

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

**Teores pseudo totais de bário em solos com características
contrastantes**

Joseane Rizzardo

Passo Fundo

2020

Joseane Rizzardo

Teores pseudo totais de bário em solos com características contrastantes

Dissertação 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 Mestre em Agronomia.

Orientador:
Dr. Pedro Alexandre Varela Escosteguy

Passo Fundo

2020

CIP – Catalogação na Publicação

R627t Rizzardo, Joseane

Teores pseudo totais de bário em solos com características contrastantes / Joseane Rizzardo. – 2020.

76 f. : il. color. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Alexandre Varella Escosteguy.
Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade de Passo Fundo, 2020.

1. Solos - Análise. 2. Química do solo. 3. Ecologia do solo.
I. Escosteguy, Pedro Alexandre Varella, orientador. II. Título.

CDU: 631.4

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO



PPGAgro
Programa de Pós-Graduação
em Agronomia

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação.

"Teores pseudo totais de bário em solos com características contrastantes"

Elaborada por
Joseane Rizzardo

Como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestra em
Agronomia – Produção e Proteção de Plantas

Aprovada em: 15/05/2020
Pela Comissão Examinadora

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Pedro A.V. Escosteguy', is written over a white rectangular stamp.

Dr. Pedro Alexandre Varella Escosteguy
Presidente da Comissão Examinadora
Orientador

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Edson Bortoluzzi', is written over a white rectangular stamp.

Dr. Edson Campanhoia Bortoluzzi
Examinador – UPF
Coord. Prog. Pós-Graduação em Agronomia

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Alfredo Castamann', is written over a white rectangular stamp.

Dr. Alfredo Castamann
Examinador - UFFS

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Eraldo Zanella', is written over a white rectangular stamp.

Dr. Eraldo Lourenso Zanella
Diretor FAMV

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família, por sempre me apoiar na busca pelo conhecimento.

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de Pós-Graduação.

À Universidade de Passo Fundo (UPF), por disponibilizar sua estrutura e seus recursos.

Ao Prof. Dr. Pedro Alexandre Varella Escosteguy pela orientação e incentivo. Agradeço pelo seu tempo e dedicação para a realização deste trabalho, desde a coleta dos solos até a redação final.

Aos demais professores da Pós-Graduação pelo conhecimento compartilhado ao longo do curso.

Aos proprietários das áreas, por gentilmente permitirem as coletas e auxiliarem no processo.

Ao colega Me. Jonas Manica pela realização das coletas.

Ao Professor do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) Carlos Gustavo Torquist, pelas amostras fornecidas.

À Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS) - *Campus* Erechim, pelo empréstimo de equipamentos e da estrutura para algumas análises.

Ao Prof. Dr. Alfredo Castamann pelas caronas à UFFS - *Campus* Erechim e colaboração durante a execução do trabalho.

À equipe de estagiários do Laboratório de Química e Fertilidade do Solo, pela amizade e auxílio na execução da pesquisa.

À amiga Tatiane Luisa Botezini por tornar meus dias melhores.

Aos demais funcionários e estagiários dos diversos setores da UPF, que me auxiliaram e compartilharam suas experiências comigo.

Aos colegas de Pós-Graduação pelos momentos de aprendizado e convivência.

Ao meu marido Everson pelo carinho, apoio e compreensão. Obrigada por sempre estar ao meu lado.

À minha família, em especial, ao meu pai Vilmar, minha mãe Marivete, meu irmão Luan, por tudo. Sempre serei grata!

“Este barranco é para mim um livro aberto, uma página da história da Terra na qual leio mil coisas interessantíssimas. ”

(Monteiro Lobato)

RESUMO

RIZZARDO, Joseane. Teores pseudo totais de bário em solos com características contrastantes. 2020. 76 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2020.

O desenvolvimento pedológico não tem sido considerado para estabelecer os valores de referência de qualidade (VRQ) de elementos-traço, embora o teor desses elementos resulte dos fatores e processos de formação do solo. O objetivo desse estudo foi verificar se os teores pseudo totais de bário (Ba) do solo estão associados com características químicas e a textura, que expressam o desenvolvimento pedológico. Em áreas com mínima influência antrópica, foram coletadas 56 amostras das camadas superficiais (0-0,2 m) de solos originados de rochas magmáticas e sedimentar (areníticas). As amostras foram analisadas quanto aos atributos químicos e físicos (argila, areia e silte), teores pseudo totais (método USEPA 3051A) de Ba e de outros elementos-traço. A correlação de Pearson e a análise dos componentes principais foram utilizadas para verificar a associação do Ba com as variáveis avaliadas e variabilidade das amostras. Foi estudado o agrupamento dos solos em classes de dissimilaridade. Os teores de Ba correlacionaram-se, de forma forte ($r = 0,70$ a $0,90$), com os teores pseudo totais de Zn e Co e de Mn_d (extraído com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio); e de forma moderada ($r = 0,50$ a $0,70$), com os indicadores de acidez (saturação por bases, Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , soma desses três últimos cátions e pH_{H_2O}) e os teores de silte e Cu pseudo total. A análise dos componentes principais indicou que cerca de 65% da variância acumulada foi obtida com as variáveis analisadas e que a variabilidade de Ba foi mais importante no Componente 1, com maior variância, juntamente com outras variáveis (pH_{H_2O} , Al^{3+} , V, Fe_d , Mn_d , Co, Cu, Ni, V e Zn). As amostras foram reunidas em grupos, com os seguintes teores médios de Ba (mg/kg): 39,61 (Grupo 1); 120,04 (Grupo 2); 225,44 (Grupo 3) e 464,26 (Grupo 4). Os teores pseudo totais de Ba dos solos avaliados variam com as características químicas e a textura, expressando o desenvolvimento pedológico. Solos menos desenvolvidos, como os dos Grupos 3 e 4, com maiores teores de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e silte, e menores teores de Al^{3+} têm maiores teores de Ba, e esses são maiores que os valores orientadores da legislação brasileira. Nossos resultados indicam a importância de considerar o desenvolvimento pedológico para a atualização desses valores.

Palavras-chave: 1. Solos naturais. 2. Teores naturais. 3. Monitoramento ambiental. 4. Valores orientadores. 5. Elementos-traço.

ABSTRACT

RIZZARDO, Joseane. Semitotal barium content in soils with contrasting characteristics. 2020. 76 f. Dissertation (Masters in Agronomy) - University of Passo Fundo, Passo Fundo, 2020.

The pedological development has not been considered to establish the quality reference values (QRV) of trace elements, although the content of such elements is a result of soil-forming factors and processes. The aim of this study was to verify if soil barium (Ba) content is associated with soil attributes that express pedological development. Fifty-six areas without known human influence (native grasslands) and from igneous and sedimentary (sandstone) rocks were sampled (0-0.2 m). Soil chemical and physical attributes (clay, sand and silt), and the semitotal content (USEPA 3051A method) of Ba and other trace elements were determined. Pearson's correlation and a principal components analysis were used to verify the association of Ba with the evaluated variables and the variability of the samples. In addition, clustering of soil samples (dissimilarity classes) was studied. The contents of Ba correlated strongly ($r = 0.70$ to 0.90), with the semitotal contents of Zn and Co, besides Mn_d (extracted with sodium dithionite-citrate-bicarbonate). Moderately correlation ($r = 0.50$ to 0.70) was found for the acidity indicators (base saturation, Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , sum of the last three cations and pH_{H_2O}) and silt and semitotal Cu contents. About 65% of the accumulated variance was related with the analyzed variables, and Ba variability was more important in Component 1 of the multivariate analysis. The highest variances were found for this metal and some attributes (pH_{H_2O} , Al^{3+} , V, Fe_d , Mn_d , Co, Cu, Ni, V and Zn). Average contents of Ba were lowest in Group 1 soils (39.61 mg/kg), while highest contents were found in Group 4 (464.26 mg/kg). Intermediate average Ba contents were found in Group 2 and 3 soils (120.04 and 225.44 mg/kg, respectively). Barium contents vary with chemical characteristics and texture, expressing the pedological development. Less developed soils, clustered in Group 3 and 4, with higher contents of Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ and silt, and lower contents of Al^{3+} , have higher contents of Ba. The content of this metal in these groups are higher than the Brazilian legislation guidelines. Our results indicate the importance of considering pedological development to update these values.

Key words: 1. Natural soil. 2. Natural contents. 3. Environmental monitoring. 4. Guiding values. 5. Trace elements.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1	<i>Formação do solo</i>	16
2.2	<i>Bário</i>	17
2.3	<i>Bário no ambiente</i>	18
2.4	<i>Mineralogia e geoquímica do bário</i>	20
2.5	<i>Toxidez</i>	22
2.6	<i>Legislação</i>	23
3	MATERIAL E MÉTODOS	26
3.1	<i>Tipo de pesquisa</i>	26
3.2	<i>Solos e subregiões do Planalto (regiões fisiográficas)</i>	26
3.3	<i>Área e amostras estudadas</i>	28
3.4	<i>Procedimentos experimentais</i>	33
3.4.1	Seleção das áreas e amostragem dos solos	33
3.4.2	Preparo das amostras e do material	34
3.4.3	Análise dos teores de elementos-traço	34
3.4.4	Determinação dos atributos do solo	36
3.4.5	Classificação dos solos	37
3.4.6	Análise dos dados	37
4	RESULTADOS	39
4.1	<i>Atributos físico-químicos</i>	39
4.2	<i>Teores de elementos-traço</i>	44
4.3	<i>Correlação simples</i>	47
4.4	<i>Análise dos componentes principais</i>	50
4.5	<i>Análise de dissimilaridade</i>	54
5	DISCUSSÃO	56
6	CONCLUSÃO	63
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	64
	REFERÊNCIAS	65
	APÊNDICES	72

1 INTRODUÇÃO

O bário (Ba), quando em teores elevados, é tóxico para as plantas e animais. O risco toxicológico da exposição e a legislação ensejaram alguns estados brasileiros a estabelecer valores de referência de qualidade (VRQ) de Ba e outros elementos-traço, em solos. Esses valores são obtidos a partir dos teores pseudo totais de Ba de amostras de solos coletadas em áreas com mínima influência antrópica, na camada de 0-0,2 m. No entanto, esses valores são generalizados, assumindo-se um mesmo teor para todos os solos do estado, ou para uma mesma região geológica; independente da variabilidade pedológica dos solos.

Sabe-se que teor de Ba, como de qualquer outro elemento químico do solo, varia com os fatores (material de origem, clima, organismos, relevo e tempo) e os processos (adições, perdas, transformações e transportes) de formação de solos. Além disso, a atuação diferenciada destes fatores determina os diferentes processos e a variabilidade de solos de uma região, o que resulta em variabilidade dos atributos físicos, como a textura, e químicos, como o carbono orgânico, $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, H^+Al , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Al^{3+} (trocáveis), óxidos de Fe, Al e Mn, além dos teores de outros elementos-traço. Assim, os teores de Ba e desses atributos estão associados ao grau de desenvolvimento pedológico, refletindo os processos de formação dos solos. Nesse sentido, generalizar valores orientadores de Ba para regiões com diversidade pedológica pode levar a interpretações equivocadas, quando do monitoramento ambiental dos solos dessas áreas. Esse aspecto tem sido constatado em áreas minimamente antropizadas estudadas pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Química e Fertilidade do Solo, do PPGAgro-UPF, indicando a necessidade de estudos para avaliar se os valores orientadores devem ser melhorados.

Alguns estudos concluíram que a lixiviação de Ba é mais acentuada em solos mais intemperizados. No entanto, são necessários mais estudos para compreender a relação dos teores naturais de Ba com atributos do solo, e que denotam o desenvolvimento pedológico.

Nesse sentido, nossa hipótese é que a variabilidade do teor pseudo total de Ba está associada com características químicas e a textura dos solos que expressam a pedogênese, isto é, o teor de Ba varia com o desenvolvimento pedológico, logo, esse aspecto deve ser considerado nos valores orientadores. Para isso, foi realizada uma pesquisa com o objetivo geral de verificar se os teores pseudo totais de Ba do solo estão associados com algumas características químicas e a textura, que expressam o desenvolvimento pedológico.

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- verificar se há associação entre os teores pseudo totais de Ba, de solos originados de rochas magmáticas e sedimentares e os seguintes atributos de solos: textura (teor de argila, silte, areia), carbono orgânico (CO), indicadores de acidez (H+Al, cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), potássio (K^+), alumínio (Al^{3+}), $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, soma de bases (Valor S), saturação por bases (Valor V), capacidade de troca efetiva (CTC efetiva) e potencial ($\text{CTC}_{\text{pH}7,0}$), teores pseudo totais de arsênio (As), selênio (Se), prata (Ag), molibdênio (Mo), zinco (Zn), cobre (Cu), cromo (Cr), níquel (Ni), chumbo (Pb), cádmio (Cd), cobalto (Co), vanádio (V); e

- verificar se há variabilidade do teor pseudo total de Ba, de solos originados de rochas magmáticas e sedimentares, e quais os grupos de dissimilaridades de solos formados.

Esta pesquisa justifica-se pelo fato de que é importante compreender a dinâmica do Ba em solos com distintos materiais de origem, submetidos a diferentes processos de intemperismo e de formação do solo, uma vez que condicionam os diferentes atributos e

permitirão inferir sob quais condições os solos apresentarão maiores ou menores teores de Ba.

A definição de valores orientadores específicos para cada grupo de solos com o mesmo grau de desenvolvimento pedogenético é importante para auxiliar os órgãos ambientais a garantir a manutenção da qualidade do solo. Isso trará avanços no monitoramento ambiental, substituindo a utilização de um único valor generalizado para todos os solos, por valores que melhor representem a diversidade pedogenética dos solos.

Quanto à utilização do solo no contexto agrícola, a definição de áreas seguras para a produção de alimentos é essencial para garantir a qualidade e a comercialização no que concerne ao Ba, trazendo benefícios tanto para o consumidor, quanto para o produtor.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Esta revisão irá abordar de forma geral a formação do solo. Quanto ao Ba, serão apresentadas as características, a distribuição no ambiente, a mineralogia e a geoquímica, a toxidez, quando em altos teores em plantas e animais, além de aspectos da legislação vigente, relacionados a esse elemento.

2.1 Formação do solo

A origem do solo decorre da alteração das rochas e sedimentos pela ação do clima e dos organismos (fauna e flora), nas diversas situações de relevo, ao longo do tempo (STRECK et al., 2018). Esses elementos (material de origem, clima, organismos, relevo e tempo) são os fatores de formação do solo e atuam de forma concomitante. Além disso, o solo sofre a ação de diversos processos de formação, que podem ser agrupados em processos de adição, perda, transformação e transporte (LIMA; LIMA; MELO, 2007).

As adições representam tudo o que é incorporado ao solo em desenvolvimento, como por exemplo a matéria orgânica; as perdas são caracterizadas pela erosão (forma sólida) e lixiviação (solução); as transformações são os processos de alteração química, física e biológica e os transportes são as translocações de materiais orgânicos e minerais no solo, em decorrência da gravidade e da evapotranspiração (LIMA; LIMA; MELO, 2007). A formação de solos distintos ocorre pela variação dos fatores e intensidade dos processos de formação.

No decorrer desses processos de formação do solo, os minerais primários presentes nas rochas são geralmente dissolvidos, liberando os elementos químicos neles contidos (ALLEONI; BORBA; CAMARGO, 2005). Com o avanço do intemperismo,

ocorre o enriquecimento relativo de Fe e Al concomitantemente com a depleção de Ca, Mg, K e Na (ZHANG et al., 2007).

Em geral os minerais primários, como feldspato, muscovita e plagioclásio, predominam na fração areia; e os minerais secundários, como ilita e caulinita, predominam na fração argila do solo. Já a fração silte, geralmente, contém mistura de minerais primários e secundários (BLEAM, 2012). Em geral, solos mais intemperizados apresentam maiores teores de argila e menores teores de silte (SANTOS et al., 2018).

A formação e estabilidade dos óxidos de Fe possui relação estreita com os fatores de formação dos solos. Por isso, óxidos de Fe refletem as condições ambientais sob as quais se formaram, sendo indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos (KÄMPF; CURI, 2000). Esses minerais afetam diversas propriedades dos solos, pois estão envolvidos em vários fenômenos, como na adsorção de ânions, cátions e compostos orgânicos, bem como na fixação de P e metais potencialmente tóxicos (CAMÊLO et al., 2017). Os solos tropicais frequentemente apresentam grandes quantidades de óxidos de ferro (FABRIS et al., 1997).

A mineralogia dos óxidos de Mn é variada e pouco conhecida. Em geral, a concentração desses óxidos é menor em relação a dos óxidos de Fe, mas, assim como os óxidos de Fe, influenciam as propriedades químicas dos solos (KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009; CARVALHO FILHO et al., 2011). O enriquecimento de Ba e Co pode ser associado a precipitação de óxidos de Mn em solos bem desenvolvidos de clima tropical, que possuem o basalto como material de origem (JIANG, QI, HU, 2018).

Assim, os atributos físicos (teores de argila, silte e areia) e químicos ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, teores de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Al^{3+} e óxidos) possuem relação estreita com o intemperismo das rochas e a formação dos solos. Dessa forma, esses atributos podem ser utilizados como indicadores indiretos do grau de desenvolvimento pedogenético dos solos.

2.2 Bário

O Ba é um metal alcalino-terroso, pertencente ao grupo IIA da tabela periódica (número atômico 56 e número de massa 137,33) (IUPAC, 2018). O elemento livre é um metal macio branco-prateado, que oxida prontamente em ar úmido (WHO, 2001). Esse metal é extremamente reativo e forma compostos com valores elevados de energia livre de formação (CCME, 2013).

O Ba não existe na natureza em sua forma elementar (WHO, 2001) e é geralmente encontrado na forma do minério barita (BaSO_4). Mais de 90% de todo o Ba é atualmente utilizado na forma de minério, após beneficiamento inicial. Outro minério natural de Ba é a witherita, que não é extraído comercialmente (DIBELLO et al., 2003), pois facilmente é convertido a barita, o que o torna raro (CCME, 2013).

2.3 Bário no ambiente

O Ba é um elemento comum na crosta terrestre, com conteúdo médio de aproximadamente 425 mg/kg (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). O Ba ocorre em maior concentração em rochas magmáticas, como basalto, riolito e dacito, em relação a rochas sedimentares como o arenito (Tabela 1). A concentração de outros elementos-traço varia entre os materiais de origem, no entanto, os maiores teores desses elementos são, geralmente, observados nas rochas magmáticas, em função da composição mineral dessas rochas (Tabela 1).

Em solos na escala mundial, a faixa média relatada de Ba é de 84 a 960 mg/kg. Os menores teores são encontrados em solos orgânicos e os maiores em solos de textura média e argilosa (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

A entrada do Ba no meio ambiente resulta do intemperismo de rochas e minerais e de emissões antropogênicas (USEPA, 2005). Emissões antropogênicas desse metal são comumente decorrentes da mineração de granitos e xisto. O Ba é amplamente utilizado na produção de tijolo, azulejo, vidro, cerâmica, tintas e, alguns compostos, são frequentemente utilizados na área médica (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

Tabela 1 - Teores de elementos-traço em rochas magmáticas e sedimentares, 2001

Rochas	Ba ⁽¹⁾	Pb ⁽²⁾	Co ⁽³⁾	Cu ⁽⁴⁾	Cr ⁽⁵⁾	Ni ⁽⁶⁾	V ⁽⁷⁾	Zn ⁽⁸⁾	Cd ⁽⁹⁾	Mo ⁽¹⁰⁾	As ⁽¹¹⁾	Se ⁽¹²⁾	Ag ⁽¹³⁾
	mg/kg												
Rochas magmáticas													
Rochas máficas Basaltos	250-400	3-8	35-50	60-120	170-200	130-160	200-250	80-120	0,13-0,22	1,0-1,5	0,6-2	0,01-0,05	0,1
Rochas ácidas Riolitos, Dacitos	600-1200	10-20	15	5-20	4-16	20	70	40-100	0,05-0,20	2	1,5-2,5	0,02-0,05	0,05
Rochas sedimentares													
Arenito	100-320	5-10	0,3-10	5-30	20-40	5-20	10-60	15-30	0,05	0,2-0,8	1,0-1,2	0,05-0,08	0,05-0,25

Fonte: Kabata-Pendias; Pendias (2001).

(¹)Bário; (²)Chumbo; (³)Cobalto; (⁴)Cobre; (⁵)Cromo; (⁶)Níquel; (⁷)Vanádio; (⁸)Zinco; (⁹)Cádmio; (¹⁰)Molibdênio; (¹¹)Arsênio; (¹²)Selênio; (¹³)Prata

2.4 Mineralogia e geoquímica do bário

O Ba é encontrado em diferentes teores nos distintos minerais formadores de rochas (Tabela 2). Os principais minerais constituintes dos basaltos da Formação Serra Geral são os plagioclásios e os piroxênios (RIGO, 2005). Os teores de Ba desses minerais variam de 0,1 a 1,0 g/kg (plagioclásios) e são inferiores a 0,1 g/kg (piroxênios) (Tabela 2). Os agregados intersticiais, comuns nos basaltos, são constituídos por quartzo, calcedônia, plagioclásio sódico, feldspato potássico e clorita (RIGO, 2005). Ocorrem amígdalas preenchidas por carbonatos, zeolitas, quartzo, calcedônia e minerais argilosos de coloração esverdeada. A biotita ocorre em raros cristais anédricos. Os minerais acessórios mais comuns são a apatita, os opacos e o zircão (RIGO, 2005).

Os dacitos e riodacitos apresentam frequentes cristais de plagioclásio e raros minerais máficos, tendo os espaços intersticiais preenchidos por uma massa quartzo-feldspática, constituindo um intercrescimento felsítico, formado por andesina, sanidina e quartzo (RIGO, 2005). De acordo com esse autor, o piroxênio é raro e frequentemente alterado para hornblenda ou clorita. Já os riolitos predominantemente são compostos por intercrescimento felsítico, formado por plagioclásio, feldspato alcalino e quartzo (RIGO, 2005).

Entre as rochas magmáticas da Formação Serra Geral, constam as sedimentares (arenitos) da formação Tupanciretã (STRECK et al., 2018). Os arenitos dessa formação são compostos predominantemente de quartzo. Esse mineral não contém Ba em sua composição e é pobre em outros elementos-traço (Tabela 2). Podem ocorrer ainda feldspatos bastante alterados e caulinita, fragmentos de rocha, magnetita, ilmenita, raras micas alteradas, zircão, turmalina e granada (COULON; GAMERMANN; FORMOSO, 1973).

Em rochas magmáticas, como o basalto, o Ba pode ser adsorvido ou precipitado por minerais secundários no início do intemperismo (PRICE et al., 1991). Com o aumento da intensidade do intemperismo e formação do solo, a lixiviação do Ba é acentuada, ocorrendo a depleção desse elemento (ZHANG et al., 2007). Dessa forma, a

depleção de Ba é causada principalmente pela dissolução de minerais secundários (GONG et al., 2019). A taxa de depleção de outros elementos, como Cr, Ni, Zn, Pb e Co é menor que a do Ba (ZHANG et al., 2007).

Tabela 2 – Teor de alguns elementos químicos e minerais em rochas, 1999

Mineral	1-10	0,1-1,0	<0,1
	g/kg		
Piroxênio	Ti, Na, Mn, K	Cr, V, Ni, Cl, Sr	Ba , P, Cu, Co, Zn, Li, Rb
Plagioclásio	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
Biotita	Ba , Ca, Na, Mn, Rb	Cr, Zn, V, Cr, Li, Ni	Cu, Sn, Sr, Co, P, Pb, Ga
Feldspato potássico	Ba , Ca, Sr	Rb, Ti	Pb, Ga, V, Zn, Ni, Cu, Li
Muscovita	Ba , Ti, Na, Fe, Rb, Li	Cr, Mn, V	Zn, Sn, Cu, B, Nb
Quartzo	-	-	Fe, Mg, Al, Ti, Na, B, Ga, Ge, Mn, Zn

Fonte: Adaptado de Smith; Huyck (1999).

Devido ao tamanho, raio iônico e configuração eletrônica, a substituição isomórfica é possível apenas com estrôncio (Sr). Em razão de suas propriedades químicas, geralmente não ocorre substituição isomórfica de outros elementos do Grupo IIA, como Ca^{2+} e Mg^{2+} . Entre os outros elementos que ocorrem naturalmente com o Ba, é comum ocorrer a substituição com K, mas não com os íons menores, como Na, Fe, Mn, Al e Si (DIBELLO et al., 2003).

O Ba pode substituir o Ca, em minerais secundários, como calcita e apatita. Em solos intemperizados, a solubilidade de Ba parece ser controlada principalmente por reações nas superfícies minerais e pela precipitação e dissolução de barita (BaSO_4) e witherita (BaCO_3) (DEVEREL; GOLDBERG; FUJII, 2012). Além disso, o Ba liberado pode ser imobilizado por “fixação” nas cargas de argilominerais silicatados, como as vermiculitas (MC BRIDE, 1994). As cargas na argila e na matéria orgânica apresentam alta seletividade por Ba, em detrimento de outros cátions hidratados, como Ca^{2+} e Mg^{2+} . Devido a isso, a concentração média no solo é maior, em relação a outros elementos-

traço, pois enriquece no solo em função da baixa mobilidade (MC BRIDE, 1994; MADEJÓN, 2013).

2.5 Toxidez

O Ba em teores elevados é tóxico para plantas e animais. As vias de exposição em humanos são através do ambiente, pela ocorrência natural, através do consumo de produtos (como brinquedos, por exemplo), através da exposição ocupacional, em função do amplo uso industrial e, principalmente, através da água e dos alimentos (SCHER, 2012). O Ba é encontrado em muitos grupos alimentares (USEPA, 2005). A toxicidade do Ba decorre do cátion livre, pois é facilmente absorvido pelos pulmões ou pelo trato gastrointestinal. Após a absorção, o elemento acumula, principalmente, nos ossos (OSKARSSON, 2015). Dessa forma, o aparecimento de efeitos prejudiciais à saúde em humanos e animais decorre da solubilidade do composto de Ba, ao qual o indivíduo está exposto (MENZIE, 2008).

Os compostos solúveis (cloreto, nitrato ou hidróxido), têm maior capacidade de absorção e distribuição via corrente sanguínea, do que os insolúveis e, portanto, maior potencial de toxicidade (SCHER, 2012). No entanto, o carbonato de Ba ($BaCO_3$) é uma exceção, pois embora seja praticamente insolúvel em água, é solúvel em meio ácido, como no estômago, causando toxicidade aos organismos (SCHER, 2012). O $BaCO_3$, assim como o cloreto de Ba ($BaCl_2$), acumula em tecidos moles do corpo, causando distúrbios acentuados no coração e nas funções hepáticas e renais, podendo levar a morte (MOHAMMED; ISMAIL, 2017). Já a barita ($BaSO_4$) é comumente administrado em altas doses em humanos, como contraste para fins médicos, sem causar efeitos sistêmicos adversos (MENZIE, 2008).

Em plantas, o acúmulo desse elemento pode causar clorose entre as nervuras e manchas cloróticas (MONTEIRO et al., 2011), além de afetar a atividade fotossintética e o crescimento (SUWA et al., 2008). O Ba ainda interfere na nutrição das plantas, inibindo a absorção do Ca e do S. No entanto, o K é o elemento mais sensível ao Ba, pois a concentração de K nas folhas é reduzida, mesmo em concentrações que não

afetam o crescimento das plantas (LLUGANY; POSCHENRIEDER; BARCELÓ, 2000). O efeito de elementos como o Ba em plantas pode variar com os tipos de solo (MELO et al., 2011).

2.6 Legislação

Os órgãos de monitoramento ambiental necessitam de indicadores que possam ser utilizados como referência na avaliação continuada dos impactos ambientais ocasionados por atividades antrópicas sobre os solos (ALMEIDA JR. et al., 2016). Dessa forma, as agências de proteção ambiental propõem o estabelecimento de valores orientadores que possibilitam identificar áreas poluídas ou contaminadas e, simultaneamente, avaliar o potencial de risco ao meio ambiente e à saúde humana (PAYE et al., 2010). Os valores orientadores são estabelecidos para vários elementos químicos, incluindo o Ba.

O estado de São Paulo foi pioneiro no Brasil, quanto ao estabelecimento de valores orientadores definidos como referência de qualidade, alerta e intervenção para proteção da qualidade dos solos e das águas subterrâneas (CETESB, 2001). Posteriormente, considerando a necessidade de definição de valores orientadores para prevenção da contaminação dos solos e de diretrizes para o gerenciamento de áreas contaminadas a nível nacional, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) publicou a Resolução nº 420/2009 (BRASIL, 2009). Segundo essa Resolução, a avaliação da qualidade do solo deve ser estabelecida considerando três valores orientadores distintos: Valor de Referência de Qualidade (VRQ); Valor de Prevenção (VP) e Valor de Investigação (VI). O VRQ define a qualidade natural do solo com base na concentração de determinado elemento químico, obtida a partir da interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solo, sem influência antrópica ou minimamente antropizados. O VP é a concentração de valor limite de determinado elemento químico no solo, de forma que ele seja capaz de atender as suas funções principais, como servir como meio para a produção de alimentos e outros bens primários de consumo. Já o VI representa a concentração de determinado

elemento no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado. O VI pode ser Agrícola-Área de Proteção Máxima, Residencial e Industrial (BRASIL, 2009).

A Resolução nº 420/2009 atribuiu aos órgãos ambientais competentes de cada Estado e do Distrito Federal a obtenção dos VRQs, a partir da interpretação estatística das análises realizadas em amostras representativas de uma determinada região (BRASIL, 2009). No Rio Grande do Sul, a Portaria Nº 85/2014 da Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler/RS (FEPAM) estabeleceu os VRQs dos solos para nove elementos químicos naturalmente presentes nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do estado (FEPAM, 2014). No entanto, ainda não foi estabelecido VRQ de Ba para o Rio Grande do Sul (Tabela 3).

Tabela 3 - Valores orientadores de qualidade (VRQ), de prevenção (VP) e de investigação (VI) de bário e outros elementos-traço, em solos do Rio Grande do Sul (VRQ) e do Brasil (VP e VI). Brasil, 2009; Rio Grande do Sul, 2014

Elemento	VRQ ⁽¹⁾		VP ⁽²⁾	VI ⁽²⁾ Agrícola
	Grupo 1 ⁽¹⁾	Grupo 4 ⁽¹⁾		
mg/kg				
Ba	-	-	150	300
Pb	36	16	72	180
Co	75	7	25	35
Cu	203	11	60	200
Cr	94	21	75	150
Ni	47	7	30	70
V	567	76	-	-
Zn	120	29	300	450
Cd	0,59	0,42	1,3	3
Hg	0,073	0,015	0,5	12

Fonte: Adaptado de BRASIL (2009); FEPAM (2014).

⁽¹⁾ FEPAM (2014); Grupos: províncias geomorfológicas/geológicas do Estado do Rio Grande do Sul. (Grupo 1 – rochas vulcânicas do Planalto; Grupo 4 – rochas sedimentares areníticas do Planalto).

⁽²⁾ BRASIL (2009).

Outros estados brasileiros também definiram valores de referência de qualidade de elementos químicos (COPAM, 2011; PRESTON et al., 2014; ALMEIDA JR. et al.,

2016). Esses valores, no entanto, são generalizados para todo o estado, independentemente da variação do tipo de solo ou do grau de evolução pedogenético, podendo levar a interpretações equivocadas, pois um único valor não representa a diversidade geoquímica dos solos (SOUZA et al., 2015). Assim, a definição de valores orientadores específicos para solos muito distintos, com diferente grau de evolução pedogenético, pode ser importante para auxiliar os órgãos ambientais na definição de áreas contaminadas ou livres de contaminação.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Esta seção apresenta o tipo de pesquisa, a caracterização dos solos e subregiões do Planalto, a delimitação da área e das amostras e os procedimentos experimentais.

3.1 Tipo de pesquisa

Esta pesquisa é classificada como explicativa, experimental, de associação sem interferência e de natureza quantitativa. Ela é explicativa, pois foram definidos os fatores que determinam ou contribuem para a ocorrência do fenômeno estudado (solos com diferentes teores de Ba). Ela é experimental, do tipo associação sem interferência, pois a hipótese testa a associação entre as características químicas e físicas e os teores de Ba dos solos. A pesquisa é de natureza quantitativa, pois requer o uso de estatística e outros recursos.

3.2 Solos e subregiões do Planalto (regiões fisiográficas)

A província geomorfológica do Planalto, que abrange a metade norte e uma porção do sudoeste do RS, é formada por uma sucessão de rochas magmáticas (basaltos, dacitos e riolitos da Formação Serra Geral). Também se encontram, em algumas regiões, arenitos intertrápicos, que foram depositados nos intervalos dos sucessivos derrames de lavas. Essa província é subdividida em: Campos de Cima da Serra, Encosta Inferior do Nordeste, Encosta Superior do Nordeste, Planalto Médio, Alto Uruguai, Missões e Campanha (STRECK et al., 2018).

A região dos Campos de Cima da Serra está situada na porção nordeste do RS, possuindo cotas acima de 900 m. É a região mais fria e com maior volume de chuvas. A vegetação é caracterizada por campos de altitude intercalados por matas de araucária. A

geologia apresenta predominantemente rochas magmáticas ácidas (riolito, dacito) e relevo suave ondulado a forte ondulado. Nessas condições, são encontrados Cambissolos, Neossolos, Gleissolos e Organossolos. Já sobre basalto são encontrados Latossolos, Nitossolos, Cambissolos, Plintossolos e Gleissolos (STRECK et al., 2018).

Ao sul da região dos Campos de Cima da Serra está situada a Encosta Superior do Nordeste, entre 500 e 900 m de altitude. O relevo é ondulado a forte ondulado e os Argissolos, Neossolos, Cambissolos e Nitossolos são desenvolvidos a partir de riolito e dacito. A Encosta Inferior do Nordeste apresenta altitudes entre 300 e 500 m. Os solos são predominantemente originados de basalto. Em relevo ondulado a montanhoso predominam, Neossolos, Chernossolos e Cambissolos. Em relevo suave ondulado, há maior ocorrência de Nitossolos e, nas porções mais baixas, são encontrados Chernossolos, Cambissolos, Neossolos e Gleissolos (STRECK et al., 2018).

A região do Planalto Médio é limitada, à leste, com a região dos Campos de Cima da Serra; a oeste, com a região das Missões; ao norte, com a região do Alto Uruguai; e ao sul, com a borda do Planalto, à Depressão Central. Em relevo suave ondulado, predominam Latossolos, Nitossolos e Argissolos. Cambissolos e Neossolos são encontrados em áreas de relevo forte ondulado. Também podem ocorrer Gleissolos, em relevo plano (STRECK et al., 2018).

Na região do Alto Uruguai, Neossolos, Chernossolos e Cambissolos ocorrem em relevo ondulado a forte ondulado e nas áreas de relevo suave são observados Latossolos e Nitossolos. A região das Missões está situada no oeste do estado, com litologia formada principalmente de rochas basálticas e sedimentos derivados das mesmas. O relevo é suave ondulado de coxilhas e extensas áreas de várzea na porção oeste, com vegetação natural de campos. Os solos dominantes são Latossolos, Nitossolos, Luvisolos, Neossolos, Vertissolos, Gleissolos, Plintossolos e Chernossolos (STRECK et al., 2018).

Na região da Campanha, a maioria dos solos tem o basalto como material de origem, mas também existem áreas cobertas por arenitos. Nessa região, predominam os

Neossolos, mas também ocorrem Chernossolos, Vertissolos, Nitossolos e Luvisolos (STRECK et al., 2018).

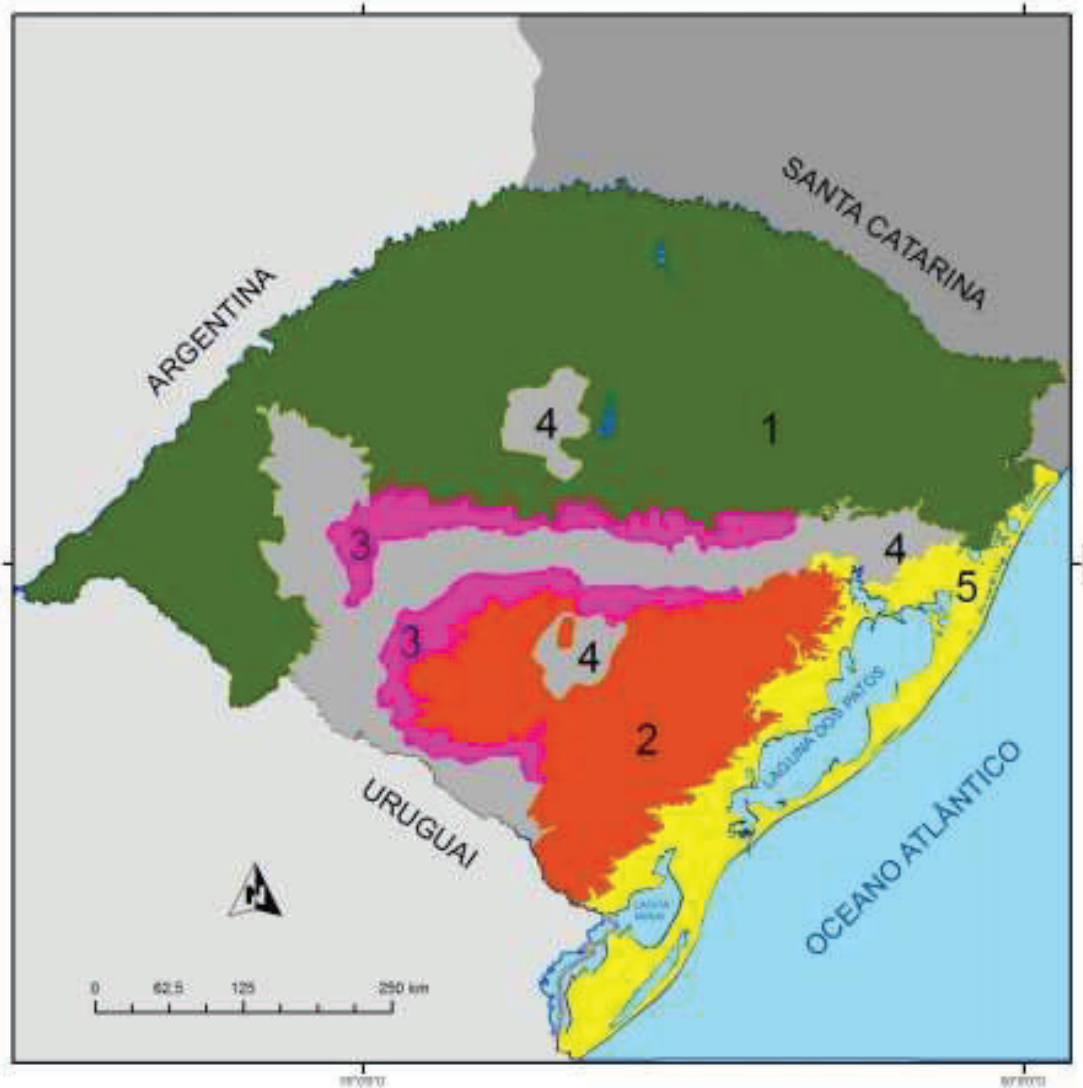
3.3 Área e amostras estudadas

Foram realizadas coletas de amostras de solos localizados na Região 1 (rochas vulcânicas do Planalto) e em uma parte da Região 4, correspondente as rochas sedimentares areníticas do Planalto, conforme denominação da Fepam (Figura 1).

Os municípios, a classificação dos solos, as coordenadas, a altitude e o material de origem dos solos coletados constam na Tabela 4.

A maioria das amostras analisadas no trabalho foram coletadas pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Química e Fertilidade do Solo, do Curso de Agronomia e do PPGAgro da UPF. As amostras 9 a 11 foram cedidas ao trabalho pela Professora Déborah Dick, do Programa de Pós-Graduação (PPG) em Ciência do Solo, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS); enquanto que as amostras 43 a 56 foram coletadas pelo Professor Carlos Gustavo Torquist, desse mesmo PPG. A maioria das amostras analisadas no trabalho foram coletadas em áreas de campo nativo, exceto a amostra 40. Essa foi coletada em área de mata nativa. A utilização dessa amostra objetivou aumentar o número de solos com teor elevado de Ba, além de caracterizar, de forma mais ampla, a variabilidade geográfica da região de estudo.

Figura 1 - Províncias geomorfológicas/geológicas do Estado do Rio Grande do Sul



Províncias geomorfológicas/geológicas do Estado do Rio Grande do Sul

- 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, da Depressão Periférica e do Escudo Sul-riograndense
- 5 - sedimentos inconsolidados da Planície Costeira

Fonte: FEPAM (2014)

Tabela 4 - Número da amostra, município da coleta, classificação do solo, sigla, coordenadas, material de origem e altitude dos solos coletados.
Passo Fundo, 2013-2020

Amostra	Município	Solo	Sigla	Coordenadas ⁽⁴⁾	Material de origem ⁽⁵⁾	Altitude ⁽⁴⁾ (m)
1 ⁽¹⁾	Passo Fundo	Latossolo Vermelho distrófico	L1	S 28° 15' 11,5" O 52° 14' 49,7"	Arenito/Basalto	684
2 ⁽¹⁾	Jacuzinho	Latossolo Vermelho distrófico	L2	S 29° 04' 01,8" O 53° 01' 07,1"	Basalto	472
3 ⁽¹⁾	Vacaria	Latossolo Vermelho distrófico	L3	S 28° 11' 11,6" O 51° 04' 01,2"	Basalto	900
4 ⁽¹⁾	Vacaria	Latossolo Bruno aluminoférrico	L4	S 28° 10' 35,6" O 51° 02' 34,1"	Basalto	900
5 ⁽¹⁾	Cruz Alta	Latossolo Vermelho distrófico	L5	S 28° 50' 14,9" O 53° 29' 36,7"	Arenito	472
6 ⁽¹⁾	Cruz Alta	Latossolo Vermelho distrófico	L6	S 28° 30' 11,6" O 53° 34' 14,6"	Basalto	472
7 ⁽¹⁾	Santo Antônio das Missões	Nitossolo Vermelho distrófico	N1	S 28° 23' 17,1" O 55° 20' 12,6"	Basalto	245
8 ⁽¹⁾	São Luiz Gonzaga	Nitossolo Vermelho distrófico	N2	S 28° 26' 09,4" O 54° 57' 48,4"	Basalto	245
9 ⁽²⁾	Vacaria	Latossolo Bruno aluminoférrico	L7	Sem informação	Basalto	900
10 ⁽²⁾	Erechim	Latossolo Vermelho aluminoférrico	L8	Sem informação	Basalto	900
11 ⁽²⁾	Augusto Pestana	Latossolo Vermelho distrófico	L9	Sem informação	Basalto	472
12	Vila Lângaro	Neossolo Regolítico eutrófico	R1	S 28° 07' 36,7" O 52° 05' 29,0"	Basalto	646
13	Tapejara	Neossolo Regolítico eutrófico	R2	S 28° 06' 22,8" O 52° 04' 45,9"	Basalto	638
14	Água Santa	Latossolo Vermelho aluminoférrico	L10	S 28° 07' 53,9" O 52° 02' 23,2"	Basalto	683
15	Água Santa	Gleissolo Háplico eutrófico	G1	S 28° 07' 50,7" O 52° 02' 12,4"	Basalto	664
16	Sananduva	Gleissolo Háplico eutrófico	G2	S 27° 59' 42,7" O 51° 46' 43,8"	Basalto	662
17	Lagoa Vermelha	Latossolo Vermelho aluminoférrico	L11	S 28° 13' 05,5" O 51° 36' 39,5"	Basalto	826
18	Água Santa	Latossolo Vermelho distrófico	L12	S 28° 16' 0,4" O 52° 01' 57,4"	Basalto	684
19	Santo Antônio do Planalto	Latossolo Vermelho distrófico	L13	S 28° 18' 24,8" O 52° 36' 23,4"	Arenito	535
20	Tapejara	Gleissolo Háplico eutrófico	G3	S 28° 05' 50,2" O 52° 03' 21,6"	Basalto	610
21	Lagoa Vermelha	Gleissolo Háplico eutrófico	G4	S 28° 00' 46,2" O 51° 31' 37,4"	Basalto	753

Tabela 4 - Número da amostra, município da coleta, classificação do solo, sigla, coordenadas, material de origem e altitude dos solos coletados.
Passo Fundo, 2013-2020

Amostra	Município	Solo	Sigla	Coordenadas ⁽⁴⁾	Material de origem ⁽⁵⁾	Altitude ⁽⁴⁾ (m)
22	Lagoa Vermelha	Latossolo Vermelho aluminoférrico	L14	S 28° 00' 38,4" O 51° 31' 39,9"	Basalto	761
23	Lagoa Vermelha	Cambissolo Húmico aluminico	C1	S 28° 00' 37,1" O 51° 31' 42,5"	Basalto	752
24	Lagoa Vermelha	Latossolo Vermelho aluminoférrico	L15	S 28° 00' 44,3" O 51° 30' 23,5"	Basalto	817
25	Ernestina	Latossolo Vermelho distrófico	L16	S 28° 19' 56,9" O 52° 31' 51,7"	Arenito	562
26	Ernestina	Gleissolo Háptico distrófico	G5	S 28° 19' 58,9" O 52° 31' 46,8"	Arenito	557
27	Soledade	Cambissolo Háptico distrófico	C2	S 28° 45' 14,0" O 52° 27' 11,8"	Riolito/dacito	584
28	Soledade	Neossolo Litólico distroúmbrico	R3	S 28° 45' 16,3" O 52° 27' 13,8"	Riolito/dacito	595
29	Bossoroca	Neossolo Regolítico eutrófico	R4	S 28° 38' 28,0" O 54° 49' 29,4"	Basalto	245
30	Mato Castelhano	Latossolo Vermelho distrófico	L17	S 28° 15' 08,9" O 52° 14' 10,3"	Basalto	698
31	Ciriaco	Nitossolo Vermelho distrófico	N3	S 28° 16' 46,6" O 51° 55' 57,5"	Basalto	787
32	Ciriaco	Gleissolo Háptico distrófico	G6	S 28° 16' 50,1" O 51° 55' 50,1"	Basalto	773
33	Ciriaco	Neossolo Litólico distroúmbrico	R5	S 28° 16' 32,9" O 51° 55' 59,1"	Basalto	762
34	Barracão	Latossolo Vermelho distrófico	L18	S 27° 39' 35,2" O 51° 29' 4,8"	Basalto	649
35	Barracão	Neossolo Litólico distroúmbrico	R6	S 27° 39' 31,2" O 51° 29' 6,3"	Basalto	660
36	Soledade	Gleissolo Háptico distrófico	G7	S 28° 48' 58,3" O 52° 20' 53,3"	Riolito/dacito	653
37	Soledade	Cambissolo Háptico distrófico	C3	S 28° 48' 56,2" O 52° 20' 45,8"	Riolito/dacito	649
38	Soledade	Neossolo Litólico distroúmbrico	R7	S 28° 48' 52,4" O 52° 20' 48,5"	Riolito/dacito	657
39	Soledade	Gleissolo Háptico distrófico	G8	S 28° 48' 51,6" O 52° 20' 53,5"	Riolito/dacito	649
40	Montauri	Neossolo Regolítico eutrófico	R8	S 28° 38' 44,9" O 52° 5' 10,5"	Basalto	526
41	Soledade	Neossolo Litólico distroúmbrico	R9	S 28° 49' 2,7" O 52° 20' 23,9"	Riolito/dacito	645
42	Soledade	Cambissolo Háptico distrófico	C4	S 28° 48' 52,6" O 52° 20' 9,5"	Riolito/dacito	617

Tabela 4 - Número da amostra, município da coleta, classificação do solo, sigla, coordenadas, material de origem e altitude dos solos coletados. Passo Fundo, 2013-2020

Amostra	Município	Solo	Sigla	Coordenadas ⁽⁴⁾	Material de origem ⁽⁵⁾	(Conclusão)	
						Altitude ⁽⁴⁾	Altitude ⁽⁴⁾ (m)
43 ⁽³⁾	Jaquirana	Cambissolo	C5	S 29° 5' 33,9" O 50° 22' 5,7"	Riolito/dacito		831
44 ⁽³⁾	São Francisco de Paula	Cambissolo	C6	S 29° 25' 8,1" O 50° 34' 44,5"	Riolito/dacito		886
45 ⁽³⁾	Cambará do Sul	Neossolo/Cambissolo	R/C1	S 29° 10' 38,9" O 50° 7' 0,5"	Riolito/dacito		979
46 ⁽³⁾	Cambará do Sul	Neossolo/Cambissolo	R/C2	S 29° 10' 21,2" O 50° 7' 14,0"	Riolito/dacito		972
47 ⁽³⁾	Cambará do Sul	Cambissolo/Organossolo	C/O	S 29° 8' 2,9" O 50° 5' 57,8"	Riolito/dacito		1014
48 ⁽³⁾	Cambará do Sul	Cambissolo	C7	S 29° 7' 51,4" O 50° 5' 42,7"	Riolito/dacito		1026
49 ⁽³⁾	Cambará do Sul	Cambissolo	C8	S 29° 4' 30,36" O 49° 58' 9,5"	Riolito/dacito		1049
50 ⁽³⁾	Cambará do Sul	Cambissolo	C9	S 29° 8' 20,5" O 50° 9' 40,1"	Riolito/dacito		955
51 ⁽³⁾	Cambará do Sul	Neossolo/Cambissolo	R/C3	S 29° 4' 45,6" O 50° 0' 27,1"	Riolito/dacito		1077
52 ⁽³⁾	São Francisco de Paula	Cambissolo	C10	S 29° 23' 21,1" O 50° 14' 41,1"	Riolito/dacito		602
53 ⁽³⁾	Cambará do Sul	Nitossolo/Cambissolo	N/C	S 29° 4' 25,0" O 50° 0' 38,3"	Riolito/dacito		1030
54 ⁽³⁾	Cambará do Sul	Neossolo/Cambissolo	R/C4	S 29° 15' 14,1" O 50° 14' 17,1"	Riolito/dacito		953
55 ⁽³⁾	São Francisco de Paula	Cambissolo	C11	S 29° 25' 33,3" O 50° 28' 20,8"	Riolito/dacito		926
56 ⁽³⁾	Cambará do Sul	Neossolo/Cambissolo	R/C5	S 29° 6' 7,2" O 50° 7' 12,1"	Riolito/dacito		1025

Fonte: Dados do autor.

⁽¹⁾ Coletadas pelo grupo de pesquisa e também utilizadas no trabalho de Linck (2017).

⁽²⁾ Amostras cedidas pela Professora Déborah Dick do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e também utilizadas no trabalho de Linck (2017)

⁽³⁾ Amostras cedidas pelo Professor Carlos Gustavo Torquist do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

⁽⁴⁾ Obtidas com GPS (*Global Positioning System* - Sistema de Posicionamento Global), com representação das coordenadas em graus, minutos e segundos.

⁽⁵⁾ CPRM (2006).

3.4 Procedimentos experimentais

A coleta das amostras, por parte do grupo de pesquisa, foi realizada durante os anos de 2018 e 2019, exceto aquelas que foram realizadas para dar suporte ao trabalho de Linck (2017), que foram coletadas no período compreendido entre os anos de 2013 a 2016. Posteriormente, as amostras foram analisadas no Laboratório de Química e Fertilidade do Solo da UPF, no período de agosto de 2018 a janeiro de 2020.

As principais etapas executadas na pesquisa foram: seleção das áreas e amostragem dos solos, preparo das amostras e do material para análise química e física, extração e determinação dos teores dos elementos-traço e de atributos químicos e morfológicos para a caracterização e a classificação taxonômica dos solos. A descrição detalhada dessas etapas consta a seguir.

3.4.1 Seleção das áreas e amostragem dos solos

As áreas para coleta das amostras de solos foram selecionadas considerando alguns critérios, que caracterizam os campos nativos dos locais amostrados e o grau de antropização mínimo. Para assegurar esse último aspecto, as informações obtidas com os proprietários das áreas foram muito importantes. O tamanho da gleba amostrada foi definido a campo, considerando a uniformidade de vegetação, de tipo de solo, a posição na paisagem e outros aspectos que indicavam a variabilidade do solo.

Para determinação dos atributos do solo e dos teores dos elementos-traço, foram coletadas três (amostras 1 a 11 e 43 a 50) ou dez subamostras (amostras 12 a 42), na camada de 0-0,2 m, com trado de aço inox. As amostras compostas de três subamostras foram obtidas coletando-se uma subamostra no ponto central de cada gleba e duas outras subamostras distantes 30 m desse ponto, em sentido sul e norte. As amostras compostas de dez subamostras foram obtidas coletando-se dez subamostras em pontos aleatórios, percorrendo-se a gleba em zigue-zague. As subamostras foram homogeneizadas em baldes plásticos e constituíram uma única amostra de

aproximadamente 1 kg. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos, devidamente identificados, e transportadas para o Laboratório de Química e Fertilidade do Solo da Universidade de Passo Fundo. Os locais de coleta foram fotografados com câmera digital e georreferenciados com GPS Garmin®.

3.4.2 Preparo das amostras e do material

No Laboratório, as amostras foram secadas em estufa com circulação de ar, a 40 °C, por 48 h, tamisadas em peneiras de aço inox (abertura de malha de 2 mm) e armazenadas em sacos plásticos fechados e identificados. As amostras 43 a 56 foram secadas ao ar, na UFRGS, antes de serem enviadas ao Laboratório de Química e Fertilidade do Solo.

Para determinação dos teores de elementos-traço, uma subamostra de cada amostra secada em estufa e tamisada (< 2 mm) foi pulverizada em gral de ágata. A limpeza das vidrarias e frascos de polietileno utilizados foi realizada com solução de ácido nítrico a 10% por 24 h e enxágue em água destilada. Os reagentes utilizados nas análises eram de elevada pureza (Merck® P. A.) e todas as diluições e soluções foram preparadas em água ultrapura (Sistema Direct-Q 3 Millipore®).

3.4.3 Análise dos teores de elementos-traço

Os elementos-traço (Ba, Pb, Co, Cu, Cr, Ni, V, Zn, Cd, Mo, As, Se e Ag) foram extraídos em triplicatas pelo método 3051A (USEPA, 2007), utilizando-se 9 mL de HNO₃ (Merck® P.A.) e 3 mL de HCl (Merck® P.A.). A digestão foi realizada em forno de micro-ondas (Anton Paar Multiwave GO®). A rampa de aquecimento foi de 5 min e 30 s, até atingir 175 °C, mantendo essa temperatura por 4 min e 30 s.

A determinação dos teores de Ba e dos demais elementos-traço foi realizada em espectrofotômetro de emissão atômica com fonte de indução de plasma acoplada (ICP-OES) modelo Optima 8300 (Perkin Elmer®).

O limite de detecção (LD) foi calculado utilizando a equação (1), conforme Skoog et al. (2006).

$$LD = \frac{k \cdot s_b}{m} \quad (1)$$

em que:

- k é um fator com valor fixo igual a 3. Corresponde a um nível de confiança de 98%;
- s_b representa o desvio padrão da leitura da prova em branco;
- m é a sensibilidade da curva de calibração.

Os comprimentos de onda (λ) selecionados para as leituras do ICP e os LD constam na Tabela 5.

Tabela 5 - Comprimentos de onda selecionados para a leitura dos elementos-traço e limites de detecção obtidos com as leituras da prova em branco. Passo Fundo, 2018-2020

Elemento	λ	Limite de detecção
	nm	mg/kg
Ba	233,53	0,010
Pb	220,35	0,020
Co	228,61	0,003
Cu	327,39	0,004
Cr	267,72	0,004
Ni	231,60	0,002
V	290,88	0,002
Zn	206,20	0,020
Cd	228,80	0,002
Mo	313,26	0,003
As	188,98	0,020
Se	196,02	0,030
Ag	328,10	0,010

Fonte: Dados do autor.

O procedimento descrito acima foi realizado em todas as amostras, incluindo as amostras 1 a 11 (LINCK, 2017), que foram reanalisadas quanto aos teores de elementos-traço para este trabalho.

3.4.4 Determinação dos atributos do solo

O valor do $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ (solo:água 1:1), dos teores de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Al^{3+} e de carbono orgânico oxidável (método Walkley-Black) foram obtidos conforme Tedesco et al. (1995). Os teores de K^+ foram extraídos pelo extrator duplo ácido Mehlich-1 e determinados em fotômetro de chama. Os teores de Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} foram extraídos com solução de cloreto de potássio 1 mol/L. Cálcio e magnésio foram determinados em espectrofotômetro de absorção atômica, enquanto o Al^{3+} foi determinado por titulação com NaOH 0,0125 mol/L. A determinação de H+Al foi realizada pela extração com acetato de cálcio 1,0 mol/L (pH 7,0) e os extratos foram titulados com hidróxido de sódio 0,1 mol/L, utilizando solução alcoólica de fenolftaleína (3%), adaptando o procedimento descrito por Vettori (1969). O valor S foi calculado somando os teores dos cátions de reação básica (Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+). A CTC efetiva foi obtida somando-se o valor de S com o teor de Al trocável (Al^{3+}). A $\text{CTC}_{\text{pH}7,0}$ foi calculada somando o valor S com os teores de H+Al. O valor da saturação por bases (V%) foi obtido dividindo-se o valor S pela $\text{CTC}_{\text{pH}7,0}$, com posterior multiplicação por 100.

Os teores de argila, silte e areia foram determinados pelo método do densímetro (DONAGEMA et al., 2011). Os óxidos de Fe, Al e Mn foram extraídos com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB) a 80°C (MEHRA; JACKSON, 1960), utilizando procedimento adaptado por INDA JR; KÄMPF (2003), utilizando três extrações sucessivas de 15 min (Apêndice A).

Os procedimentos mencionados acima foram efetuados em duplicatas e aplicam-se a análise de todas as amostras, exceto as análises de $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, teores de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Al^{3+} , carbono orgânico oxidável, H+Al e teores de argila, silte e areia das amostras 1 a 11, cujos resultados foram extraídos de Linck (2017).

3.4.5 Classificação dos solos

A classificação pedológica dos solos foi efetuada verificando o perfil ou alguns horizontes, nos pontos de coleta, ou corte de estradas, próximo a esses pontos. Para isso, considerou-se a localização, a vegetação, a posição do solo na paisagem, os resultados das análises químicas, a cor obtida com a tabela de Munsell, o tipo de estrutura, a condição de drenagem, a textura, o mapa geológico do estado (CPRM, 2006), entre outras informações, que foram comparadas com a classificação e descrição do perfil modal da unidade de mapeamento correspondente ao local de coleta, consultando o boletim e o mapa de reconhecimento dos solos do RS (BRASIL, 1973; IBGE, 2002).

3.4.6 Análise dos dados

Os dados foram analisados com estatística descritiva, considerando medidas de tendência central (média e mediana) e medidas de dispersão (amplitude, desvio-padrão e coeficiente de variação). A variabilidade do teor de Ba das amostras foi analisada com a análise dos componentes principais (ACP). Essa análise foi efetuada com os valores dos atributos físicos e químicos e os teores de elementos-traço das amostras dos solos analisados, após seleção das variáveis e padronização dos resultados, já que as escalas de medidas variaram com os atributos. A matriz contendo os resultados das variáveis selecionadas e de todas as amostras foi padronizada, para cada j fixo, pela equação 2:

$$Z_{kj} = \frac{X_{kj} - X_j}{S_j} \quad (2)$$

Em que:

- k é a amostra;

- j é a variável analisada;

- X_j é a média;

- S_j é o desvio padrão da coluna j .

Assim, com essa padronização dos dados, a média de cada variável foi nula e a variância foi unitária.

A seleção das variáveis explicativas utilizadas na ACP foi baseada na correlação significativa ($p < 0,05$) entre os valores de cada variável e o teor de Ba, obtida com a análise de correlação de Pearson. Após a ACP, efetuou-se a análise de agrupamento, utilizando a distância euclidiana (coeficiente de dissimilaridade), e dendograma, gerado com o método de Ward, para visualizar a dissimilaridade entre os grupos formados, em função do teor de Ba das amostras. As análises estatísticas foram efetuadas com o aplicativo XLSTAT[®] versão 2019.

4 RESULTADOS

Essa seção apresenta os resultados subdivididos em atributos físico-químicos, teores de elementos-traço, correlação simples, análise dos componentes principais e análise de dissimilaridade.

4.1 Atributos físico-químicos

Os resultados das análises dos atributos físicos e químicos indicaram variabilidade das amostras estudadas (Tabela 6).

As análises granulométricas evidenciaram variação nos teores de argila de 120 a 800 g/kg (média $506,7 \pm 177,9$ g/kg), teores de silte de 40 a 350 g/kg (média $182,3 \pm 71,7$ g/kg) e areia de 20 a 810 g/kg (média $309,8 \pm 198,8$ g/kg). A classificação textural variou de arenosa até muito argilosa (SANTOS et al., 2018).

Os teores de carbono orgânico (CO) variaram de 11,0 a 183,9 g/kg (média $48,5 \pm 40,2$ g/kg) e foram maiores nas áreas com maior altitude > 750 m) ou na única amostra coletada em mata nativa (Amostra R8).

Os valores de $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ variaram de 4,2 a 6,1 e a média foi 4,8 ($\pm 0,4$) indicando que os solos analisados são ácidos. Os resultados da acidez potencial também indicaram essa condição, como mostram os teores elevados de H^+Al (média $16,8 \pm 12,5$ $\text{cmol}_\text{c}/\text{kg}$); e de acidez trocável (média de Al^{3+} : $3,6 \pm 2,6$ $\text{cmol}_\text{c}/\text{kg}$). Da mesma forma, os resultados dos teores de cátions de reação básica (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+) e, por consequência, da saturação por bases (V), que foram baixos, também evidenciaram a acidez das amostras analisadas.

Os teores de Fe_d variaram de 4,4 a 43,1 g/kg (média $19,0 \pm 12,2$ g/kg) e, em geral, foram maiores nas amostras de solos em que os teores de argila são maiores. Por outro lado, os teores dessa variável foram menores nas amostras dos solos com maiores teores da fração areia. Os teores de Mn_d variaram de 0,0 a 1,1 g/kg (média $0,2 \pm 0,3$ g/kg). Os teores de Al_d variaram de 0,0 a 3,1 g/kg (média $1,2 \pm 0,9$ g/kg).

Tabela 6 - Atributos físicos e químicos das amostras analisadas. Passo Fundo, 2013-2020

Amostra	g/kg			pH _{H₂O}	cmol _c /kg				CTC _{ef} ⁽³⁾	CTC _{pH 7,0} ⁽⁴⁾	V ⁽⁵⁾ (%)	Fe _d	Mn _d	Al _d			
	Argila	Silte	Areia		CO ⁽¹⁾	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺							S ⁽²⁾	H+Al	Al ³⁺
L1	353	120	530	21,0	4,5	0,2	0,9	3,4	4,5	8,2	4,6	9,1	12,7	35,2	7,8	0,054	1,3
L2	570	110	290	17,0	4,7	0,1	1,1	1,5	2,7	18,9	2,6	5,3	21,6	12,7	18,4	0,148	0,6
L3	680	180	140	27,0	4,8	0,2	1,1	1,2	2,5	14,9	4,0	6,5	17,4	14,5	42,1	0,822	3,1
L4	740	150	90	30,0	4,8	0,2	1,2	1,0	2,4	18,7	3,9	6,3	21,1	11,4	34,4	0,381	2,4
L5	337	40	610	11,0	4,5	0,1	0,8	0,2	1,1	9,1	2,6	3,7	10,2	10,4	6,2	0,021	0,6
L6	530	100	380	15,0	4,7	0,4	0,5	0,3	1,2	7,7	3,9	5,1	8,8	13,3	5,3	0,029	0,3
N1	597	230	160	21,0	5,0	0,2	2,6	0,9	3,7	6,0	1,4	5,1	9,7	37,7	24,4	0,230	0,6
N2	690	160	150	28,0	4,8	0,1	3,3	1,1	4,5	7,0	1,4	5,9	11,5	39,3	28,9	0,217	1,0
L7	770	170	60	48,8	4,6	0,0	0,9	1,1	2,0	6,6	4,0	6,0	8,6	23,5	32,5	0,120	2,8
L8	740	210	50	28,0	4,5	0,2	1,2	1,3	2,7	7,2	1,8	4,5	9,8	27,2	40,7	0,497	1,5
L9	780	140	80	11,0	4,8	0,1	1,4	0,5	2,0	18,3	2,1	4,1	20,3	9,8	36,3	0,315	1,1
R1	620	250	130	28,1	5,4	0,6	5,9	2,0	8,5	7,8	0,3	8,8	16,3	52,2	42,6	1,000	2,1
R2	320	330	350	22,8	5,6	0,9	13,6	2,6	17,0	5,8	0,1	17,2	22,9	74,5	29,8	1,007	1,6
L10	720	180	100	28,8	4,8	0,2	2,2	0,9	3,2	11,4	4,7	8,0	14,6	22,2	42,4	0,306	1,9
G1	590	300	110	23,0	5,1	0,1	9,6	2,7	12,4	6,5	0,2	12,6	18,9	65,7	43,1	0,684	1,6
G2	560	290	150	30,8	5,2	0,1	9,4	1,9	11,5	7,9	0,1	11,6	19,4	59,4	40,1	0,711	1,6
L11	770	180	50	34,7	4,7	0,2	1,8	1,1	3,1	12,8	4,0	7,0	15,9	19,3	40,0	0,103	2,1
L12	390	250	360	22,5	4,9	0,2	2,0	0,6	2,8	9,3	2,4	5,2	12,0	23,2	11,4	0,228	0,6
L13	280	100	620	14,1	4,9	0,3	1,6	0,9	2,8	5,4	1,4	4,3	8,2	34,6	5,7	0,034	0,0
G3	350	170	480	33,0	5,5	0,1	8,2	1,8	10,1	4,4	0,0	10,1	14,5	69,6	27,7	0,134	0,1

Tabela 6 - Atributos físicos e químicos das amostras analisadas. Passo Fundo, 2013-2020

Amostra	g/kg			pH _{H₂O}	cmol _c /kg					CTC _{ef} ⁽³⁾		CTC _{pH 7,0} ⁽⁴⁾	V ⁽⁵⁾ (%)	g/kg		
	Argila	Silte	Areia		CO ⁽¹⁾	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	S ⁽²⁾	H+Al	Al ³⁺			Fed	Mnd	Al _d
G4	440	290	270	31,1	5,6	0,1	9,2	1,7	11,0	5,4	0,0	16,4	67,2	19,6	0,046	0,0
L14	800	140	60	33,4	4,7	0,5	2,1	1,2	3,8	11,8	3,7	15,6	24,3	27,8	0,103	2,2
C1	530	240	230	76,3	4,8	0,3	1,0	0,7	2,0	22,5	5,4	24,5	8,1	13,7	0,016	1,5
L15	800	180	20	30,0	4,8	0,3	1,4	1,0	2,7	13,0	4,0	15,7	17,2	36,8	0,101	2,0
L16	290	80	630	18,8	4,7	0,2	0,9	0,8	1,9	7,2	2,5	9,1	21,3	7,1	0,057	0,0
G5	230	160	610	37,1	4,5	0,1	0,3	0,6	1,0	13,2	4,3	14,2	7,2	4,4	0,002	0,0
C2	470	250	280	33,5	4,7	0,5	3,4	1,3	5,2	12,3	2,9	17,5	29,8	10,6	0,236	0,6
R3	370	350	280	42,1	5,0	0,9	7,8	2,0	10,8	11,2	0,7	21,9	49,0	6,4	0,201	0,0
R4	650	210	140	22,1	5,6	0,3	9,2	1,8	11,2	5,5	0,0	16,7	67,1	35,4	0,696	0,5
L17	450	110	440	22,8	4,7	0,3	1,2	0,9	2,4	8,6	2,4	11,0	21,8	22,1	0,163	0,7
N3	650	180	170	28,9	4,6	0,2	1,5	1,1	2,8	11,6	3,3	14,4	19,7	24,1	0,242	2,0
G6	510	250	240	48,1	4,8	0,2	9,4	1,7	11,3	13,9	0,8	25,2	44,8	15,4	0,177	0,1
R5	500	150	350	31,4	4,7	0,4	1,7	1,2	3,3	12,2	3,7	15,5	21,1	13,3	0,151	1,1
L18	730	180	90	32,4	4,8	0,4	3,5	1,4	5,3	12,4	2,4	17,7	30,0	22,9	0,099	1,2
R6	690	180	130	34,8	4,6	0,5	2,7	1,2	4,4	11,2	2,5	15,6	28,3	17,2	0,096	0,8
G7	490	320	190	39,0	4,6	0,2	0,9	0,1	1,2	15,8	3,7	17,0	7,0	11,4	0,147	0,0
C3	610	180	210	28,1	4,6	0,3	0,9	0,4	1,6	13,4	4,5	15,0	10,8	12,8	0,183	0,8
R7	500	130	370	34,1	4,7	0,6	1,9	1,2	3,7	12,8	3,4	16,5	22,3	11,1	0,310	0,3
G8	500	230	270	35,3	4,9	0,1	0,8	0,0	0,9	13,7	2,0	14,6	6,5	10,3	0,224	0,0
R8	260	310	430	86,7	6,1	0,8	36,1	4,3	41,2	7,6	0,0	48,8	84,4	11,1	1,085	0,0

Tabela 6 - Atributos físicos e químicos das amostras analisadas. Passo Fundo, 2013-2020

Amostra	g/kg		CO ⁽¹⁾	pH _{H₂O}	cmol _c /kg					CTC _{pH7,0} ⁽⁴⁾	V ⁽⁵⁾ (%)	(Conclusão)					
	Argila	Silte			Areia	Ca ²⁺	Mg ²⁺	S ⁽²⁾	H+Al			Al ³⁺	CTC _{ef} ⁽³⁾	Fe _d	Mn _d	Al _d	
R9	690	140	170	36,0	4,7	0,8	2,3	1,4	4,5	15,6	4,4	8,9	20,1	22,2	15,1	0,158	1,1
C4	520	230	250	28,2	4,7	0,4	1,1	0,4	1,9	11,7	2,8	4,7	13,6	13,7	12,6	0,224	0,7
C5	610	140	250	37,5	4,4	0,2	1,2	0,6	2,0	16,5	4,7	6,7	18,5	10,7	14,6	0,311	0,7
C6	260	230	510	97,8	4,4	0,3	0,5	0,1	0,9	36,2	7,7	8,6	37,1	2,4	11,0	0,020	2,3
R/C1	290	140	570	111,2	4,7	0,2	0,3	0,0	0,5	37,4	6,4	6,9	37,9	1,3	10,6	0,014	1,8
R/C2	360	180	460	97,3	4,5	0,2	0,1	0,0	0,3	33,7	7,5	7,8	34,0	1,0	10,4	0,016	2,3
C/O	410	90	500	89,4	4,5	0,2	0,3	0,0	0,5	33,6	6,9	7,4	34,1	1,5	10,9	0,068	1,9
C7	490	140	370	77,5	4,5	0,2	0,1	0,0	0,3	30,0	7,0	7,3	30,3	0,9	11,8	0,072	1,5
C8	150	70	780	182,4	4,4	0,2	0,2	0,1	0,5	53,9	9,3	9,8	54,4	0,9	12,0	0,014	1,8
C9	500	150	350	55,8	4,2	0,2	0,5	0,2	0,9	22,8	6,4	7,3	23,7	3,8	7,9	0,015	1,4
R/C3	120	70	810	183,9	4,4	0,2	0,1	0,0	0,3	53,5	8,3	8,6	53,8	0,6	9,3	0,021	2,9
C10	490	160	350	76,2	4,3	0,2	0,6	0,2	1,0	31,7	9,3	10,3	32,7	3,2	9,3	0,027	1,0
N/C	210	80	710	175,7	4,2	0,2	0,3	0,1	0,6	53,8	9,6	10,2	54,5	1,2	10,0	0,008	1,5
R/C4	510	190	300	72,8	4,7	0,2	3,3	2,4	5,9	22,9	3,6	9,5	28,8	20,6	7,9	0,021	1,5
C11	350	260	390	97,7	4,2	0,2	0,4	0,1	0,7	36,4	8,1	8,8	37,2	1,9	7,5	0,009	2,2
R/C5	560	160	280	53,4	4,2	0,8	1,0	0,7	2,5	20,9	4,6	7,1	23,4	10,6	9,5	0,045	1,8

Fonte: Dados do autor.

⁽¹⁾ CO = carbono orgânico; ⁽²⁾ Valor S = Ca²⁺ + Mg²⁺ + K⁺; ⁽³⁾ CTC efetiva = S + Al³⁺; ⁽⁴⁾ CTC_{pH7,0} = S + (H+Al); ⁽⁵⁾ V (%) = (S / CTC_{pH7,0}) x 100.

4.2 Teores de elementos-traço

Os teores de Cd, Mo, As, Se e Ag foram menores que os limites de detecção, portanto, não foram apresentados, nem utilizados nas análises estatísticas, pois não haveria variabilidade.

Os teores de Ba variaram de 0,48 a 531,62 mg/kg, e em 13 amostras (R1, R2, G1, G2, C2, R3, R4, G6, R6, G7, R7, G8, R8), ou cerca de 23% do conjunto analisado, os teores foram maiores que o valor de prevenção (150 mg/kg), enquanto que em 3 amostras (R1, R2 e R3), ou em cerca de 5% das amostras analisadas, os teores foram maiores que o valor de investigação (300 mg/kg), estabelecidos para solos agrícolas na legislação brasileira (BRASIL, 2009) (Tabela 7 e 8).

Tabela 7 - Teores de elementos-traço dos solos estudados. Passo Fundo, 2018-2020

(Continua)

Amostra	Ba	Pb	Co	Cu	Cr	Ni	V	Zn
	g/kg							
L1	95,43	14,70	6,63	24,33	23,97	8,40	113,57	48,23
L2	121,43	22,50	18,87	77,20	21,13	26,23	210,87	84,37
L3	139,10	17,70	106,83	240,33	133,37	49,47	511,77	128,43
L4	90,97	23,23	35,13	158,80	99,13	28,83	434,10	103,43
L5	30,77	7,83	3,50	14,10	14,90	3,50	56,37	34,10
L6	27,70	11,43	3,10	20,77	12,70	6,17	56,40	32,50
N1	143,53	34,90	25,37	77,93	89,90	11,70	323,63	62,93
N2	120,47	29,00	22,47	66,87	57,90	11,97	281,17	57,67
L7	58,97	23,00	19,40	117,87	26,00	20,63	321,17	92,13
L8	128,73	33,70	60,37	226,17	74,97	33,37	644,57	132,27
L9	100,70	28,87	59,80	257,23	79,30	23,97	431,20	123,27
R1	396,89	26,90	164,88	391,86	25,46	34,32	628,67	227,60
R2	531,62	21,95	122,85	365,66	18,33	24,33	502,05	204,11
L10	54,93	28,70	45,61	185,99	25,72	20,17	512,96	110,68
G1	202,40	30,70	75,27	223,35	20,19	24,38	555,72	142,35
G2	177,85	24,92	90,25	194,78	103,42	37,15	584,12	136,85
L11	39,61	28,25	16,65	124,88	36,93	12,91	421,87	86,84
L12	147,22	46,68	12,88	36,63	14,54	3,64	86,40	82,90
L13	53,02	15,85	4,89	26,81	25,50	17,27	95,28	43,34

Tabela 7 - Teores de elementos-traço dos solos estudados. Passo Fundo, 2018-2020
(Conclusão)

Amostra	Ba	Pb	Co	Cu	Cr	Ni	V	Zn
	g/kg							
G3	86,94	29,66	31,91	108,18	11,52	10,57	565,46	72,48
G4	62,74	35,16	13,11	95,93	41,72	10,75	562,48	57,66
L14	62,93	30,11	17,95	110,90	44,64	14,01	268,83	90,68
C1	70,24	26,28	11,92	96,06	30,46	21,23	227,20	52,22
L15	67,15	28,10	24,18	154,42	79,99	23,91	445,27	104,93
L16	60,50	15,66	5,81	33,31	22,62	4,54	105,44	45,71
G5	71,67	17,10	4,16	32,30	19,16	3,04	94,17	40,48
C2	220,39	50,96	17,18	19,45	11,45	2,37	62,04	90,61
R3	304,57	28,54	9,92	17,37	4,67	0,00	22,14	89,18
R4	269,83	38,42	124,39	220,27	133,14	40,67	650,49	144,18
L17	49,29	17,85	19,87	96,77	34,75	15,52	252,00	54,32
N3	117,37	35,16	18,40	96,81	51,62	21,75	263,78	95,03
G6	155,76	33,90	14,24	61,45	21,93	12,62	188,93	64,39
R5	119,98	36,23	16,21	39,44	12,57	7,38	82,84	101,44
L18	101,94	35,77	7,30	71,90	33,50	9,32	146,56	63,91
R6	181,52	31,58	13,56	104,09	5,95	5,08	125,07	85,42
G7	200,14	45,33	8,60	16,23	7,49	3,23	46,73	68,72
C3	138,13	52,21	12,53	18,70	12,36	4,50	64,71	83,53
R7	193,67	62,47	25,32	16,89	7,19	4,13	40,37	139,56
G8	150,13	46,49	13,23	13,00	7,86	3,15	46,61	62,03
R8	278,56	17,77	87,37	169,28	9,84	20,49	383,46	152,36
R9	53,24	51,26	12,33	18,71	9,44	4,52	56,35	99,33
C4	50,39	51,00	9,12	14,01	12,72	3,62	58,60	57,92
C5	101,33	36,00	21,14	48,99	9,66	5,64	88,48	67,06
C6	37,53	26,18	10,85	42,98	12,69	7,02	94,24	76,45
R/C1	14,14	22,25	6,66	35,60	13,69	7,00	102,00	51,51
R/C2	4,85	19,47	6,13	36,51	12,16	7,20	102,44	46,66
C/O	19,40	19,86	8,12	43,77	10,35	7,00	89,02	57,97
C7	31,30	21,90	9,13	46,90	10,33	7,16	93,51	62,30
C8	26,24	20,41	5,22	28,77	10,05	4,94	101,41	23,43
C9	15,89	17,46	4,48	25,22	9,77	4,57	84,97	33,31
R/C3	0,48	18,46	5,20	28,51	11,31	4,06	89,69	26,85
C10	14,74	19,79	4,91	30,14	10,84	4,80	85,12	44,13
N/C	12,26	17,63	4,33	26,96	8,24	3,91	88,99	27,71
R/C4	13,21	19,61	4,20	24,61	12,89	5,94	83,98	39,17
C11	66,17	18,32	3,76	21,81	15,29	5,77	80,89	40,51
R/C5	101,54	22,75	4,51	27,19	13,49	5,27	88,76	57,77

Fonte: Dados do autor.

Quanto ao Pb, não foram encontradas amostras acima do VP e do VI, mas aproximadamente 20% (11 amostras) das amostras apresentaram valores acima do VRQ. Para o Co, cujo VRQ é maior que o VP e o VI, 14 amostras estão acima do VP e do VI e dessas, 7 amostras estão acima do VRQ. O Cu, que também possui o VRQ maior que o VP e o VI, apresenta 46,4% (26 amostras) acima do VP e, dessas, 7 amostras acima do VP e do VRQ. Para o Cr, que possui o VRQ maior que o VP, mas menor que o VI, nenhuma amostra foi superior ao VI, mas 7 amostras encontram-se acima do VP, dessas, 4 são superiores VRQ. O Ni, cujo VRQ também é maior que o VP, mas é menor que o VI, não possui amostras acima do VI, no entanto, 6 amostras estão acima do VP e dessas 1 encontra-se acima do VRQ. Para o V, não há definição de VP e VI, mas 4 amostras estão acima do VRQ. Quanto ao Zn, nenhuma amostra foi maior que VP e VI, mas 10 amostras foram superiores ao VRQ.

Tabela 8 - Amostras com teores de bário e outros elementos-traço maiores que os valores orientadores de qualidade (VRQ), de prevenção (VP) e de investigação (VI) em solos do Rio Grande do Sul (VRQ) e do Brasil (VP e VI). Passo Fundo, 2020

Elemento	VRQ ⁽¹⁾ Grupo 1 ⁽¹⁾	VP ⁽²⁾	VI ⁽²⁾ Agrícola
		Amostra	
Ba	-	C2, G1, G2, G6, G7, G8, R1, R2, R3, R4, R6, R7, R8	R1, R2, R3
Pb	C2, C3, C4, C5, G7, G8, L12, R4, R5, R7, R9	-	-
Co	G1, G2, L3, R1, R2, R4, R8	G1, G2, G3, L3, L4, L8, L9, L10, N1, R1, R2, R4, R7, R8	G1, G2, G3, L3, L4, L8, L9, L10, N1, R1, R2, R4, R7, R8
Cu	G1, L3, L8, L9, R1, R2, R4	C1, G1, G2, G3, G4, G6, L2, L3, L4, L7, L8, L9, L10, L11, L14, L15, L17, L18, N1, N2, N3, R1, R2, R4, R6, R8	G1, L3, L8, L9, R1, R2, R4
Cr	G2, L3, L4, R4	G2, L3, L4, L9, L15, N1, R4	-
Ni	L3	G2, L3, L8, L9, R1, R4	-
V	G2, L8, R1, R4	-	-
Zn	G1, G2, L3, L8, L9, R1, R2, R4, R7, R8	-	-

Fonte: Dados do autor.

⁽¹⁾ FEPAM (2014); Grupos: províncias geomorfológicas/geológicas do Estado do Rio Grande do Sul. (Grupo 1 – rochas vulcânicas do Planalto; Grupo 4 – rochas sedimentares areníticas do Planalto)

⁽²⁾ BRASIL (2009)

Quanto aos valores orientadores, destaca-se a amostra R4, cujos teores de elementos-traço estão acima dos valores orientadores (VRQ, VP, VI), exceto VRQ de Ni e VI de Ba. A amostra L3 também foi importante para Co, Cu, Cr, Ni, Zn, pois os teores encontrados excederam os valores orientadores (Tabela 8).

4.3 Correlação simples

A análise de correlação indicou associação significativa ($p < 0,05$) e positiva entre os teores de Ba e os teores de Silte, Fe_d , Mn_d , os teores de Pb, Co, Cu, Ni, V e Zn pseudo totais e os teores de Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ trocáveis, além dos valores da soma desses cátions (Valor S), da CTC efetiva, saturação por bases e pH_{H_2O} (Tabela 9). Por outro lado, a correlação entre os teores de Ba e a altitude e os teores de carbono orgânico, $H+Al$, Al^{3+} e de areia foi significativa ($p < 0,05$), mas negativa, isto é, o teor de Ba variou de forma inversa aos valores dessas variáveis. As variáveis sem correlação com o teor de Ba foram a $CTC_{pH7,0}$ e os teores de argila, Al_d e de Cr (Tabela 9).

A associação dos teores de Ba com os de Zn, Mn_d e Co foi forte ($r = 0,70$ a $0,90$), segundo classificação proposta por Hinkle; Wiersma; Jurs (2003). O grau de associação moderada ($r = 0,50$ a $0,70$) predominou entre as variáveis analisadas, e foi verificado na correlação do teor de Ba com a saturação por bases, os teores de silte, Al^{3+} , Cu pseudo total, Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ e os valores da soma dos cátions de reação básica (Valor S) e do pH_{H_2O} . O grau de associação dos teores de Ba com as demais variáveis ($H+Al$, CTC efetiva, altitude, V, Ni, Pb, C, Fe_d , areia) foi fraco ($r = 0,30$ a $0,50$) (Tabela 9).

A análise de correlação possibilitou a verificar o grau de associação entre as variáveis explanatórias. Já para quantificar as similaridades e dissimilaridades entre as variáveis foi utilizada a análise multivariada, como o procedimento de análise dos componentes principais (ACP), utilizando somente as variáveis com correlação significativa com os teores de Ba, condição necessária para a ACP.

Tabela 9 – Matriz de correlação de Pearson dos resultados de atributos físicos e químicos, elementos-traço e óxidos extraídos com dióxido de carbono (DCB) de amostras de solos do Planalto do Rio Grande do Sul. Passo Fundo, 2020

(Continua)

Variável	Altitude	CO	pH _{H2O}	H+Al	Al ³⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	S	CTC _{elativa}	CTC _{pH7,0}	V(%)	Argila	Silte	Areia	Fe _d	Mn _d	Al _d	Ba	Pb	Co	Cu	Cr	Ni	V	Zn				
Altitude	1,00																													
CO	0,64	1,00																												
pH _{H2O}	-0,51	-0,34	1,00																											
H+Al	0,66	0,92	-0,57	1,00																										
Al ³⁺	0,64	0,73	-0,77	0,87	1,00																									
K ⁺	-0,07	-0,03	0,27	-0,12	-0,19	1,00																								
Ca ²⁺	-0,29	-0,06	0,80	-0,34	-0,55	0,41	1,00																							
Mg ²⁺	-0,31	-0,33	0,69	-0,55	-0,65	0,37	0,76	1,00																						
S	-0,30	-0,11	0,81	-0,38	-0,58	0,45	0,99	0,82	1,00																					
CTC _{elativa}	-0,04	0,24	0,59	-0,02	-0,20	0,44	0,92	0,66	0,91	1,00																				
CTC _{pH7,0}	0,55	0,93	-0,17	0,87	0,62	0,11	0,17	-0,15	0,13	0,47	1,00																			
V(%)	-0,48	-0,39	0,88	-0,64	-0,81	0,31	0,80	0,83	0,83	0,59	-0,24	1,00																		
Argila	-0,18	-0,57	0,03	-0,46	-0,30	-0,04	-0,12	0,11	-0,09	-0,26	-0,55	0,07	1,00																	
Silte	-0,19	-0,22	0,54	-0,35	-0,48	0,31	0,55	0,44	0,55	0,42	-0,08	0,56	0,10	1,00																
Areia	0,23	0,59	-0,22	0,54	0,45	-0,07	-0,09	-0,26	-0,11	0,09	0,52	-0,26	-0,93	-0,45	1,00															
Fe _d	-0,12	-0,35	0,37	-0,37	-0,41	-0,14	0,16	0,31	0,18	0,01	-0,31	0,40	0,67	0,24	-0,69	1,00														
Mn _d	-0,27	-0,28	0,68	-0,41	-0,56	0,34	0,66	0,61	0,68	0,53	-0,07	0,65	0,20	0,51	-0,36	0,59	1,00													
Al _d	0,63	0,38	-0,34	0,44	0,48	-0,09	-0,27	-0,16	-0,26	-0,08	0,33	-0,31	0,23	-0,15	-0,15	0,41	0,07	1,00												
Ba	-0,40	-0,35	0,63	-0,47	-0,63	0,56	0,57	0,58	0,60	0,40	-0,18	0,67	0,08	0,65	-0,31	0,31	0,78	-0,20	1,00											
Pb	-0,22	-0,28	0,14	-0,27	-0,27	0,20	-0,01	0,00	0,00	-0,14	-0,29	0,11	0,35	0,35	-0,43	0,09	0,11	-0,29	0,28	1,00										
Co	-0,26	-0,26	0,64	-0,35	-0,51	0,23	0,51	0,51	0,53	0,38	-0,09	0,61	0,24	0,41	-0,37	0,69	0,93	0,18	0,72	0,02	1,00									

Coefficiente de correlação de Pearson⁽¹⁾

Tabela 9 – Matriz de correlação de Pearson dos resultados de atributos físicos e químicos, elementos-traço e óxidos extraídos com dióxido de carbono (DCB) de amostras de solos do Planalto do Rio Grande do Sul, Passo Fundo, 2020

(Conclusão)

Variável	Altitude	CO	pH _{H2O}	H+Al	Al ³⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	S	CTC _{relativa}	CTC _{pH 7,0}	V(%)	Argila	Silte	Areia	Fe _d	Mn _d	Al _d	Ba	Pb	Co	Cu	Cr	Ni	V	Zn					
	Coeficiente de correlação de Pearson ⁽¹⁾																														
Cu	-0,15	-0,29	0,56	-0,35	-0,47	0,12	0,40	0,46	0,42	0,27	-0,15	0,54	0,39	0,36	-0,48	0,83	0,81	0,32	0,60	-0,08	0,91	1,00									
Cr	-0,24	-0,32	0,28	-0,29	-0,32	-0,24	0,05	0,16	0,05	-0,09	-0,28	0,23	0,50	0,09	-0,49	0,68	0,41	0,25	0,13	-0,03	0,51	0,54	1,00								
Ni	-0,14	-0,30	0,45	-0,33	-0,41	-0,09	0,27	0,40	0,29	0,15	-0,19	0,40	0,45	0,21	-0,49	0,81	0,70	0,35	0,37	-0,13	0,80	0,83	0,79	1,00							
V	-0,18	-0,31	0,62	-0,42	-0,53	-0,11	0,41	0,48	0,42	0,24	-0,22	0,62	0,42	0,34	-0,50	0,89	0,66	0,23	0,39	-0,05	0,77	0,87	0,67	0,84	1,00						
Zn	-0,24	-0,39	0,60	-0,46	-0,55	0,41	0,49	0,56	0,52	0,36	-0,21	0,59	0,40	0,49	-0,53	0,68	0,88	0,15	0,79	0,29	0,88	0,84	0,36	0,67	0,67	1,00					

Fonte: Dados do autor.

⁽¹⁾ Valores em negrito são significativos (Probabilidade de erro < 5%).

4.4 Análise dos componentes principais

O Componente Principal 1 (CP₁) possibilitou explicar 47,66% da variância, enquanto o Componente Principal 2 (CP₂) representou 16,98% da variabilidade, totalizando 64,65% de variância acumulada (Tabela 10). Para obter informações adicionais, que auxiliam na interpretação dos resultados, observou-se também o Componente Principal 3 (CP₃), cuja variância representada correspondeu a 12,66% (Tabela 10).

O resultado das variáveis que se relacionam com cada um dos eixos de projeção da ACP permite inferir que o CP₁ está mais associado aos teores de Zn, Co, Mn_d, Cu, V, V(%) e pH_{H₂O} e, em sentido oposto, aos valores de Al³⁺, além dos teores de Ba, Ni e de Fe_d. Por outro lado, o CP₂ está mais associado aos teores de Al_d, Fe_d, Ni, Cr, Al³⁺ e aos valores da altitude, enquanto o CP₃ está associado aos teores de argila, Pb e, em sentido oposto, aos teores de CO, areia, H+Al e ao valor S (Tabela 10). A variabilidade dos teores de Ba foi mais importante no CP₁, que nos demais componentes; e o auto vetor foi semelhante aos de outras variáveis com importância relativa para a variância desse componente (pH_{H₂O}, Al³⁺, V, Fe_d, Mn_d, Co, Cu, Ni, V e Zn).

O diagrama que ilustra a dispersão dos valores que formaram o CP₁ e o CP₂ possibilitou visualizar a distribuição das variáveis e das amostras (Figura 2). Também foi gerado o diagrama que ilustra a dispersão dos valores que formaram o CP₁ e o CP₃ e a distribuição das variáveis e das amostras (Figura 3).

Tabela 10 - Análise dos componentes principais das variáveis estudadas, mostrando os autovalores e o percentual da variação associada aos três primeiros eixos e os auto vetores dos caracteres para cada eixo. Passo Fundo, 2020

Variância	CP ₁	CP ₂	CP ₃
Auto valor	10,01	3,57	2,66
Total (%)	47,66	16,98	12,66
Acumulada (%)	47,66	64,65	77,31
Variável	Auto vetor		
Altitude	-0,15	0,30	-0,18
CO	-0,19	0,16	-0,39
pH _{H₂O}	0,25	-0,19	-0,18
H+Al	-0,22	0,22	-0,26
Al ³⁺	-0,25	0,24	-0,09
S	0,20	-0,20	-0,31
V (%)	0,25	-0,20	-0,16
Argila	0,15	0,19	0,44
Silte	0,18	-0,14	-0,10
Areia	-0,20	-0,12	-0,36
Fe _d	0,24	0,29	0,11
Mn _d	0,27	0,04	-0,21
Al _d	-0,02	0,47	-0,08
Ba	0,24	-0,15	-0,17
Pb	0,07	-0,16	0,26
Co	0,27	0,12	-0,20
Cu	0,27	0,21	-0,12
Cr	0,18	0,24	0,14
Ni	0,24	0,27	-0,03
V	0,26	0,19	-0,05
Zn	0,27	0,07	-0,09

Fonte: Dados do autor.

Figura 2 – Diagrama bidimensional dos componentes principais 1 e 2 (CP₁ e CP₂) ilustrando a distribuição do auto vetor do auto vetor das variáveis explanatórias (2A) e das amostras de solo avaliadas (2B).

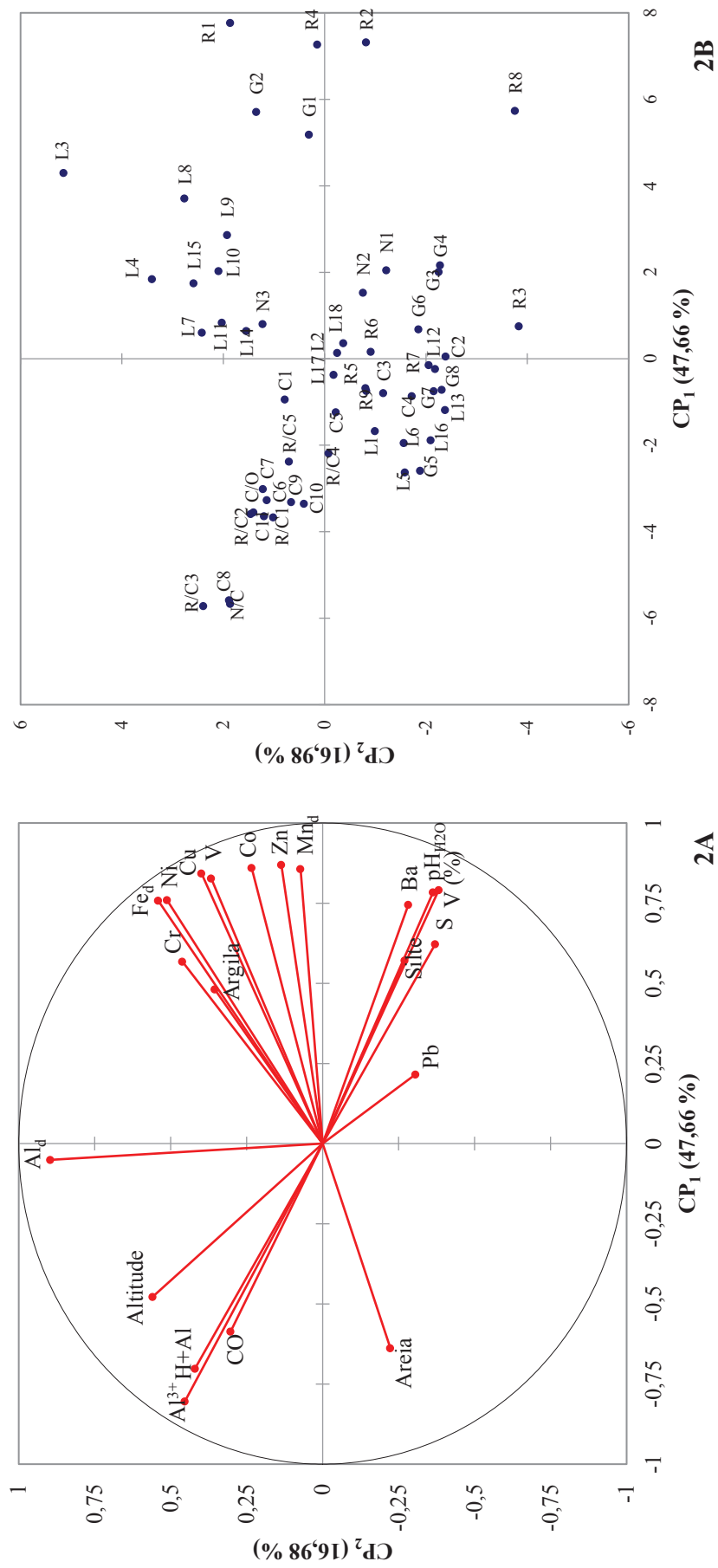
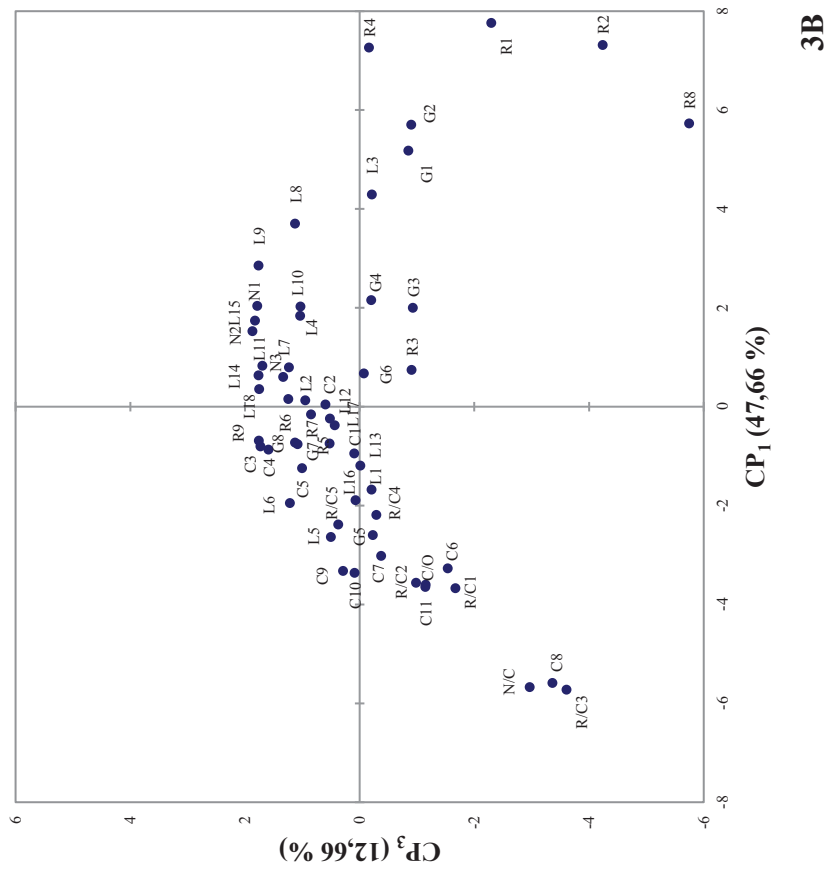
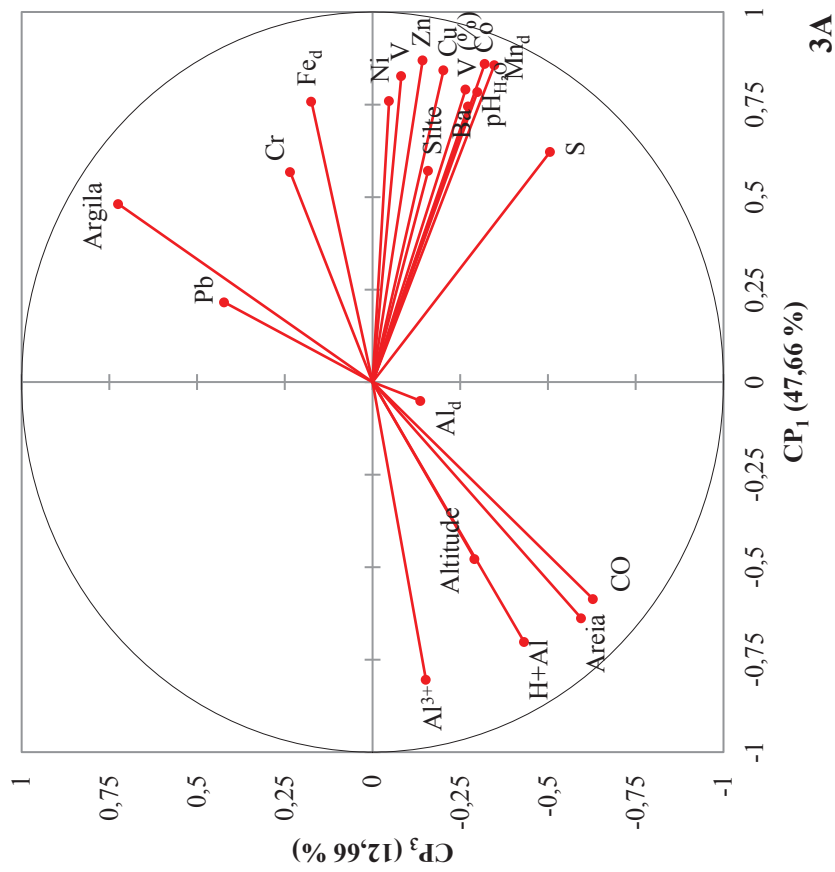


Figura 3 – Diagrama bidimensional dos componentes principais 1 e 3 (CP₁ e CP₃) ilustrando a distribuição do auto vetor do auto vetor das variáveis explanatórias (3A) e das amostras de solo avaliadas (3B).



As amostras R1, R2, R4, R8 (coletadas em Neossolos Regolíticos eutróficos) R/C3 (composta de subamostras de Neossolo e Cambissolo); G2, coletada em Gleissolo Háplico eutrófico; e N/C (composta de subamostras de Nitossolo e Cambissolo) e C8 (Cambissolo) foram importantes para a formação do CP₁, enquanto as amostras L3 (Latosolo Vermelho distroférico), R3 (Neossolo Litólico distroúmbrico), R8 (Neossolos Regolíticos eutróficos) e L4 (Latosolo Bruno aluminoférico) foram importantes para formação do CP₂ (Figura 2B). As amostras R8, R2, R/C3, C8 e N/C foram mais associadas ao CP₃ (Figura 3B).

Comparando as figuras, constata-se que as amostras que mais se relacionaram com o vetor do Ba foram: R1, R2, R4 e R8, de Neossolos Regolíticos eutróficos; e G1 e G2, de Gleissolos Háplicos eutróficos.

4.5 Análise de dissimilaridade

A dissimilaridade entre os grupos pode ser evidenciada com o dendograma, que reuniu os solos em quatro grupos principais, de acordo com o teor de Ba (Figura 4). Os teores médios de Ba desses grupos e das principais variáveis correlacionadas com esse elemento-traço (Zn pseudo total, Mn_d, V% e silte) constam na Tabela 11. Os valores dessa tabela evidenciam que os teores de Ba aumentam com o menor grau de desenvolvimento das amostras, como indicado pelo aumento dos teores de Zn pseudo total e de Mn extraído com DCB, além do aumento dos valores da saturação por bases (V%) e dos teores de silte.

Figura 4 – Dendrograma de dissimilaridade obtido pelo método de Ward, a partir da distância euclidiana dos teores dos elementos-traço e de atributos do solo correlacionados aos teores de Ba de solos do Planalto do Rio Grande do Sul

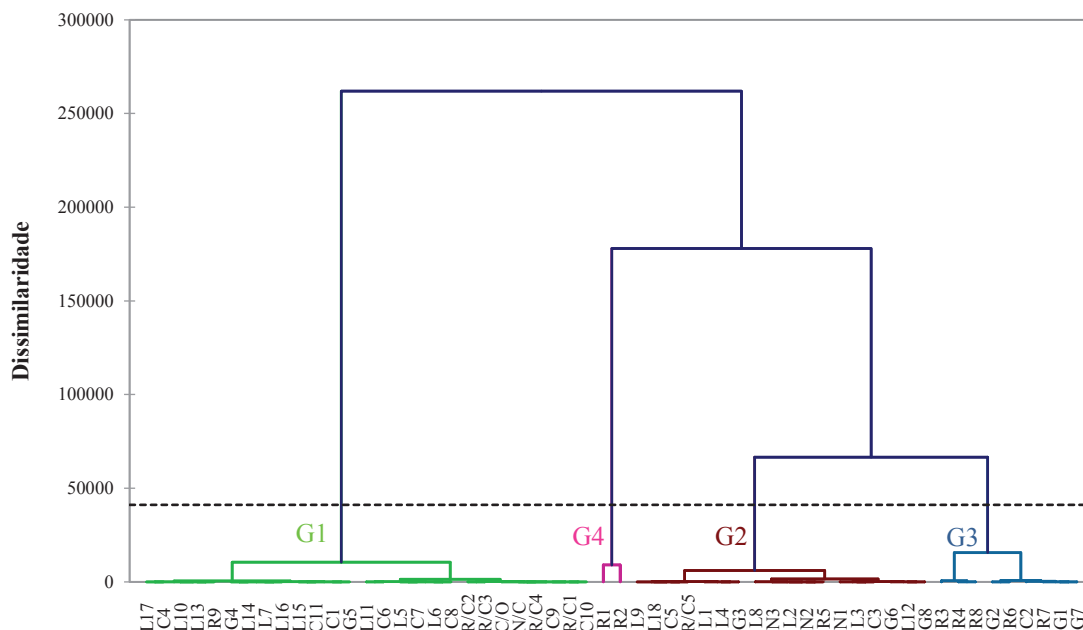


Tabela 11 - Média dos teores de bário (Ba) e de zinco (Zn) pseudo totais, de manganês extraído com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (Mn_d), dos valores da saturação por bases (V) e dos teores de silte dos grupos de amostras de solo. Valores mínimos e máximos entre parênteses. Passo Fundo, 2020

Grupo	Amostras	Ba	Zn	Mn _d	V	Silte
			mg/kg		%	g/kg
1	L5, L6, L7, L10, L11, L13, G4, L14, C1, L15, L16, G5, L17, R9, C4, C6, R/C1, R/C2, C/O, C7, C8, C9, R/C3, C10, N/C, R/C4, C11	39,61 (0,48-71,67)	56,77 (23,43-110,68)	0,07 (0,002-0,306)	13,54 (0,6-67,2)	151,85 (40-290)
2	L1, L2, L3, L4, N1, N2, L8, L9, L12, G3, N3, G6, R5, L18, C3, G8, C5, R/C5	120,04 (86,94-155,76)	82,84 (48,23-132,27)	0,25 (0,045-0,822)	24,16 (6,5-69,6)	177,22 (110-250)
3	G1, G2, C2, R3, R4, R6, G7, R7, R8	225,44 (177,85-304,57)	116,58 (68,72-152,36)	0,46 (0,096-1,085)	45,89 (7,00-84,4)	260 (130-350)
4	R1, R2	464,26 (396,89-531,62)	215,86 (204,11-227,60)	1,00 (1,000-1,007)	63,35 (52,2-74,5)	290 (250-330)

Fonte: Dados do autor.

5 DISCUSSÃO

A variabilidade dos atributos químicos e da textura indica que os solos estudados têm características e propriedades distintas, resultante da diversidade geológica e pedológica da região de estudo. Materiais de origem com teores elevados de quartzo, como o arenito das amostras L5, L13, L16 e G5, propiciam a formação de solos arenosos; enquanto materiais de origem com baixos teores desse mineral, como o basalto das amostras L2, L3, L4, L6, L7, L8, L9, L10, L11, L12, L14, L15, L17, L18, N1, N2, N3, R1, R2, R4, R5, R6, G1, G2, G3, G4, G6 e C1 propiciam a formação de solos com textura média ou argilosa (EARLE, 2015).

A variabilidade do teor de CO das amostras analisadas expressou as diferenças de altitude e de clima das áreas amostradas. Como esperado, os valores desse atributo foram maiores em áreas de maior altitude e menor temperatura, caracterizando os solos típicos da região dos Campos de Cima da Serra, porção mais alta e situada no nordeste do estado do RS. Nessa região, os solos dos campos e matas acumulam mais CO, que as regiões mais baixas do estado, devido a menor taxa de mineralização como consequência do clima mais frio (DICK et al., 2008; STRECK et al., 2018). Isso foi observado nas amostras C1, C6, C7, C8, C9, C10, C11, R/C1, R/C2, R/C3, R/C5, C/O e N/C. O clima dessa região também influencia o desenvolvimento dos solos, os quais, nessas amostras coletadas em São Francisco de Paula e Cambará do Sul são solos rasos, com menor teor de argila e com maior teor de CO.

Os menores valores de CO e de pH também indicam a condição natural das amostras dos solos mais intemperizados. No Planalto Médio do RS, essa condição pedogenética é comum, já que a declividade média a forte possibilita a infiltração da água da chuva e, conseqüentemente, a acidificação; enquanto que a temperatura do solo é maior que a observada no Norte do estado. A acidificação dos solos é um processo

natural, decorrente da ação da água da chuva e do intemperismo causado pela atividade do H^+ em solução (SANTOS et al., 2016). Assim, em áreas minimamente antropizadas ou naturais, típicas do Planalto Médio, predominam Latossolos ácidos, com menores teores de CO, como constatamos nas amostras L1, L2, L3, L5, L6, L8 L9, L10, L12, L13, L16, L17. Essa condição pedogenética também ocorre na Serra do Botucaraí, em que ocorrem Cambissolos ácidos, mas com maiores teores de CO (STRECK et al., 2018), devido a maior altitude, em relação ao Planalto Médio. Essa condição foi constatada nas amostras desses tipos de solos, em que os valores de acidez potencial (H+Al) também foram elevados, principalmente, nas amostras em que os menores valores de pH foram combinados com maiores teores de argila e de CO), já que a acidez potencial dos solos varia com o teor e tipo de matéria orgânica, textura, minerais do solo, pH e outros fatores (ESCOSTEGUY; BISSANI, 1999).

Os maiores teores de Al^{3+} trocável também expressam o maior desenvolvimento das amostras coletadas em solos desenvolvidos em condições de maior água excedente no solo, como o Planalto Médio do RS. Esse cátion é substituído pelo Mg^{2+} , em octaedros de argilominerais, durante o processo de intemperismo. Parte do Al^{3+} substituído pelo Mg^{2+} é adsorvido em cargas negativas, que ocorrem na superfície desses constituintes, óxidos e compostos orgânicos. Assim, solos argilosos e ácidos e mais intemperizados têm maior teor de Al^{3+} trocável (MEURER, 2012), como observamos nas amostras L4, L7, L8, L9, L10, L11, L14, L15 e L18. Além disso, o processo de intemperismo ocorre simultaneamente com a lixiviação dos cátions de reação básica, e, em função disso, os teores de Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ foram menores nessas amostras.

Por outro lado, em áreas com relevo forte ondulado, ou em solos alagados, o desenvolvimento pedológico é menor, em relação as áreas de menor declividade, em que a maior água excedente no solo possibilita maior intensidade das reações de intemperismo e a lixiviação dos cátions básicos. Em posições da paisagem com relevo forte ondulado a montanhoso, ocorrem Neossolos; enquanto nas partes planas da paisagem, e em condições que ocorre saturação do solo por água, ocorrem Gleissolos. Nessas situações, ocorrem solos com maiores valores de pH, de Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ , e

menores valores de acidez potencial e de Al^{3+} , como observamos nas amostras R1, R2, R3, R4, R8, G1, G2, G3, G4, G6.

Em cerca de 23% das amostras, os teores de Ba foram maiores que os valores orientadores da legislação brasileira, estabelecidos para solos agrícolas. Isso também foi relatado por Biondi, Nascimento e Neta (2011), em solos de referência do estado de Pernambuco. Em nosso trabalho e no desses autores, a variabilidade de Ba não foi bem representada pelos valores orientadores da legislação brasileira. Isso se deve a diversidade pedológica, que condiciona solos com diferentes teores de elementos-traço, como o Ba. Assim, nossos resultados e o desses autores indicam que os valores de prevenção e de investigação estabelecidos como referência para interpretar teores de Ba, em solos agrícolas, devem ser revisados, para verificar se representam a variabilidade pedológica dos solos do país.

O grau de associação forte dos teores de Ba com os teores de Mn_d , Zn e Co pseudo totais pode ser atribuído a afinidade pedogeoquímica de Ba e Zn (NOGUEIRA et al., 2018) e a alta afinidade do Ba e do Co por minerais de Mn no solo (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Nossos resultados corroboram o relatado por outros autores, que também verificaram forte correlação entre Ba-Zn e Ba-Co, além de correlação moderada entre Ba-Cu (MATTOS et al., 2018).

O grau de associação moderada, que predominou entre os teores de Ba e as variáveis analisadas (saturação por bases, teores de silte, Al^{3+} , Cu pseudo total, Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , valor S e pH_{H_2O}) pode ser atribuído ao desenvolvimento pedogenético dos solos, pois essas variáveis estão associadas ao intemperismo dos solos. Em geral, em solos menos intemperizados há maior teor de cátions básicos e, conseqüentemente, maior soma de cátions e saturação por bases, além de maior valor de pH e teor de silte, com conseqüente diminuição do teor de Al^{3+} (ZHANG et al., 2007). A associação entre Ba- pH_{H_2O} , Ba-silte foi anteriormente reportada na literatura (FERNANDES et al., 2018), assim como a relação entre Ba e os cátions básicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+) (NOGUEIRA et al., 2018). Os processos geoquímicos do Ba são semelhantes aos do K, devido a similaridade de raios iônicos desses dois elementos químicos (MCBRIDE, 1994;

MADEJÓN, 2013), o que, em parte, explica a correlação Ba-K. A análise de correlação simples possibilitou constatar que os atributos químicos e a textura do solo influenciam a distribuição dos elementos-traço, mostrando não apenas dependência geológica, mas também influência pedológica no comportamento desses elementos (NOGUEIRA et al., 2018).

Como constatado com a matriz de correlação simples, a ACP indicou associação entre o Ba e os atributos químicos e a textura do solo, e que estão associados ao grau de desenvolvimento pedogenético das amostras avaliadas. Assim, a ACP também evidenciou que as amostras que mais se relacionaram com os valores de Ba foram as coletadas de Neossolos Regolíticos eutróficos e de Gleissolos Háplicos eutróficos. Conforme mencionado, isso pode ser atribuído ao estágio inicial de formação desses solos. Ao contrário dos solos mais desenvolvidos, como os Latossolos, e formados do mesmo material de origem dos Neossolos Regolíticos eutróficos, os maiores teores de Ba foram observados nesses últimos, além dos Gleissolos Háplicos eutróficos. Embora o material de origem é um dos principais fatores pedogenéticos que pode determinar o teor de elementos-traço dos solos, pois contribui com minerais e outros compostos do solo (BEAR, 1964), esses resultados indicam que o grau de desenvolvimento pedológico pode resultar em solos com diferentes teores de elementos químicos (FERREIRA, 2018).

As características de solos jovens estão mais relacionadas com o material de origem, enquanto solos com avançado grau de evolução, apresentam intemperismo intenso dos constituintes minerais primários, e mesmo secundários menos resistentes (SANTOS et al., 2018). O teor de elementos mais solúveis, dos solos mais intemperizados, em geral, é menor que o de solos menos desenvolvidos, e isso pode ser atribuído ao Ba, que lixivia em solos intemperizados, mas acumula em solos novos. Como é um cátion divalente, o Ba não pode ser incorporado na estrutura dos minerais típicos de Latossolos ou outros solos intemperizados, como a caulinita, a gibbsita, hematita ou a goetita, sem produzir um desbalanço de cargas. Em função disso e de ser um elemento mais propenso a lixiviação, o Ba não faz parte da composição química da maioria dos minerais estáveis em solos muito intemperizados (MARQUES et al., 2004).

Além dos Neossolos Eutróficos, a ACP indicou associação entre o teor de Ba e os Gleissolos. Para a formação desse tipo de solo, o relevo é um fator importante e esses solos ocorrem em posições mais baixas da paisagem. Nessa condição, a ocorrência de maior teor de Ba pode ser atribuída aos sedimentos transferidos de áreas adjacentes e que acumulam nas partes baixas da paisagem (SANTOS et al., 2018; BIONDI; NASCIMENTO; NETA, 2011).

As amostras mais associadas ao vetor do Ba, na ACP, foram as classificadas como eutróficas, isto é, com valor de saturação por bases (V) $\geq 50\%$. Isso corrobora a associação positiva verificada com a correlação simples entre os teores de Ba e os teores dos cátions trocáveis de reação básica (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+), ou os valores de pH, e que caracterizam condição química típica de solos em estágio inicial de formação. Da mesma forma, isso corrobora a correlação negativa verificada entre os teores de Ba e alguns indicadores de maior acidez do solo, como o teor de Al^{3+} e da acidez potencial, que caracterizam condição típica de solos em estágios mais avançados de evolução, como os Latossolos ácidos de clima tropical e subtropical, com baixo valor da saturação por bases (BUOL; ESWARAN, 1999).

Por outro lado, a ACP indicou associação do vetor Ba com as amostras N/C, R/C3 e C8, mas isso ocorreu em sentido oposto aos dos solos menos desenvolvidos, o que é devido aos baixos teores desse elemento nessas amostras. Isso pode ser atribuído ao alto teor de CO ($> 175\text{g/kg}$) dessas 3 amostras, já que o teor de Ba é menor em solos orgânicos (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Embora os nossos resultados concordam com o desses autores, eles diferem dos relatados por Biondi, Nascimento e Neta (2011), que observaram teor elevado de Ba (363,15 mg/kg), em solo orgânico derivado de depósitos orgânicos do Holoceno, da Região da Zona da Mata, no estado de Pernambuco. Essa discrepância pode ser atribuída a ocorrência do gleissolo em posição mais baixa na paisagem, recebendo a contribuição de elementos lixiviados de solos de cotas superiores (BIONDI; NASCIMENTO; NETA, 2011).

Os teores de Ba das amostras analisadas, e dos grupos de dissimilaridade obtidos com o dendograma, variaram de forma diretamente proporcional, principalmente, com

os teores de Zn pseudo total, de Mn extraído com DCB e silte, além dos valores da saturação por bases (V%). As amostras com maior teor de Ba são de solos pouco desenvolvidos, que tipicamente têm maiores teores de Zn (ZHANG et al., 2007), de óxidos de Mn mais cristalinizados (CARVALHO FILHO et al., 2011) e de silte (SANTOS et al., 2018), além de maior saturação por bases (STRECK et al., 2018). A forte correlação que observamos entre os teores de Ba e os de Zn pseudo total, além de outros elementos-traço, como Co, Cu e Ni, e o teor de Mn_d pode ser atribuída a co-precipitação de Ba e esses outros metais em óxidos/hidróxidos de Mn secundários (JIANG; QI; HU, 2018). Em parte, isso é facilitado a reatividade química de Ba, que não é encontrado em forma livre na natureza (WHO, 2001; CCME, 2013). Além da co-precipitação, a associação do Ba com os óxidos de Mn pode ser atribuída a elevada capacidade de sorção desses óxidos, em relação a metais (MAYANNA et al., 2015; SPINKS et al., 2017), como também indicam relatos de grãos de minerais ricos em Mn que contém Ba (JIANG; QI; HU, 2018).

A associação positiva entre o aumento do teor de Ba e o de silte pode ser atribuída a presença de minerais, que contém Ba, e ocorrem nessa fração textural, como feldspatos ferromagnesianos (piroxênios e anfibólios), apatita e micas (SANTOS et al., 2018). Esses minerais são comuns em rochas magmáticas da crosta terrestre, como basalto, riolito e dacito (LIRA; NEVES, 2013), e que ocorrem na região deste estudo (RIGO, 2005). Nesse sentido, os maiores teores de Ba foram constatados em solos jovens e derivados de basalto (amostras R1, R2, R3, R4, R8, C2, G1). Os feldspatos e micas também podem ocorrer em sedimentos localizados pertos da fonte de origem geológica, decrescendo com o aumento da distância da rocha matriz (JIANG; QI; HU, 2018), o que se deve a maior estabilidade do quartzo, que concentra em textura mais arenosa e persiste em solos formados de sedimentos erodidos (EARLE, 2015). Sabe-se que os teores de Ba podem ser relativamente altos em feldspatos e biotita de rochas, com concentrações de até 15% de BaO, no feldspato hialofano (Ba, K, Na)Al₂Si₂O₈; ou de cerca de 7%, na bari-biotita (ROBINSON; WHETSTONE; EDGINGTON, 1950). Embora as concentrações mais comum de Ba em feldspatos e micas variem de 0,1 a 10

g/kg (SMITH; HUYCK, 1999), esse metal pode acumular em solos com maiores teores de silte, presente em minerais mais estáveis, como os que formam o grupo das micas.

Os grupos de amostras formados com o dendograma indicam que os valores de prevenção e de investigação estabelecidos pelo CONAMA (BRASIL, 2009) devam ser reformulados, pois estão subestimados, em relação aos teores de Ba dos Grupos 3 e 4. Além disso, nossos resultados comprovam variações significativas do teor natural de Ba, em solos de uma mesma região geológica (Região 1 - Rochas vulcânicas), indicando que o grau de evolução pedológica pode complementar o critério geológico, atualmente utilizado no RS, para estabelecer o VRQ desse elemento-traço.

6 CONCLUSÃO

Os teores pseudo totais de Ba de solos originados de rochas magmáticas e sedimentar variam com as características químicas e a textura, expressando o desenvolvimento pedológico. Solos menos desenvolvidos, indicado pelos maiores teores de Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ e de silte, e os menores teores de Al^{3+} ; têm maiores teores de Ba. Por outro lado, solos mais desenvolvidos, em que os valores desses atributos variam de forma inversa aos dos solos pouco desenvolvidos, os teores de Ba são menores.

Além de variar com características químicas que expressam a pedogênese, como a acidez, o teor pseudo total de Ba também está associado com os teores pseudo totais de Zn e Co e o teor de óxidos de Mn mais cristalizados, o que denota a associação pedogeoquímica.

Em solos menos desenvolvidos, originados de rochas magmáticas, o teor pseudo total de Ba é maior que os valores orientadores estabelecidos na legislação brasileira, ocorrendo o contrário em solos mais desenvolvidos. Isso indica que os valores orientadores da legislação brasileira devem ser atualizados, de acordo o desenvolvimento pedogenético e as condições geoquímicas dos solos, representando de forma mais assertiva os teores naturais (pseudo totais) de Ba, de ambientes semelhantes ao da região investigada neste estudo.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo demonstrou que os teores pseudo totais de Ba estão associados a características químicas e a textura dos solos. Essas características podem ser indiretamente relacionadas ao grau de desenvolvimento dos solos, permitindo inferir que os teores naturais de Ba são maiores em solos em estágio inicial de formação.

Para complementar os resultados obtidos nesse trabalho, podem ser feitas análises totais dos elementos e, a partir dessas, gerar índices de intemperismo, que permitam correlacionar de forma direta o grau de desenvolvimento pedogenético com os teores de Ba.

REFERÊNCIAS

- ALLEONI, L. R. F.; BORBA, R. P.; CAMARGO, O. A. de. 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.
- ALMEIDA JÚNIOR, A. B. de; NASCIMENTO, C. W. A. do; BIONDI, C. M.; SOUZA, A. P. de; BARROS, F. M. do R. Background and reference values of metals in soils from Paraíba state, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 40, 2016.
- BEAR, F. E. **Chemistry of the soil**. American Chemical Society Monograph Series. 2 ed. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1964.
- BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A. do; NETA, A. de B. F. Teores naturais de bário em solos de referência do estado de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 5, p. 1819-1826, 2011.
- BLEAM, W. F. Clay Mineralogy and Clay Chemistry. In BLEAM, W. F. **Soil and environmental chemistry**. 1. ed. Burlington: Academic Press, 2012. p. 85-116.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama). **Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. Publicado no DOU nº 249, de 30/12/2009, p. 81-84. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 2 maio 2018.
- BRASIL. Ministério da Agricultura. Departamento Nacional de Pesquisa Agropecuária. Divisão de Pesquisa Pedológica. **Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Rio Grande do Sul**. Recife, PE, 1973. 431 p. (DNPEA. Boletim Técnico, N° 30).
- BUOL, S. W.; ESWARAN, H. Oxisols. **Advances in Agronomy**, v. 68, p. 151–195, 1999.
- CAMÊLO, D. de L.; KER, J. C.; FONTES, M. P. F.; CORRÊA, M. M.; COSTA, A. C. S. da; MELO, V. F. Pedogenic Iron Oxides in Iron-Rich Oxisols Developed from Mafic Rocks. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 41, 2017.
- CARVALHO FILHO, A. de; CURTI, N.; MARQUES, J. J. G. de S. M.; SHINZATO, E.; FREITAS, D. A. F. de; JESUS, E. A. de; MASSAHUD, R. T. L. R. Óxidos de

manganês em solos do quadrilátero ferrífero (MG). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 3, p. 793-804, 2011.

CCME. **Canadian Soil Quality Guidelines for Barium: Protection of Human Health**. Scientific Criteria Document. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg, 2013.

CETESB – Companhia de Tecnologia De Saneamento Ambiental. **Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001.

COPAM - Conselho Estadual de Política Ambiental/MG. **Deliberação Normativa Copam Nº 166, de 29 de junho de 2011**. Publicada no Diário do Executivo – Minas Gerais, 27/07/2011. Disponível em:
<<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=18414>>. Acesso em: 5 maio 2018.

COULON, F. K.; GAMERMANN, N.; FORMOSO, M. L. L. Considerações sobre a gênese da formação Tupanciretã. **Pesquisas em Geociências**, v. 2, n. 1, p. 78-89, 1973.

CPRM. **Mapa Geológico do Estado do Rio Grande do Sul**. 2006. Escala 1:750.000

DEVEREL, S. J.; GOLDBERG, S.; FUJII, R. Chemistry of trace elements in soils and groundwater. In WALLENDER, W. W.; TANGI, K. K. **Manual and Reports on Engineering Practice nº71**. Agricultural Salinity Assessment and Management, p. 89-137, 2012.

DIBELLO, P. M.; MANGANARO, J. L.; AGUINALDO, E. R.; MAHMOOD, T.; LINDAHAL, C. B. **Barium Compounds**. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2003.

DICK, D. P.; SILVA, L. B. da; INDA, A. V.; KNICKER, H. Estudo comparativo da matéria orgânica de diferentes classes de solos de altitude do sul do Brasil por técnicas convencionais e espectroscópicas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 6, p. 2289-2296, 2008.

DONAGEMA, G. K.; CAMPOS, D. V. B. de; CALDERANO, S. B.; TEIXEIRA, W. G.; VIANA, J. H. M. **Manual de métodos de análise do solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. (Embrapa Solos. Documentos, 132).

EARLE, S. **Physical Geology**. Victoria, B.C.: BC campus, 2015.

ESCOSTEGUY, P. A. V.; BISSANI, C. A. Estimativa de H⁺ Al pelo pH SMP em solos do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, p. 175-179, 1999.

FABRIS, J. D.; JESUS FILHO, M. F. de; COEY, J. M. D.; MUSSEL, W. da N.; GOULART, A. T. Iron-rich spinels from Brazilian soils. **Hyperfine Interactions**, v. 110, p. 23–32, 1997.

FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler/RS. **Portaria Fepam N.º 85/2014**. 2014. Disponível em: <<http://www.fepam.rs.gov.br/legislacao/arq/Portaria085-2014.pdf>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

FERNANDES, A. R.; SOUZA, E. S. de; BRAZ, A. M. de S.; BIRANI, S. M.; ALLEONI, L. R. F. Quality reference values and background concentrations of potentially toxic elements in soils from Eastern Amazon, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 190, p. 453-463, 2018.

FERREIRA, E. P.; COELHO, R. M.; VALLADARES, G. S.; SILVA DIAS, L. M. da; ASSIS, A. C. C. de; SILVA, R. C. da; AZEVEDO, A. C. de; ABREU, C. A. de. Mineralogy and concentration of potentially toxic elements in soils of the São Francisco Sedimentary Basin. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 42, 2018.

GONG, Y.; ZENG, Z.; ZHOU, C.; NAN, X.; YU, H.; LU, Y.; LI, W.; GOU, W.; CHENG, W.; HUANG, F. Barium isotopic fractionation in latosol develop from strongly weathered basalt. **Science of the Total Environment**, v. 687, p. 1295-1304, 2019.

HINKLE, D. E.; WIERSMA, W.; JURIS, S. G. **Applied statistics for the behavioral sciences**. 5. ed., Boston, MA: Houghton Mifflin Company, 2003.

IBGE. **Mapa Exploratório de Solos do Estado do Rio Grande do Sul**. IBGE, 2002. Escala 1:1 000 000.

INDA JUNIOR, A. V.; KÄMPF, N. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro pedogênicos com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 6, p.1139-1147, 2003.

IUPAC – Internacional Union of Pure and Applied Chemistry. **Periodic Table of Elements**. 2018. Disponível em: <<https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/>>. Acesso em: 26 jan. 2020.

JIANG, K.; QI, H-W.; HU, R-Z. Element mobilization and redistribution under extreme tropical weathering of basalts from the Hainan Island, South China. **Journal Of Asian Earth Sciences**, v. 158, p. 80-102, 2018.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. **Trace elements from soil to human**. New York: Springer, 2007.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2001.

KÄMPF, N.; CURI, N.; MARQUES, J. J. Óxidos de alumínio, silício, manganês e titânio. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p.573-610.

KÄMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos. In: NOVAIS, R. F. et al. **Tópicos em ciência do solo - Volume 1**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. p. 107-138.

LIMA, V. C.; LIMA, M. R. de; MELO, V. de F. (Eds). **O solo no meio ambiente: abordagem para professores do ensino fundamental e médio e alunos do ensino médio**. Universidade Federal do Paraná. Departamento de Solos e Engenharia Agrícola. Curitiba: Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, 2007.

LINCK, M. R. **Variabilidade pedogênica e valores de referência de qualidade de elementos-traço**. 2017. 173 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2017.

LIRA, H. L.; NEVES, G. A. Feldspatos: conceitos, estrutura cristalina, propriedades físicas, origem e ocorrências, aplicações, reservas e produção. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8, n. 3, p. 110-117, 2013.

LLUGANY, M.; POSCHENRIEDER, C.; BARCELÓ, J. Assessment of Barium toxicity in Bush Beans. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 39, n. 4, p. 440-444, 2000.

MADEJÓN, P. Barium. In: ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soils and Their Bioavailability**. 3. ed. Springer, 2013. p. 507-514.

MARQUES, J. J.; SCHULZE, D. G.; CURI, N.; MERTZMAN, S. A. Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado soils. **Geoderma**, v. 121, p.31-43, 2004.

MATTOS, A. G.; LIMA, E. S. A.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. do.; ZOFFOLI, H. J. de O.; PÉREZ, D. V. Multivariate analyses to establish reference values for soils in Médio Paraíba, state of Rio de Janeiro, Brazil. **Revista Ciência Agronômica**, v. 49, n.1, p. 1-10, 2018.

MAYANNA, S.; PEACOCK, C. L.; SCHAFFNER, F.; GRAWUNDER, A.; MERTEN, D.; KOTHE, E.; BUCHEL, G. Biogenic precipitation of manganese oxides and enrichment of heavy metals at acidic soil pH. **Chemical Geology**, v. 402, p. 6-17, 2015.

MCBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994.

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

MELO, L. C. A.; ALLEONI, L. R. F.; CARVALHO, G.; AZEVEDO, R. A. Cadmium and barium toxicity effects on growth and antioxidant capacity of soybean (*Glycine max* L.) plants, grown in two soil types with different physicochemical properties. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 174, n. 5, p. 847-859, 2011.

MENZIE, C. A.; SOUTHWORTH, B.; STEPHENSON, G.; FEISTHAUER, N. The Importance of Understanding the Chemical Form of a Metal in the Environment: The

Case of Barium Sulfate (Barite). **Human and Ecological Risk Assessment**, v. 14, n. 5, p. 974–991, 2008.

MEURER, E. J. **Fundamentos de Química do Solo**. 4. ed. Porto Alegre: Evangraf, 2012.

MOHAMMED, A. T.; ISMAIL, H. T. H. Hematological, biochemical, and histopathological impacts of barium chloride and barium carbonate accumulation in soft tissues of male Sprague-Dawley rats. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 34, p. 26634-26645, 2017.

MONTEIRO, F. A.; NOGUEIROL, R. C.; MELO, L. C. A.; ARTUR, A. G.; ROCHA, F. da. Effect of Barium on Growth and Macronutrient Nutrition in Tanzania Guineagrass Grown in Nutrient Solution. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 42, n. 13, p.1510-1521, 2011.

NOGUEIRA, T. A. R.; ABREU-JUNIOR, C. H.; ALLEONI, L. R. F.; HE, Z.; SOARES, M. R.; VIEIRA, C. dos S.; LESSA, L. G. F.; CAPRA, G. F. Background concentrations and quality reference values for some potentially toxic elements in soils of São Paulo State, Brazil. **Journal of Environmental Management**, v. 221, p.10-19, 2018.

OSKARSSON, A. Barium. In: NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M. **Handbook on the toxicology of metals**. 4. ed. Academic Press, 2015. p. 1542.

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

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 do Solo**, v. 38, p. 1028-1037, 2014.

PRICE, R. C.; GRAY, C. M.; WILSON, R. E.; FREY, F. A.; TAYLOR, S. R. The effects of weathering on rare-earth element, Y and Ba abundances in tertiary basalts from southeastern Australia. **Chemical Geology**, v. 93, p. 245-265, 1991.

RIGO, M. L. **Mineralogia, intemperismo e comportamento geotécnico de solos saprólitos de rochas vulcânicas da Formação Serra Geral**. 2005. 348 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

ROBINSON, W. O.; WHETSTONE, R. R.; EDGINGTON, G. **The occurrence of Barium in soils and plants**. Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, 1950 (Boletim técnico nº 1013).

SANTOS, D. R. dos; KAMINSKI, J.; BRUNETTO, G. CERETTA, C. A.; FIORIN, J. E.; SILVA, L. S. da; GATIBONI, L. C. Diagnóstico da acidez e recomendação da

calagem. In: Comissão de Química e Fertilidade do Solo – RS/SC. **Manual de calagem e adubação para os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo – Núcleo Regional Sul, 2016. p. 65-87.

SANTOS, H. G.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. dos; OLIVEIRA, V. A. de; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, J. A. de; ARAÚJO FILHO, J. C. de; OLIVEIRA, J. B. de.; CUNHA, T. J. F. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5. ed. Brasília, DF: Embrapa, 2018.

SCHER – Scientific Committee on Health and Environmental Risks. **Assessment of the Tolerable Daily Intake of Barium**. 2012. Disponível em: < http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/environmental_risks/index_en.htm>. Acesso em: 26 jan. 2020.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. Thomson, 2006.

SMITH, K. S.; HUYCK, H. L. O. An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals. **Reviews in Economic Geology**, v. 6A, 1999.

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

SPINKS, S. C.; UVAROVA, Y.; THORNE, R.; ANAND, R.; REID, N.; WHITE, A.; LEY-COOPER, Y.; BARDWELL, N.; GRAY, D.; MEADOWS, H.; LEGRAS, M. Detection of zinc deposits using terrestrial ferromanganese crusts. **Ore Geology Reviews**, v. 80, p. 484-503, 2017.

STRECK, E. V.; KAMPF, N.; DALMOLIN, R. S. D.; KLAMT, E.; NASCIMENTO, P. C.; GIASSON, E.; PINTO, L. F. S. **Solos do Rio Grande do Sul**. 3. ed. Porto Alegre: Emater/RS-Ascar, 2018.

SUWA, R.; JAYACHANDRAN, K.; NGUYEN, N. T.; BOULENOUAR, A.; FUJITA, K.; SANEOKA, H. Barium Toxicity Effects in Soybean Plants. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 55, n. 3, p. 397-403, 2008.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre, Departamento de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. (Boletim Técnico de Solos, 5).

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Method 3051A (SW-846): Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils**. Washington, 2007. Disponível em: < <https://www.epa.gov/homeland-security-research/us-epa-method-3051a-microwave-assisted-acid-digestion-sediments-sludges>>. Acesso em: 3 jul. 2018.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Toxicological review of barium and compounds**. In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). Washington, DC, 2005.

VETTORI, L. **Métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969. 24p. (Boletim técnico, 7)

WHO – World Health Organization. **Barium and barium compounds**. Concise International Chemical Assessment Document 33. 2001. Disponível em: <<https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/42398/9241530332.pdf;jsessionid=77E49F461F64D9770F1CD8F45B530E33?sequence=1>>. Acesso em: 26 jan. 2020.

ZHANG, G.-L.; PAN, J.-H.; HUANG, G.-M.; GONG, Z.-T. Geochemical features of a soil chronosequence developed on basalt in Hainan Island, China. **Revista Mexicana de Ciências Geológicas**, v. 24, n. 2, p. 161-269, 2007.

APÊNDICES

Apêndice I

Determinação do ferro (e alumínio) solúvel em ditionito-citrato-bicarbonato

Reagentes e soluções

- 1) Água oxigenada (H_2O_2) 30% (100 volumes) – Peso molecular (P.M.) = 34,01
- 2) Ácido acético glacial (CH_3COOH) – P.M. = 60,05
- 3) Citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – P.M. = 294,10. Solução de citrato de sódio 0,3 M: dissolver 88,23g de citrato de sódio em água deionizada e completar o volume a 1L.
- 4) Bicarbonato de sódio (NaHCO_3) – P.M. = 84,01. Solução de bicarbonato de sódio 1M: dissolver 84,01g de bicarbonato de sódio em água deionizada e completar o volume a 1L.
- 5) Ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) – P.M. = 174,11

Procedimento

- 1) Destruição da MO:

Pesar 0,5g de solo (a amostra pode conter no máx. 0,5g de Fe_2O_3).

Colocar a amostra em tubos de digestão (de amostras de tecido vegetal).

Adicionar 5 mL de água oxigenada 30% e 3 gotas de ácido acético glacial.

Deixar em banho-maria (~40 °C) por 24 h (pode ser utilizada estufa com circulação de ar em substituição ao banho-maria).

Transferir para tubos de centrifugação (Falcon) com capacidade para 50mL.

- 2) Tratamento com ditionito

Adicionar 40 mL de citrato de sódio 0,3 mol/L + 5 mL de bicarbonato de sódio 1 mol/L. A adição da solução de citrato de sódio pode auxiliar na transferência da amostra para os tubos de centrifugação (Falcon).

Agitar e aquecer em banho-maria até atingir 75-80 °C.

Adicionar 1g de ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), parcelado em 3 alíquotas (~0,33 g). Agitar vigorosamente com bastão de vidro por um minuto a cada adição. As adições podem ser realizadas com intervalos de 5 min.

Continuar o aquecimento por 15 min, agitando esporadicamente.

3) Centrifugação

Após o tratamento com ditionito, centrifugar a 3000 rpm por 5 min.

Transferir 10 mL do sobrenadante para frascos de polietileno.

Repetir o tratamento com ditionito (passo 2) e a centrifugação (passo 3) por mais duas vezes, totalizando três extrações. A cada extração, transferir 10mL do sobrenadante para o mesmo frasco de polietileno, totalizando 30mL.

4) Preparação das curvas para leitura

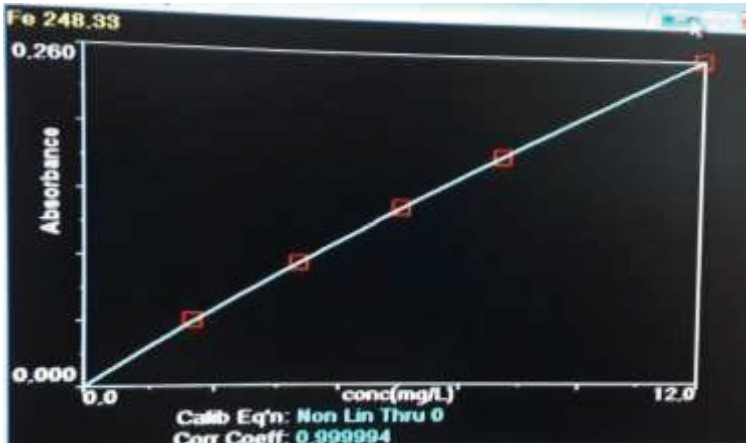
A curva de Fe pode ser feita nas concentrações de 0; 2; 4; 6; 8; 12 mg/L de Fe. É necessário fazer um padrão secundário de 50 mg/L de Fe a partir do padrão de 1000 mg/L de Fe.

Elaboração do padrão secundário de 50 mg/L de Fe: Em um balão de 100 mL, pipeta-se 5mL do padrão de 1000 mg/L de Fe e completa-se o volume com água deionizada (ou ultra pura – Sistema Direct-Q 3 Millipore).

Elaboração dos padrões de trabalho nas concentrações de 0; 2; 4; 6; 8; 12 mg/L de Fe:

Concentração (mg/L de Fe)	Vol. pipetado do padrão secundário (mL)	Vol. de água deionizada (mL)	Vol. final (balão volumétrico) (mL)
0	0	100	100
2	4	96	100
4	8	92	100
6	12	88	100
8	16	84	100
12	24	76	100
TOTAL	64	536	-

Ex.:



5) Preparação do extrato para leitura

A leitura deve ser realizada em espectrômetro de absorção atômica (AA).

Extratos com alta concentração de Fe devem ser diluídos 60 vezes: 0,5 mL de extrato (do frasco de polietileno contendo as 3 extrações) + 29,5 mL de água de água deionizada (ou ultra pura – Sistema Direct-Q 3 Millipore).

Extratos com média concentração de Fe devem ser diluídos 30 vezes: 1 mL de extrato (do frasco de polietileno contendo as 3 extrações) + 29 mL de água de água deionizada (ou ultra pura – Sistema Direct-Q 3 Millipore).

Extratos com baixa concentração de Fe devem ser diluídos 10 vezes: 1 mL de extrato (do frasco de polietileno contendo as 3 extrações) + 9 mL de água de água deionizada (ou ultra pura – Sistema Direct-Q 3 Millipore).



PPGAgro
Programa de Pós-Graduação
em Agronomia