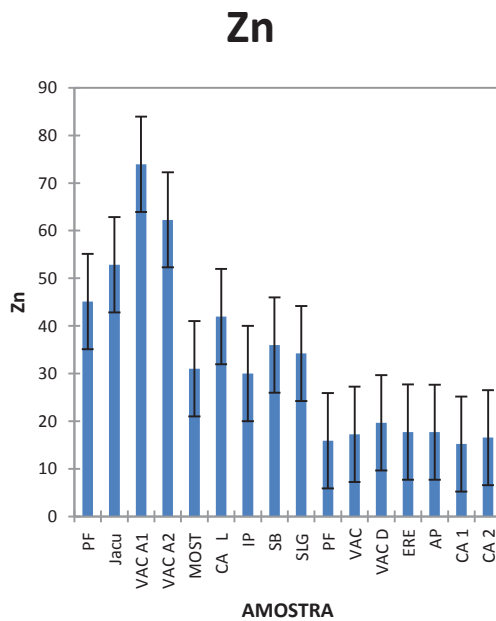
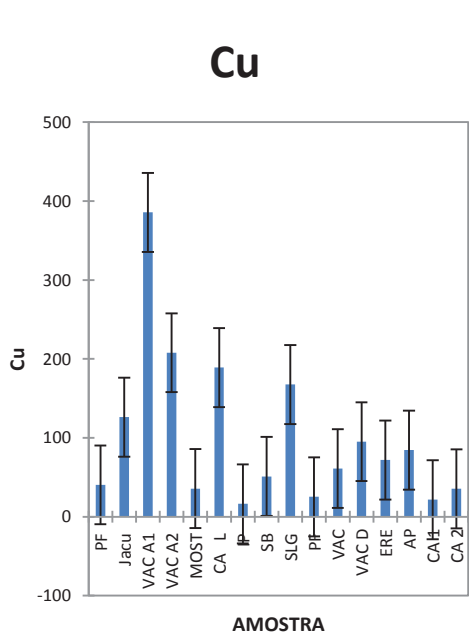


### Ni

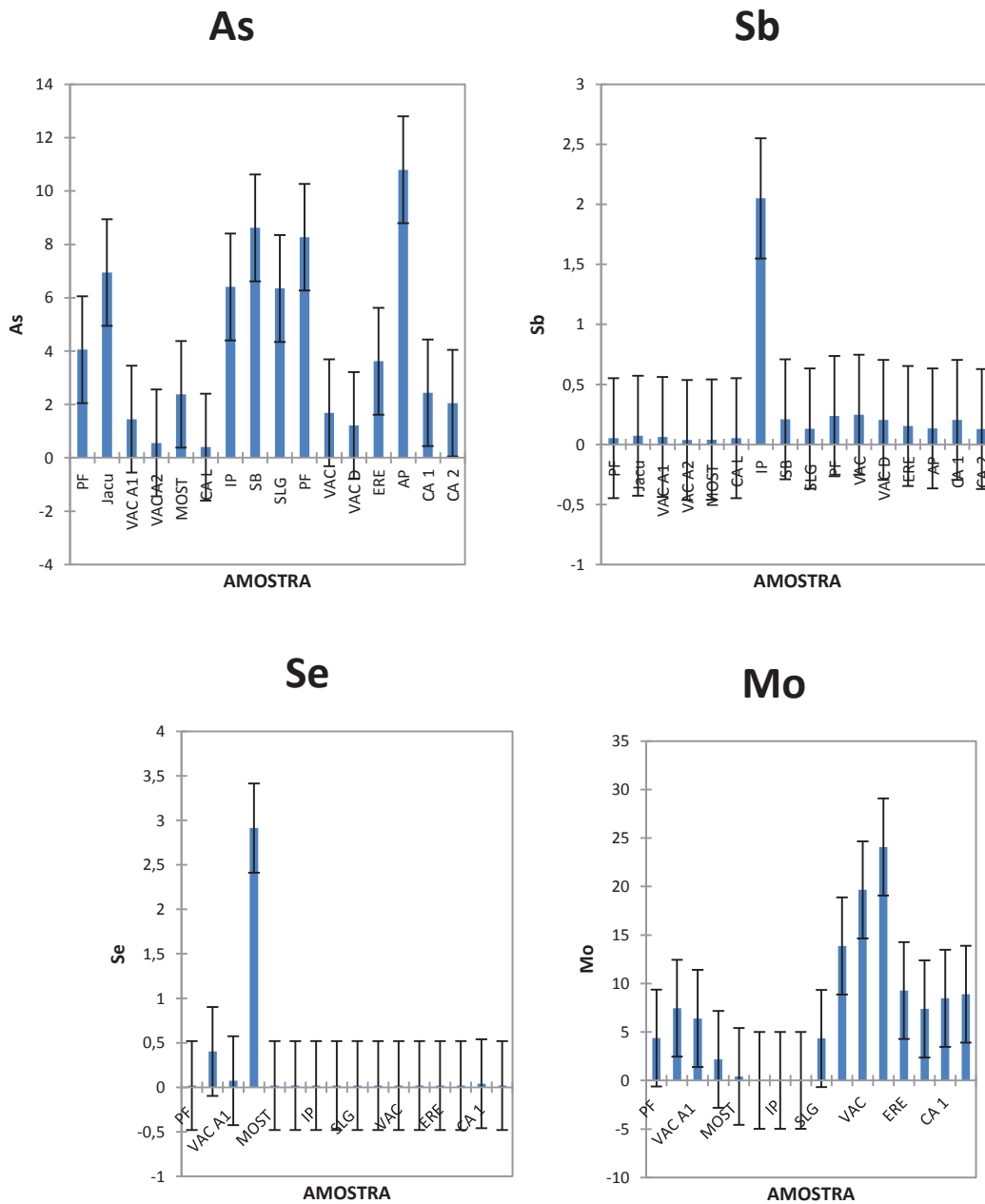


### Cr

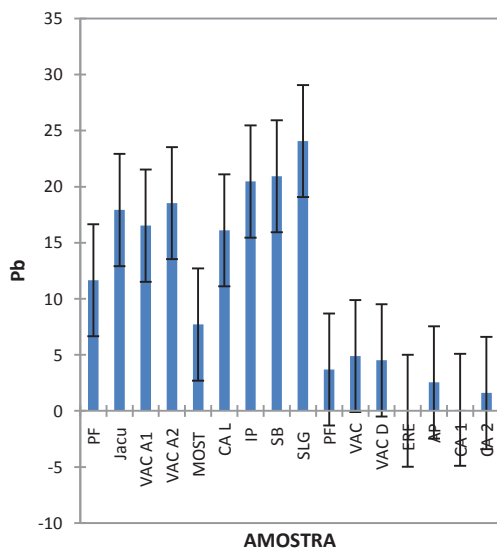




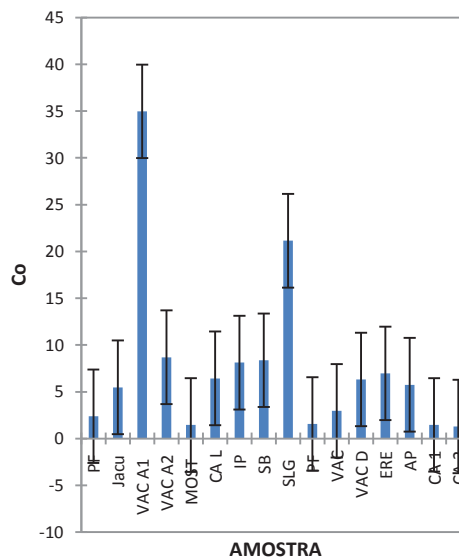
3.2 - Horizonte subsuperficial diagnóstico



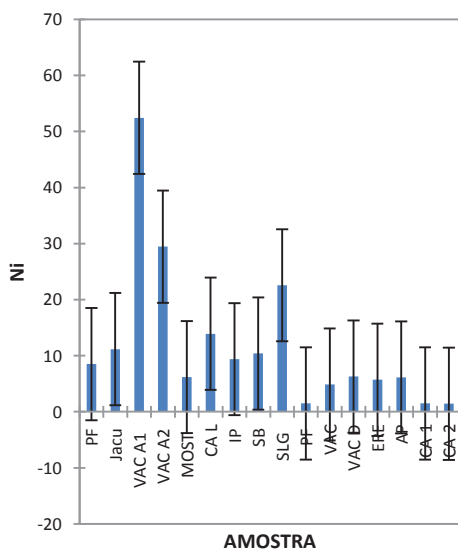
### Pb



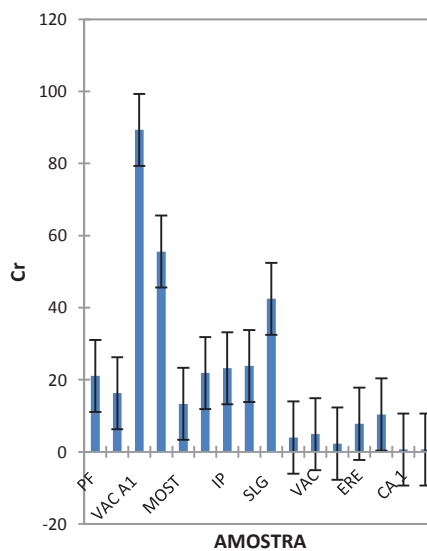
### Co



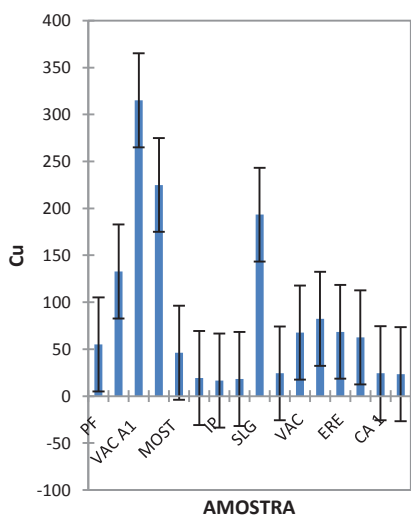
### Ni



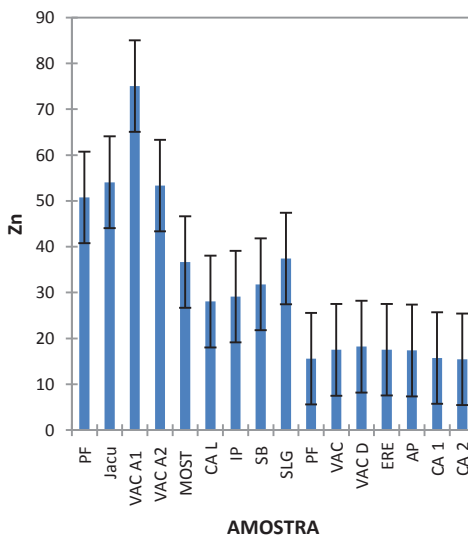
### Cr



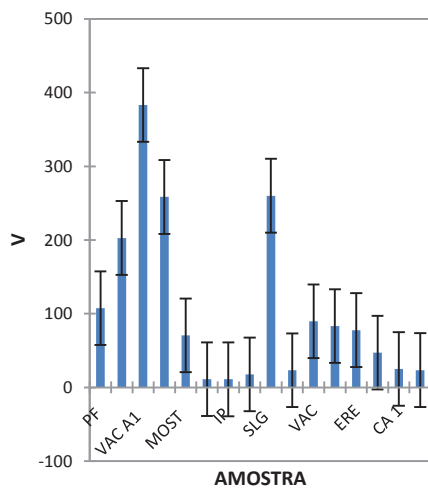
### Cu



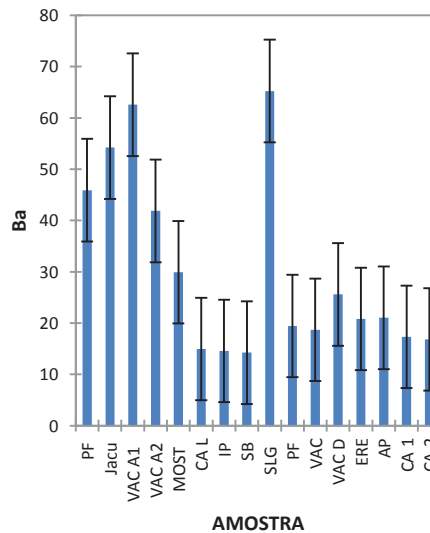
### Zn



### V



### Ba



### Anexo V Resultados do teste não paramétrico Kuskal-Wallis

Resultados do teste Kruskal-Wallis identificando os elementos-traço que apresentaram diferença estatisticamente significativa ( $p \leq 0,1$ ), entre os horizontes amostrados

Amostra	As	Sb	Se	Mo	Pb	Co	Ni	Cr	Cu	Zn	V	Ba
1	0,39	0,18	0,56	0,17	0,17	0,84	0,03*	0,33	0,06*	0,28	0,06*	0,28
2	0,03*	0,85	0,83	0,29	0,11	0,06*	0,05*	1	0,95	0,56	0,95	0,04*
3	0,21	0,5	0,86	0,43	0,06*	0,39	0,43	0,11	0,95	0,56	0,29	0,07*
4	0,43	0,22	0,99	0,43	0,67	0,39	0,43	0,83	0,73	0,17	0,43	0,02*
5	0,19	1	0,37	0,93	0,02*	0,50	0,05*	0,83	0,15	0,06*	0,04*	1
6	0,73	0,24	1	0,28	0,33	0,09*	0,06*	0,07*	0,02*	0,02*	0,02*	0,02*
7	0,18	0,09*	1	1	0,87	0,02*	0,30	0,73	0,58	0,08*	0,39	0,83
8	0,07*	0,30	1	0,94	0,67	0,03*	0,30	0,83	0,56	0,73	0,05*	0,05*
9	0,95	0,05	1	0,58	0,11	0,02*	0,06*	0,73	0,20	0,20	0,12	0,02*

\* Existe diferença estatisticamente significativa