

PAULA RENATA MUNIZ ARAÚJO

**TEORES DE REFERÊNCIA E GEOQUÍMICA DE METAIS
PESADOS EM SOLOS DA BACIA CABO – PE**

**RECIFE – PE
MARÇO DE 2014**

PAULA RENATA MUNIZ ARAÚJO

**TEORES DE REFERÊNCIA E GEOQUÍMICA DE METAIS
PESADOS EM SOLOS DA BACIA CABO – PE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, para obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Caroline Miranda Biondi

Co-orientadores: Prof^o. Dr^o. Clístenes Williams Araújo do Nascimento

Prof^o. Dr^o. Valdomiro Severino de Souza Junior

PAULA RENATA MUNIZ ARAÚJO

Dissertação intitulada “**TEORES DE REFERÊNCIA E GEOQUÍMICA DE METAIS PESADOS EM SOLOS DA BACIA CABO – PE**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como exigência para obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Defendida e aprovada em 11 de março de 2014

Prof^a. Dr^a Caroline Miranda Biondi
(Orientadora)

Edivan Rodrigues de Souza
Examinador

Josângela do Carmo Trezena de Araújo
Examinadora

Valdomiro Severino de Souza Júnior
Examinador

*Ninguém ignora tudo. Ninguém sabe tudo.
Todos nós sabemos alguma coisa. Todos
nós ignoramos alguma coisa. Por isso
aprendemos sempre.*

Paulo Freire

Ofereço

*Ao meu pai, que me ensinou o poder
transformador da palavra e da atitude*

*À minha mãe, que me ensinou o valor
da vida e das pessoas*

Dedico

*À professora Caroline, exemplo de mulher e educadora
com ideias e atitudes revolucionárias que me
fazem refletir diariamente e a seguir o seu exemplo*

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal Rural de Pernambuco, pela acolhida e oportunidades durante estes quase oito anos de estudo, na graduação e no mestrado;

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência do solo da UFRPE por toda a estrutura oferecida;

Ao CNPq, órgão de fomento à pesquisa, pela concessão da bolsa de estudos.

À professora Caroline, pela orientação dedicada e amizade durante este longo percurso, pelos questionamentos que me fizeram refletir sobre o papel da ciência e a querer seguir seus passos, como educadora pautada no compromisso de formar pessoas críticas;

Ao professor Clístenes, por todo o apoio na realização deste trabalho e confiança em mim como integrante do grupo de pesquisa de Poluição de Solos e Qualidade Ambiental;

Ao professor Valdomiro, pela concessão das amostras de solo utilizadas neste trabalho e dados que ainda não foram publicados;

Aos professores (as): Maria Betânia, Mário Lira Júnior, Mateus Filho e Brivaldo Gomes por todo o conhecimento compartilhado;

À Fernando Bruno, por toda a vida acadêmica compartilhada e pelo grande incentivo dado no caminho para o mestrado;

Aos meus colegas do Laboratório de Fertilidade do Solo: Adelazil (Zil), Ygor Jacques, Welka Preston, João Paulo, Nielson, Gisele, Felipe Roberto, Luís, Aline, Natan pela agradável convivência e ajuda durante este período;

Às minhas colegas Ana Karla e Magda Flor, pela ajuda na execução do trabalho;

À Josângela (Jô), pela amizade, dedicação e valioso auxílio em momentos cruciais da execução do trabalho;

Aos meus colegas de mestrado: Adiel, Anderson, Fernando Bruno, Glêvia, Juliana Alves, Laércio, Luís Antônio, Rosângela, Thiago pela agradável convivência, em especial, à Eloá e Kairon, pelas experiências compartilhadas e ajuda na execução do trabalho;

À minha mãe querida, Socorro, pelo zelo, pelo amor sem limites, pela preocupação. Pelo exemplo de mulher, a seguir sua carreira profissional após ter se dedicado tanto a mim e a minha irmã, exemplo de mãe, sempre presente e disposta a abdicar de tudo para o meu bem-estar. Por sempre me lembrar quem eu sou e do que sou capaz.

Ao meu pai, Paulo, por todo o amor e cuidado. Pelas inúmeras conversas, conselhos e críticas que me fizeram crescer, me tornar uma gigante diante de um mundo cruel que sempre está pronto para me engolir. Seu exemplo tornou-se meu escudo. A sua vontade e busca por um mundo justo tornou-se meu ideal e, por tantos caminhos tentando alcançá-lo, acredito que a docência e a ciência me permitirão contribuir para a mudança.

À minha irmãzinha, Fernanda, pelo carinho e pela preocupação. Por estarmos sempre juntas e por saber que seremos sempre companheiras, a vida toda.

À Adams, pelo companheirismo a toda hora e pela inabalável crença no meu potencial;

À minha família: vovó Adalgisa, tia Verônica, tio Marcelo, Talita, Carlos e minha prima Carminha pelo incentivo e apoio.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	v
AGRADECIMENTOS.....	Vi
SUMÁRIO.....	Viii
LISTA DE QUADROS E TABELAS.....	Xi
LISTA DE FIGURAS.....	Xiii
RESUMO.....	Xvii
ABSTRACT.....	Xviii
1. INTRODUÇÃO.....	01
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	03
2.1 Origem dos metais pesados no solo.....	03
2.2 Metais pesados e contaminação ambiental.....	04
2.3 Área de estudo.....	07
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	09
3.1 Coleta e preparo das amostras de solo.....	09
3.2 Caracterização química e física das amostras de solo.....	10
3.3 Digestão ácida das amostras e controle de qualidade das análises...	13
3.4 Extração sequencial dos metais.....	13

3.5 Determinação dos metais por espectroscopia óptica.....	15
3.6 Análise dos dados.....	15
3.6.1 Cálculo do metal litogênico.....	15
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	17
4.1 Recuperações dos metais em solos certificados e <i>spikes</i>	17
4.2 Teores de referência de metais pesados em solos da Bacia Cabo.....	17
4.2.1 Bário.....	17
4.2.2 Chumbo.....	19
4.2.3 Cobalto.....	21
4.2.4 Cromo.....	22
4.2.5 Cobre.....	23
4.2.6 Níquel.....	25
4.2.7 Vanádio.....	26
4.2.8 Zinco.....	27
4.2.9 Cádmio, molibdênio e prata.....	28
4.3 Padrões de distribuição vertical de metais pesados em solos da Bacia Cabo.....	29

4.3.1 Nitossolo Háplico Distrófico.....	29
4.3.2 Nitossolo Háplico Alitiférico.....	33
4.3.3 Gleissolo Háplico Tb Eutrófico.....	37
4.3.4 Cambissolo Háplico.....	41
4.3.5 Argissolo Amarelo Alítico.....	45
4.3.6 Argissolo Amarelo Alumínico.....	49
4.3.7 Argissolo Vermelho Amarelo e Amarelo.....	52
4.4 Fracionamento de metais com teores superiores ao valor de prevenção.....	58
Bário.....	59
Cromo.....	61
Níquel.....	62
Chumbo.....	64
5. CONCLUSÕES.....	65
6. REFERÊNCIAS.....	66
7. APÊNDICE.....	76

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1.	Identificação, classe de solo, litologia, coordenadas e uso atual dos perfis de solo coletados na Bacia Cabo.....	10
Tabela 1.	Granulometria e características químicas dos solos da Bacia Cabo.....	11
Tabela 2.	Teores de bário em diferentes frações do solo.....	60
Tabela 3.	Teores de cromo em diferentes frações do solo.....	62
Tabela 4.	Teores de níquel em diferentes frações do solo.....	63
Tabela 5.	Teores de chumbo em diferentes frações do solo.....	64
Tabela 6.	Teores pseudototais dos metais nos horizontes do Nitossolo Háplico (P1), Valor de Referência de Qualidade dos metais para o estado de PE (Biondi, 2010), valores de prevenção (VP) e investigação (VI) definidos pelo CONAMA (2009).....	77
Tabela 7.	Teores pseudototais dos metais nos horizontes do Nitossolo Háplico (P2), Valor de Referência de Qualidade dos metais para o estado de PE (Biondi, 2010), valores de prevenção (VP) e investigação (VI) definidos pelo CONAMA (2009).....	78
Tabela 8.	Teores pseudototais dos metais nos horizontes do Gleissolo Háplico (P3), Valor de Referência de Qualidade dos metais para o estado de PE (Biondi, 2010), valores de prevenção (VP) e investigação (VI) definidos pelo CONAMA (2009).....	79
Tabela 9.	Teores pseudototais dos metais nos horizontes do Cambissolo Háplico (P4), Valor de Referência de Qualidade dos metais para o estado de PE (Biondi, 2010), valores de prevenção (VP) e investigação (VI) definidos pelo CONAMA (2009).....	80
Tabela 10.	Teores pseudototais dos metais nos horizontes do Argissolo Amarelo (P5), Valor de Referência de Qualidade dos metais para o estado de PE (Biondi, 2010), valores de prevenção (VP) e investigação (VI) definidos pelo CONAMA (2009).....	81

Tabela 11.	Teores pseudototais dos metais nos horizontes do Argissolo Amarelo (P6), Valor de Referência de Qualidade dos metais para o estado de PE (Biondi, 2010), valores de prevenção (VP) e investigação (VI) definidos pelo CONAMA (2009).....	82
Tabela 12.	Teores pseudototais dos metais nos horizontes do Argissolo Vermelho Amarelo (P7), Valor de Referência de Qualidade dos metais para o estado de PE (Biondi, 2010), valores de prevenção (VP) e investigação (VI) definidos pelo CONAMA (2009).....	83
Tabela 13.	Teores pseudototais dos metais nos horizontes do Argissolo Amarelo (P8), Valor de Referência de Qualidade dos metais para o estado de PE (Biondi, 2010), valores de prevenção (VP) e investigação (VI) definidos pelo CONAMA (2009).....	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Teores médios de bário em horizontes superficiais de solos da Bacia Cabo. VI. Valor de Investigação, VP. Valor de Prevenção (CONAMA, 2009), VRQ. Valor de Referência de Qualidade (Nascimento & Biondi, 2013).....	18
Figura 2	Teores médios de chumbo em horizontes superficiais de solos da Bacia Cabo. VI. Valor de Investigação, VP. Valor de Prevenção (CONAMA, 2009), VRQ. Valor de Referência de Qualidade (Nascimento & Biondi, 2013).....	20
Figura 3	Teores médios de cobalto em horizontes superficiais de solos da Bacia Cabo. VI. Valor de Investigação, VP. Valor de Prevenção (CONAMA, 2009), VRQ. Valor de Referência de Qualidade (Nascimento & Biondi, 2013).....	21
Figura 4	Teores médios de cromo em horizontes superficiais de solos da Bacia Cabo. VI. Valor de Investigação, VP. Valor de Prevenção (CONAMA, 2009), VRQ. Valor de Referência de Qualidade (Nascimento & Biondi, 2013).....	22
Figura 5	Teores médios de cobre em horizontes superficiais de solos da Bacia Cabo. VI. Valor de Investigação, VP. Valor de Prevenção (CONAMA, 2009), VRQ. Valor de Referência de Qualidade (Nascimento & Biondi, 2013).....	24
Figura 6	Teores médios de níquel em horizontes superficiais de solos da Bacia Cabo. VI. Valor de Investigação, VP. Valor de Prevenção (CONAMA, 2009), VRQ. Valor de Referência de Qualidade (Nascimento & Biondi, 2013).....	25
Figura 7	Teores médios de vanádio em horizontes superficiais de solos da Bacia Cabo. VI. Valor de Investigação, VP. Valor de Prevenção (CONAMA, 2009), VRQ. Valor de Referência de Qualidade (Nascimento & Biondi, 2013).....	27
Figura 8	Teores médios de zinco em horizontes superficiais de solos da Bacia Cabo. VI. Valor de Investigação, VP. Valor de Prevenção (CONAMA, 2009), VRQ. Valor de Referência de Qualidade (Nascimento & Biondi, 2013).....	28
Figura 9	Padrões de distribuição vertical de bário, cobalto e vanádio no Nitossolo Háplico (P1) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Ba, Co e V à direita.....	30

Figura 10	Padrões de distribuição vertical de cobre, cromo e níquel no Nitossolo Háplico (P1) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Cu, Cr e Ni à direita.....	31
Figura 11	Padrões de distribuição vertical de chumbo e zinco no Nitossolo Háplico (P1) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Pb e Zn à direita.	32
Figura 12	Padrões de distribuição vertical de bário, cobalto e vanádio no Nitossolo Háplico (P2) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Ba, Co e V à direita.....	34
Figura 13	Padrões de distribuição vertical de cobre, cromo e níquel no Nitossolo Háplico (P2) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Cu, Cr e Ni à direita.....	36
Figura 14	Padrões de distribuição vertical de chumbo e zinco no Nitossolo Háplico (P2) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Pb e Zn à direita.....	37
Figura 15	Padrões de distribuição vertical de bário, cobalto e vanádio no Gleissolo Háplico (P3) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Ba, Co e V à direita.....	38
Figura 16	Padrões de distribuição vertical de cobre, cromo e níquel no Gleissolo Háplico (P3) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Cu, Cr e Ni à direita.....	39
Figura 17	Padrões de distribuição vertical de chumbo e zinco no Gleissolo Háplico (P3) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Pb e Zn à direita.....	40
Figura 18	Padrões de distribuição vertical de bário, cobalto e vanádio no Cambissolo Háplico (P4) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Ba, Co e V à direita.....	42
Figura 19	Padrões de distribuição vertical de cobre, cromo e níquel no Cambissolo Háplico (P4) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Cu, Cr e Ni à direita.....	43
Figura 20	Padrões de distribuição vertical de chumbo e zinco no Cambissolo Háplico (P4) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Pb e Zn à direita.....	44

Figura 21	Padrões de distribuição vertical de bário, cobalto e vanádio no Argissolo Amarelo (P5) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Ba, Co e V à direita.....	46
Figura 22	Padrões de distribuição vertical de cobre, cromo e níquel no Argissolo Amarelo (P5) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Cu, Cr e Ni à direita.....	48
Figura 23	Padrões de distribuição vertical de chumbo e zinco no Argissolo Amarelo (P5) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Pb e Zn à direita.....	49
Figura 24	Padrões de distribuição vertical de bário, cobalto e vanádio no Argissolo Amarelo (P6) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Ba, Co e V à direita.....	50
Figura 25	Padrões de distribuição vertical de cobre, cromo e níquel no Argissolo Amarelo (P6) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Cu, Cr e Ni à direita.....	51
Figura 26	Padrões de distribuição vertical de chumbo e zinco no Argissolo Amarelo (P6) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Pb e Zn à direita.....	52
Figura 27	Padrões de distribuição vertical de bário, cobalto e vanádio no Argissolo Vermelho Amarelo (P7) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Ba, Co e V à direita.....	53
Figura 28	Padrões de distribuição vertical de bário, cobalto e vanádio no Argissolo Amarelo (P8) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Ba, Co e V à direita.....	54
Figura 29	Padrões de distribuição vertical de cobre, cromo e níquel no Argissolo Vermelho Amarelo (P7) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Cu, Cr e Ni à direita.....	55
Figura 30	Padrões de distribuição vertical de cobre, cromo e níquel no Argissolo Amarelo (P8) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Cu, Cr e Ni à direita.....	56
Figura 31	Padrões de distribuição vertical de chumbo e Zinco no Argissolo Vermelho Amarelo (P7) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Cu, Cr e Ni à direita.....	57

Figura 32	Padrões de distribuição vertical de chumbo e Zinco no Argissolo Amarelo (P8) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Pb e Zn à direita.....	58
Figura 33	Percentual de bário nas diferentes frações do solo, obtidas por extração sequencial. O teor obtido da digestão 3051A foi utilizado como base para a relação.....	60
Figura 34	Percentual de cromo nas diferentes frações do solo, obtidas por extração sequencial. O teor obtido da digestão 3051A foi utilizado como base para a relação.....	62
Figura 35	Percentual de níquel nas diferentes frações do solo, obtidas por extração sequencial. O teor obtido da digestão 3051A foi utilizado como base para a relação.....	64

RESUMO

Teores de referência regionalizados de metais pesados, que possam refletir a variabilidade regional, resultante da influência dos fatores de formação dos solos, em ambientes reconhecidamente diversos do ponto de vista litológico, é fundamental para a gestão ambiental. A Bacia Cabo, por ser litologicamente diferente do restante do estado de Pernambuco e se destacar pela intensa atividade industrial, é uma área adequada para este tipo de estudo. Baseado neste cenário, objetivou-se determinar os teores de bário (Ba), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), molibdênio (Mo), níquel (Ni), prata (Ag), vanádio (V) e zinco (Zn) em 8 perfis de solos, representativos da diversidade litológica e pedológica da Bacia Cabo. As amostras de solos coletadas foram submetidas à digestão pseudo total pelo método 3051A e a dosagem dos elementos realizada por espectrometria de emissão ótica (ICP-OES). Posteriormente foi realizada extração sequencial de metais pesados nos solos, cujos teores ultrapassaram o Valor de Prevenção adotado pelo CONAMA, objetivando avaliar as frações as quais os metais encontram-se preferencialmente associados. A partir dos resultados, verificou-se teores elevados de Ba, Co, Cr, Ni e V em horizontes superficiais de solos desenvolvidos de rochas básicas da Formação Ipojuca, ao passo que os teores mais elevados de Pb e Zn foram observados na superfície dos solos desenvolvidos de sedimentos argilosos aluviais e traquiandesito. Os teores de Cd, Mo e Ag foram inferiores aos valores de prevenção do CONAMA em todos os perfis estudados e não apresentaram grande variação em função do material de origem. Resultados da extração sequencial realizada para Ba, Cr, Ni e Pb indicaram que, no mínimo, 67% de Ba, 73% de Cr, 95,6% de Ni e a totalidade do Pb estão associados à fração residual, evidenciando o baixo potencial de disponibilidade deste metais ao ambiente e a origem provavelmente litológica.

Palavras-chave: *Elemento traço, contaminação, poluição de solo, background geoquímico*

ABSTRACT

Regional reference levels of heavy metals which may reflect the influence of pedogenic factors in different environments is fundamental to environmental management. The Cabo Basin that is lithologically different from the rest of the state of Pernambuco and present intense industrial activity, is an example of study area. Based on this scenario, the objective was to determine the levels of barium (Ba), cadmium (Cd), lead (Pb), cobalt (Co), copper (Cu), chromium (Cr), molybdenum (Mo), nickel (Ni), silver (Ag), vanadium (V) and zinc (Zn) in soils of the Cabo Basin. Soil samples collected, representative of the lithological and pedological diversity of the basin, were subjected to digestion by method 3051A and the determination of the elements performed by optical emission spectrometry (ICP - OES). Bioavailability of heavy metals in soils whose levels exceeded the value of prevention adopted by CONAMA was performed by using sequential extraction. From the results, it was found high levels of Ba, Co, Cr, Ni and V in surface horizons of soils developed from basic rocks of Ipojuca Formation, whereas Pb and Zn were higher in surface soils developed from alluvial clay sediments and traquiandesito. The levels of Cd, Ag and Mo were lower than Prevention Level of the CONAMA in all studied profiles and not varied greatly depending on the source material. Results by sequential extraction performed for Ba, Cr, Ni and Pb, higher than the value metals Prevention Levels of the CONAMA showed that at least 67% Ba, 73% Cr, 95.6 % Ni and the total Pb are associated with the residual fraction, suggesting low potential availability of metals to the environment and that the origin is probably lithogenic .

Keywords: Trace Element, contamination, soil pollution, geochemical background.

1. INTRODUÇÃO

Os teores dos metais pesados nos solos são governados pela quantidade destes nos materiais de origem, processos pedogenéticos que alteram os teores e a distribuição espacial e pelas entradas antropogênicas resultantes da disposição de resíduos domésticos e industriais, queima de combustíveis fósseis, uso de fertilizantes e corretivos em cultivos agrícolas, causando, muitas vezes, a contaminação de solos, sedimentos e corpos hídricos (Chen et al., 2007; Galuszka & Migaszewski, 2011).

Elevadas concentrações de metais pesados em solos têm sido alvo de estudos acerca das possíveis influências na cadeia alimentar que podem trazer sérios riscos à saúde humana, sendo, portanto, fundamental estabelecer os backgrounds geoquímicos para avaliar mudanças nos teores de metais e identificar as possíveis fontes geradoras da contaminação. Esses valores representam os teores obtidos em solos, preferencialmente sem atividade antrópica ou o mais longe possível de sua influência (NREPC, 2004) e, servem de base para a construção de Valores de Referência de Qualidade, definidos pela legislação brasileira, mediante resolução nº 420/2009.

É importante salientar que cada estado da federação deve gerar seus próprios valores de referência de qualidade a partir da análise de metais pesados em solos representativos de todo o estado. Posteriormente este dado é normalizado e definido, mediante a utilização de percentil, um único valor para cada metal, representativo da diversidade desta população, sem individualizar contextos geológicos e possíveis anomalias geoquímicas que podem elevar os teores definidos. Esta generalização faz-se necessária, em um primeiro momento, para facilitar a fiscalização e garantir uma legislação mais restritiva. Entretanto, em um segundo momento, para que ocorra a investigação caso-a-caso faz-se necessário o detalhamento das realidades locais. Portanto, estudos regionalizados também são necessários para a compreensão da dinâmica e potencial de disponibilidade de metais pesados em ambientes diversos sob o ponto de vista geológico.

No estado de Pernambuco, a Bacia Cabo atualmente abriga o Complexo Industrial de Suape, um dos maiores polos industriais do Brasil, além de

apresentar uma diversidade litológica reconhecida, justificando estudos locais detalhados no que concerne à determinação dos teores de referência de metais pesados.

Baseado neste contexto, objetivou-se determinar os teores de bário (Ba), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), molibdênio (Mo), níquel (Ni), prata (Ag), vanádio (V) e zinco (Zn) em solos da Bacia Cabo, fazendo uso da extração sequencial para avaliar a biodisponibilidade do metal no ambiente. Estes valores são imprescindíveis para a correta gestão ambiental do local, servindo de base para intervenções e estudos que indiquem contaminações advindas de atividades antrópicas no local, bem como auxiliem no monitoramento de áreas em processo de mitigação.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Origem dos metais pesados no solo

A presença natural de metais pesados nos solos como constituintes dos minerais formadores de rochas, é condicionada, primeiramente, pelo tipo de material de origem do qual o solo foi desenvolvido, havendo, portanto, grande variabilidade espacial. Solos desenvolvidos de rochas máficas e ultramáficas apresentam em sua composição altos teores de cátions básicos e Fe (Fontes, 2012), além de teores mais elevados de Co, Cr, Cu, Ni e V em comparação à solos oriundos de rochas ácidas (granitos, gnaisses e sedimentos arenosos e argilosos), com alto teor de SiO₂ e ricos em Pb e Mo, por exemplo (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Anda (2012), avaliando teores de metais pesados e o desbalanço de macronutrientes em solos oriundos de serpentinito e gabro na Indonésia, observou que Cr e Ni ultrapassaram os limites máximos toleráveis adotados em vários países (EUA, França, Alemanha, Austrália, Canadá e Japão). Já os solos desenvolvidos de micaxisto apresentaram teores inferiores aos limites máximos permitidos pelos países supracitados. Em solos da Província de Murcia, Sudeste da Espanha, Acosta et al. (2011) determinaram teores de metais pesados em 21 solos desenvolvidos de dacito (rocha ígnea intermediária), lamproíto (rocha ultra-básica), andesito, basalto, diabásio, micaxisto, quartzito e sedimentos coluviais, e verificaram que Pb, Cd, Cu e Zn estão associados aos minerais que contém Fe e Al (micas, piroxênios e anfibólios). Para Co, Ni e Cr, observou-se uma estreita relação com minerais esmectíticos (produtos potenciais de rochas máficas e ultramáficas em ambientes de restrita lixiviação).

Além de influenciar a composição química do solo, a constituição das rochas parentais também condiciona a velocidade do intemperismo e a liberação de elementos para o ambiente. Vale salientar que a herança do material de origem é maior em solos mais jovens, diminuindo com o avanço da pedogênese, mediante à atuação dos demais fatores de formação condicionantes dos processos pedogenéticos que implicam na dissolução de minerais primários, processos de oxirredução, transporte de materiais e troca

de íons e, conseqüentemente, a formação de minerais secundários, (Breemen & Buurman, 2002; Eze et al. 2010).

Embora, seja clara a associação de alguns metais pesados encontrados no solo e a rocha do local, deve ser mencionado que este fato ocorre quando o solo é formado *in situ* (Sobrinho Amaral et al. 2009). Em solos oriundos de materiais de vários ciclos de sedimentação, não havendo nenhuma similaridade com a rocha subjacente, esta relação é inapropriada.

Os metais pesados também podem ser introduzidos ao solo como consequência de atividades agrícolas (Huang & Jin, 2008; Kato et al. 2010; Hseu et al. 2010), urbanização (Chen et al. 2007), industrialização (Naimi & Ayoubi, 2013) e atividades de mineração (Kien et al., 2010). Diversos estudos no mundo têm investigado a presença de metais pesados em áreas agrícolas, rodovias, parques e áreas de lazer no ambiente urbano avaliando não somente os valores de background e o potencial de contaminação, como também a origem destes elementos, se natural ou antrópica (Wei & Yang, 2010; Li & Feng, 2012b; Gu et al. 2012; Cai et al. 2012; Chabukdhara & Nema, 2012).

Como consequência direta do teor elevado de metais pesados em solos, tem-se não somente alterações em algumas propriedades químicas do solo derivadas, principalmente, da presença de matéria orgânica, mas também um risco potencial à saúde humana por meio das diferentes vias de exposição: contato dérmico, inalação de partículas e ingestão de alimentos e água contaminados (Lia & Feng, 2010; Wang & Lu, 2011).

2.2 Metais pesados e contaminação ambiental

Embora o termo contaminação seja utilizado de maneira genérica para indicar áreas com concentrações de metais pesados acima dos valores de background, é importante distingui-la de poluição, outro termo muito usado para tratar qualidade ambiental. Segundo Chapman (2007), contaminação é a presença de determinada substância acima do teor de background geoquímico. Quando a contaminação, em estágio mais avançado, resulta em efeitos biológicos adversos, é definida como poluição. Considerando este contexto, apenas a observação de teores mais elevados de metais em relação aos

encontrados naturalmente (contaminação) não é suficiente para atestar poluição, necessitando de indicadores biológicos que denotem a alta biodisponibilidade do metal no ambiente (Chapman, 2002; 2003).

A resolução do CONAMA (2009) no papel de estabelecer critérios, valores e diretrizes para o gerenciamento de áreas contaminadas por metais pesados considera apenas o termo contaminação e o define como “a presença de substância(s) química(s) no ar, água ou solo, decorrentes de atividades antrópicas, em concentrações tais que restrinjam a utilização desse recurso ambiental para os usos atual ou pretendido, definidas com base em avaliação de risco à saúde humana, assim como aos bens a proteger, em cenário de exposição padronizado ou específico”. Já a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB, 2001), ligada à Secretaria do Meio Ambiente do estado de São Paulo trata os dois termos como sinônimos, definindo área contaminada/poluída como “uma área, local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação, causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural. A presença dos contaminantes/poluentes provoca a alteração das características naturais ou qualidades, determinando impactos negativos e/ou riscos do ambiente”.

Observam-se a partir do prescrito pelas leis nacional e estadual algumas limitações e avanços. O CONAMA, mesmo não diferenciando claramente contaminação e poluição, indica a necessidade de avaliação de risco à saúde humana e a importância da biodisponibilidade do metal na qualidade do ambiente. Já a CETESB, além de considerar a alteração das características naturais do ambiente em decorrência da contaminação, entendendo que há necessidade de avaliações de outros parâmetros, considera a possibilidade da contaminação ser natural. Embora, a lei não esteja em plena consonância com a ciência, é importante conhecer esta diferenciação para a tomada de decisões e monitoramento ambiental adequados.

A preocupação crescente em torno da contaminação de solos por metais pesados gerou a necessidade de monitoramento ambiental para garantir a segurança humana e dos ecossistemas. Neste sentido, a resolução nº

420/2009 do CONAMA preconiza o conhecimento dos teores naturais nos solos (Baize & Sterckeman, 2001; Fadigas et al., 2002; Biondi, 2010; Fabrício Neta, 2012; Batista et al., 2013) ou também denominados na literatura como *backgrounds geoquímicos* (Rocca et al., 2012; Dung et al., 2013). Esses valores representam as concentrações obtidas em solos, preferencialmente sem atividade antrópica ou o mais longe possível da influência desta (NREPC, 2004). Entretanto, com o intenso desenvolvimento industrial e urbano, torna-se uma tarefa difícil encontrar ambientes sem interferência antrópica e, devido a este fato, estudos têm sido realizados com o objetivo de determinar concentrações de metais pesados em locais com influência antrópica, objetivando, a partir de teores referenciados em um dado local em um determinado tempo, quantificar mudanças futuras e, em alguns casos, identificar as fontes de possíveis contaminações. Estes teores são referenciados na literatura como *geochemical baselines* (Reimann & Garret, 2005; Galán, 2008).

De acordo com a resolução do CONAMA, os teores naturais servem como base para a obtenção de Valores Orientadores de Qualidade, a serem utilizados na avaliação e monitoramento de áreas submetidas a atividades antrópicas com potencial contaminante, além de permitir observar a extensão da contaminação (Galuszka, 2007; Dung et al., 2013). Todos os estados da federação brasileira precisam gerar seus próprios Valores de Referência de Qualidade (VRQ), a fim de regionalizar os teores de metais pesados, sendo um parâmetro para comparações posteriores em ambientes com suspeita de contaminação ou sob anomalia geoquímica, a exemplo da Bacia Cabo, situada no estado de Pernambuco.

Os teores naturais de metais pesados para o estado de Pernambuco foram determinados utilizando 35 perfis de solo de maior representatividade no Estado (Biondi et al., 2011a; 2011b), contudo, ao avaliar solos da região do Cabo, foram observados teores de alguns metais pesados superiores aos encontrados em outros locais do Estado, devido ao contexto geológico complexo da área que está situada em uma Bacia ígneo-sedimentar. Este fato reforça a necessidade de estudos geoquímicos mais detalhados, contemplando solos das litologias presentes no local.

2.3 Área de estudo

A Bacia Cabo, também denominada de Bacia de Pernambuco (Nascimento et al., 2004), localiza-se no litoral sul do estado de Pernambuco, se estendendo do município do Recife a norte à São José da Coroa Grande a sul, apresentando uma extensão de quase 100 km ao longo da costa do Estado. Como limites geológicos encontram-se o Lineamento Pernambuco a norte, o Alto do Maragogi a sul e o maciço Pernambuco-Alagoas na porção oeste. Estudos de caráter geocronológico realizados identificaram seis unidades litoestratigráficas que compõem a Bacia Cabo:

a) Formação Cabo: a mais antiga das Formações presentes no local, composta por sedimentos de origem metamórfica (gnaisses, migmatitos, milonitos) e/ou ígnea (granitos), e arcóseos organizados na forma de conglomerados ou não (Lima Filho, et al., 1996).

b) Formação Ipojuca: de origem vulcânica, é composta por traquitos e riolitos, rochas de caráter ácido (Nascimento, 2003). Observa-se ainda a presença de rochas de fluxo piroclástico, os ignimbritos, oriundas de um vulcanismo ácido de natureza explosiva, o granito do Cabo e o basalto, este último com poucos afloramentos devido ao estágio avançado de intemperismo (Nascimento, et al., 2009).

c) Formação Estiva: Formação de caráter sedimentar encontrada na porção sul da Bacia Cabo, possuindo poucos afloramentos e composta por calcário dolomítico, intercalações de argilitos, siltitos, margas, folhelhos e arenitos (Tomé, et al., 2006).

d) Formação Algoduais: ocorrida em um ciclo de sedimentação mais recente, sendo caracterizada por conglomerados, arenitos médios a finos e argilitos (Nascimento et al., 2004).

e) Formação Barreiras: sucede as litologias precedentes, aflorando de forma descontínua na área. É constituída por arenitos argilosos com intercalações variadas síltico-argilosas e conglomeráticas (Nascimento et al., 2004).

f) Depósitos quaternários: são constituídos por sedimentos arenosos, argilosos e na forma de conglomerados (CPRM, 2001).

Apresentando um material geológico reconhecidamente rico e distinto do restante de Pernambuco, a Bacia Cabo torna-se um local único no Estado para observações quanto à constituição de solos formados a partir de rochas básicas, visto as raras ocorrências de rochas máficas em outros locais de PE, além da mistura de materiais existentes na formação de solos, observando a influência de cada um no teor e dinâmica de metais pesados.

Dentre as atividades econômicas da Bacia Cabo, destaca-se o Complexo Industrial de Suape, um dos principais polos de investimento do país, por constituir-se como um ponto estratégico de entrada e saída de cargas de/para todos os continentes. A construção do Porto incentivou a instalação de indústrias de diversos setores na região. Atualmente, encontram-se mais de 100 empresas implantadas na área, destacando-se os setores petroquímico, químico, metal-mecânico, naval, energético e alimentício (SUAPE, 2012). Além disso, merece destaque a produção da cana-de-açúcar em escala industrial, que durante séculos predominou como atividade econômica, e atualmente encontra-se em processo de declínio na região.

A profusão de atividades econômicas associada à intensa urbanização observada na região gera diversos impactos físicos, biológicos e químicos no ambiente, resultante do despejo de resíduos industriais, da utilização de fertilizantes e corretivos nos cultivos agrícolas, uso de combustíveis e descarte de resíduo urbano, constituindo-se como fontes potenciais de metais pesados no solo.

Para a Bacia Cabo, tendo em vista a sua diversidade geológica e importância socioeconômica, é fundamental a determinação de teores de referência locais que possam refletir os reais teores de metais pesados presentes na área, e sirvam de base para avaliações dos impactos ambientais nas próximas décadas. Neste contexto, o objetivo do trabalho consistiu em determinar os teores de bário (Ba), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), molibdênio (Mo), níquel (Ni), prata (Ag), vanádio (V) e zinco (Zn) em solos situados na Bacia Cabo, bem como avaliar, por meio de extração sequencial, a biodisponibilidade destes elementos, para solos em que os teores dos metais estivessem mais elevados que o valor de prevenção .

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Coleta e preparo das amostras de solo

Para o estudo foram definidos 8 perfis de solos oriundos de rochas félsicas, rochas de caráter máfico, sedimentos aluviais, e formados pela combinação de mais de um destes materiais de origem. Amostras de 6 perfis de estudo foram cedidas pelo grupo de pesquisa de Gênese e Classificação de Solo (UFRPE), e foram coletadas amostras de 2 perfis, cuja geologia não havia sido contemplada nas amostras já adquiridas. A profundidade de coleta, dos 8 perfis, variou entre 115 a 200 cm, em função da tomada de decisão da equipe de coleta, baseada nas características de cada perfil, sendo contemplados todos os horizontes pedológicos dos perfis de solo representativos da diversidade litológica da Bacia Cabo. A localização e uso atual destes solos encontra-se no quadro 1.

Quadro 1. Identificação, classe de solo, litologia, coordenadas e uso atual dos perfis de solo coletados na Bacia Cabo

Nº	Classe de Solo ¹	Litologia ¹	Localização ¹	Uso Atual ¹
1	NITOSSOLO HÁPLICO Distrófico Típico	Basalto Formação Ipojuca	8° 32' 32,9" S 35° 4' 45,3" W	Cana-de-açúcar
2	NITOSSOLO HÁPLICO Alitiférrico típico	Conglomerado da Formação Cabo com influência de basalto da Formação Ipojuca	8° 18' 43" S 35° 1' 26" W	Mangueiras e jaqueiras Abandonado
3	GLEISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico típico	Sedimentos aluviais	8° 24' 48,6" S 35° 0' 35,4" W	Cana-de-açúcar
4	CAMBISSOLO HÁPLICO	Traqui-andesito Formação Ipojuca	8° 33' 9,1" S 35° 5' 38,1" W	Cana-de-açúcar
5	ARGISSOLO AMARELO Alítico abrupto endoáquico	Conglomerado do Cabo Formação Cabo	8° 15' 32" S 35° 1' 26" W	Reserva Florestal
6	ARGISSOLO AMARELO Distrófico típico	Sedimentos argilo- arenosos Formação Barreiras	8° 18' 38,8" S 34° 57' 57,3" W	Mata Secundária
7	ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO	Riolito Formação Ipojuca	8° 34' 3,5" S 35° 5' 9,8" W	Mata Preservada
8	ARGISSOLO AMARELO	Riolito Formação Ipojuca	8° 33' 58,5" S 35° 5' 8,4" W	Cana-de-açúcar

¹Informações obtidas e compiladas de Costa (2012) para os perfis 2 e 5, Araújo (2014) para o perfil 6, Lemos (2013) para o perfil 3, Neves (2014) para o perfil 1.

3.2 Caracterização química e física das amostras de solo

Realizada a coleta, as amostras foram secas ao ar e, posteriormente, passadas em peneiras de *nylon* com malha de abertura de 2 mm. As análises químicas realizadas foram: pH em água (1:2,5) e em KCl (1 mol L⁻¹) (Embrapa, 2009), carbono orgânico seguindo o método Walkley-Black modificado (Silva et al., 1999), acidez potencial (Embrapa, 2009), capacidade de troca de cátions dos solos calculada a partir da soma de bases (SB) e acidez potencial (H + Al).

A composição granulométrica do solo foi determinada pelo método da Embrapa (1997) (Tabela 1).

Tabela 1. Granulometria e características químicas dos solos da Bacia Cabo

Hor.	Prof. Cm	Areia* -----g kg ⁻¹ -----	Silte* -----	Argila* -----	pH água	Δ pH KCl	C.O g kg ⁻¹	H+Al* Cmolc kg ⁻¹	CTC*	
Perfil 1. NITOSSOLO HÁPLICO Distrófico típico										
Ap	0-20	216	199	586	4,7	4,3	-0,4	17,3	7,12	11,04
BA	20-50	155	165	680	5,1	5,1	0	6,7	3,33	5,49
Bt1	50-90	172	161	667	5,2	5,3	0,1	4,6	2,83	5,47
Bt2	90-160	176	135	689	5,3	5,4	0,1	3,6	2,75	4,59
Bt3	160-200	200	125	676	4,9	4,9	0	3,9	3,08	4,34
Perfil 2. NITOSSOLO HÁPLICO Alitiférrico típico										
Ap	0-15	249	215	536	4,9	3,7	-1,2	17,24	16,8	23,03
BA	15-30	302	179	519	4,7	3,6	-1,1	9,8	19,7	22,46
Bt	30-63	255	107	639	4,8	3,7	-1,1	8,45	19,1	20,72
B/C	63-120	307	164	529	4,8	3,7	-1,1	5,75	18,5	19,94
2 Cr	120-200 ⁺	465	255	280	4,8	3,6	-1,2	1,46	29,5	31,66
Perfil 3. GLEISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico típico										
Ap	0-12	50	247	703	5,6	4,4	-1,2	18,11	6,5	22,73
Cg1	12-30	46	107	847	6,1	4,7	-1,4	13,1	4,7	21,84
Cg2	30-57	9	142	850	4,6	3,4	-1,2	6,9	8,6	17,98
Cg3	57-100	6	68	926	4,6	3,3	-1,3	5,4	10,5	18,67
Cg4	100-115 ⁺	10	62	928	4,5	3,2	-1,3	6,0	15,6	22,44
Perfil 4. CAMBISSOLO HÁPLICO										
Ap	0-18	89	279	632	6,2	5,6	-0,6	20,24	4,25	15,76
BA	18-25	69	258	673	6,7	6,2	-0,5	11,33	1,61	9,06
Bt1	25-60	61	224	715	6,5	5,9	-0,6	9,53	2,19	7,75
Bt2	60-105	70	229	701	6,0	5,5	-0,5	7,13	2,43	6,06
BC	105-135	72	290	638	6,6	6,1	-0,5	5,9	1,36	5,69
C/Cr	135-160 ⁺	101	442	457	6,6	5,9	-0,7	6,77	1,40	6,45

Continuação...

Continuação (Tabela 1)

Hor.	Prof. Cm	Areia* -----g kg ⁻¹ -----	Silte* -----g kg ⁻¹ -----	Argila* -----g kg ⁻¹ -----	pH água	Δ pH KCl	C.O g kg ⁻¹	H+Al* Cmolc kg ⁻¹	CTC*	
Perfil 5. ARGISSOLO AMARELO Alítico abrupto endoaquico										
A	0-19	578	187	235	4	3	-1	28,47	19,6	20,95
AB1	19-37	589	205	206	3,9	3,3	-0,6	12,71	11,7	12,67
AB2	37-50	578	196	226	4	3,4	-0,6	7,31	10,4	11,27
Bt	50-75	374	195	431	4,4	3,3	-1,1	4,67	22,1	25,06
C/Cr	75-120	480	222	298	4,4	3,5	-0,9	2,63	16,6	19,44
Cr	120-200 ⁺	576	236	188	4,7	3,5	-1,2	1,43	13,1	15,81
Perfil 6. ARGISSOLO AMARELO Distrófico típico										
A	0-13	892	9	99	5,4	4,3	-1,1	11,96	5,34	5,54
AB	13-36	842	20	139	4,6	4	-0,6	6,35	4,08	4,18
BA	36-73	786	34	180	4,8	4,1	-0,7	5,00	4,18	4,23
Bt1	73-101	685	33	282	4,8	4,1	-0,7	3,80	3,26	3,32
Bt2	101-150 ⁺	634	12	355	4,9	4,1	-0,8	3,71	2,64	2,70
Perfil 7. ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO										
A	0-9	240	538	222	4,3	3,5	-0,8	26,43	10,53	13,00
AB	9-15	233	546	221	4,6	3,8	-0,8	16,79	7,11	10,61
BA	15-27	234	521	246	4,7	3,8	-0,9	12,95	5,42	6,13
Bt1	27-39	177	464	360	4,7	3,9	-0,8	7,01	3,50	4,22
Bt2	39-100	190	428	381	4,8	3,9	-0,9	3,89	3,60	4,32
C/Cr	100-115 ⁺	203	535	262	4,8	3,9	-0,9	2,81	3,76	4,71
Perfil 8. ARGISSOLO AMARELO										
Ap	0-16	325	436	239	4,7	4	-0,7	13,46	3,88	10,44
Bt1	16-34	161	344	496	4,6	4	-0,6	7,85	3,49	11,64
Bt2	34-53	166	337	498	4,5	3,9	-0,6	4,97	4,06	8,75
BC1	53-76	153	373	474	4,5	3,9	-0,6	3,77	3,8	5,26
BC2	76-153	142	443	416	4,6	3,9	-0,7	2,78	3,2	5,23
BC3	13-200	119	541	340	4,6	3,8	-0,8	2,27	3,13	4,98

* Dados compilados de Costa (2012) para perfis 2 e 5, Araújo (2014) para o perfil 6 e Lemos (2013) para o perfil 3.

3.3 Digestão ácida das amostras e controle de qualidade das análises

Para a determinação dos teores pseudototais, alíquotas das amostras de solo foram maceradas em almofariz de ágata e passadas em peneira de 0,3 mm de abertura (ABNT nº 50), com malha de aço inoxidável.

Em seguida as amostras foram submetidas à digestão ácida 3051A (USEPA, 1998). Pesou-se 1g das amostras pulverizadas, em tubo de teflon, com capacidade de 100 mL, juntamente com 9 mL de ácido nítrico (HNO_3) e 3 mL de ácido clorídrico (HCl). O conjunto foi mantido em sistema fechado, forno de microondas (Mars Xpress), por 17 minutos para atingir 175°C, permanecendo a esta temperatura por 5 minutos.

Após resfriamento a temperatura ambiente, as amostras foram transferidas para balões certificados (NBR ISO/IEC) de 50 mL, sendo o volume dos balões completado com água ultra pura e os extratos filtrados em papel de filtro lento (Macherey Nagel®). As análises foram realizadas em duplicata.

Para o controle de qualidade das análises foram utilizadas amostras de solo certificado (NIST- MONTANA I – 2710a), que apresenta valores certificados dos metais, e soluções multielementares de referência (*spikes*), com concentrações conhecidas de todos os metais analisados.

As curvas de calibração para determinação dos metais foram preparadas a partir de padrões 1000 mg L⁻¹ (TITRISOL®, Merck) utilizando-se água ultra pura para diluição.

3.4. Extração sequencial dos metais

Para a realização da extração sequencial, foram analisados os resultados obtidos da digestão 3051A (teores pseudototais) e selecionados os perfis de solo que apresentaram, no horizonte superficial, teores de metais acima dos valores de prevenção preconizados pelo CONAMA (2009), valor, a partir do qual, deve-se haver o monitoramento da área objetivando impedir adições do contaminante que elevem os teores a valores que inviabilizem o uso do solo (igual ou superior ao VI).

O fracionamento dos metais pesados baseou-se na metodologia descrita por Shuman (1985), excetuando a fração óxido de ferro amorfo, obtida pelo método de Chao & Zhou (1983), segundo adaptação proposta por Nascimento (2001). A extração sequencial adotada permitiu extrair metais ligados as frações: trocável, matéria orgânica, óxido de ferro amorfo e óxido de ferro cristalino. A descrição dos métodos utilizados segue abaixo:

a) **Fração Trocável (Tr)** – Cinco gramas de TFSA e 20,00 mL de nitrato de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) 1 mol L^{-1} foram agitados, por duas horas, em um tubo de centrífuga com capacidade para 50 mL. Em seguida, procedeu-se a centrifugação da amostra e filtragem. Posteriormente, 20 mL de água destilada foram adicionadas ao tubo. A amostra foi agitada novamente, por 3 minutos, centrifugada e filtrada. Os dois sobrenadantes foram combinados para análise.

b) **Fração Matéria orgânica (MO)** – No mesmo tubo contendo a amostra de solo da extração anterior, dez mililitros de hipoclorito de sódio (NaClO) 5–6 dag L^{-1} , pH 8,5 (ajustado imediatamente antes do uso em decorrência da sua alta instabilidade em relação ao pH), foram adicionados e a amostra aquecida em banho-maria a 100°C , durante 30 minutos, ocasionalmente agitada. Em seguida, a amostra foi centrifugada e o sobrenadante filtrado. Este procedimento foi repetido duas vezes e os três filtrados combinados. Após a adição de 10 mL de água destilada, a amostra no tubo foi agitada por 3 minutos, centrifugada, filtrada e o filtrado adicionado ao extrato de NaOCl das extrações anteriores.

c) **Fração Óxido de ferro amorfo (OxFeA)** – Trinta mililitros de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$) $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ + ácido clorídrico (HCl) $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 3,0 foram adicionados à amostra no tubo de centrífuga, seguindo-se agitação por 30 min. Posteriormente, as amostras foram centrifugadas, filtradas e lavadas como na extração anterior. Porém, neste caso, houve o descarte da lavagem.

d) **Fração Óxido de ferro cristalino (OxFeC)** – Trinta mililitros de oxalato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + ácido

ascórbico 0,01 mol L⁻¹ a pH 3,0, foram colocados em contato com a amostra de solo no tubo de centrífuga e aquecidos, por 30 minutos, a 100 °C em banho-maria, sendo ocasionalmente agitados. Em seguida, as amostras foram submetidas à centrifugação e à filtração.

Os teores de metais na fração residual foram estimados subtraindo do teor acessado pela digestão 3051A o metal quantificado pela extração sequencial.

3.5 Determinação dos metais por espectroscopia óptica

Os teores de bário (Ba), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), molibdênio (Mo), níquel (Ni), prata (Ag), titânio (Ti), vanádio (V) e zinco (Zn) provenientes da digestão 3051A e da extração sequencial foram dosados por espectroscopia de emissão óptica (ICP-OES/Optima 7000, Perkin Elmer) com modo de observação dupla (axial e radial) e detector de estado sólido, com sistema de introdução via amostrador automático AS 90 plus.

3.6 Análise dos dados

Foram estabelecidas correlações de Pearson entre metais e destes com os atributos físicos e químicos do solo para todos os perfis estudados. Todos os procedimentos estatísticos foram realizados utilizando o software IBM SPSS, versão 20.0.

3.6.1 Cálculo do metal litogênico

A fração litogênica de bário (Ba), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), molibdênio (Mo), níquel (Ni), vanádio (V) e zinco (Zn) foi obtida pela relação entre a concentração do metal em estudo e o titânio, adotado como elemento de referência para o trabalho, conforme equação descrita abaixo:

$$ML = Bn^* (Cref/Bref)$$

Sendo:

Bn= concentração do elemento de referência (titânio) no horizonte estudado

Cref= valor do metal em estudo no horizonte mais profundo

Bref= teor do elemento de referência (titânio) no horizonte mais profundo.

Horizontes enriquecidos e a estimativa de horizontes depleciados foram obtidos a partir da equação:

$$ME = M - ML$$

Sendo:

ME = Estimativa do metal em estudo

M = Teor do metal em estudo obtido pela digestão 3051A

ML = Teor do metal litogênico

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Recuperações dos metais em solos certificados e *spikes*

A recuperação dos teores dos metais pesados analisados referentes às amostras de solo Montana I (SRM 2710a) foram, de maneira geral, adequadas, com mínimo de 85,15% para Co e máximo de 120,3% para V, em relação aos teores lixiviados indicados pelo NIST. O valor médio foi de 111,73% \pm 20,44, salientando que para o elemento Mo não há valores certificados pelo NIST.

Os padrões de qualidade internos utilizados (*spikes*) apresentaram recuperações adequadas para todos os metais analisados, com mínimo de 91,58% para Mo e máximo de 99,57% para Co, com valor médio de 95,36% \pm 2,27.

4.2 Teores de referência de metais pesados em solos da Bacia Cabo

4.2.1 Bário

Os teores mais elevados de bário nos horizontes superficiais foram observados no Nitossolo Háplico (P1) e Gleissolo Háplico (P3) (555,01 mg kg⁻¹ e 250,33 mg kg⁻¹, respectivamente), destacando que a concentração encontrada para o perfil 1 foi três vezes maior que o valor de prevenção (150 mg kg⁻¹) e quase duas vezes o valor de investigação para o cenário agrícola (300 mg kg⁻¹) definido pelo CONAMA (2009) (Figura 1).

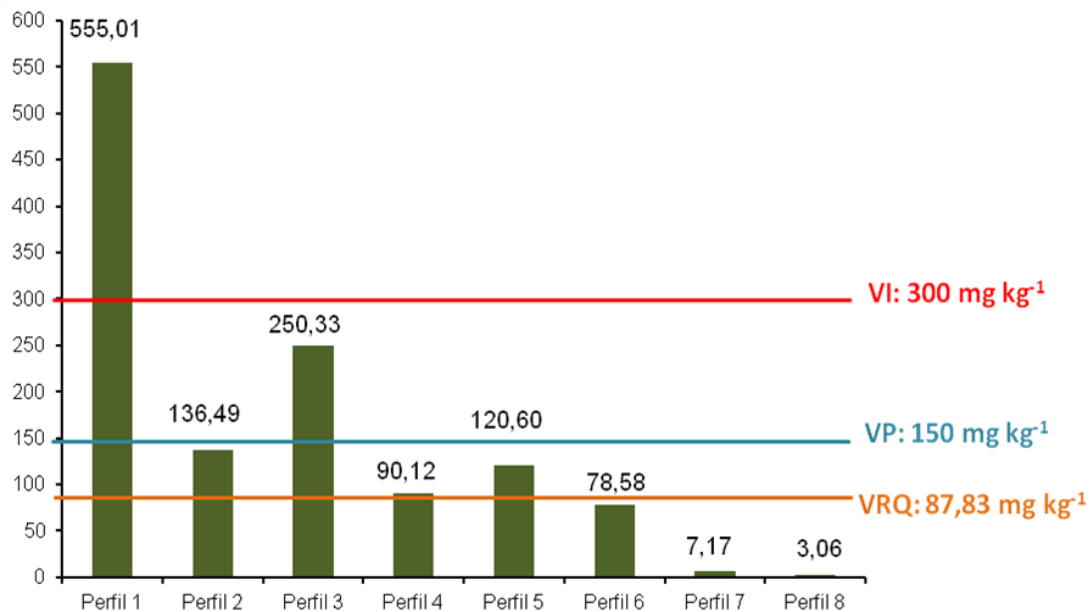


Figura 1. Teores de bário em horizontes superficiais de solos da Bacia Cabo. VI. Valor de Investigação, VP. Valor de Prevenção (CONAMA, 2009), VRQ. Valor de Referência de Qualidade (Nascimento & Biondi, 2013).

Biondi (2010), ao determinar Ba em Pernambuco, também verificou valores elevados em Nitossolo Vermelho (446,03 mg kg⁻¹) oriundo de andesito basalto com traquito. A influência do material de origem justifica os altos teores observados no Nitossolo Háplico (P1), superiores ao do perfil observado por Biondi (2010) devido à presença de rochas intermediárias na composição do material de origem deste último. Adot et al. (2006), ao estudar a influência de diferentes rochas vulcânicas na presença de metais pesados em solos dos Pirineus, Espanha, observaram teores elevados de Ba para solos desenvolvidos de basalto pouco intemperizado (314,7 mg kg⁻¹) e em estágio avançado de intemperismo (168,4 mg kg⁻¹), evidenciando que o material de origem juntamente com os processos pedogenéticos específicos influenciam na concentração do metal. O elevado teor de Ba observado no Gleissolo pode ser decorrente da deposição de sedimentos oriundos de cotas mais elevadas, do entorno, assim como reportado por Biondi (2010) ao determinar os teores naturais de Ba para PE, verificando concentração de 271,20 mg kg⁻¹ em Gleissolo Háplico coletado no município do Cabo.

Os teores de Ba nos horizontes superficiais do Nitossolo Háplico (P2), Argissolo Amarelo (P5) e o Cambissolo Háplico foram superiores ao valor de

referência de qualidade (VRQ) do estado de Pernambuco, sendo este de 83,87 mg kg⁻¹ (Nascimento & Biondi, 2013). Por outro lado nos Argissolos Vermelho Amarelo (P7) e Amarelo (P8), desenvolvidos de riolito, foram os solos com os teores mais baixos, com teores de 7,17 e 3,06 mg kg⁻¹, respectivamente.

4.2.2 Chumbo

De forma geral os solos da Bacia do Cabo apresentaram teores de Pb, no horizonte superficial superiores ao valor de referência de qualidade para PE que é de 12,39 mg kg⁻¹. A única exceção foi verificada para o Argissolo Vermelho-Amarelo (P7), formado de riolito.

O Gleissolo Háptico (P3) apresentou teor mais elevado de Pb no horizonte Ap, sendo cinco vezes superior ao Valor de Referência para os solos do Estado de Pernambuco (12,39 mg kg⁻¹), ultrapassando, inclusive, o valor de prevenção do elemento (CONAMA, 2009) que é de 72 mg kg⁻¹ (Figura 2).

Este solo tem a influência do Complexo Migmatítico-Granitóide que compõe a Bacia do Rio Ipojuca, composto por granitos e migmatitos (CONDEPE, 2005a), rochas ácidas que podem contribuir para os teores de Pb, como os encontrados por Nael et al. (2009) em solos derivados de xisto (rocha metamórfica com composição mineralógica variável) que apresentaram concentrações de Pb superiores aos solos desenvolvidos de rochas mais máficas. Kabata-Pendias & Pendias (2001) afirmam que rochas ácidas, podendo ser ígneas ou metamórficas, e sedimentos argilosos são materiais que apresentam altos teores de Pb, variando de 15 a 40 mg kg⁻¹, corroborando os dados de Biondi (2010) que observou teor de 45,41 mg kg⁻¹ de Pb em perfil desenvolvido a partir de gnaiss.

Abaixo do teor encontrado para o Gleissolo Háptico (P3), seguiu o Cambissolo Háptico, desenvolvido de traquiandesito, da Formação Ipojuca, com 66,81 mg kg⁻¹, apenas 5,19 mg kg⁻¹ de Pb a menos que o valor de prevenção.

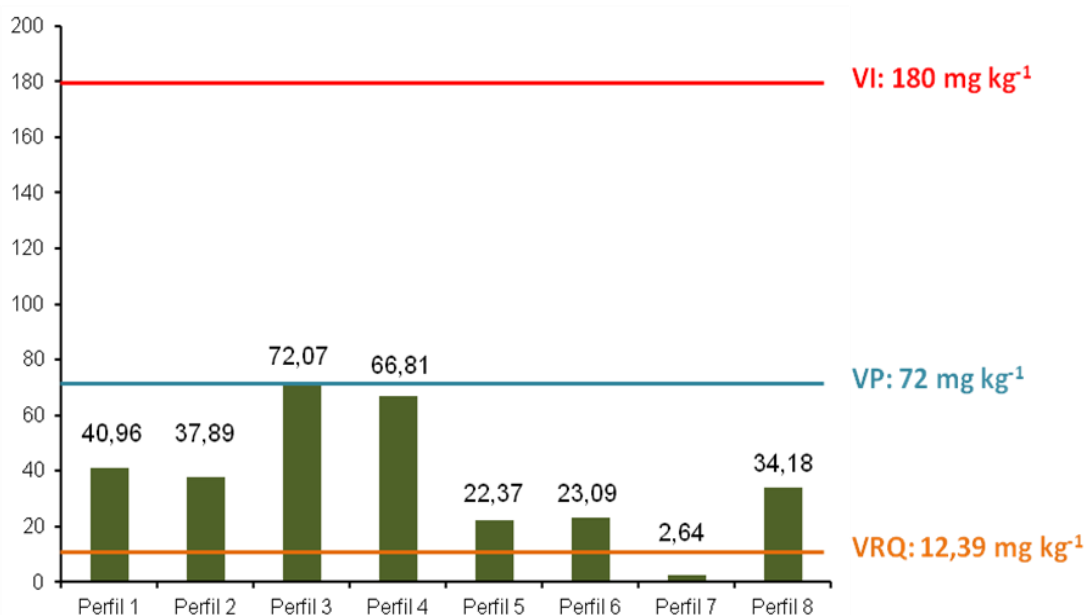


Figura 2. Teores de chumbo em horizontes superficiais de solos da Bacia Cabo. VI. Valor de Investigação, VP. Valor de Prevenção (CONAMA, 2009), VRQ. Valor de Referência de Qualidade (Nascimento & Biondi, 2013).

Teores inferiores aos observados em Gleissolo Háplico (P3) foram quantificados nos perfis de Nitossolo Háplico (P1 – 40,96 mg kg⁻¹; P2 – 37,89 mg kg⁻¹), superiores aos reportados por Biondi (2010), em Nitossolo Vermelho (23,59 mg kg⁻¹), coletado na mesma área, apresentando material de origem semelhante (basalto).

Mesmo desenvolvidos de material de origem semelhante, riolito, e localizados na mesma área, o Argissolo Amarelo, sob cultivo de cana-de-açúcar, apresentou teor de Pb 13 vezes maior do que no Argissolo Vermelho Amarelo, sob mata preservada. Este fato pode estar associado ao resíduo proveniente do uso de fertilizantes no local ao longo de décadas de plantio da gramínea. Bezerra (2011) analisando amostras de fertilizantes fosfatados utilizados no estado de Pernambuco, reportou teores de até 82,96 e 167,98 mg por kg⁻¹ de superfosfato simples e fertilizante organomineral com fosfato natural, respectivamente.

4.2.3 Cobalto

Quatro dos oitos solos apresentaram concentrações de Co inferiores ao Valor de Referência de Qualidade ($3,53 \text{ mg kg}^{-1}$) para o Estado de Pernambuco (Figura 3). Contudo, o Nitossolo Háplico (P1), seguido do Nitossolo Háplico (P2) apresentaram teores cinco e três vezes superiores ao VRQ, respectivamente.

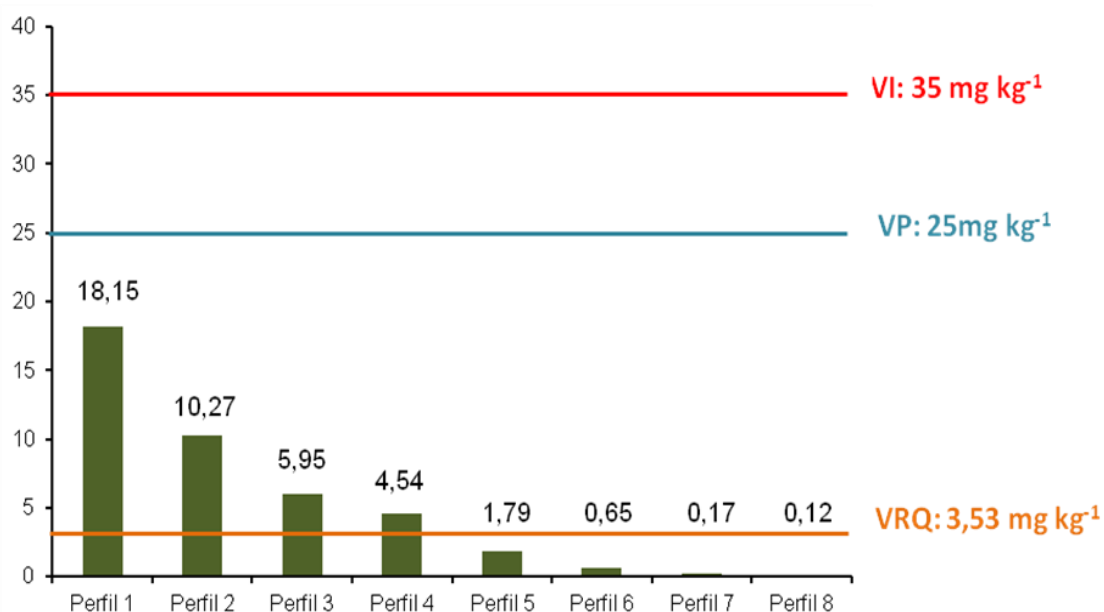


Figura 3. Teores de cobalto em horizontes superficiais de solos da Bacia Cabo. VI. Valor de Investigação, VP. Valor de Prevenção (CONAMA, 2009), VRQ. Valor de Referência de Qualidade (Nascimento & Biondi, 2013).

Ao comparar os teores destes dois nitossolos com o VRQ obtido por Paye et al. (2010) para solos do Espírito Santo ($10,21 \text{ mg kg}^{-1}$), observa-se discrepância menor, entretanto, deve-se salientar que os valores obtidos por Paye et al. dizem respeito à digestão total 3052 (USEPA, 1996). Os teores de Co nos Nitossolos estudados aproximam-se dos encontrados por Fabrício Neta (2012), em Cambissolo oriundo de rochas basálticas ($24,75 \text{ mg kg}^{-1}$) na Ilha de Fernando de Noronha, Pernambuco, contudo, apresentam-se inferiores ao VRQ preconizado para a ilha que é de $19,61 \text{ mg kg}^{-1}$. Estes teores elevados de Co podem estar associados ao material de origem advindo de basalto, como encontrado por Yesilonis et al. (2008) que observou altas concentrações de Co

(média de $19,4 \text{ mg kg}^{-1}$) associados à rochas máficas em solos de Baltimore (EUA). Já Kelepertzis & Stathopoulou (2013) encontraram teores de Co mais elevados (média de 80 mg kg^{-1}) que os observados neste trabalho, em solos oriundos de serpentinito, rocha ultramáfica que, naturalmente, contém maior teor deste metal, variando comumente de 100 a 200 mg kg^{-1} (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Os perfis desenvolvidos de Conglomerado da Formação Cabo, sedimentos da Formação Barreiras e riolito, materiais de origem com maior teor de SiO_2 , apresentaram concentrações de Co abaixo do VRQ ($3,53 \text{ mg kg}^{-1}$) do Estado de Pernambuco (Nascimento & Biondi, 2013).

4.2.4 Cromo

Os maiores teores de Cr nos horizontes superficiais ocorreram nos perfis de nitossolo Háplico: perfil 2 ($191,91 \text{ mg kg}^{-1}$) seguido do perfil 1 (160 mg kg^{-1}), ambos ultrapassando os valores de investigação (VI: 150 mg kg^{-1}) preconizados pelo CONAMA (2009) para o elemento (Figura 4).

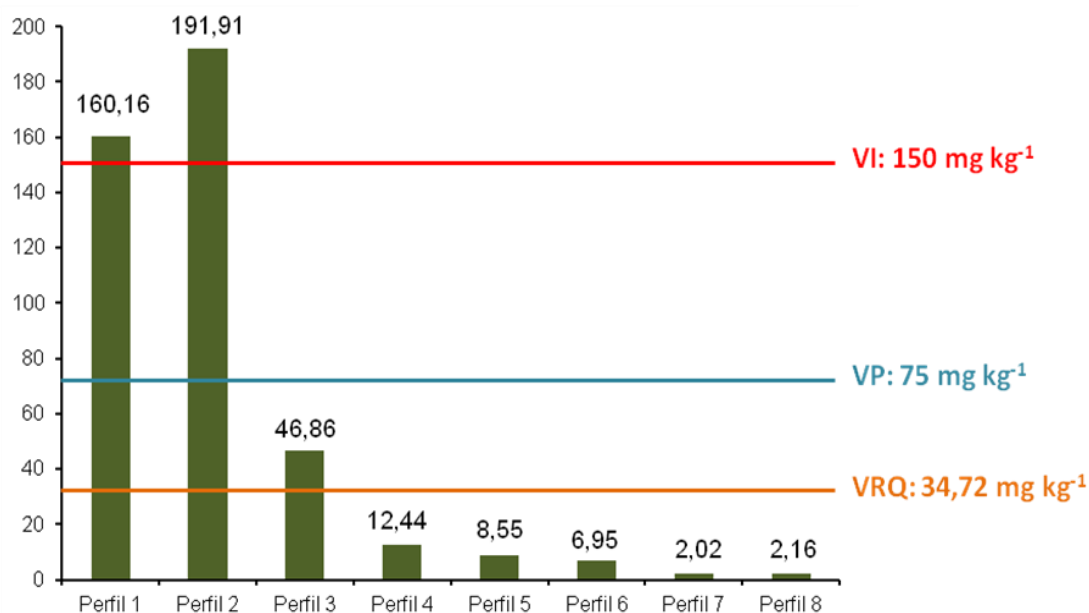


Figura 4. Teores de cromo em horizontes superficiais de solos da Bacia Cabo. VI. Valor de Investigação, VP. Valor de Prevenção (CONAMA, 2009), VRQ. Valor de Referência de Qualidade (Nascimento & Biondi, 2013).

Ao analisar o teor de Cr em solos de referência de Pernambuco, Biondi (2010) encontrou concentração elevada de Cr ($120,00 \text{ mg kg}^{-1}$) em um Nitossolo Vermelho da região do Cabo, oriundo de rochas básicas, fator que, possivelmente, também influenciou as concentrações no perfil 1 (Nitossolo Háplico) avaliado no presente trabalho, constituído por material de rocha basáltica da Formação Ipojuca.

O teor de Cr no Gleissolo Háplico (P3) em superfície ($46,86 \text{ mg kg}^{-1}$) ultrapassou o VRQ ($24,72 \text{ mg kg}^{-1}$) definido para Pernambuco, valor próximo ao determinado para um Gleissolo Háplico estudado por Biondi (2010) na localidade, ambos constituídos por sedimentos argilosos, material de origem que contém teores médios elevados de Cr em solos de diversos locais do mundo (Kabata-Pendias, 2007).

O Cambissolo Háplico (P4), os Argissolos Amarelos (P5, P6 e P8) e o Argissolo Vermelho Amarelo (P7) apresentaram concentrações de Cr abaixo do VRQ indicado para o Estado de PE.

4.2.5 Cobre

Os horizontes superficiais com os maiores teores de Cu, Nitossolos Háplicos (P2 e P1), seguido do Gleissolo Háplico (P3) foram 10, 9 e 5 vezes superiores ao valor de referência de qualidade para Pernambuco ($5,24 \text{ mg kg}^{-1}$), respectivamente. Contudo, as concentrações foram inferiores ao valor de prevenção (60 mg kg^{-1}) definido pela lei 420/2009 (Figura 5).

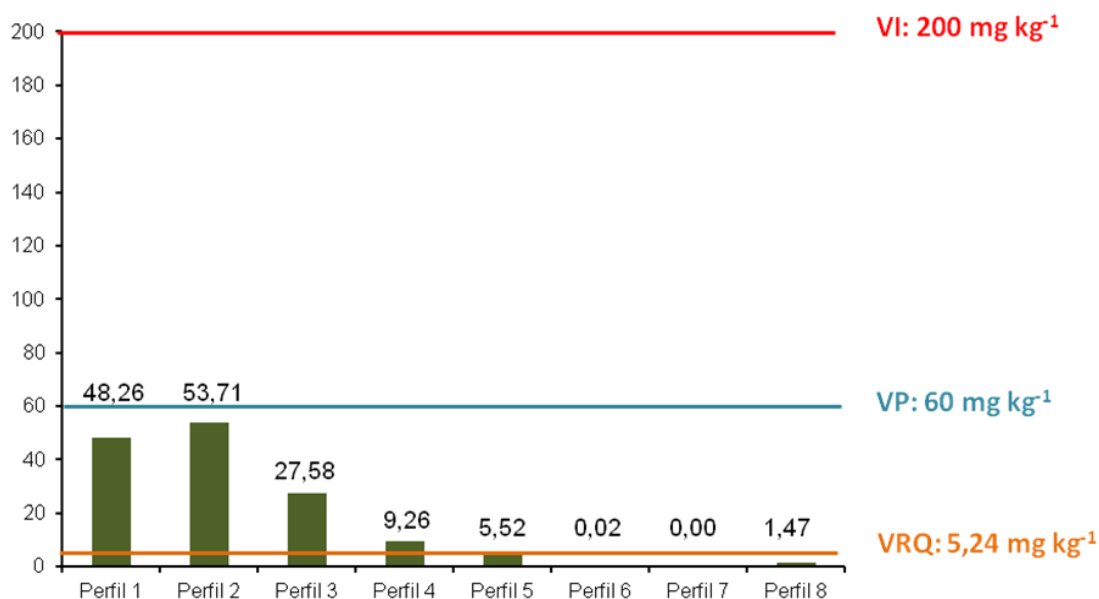


Figura 5. Teores de cobre em horizontes superficiais de solos da Bacia Cabo. VI. Valor de Investigação, VP. Valor de Prevenção (CONAMA, 2009), VRQ. Valor de Referência de Qualidade (Nascimento & Biondi, 2013).

Possivelmente, os teores elevados observados nos perfis de Nitossolo Háplico (P1 e P2) e Gleissolo Háplico (P3) podem estar associados ao material de origem dos perfis, originados de rochas basálticas (P1 e P2) e de sedimentos argilosos (P3), este último recebendo influência do Complexo Granito-Migmatítico da Bacia do Rio Ipojuca (CONDEPE, 2005). Os teores encontrados nestes três perfis foram superiores àqueles determinados por Biondi (2010) em um Nitossolo Vermelho (23,93 mg kg⁻¹), originado de basalto, e um Gleissolo Háplico (26,05 mg kg⁻¹), solos que apresentaram as concentrações mais elevadas de Cu na Zona da Mata de PE. Ao avaliar os teores de Cu na Ilha vulcânica de Fernando de Noronha/PE, Fabrício Neta (2012) atestou que as concentrações mais elevadas de Cu estavam associadas aos materiais de origem basalto e ankaratritos. Hugen et al. (2013), determinando teores de Cu em solos de Santa Catarina sob diversos materiais de origem, notaram que as maiores concentrações de Cu, 213,3 mg kg⁻¹ e 149,1 mg kg⁻¹, estavam associadas aos solos desenvolvidos de andesito basalto e basalto, respectivamente, apresentando grande variação de Cu entre materiais de origem básicos, a exemplo dos solos oriundos de olivina melilitito

(rocha básica) que apresentaram 49 mg kg^{-1} , valor próximo ao encontrado para os perfis de basalto da Bacia Cabo (P1: $53,71 \text{ mg kg}^{-1}$ e P2: $48,26 \text{ mg kg}^{-1}$).

O Cambissolo Háplico (P4: $9,26 \text{ mg kg}^{-1}$) e o Argissolo Amarelo (P5: $5,52 \text{ mg kg}^{-1}$) apresentaram teores acima do VRQ de Pernambuco, contudo, estas concentrações foram 5,8 e 9,7 vezes menor que o teor mais elevado encontrado no perfil 2, oriundo de basalto. Observou-se também teores de Cu abaixo do VRQ para PE nos Argissolos Amarelos (P6 e P8) e Argissolo Vermelho Amarelo (P7). Este fato evidencia, possivelmente, a baixa contribuição dos materiais de origem na presença de Cu nestes horizontes.

4.2.6 Níquel

Teores de níquel superiores ao Valor de Prevenção (30 mg kg^{-1}) indicado pelo CONAMA (lei 420/2009) foram encontrados nos Nitossolos Háplicos (P2- $52,63 \text{ mg kg}^{-1}$ e P1 – $48,18 \text{ mg kg}^{-1}$), constituídos por Conglomerado da Formação Cabo com influência de basalto e rochas basálticas, respectivamente (Figura 6).

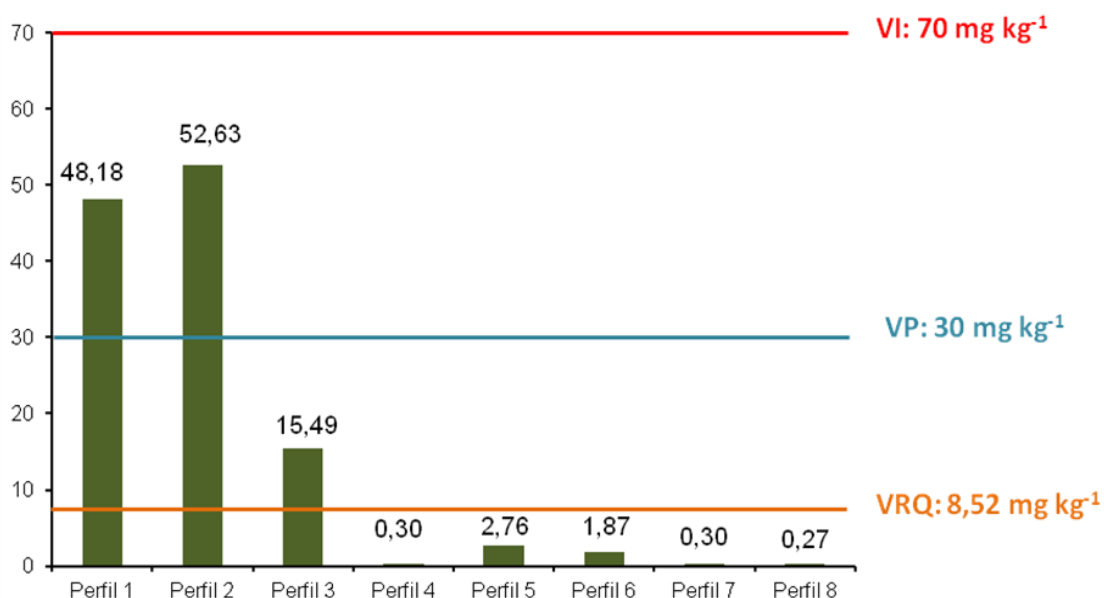


Figura 6. Teores de níquel em horizontes superficiais de solos da Bacia Cabo. VI. Valor de Investigação, VP. Valor de Prevenção (CONAMA, 2009), VRQ. Valor de Referência de Qualidade (Nascimento & Biondi, 2013).

Estes teores foram superiores aos encontrados por Biondi (2010), ao analisar um Nitossolo Vermelho na área da Bacia Cabo (20,78 mg kg⁻¹) também formado a partir de rochas basálticas. Já ao comparar com os solos do Espírito Santo analisados por Paye et al. (2010), os teores supracitados são 570% e 525% o valor de referência (9,17 mg kg⁻¹) para o ES. Por outro lado, ao comparar com os dados apresentados por Fabrício Neta (2012), que definiu os teores de Referência de Ni em solos da Ilha de Fernando de Noronha, PE, os teores de Ni para estes perfis foram duas vezes menor que os encontrados nos dois Cambissolos Háplicos, constituídos por basalto, cujos teores foram de 120,78 mg kg⁻¹ e 94,38 mg kg⁻¹ de Ni nos horizontes superficiais.

Embora, o Gleissolo Háplico tenha apresentado teor de Ni inferior ao valor de prevenção (30 mg kg⁻¹), o mesmo ultrapassou o VRQ para o estado de Pernambuco que é de 8,52 mg kg⁻¹.

Os teores de Ni foram próximos de zero nos Argissolos Vermelho Amarelo (P7) e Amarelo (P8) além do Cambissolo Háplico (P4), constituídos por materiais de origem mais ricos em SiO₂.

4.2.7 Vanádio

Os maiores teores de V em superfície foram encontrados nos Nitossolos Háplicos (P1 - 204,98 mg kg⁻¹ e P2 - 115,32 mg kg⁻¹) desenvolvidos de basalto e conglomerado da Formação Cabo com influência de basalto, respectivamente (Figura 7).

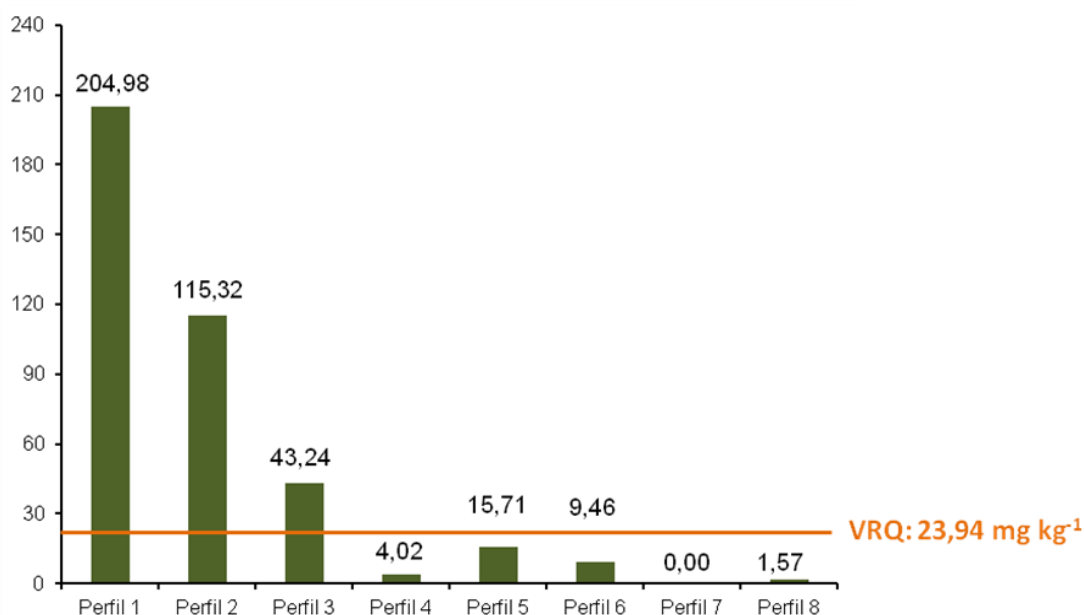


Figura 7. Teores de vanádio em horizontes superficiais de solos da Bacia Cabo. VI. Valor de Investigação, VP. Valor de Prevenção (CONAMA, 2009), VRQ. Valor de Referência de Qualidade (Nascimento & Biondi, 2013).

Juntamente com os Nitossolos, o teor de V do Gleissolo Háplico (43,24 mg kg⁻¹) foram superiores ao VRQ para o elemento em solos do estado de Pernambuco (23,94 mg kg⁻¹).

Os teores de V em solos com influência de material de origem mais ácido, traquiandesito, conglomerado da Formação Cabo, sedimentos da Formação Barreiras e riolito foram abaixo do VRQ para PE.

4.2.8 Zinco

As concentrações mais elevadas de Zn foram observadas em perfis com material de origem intermediário (traquiandesito) a básico (basalto), com 87,42 mg kg⁻¹ e 76,36 mg kg⁻¹, respectivamente, indicando, provavelmente, a contribuição do material de origem para teores mais altos, visto que o Zn pode ser um substituto do Mg²⁺, presente em maior quantidade na estrutura dos minerais silicatados de rochas máficas, (Kabata-Pendias & Pendias, 2001) (Figura 8).

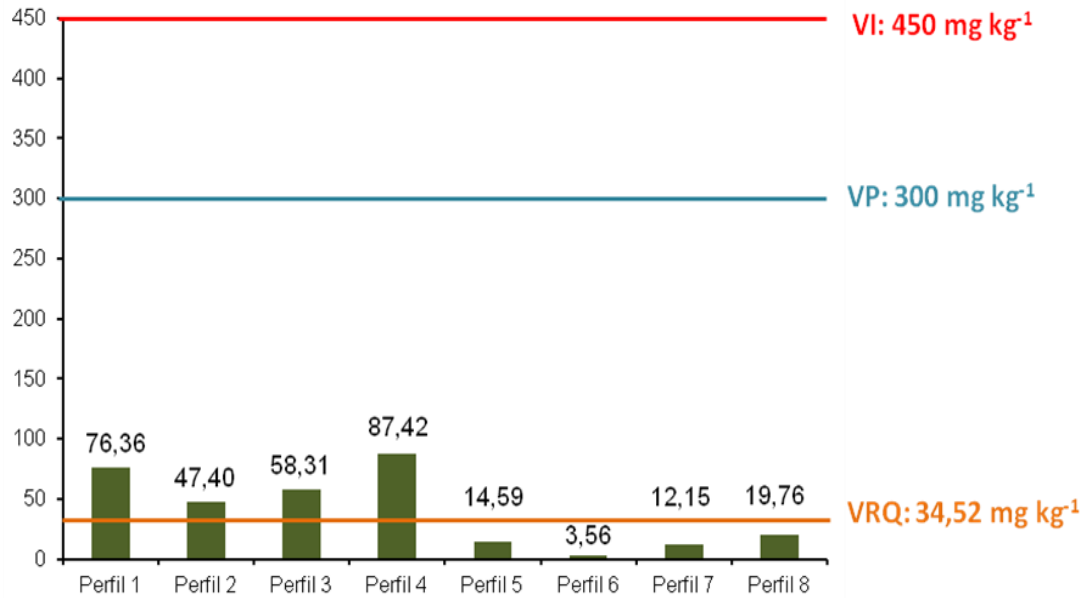


Figura 8. Teores de zinco em horizontes superficiais de solos da Bacia Cabo. VI. Valor de Investigação, VP. Valor de Prevenção (CONAMA, 2009), VRQ. Valor de Referência de Qualidade (Nascimento & Biondi, 2013).

Seguindo em ordem decrescente, tem-se o Cambissolo (P4) com 87,42 mg kg⁻¹, Nitossolo Háplico (P1) com 76,36 mg kg⁻¹, Gleissolo Háplico (P3) com 58,31 mg kg⁻¹, Nitossolo Háplico (P2) com 47,40 mg kg⁻¹. Estes perfis apresentaram teores superiores ao valor de referência de qualidade (VRQ – 34,52 mg kg⁻¹) definido para o estado de PE, entretanto, encontram-se muito inferiores ao valor de prevenção preconizado pelo CONAMA (2009) que é de 300 mg kg⁻¹.

Os teores de Zn mais baixos em superfície foram observados em solos com material de origem mais ácido, destacando o Argissolo Amarelo desenvolvido de sedimentos da Formação Barreiras, com 3,56 mg kg⁻¹, menor teor dentre os solos estudados.

4.2.9 Cádmiu, molibdênio e prata

Os teores de Cd, Mo e Ag em todos os perfis estudados foram baixos, inclusive, para a prata, todos os valores apresentaram-se abaixo do limite de detecção do equipamento.

Cádmio em superfície apresentou baixa variação nos horizontes superficiais, com valor mínimo de $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ nos Argissolos Vermelho Amarelo e Amarelo desenvolvidos de riolito (perfis 7 e 8) e máximo de $1,07$ no Nitossolo Háptico (P1).

Molibdênio nos horizontes superficiais dos perfis estudados apresentou maior variação quando comparado ao Cd, com teor mínimo de $0,25 \text{ mg kg}^{-1}$ no Gleissolo Háptico (P3) e máximo de $10,38 \text{ mg kg}^{-1}$ no Cambissolo Háptico (P4).

4.3 Distribuição vertical de metais pesados em solos da Bacia Cabo

Ao observar a distribuição vertical dos metais pesados em estudo nos perfis de solo oriundos de diferentes materiais de origem, constatou-se grande variabilidade dentro de cada perfil e entre os perfis, evidenciando a influência não somente do material de origem, como, também, dos processos pedogenéticos e das interações geoquímicas específicas a cada elemento.

4.3.1 NITOSSOLO HÁPTICO Distrófico Típico – Perfil 1

Bário, cobalto e vanádio

Os teores mais elevados de bário, cobalto e vanádio, ao longo de um perfil, foram observados no Nitossolo Háptico (P1), contudo, apesar das altas concentrações de bário e cobalto observou-se, mediante avaliação do metal litogênico, depleção nos dois primeiros horizontes (Figura 9), salientando enriquecimento de Co no horizonte Bt1, indicando uma possível translocação do elemento no perfil.

Os teores de vanádio decresceram em profundidade, contudo, assim como Ba e Co, houve estimativa de depleção nos horizontes em $52,14 \text{ mg kg}^{-1}$ no horizonte Ap e $25,10 \text{ mg kg}^{-1}$ no horizonte BA indicando que a estimativa de V no Nitossolo é superior ao valor encontrado. Ao avaliar a associação destes metais aos minerais de cada horizonte, com diferentes acessibilidades à digestão 3051A. Ao comparar o teor de V na superfície, obtido com a digestão 3051A e teores totais (3052, dados obtidos em ensaios prévios e não

apresentados na dissertação), observou-se que a digestão pseudototal acessou 70% do V presente no horizonte Ap, ao passo que no horizonte Bt3 (mais profundo), o teor pseudototal recuperou apenas 56,44%, comportamento similar ao dos demais horizontes (BA, Bt1 e Bt2), ratificando a depleção calculada.

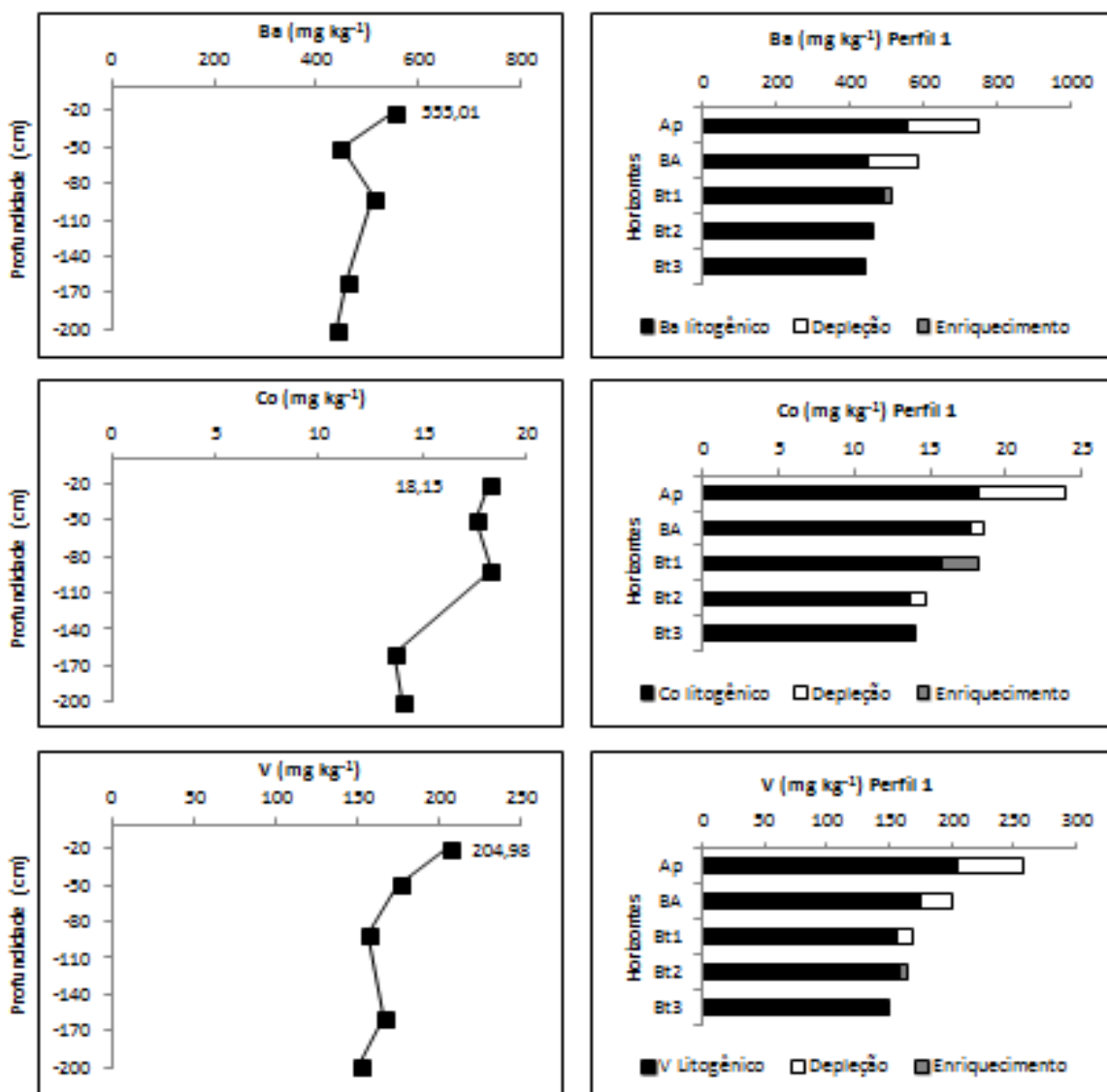


Figura 9. Padrões de distribuição vertical de bário, cobalto e vanádio no Nitossolo Háplico (P1) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Ba, Co e V à direita.

Cobre, cromo e níquel

A distribuição de Cu, Cr e Ni não variou ao longo do perfil, porém, foi verificada depleção nos horizontes Ap e BA, destacando o horizonte Ap, quando os teores determinados foram comparados ao calculado (Figura 10).

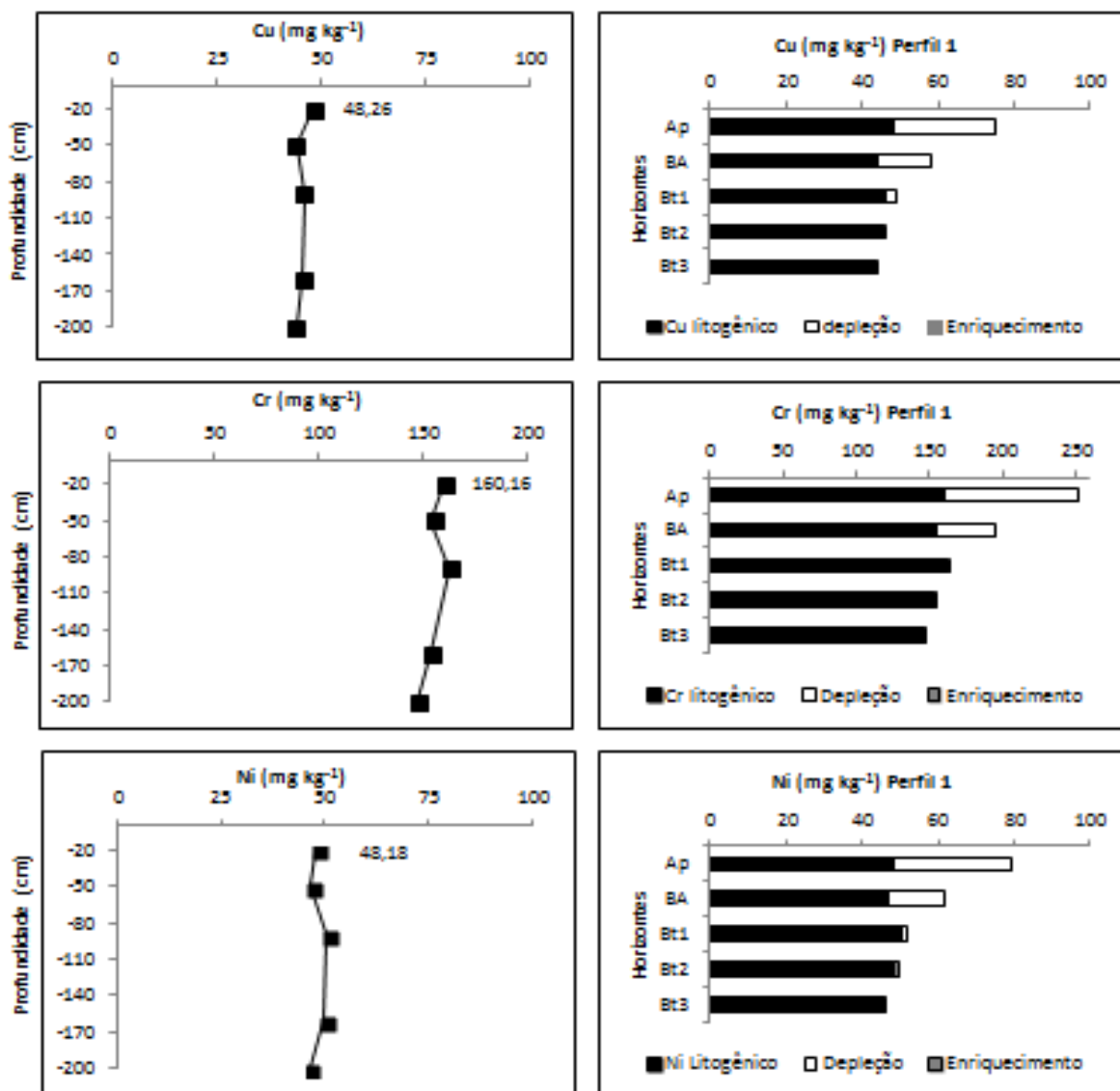


Figura 10. Padrões de distribuição vertical de cobre, cromo e níquel no Nitossolo Háplico (P1) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Cu, Cr, Ni à direita.

Ao comparar os teores de Cr e Ni com teores dos horizontes superficiais de Cambissolos Háplicos, de mesma litologia, verifica-se, nestes últimos, teores cerca de duas vezes superiores ($120,78 \text{ mg kg}^{-1}$ e $94,38 \text{ mg kg}^{-1}$ de Ni)

ao observado no presente estudo (Fabrício Neta, 2012) , devido a maior influencia da rocha nos teores de metais nos solos menos desenvolvidos.

Chumbo e zinco

Diferentemente dos demais metais estudados, os teores pseudototais, bem como o padrão de distribuição vertical para Pb e Zn foram distintos. Verificou-se diminuição da concentração de Pb com a profundidade (Figura 11), excetuando o horizonte Bt1, com leve aumento (34,08 mg kg⁻¹) em relação ao horizonte subjacente (32,65 mg kg⁻¹).

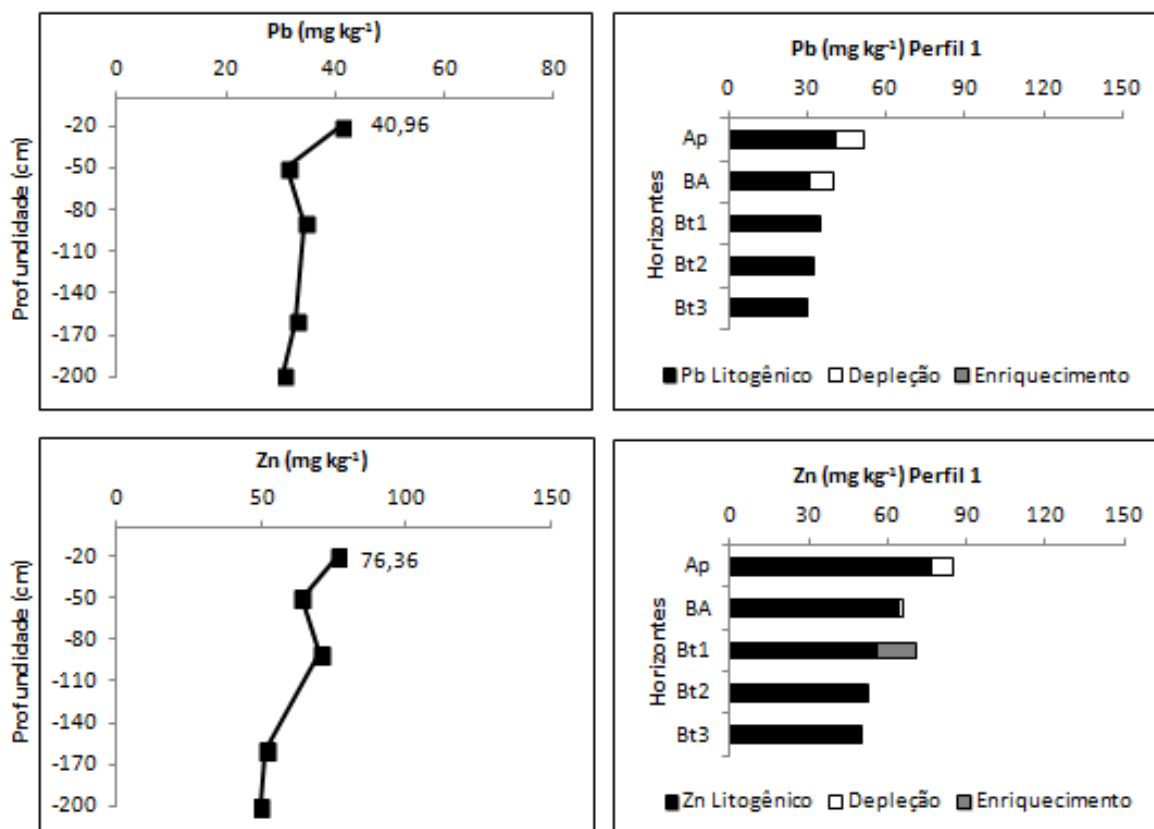


Figura 11. Padrões de distribuição vertical de chumbo e zinco no Nitossolo Háplico (P1) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Pb e Zn à direita.

Em superfície, além da presença de Pb litogênico, pode ter ocorrido aporte do metal mediante o uso de fertilizantes no canavial, principalmente, fosfatados, o que pode explicar teor superior ao Nitossolo Háplico (P2) em ambiente não cultivado, além disso, a associação do Pb com a matéria orgânica pode explicar a presença de teor mais elevado em superfície,

corroborado pela alta correlação entre o elemento e C.O ($r = 0,858$ $p < 0,01$). Desta forma, ao observar os horizontes Ap e BA em depleção (Figura 11), é inadequado considerar perdas por lixiviação, podendo-se associar à não acessibilidade da digestão 3051A à compostos de maior energia de ligação, mais resistentes ao intemperismo.

O zinco apresenta comportamento distinto do Pb, uma vez que minerais que apresentam o metal são mais facilmente intemperizados, contudo, Zn^{+2} pode substituir isomorficamente o Mg^{+2} na estrutura de silicatos, este presente em maiores quantidades em rochas ferromagnesianas, variando de 80 a 120 $mg\ kg^{-1}$ (Kabata Pendias & Pendias, 2001).

Observando-se o comportamento do Zn litogênico (Figura 11) com a profundidade, a depleção dos horizontes Ap e BA pode ser explicada pela absorção do micronutriente pelas plantas de cana-de-açúcar presentes no local ou pela lixiviação do metal, considerando o ambiente tropical e o estágio avançado de intemperismo do perfil, evidenciado pela prevalência de cargas positivas em subsuperfície.

A digestão 3051A acessou, em média, 76% do Zn em comparação à digestão total (3052, dados não apresentados), destacando maior acessibilidade nos horizontes BA e Bt1 (81% e 84%, respectivamente) e menores recuperações nos horizontes Bt2 (65%) e Bt3 (69%).

4.3.2 NITOSSOLO HÁPLICO Alitiférrico típico – Perfil 2

Este perfil é caracterizado por uma descontinuidade litológica verificada entre os horizontes B/C e 2Cr (Costa, 2012). Este fator influenciou sobremaneira a distribuição dos metais pesados em estudo ao longo da profundidade, ocorrendo algumas limitações quanto às inferências realizadas na associação do material de origem e geoquímica dos metais.

Bário, cobalto e vanádio

Apesar de tratar-se de um perfil com influência de basalto, os teores dos três metais em toda a profundidade estudada foram inferiores àqueles

encontrados no perfil 1, desenvolvido predominantemente de basalto. Este fato deve-se a influência de material sedimentar, da Formação Cabo, na composição do perfil 2, material que apresenta menores teores destes metais em sua constituição, promovendo um efeito de diluição (Figura 12).

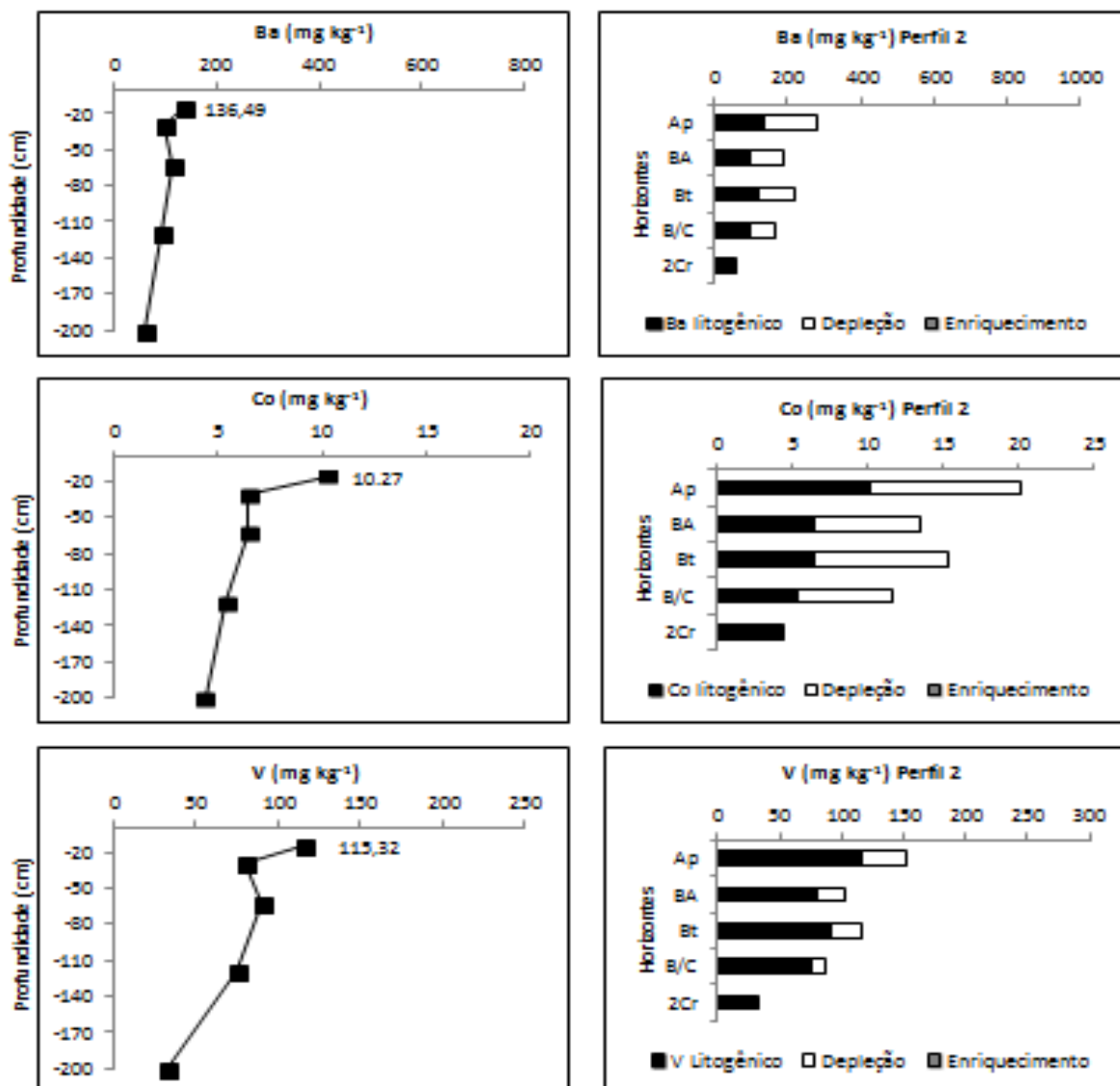


Figura 12. Padrões de distribuição vertical de bário, cobalto e vanádio no Nitossolo Háplico (P2) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Ba, Co e V à direita.

Além disso, ao observar a distribuição de Ba, Co e V litogênico em cada horizonte (Figura 12), verificou-se que os horizontes sobrejacentes ao 2Cr apresentaram depleção. Em solos autóctones, esta relação poderia indicar algum processo pedogenético específico ou associação do metal a minerais do

solo, contudo, por tratar-se de uma descontinuidade litológica, esta depleção reflete que a relação entre o elemento conservativo (Ti) e o metal nos dois materiais (basalto e conglomerado) não é mantida. Ao desconsiderar o horizonte 2Cr e recalcular o bário litogênico partindo do horizonte B/C, observou-se redução dos teores depleciados estimados de 80,11% para o horizonte Ap, 87,95% para o horizonte BA e de 91,59% para o horizonte Bt.

Cobre, cromo e níquel

O fato dos teores de Cu, Cr e Ni serem mais elevados que o perfil 1, também Nitossolo Háplico e desenvolvido de basalto pode ser justificado pela localização do perfil 2, no terço inferior da encosta, que permite o recebimento de materiais oriundos dos horizontes superficiais de outros solos, também desenvolvidos de basalto, localizados em cotas superiores.

Apesar dos altos teores na superfície (Figura 13), observou-se decréscimo nas concentrações ao longo do perfil, com teor no horizonte 2Cr quase seis vezes menor para cromo, três vezes menor para cobre e quatro vezes menor para níquel que o horizonte superficial, refletindo a descontinuidade litológica presente neste solo, uma vez que os horizontes Ap, BA, Bt, B/C são constituídos de material basáltico e o horizonte 2Cr reflete, com baixos teores de Cr, Ni e Cu, à sua constituição a partir de rochas sedimentares da Formação Cabo, em processo não avançado de intemperismo, apresentando textura mais grosseira e teores elevados de quartzo (Costa, 2012).

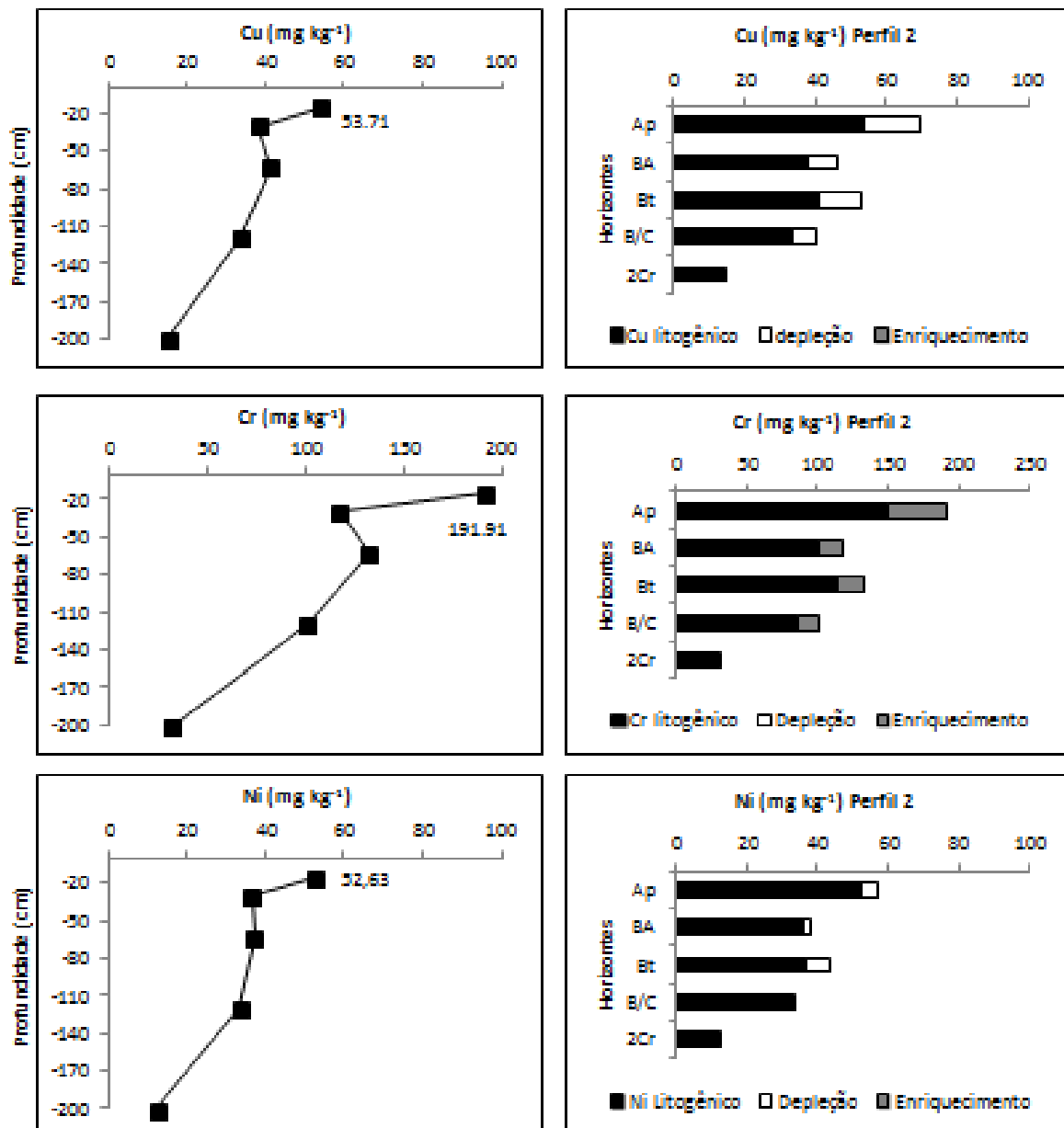


Figura 13. Padrões de distribuição vertical de cobre, cromo e níquel no Nitossolo Háplico (P2) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Cu, Cr e Ni à direita.

Chumbo e Zinco

Por tratar-se de um solo desenvolvido a partir de conglomerado da Formação Cabo com influência de basalto, verificou-se teores de Pb e Zn inferiores àqueles do perfil 1, também um Nitossolo desenvolvido de basalto.

Ao observar a figura 14, é possível notar que os horizontes subjacentes ao 2Cr estão depleciados, evidenciando que os teores

encontrados pela digestão 3051A são cinco vezes menor para Pb e duas vezes menor para Zn que os valores estimados, caso a relação de Ti e os metais fosse mantida.

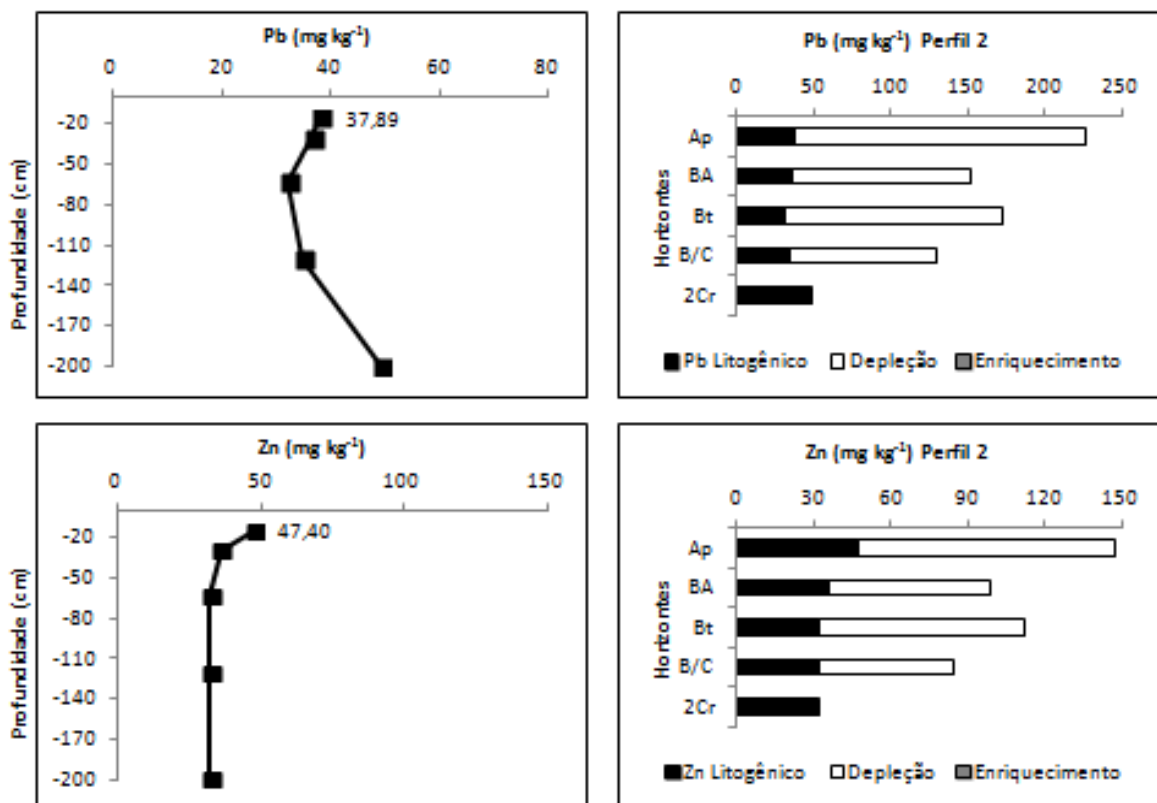


Figura 14. Padrões de distribuição vertical de chumbo e zinco no Nitossolo Háplico (P2) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Pb e Zn à direita.

Porém, esta relação, como citado acima, muda por causa da descontinuidade observada, e as estimativas foram superestimadas, levando em consideração, principalmente, para séries de rochas mais ácidas e sedimentos (material do horizonte 2Cr), os teores de Pb são maiores em detrimento à materiais de origem básicos.

4.3.3 GLEISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico típico – Perfil 3

Bário, cobalto e vanádio

Por encontrar-se em ambiente de várzea, aludindo à manutenção de metais pela drenagem deficiente, o Gleissolo Háplico pode manter o Ba

associado à argila, predominante no perfil e presente em, no mínimo, 703 g kg^{-1} no horizonte Ap e máximo 928 mg kg^{-1} no horizonte Cg4 (Figura 15).

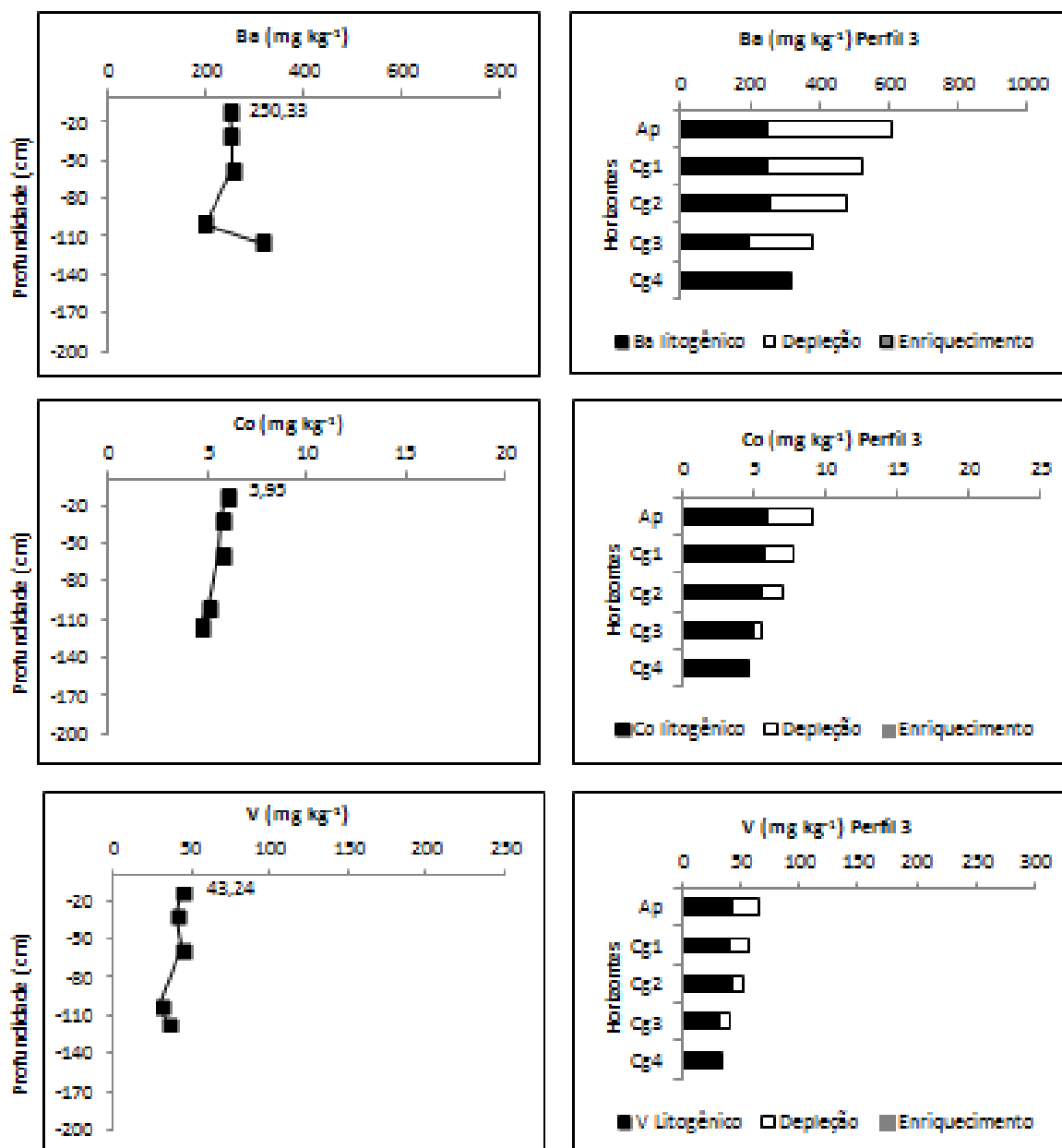


Figura 15. Padrões de distribuição vertical de bário, cobalto e vanádio no Gleissolo Háplico (P3) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Ba, Co e V à direita.

Os teores de Co ($5,35 \text{ mg kg}^{-1}$) e V ($43,24 \text{ mg kg}^{-1}$) no Gleissolo Háplico foram inferiores aos solos constituídos por rochas mais básicas, indicando, possivelmente, que o material de origem constituído por sedimentos aluviais, além da influência de rochas máficas, sofre influência de rochas

ácidas como o granito e o migmatito, presentes da Bacia do Rio Ipojuca (CONDEPE, 2005), que contribuem pouco para a presença de elevados teores de Co e V.

Cobre, cromo e níquel

A distribuição vertical de Cr e Ni no Gleissolo Háplico (Figura 16) não sofreu grande variação em profundidade.

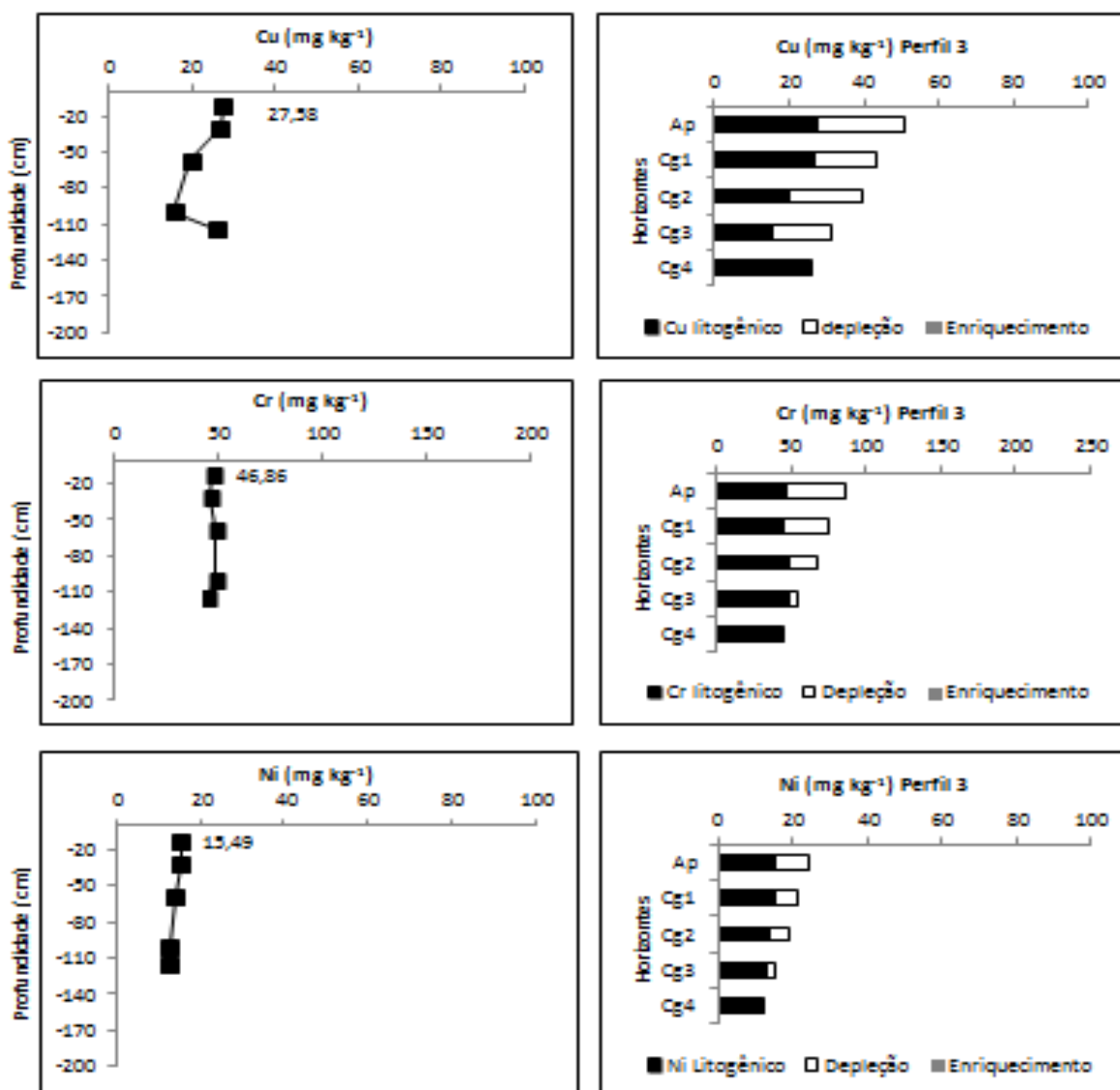


Figura 16. Padrões de distribuição vertical de cobre, cromo e níquel no Gleissolo Háplico (P3) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Cu, Cr e Ni à direita.

Em contrapartida, observou-se diminuição de 28,1% de Cu no horizonte Cg2 e de 42,89% no Cg3 em relação ao horizonte Ap.

Vale salientar que, na fração argila, este perfil apresenta caulinita, ilita, minerais esmectíticos, e goethita (Lemos, 2013) podendo o Cr substituir isomorficamente o Fe^{3+} na estrutura de alguns minerais quando no estado de oxidação trivalente Cr^{3+} (Kabata Pendias & Pendias, 2001).

Chumbo e zinco

O padrão de distribuição vertical de Pb e Zn foram distintos, apresentando variação, principalmente, no horizonte Cg3, com redução no teor de Pb de 13% em relação ao teor encontrado na superfície e aumento de 46,83% de Zn quando comparado ao horizonte Ap (Figura 17).

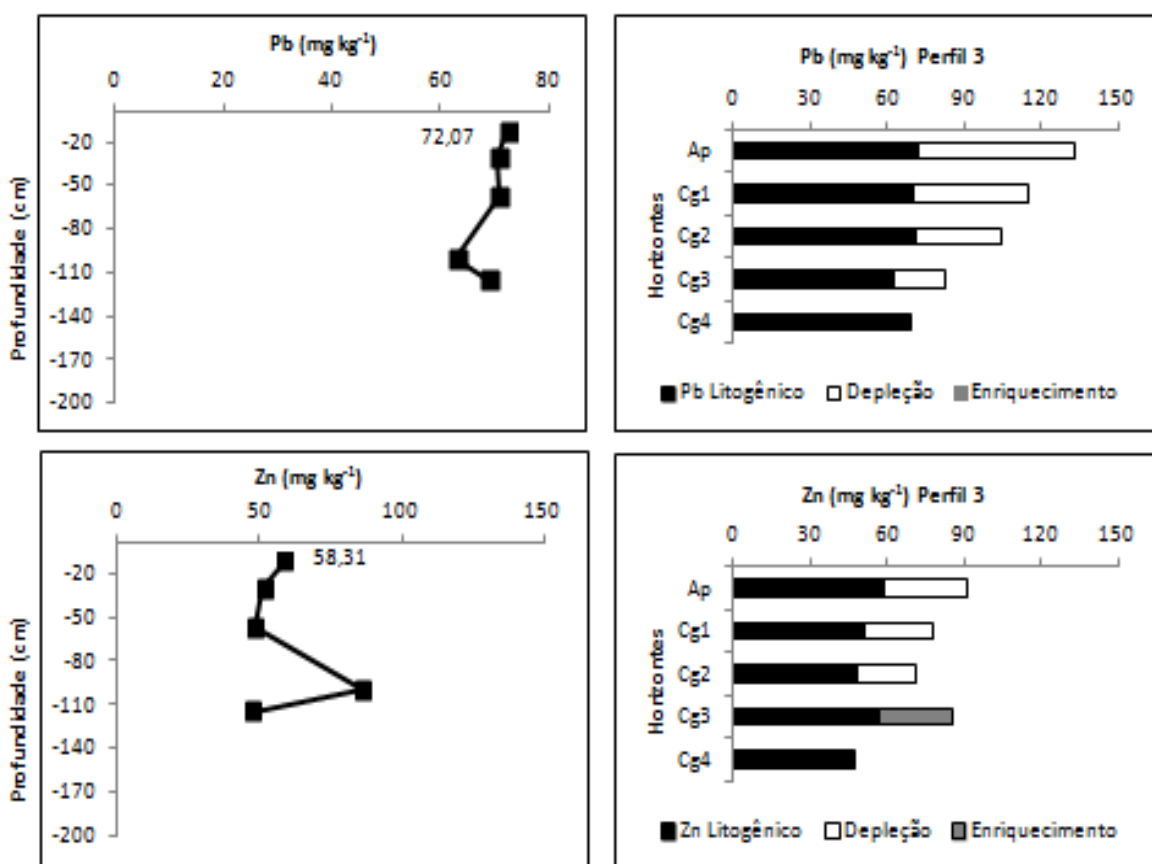


Figura 17. Padrões de distribuição vertical de chumbo e zinco no Gleissolo Háplico (P3) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Pb e Zn à direita.

É importante ressaltar que este Gleissolo também possui influência do Complexo Migmatítico-Granitóide que compõe a Bacia do Rio Ipojuca, composto por granitos e migmatitos (CONDEPE, 2005), rochas de caráter ácido que podem contribuir para os teores de Pb, como os encontrados por Nael et al. (2009) em solos derivados de xisto (rocha metamórfica com composição mineralógica variável) que apresentaram concentrações de Pb superiores aos solos desenvolvidos de rochas mais máficas. Kabata Pendias & Pendias (2001) afirmam que rochas ácidas, podendo ser ígneas ou metamórficas, e sedimentos argilosos são materiais que apresentam altos teores de Pb, variando entre 15 e 40 mg kg⁻¹.

4.3.4 CAMBISSOLO HÁPLICO - Perfil 4

Bário, cobalto e vanádio

Observou-se no Cambissolo Háplico (P4), constituído litologicamente por traquiandesito da Formação Ipojuca, depleção de bário nos horizontes subjacentes ao C/Cr, ao passo que Co e V, houve presença de horizontes enriquecidos (Figura 18).

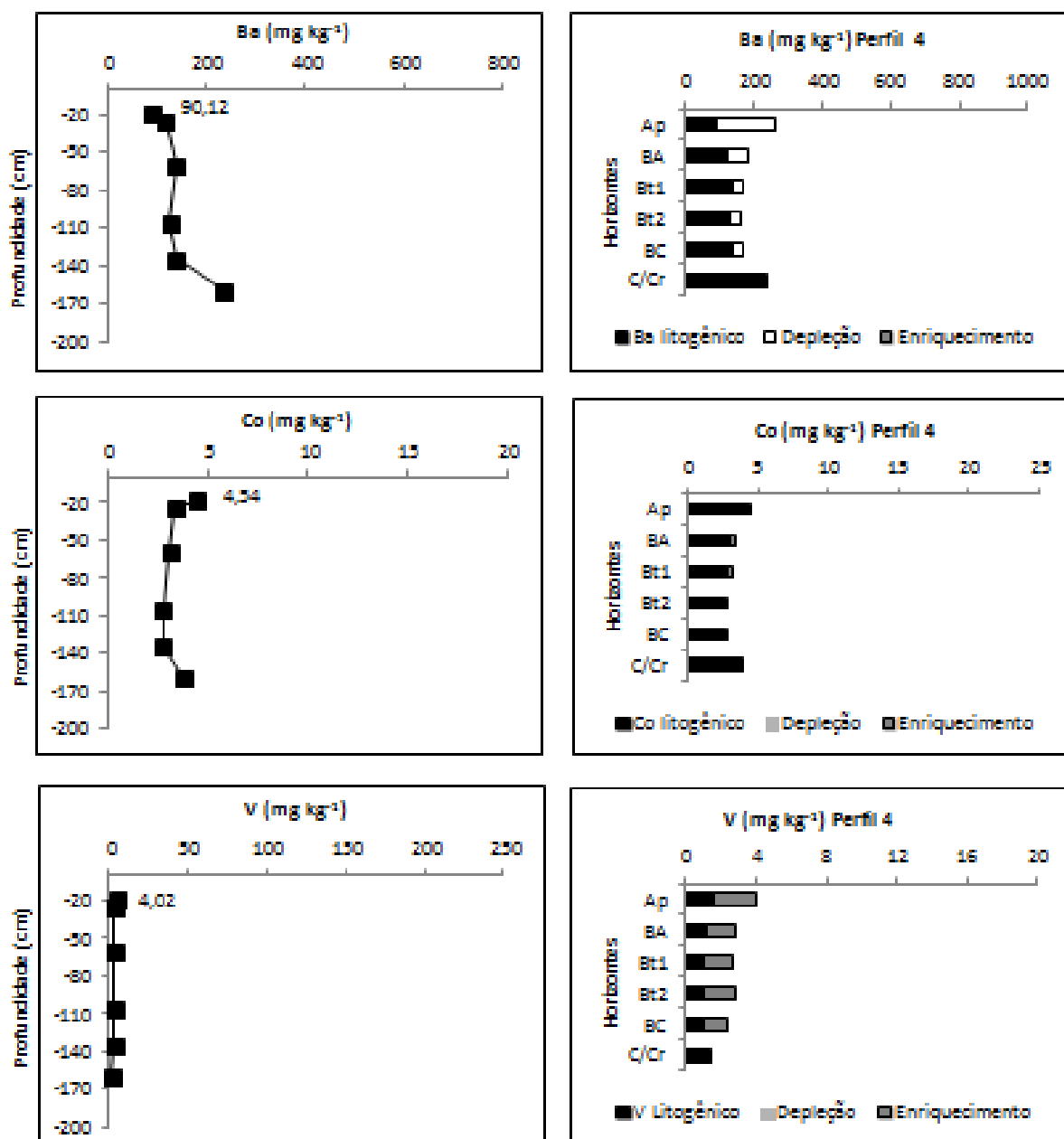


Figura 18. Padrões de distribuição vertical de bário, cobalto e vanádio no Cambissolo Háplico (P4) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Ba, Co e V à direita.

Cobre, cromo e níquel

Os teores de cobre, cromo e níquel, observados neste perfil, foram muito baixos (Figura 19). À exceção do Cu, cujos maiores teores foram observados nos dois horizontes mais superficiais, provavelmente associado à matéria orgânica ($r = 0,764$ $p < 0,01$), os teores foram uniformes ao longo do perfil. Possivelmente estes metais, em baixo teor no material de origem, encontram-

se associados à frações mineralógicas mais estáveis, pouco transformadas pelos processos pedogenéticos.

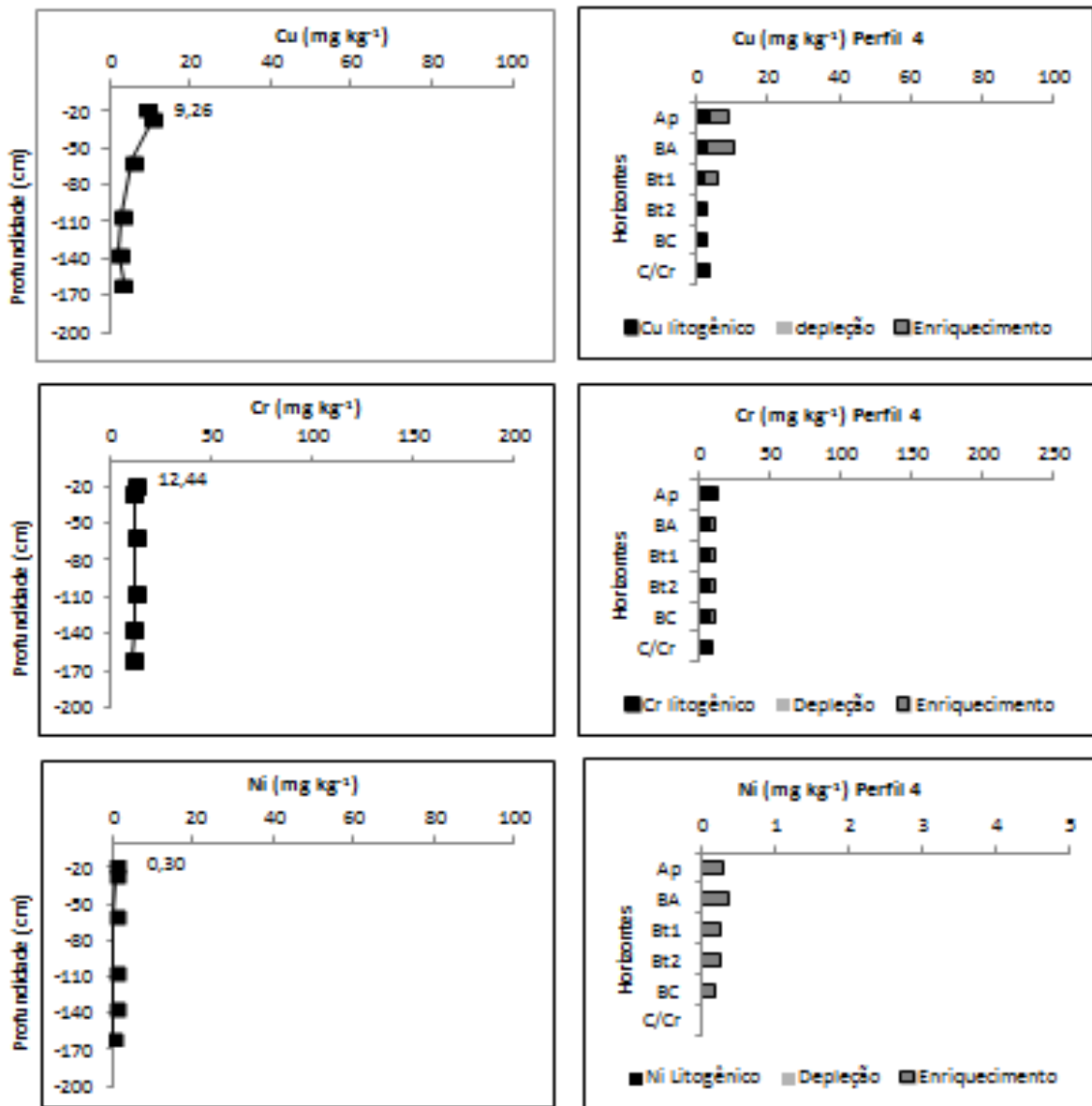


Figura 19. Padrões de distribuição vertical de cobre, cromo e níquel no Cambissolo Hápico (P4) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Cu, Cr e Ni à direita.

Chumbo e zinco

Ao observar a relação entre o elemento conservativo adotado (Ti) e os dois metais, verificou-se comportamentos distintos (Figura 20). Para chumbo, houve enriquecimento em todos os horizontes sobrejacentes ao C/Cr, podendo indicar que o Pb está associado à frações mais acessadas pela digestão 3051A em horizontes mais próximos à superfície, mais intemperizados, ao passo que no horizonte C/Cr, o acesso ao Pb foi menor devido ao intemperismo pouco avançado e presença de minerais silicatados, onde o metal apresenta ligações de maior energia.

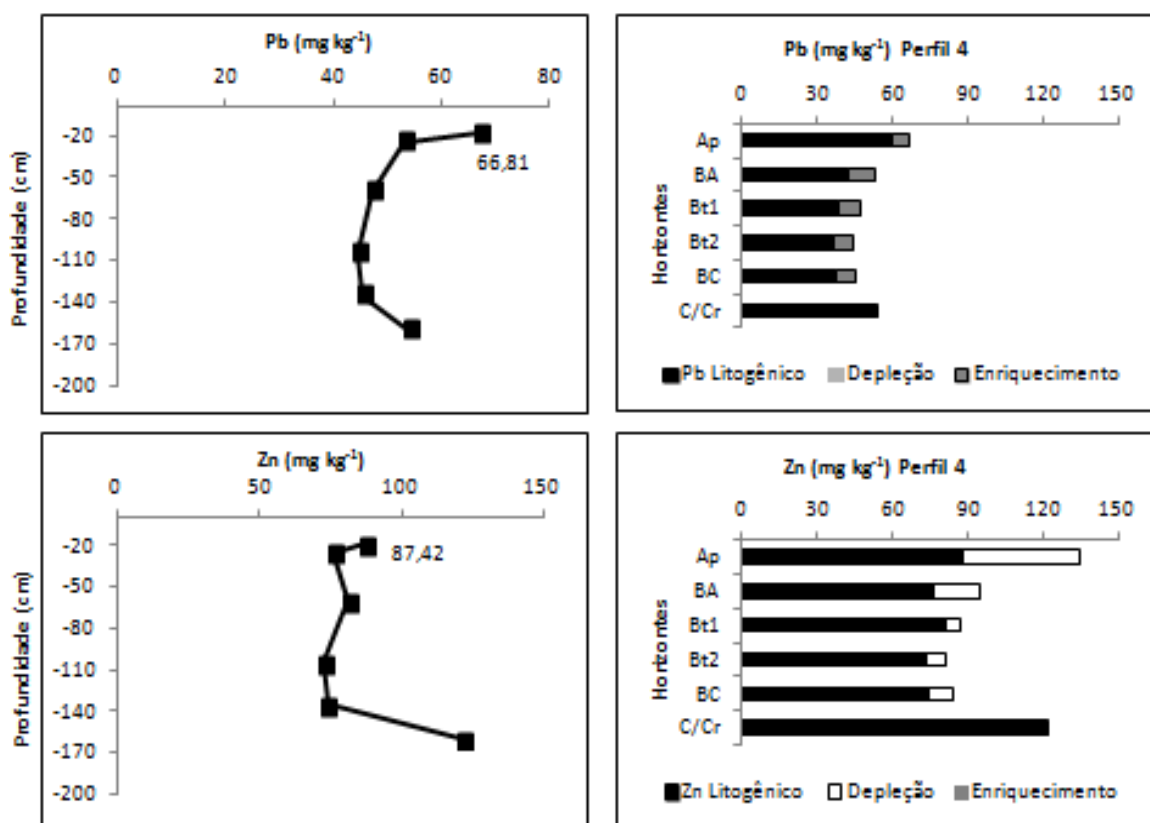


Figura 20. Padrões de distribuição vertical de chumbo e zinco no Cambissolo Háplico (P4) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Pb e Zn à direita.

As estimativas para zinco litogênico no Cambissolo Háplico, diferentemente do Pb, foram superiores aos teores obtidos da digestão 3051A, ocorrendo horizontes depleciados (Figura 20), principalmente, o horizonte Ap, indicando que o zinco pode estar associado à estruturas não acessadas pela digestão 3051A, visto que o teor de Zn obtido a partir de uma digestão total

(3052), $137,92 \text{ mg kg}^{-1}$, foi muito próximo da estimativa de Zn litogênico obtida (133 mg kg^{-1}) no horizonte Ap.

4.3.5 ARGISSOLO AMARELO Alítico abrupto endoáquico – Perfil 5

Este perfil, desenvolvido de conglomerado da Formação Cabo, apresenta uma característica que influenciou diretamente na dinâmica de todos os metais estudados: a presença do horizonte Bt (profundidade de 50 a 75 cm) com 431 g kg^{-1} de argila, teor mais elevado que os observados nos demais horizontes. Os padrões de distribuição vertical dos metais em estudo evidenciam a influência da iluviação de argila na dinâmica de metais pesados.

Bário, cobalto e vanádio

O horizonte Bt apresentou teor de bário seis vezes maior que o horizonte superficial A, salientando a predominância da fração areia nos demais horizontes e a alta correlação obtida entre argila e bário ($0,993 \text{ p}<0,01$) (Figura 21).

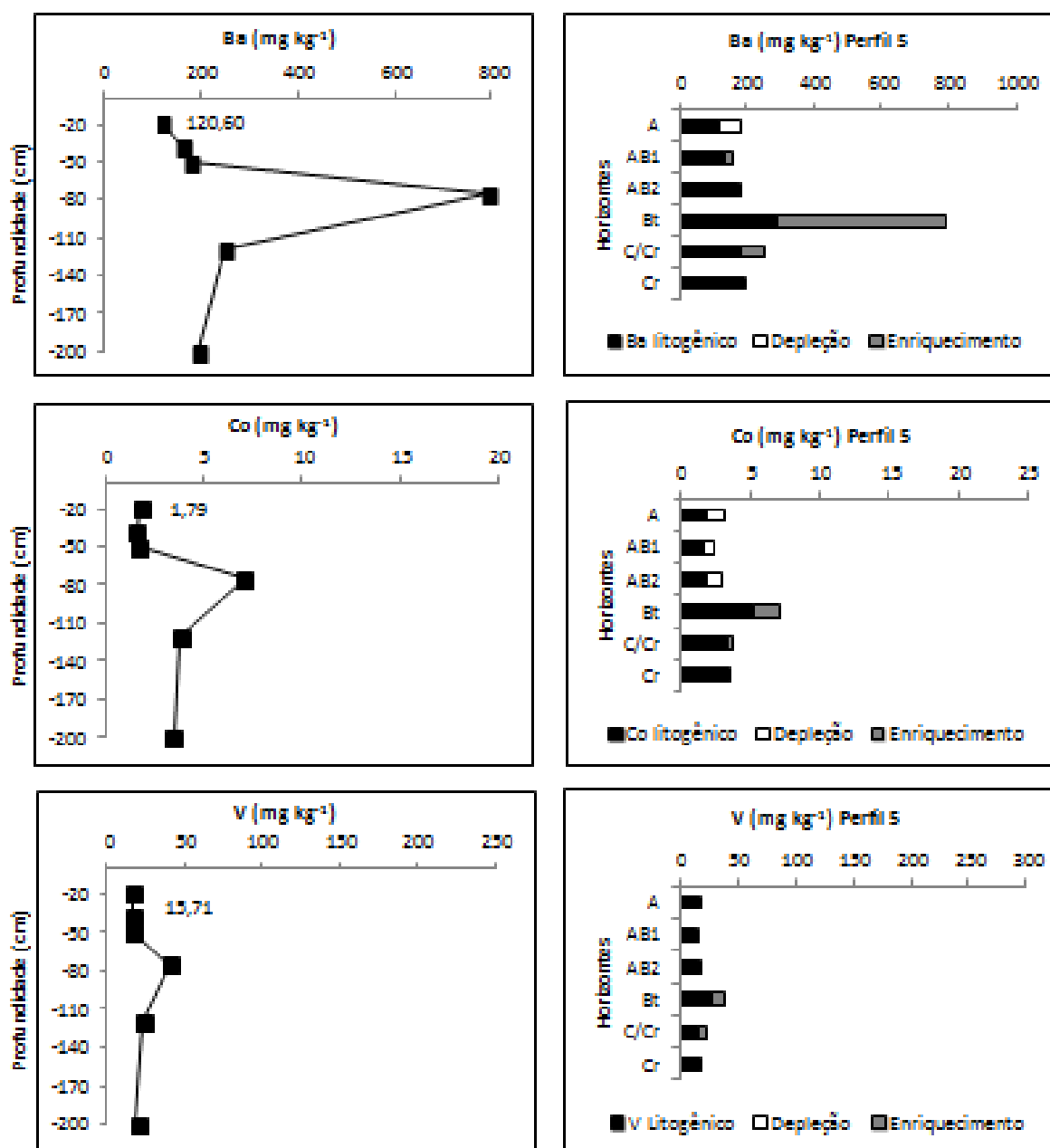


Figura 21. Padrões de distribuição vertical de bário, cobalto e vanádio no Argissolo Amarelo (P5) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Ba, Co e V à direita.

O material de origem deste perfil é constituído litologicamente por conglomerados da Formação Cabo (granitos, gnaisses, migmatitos e micaxistos) (Mabesoone & Alheiros, 1988; Alheiros & Ferreira, 1989; Lima Filho et al., 1996) e, por apresentar regime de drenagem deficiente, ainda foram encontrados minerais esmectíticos na fração argila que, possivelmente, contribuem para o alto teor de Ba encontrado em subsuperfície, visto que o

bário pode apresentar-se como um substituto isomórfico do Ca ou K na constituição do mineral (Vázquez & Anta, 2009; Kabata Pendias, 2007).

Embora, em baixos teores herdados pelo material de origem pobre, Co e V também apresentaram mesmo padrão de distribuição, concentrados no horizonte Bt, evidenciando a afinidade destes metais pela fração argila, ratificada pelas altas correlações obtidas entre a argila e Co (0,882, $p < 0,01$) e argila e V (0,942, $p < 0,01$).

Ao calcular a estimativa de Ba, Co e V advindos do material de origem, verificou-se enriquecimento do horizonte Bt, indicando que a relação do elemento conservativo (Ti) e os metais não foi mantida, corroborando com trabalhos como o de Nael et al. (2009) e Adot et al. (2006), que também encontraram horizontes iluviais com indicação de enriquecimento mostrando que a utilização deste índice deve ser criteriosa para identificar as fontes do enriquecimento que, geralmente, são sempre associadas à origem antrópica.

Cobre, cromo e níquel

A observação de teores mais elevados de Cu, Cr e Ni no horizonte Bt são ratificados pelas correlações encontradas entre argila e Cu (0,785, $p < 0,01$), Cr (0,947, $p < 0,01$) e Ni (0,931, $p < 0,01$) (Figura 22).

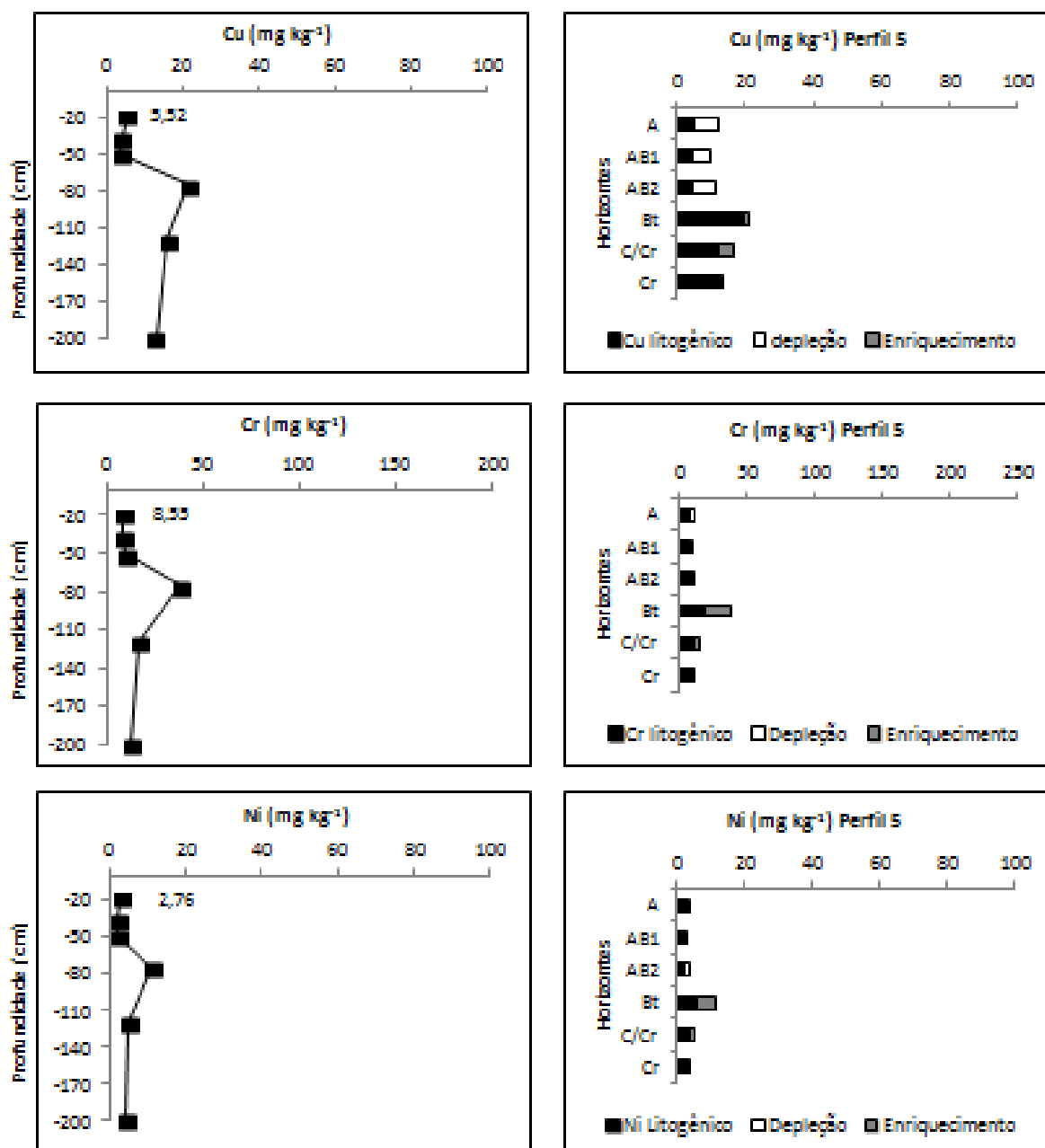


Figura 22. Padrões de distribuição vertical de cobre, cromo e níquel no Argissolo Amarelo (P5) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Cu, Cr e Ni à direita.

Chumbo e zinco

Chumbo e Zinco seguiram a mesma tendência dos metais já discutidos para este perfil: baixos teores (Figura 23), havendo concentração dos elementos na fração argila do horizonte Bt.

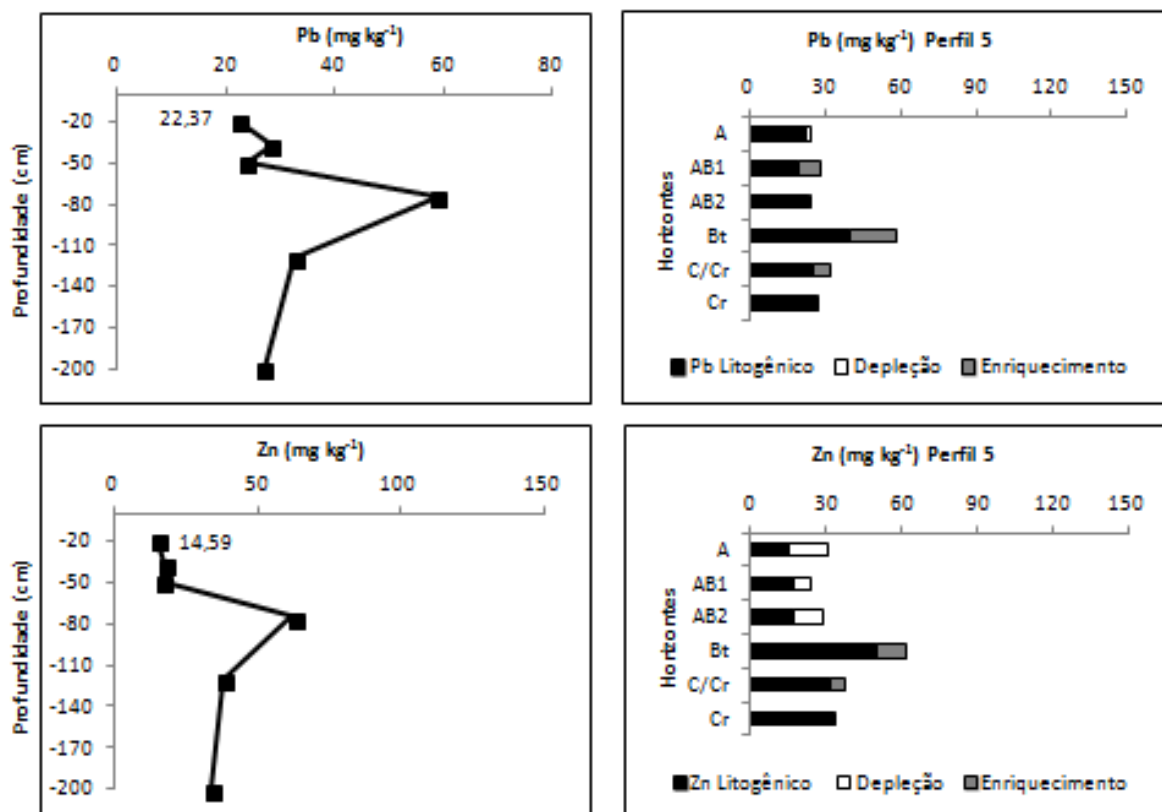


Figura 23. Padrões de distribuição vertical de chumbo e zinco no Argissolo Amarelo (P5) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Pb e Zn à direita.

4.3.6 ARGISSOLO AMARELO Alumínico típico - Perfil 6

Os altos teores de areia presentes neste perfil, com mínimo de 634 g kg¹ no horizonte Bt2 e máximo de 892 g kg⁻¹ no horizonte superficial, além do material de origem oriundo de sedimentos argilo-arenosos da Formação Barreiras são fatores que contribuiriam sobremaneira para os baixos teores de Co, Cr, Cu, Ni, V e Zn avaliados neste perfil.

Bário, cobalto e vanádio

O bário, apesar dos teores baixos em comparação aos solos desenvolvidos de basalto e conglomerado, apresentou mínimo de 78,58 mg kg⁻¹ no horizonte A, observando teor duas vezes maior no horizonte Bt2 (185,16

mg kg⁻¹), indicando a contribuição do material de origem na presença do metal em subsuperfície (Figura 24).

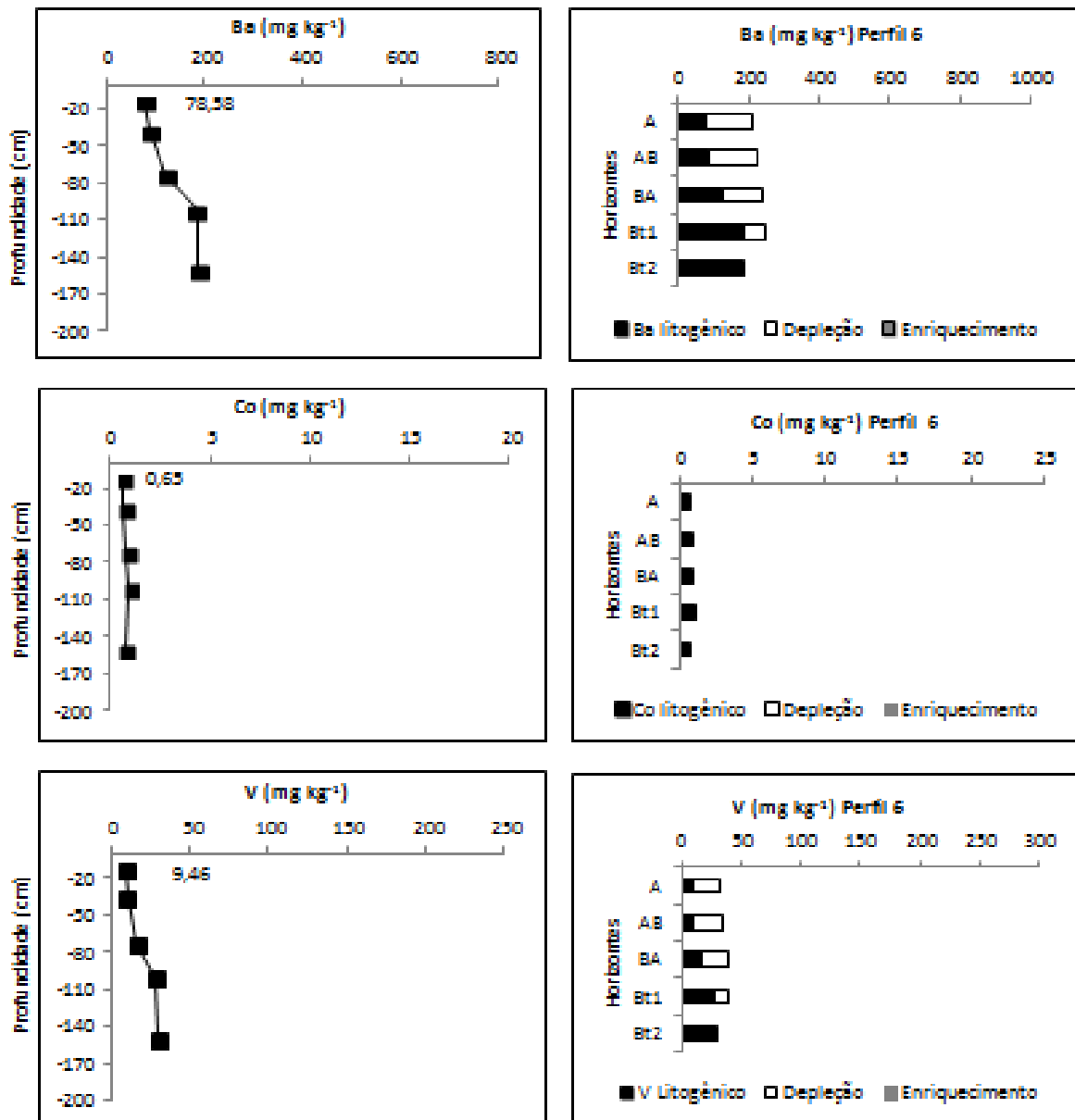


Figura 24. Padrões de distribuição vertical de bário, cobalto e vanádio no Argissolo Amarelo (P6) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Ba, Co e V à direita.

Cobre, cromo e níquel

De maneira geral, os padrões de distribuição dos três metais não sofreram grande variação, principalmente, para Cu, com teor mínimo de 0,00 e máximo de 0,05 mg kg⁻¹ (Figura 25).

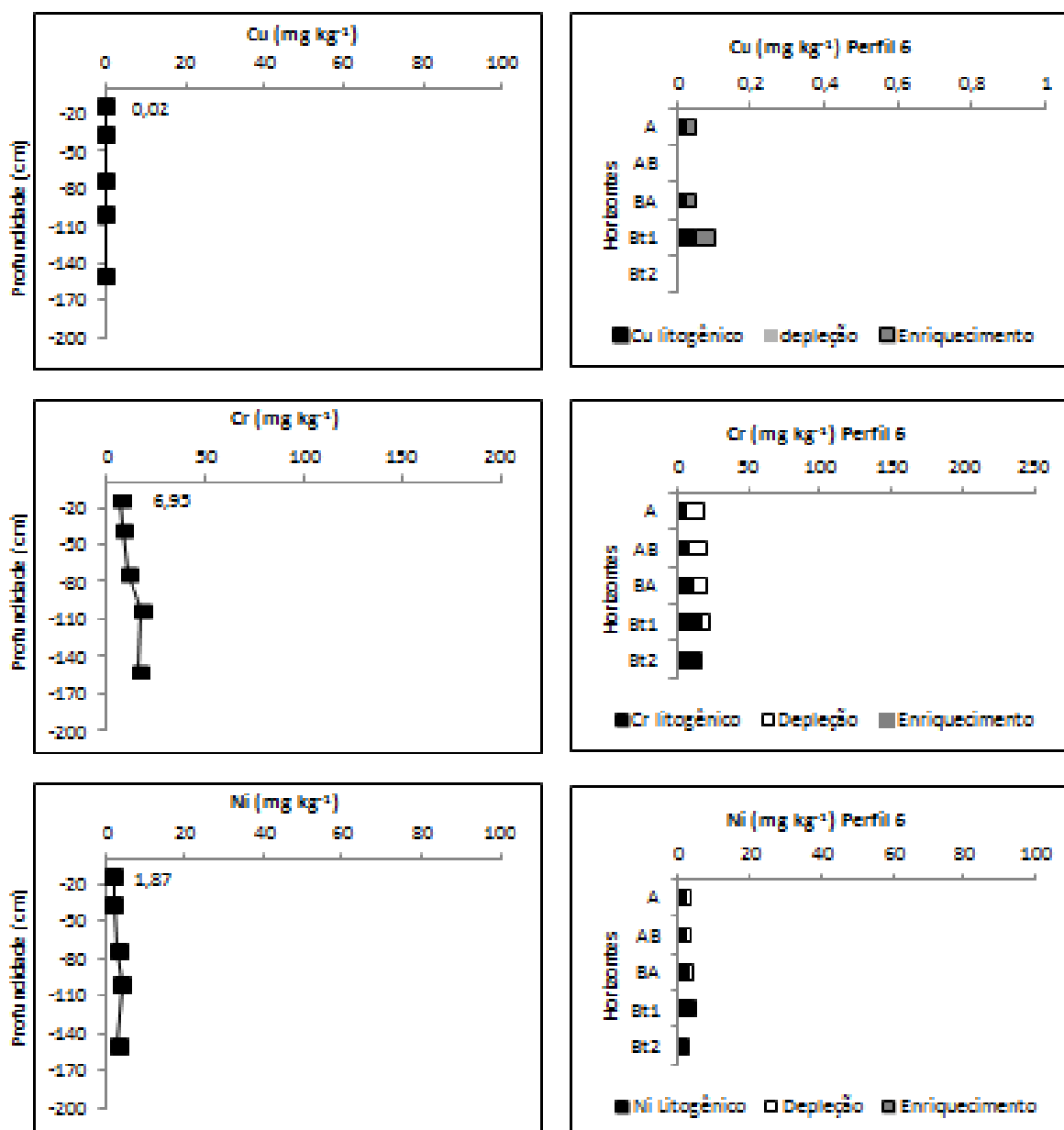


Figura 25. Padrões de distribuição vertical de cobre, cromo e níquel no Argissolo Amarelo (P6) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Cu, Cr e Ni à direita.

Embora os teores de Cr e Ni apresentem-se baixos no perfil, verificou-se leve aumento nos horizontes Bt1 e Bt2, com teores de argila de 282 e 355 g kg⁻¹, respectivamente. A associação destes metais, Cr e Ni, à fração argila, é ratificada pelas correlações obtidas (Cr: 0,936 $p < 0,01$ e Ni: 0,662 $p < 0,05$).

Chumbo e zinco

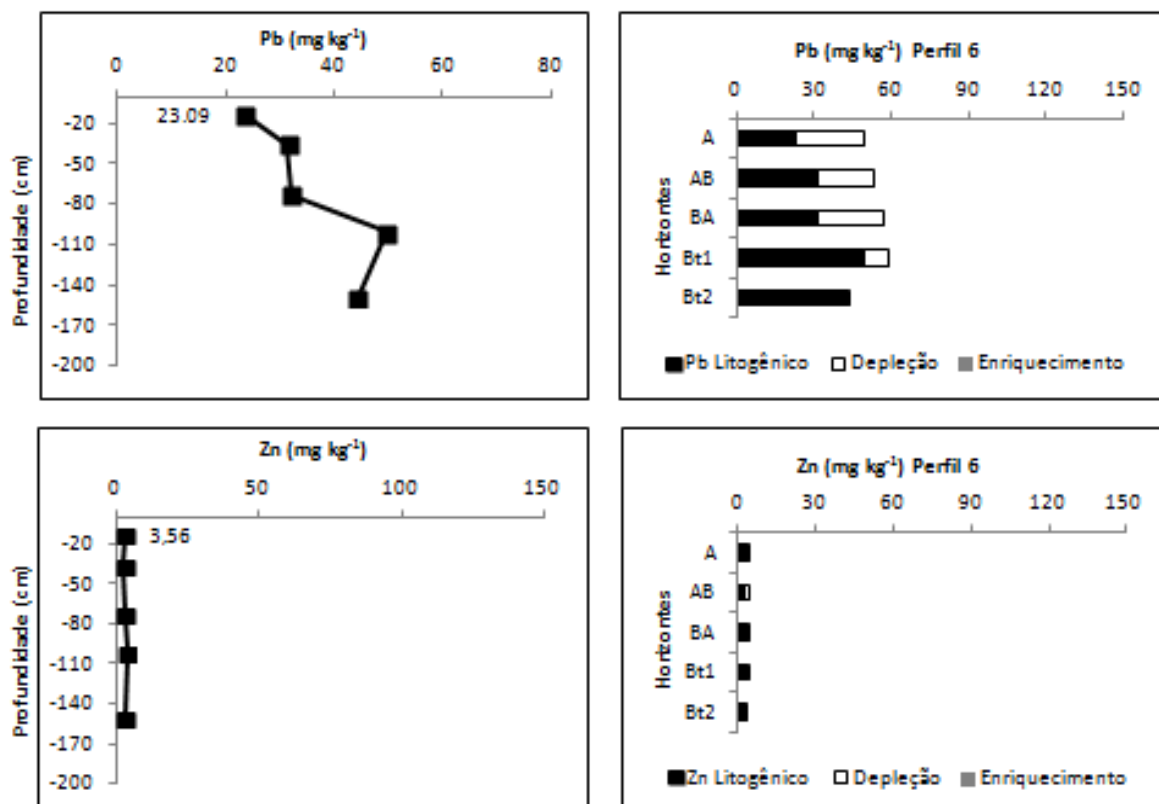


Figura 26. Padrões de distribuição vertical de chumbo e zinco no Argissolo Amarelo (P6) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Pb e Zn à direita.

4.3.7 Argissolos Vermelho Amarelo e Amarelo (Perfis 7 e 8)

Estes solos foram agrupados pelas semelhanças existentes, visto que ambos são desenvolvidos de riolito, rocha vulcânica ácida e coletados em locais sob o mesmo clima, contudo, ao confrontar os teores de metais pesados, observou-se algumas diferenças causadas, possivelmente, pelo sistema radicular da vegetação encontrada sob cada um dos perfis.

Bário, cobalto e vanádio

Dentre os perfis de solo estudados, os perfis 7 e 8 apresentaram os menores teores de Ba, Co e V (Figuras 27 e 28), pelos baixos teores encontrados no riolito.

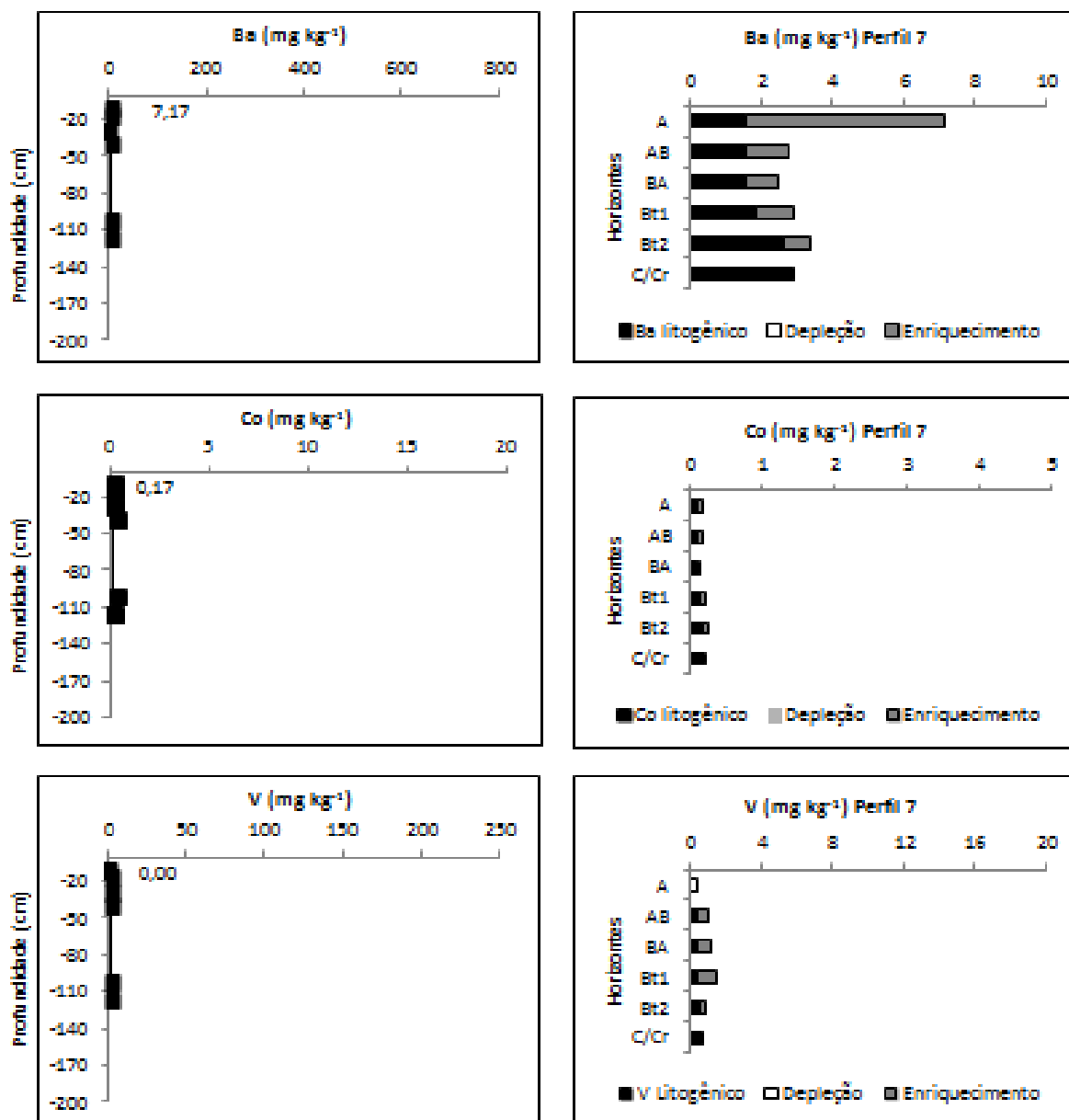


Figura 27. Padrões de distribuição vertical de bário, cobalto e vanádio no Argissolo Vermelho Amarelo (P7) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Ba, Co e V à direita.

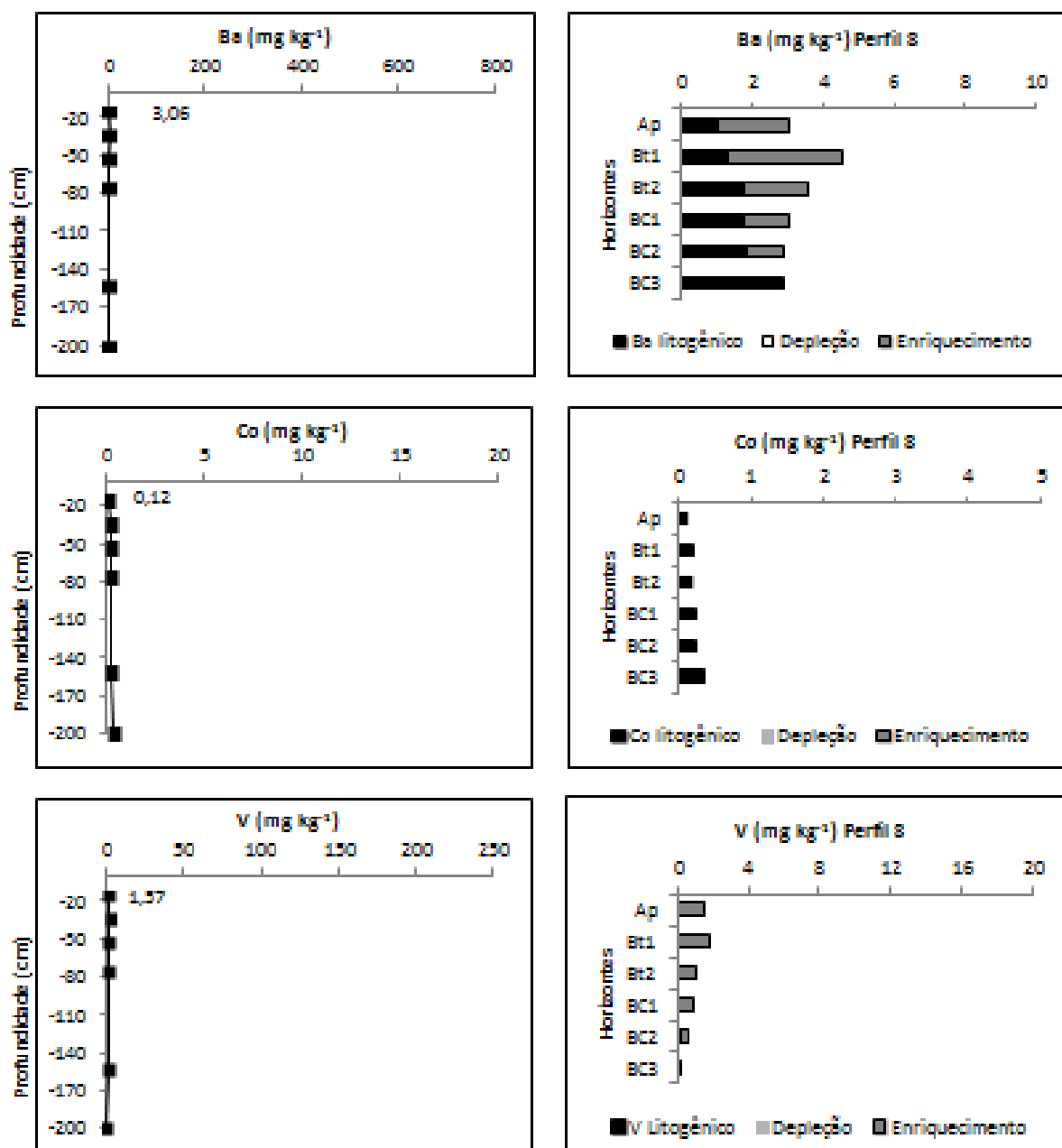


Figura 28. Padrões de distribuição vertical de bário, cobalto e vanádio no Argissolo Amarelo (P8) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Ba, Co e V à direita.

Cobre, cromo e níquel

Para Cu, Cr e Ni, não foram observadas grandes variações quanto à distribuição ao longo dos perfis, indicando a baixa contribuição do riolito encontrado no local na presença destes metais.

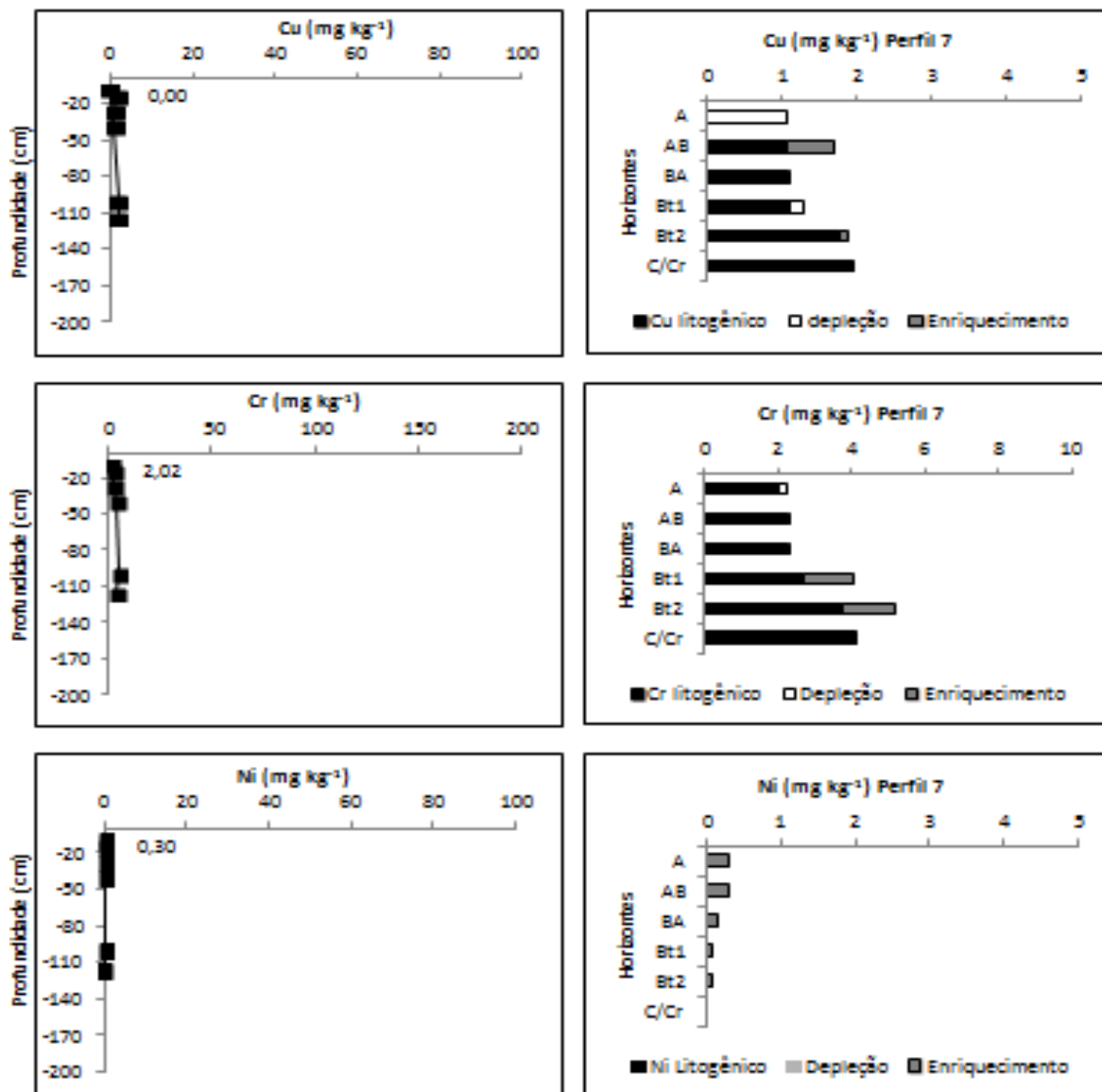


Figura 29. Padrões de distribuição vertical de Cu, Cr e Ni no Argissolo Vermelho Amarelo (P7) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Cu, Cr e Ni à direita.

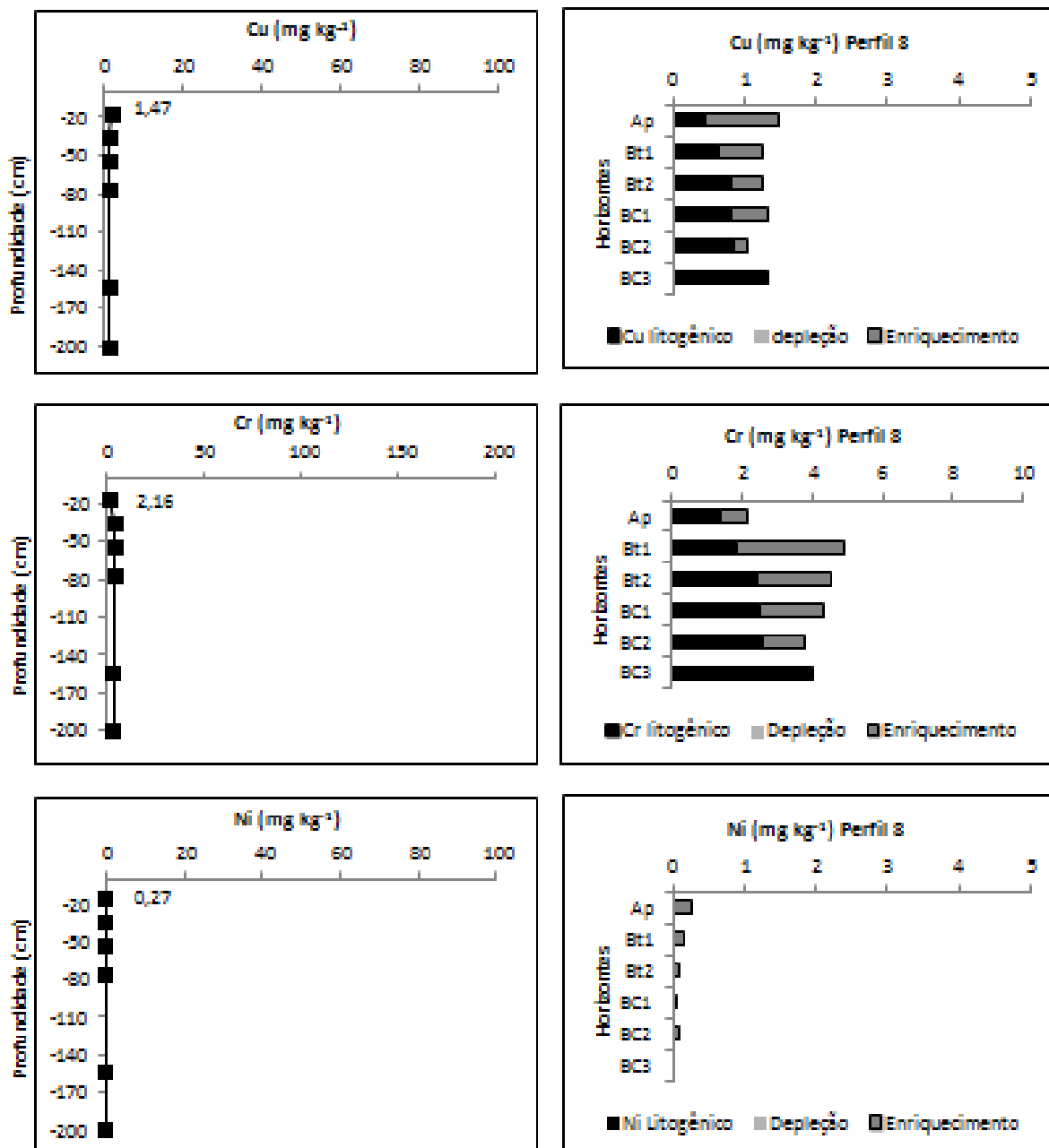


Figura 30. Padrões de distribuição vertical de Cu, Cr e Ni no Argissolo Amarelo (P8) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Cu, Cr e Ni à direita.

Chumbo e zinco

Embora os perfis 7 e 8 que referem-se aos Argissolos Vermelho Amarelo e Amarelo, respectivamente, tenham localização próxima e material de origem comum, o riolito, os teores de Pb, bem como o padrão de distribuição vertical do metal diferiu entre os solos (Figuras 31 e 32) devido, provavelmente, ao ambiente de coleta.

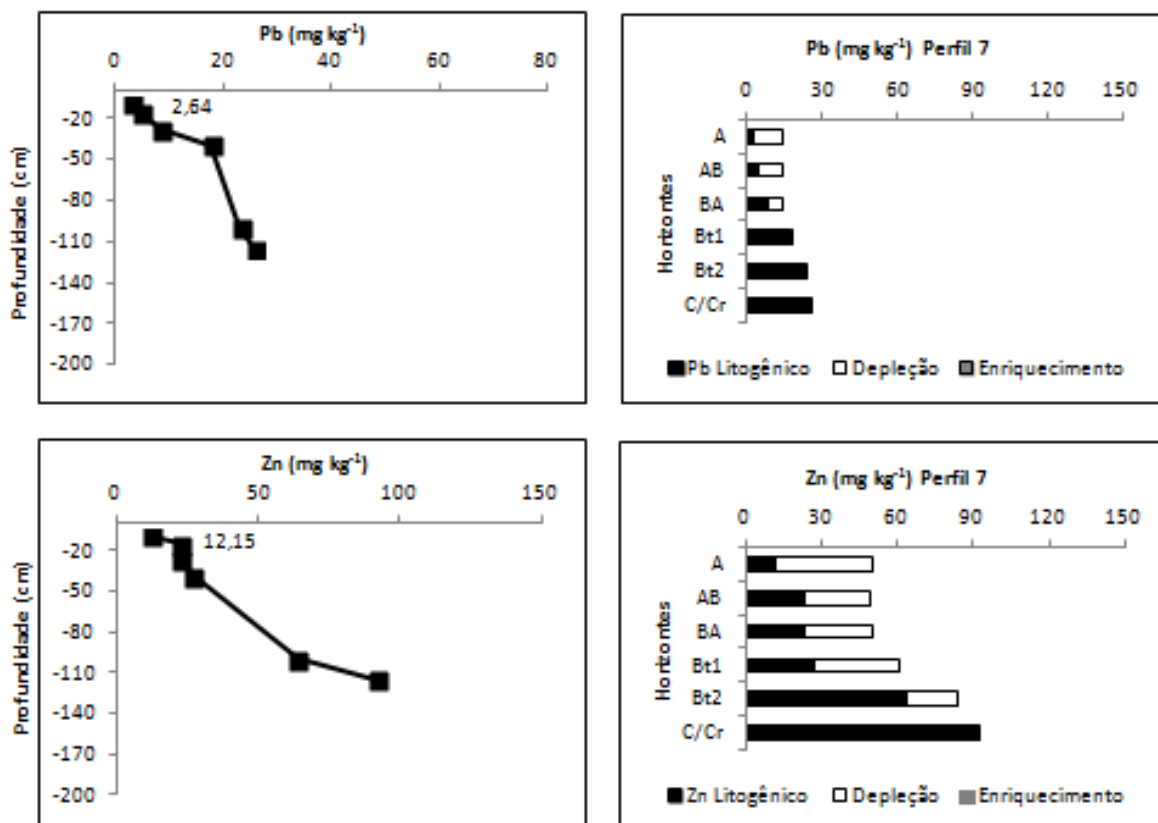


Figura 31. Padrões de distribuição vertical de chumbo e zinco no Argissolo Vermelho Amarelo (P7) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Pb e Zn à direita.

Enquanto o perfil 7 foi coletado em mata preservada, com alto teor de matéria orgânica no horizonte superficial, apresentando $2,64 \text{ mg kg}^{-1}$ de Pb, o perfil 8, sob cultivo de cana-de-açúcar, submetido ao preparo (aração, gradagem) e à aplicação de fertilizantes para o cultivo comercial, possui um teor de Pb em superfície de $34,18 \text{ g kg}^{-1}$, indicando uma provável contaminação da área.

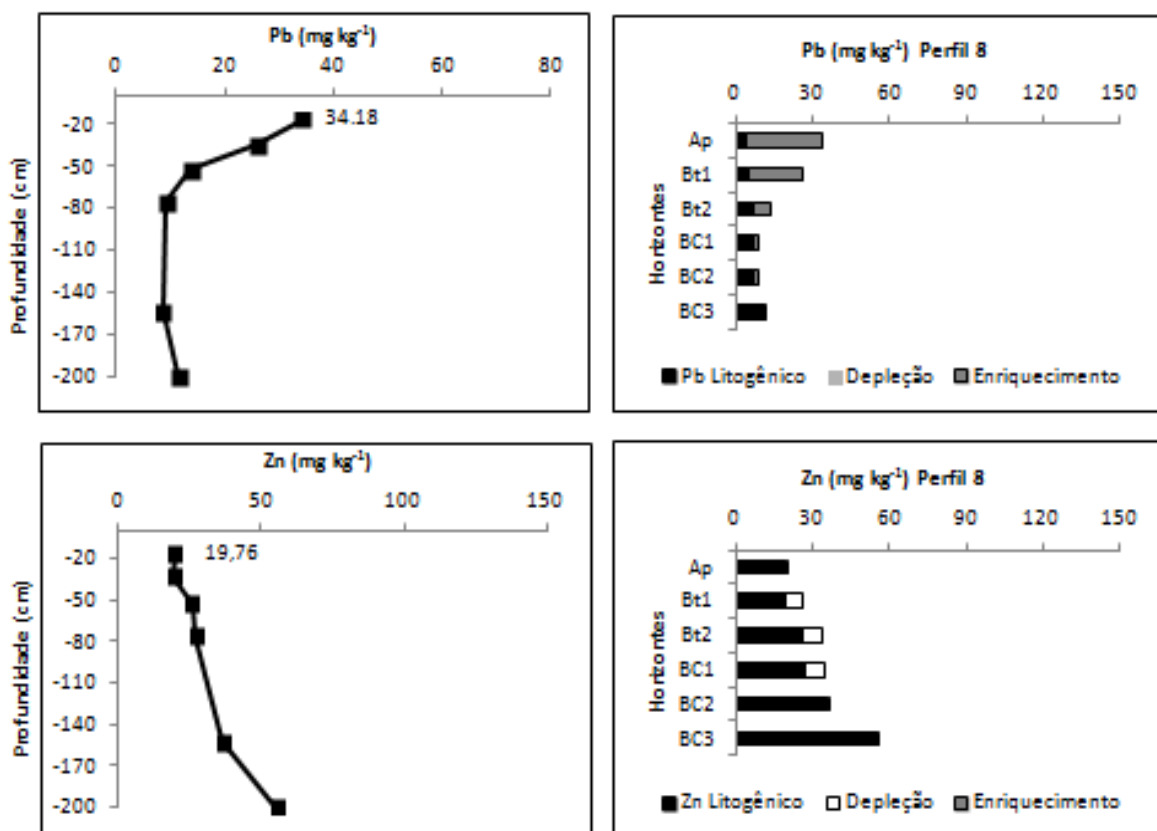


Figura 32. Padrões de distribuição vertical de chumbo e zinco no Argissolo Amarelo (P8) à esquerda. Concentrações total e litogênica calculadas para Pb e Zn à direita.

Os teores de Zn em superfície mais baixos, entre todos os perfis estudados, foram observados nos Argissolos Vermelho Amarelo e Amarelo (perfis 7 e 8). Entretanto, vale salientar que os teores subsuperficiais foram mais elevados que em superfície, principalmente no solo sob mata preservada (Figura 31), que apresentou horizontes sobrejacentes ao C/Cr em depleção, destacando o horizonte A, com $38,22 \text{ mg kg}^{-1}$ de Zn a menos que a estimativa para o horizonte. Já o perfil 8, sob cultivo de cana-de-açúcar, não apresentou depleção no horizonte Ap (Figura 32) devido, possivelmente, ao Zn residual proveniente da aplicação de fertilizantes.

4.4 Fracionamento de metais com teores superiores ao valor de prevenção

Para realização da extração sequencial foram selecionados solos cujo teor, de ao menos um metal, na camada superficial, tenha ultrapassado o Valor

de Prevenção preconizado pelo CONAMA (2009). Deste modo foram selecionados: perfil de Nitossolo Háplico (P1), considerando os teores de Ba, Cr e Ni ; perfil de Nitossolo Háplico (P2), devido aos teores de Cr e Ni e o perfil de Gleissolo Háplico (P3) com base nos teores de Ba e Pb.

Os teores de metais ligados às frações trocável, matéria orgânica, óxido de ferro amorfo, óxido de ferro cristalino e residual nos perfis selecionados estão apresentados nas tabelas 2, 3, 4 e 5.

Bário

O Nitossolo Háplico (P1) e o Gleissolo Háplico (P3) apresentaram teores no horizonte Ap (555,01 mg kg⁻¹ e 250,33 mg kg⁻¹ respectivamente) superiores ao Valor de Prevenção (150 mg kg⁻¹) indicado pelo CONAMA (2009). Neste caso, embora os altos valores indiquem a investigação da fonte e monitoramento da biodisponibilidade, observou-se que, no mínimo, 67% do Ba está ligado à fração residual, constituída pelos silicatos com ligações de maior energia que, no ambiente, são mais resistentes ao intemperismo. Portanto, o potencial de disponibilidade deste metal ao ambiente é reduzido. Além disso, a predominância de Ba na fração residual indica que não houve aporte recente do metal, atribuindo a presença à herança do material de origem.

O bário associado à fração trocável no Gleissolo Háplico (P3) atinge 15,76% no horizonte Ap, observando-se que esta tendência se mantém ao longo do perfil. O percentual de Ba associado às frações menos recalcitrantes (trocável e matéria orgânica) é de 20,18% no horizonte Ap, observando diminuição nos horizontes subjacentes, com 17,74% de Ba nas frações trocável e matéria orgânica no horizonte Cg4.

Embora o Nitossolo Háplico (P1) apresente o dobro da concentração de Ba no horizonte Ap, quando comparado ao Gleissolo, mais de 95% do Ba está presente na fração residual, constituída por silicatos. Estes resultados indicam um potencial de disponibilidade do metal muito baixo para o ambiente, evidenciando que a disponibilidade do metal não depende somente do teor total, como também dos processos pedogenéticos e condições geoquímicas de cada solo (Kobierski et al., 2012).

Tabela 2. Teores de bário em diferentes frações do solo

Perfil 1. Nitossolo Háplico						
Horiz.	Tr	M.O	OxFeA	OxFeC	Residual	3051A
-----mg kg ⁻¹ -----						
Ap	5,45	1,35	6,26	11,84	530,11	555,01
BA	3,39	1,11	5,3	15,31	422,14	447,25
Bt1	3,77	1,36	4,89	12,97	487,92	510,91
Bt2	3,46	1,7	3,08	18,02	432,54	458,80
Bt3	3,34	1,64	3,11	17,00	414,71	439,80

Perfil 3. Gleissolo Háplico						
Horiz.	Tr	M.O	OxFeA	OxFeC	Residual	3051A
-----mg kg ⁻¹ -----						
Ap	39,44	11,1	7,51	1,79	190,49	250,33
Cg1	36,26	11,27	8,43	0,00	194,53	250,49
Cg2	28,92	10,66	9,09	8,83	197,78	255,28
Cg3	37,21	7,72	3,76	15,40	133,66	197,75
Cg4	44,06	11,85	9,18	16,85	233,15	315,09

*Fração residual obtida pela diferença entre o teor pseudototal (3051A) e a soma das frações anteriores.

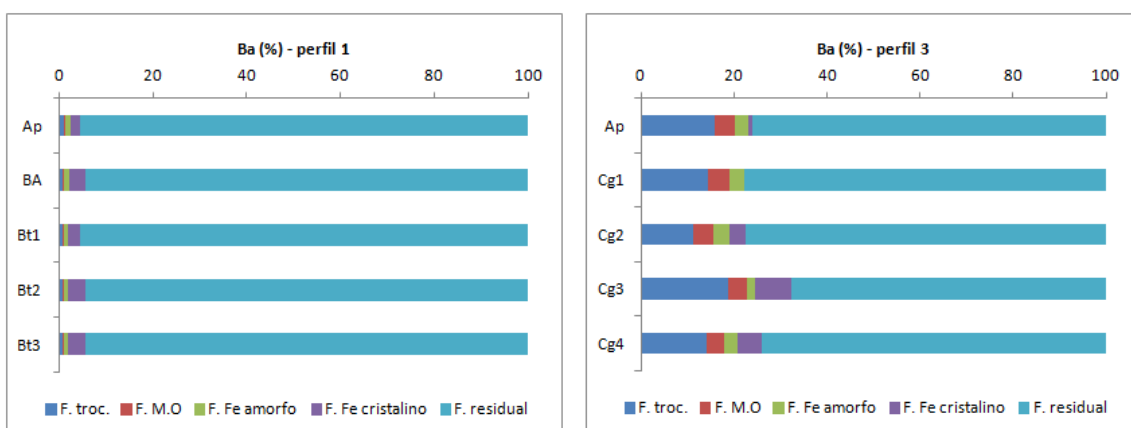


Figura 33. Percentual de bário nas diferentes frações do solo, obtidas por extração sequencial. O teor obtido da digestão 3051A foi utilizado como base para a relação.

Cromo

Mais de 73% do Cr presente nos Nitossolos Háplicos (P2 e P1), em todos os horizontes, esteve associado à fração residual. Observou-se também a associação do metal com a fração matéria orgânica ao longo dos perfis, com teor médio de 5% em todos os horizontes. Embora, os teores de matéria orgânica tenham sido maiores em superfície, o cromo associado a esta fração não sofreu variações com a redução do teor de carbono orgânico nos horizontes mais profundos.

Os teores de cromo associado à fração óxido de ferro cristalino variaram entre 10,82 e 20,96%, não havendo grandes diferenças entre os horizontes, apenas destacando o horizonte 2Cr do Nitossolo Háplico (Perfil 2) com 11,08% de Cr na fração óxido de ferro cristalino em relação a 20,96% de Cr associado a mesma fração no horizonte B/C. Esta discrepância deve-se a contribuição de distintos materiais de origem para a formação deste perfil, salientando que o horizonte 2Cr é oriundo de sedimentos da Formação Cabo, mais pobres em metais pesados. Resultados semelhantes foram encontrados por Agnieszka & Barbara (2012) que verificaram teores de Cr associados predominantemente às frações óxido de ferro e residual em todos os horizontes de solos oriundos de sedimentos fluvioglaciais na Polônia. Nestes solos foi observada média de 37% do Cr ligado à matéria orgânica, nos horizontes superficiais. Verifica-se menor potencial para disponibilidade quando comparado aos Nitossolos estudados da Bacia Cabo.

Tabela 3. Teores de cromo em diferentes frações do solo

Perfil 1. Nitossolo Háplico						
Horiz.	Tr	M.O	OxFeA	OxFeC	R*	3051 ^a
-----mg kg ⁻¹ -----						
Ap	0,008	7,40	0,74	19,09	132,92	160,16
BA	0,000	6,90	0,81	17,26	129,31	154,28
Bt1	0,000	7,61	0,78	17,58	136,51	162,48
Bt2	0,000	7,14	0,91	17,38	128,69	154,12
Bt3	0,000	6,94	0,95	17,60	121,58	147,07

Perfil 2. Nitossolo Háplico						
Horiz.	Tr	M.O	OxFeA	OxFeC	R*	3051 ^a
-----mg kg ⁻¹ -----						
Ap	0,02	6,9	0,56	28,63	155,8	191,9
BA	0,02	5,89	0,52	22,28	88,9	117,6
Bt	0,00	6,14	0,85	23,12	102,2	132,3
B/C	0,01	5,21	0,48	21,37	74,9	101,9
2Cr	0,03	1,31	0,03	3,6	27,5	32,5

*Fração residual obtida pela diferença entre o teor total (3051A) e a soma das frações anteriores.

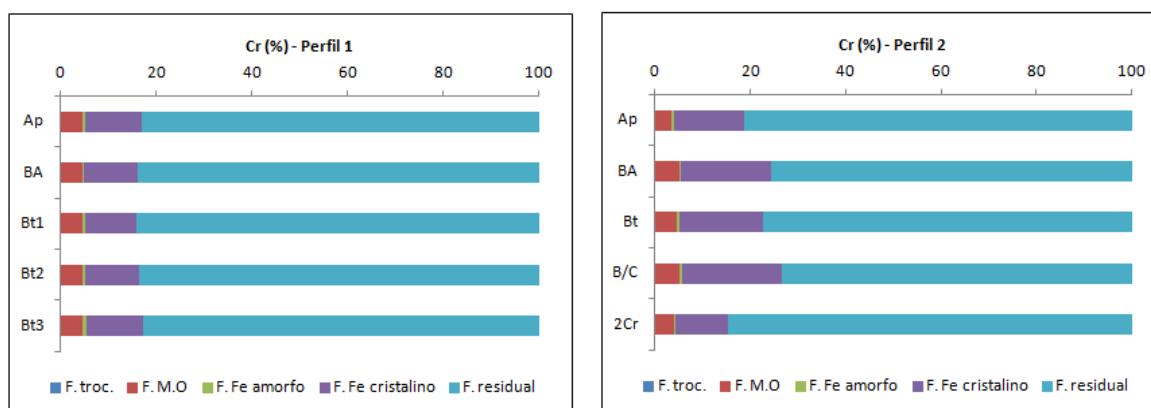


Figura 34. Percentual de cromo nas diferentes frações do solo, obtidas por extração sequencial. O teor obtido da digestão 3051A foi utilizado como base para a relação.

Níquel

Assim como para o bário e o cromo, os teores de Ni, que correspondem a 93%, estão predominantemente associados à fração residual nos dois

Nitossolos, não apresentando grandes variações ao longo da profundidade, indicando que a disponibilidade de níquel é naturalmente baixa nestes solos, uma vez que o metal parece estar associado à estrutura dos silicatos.

Resultados semelhantes foram encontrados por Rajapaksha et al. 2012, em solos do Sri Lanka oriundos de rochas ultramáficas. Segundo os autores, 72,7% do Ni esteve associado à fração residual, seguido de 7,2% aos óxidos de Fe e Mn, 4,2% à matéria orgânica, 4% à fração trocável e 0,7% ligado aos carbonatos, evidenciando o baixo potencial de liberação do Ni ao ambiente.

Tabela 4. Teores de níquel em diferentes frações do solo

Perfil 1. Nitossolo Háplico						
Horiz.	Tr	M.O	OxFeA	OxFeC	Residual*	3051A
-----mg kg ⁻¹ -----						
Ap	0,03	0,00	0,13	2,89	45,13	48,18
BA	0,01	0,00	0,15	2,46	44,21	46,83
Bt1	0,01	0,00	0,11	2,49	48,05	50,66
Bt2	0,01	0,00	0,07	2,09	47,67	49,84
Bt3	0,02	0,00	0,07	2,19	44,12	46,40
Perfil 2. Nitossolo Háplico						
Horiz.	Tr	M.O	OxFeA	OxFeC	Residual*	3051A
-----mg kg ⁻¹ -----						
Ap	0,39	0,03	0,16	3,12	48,9	52,6
BA	0,35	0,00	0,24	2,56	33,2	36,4
Bt	0,28	0,00	0,18	2,12	34,5	37,1
B/C	0,32	0,00	0,20	2,25	30,5	33,3
2Cr	0,45	0,00	0,23	0,59	11,1	12,4

*Fração residual obtida pela diferença entre o teor total (3051A) e a soma das frações anteriores.

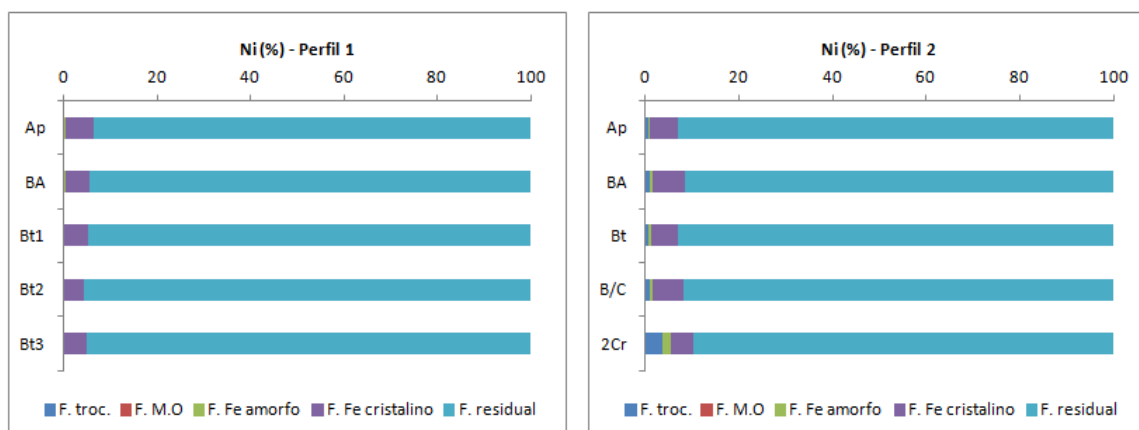


Figura 35. Percentual de níquel nas diferentes frações do solo, obtidas por extração sequencial. O teor obtido da digestão 3051A foi utilizado como base para a relação.

Chumbo

Em todos os horizontes do Gleissolo Háplico verificou-se associação do Pb à fração residual, indicando a imobilidade do metal ligado aos silicatos presentes e, conseqüentemente, o baixo potencial de disponibilidade para o ambiente.

Tabela 5. Teores de chumbo em diferentes frações do solo

Perfil 3. Gleissolo Háplico						
Horiz.	Tr	M.O	OxFeA	OxFeC	R*	3051A
	-----mg kg ⁻¹ -----					
Ap	0,00	0,00	0,00	0,00	72,07	72,07
Cg1	0,00	0,00	0,00	0,00	70,25	70,25
Cg2	0,00	0,00	0,00	0,00	70,65	70,65
Cg3	0,00	0,00	0,00	0,00	62,54	62,54
Cg4	0,00	0,00	0,00	0,00	68,75	68,75

*Fração residual obtida pela diferença entre o teor total (3051A) e a soma das frações anteriores.

5. CONCLUSÕES

1. Os solos da Bacia Cabo apresentaram ampla variação nos teores de todos os metais pesados, refletindo a complexidade litológica da região;
2. Os teores de Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn encontrados em solos derivados de materiais básicos foram superiores aos Valores de Referência de Qualidade para o estado de Pernambuco;
3. Os teores elevados de Ba, Cr e Ni, associados ao material de origem derivado de rochas básicas, ultrapassaram os valores de prevenção indicados pelo CONAMA (2009), no entanto, apresentaram baixo potencial de disponibilidade, associados majoritariamente às frações óxido de ferro cristalino e residual.
4. Os teores de Cd, Mo e Ag foram muito baixos, não ultrapassando os valores de referência de qualidade para o estado de Pernambuco indicados para os três elementos.
5. Os solos da Bacia do Cabo, de forma geral, apresentaram teores de Pb, no horizonte superficial, mais elevados que o VRQ para solos do Estado de Pernambuco.

6. REFERÊNCIAS

ACOSTA, J.A., MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, S., FAZ, A., AROCENA, J. Accumulations of major and trace elements in particle size fractions of soils on eight different parent materials. *Geoderma*, v. 161, p. 30–42, 2011.

ADOT, I. E. L.; PLANO, J. S. C.; REIXACH, D. G.; VALENCIA, D. E. Geochemical inheritance of soils that develop from volcanic rocks (Navarra, Western Pyrenees). *Geoderma*, v. 135, p. 38-48, 2006.

AGNIESZKA, J.; BARBARA, G. Chromium, nickel and vanadium mobility in soils derived from fluvio-glacial sands. *Journal of Hazardous Materials*, v. 237-238, p. 315-322, 2012.

ALHEIROS, M. M.; FERREIRA, M. G. V. X. Considerações Sedimentológicas e Estratigráficas sobre a Formação Cabo, Pernambuco. *R. Bras. Geociências*, v.19, n 1, p. 17-24, 1989.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Química dos metais pesados no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Org.). *Química e Mineralogia do Solo: Parte II – Aplicações*. Viçosa. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1 ed., 2009. p. 249-312.

ANDA, M. Cation imbalance and heavy metal content of seven Indonesian soils as affected by elemental compositions of parent rocks. *Geoderma*, v. 189-190, p. 388-396, 2012.

ARAÚJO. E. M. Sorção e dessorção de cádmio e chumbo em solos da bacia do Cabo, Pernambuco. 2014. 66f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/ Ciências do Solo). Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife/PE.

BATISTA, M. J.; OLIVEIRA, D. P. S.; ABREU, M. M.; LOCUTURA, J.; SHEPHERD, T.; MATOS, J.; BEL-LAN, A.; MARTINS, L. Sources, background

and enrichment of lead and other elements: Lower Guadiana River. *Geoderma*, v. 193-194, p. 265-274, 2013.

BAIZE D.; STERCKEMAN T. Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. *Science Total Environment*, v. 264, p. 127-139, 2001.

BIONDI, C. M. Teores Naturais de Metais Pesados nos Solos de Referência do Estado de Pernambuco. 2010. 70f. Tese (Doutorado em Agronomia/Ciências do Solo). Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife/PE.

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

BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A.; FABRÍCIO NETA, A. B.; RIBEIRO, M. R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 35, p. 1057-1066, 2011b.

BREEMEN, N., BUURMAN, P. *Soil Formation*, 2nd edition. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 2002.

CAI, L., XU, Z., REN, M., GUO, Q., HU, X., HU, G., WAN, H., PENG, P. Source identification of eight hazardous heavy metals in agricultural soils of Huizhou, Guangdong Province, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 78, p. 2-8, 2012.

CARVALHO, S. R. VILAS BÔAS, G. FADIGAS, F. S. Concentrações naturais de metais pesados em solos derivados de sedimentos do Grupo Barreiras. *Cadernos de Geociências*, v. 10, n. 2, 2013.

CARVALHO, V. G. B. Teores de elementos tóxicos e micronutrientes em fertilizantes e corretivos comercializados no Nordeste. 2011. 68f. Dissertação

(Mestrado em Agronomia/Ciências do Solo). Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife/PE.

CETESB. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB, 2001. 73p.

CHABUKDHARA, M.; NEMA, A. K. Assessment of heavy metal contamination in Hindon River sediments: a chemometric and geochemical approach. *Chemosphere*, v. 87, n 8, p. 945–953, 2012.

CHAO, T. T.; ZHOU, L. Extration techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. *Soil Science Society America Journal*, v.47, p. 224-232, 1983.

CHAPMAN, P. M. Determining when contamination is pollution – weight of evidence determinations for sediments and effluents. *Environment Int.*, v. 33, n 4, p. 492-501, 2007.

CHAPMAN P. M.; MCDONALD B. G.; LAWRENCE G. S. Weight of evidence frameworks for sediment quality and other assessments. *Hum Ecol Risk Assess* v. 8, p. 1489–515, 2002.

CHAPMAN P. M.; WANG F.; JANSSEN C.; GOULET R. R.; KAMUNDE C. N. Conducting ecological risk assessments of inorganic metals and metalloids — current status. *Hum Ecol Risk Assess*, v. 9, p.641-697, 2003.

CHEN, Z.; HE, M.; SAKURAI, K.; KANG, Y.; IWASAKI, K. Concentrations and chemical forms of heavy metals in urban soils of Shanghai, China. *Soil Science and Plant Nutrition*, v. 53, p. 517-529, 2007.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS - CPRM. Geologia e recursos minerais do Estado de Pernambuco. Recife, 215p. 2001.

COMPLEXO INDUSTRIAL PORTUÁRIO DE SUAPE GOVERNADOR ERALDO GUEIROS. Informações Institucionais. [Disponível em: <http://www.suape.pe.gov.br/home/index.php>]. Acesso em 02/02/2014.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N° 420, de 28 de dezembro de 2009. “Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.”, Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], Brasília, DF, n° 249, de 30/12/2009. [Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano.cfm?codlegitipo=3&ano=2009>]. Acesso em 24/10/13.

CONDEPE. Bacia Hidrográfica do rio Ipojuca: Série Bacias hidrográficas de Pernambuco. Governo do Estado de Pernambuco, Secretaria de Planejamento, Agência Estadual de planejamento e pesquisas de Pernambuco. 2005, 64 p.

COSTA, E. U. C. Caracterização e gênese de argissolos e nitossolos na bacia cabo, Pernambuco. 2012. 128f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Ciências do Solo). Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife/PE.

DUNG, T. T. T.; CAPPUNYNS, V.; SWENNEN, R.; PHUNG, N. K. From geochemical background determination to pollution assessment o heavy metals in sediments and soils. Re. Environmental Science Biotechnology, v. 12, p. 335-353, 2013.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 370p, 2009.

EMBRAPA - Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análises de Solo. CNPS. Rio de Janeiro. 1997, 212p.

EZE, P. N. UDEIGWE, T. K.; STIETIYA, M. H. Distribution and potential source evaluation of heavy metals in prominent soils of Accra Plains, Ghana. *Geoderma*, v. 156, p. 357-362, 2010.

FABRÍCIO NETA, A. B. Teores Naturais de Metais Pesados em Solos da Ilha de Fernando de Noronha. 2011. 59f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Ciências do Solo). Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife/PE.

FADIGAS, F. S.; AMARAL-SOBRINHO, N. M. B; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. *Bragantia*, v. 61, n 2, p. 151-159, 2002.

FONTES, M. P. Intemperismo de rochas e minerais. In: KER, J. C.; CURI, N.; SCHAEFER, C. E. G. R.; VIDAL-TORRADO, P. (Org.). *Pedologia: Fundamentos*. Viçosa. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1 ed., 2012. p. 171-206.

GALÁN, E.; FERNANDEZ-CALIANI, J. C.; GONZÁLEZ, I.; APARICIO, P.; ROMERO, A. Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils. Application to soils of South-West Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, v.98, p. 89-106, 2008.

GALUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z. M. Geochemical background – an environmental perspective. *Mineralogia*, v.42, n.1, p. 7-17, 2011.

GU, Y. G., WANG, Z. H., LU, S. H., JIANG, S. J., MU, D. H., SHU, Y. H. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify source of anthropogenic impacts on metallic elements in sediments from the mid Guangdong coasts, China. *Environmental Pollution*, v. 163, p. 248–255, 2012.

HSEU, Z. Y.; SU, S. W.; LAI, H. Y.; GUO, H. Y.; CHEN, T. C.; CHEN, Z. S. Remediation techniques and heavy metal uptake by different rice varieties in

metal-contaminated soils of Taiwan: New aspects for food safety regulation and sustainable agriculture. *Soil Science and Plant Nutrition*, v. 56, p. 31-56, 2010.

HUANG, S. W.; JIN, J. Y. Status of heavy metals in agricultural soils as affected by different patterns of land use. *Environmental monitoring and assessment*, v. 139, p. 317-327, 2008.

HUGEN, C.; MIQUELLUTI, D. J.; CAMPOS, M. L.; ALMEIDA, J. A.; FERREIRA, E. R. N. C.; POZZAN, M. Teores de Cu e Zn em perfis de solos de diferentes litologias em Santa Catarina. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 17, n. 6, p. 622-628, 2013.

KABATA-PENDIAS, A. PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants – 3^a ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2001. 315p.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A B. Trace elements from soil to human. Trace elements from soil to human. Springer-Verlag , Berlin, 2007, 549 p.

KATO, M.; ISHIKAWA.; INAGAKI, K.; CHIBA, K.; HAYASHI, H.; YANAGISAWA.; YONEYAMA. T. Possible chemical forms of cadmium and varietal differences in cadmium concentrations in the phloem sap of rice plants (*Oryza sativa* L.). *Soil Science and Plant Nutrition*, v. 56, p. 839-847, 2010.

KIEN, C. N.; NOI, N. V.; SON, L. T.; NGOC, H. M.; TANAKA, S.; NISHINA, T.; IWASAKI, K. Heavy metal contamination of agricultural soils around a chromite mine in Vietnam. *Soil Science and Plant Nutrition*, v. 56, p. 344-356, 2010.

KOBIERSKI M.; NASKRÊT, H. D. Local background concentration of heavy metals in various soil types formed from glacial till of the inowrocawska plain. *J. Elem*, p. 559-585, 2012.

LEMOS, J. O. Caracterização de gleissolos com e sem tiomorfismo da região litorânea do estado de pernambuco. 2013. 130f. Dissertação (Mestrado em

Agronomia/Ciências do Solo). Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife/PE.

LIMA FILHO, M. F.; PEDROSA, F. J. A.; MEDEIROS, A. B.; BRITO, M. F. I.; NÓBREGA, V. A.; ARAÚJO, R. D.; MOTA, J. A.; Geologia da Bacia do Cabo – PE. *Geociências*, v.15, n.1, p. 223-242, 1996.

LI, X., & FENG, L. Multivariate and geostatistical analyzes of metals in urban soil of Weinan industrial areas, Northwest of China. *Atmospheric Environment*, v. 47, p. 58–65, 2012.

LIA, X.P.; FENG, L.N. Spatial distribution of hazardous elements in urban topsoils surrounding Xi'an industrial areas, (NW, China): controlling factors and contamination assessments, *J. Hazard. Mater*, v. 174, p. 662–669, 2010.

MABESOONE, J. M.; ALHEIROS, M. M. Origem da Bacia Sedimentar Costeira Pernambuco-Paraíba. *Revista Brasileira de Geociências*, v.18, n 4, p. 476-482, 1988.

NAEL, M.; KDADEMI, H.; JALALIAN, A.; SCHULIN, R.; KALBASI, M.; SOTOHIAN, F. Effect of geo-pedological conditions on the distribution and chemical speciation of selected trace elements in forest soils of western Alborz, Iran. *Geoderma*, v. 152, p. 157-170, 2009.

NAIMI, S.; AYOUBI S. Vertical and horizontal distribution of magnetic susceptibility and metal contents in an industrial district of central Iran. *Journal of Applied Geophysics*, v. 96, p. 55-66, 2013.

NASCIMENTO, C. W. A. Dessorção, extração e fracionamento de zinco, cobre e manganês em solos. 2001. 69f. Tese. (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa/MG).

NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M. Teores orientadores de qualidade do solo em estados do Nordeste. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, Boletim Informativo nº 1, p. 40, 2013.

NASCIMENTO, M. A. L. Geologia, geocronologia, geoquímica e petrogênese das rochas ígneas cretácicas da Província Magmática do Cabo e suas relações com as unidades sedimentares da Bacia de Pernambuco (NE do Brasil). 2003. 235p. Tese (Doutorado em Geodinâmica e Geofísica). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN.

NASCIMENTO, M. A. L.; SOUZA, Z. S.; ARNOSIO, J. M.; VASCONCELOS, P. M. Ignimbrito do Engenho Saco, Ipojuca, PE. Registro de vulcanismo explosivo cretáceo na Província Magmática do Cabo. In: Winge, M. et al. Sítios geológicos e paleontológicos do Brasil. 1ª Ed. Brasília: CPRM, 2009.

NASCIMENTO, M. A. L.; SOUZA, Z. S.; LIMA FILHO, M. F.; SÁ, E. F. J.; CRUZ, L. R.; FRUTUOSO JÚNIOR, L. J.; ALMEIDA, C. B.; ANTUNES, A. L.; SILVA, F. C. A.; GUEDES, I. M. G. Relações estratigráficas da Província Magmática do Cabo, Bacia de Pernambuco, Nordeste do Brasil. Estudos Geológicos, v.14, p.3-19, 2004.

NATURAL RESOURCES AND ENVIRONMENTAL PROTECTION CABINET. Kentucky guidance for ambient background assessment [citado em 2004]. Disponível em: <http://rais.ornl.gov/documents/AmbientBackgroundAssessment.pdf>. Acessado em: 28 janeiro 2014.

NEVES, L. V. M. W. Caracterização de Nitossolos Háplicos e Argissolo Amarelo em uma Topolitossequência na Bacia Cabo, Sirinhaém – PE. 2014. 76f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Ciências do Solo). Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife/PE.

PAYE, H. S.; MELLO, J. W. V.; ABRAHÃO, W. A. P.; FILHO, E. I. F.; DIAS, L. C. P.; CASTRO, M. L. O.; MELO, S. B.; 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.

RAJAPAKSHA, A. U.; VITHANAGE, M.; OZE, CHRISTOPHER. Nickel and manganese release in serpentine soil from the Ussangoda Ultramafic Complex, Sri Lanka. *Geoderma*, v. 189-190, p. 1-9, 2012.

REIMANN, C.; ARRET, R. G. Geochemical background—concept and reality. *Science of the Total Environment*, v. 350, p. 12-27, 2005.

ROCCA, N.; PAZOS, M. S.; BECH, J. Background levels of potentially toxic elements in soils: A case study in Catamarca (a semiarid region in Argentina). *Catena*, v. 92, p. 55-66, 2012

SILVA, A. C.; TORRADO, P. V.; ABREU JUNIOR, J. S. Métodos de quantificação da matéria orgânica do solo. *R. Un. Alfenas, Alfenas*, 5:21-26, 1999.

SHUMAN, L. M. Fractionation method for soil microelements. *Soil Science*. v.140, p.11-22, 1985.

TOMÉ, M. E. T. R.; LIMA FILHO, M. F.; NEUMAN, V. H. M. L. Análise estratigráfica do Albiano-Turoniano da Bacia de Pernambuco: considerações sobre a paleogeografia e geração de hidrocarbonetos. *Geociências*, v.25, n.1, p. 49 – 58, 2006.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Method 3051a – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Revision 1 Feb 2007. 30p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>, (acessado em: agosto de 2012), 1998.

VÁZQUEZ, F. M.; ANTA, R. C. Niveles genéricos de metales pesados y otros elementos traza em suelos de Galicia. Ed: Xunta de Galicia, 2009, 229 p.

WANG, H.; LU, S. Spatial distribution, source identification and affecting factors of heavy metals contamination in urban–suburban soils of Lishui city, China. *Environmental Earth Sciences*, v. 64, n 7, p. 1921-1929, 2011.

WEI, B.; & YANG, L. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchemical Journal*, v. 94, p. 99– 107, 2010.

YESILONIS, I. D.; POUYAT, R. V.; NEERCHAL, N. K. Spatial distribution of metals in soils in Baltimore, Maryland: Role of native parent material, proximity to major roads, housing age and screening guidelines. *Environmental Pollution*, v. 156, p. 723-731, 2008.

APÊNDICE

Tabela 6. Teores pseudototais dos metais nos horizontes do Nitossolo Háplico (P1), Valor de Referência de Qualidade dos metais para o estado de PE (Biondi, 2010), valores de prevenção (VP) e investigação (VI) definidos pelo CONAMA (2009)

Hor. prof. (cm)		Ag	Ba	Cd	Co	Cr	Cu
		mg kg⁻¹					
Ap	0-20	nd	555,01	1,07	18,15	160,16	48,26
BA	20-50	nd	447,25	0,72	17,60	154,28	44,03
Bt1	50-90	nd	510,91	0,72	18,25	162,48	46,02
Bt2	90-160	nd	458,80	0,90	13,65	154,12	45,58
Bt3	160-200	nd	439,80	0,75	14,03	147,07	43,94
VRQ *		-	87,83	0,68	3,53	34,72	5,24
VP		2	150	1,3	25	75	60
VI(agricola)		25	300	3	35	150	200
Hor. prof. (cm)		Mo	Ni	Pb	Ti	V	Zn
		mg kg⁻¹					
Ap	0-20	0,75	48,18	40,96	2251,0	204,98	76,36
BA	20-50	0,00	46,83	31,04	1747,5	174,72	64,03
Bt1	50-90	0,00	50,66	34,08	1479,3	156,29	70,47
Bt2	90-160	0,57	49,84	32,65	1380,0	165,62	51,41
Bt3	160-200	0,57	46,40	30,45	1317,8	150,68	49,86
VRQ *		-	8,52	12,39	162,56	23,94	34,52
VP		30	30	72	-	-	300
VI(agricola)		50	70	180	-	-	450

Tabela 7. Teores pseudototais dos metais nos horizontes do Nitossolo Háplico (P2), Valor de Referência de Qualidade dos metais para o estado de PE (Biondi, 2010), valores de prevenção (VP) e investigação (VI) definidos pelo CONAMA (2009)

Hor.	prof. (cm)	Ag	Ba	Cd	Co	Cr	Cu
		mg kg ⁻¹					
Ap	0-15	nd	136,49	0,30	10,27	191,91	53,71
BA	15-30	nd	100,26	0,15	6,48	117,62	38,26
Bt	30-63	nd	118,11	0,15	6,51	132,31	41,05
B/C	63-120	nd	95,31	0,15	5,41	101,94	33,47
2 Cr	120-200 ⁺	nd	61,39	0,05	4,39	32,48	15,00
	VRQ *	-	87,83	0,68	3,53	34,72	5,24
	VP	2	150	1,3	25	75	60
	VI(agricola)	25	300	3	35	150	200
Hor.	prof. (cm)	Mo	Ni	Pb	Ti	V	Zn
		mg kg ⁻¹					
Ap	0-15	2,49	52,63	37,89	734,8	115,32	47,40
BA	15-30	2,14	36,37	36,44	492,5	80,73	35,92
Bt	30-63	2,02	37,08	31,85	560,3	91,01	31,83
B/C	63-120	2,79	33,31	34,59	422,6	74,76	31,77
2 Cr	120-200 ⁺	2,14	12,41	49,12	159,2	32,95	31,83
	VRQ *	-	8,52	12,39	162,56	23,94	34,52
	VP	30	30	72	-	-	300
	VI(agricola)	50	70	180	-	-	450

Tabela 8. Teores pseudototais dos metais nos horizontes do Gleissolo Háplico (P3), Valor de Referência de Qualidade dos metais para o estado de PE (Biondi, 2010), valores de prevenção (VP) e investigação (VI) definidos pelo CONAMA (2009)

Hor.	prof. (cm)	Ag	Ba	Cd	Co	Cr	Cu
		mg kg ⁻¹					
Ap	0-12	nd	250,33	0,35	5,95	46,86	27,58
Cg1	12-30	nd	250,49	0,45	5,71	45,48	26,91
Cg2	30-57	nd	255,28	0,47	5,63	48,54	19,82
Cg3	57-100	nd	197,75	0,37	5,03	48,09	15,75
Cg4	100-115 ⁺	nd	315,09	0,57	4,68	44,83	26,16
VRQ *		-	87,83	0,68	3,53	34,72	5,24
VP		2	150	1,3	25	75	60
VI(agricola)		25	300	3	35	150	200
Hor.	prof. (cm)	Mo	Ni	Pb	Ti	V	Zn
		mg kg ⁻¹					
Ap	0-12	0,25	15,49	72,07	292,3	43,24	58,31
Cg1	12-30	0,27	15,66	70,25	251,4	40,69	51,04
Cg2	30-57	0,80	14,24	70,65	229,8	43,85	47,99
Cg3	57-100	1,25	12,81	62,54	181,2	30,77	85,62
Cg4	100-115 ⁺	0,62	12,71	68,75	150,7	34,23	46,84
VRQ *		-	8,52	12,39	162,56	23,94	34,52
VP		30	30	72	-	-	300
VI(agricola)		50	70	180	-	-	450

Tabela 9. Teores pseudototais dos metais nos horizontes do Cambissolo Háplico (P4), Valor de Referência de Qualidade dos metais para o estado de PE (Biondi, 2010), valores de prevenção (VP) e investigação (VI) definidos pelo CONAMA (2009)

Hor. prof. (cm)		Ag	Ba	Cd	Co	Cr	Cu
		mg kg⁻¹					
Ap	0-18	nd	90,12	0,35	4,54	12,44	9,26
BA	18-25	nd	117,48	0,32	3,37	11,03	10,81
Bt1	25-60	nd	137,81	0,40	3,13	11,39	5,77
Bt2	60-105	nd	125,39	0,45	2,76	11,67	2,86
BC	105-135	nd	137,81	0,37	2,80	10,92	2,41
C/Cr	135-160 ⁺	nd	235,54	0,45	3,85	10,51	3,33
VRQ *		-	87,83	0,68	3,53	34,72	5,24
VP		2	150	1,3	25	75	60
VI(agricola)		25	300	3	35	150	200
Hor. prof. (cm)		Mo	Ni	Pb	Ti	V	Zn
		mg kg⁻¹					
Ap	0-18	10,38	0,30	66,81	1912,0	4,02	87,42
BA	18-25	9,89	0,37	52,83	1351,3	2,83	75,86
Bt1	25-60	1,82	0,25	47,18	1240,8	2,56	81,17
Bt2	60-105	1,47	0,25	44,34	1157,5	2,79	72,81
BC	105-135	1,51	0,20	45,38	1201,8	2,36	73,96
C/Cr	135-160 ⁺	2,34	0,00	53,83	1731,8	1,39	121,30
VRQ *		-	8,52	12,39	162,56	23,94	34,52
VP		30	30	72	-	-	300
VI(agricola)		50	70	180	-	-	450

Tabela 10. Teores pseudototais dos metais nos horizontes do Argissolo Amarelo (P5), Valor de Referência de Qualidade dos metais para o estado de PE (Biondi, 2010), valores de prevenção (VP) e investigação (VI) definidos pelo CONAMA (2009)

Hor. prof. (cm)		Ag	Ba	Cd	Co	Cr	Cu
		mg kg⁻¹					
A	0-19	nd	120,60	0,20	1,79	8,55	5,52
AB1	19-37	nd	159,50	0,25	1,57	8,92	4,19
AB2	37-50	nd	179,31	0,27	1,77	10,04	4,09
Bt	50-75	nd	793,94	1,02	7,12	38,10	21,58
C/Cr	75-120	nd	250,23	0,25	3,79	16,47	16,32
Cr	120-200 ⁺	nd	195,24	0,22	3,48	12,42	13,19
VRQ *		-	87,83	0,68	3,53	34,72	5,24
VP		2	150	1,3	25	75	60
VI(agricola)		25	300	3	35	150	200
Hor. prof. (cm)		Mo	Ni	Pb	Ti	V	Zn
		mg kg⁻¹					
A	0-19	1,99	2,76	22,37	210,2	15,71	14,59
AB1	19-37	1,87	2,37	28,38	162,8	15,40	17,12
AB2	37-50	2,19	2,22	23,79	200,5	15,67	16,64
Bt	50-75	4,15	11,07	58,91	341,7	39,70	62,03
C/Cr	75-120	3,39	4,79	32,63	214,6	22,41	37,70
Cr	120-200 ⁺	2,46	3,98	26,92	228,8	18,61	33,24
VRQ *		-	8,52	12,39	162,56	23,94	34,52
VP		30	30	72	-	-	300
VI(agricola)		50	70	180	-	-	450

Tabela 11. Teores pseudototais dos metais nos horizontes do Argissolo Amarelo (P6), Valor de Referência de Qualidade dos metais para o estado de PE (Biondi, 2010), valores de prevenção (VP) e investigação (VI) definidos pelo CONAMA (2009)

Hor.	prof. (cm)	Ag	Ba	Cd	Co	Cr	Cu
		mg kg ⁻¹					
A	0-13	nd	78,58	0,17	0,65	6,95	0,02
AB	13-36	nd	89,40	0,15	0,67	8,34	0,00
BA	36-73	nd	122,41	0,17	0,82	11,66	0,02
Bt1	73-101	nd	183,83	0,30	0,92	17,74	0,05
Bt2	101-150 ⁺	nd	185,16	0,25	0,72	16,83	0,00
VRQ *		-	87,83	0,68	3,53	34,72	5,24
VP		2	150	1,3	25	75	60
VI(agricola)		25	300	3	35	150	200
Hor.	prof. (cm)	Mo	Ni	Pb	Ti	V	Zn
		mg kg ⁻¹					
A	0-13	1,52	1,87	23,09	236,6	9,46	3,56
AB	13-36	1,52	1,99	31,38	253,0	10,28	2,74
BA	36-73	2,09	2,88	31,95	273,4	16,39	3,58
Bt1	73-101	2,39	4,13	49,64	284,2	28,02	3,86
Bt2	101-150 ⁺	1,82	3,06	44,13	211,1	29,60	3,44
VRQ *		-	8,52	12,39	162,56	23,94	34,52
VP		30	30	72	-	-	300
VI(agricola)		50	70	180	-	-	450

Tabela 12. Teores pseudototais dos metais nos horizontes do Argissolo Vermelho Amarelo (P7), Valor de Referência de Qualidade dos metais para o estado de PE (Biondi, 2010), valores de prevenção (VP) e investigação (VI) definidos pelo CONAMA (2009)

Hor.	prof. (cm)	Ag	Ba	Cd	Co	Cr	Cu
		mg kg ⁻¹					
A	0-9	nd	7,17	0,02	0,17	2,02	0,00
AB	9-15	nd	2,76	0,25	0,17	2,24	1,72
BA	15-27	nd	2,46	0,02	0,15	2,31	1,07
Bt1	27-39	nd	2,93	0,00	0,22	4,07	1,09
Bt2	39-100	nd	3,34	0,00	0,25	5,20	1,87
C/Cr	100-115 ⁺	nd	2,89	0,07	0,20	4,16	1,97
VRQ *		-	87,83	0,68	3,53	34,72	5,24
VP		2	150	1,3	25	75	60
VI(agricola)		25	300	3	35	150	200
Hor.	prof. (cm)	Mo	Ni	Pb	Ti	V	Zn
		mg kg ⁻¹					
A	0-9	1,77	0,30	2,64	66,1	0,00	12,15
AB	9-15	1,34	0,30	4,50	65,1	0,99	22,93
BA	15-27	1,29	0,15	8,33	66,5	1,12	23,26
Bt1	27-39	1,34	0,07	17,51	79,4	1,47	27,05
Bt2	39-100	1,92	0,07	22,90	110,1	0,82	63,80
C/Cr	100-115 ⁺	2,02	0,00	25,60	121,3	0,65	92,48
VRQ *		-	8,52	12,39	162,56	23,94	34,52
VP		30	30	72	-	-	300
VI(agricola)		50	70	180	-	-	450

Tabela 13. Teores pseudototais dos metais nos horizontes do Argissolo Amarelo (P8), Valor de Referência de Qualidade dos metais para o estado de PE (Biondi, 2010), valores de prevenção (VP) e investigação (VI) definidos pelo CONAMA (2009)

Hor.	prof. (cm)	Ag	Ba	Cd	Co	Cr	Cu
		mg kg ⁻¹					
Ap	0-16	nd	3,06	0,02	0,12	2,16	1,47
Bt1	16-34	nd	4,51	0,12	0,20	4,89	1,25
Bt2	34-53	nd	3,55	0,07	0,20	4,57	1,27
BC1	53-76	nd	3,04	0,02	0,22	4,31	1,32
BC2	76-153	nd	2,93	0,05	0,25	3,78	1,04
BC3	13-200	nd	2,91	0,02	0,35	4,05	1,34
VRQ *		-	87,83	0,68	3,53	34,72	5,24
VP		2	150	1,3	25	75	60
VI(agricola)		25	300	3	35	150	200
Hor.	prof. (cm)	Mo	Ni	Pb	Ti	V	Zn
		mg kg ⁻¹					
Ap	0-16	1,09	0,27	34,18	54,2	1,57	19,76
Bt1	16-34	2,17	0,17	25,68	72,4	1,89	19,50
Bt2	34-53	3,35	0,07	13,76	95,7	1,07	25,71
BC1	53-76	4,73	0,02	8,95	96,4	0,92	27,19
BC2	76-153	5,57	0,07	8,47	100,5	0,65	36,35
BC3	13-200	7,01	0,00	11,50	156,0	0,17	55,63
VRQ *		-	8,52	12,39	162,56	23,94	34,52
VP		30	30	72	-	-	300
VI(agricola)		50	70	180	-	-	450