

Número:371/2007



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS - GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

*“GEOQUÍMICA DO MERCÚRIO E OUTROS ELEMENTOS EM PERFIL DE SOLO
DESENVOLVIDO SOBRE DIABÁSIO, PAULÍNIA-SP”*

JANAINA CORREA FIORENTINO

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências.

Orientador: Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

Co-orientador: Prof. Dr. Kevin Telmer

Campinas – São Paulo
Março de 2007

UNIDADE	BC		
Nº CHAMADA:			
T/UNICAMP			
	F512g		
V	Ex.		
TOMBO BUCL	74698		
PROC	16.145-07		
C	<input type="checkbox"/>	D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00		
DATA	17/10/07		
BIB-ID			

**Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca
do Instituto de Geociências/UNICAMP**

Fiorentino, Janaina Correa
F512g Geoquímica do mercúrio e outros elementos em perfil de solo desenvolvido sobre diabásio, Paulínia-SP / Janaina Correa Fiorentino.-- Campinas,SP.: [s.n.], 2007.

Orientadores: Jacinta Enzweiler, Kevin Telmer.
Dissertação (mestrado) Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.

1. Mercúrio. 2. Química do solo. 3. Intemperismo.
4. Geoquímica – Paulínia (SP). I. Enzweiler, Jacinta. II. Telmer, Kevin. III. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências. IV. Título.

Título em inglês: Geochemistry of mercury and others element in soil profile development diabase, Paulínia-SP.

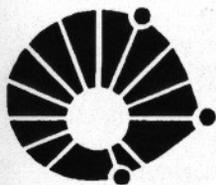
Keywords: - Mercury,
- Soil chemistry,
- Weathering,
- Geochemistry – Paulínia (SP).

Área de concentração: Geologia e Recursos Naturais

Titulação: Mestre em Geociências

Banca examinadora: - Jacinta Enzweiler,
- Wanilson Luiz Silva,
- José Roberto Ferreira.

Data da defesa: 29/03/2007



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM
GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

AUTOR: JANAINA CORREA FIORENTINO

“GEOQUÍMICA DO MERCÚRIO E OUTROS ELEMENTOS EM
PERFIL DE SOLO DESENVOLVIDO SOBRE DIABÁSIO, PAULÍNIA-SP”

ORIENTADORA: Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

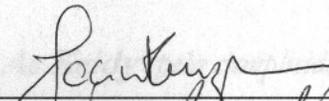
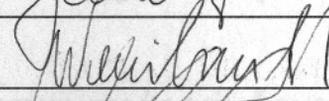
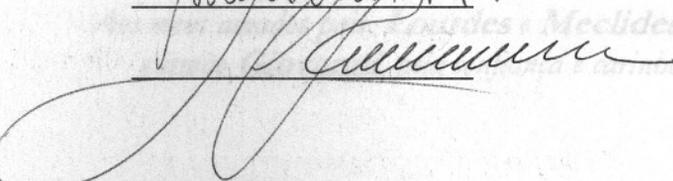
Aprovada em 29/03/07

EXAMINADORES:

Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva

Prof. Dr. José Roberto Ferreira

 - Presidente



Campinas, 29 de março de 2007

2007-50697

*Ao **Keidy** pela cumplicidade e compreensão*

*Aos meus amados pais, **Lourdes** e **Meclides**
e irmão **Giovanni**, pela confiança e carinho*

AGRADECIMENTOS

À UNICAMP e Instituto de Geociências, pela oportunidade e infraestrutura.

À FAPESP pela bolsa concedida (Processo nº 05/53599-0).

Com admiração agradeço à Profa. Dra. Jacinta Enzweiler pela orientação e dedicação, que contribuiu de forma inestimável com minha formação acadêmica.

Ao Prof. Dr. Kevin Telmer por sua co-orientação e contribuição às nossas discussões.

Ao Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica pela colaboração e realização das análises de mineralogia por DRX.

Ao MSc. Ricardo Rossin pelo auxílio nas determinações das concentrações de mercúrio.

Às técnicas do laboratório de geoquímica e FRX, Lúcia e Aparecida pela colaboração na realização dos experimentos.

Ao Prof. Dr. Francisco Ladeira e Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva, aos colegas geólogos José Paulo e Juliana Bueno pela elucidação de dúvidas.

À Valdirene e Edinalva, secretárias da pós-graduação, pela paciência e eficiência nos atendimentos.

Aos meus queridos amigos e colegas pelo apoio e amizade.

Enfim, à todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho

“...existe sempre um diabásio no caminho da gente.”
Aziz Nacib Ab’Sáber parafraseando Carlos Drummond de Andrade

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	V
FIGURAS	IX
TABELAS	X
RESUMO	XI
ABSTRACT	XIII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. O Intemperismo	2
1.2. O ciclo biogeoquímico do mercúrio	5
1.3. O mercúrio no solo	6
2. OBJETIVOS	9
3. ÁREA DO ESTUDO	10
4. MATERIAIS E MÉTODOS	13
4.1. Coleta das amostras	13
4.2. Preparação das amostras	14
4.3. Análise Física	14
4.3.1. <i>Determinação do diâmetro das partículas</i>	14
4.4. Análise mineralógica	14
4.5. Análise química	15
4.5.1. <i>Determinação elementos maiores, menores e traço</i>	15
4.5.2. <i>Determinação de mercúrio</i>	16
4.5.3. <i>Determinação do pH</i>	16
4.5.4. <i>Determinação de carbono orgânico</i>	16
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
5.1. Descrição dos atributos morfológicos do perfil de solo	18
5.2. Distribuição do tamanho das partículas do solo	19

5.3. Petrografia do diabásio	20
5.4. Mineralogia das amostras de solo	21
5.5. Elementos maiores, menores e traço	24
5.6. Mercúrio Total	29
5.7. Geoquímica do solo	31
5.7.1. <i>Comportamento relativo dos elementos maiores menores e traço</i>	35
5.7.2. <i>Comportamento geoquímico do Hg</i>	40
5.8. Carbono orgânico e pH	42
6. CONCLUSÕES	45
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

FIGURAS

Figura 1. Ciclo Biogeoquímico do Mercúrio	5
Figura 2. Mapa geológico simplificado da região de Paulínia e localização desse município.	10
Figura 3. Perfil de solo.	13
Figura 4. Fotomicrografia do diabásio. Em destaque cristais de plagioclásio (pl), piroxênio (px) e magnetita (mt). Exibindo textura intergranular.....	21
Figura 5. Difratoformas de raios X, amostra total (K = caulinita, Q = quartzo, G = goethita, H = hematita, I = ilmenita, g = gibbsita). A= 600; B= 340 – 360; C= 200 – 220; D=100-120 e E= 0-10 cm	22
Figura 6. Difratoformas de raios X, das amostras da camada superficial do perfil (1-5 cm), fração menor que $< 63 \mu\text{m}$. (E=esmectita, C=caulinita, Q=quartzo, F=feldspato, G= goethita).....	23
Figura 7. Esquema mostrando diversos tipos de estruturas relacionadas a intrusões de diabásio e suas geometrias na Bacia do Paraná.....	24
Figura 8. Balanço de massa dos possíveis elementos imóveis, considerando como elemento imóvel o indicado no gráfico.....	32
Figura 9. TiO_2 / Nb vs $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Nb}$	33
Figura 10. Grau de intemperismo calculado pelo índice WIP (Índice de Intemperismo de Parker)	34
Figura 11. Comportamento dos elementos maiores e menores normalizados pelo TiO_2	36
Figura 12. Comportamento dos elementos-traço normalizados em relação ao TiO_2	38

TABELAS

Tabela 1. Descrição das características morfológicas do perfil de Latossolo Vermelho	18
Tabela 2. Distribuição do tamanho das partículas nas amostras de solo.....	19
Tabela 3. Resultados elementos maiores e menores (% m/m) nas amostras total de solo e rocha .	26
Tabela 4. Resultados dos elementos-traço (mg kg ⁻¹) nas amostras total de solo e rocha.....	27
Tabela 5. Resultados dos elementos maiores (% m/m) e Zr (mg kg ⁻¹) nas amostras de solo em fração < 63 µm	28
Tabela 6. Concentração de Hg µg kg ⁻¹	29
Tabela 7. Resultados de Hg nos materiais de referências e seus valores recomendados (µg kg ⁻¹)	31
Tabela 8. Valores de pH e Carbono Orgânico	42



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS - GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

Dissertação de Mestrado
Janaina Correa Fiorentino

**Geoquímica do mercúrio e outros elementos em perfil de solo desenvolvido sobre diabásio,
Paulínia – SP**

RESUMO

Este trabalho avaliou a geoquímica de elementos maiores, menores e traço, em especial do mercúrio total, num perfil de Latossolo Vermelho desenvolvido sobre diabásio, localizado no município de Paulínia (SP). As amostras foram coletadas da rocha fresca, até o topo do perfil de 6 m de altura, durante a estação seca. O solo foi amostrado em volumes de aproximadamente 4000 cm³. Os 5 cm do topo foram coletados em espessuras de 1 cm, em volumes proporcionalmente menores. As amostras foram separadas em total e em frações > 177 µm, intermediária e < 63 µm. O diabásio é constituído de plagioclásio, piroxênio, quartzo, magnetita, ilmenita e apatita, em proporção decrescente. No solo foram identificados por DRX, caulinita, goethita, hematita e minerais residuais. O mercúrio foi determinado em todas as frações por TDZ-AAS, enquanto os elementos maiores, menores e Zr foram determinados por FRX na amostra total e fração < 63 µm. Dos elementos-traço determinados na amostra total, os dados relativos ao Ce, Cr, Cu, Nb, Nd, Ni, Pb, Th, V, Y e Zn foram usados em balanços geoquímicos e correlações com outros elementos. As concentrações de mercúrio medidas encontram-se nos intervalos de 1,0-37,0 e de 5,0-52,0 µg kg⁻¹, para amostra total e fração < 63 µm, respectivamente. O menor valor encontrado correspondeu ao diabásio e no solo as concentrações foram crescentes ao longo do perfil, em direção ao topo do horizonte B. No horizonte A, nos 5 cm superficiais, as concentrações de Hg foram menores, o que pode ser devido à emissão atmosférica, mas outras características relativas ao horizonte A indicam que ele pode ser alóctone. O realce das

concentrações do mercúrio na fração fina, denota sua preferência pelos argilominerais. Dentre os elementos químicos potencialmente imóveis, a imobilidade decresce na ordem Ti > Al > Nb > Y > V > Zr > Th. O enriquecimento do mercúrio, relativo ao Ti, foi único e superou qualquer elemento aqui estudado, seguido do Th, Pb, e Zr. Dessa forma, sob as condições ambientais específicas do perfil de solo, a preferência do mercúrio pela fase sólida é evidente, e impede sua mobilização para outros compartimentos terrestres. O Pb e o Hg apresentaram semelhanças em seus comportamentos e boa correlação entre si. Os resultados sugerem que o Hg neste perfil de solo é principalmente geogênico e sua acumulação pode ser controlada por sua baixa concentração e pH levemente ácido, que nesse caso favorecem a adsorção pela caulinita e goethita. Outros fatores como microclima e sistema hidrodinâmico do perfil de solo, provavelmente, também contribuem para o comportamento observado.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS - GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

Janaina Correa Fiorentino

**Geochemistry of mercury and others elements in soil profile developed on diabase, Paulínia
– SP**

ABSTRACT

This work assesses the geochemistry of major, minor and trace elements, in special of total mercury, of an oxisoil profile developed on diabase in Paulinia (São Paulo state). The samples were collected from fresh rock up the top of the 6 m profile, during the dry season. The soil was collected in volumes of approximately 4000 cm³. The upper 5 cm were collect in centimetric depth, in proportionally smaller volumes. During preparation, the samples were split and analytical work was conducted mainly in total sample and < 63 µm. The minerals of the diabase are plagioclase, pyroxene, quartz, magnetite, ilmenite and apatite, in order of decreasing proportion. In the soil samples, kaolinite, goethite, hematite and residual minerals, were identified by XRD. Mercury was determined in whole sample and in three size fractions by TDZ-AAS, while major and minor elements and Zr were determined in whole sample and in < 63 µm, by XRF. Of the trace elements determined in whole sample, the data of Ce, Cr, Cu, Nb, Nd, Ni, Pb, Th, V, Y and Zn were used in geochemical balances and correlations with other elements. Mercury concentrations were between 1.0-37.0 and 5.0-52.0 µg kg⁻¹ in whole sample and in fraction < 63 µm, respectively. The lowest value was measured in the diabase sample, while in soil samples, concentrations increased along the profile, in direction to the top of B horizon. In A horizon, Hg concentrations were lower, possibly due to atmospheric emission, but other characteristics of this horizon suggest that it can be alóctone. The enhanced mercury concentrations measured in the fine fraction confirm the affinity of this metal for clay minerals. The order of elemental immobility found in the profile is Ti> Al> Nb> Y> V> Zr> Th. The enrichment of mercury, relative to titanium, was unique and larger than any other of the elements

considered, and was followed by Th, Pb and Zr. Concerning the specific environmental conditions of the soil profile, the affinity of mercury by the solid phase is remarkable, avoiding its release to other terrestrial compartments. Lead and mercury data showed similar behavior and the data of the two elements presented strong correlation. The data suggest that Hg present in this soil profile is mainly geogenic and that the accumulation can be controlled by the low concentration of mercury and mildly acid pH, that favors the adsorption by kaolinite and goethite. Others factors like microclimate, hydrodynamic system of the profile, probably, also contribute to the observed behavior.

1. INTRODUÇÃO

A concentração média de mercúrio na crosta terrestre é de $40 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Wedepohl 1995). Em jazidas, onde ocorre de forma concentrada, o seu principal mineral de minério é o cinábrio, HgS , cujas reservas são avaliadas em cerca de 30 bilhões de toneladas (Magarelli 2006). O mercúrio é encontrado em diferentes ambientes na forma elementar (Hg^0) e oxidado Hg^{1+} (raro) e Hg^{2+} , cujos sais são mais comuns (*e.g.*, HgCl_2) (Lin & Pehkonen 1999). As espécies inorgânicas de mercúrio podem ser convertidas, por processos biológicos, em compostos organometálicos, como metil e dimetilmercúrio (CH_3Hg e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Hg}$), que são altamente tóxicas.

As principais fontes naturais de mercúrio são a desgaseificação a partir do manto e crosta terrestres, bem como escape a partir da camada mais superficial dos corpos d'água, solo, vegetação, queimadas, vulcões e fontes geotérmicas (Schroeder & Munthe 1998; Roulet & Lucotte 1998a; Jackson 1997).

O mercúrio antropogênico é liberado para o ambiente em virtude de suas inúmeras aplicações como na fabricação de cloro e soda, em lâmpadas de vapor, fungicidas, inseticidas, pigmentos, instrumentos de medição, amálgama dentário e mineração do ouro. Esta última e a queima da biomassa são responsáveis pelas maiores contribuições antropogênicas do mercúrio na região Amazônica (Olivares 2003; Roulet & Lucotte 1998a). Dessa forma, o mercúrio é introduzido continuamente na atmosfera por fontes naturais e antrópicas, pontuais e difusas (Jackson 1997).

Muitas vezes a influência geogênica e biogênica do mercúrio são subestimadas (Rasmunssen, 1994). Desta forma, mesmo em ambientes distantes das fontes antrópicas pontuais, o ciclo e a bioacumulação do Hg são predominantemente atribuídos ao transporte atmosférico e à deposição do mercúrio emitido por atividades humanas (Fitzgerald *et al.* 1998).

Em contrapartida, os solos são apontados como um reservatório de mercúrio, retardando sua transferência para o meio aquático e ou atmosférico (Oliveira *et al.* 2001).

De forma geral, a avaliação do comportamento químico de elementos-traço, como o Hg, em solos, bem como a estimativa da possível contribuição externa de poluentes requer a determinação dos níveis de *background* destes elementos (Lasheras Adot *et al.* 2006). Especificamente em relação ao mercúrio, os níveis de concentração nos diferentes solos e rochas,

e o comportamento do elemento durante o intemperismo ainda não estão suficientemente estabelecidos.

No Estado de São Paulo, a região metropolitana de Campinas é a segunda região do Estado no que se refere ao desenvolvimento econômico e demográfico (~2.600.000 habitantes), com destaque para o setor industrial (Resolução SMA 13 1999). O município de Paulínia, integrante desta região, apresentou acelerado desenvolvimento industrial devido à instalação de grandes indústrias do setor químico (fertilizantes, refinaria e distribuidoras de derivados de petróleo-combustíveis e GLP). Em vista disso, a área pode ser considerada fonte pontual e difusa de Hg e já foi alvo de alguns estudos, como os trabalhos de Olivares (2003) e Fostier & Michellazo (2006).

Segundo estimativa de Olivares (2003), em Paulínia a quantidade de mercúrio emitido para a atmosfera, de fontes antrópicas (pontuais e difusas) é 147 kg ano⁻¹. Quanto ao mercúrio gasoso total Fostier & Michellazo (2006) estimaram as emissões entre 1,2 a 15,3 ng m⁻³. Estes valores são superiores à média global para áreas não contaminadas, que varia de 1 a 5 ng m⁻³ segundo diferentes autores (Fadini & Jardim 2001; Fadini 1998). A comparação destes dados confirma a influência das fontes antrópicas sobre as concentrações de mercúrio atmosférico na área de Paulínia.

A ausência de dados sobre a concentração de mercúrio nos solos da área, em especial, sobre a sua fonte, isto é, se derivado das rochas que por intemperismo produziram os solos, ou de origem externa, ensejaram a escolha do tema desta dissertação. Nesse contexto, um perfil de solo desenvolvido sobre diabásio foi objeto de estudo. Ênfase foi dada à caracterização mineralógica e geoquímica de elementos maiores, menores e traço, com destaque para o mercúrio. Com os dados se pretende identificar os principais processos geoquímicos observados nos padrões de acúmulo de Hg ao longo do perfil de intemperismo. O conhecimento do comportamento de outros elementos ao longo do perfil permite avaliar se eles são comparáveis ao mercúrio, e auxiliar na compreensão da biogeoquímica deste elemento-traço (Telmer *et al.* 2004).

1.1. O Intemperismo

O perfil de solo é constituído de horizontes, que podem ser definidos como seções predominantemente minerais ou orgânicas. Os horizontes são aproximadamente paralelos à superfície do terreno e apresentam propriedades geradas durante a formação do solo, que lhes

conferem características de inter-relacionamento com os outros horizontes do perfil, e dos quais se diferenciam em virtude de diversidade de atributos resultantes da ação do intemperismo (Curi *et al.* 1993).

O intemperismo resulta da combinação de agentes físicos, químicos e biológicos. A intensidade e extensão das transformações das rochas dependem de muitos fatores, como sua composição, condições climáticas, drenagem e o tempo. As regiões tropicais vivenciam um processo de intemperismo intenso, em função de condições de temperatura e umidade (Soubrand-Colin *et al.* 2005).

Como agentes físicos, as variações de temperatura exercem papel fundamental, pois provocam sucessivas contrações do corpo da rocha, fraturando-a nos locais mais susceptíveis. O intemperismo químico compreende duas fases: o desaparecimento de certos minerais e a formação de produtos secundários. Nas reações químicas envolvidas neste processo, a água ocupa um papel de destaque, na hidrólise e dissolução de minerais estáveis. A presença de CO₂, substâncias orgânicas, sulfetos, entre outros, dissolvidos na água formam ácidos fracos, que aceleram o processo de dissolução e transformação dos minerais menos estáveis.

No sentido termodinâmico, o intemperismo químico pode ser considerado um sistema aberto, irreversível e incongruente. As reações intempéricas são irreversíveis e consistem numa adaptação das rochas às condições físico-químicas em que se encontram. Esse sistema químico heterogêneo é aberto e incongruente, visto que os íons em solução, resultantes da dissolução dos minerais podem ser retirados do meio por percolação e a composição da fase sólida remanescente difere da fase sólida inicial (Middelburg *et al.* 1988). Entretanto, o sistema pode ser considerado fechado se um elemento é genuinamente imóvel durante o intemperismo, ou ainda, quando ele é mobilizado no perfil de solo, mas apenas internamente redistribuído e não lixiviado do regolito (Patino *et al.* 2003).

Os elementos-traço presentes nos minerais formadores de rochas (*e.g.*, plagioclásios e piroxênios) são freqüentemente liberados durante o intemperismo químico (Van der Weidjden 1995). Esses elementos podem ser distribuídos no perfil de alteração, concentrando-se nos estágios primários de alteração (saprólito) ou nas camadas mais intemperizadas (*solum*) (Middelburg *et al.* 1988; Van der Weidjden 1995; Patino *et al.* 2003). A retenção dos elementos-traço no perfil de intemperismo depende, especialmente, da formação e estabilidade dos minerais secundários que hospedam esses elementos (Patino *et al.* 2003), além de suas características

absolutas e relativas às condições do meio. Minerais secundários como as argilas, zeólitas, fosfatos e oxihidróxidos de ferro e alumínio são produtos comuns da intemperização dos minerais primários e em geral retêm os metais traço.

Em geral, no processo de intemperismo e formação do solo, os metais alcalinos e alcalinos terrosos, são os primeiros a deixar o sistema e são considerados móveis. Em contrapartida, Al, Fe, Ti, Zr, são elementos considerados imóveis ou refratários e são usados para normalização em cálculos de balanço geoquímico (Teutsh *et al.* 1999; Kurtz *et al.* 2000).

Em outro aspecto, segundo Patino *et al.* (2003) é comum abordar em estudos de intemperismo o uso de diferentes índices que determinam a extensão da alteração química num conjunto de amostras, ou seja, os índices de intemperismo são usados na caracterização do perfil de intemperismo e são calculados a partir dos elementos maiores de cada amostra (Price & Velbel 2003).

Nesse contexto, o perfil de intemperismo pode ser caracterizado também pelo comportamento geoquímico do Mn, Cr, V e Fe que são dependentes das condições de oxído-redução do sistema intempérico (Middelburg *et al.* 1988), *i.e.*, o estado de oxidação do elemento é determinante no seu grau de solubilidade.

Em relação aos elementos terras raras, esses são considerados únicos, visto que, eles possuem propriedades químicas muito semelhantes, e em geral mostram comportamento geoquímico uniforme, são encontrados na forma trivalente, com exceção do Ce e do Eu. O Ce pode ser oxidado para estado tetravalente e o Eu pode ser reduzido à estado bivalente. A solubilidade do Ce^{3+} é muito maior que o Ce^{4+} , portanto, essa característica pode resultar em anomalias do Ce em um perfil de intemperismo (Middelburg *et al.* 1988; Van der Weidjen 1995; Huang & Gong 2001).

De acordo com Kurtz *et al.* (2000), em virtude do volume e massa do solo mudarem durante o perfil de intemperismo torna-se difícil calcular o balanço de massa químico. Ou seja, as mudanças de densidade são influenciadas pela dissolução de minerais iniciada pela lixiviação dos constituintes mais solúveis, o enriquecimento de elementos residuais menos solúveis, e o conseqüente incremento na porosidade (Chadwick *et al.* 1990). A mudança do volume pode ser calculada por determinação da mudança de massa de um elemento imóvel, dessa forma, um aumento indicará colapso do perfil (ou horizonte), enquanto a diminuição indicará a dilatação (Brimhall & Dietrich 1987). Por outro lado, a perda ou ganho dos outros elementos podem ser

calculados em relação à massa do elemento índice, assumindo que um inventário do elemento índice não muda durante o tempo e que foi redistribuído no perfil de solo.

Balanços geoquímicos ao longo de perfis de solo também são utilizados para inferir a origem de elementos-traço. Oliveira *et al.* (2001) e Guedron *et al.* (2006) fazem uso desse recurso para o mercúrio, mas sem levar em consideração as alterações de volume ao longo do perfil de intemperismo.

1.2. O ciclo biogeoquímico do mercúrio

O ciclo biogeoquímico do mercúrio, ilustrado na Figura 1, é caracterizado pelas várias rotas que este elemento pode seguir quando liberado da geosfera ou hidrosfera e emitido para a atmosfera e re-depositado na água e solo. Da litosfera para hidrosfera o mercúrio é transferido pelo intemperismo de minerais, pelo enriquecimento por dissolução ou ainda por vulcanismo. O caminho inverso ocorre pela sedimentação de espécies de mercúrio. Quando em contato com o solo ou sedimento, o mercúrio pode ser adsorvido por minerais, complexado pela matéria orgânica, pode sofrer metilação/desmetilação, e ainda pode ser lixiviado pela solução percolada. O ciclo se completa com as rotas de precipitação das chuvas, bioconversão em formas voláteis ou solúveis, reinteração deste na atmosfera ou bioacumulação na cadeia alimentar aquática ou terrestre (Windmöller 1996; Bisinoti & Jardim 2004).

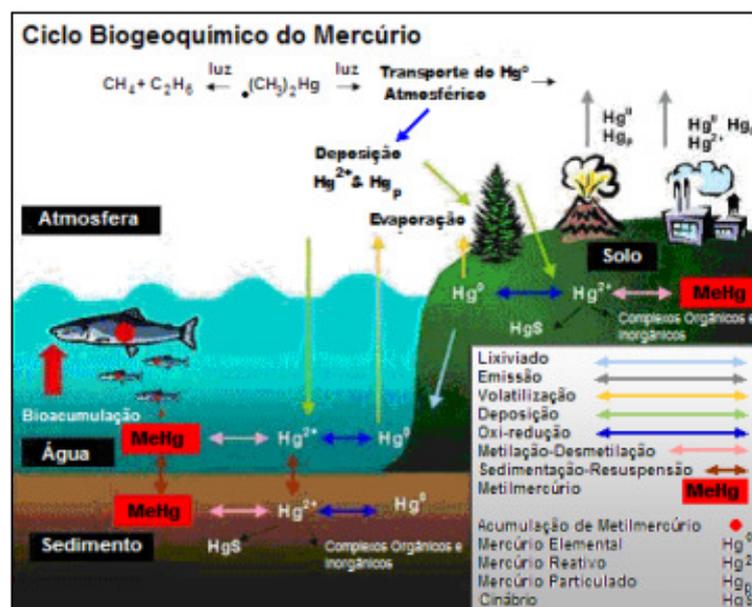


Figura 1. Ciclo Biogeoquímico do Mercúrio.

Em relação ao ciclo biogeoquímico do mercúrio, as investigações realizadas nos solos ajudam a entender o fluxo do mercúrio nas interfaces solo/ar e solo/água (Miretzky *et al.* 2005a; Miretzky *et al.* 2005b) e melhorar a compreensão sobre o comportamento do mercúrio durante o intemperismo das rochas e as suas afinidades geoquímicas.

1.3. O mercúrio no solo

O mercúrio pode ocorrer em solos nos três estados de oxidação, Hg^0 , Hg_2^{2+} e Hg^{2+} , conforme as condições de óxido-redução do meio. As transformações das espécies do Hg em solos podem ocorrer por reações químicas ou ainda serem mediadas por microrganismos. Essas transformações são importantes porque a forma química em que o mercúrio se encontra influencia na sua retenção e mobilidade no meio, e, em última instância, governa sua distribuição no solo e também, sua transferência para os reservatórios e ecossistemas vizinhos (Andersson 1979).

Sob condições oxidantes, as espécies predominantes de mercúrio inorgânico nos solos são $\text{Hg}(\text{OH})_2$, HgCl_2 , HgOH^+ e Hg^0 e, em ambientes redutores, as formas comuns de mercúrio são HgS^+ , HgOHS^+ e HgClSH (Gabriel & Williamson 2004).

O mercúrio presente no perfil de solo pode derivar de duas fontes: a primeira é litogênica, ou seja, o mercúrio é naturalmente acumulado pela pedogênese. A outra é atmosférica, podendo ou não ser antropogênico. Nesse sentido, os solos atuam como reservatórios que retêm o mercúrio litogênico e o mercúrio atmosférico (Oliveira *et al.* 2001).

O mercúrio das camadas superficiais detém a capacidade particular de ser emitido, depositado via seca e ou úmida, e reemitido para a atmosfera, dando início a um novo ciclo (Mason *et al.* 1994; Nriagu & Pacyna 1998; Roulet & Lucotte 1998a).

A retenção do Hg pelos solos depende da composição destes, do processo pedológico atuante, das condições climáticas, da idade das coberturas dos solos e, naturalmente, da dinâmica biogeoquímica do Hg (Roulet & Lucotte 1998a; Oliveira *et al.* 2001; Miretzky *et al.* 2005a). Por conseguinte, a retenção do mercúrio por minerais e superfícies orgânicas é controlada em especial por três fatores: pH, íons dissolvidos (p. ex. Cl^- e S^-) e pelo potencial de óxido-redução (Gabriel & Williamson 2004). A competição entre Cl^- , carbono orgânico e S^- depende da concentração de cada um deles e do pH do meio.

A concentração do íon Cl^- e o pH influenciam na adsorção do mercúrio por componentes de solos, como a caulinita (Sarkar *et al.* 2000; Gabriel & Williamson 2004). No intervalo de pH de 2 a 9 em soluções diluídas de NaNO_3 e NaCl , HgCl_2^0 é a espécie predominante em pH abaixo de 7,5 (Sarkar *et al.* 2000). Na ausência de NaCl a espécie predominante acima de pH 3 é $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$. Sarkar *et al.* (2000), avaliaram a retenção de Hg^{2+} por caulinita, em diferentes condições e observaram que o pico de adsorção (pH_{50}), isto é, o pH que corresponde a 50% do máximo de adsorção, ocorre em pH 3,4 enquanto a máximo de adsorção (pH_{max}) ocorre em pH 4,4. Acima deste pH a retenção diminui. A presença de Cl^- e íons metálicos como Ni^{2+} e Pb^{2+} também reduz a adsorção de Hg pela caulinita, mas outros ânions, como sulfato e fosfato não a afetam.

Nesse contexto, Sarkar *et al.* (1999) em estudo da retenção do Hg^{2+} em quartzo e gibsitita, observaram que a presença dos íons SO_4^{2-} e PO_4^{3-} em solução favorecem a diminuição da retenção do Hg^{2+} em quartzo. Enquanto a presença de PO_4^{3-} aumenta a retenção do Hg^{2+} na gibsitita, por outro lado o SO_4^{2-} favorece a diminuição na retenção do Hg^{2+} em gibsitita.

A adsorção do mercúrio por minerais e partículas orgânicas apresenta correlação com a área superficial, concentração das moléculas orgânicas, capacidade de troca catiônica, entre outros. Como resultado, solos argilosos e orgânicos têm maior capacidade de adsorver e reter mercúrio (Gabriel & Williamson 2004).

Os óxi-hidróxidos metálicos são comuns em solos e se forem amorfos e microcristalinos apresentam uma capacidade de retenção maior que os análogos cristalinos, podendo ser comparados a verdadeiras esponjas, por causa de sua grande área superficial (Cornell & Sschwertmann 1996).

A presença de diferentes óxi-hidróxidos de ferro depende da concentração de matéria orgânica e Fe, isto é, a medida que aumentam os teores de matéria orgânica e ferro no solo aumenta a quantidade de ferrihidrita (Cornell & Sschwertmann 1996). Em condições opostas, prevalece a formação da goethita. De forma geral, a presença de substâncias orgânicas inibe a cristalização dos óxidos de ferro.

Roulet *et al.* (1998a) e Valle *et al.* (2005) sugerem que o Hg, presente no solo depende principalmente da geoquímica dos óxi-hidróxidos de Fe e de Al presentes na fração fina. Roulet e colaboradores (1998a) comentam ainda que a substituição do Al na goethita e, em menor proporção, na hematita aumenta a área superficial destes minerais. Dessa forma há maior adsorção do metal por tais minerais.

A presença de espécies orgânicas também afeta a adsorção de Hg por minerais. Por exemplo, Backstrom *et al.* (2003) avaliaram a influência do pH e matéria orgânica na adsorção do Hg^{2+} por goethita e observaram que na presença de ácido fúlvico a quantidade de mercúrio adsorvida pela goethita é 92% maior no intervalo de pH 3-10, com maiores valores em pH menor. Sem o ácido fúlvico, o aumento da concentração do Hg favorece o K_d (coeficiente de distribuição), *i.e.*, a associação do Hg com a fase sólida, mas em concentrações superiores a 10^{-4}M , o K_d caiu abruptamente. Entretanto, na presença do ácido fúlvico, o K_d é maior para concentrações intermediárias e menores de Hg.

E enfim, em outros casos, as concentrações do mercúrio total e CH_3Hg^+ são distribuídas entre particulados, colóides e fases dissolvidas. De forma que os colóides possuem elevada área superficial e podem representar um componente de retenção e de transporte do mercúrio e outros metais (Barbarez *et al.* 2001; Enzweiler 1986).

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar o comportamento geoquímico do mercúrio em um perfil de intemperismo desenvolvido sobre diabásio, no município de Paulínia- SP.

Foram objetivos específicos desse trabalho:

- Determinar a concentração de mercúrio total nas amostras de solo e diabásio, para conhecer seu padrão de distribuição;
- Definir a fração do solo em que o mercúrio encontra-se preferencialmente retido;
- Avaliar a influência do intemperismo na retenção do mercúrio;
- Associar o comportamento do Hg com o de outros elementos químicos ao longo do perfil;
- Definir fatores controladores da distribuição do mercúrio ao longo do perfil.

3. ÁREA DO ESTUDO

A área de estudo está localizada em zona urbana do município de Paulínia (22° 45' N e 47° 09' L e altitude 620 m), inserido na Região Metropolitana de Campinas, distando 118 km da capital Paulista (Figura 2).

O clima do município de Paulínia é subtropical de altitude com inverno seco (Cwa, segundo classificação de Köppen), temperatura média anual de 22°C e precipitação média anual de 1359,6 mm (CEPAGRI, 2007).

Quanto à vegetação, Paulínia situa-se na região de transição de dois grandes Biomas: o Cerrado e a Mata Atlântica. Dessa forma, os fragmentos de vegetação nativa remanescente no município são de Cerrado, Floresta Estacional Semidecidual, e Floresta Estacional Ribeirinha com espécies da Bacia do Rio Paraná (Mianchir & Capacle 2004). A vegetação que corresponde ao local de coleta é a gramínea.

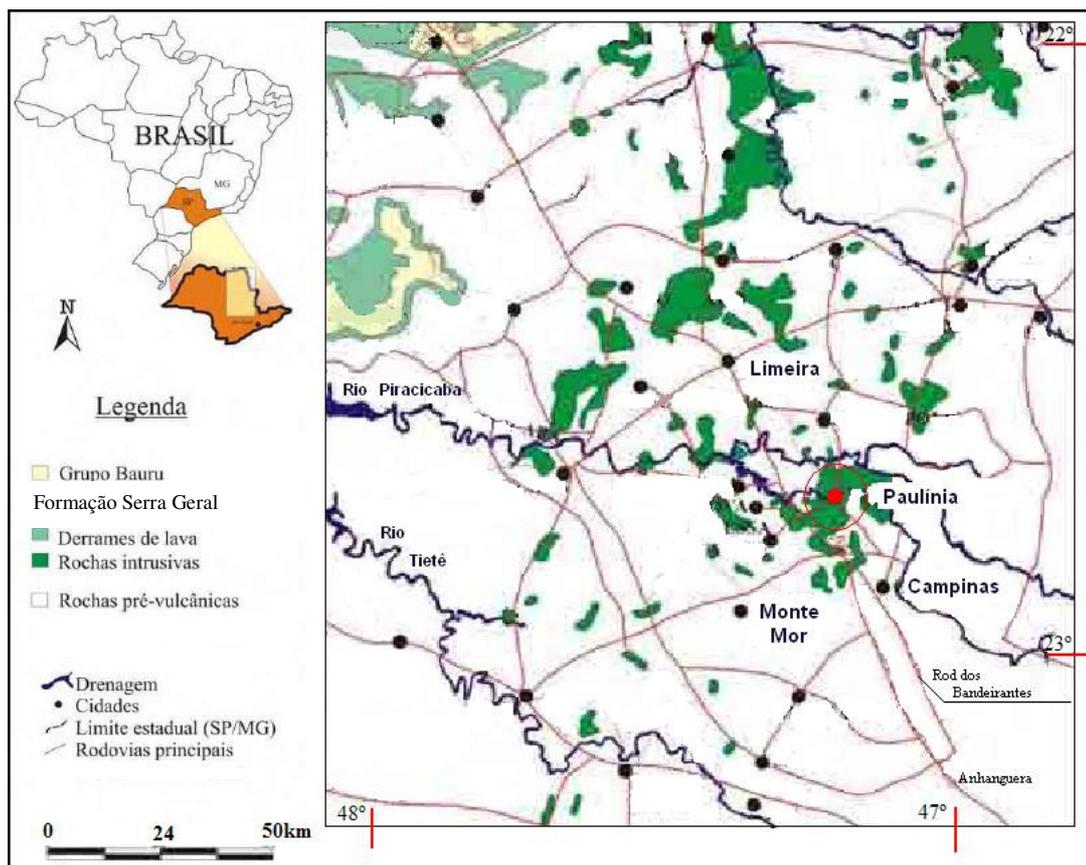


Figura 2. Mapa geológico simplificado da região de Paulínia e localização desse município.

Modificado de DNPM (1978) e IPT (1981), Machado (2005).

A área de estudo está localizada na borda leste da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo, compreendendo a principal região de ocorrência de rochas intrusivas encaixadas nas rochas sedimentares pré-vulcânicas da Bacia do Paraná e também na borda dos derrames de lava da Formação Serra Geral.

As rochas intrusivas constituem *sills* (ou soleiras) e estão em maioria encaixadas nos sedimentos paleozóicos da Bacia do Paraná, sendo relativamente comuns em toda sua extensão, e afloram principalmente na parte leste do limite da bacia (Almeida 1986, Bellieni *et al.* 1988; Zalán *et al.* 1985). *Sills* aflorantes no Estado de São Paulo, datados pelo método $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, têm idades de $130,3 \pm 0,1$ e $131,9 \pm 0,4$ Ma (Ernesto *et al.* 1999).

A grande ocorrência de rochas intrusivas aflorantes nesta região não se deve apenas ao fato de estar localizada na borda da bacia, onde se observam seqüências sedimentares pouco espessas, mas também devida a forte atuação tectônica de natureza distensiva na área, gerando domos e outras estruturas capazes de hospedar as intrusões basálticas (Machado 2005).

Neste contexto, a Província Magmática do Paraná, que representa a Formação Serra Geral na estratigrafia da Bacia do Paraná, é de grande importância por ser uma das maiores manifestações de basaltos continentais do mundo, com cerca de 1.200.000 km² de área e 800.000 km³ em volume de lavas, que recobriram aproximadamente 75 % de toda superfície da Bacia do Paraná (Machado 2005).

A rocha e o perfil de solo foram coletados na pedreira Galvani Engenharia e Comércio (Paulínia, SP) que explora o diabásio (ou também denominado dolerito) para a produção de brita. O *sill* de diabásio de Paulínia tem 250 m de espessura (Soares 1985).

Com relação a pedologia, predominam na região os solos podzólicos e os latossolos. Os podzólicos recobrem a área a leste da Região (Planalto Atlântico), com algumas manchas localizadas na Depressão Periférica. Eles se caracterizam pela sobreposição de camadas constituídas por diferentes materiais. Eles diferem dos latossolos que geralmente são mais espessos e mineralogicamente mais homogêneos, portanto, sem distinção visível em camadas. Os latossolos recobrem, sobretudo, a chamada Depressão Periférica, onde ocorrem as rochas intrusivas básicas (diabásio) (EMPLASA 2002).

Segundo o Mapa Pedológico do Estado de São Paulo (Oliveira 1999), no município de Paulínia, predominam Latossolos Vermelhos, Roxos e Vermelho-Escuro, mas são encontrados

também Argissolos Vermelho – Amarelo. O solo coletado foi classificado como Latossolo Vermelho.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Todas as etapas do trabalho, exceto quando especificado, foram realizadas no Instituto de Geociências - Universidade Estadual de Campinas.

4.1. Coleta das amostras

A rocha sã e as amostras de solos foram coletadas nas coordenadas 22° 47' N e 47° 10' L. A amostragem foi realizada em julho de 2005, durante a estação seca.

A descrição dos atributos morfológicos do perfil de solo e coleta, ocorreram conforme Santos *et al.* (2005). Dessa forma, foram definidos os horizontes do perfil de solo, bem como, a cor, a textura e a consistência molhada. A parte vertical exposta do perfil de solo foi raspada com uma máquina tipo escavadeira. As amostras foram coletadas da base, constituída por diabásio, até o topo do perfil de 6 m de altura de um Latossolo Vermelho, conforme ilustrado pela Figura 3.

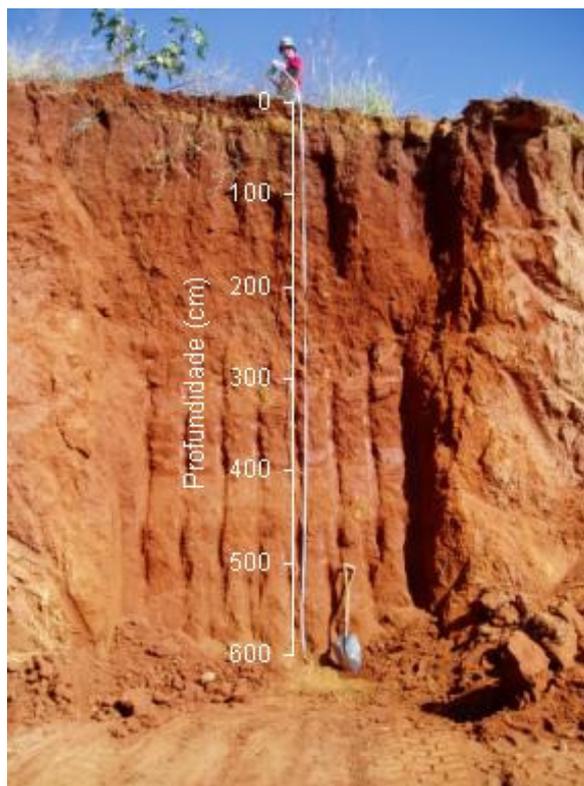


Figura 3. Perfil de solo.

O volume de solo retirado foi de aproximadamente 4000 cm³ (20 x 20 x 10 cm), com intervalos entre as amostras de 20 a 80 cm. Os 5 cm do topo foram coletados de 1 cm em 1 cm, em volumes proporcionalmente menores. Dessa forma, as amostras foram coletadas nas seguintes profundidades: 0-1 cm; 1-2 cm; 2-3 cm; 3-4 cm; 4-5 cm; 0-10 cm; 10-30 cm; 30 – 50 cm; 100 – 120 cm; 200 – 220 cm; 270 – 290 cm; 340 – 360 cm; 410 – 430 cm; 470 – 490 cm; 510 – 530 cm; 560 – 580 cm e 600-620 cm (saprólito). As 17 amostras de solo foram colocadas em sacos plásticos e conservadas em ambiente fresco. Além do solo coletou-se também amostra da rocha fresca.

4.2. Preparação das amostras

No laboratório, as amostras de solo foram congeladas e depois secas em liofilizador (Virtis) por ~24 horas. Em seguida, foram desagregadas com pistilo de madeira revestido em papel manteiga, homogeneizadas e quarteadas. De cada amostra, um quarto foi usado como amostra total e, posteriormente, será denominada desta forma. Ela foi moída em moinho planetário com potes e bolas de ágata (Fritsch – Alemanha). Dois quartos do volume de cada amostra foi peneirada em peneiras de nylon nas frações > 177 µm, 177 µm >x> 63 µm e < 63 µm. O quarto restante de cada amostra foi armazenado. A rocha fresca foi triturada em britador de mandíbulas (Fritsch – Alemanha) e depois moída no moinho planetário.

4.3. Análise Física

4.3.1. Determinação do diâmetro das partículas

A granulometria dos solos foi determinada nas amostras coletadas nas profundidades 600-620, 270-290, 200-220, 10-30 e 0-10 cm, secas em liofilizador, obtidas do destorroamento. O método empregado foi o espalhamento de laser em baixo ângulo num equipamento Malvern MSS Mastersizer (0.05 a 3500 µm). As análises foram efetuadas após a suspensão de alíquotas das amostras em água desionizada com dispersante calgon e auxílio de ultrassom (1 min). As análises foram realizadas pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica de Matérias Primas Mineraias da Escola Politécnica (LCT/POLI) da Universidade de São Paulo.

4.4. Análise mineralógica

A mineralogia da amostra sã foi determinada por microscopia petrográfica após a preparação de uma seção delgada polida.

A análise mineralógica da amostra total dos solos foi realizada por difração de raios X (DRX) em difratômetro Philips, com tubo de Cu, pelo método do pó. A manipulação de dados para a obtenção e interpretação dos difratogramas foi efetuada no IG-UNICAMP com ajuda do *software* EVA.

As análises de DRX das amostras de solo na fração < 63 µm, foram realizadas em difratômetro de raios X, modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta) e com tubo de raios X cerâmico de ânodo de Cu. A aquisição de dados foi feita com o *software* X'Pert Data Collector e o tratamento dos dados com o *software* X'Pert HighScore, ambos da PANalytical.

Nos dois casos, as análises foram realizadas pelo Laboratório de Raios X do Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará.

4.5. Análise química

4.5.1. Determinação elementos maiores, menores e traço

Os elementos maiores, menores e traço de amostra total e fração < 63 µm foram determinados por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) – (PW 2404, PANalytical, Holanda). Os elementos-traço foram determinados após a preparação de pastilhas prensadas, enquanto os elementos maiores e menores foram determinados em vidros preparados para esta finalidade (Vendemiatto & Enzweiler 2001). A fração < 63 µm foi preparada somente na forma de vidros, para determinar os elementos maiores e Zr, com método baseado no aplicativo UniQuant 5.0. O controle de qualidade foi efetuado pela análise, em paralelo, dos materiais de referência RGM-1 (riolito, USGS), BHVO-2 (basalto, USGS) e GSS 5 (solo, IGGE, China).

- Preparação das pastilhas prensadas

As pastilhas prensadas foram preparadas após misturar e homogeneizar 9,0 g de amostra moída e 1,5 g de cera aglutinante (Wax powder - Hoechst, Alemanha) num frasco de poliestireno, num misturador (Mixer/Mill). As pastilhas (4 cm de diâmetro) foram obtidas por prensagem com 15 toneladas durante 1 minuto.

- Preparação dos discos de vidro

Os discos de vidro foram preparados, após a realização da determinação da Perda ao Fogo - % PF. A determinação da % de perda ao fogo foi feita em mufla à 1000 °C por 1 hora e 30 minutos, após secar a amostra em estufa à temperatura de 105 °C durante 2 horas.

Os discos de vidro foram preparados por fusão de 1,0000 g de amostra calcinada com 6,0000 g de fundente (50% metaborato e 50% tetraborato de lítio), após homogeneização e adição de 2 gotas de iodeto de lítio, em cadinhos e moldes de platina no aparelho de fusão Fluxy 300 (Claisse, Canadá).

4.5.2. Determinação de mercúrio

O mercúrio foi determinado diretamente nas amostras sólidas por espectrometria de absorção atômica após termo-decomposição e correção de background por efeito Zeeman (TDZ-AAS), num analisador de mercúrio portátil da LUMEX RA-915+ e RP-91C. Nos solos, o mercúrio foi determinado na amostra total e nas frações $> 177 \mu\text{m}$, $177 \mu\text{m} > x > 63 \mu\text{m}$ e $< 63 \mu\text{m}$. O material de referência SRM 2709 (solo San Joaquin, NIST, USA) foi utilizado para obter a curva analítica, pela análise de três alíquotas com massas diferentes. A qualidade dos dados foi assegurada pela análise dos materiais de referência GSS 7 e GSS 5 (solos, IGGE, China) e replicatas de algumas amostras. O basalto JB-2 (GSJ), foi utilizado para construção da curva analítica na determinação do mercúrio na rocha, e para assegurar a qualidade das medidas foram analisados quatro materiais de referência JGB-1 (gabro,GSJ), BCR-2 (basalto, USGS) e W-2 (diabásio, USGS).

4.5.3. Determinação do pH

O pH foi determinado após preparar suspensões de alíquotas das amostras de solo (total pulverizada) em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, na proporção de 1: 2,5 (m/v), conforme método da Embrapa (1987). Após a preparação e agitação, as suspensões foram mantidas em repouso por 30 minutos. Em seguida, cada suspensão foi agitada e a medida do pH foi efetuada com o eletrodo combinado e pHmetro Micronal B374.

4.5.4. Determinação de carbono orgânico

O carbono orgânico foi determinado na amostra total pulverizada de acordo com método modificado de Walkley & Black (1934) descrito por Cantarella, H. & Raij, B. (2001). A análise baseou-se na oxidação da matéria orgânica do solo com solução de dicromato de potássio (1 N) em meio fortemente ácido. O calor desprendido na diluição do ácido sulfúrico atua como

catalisador da oxi-redução. O excesso de dicromato é titulado com sulfato ferroso amoniacal (0,5 N), na presença do ácido ortofosfórico e indicador difenilamina.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Descrição dos atributos morfológicos do perfil de solo

Na Tabela 1, encontra-se a relação das amostras, com identificação da profundidade de coleta em relação ao topo do perfil, os horizontes as que pertencem, e demais características como cor, conforme notação de Munsell, textura e consistência molhada.

Tabela 1. Descrição das características morfológicas do perfil de Latossolo Vermelho considerando-se a amostra bruta

<i>Profundidade</i>	<i>Horizontes</i>	<i>Cor</i>	<i>Textura</i>	<i>Consistência molhada</i>
<i>0-1 cm</i>		7,5YR 5/7	Argilo-arenosa	
<i>1-2 cm</i>		7,5YR 5,5/8		
<i>2-3 cm</i>		2,5YR 5,5/8		
<i>3-4 cm</i>	A	7,5YR 5,5/8	Argilosa	Plástica-pegajosa
<i>4-5 cm</i>		2,5YR 5,5/8		
<i>0-10 cm</i>		2,5YR 4/6		
<i>10-30 cm</i>		2,5YR 5/8 ^a		
<i>30-50 cm</i>		2,5YR 4,4/8		
<i>100-120 cm</i>		2,5YR 4,7/8		
<i>200-220 cm</i>		2,5YR 4/7		
<i>270-290 cm</i>	B	2,5YR 4/8 ^b	Argilosa	Plástica-pegajosa
<i>340-360 cm</i>		2,5YR 4/8		
<i>410-430 cm</i>		2,5YR 4/7		
<i>470-490 cm</i>		2,5YR 4/7		
<i>510-530 cm</i>		2,5YR 4,5/8		
<i>560-580 cm</i>	C	2,5YR 4,5/8	Média	Plástica-pegajosa
<i>600-620 cm</i>		7,5YR 5/7		Plástica-muito pegajosa

a: com estrutura grumosa que quebrada apresentou cor 2,5YR 4/6.

b: microagregado mais desenvolvido do perfil.

O perfil de solo, formado por intemperismo de diabásio, foi dividido em três horizontes, cuja distinção foi pouco aparente. De maneira geral, o horizonte B do perfil apresentou estrutura microagregada com grumos, indicando porosidade acentuada, cor, textura e consistência homogêneas.

O horizonte A, apresentou variações morfológicas no atributo cor. Em geral, a cor desse horizonte, relaciona-se positivamente com o teor de matéria orgânica, mas no perfil estudado, a cor do horizonte A é clara (valor mais elevado na notação de Munsell), o que indica esgotamento de matéria orgânica não previsto para esse horizonte, conforme esclarecido no item 5.8. Esta característica do horizonte A, sugere alterações provocadas pelas atividades de manejo desse solo. Bertolani (2003) ressalta, que as características do horizonte A podem ser muito variáveis

em função dos fatores e processos de formação que lhe deram origem, bem como devido à influência antrópica, em especial, atividades agropecuárias.

Conforme as observações e características morfológicas descritas para o perfil, o solo foi classificado como um Latossolo Vermelho de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA 1999). Os Latossolos são solos minerais com horizonte diagnóstico B latossólico de sub-superfície. O Latossolo Vermelho possui matriz 2,5 YR ou mais vermelho na maior parte dos primeiros 100 cm do horizonte B (EMBRAPA 1999).

Existe a possibilidade do horizonte A não ter sido desenvolvido *in situ*, dessa forma esse horizonte poderia ser denominado como alóctone. Outros atributos como a mineralogia e a análise química, apresentadas e discutidas nas seções 5.4 e 5.5, respectivamente, corroboram a hipótese do horizonte A ter sido transportado e depositado sobre o perfil de intemperismo original estudado.

5.2. Distribuição do tamanho das partículas do solo

A distribuição granulométrica das partículas do solo foi determinada em cinco amostras do perfil. A composição granulométrica está relacionada apenas com a parte mineral do solo e é representada pela proporção relativa das frações granulométricas que compõem a terra fina (frações com diâmetro igual ou inferior a 2 mm). As frações granulométricas são classificadas de acordo com o diâmetro das partículas, nas seguintes classes: areia grossa (2-0,2 mm), areia fina (0,2-0,05 mm), silte (0,05-0,002 mm) e argila (< 0,0002 mm).

Na Tabela 2, encontra-se a distribuição relativa dos diâmetros das partículas de solo das amostras analisadas, identificadas por sua profundidade.

Tabela 2. Distribuição do tamanho das partículas nas amostras de solo

<i>Profundidade</i>	<i>Areia (%)</i>	<i>Silte (%)</i>	<i>Argila (%)</i>
<i>0-10 cm</i>	24,48	52,97	22,55
<i>10-30 cm</i>	15,58	69,66	14,76
<i>200-220 cm</i>	38,38	40,06	21,56
<i>270-290 cm</i>	37,52	42,89	19,59
<i>600-620 cm</i>	12,27	72,83	14,70

Os dados da Tabela 2 indicam predominância da fração silte em todas amostras, em especial nas coletadas em profundidades de 0-10 cm, 10-30 cm e 600-620 cm. Nas amostras 200-220 cm e 270 –290 cm, há uma proporção relativa mais expressiva das frações areia e argila, mas ainda com predomínio da fração silte. A distribuição granulométrica apresentada, indica uma textura média para todas as amostras analisadas, segundo EMBRAPA (1999).

A amostra de saprólito (600-620 cm) tem aproximadamente a mesma composição granulométrica que a amostra coletada de 10-30 cm. Esta coincidência confirma a possibilidade do horizonte A ser alóctone. Neste caso, a amostra 10-30 cm, poderia ter característica de saprólito.

Outro aspecto relevante nos resultados da Tabela 2 é a predominância da fração < 63 μm (fração silte + argila), em todas as amostras analisadas, e provavelmente para todas as amostras do perfil, visto que trata-se de um perfil de solo com horizonte B extenso e homogêneo. Os resultados serão discutidos baseados especialmente na fração < 63 μm , visto que as partículas inseridas nessa fração são consideradas as mais ativas na físico-química do solo. Dessa forma, a fração < 63 μm , e a amostra total serão usadas para avaliar o comportamento geoquímico do Hg ao longo do perfil de intemperismo.

Nota-se uma discordância entre a textura obtida por meio de análise física laboratorial e a textura descrita em campo. Esta última é menos precisa, pois consiste na verificação do tato quando se fricciona uma amostra úmida do material do solo entre os dedos, a qual requer comparar, ou aferir o seu tato com os resultados da análise textural efetuada em laboratório (Lepsh 2002).

5.3. Petrografia do diabásio

Ao microscópio petrográfico, em seção delgada polida da rocha, Figura 4, foram observados aproximadamente 60 % de plagioclásios e 35 % piroxênios (ortopiroxênios), além de apatita e minerais opacos representando, aproximadamente, 5 % .

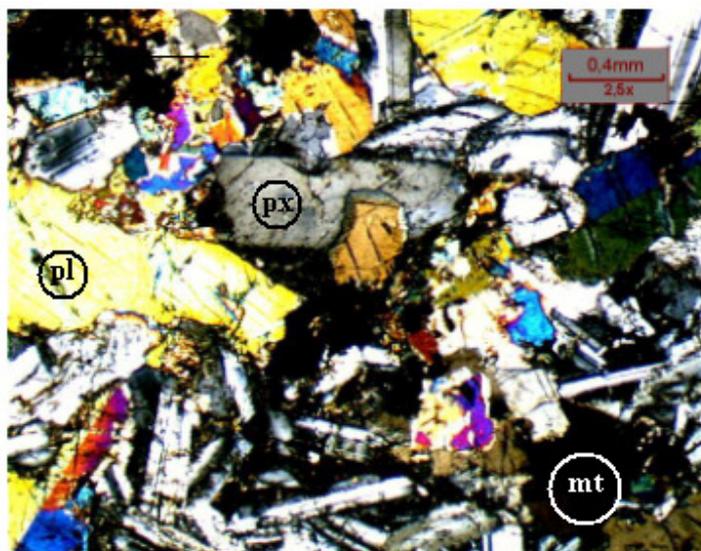


Figura 4. Fotomicrografia do diabásio. Em destaque cristais de plagioclásio (pl), piroxênio (px) e magnetita (mt). Exibindo textura intergranular.

Os dados de análise química da rocha, apresentados no item 5.5, foram utilizados para calcular a norma, isto é, a assembléia mineral teórica da rocha segundo *CIPW* (Cross, Iddings, Pirsson e Washington). O cálculo da norma foi efetuado com uma planilha desenvolvida por K. Hollocher. A proporção volumétrica de minerais obtida neste cálculo foi plagioclásio (46 %), diopsídio (13,8 %), hiperstênio (12,6 %), ortoclásio (10,6 %), quartzo (6,8 %), ilmenita (4 %), magnetita (4,6 %) e apatita (1,8 %).

Por meio da difração de raios X foi confirmada a presença dos plagioclásios, piroxênios, ilmenita, magnetita, quartzo e apatita no diabásio. Quanto ao ortoclásio sugerido pela norma, indica que a norma associou todo o potássio da rocha ao ortoclásio. No entanto, sabe-se que o comum seria atribuir o potássio à biotita, visto que ortoclásios são raros em diabásio. Portanto, o ortoclásio não foi considerado como mineral constituinte da amostra de diabásio deste trabalho.

Segundo Machado (2005) a mineralogia nas rochas intrusivas não é homogênea. Em algumas ocorrências, num mesmo afloramento, a variação pode ser notável. Num ambiente fechado, com maior circulação de elementos voláteis e a menor velocidade de cristalização, a dispersão iônica não é favorecida e diferentes fases minerais podem cristalizar.

5.4. Mineralogia das amostras de solo

A mineralogia dos solos foi investigada por difração de raios X. Os difratogramas de raios X das amostras de solo revelaram que a mineralogia ao longo do perfil é bastante homogênea. Difratogramas da amostra total e da fração menor que $< 63 \mu\text{m}$ encontram-se nas Figuras 5 e 6, respectivamente.

Em todas as amostras, há predomínio de quartzo e caulinita, com goethita subordinada. Nas amostras analisadas, esses dois últimos minerais apresentam baixa cristalinidade, caracterizada nos difratogramas, por picos largos e mal definidos. No caso da caulinita, é nítida a ausência de três picos (triplet) diferentes de (001) e não relacionados aos planos basais, na região entre aproximadamente 19 e $21^\circ 2\theta$, que caracterizam a caulinita do tipo “mal-cristalizada” (Guggenheim *et al.* 2002). Estas características tornam os latossolos bons adsorvedores de metais (Bertoncini 2002).

Na amostra mais superficial (profundidade 1 cm), fração menor que < 63 , aparece um pequeno pico em torno $6^\circ 2\theta$ ($\sim d = 15\text{\AA}$), provavelmente de esmectita, além de um pico atribuído a feldspato. Há possibilidade da amostra mais superficial ter contribuição do pó de rocha, da pedreira. A esmectita seria decorrente do intemperismo (muito recente) dos feldspatos, que por se encontrarem já na forma de pó, isto é, com maior área superficial, estão mais susceptíveis ao intemperismo.

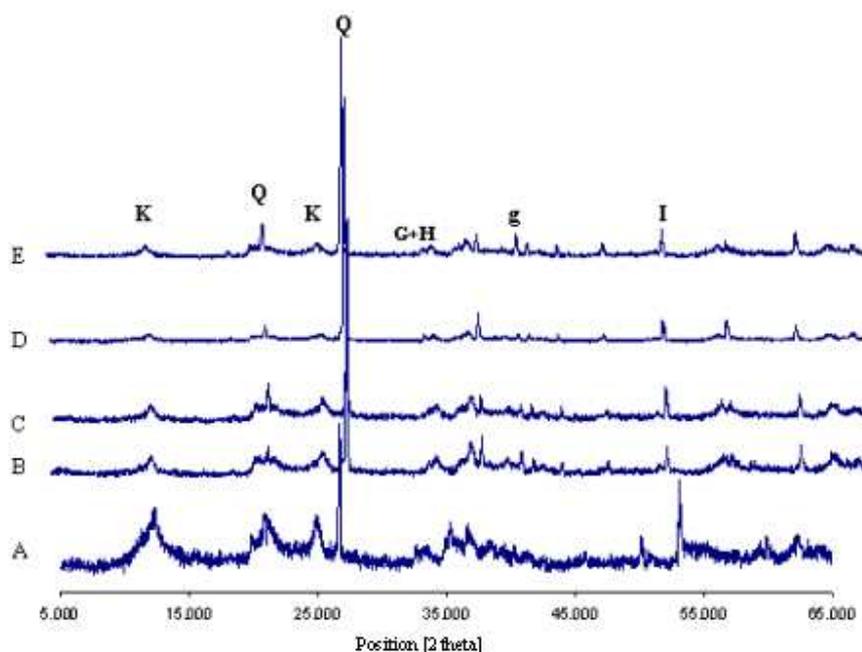


Figura 5. Difratogramas de raios X, amostra total. Legenda: K = caulinita, Q = quartzo, G = goethita, H = hematita, I = ilmenita, g = gibbsita. Ordenados na seguinte forma: A= 600; B= 340 – 360; C= 200 – 220; D=100-120 e E= 0- 10 cm.

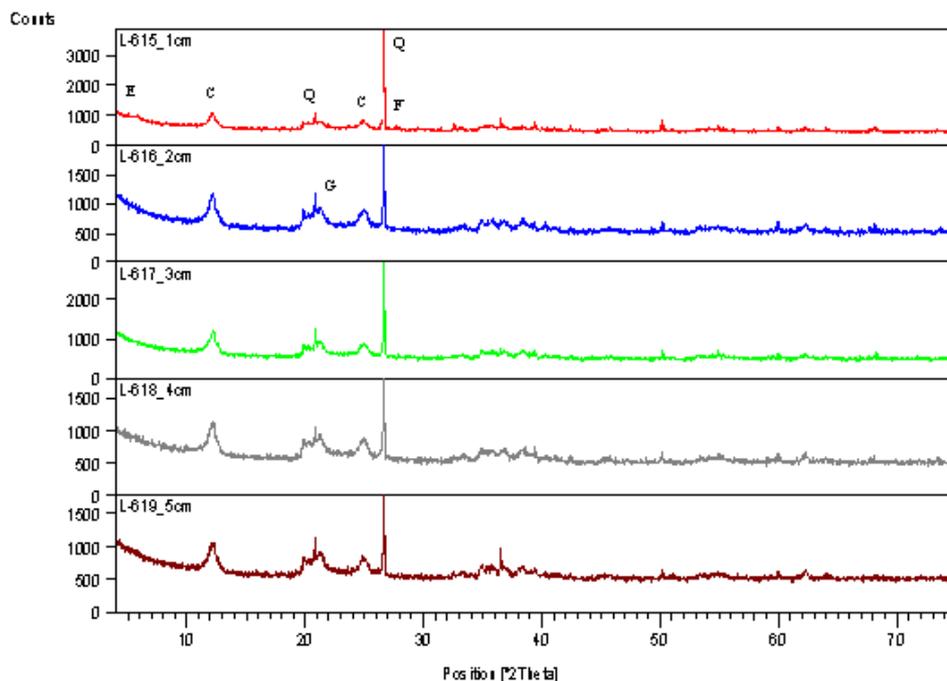


Figura 6. Difratogramas de raios X, das amostras da camada superficial do perfil (1-5 cm), fração menor que $< 63 \mu\text{m}</math>. Legenda: E=esmectita, C=caulinita, Q=quartzo, F=feldspato, G= goethita.$

O quartzo está presente em proporção significativa em todos difratogramas. A origem do quartzo pode ser atribuída a duas fontes. A rocha que deu origem ao solo contém, segundo o cálculo da norma com os dados analíticos, 6,8 % de quartzo. Este mineral é resistente durante o intemperismo e se acumula durante o processo pedológico. Mas ainda há a possibilidade do quartzo ser proveniente do intemperismo físico das rochas próximas ao *sill* de diabásio. Machado (2005) comenta que o grupo de sills da região de Paulínia ocorre na porção inferior do Grupo Itararé, bem próximo ao embasamento cristalino, onde se encontram siltitos, diamictitos e arenitos como ilustra a Figura 7.

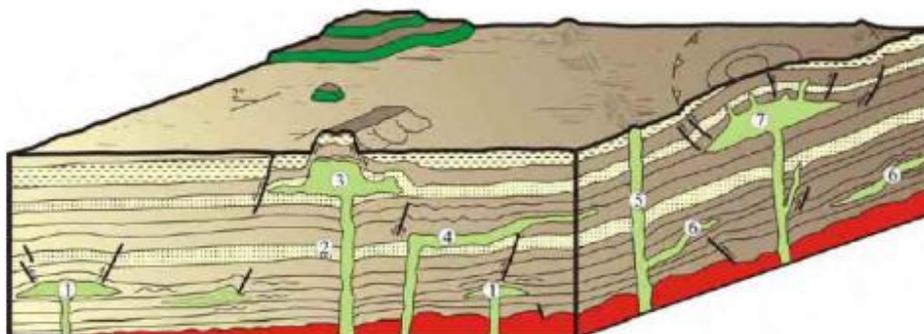


Figura 7. Esquema mostrando diversos tipos de estruturas relacionadas a intrusões de diabásio e suas geometrias na Bacia do Paraná.

Legenda: verde escuro - derrames de lava; verde claro – rochas intrusivas; vermelho – embasamento cristalino; demais cores – rochas sedimentares da Bacia do Paraná. Ilustração simplificada por Machado (2005) a partir de Zalán *et al.* (1986).

5.5. Elementos maiores, menores e traço

As análises das amostras de rocha e dos solos (amostra total e fração menor que 63 μm) foram realizadas por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). Os resultados de elementos maiores, menores e traço da amostra total encontram-se nas Tabelas 3 e 4, respectivamente. Os resultados dos elementos maiores, menores e de Zr obtidos na fração < 63 μm encontram-se na Tabela 5.

A precisão analítica depende da concentração elementar e assumiu-se um valor médio aproximado de 0,4 % para os elementos maiores e menores, enquanto para elementos-traço o coeficiente de variação foi menor que 5 %. A exatidão dos resultados, avaliada pela análise de materiais de referência, para 90 % dos analitos está dentro dos intervalos de confiança dos valores certificados ($\text{VC} \pm \text{IC}$) ou dos valores recomendados mais dois desvios padrão ($\text{VR} \pm 2\text{s}$).

Os resultados obtidos para os elementos terras raras Ce e Nd, são somente indicativos, pois o método usado (FRX em pastilha prensada) não é apropriado para determinar estes elementos.

Os dados da Tabelas 3, 4 e 5 caracterizam a composição química do perfil de solo e rocha e serão usados para avaliar a distribuição dos elementos maiores, menores e traço ao longo do perfil, estabelecer correlações e efetuar balanços geoquímicos de alguns elementos com o mercúrio.

Ao comparar os elementos maiores e Zr, na amostra total e na fração fina, observa-se que as concentrações de Al_2O_3 e Zr são realçadas na fração mais fina, enquanto SiO_2 e TiO_2 apresentam concentrações maiores na amostra total. Exceções são as concentrações de sílica nas duas amostras do horizonte C. No saprólito a concentração de sílica é um pouco mais elevada na fração fina, enquanto na amostra imediatamente seguinte, as concentrações são idênticas. A concentração de sílica é mais homoganeamente distribuída na fração $<63 \mu\text{m}$ do que na amostra total. No horizonte A e nas amostras inferiores do horizonte B, e na transição deste para o horizonte C, e ao longo deste, as concentrações relativas de Fe_2O_3 são maiores na amostra total do que na fração fina. Somente nas amostras mais internas do horizonte B, as concentrações de Fe_2O_3 são maiores na fração $< 63 \mu\text{m}$. A concentração de Fe_2O_3 total não apresenta uma tendência contínua ao longo do perfil.

A comparação de concentrações relativas não permite muitas interpretações, mas do discutido acima, pode-se sugerir que os minerais resistentes ao intemperismo como quartzo e ilmenita encontram-se preferencialmente nas frações menos finas do perfil de solo, enquanto o zircão concentra-se na fração $< 63 \mu\text{m}$.

Os dados de Ce (Tabela 4) em relação à rocha, mostram diminuição na concentração na base do perfil e aumento em direção ao topo do horizonte B, nos 5 cm iniciais há uma nova queda da concentração. Na amostra 200–220 cm de profundidade a concentração de Ce apresenta seu maior valor, sugerindo a presença de Ce^{4+} , espécie menos solúvel, portanto, condições mais oxidantes (Patino *et al.* 2003). O Nd apresenta concentrações levemente crescente ao longo do perfil

Os dados de perda ao fogo na rocha (0,30 %) e perfil de solo (faixa de 10 %) são compatíveis com a composição química dos minerais presentes nas amostras, ou seja, presença de minerais secundários.

Tabela 3. Resultados elementos maiores e menores (% m/m) nas amostras total de solo e rocha

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	P. F	Soma
<i>0-1 cm</i>	50,9	4,35	13,89	19,89	0,18	0,50	0,85	0,27	0,25	0,39	8,58	100,1
<i>1-2 cm</i>	44,2	4,64	16,46	24,34	0,20	0,36	0,31	0,08	0,10	0,44	8,90	100,1
<i>2-3 cm</i>	42,0	4,63	17,10	25,31	0,20	0,35	0,22	0,05	0,07	0,46	9,14	99,5
<i>3-4 cm</i>	41,9	4,57	17,33	25,55	0,21	0,34	0,20	0,06	0,07	0,46	9,33	100,0
<i>4-5 cm</i>	42,5	4,65	17,14	25,41	0,21	0,32	0,16	0,05	0,06	0,45	9,08	100,1
<i>0-10 cm</i>	56,2	3,47	15,37	15,30	0,12	0,11	0,13	0,03	0,06	0,21	8,37	99,4
<i>10-30 cm</i>	48,0	4,31	16,20	20,93	0,18	0,60	0,74	0,33	0,38	0,31	7,94	99,9
<i>30-50 cm</i>	54,9	3,63	15,85	16,30	0,12	0,15	0,16	0,03	0,07	0,23	8,48	99,9
<i>100-120 cm</i>	56,3	3,46	15,72	15,06	0,08	0,10	0,09	0,02	0,05	0,17	8,50	99,5
<i>200-220 cm</i>	57,2	3,51	16,30	15,23	0,09	0,11	0,07	0,01	0,06	0,18	7,00	99,8
<i>270-290 cm</i>	56,6	3,41	16,51	15,08	0,09	0,11	0,08	0,02	0,06	0,16	7,30	99,4
<i>340-360 cm</i>	52,1	3,65	17,67	17,84	0,10	0,12	0,09	0,02	0,05	0,20	7,73	99,6
<i>410-430 cm</i>	48,5	3,84	18,16	20,23	0,11	0,13	0,08	0,03	0,04	0,23	8,25	99,6
<i>470-490 cm</i>	46,5	3,40	18,46	21,57	0,11	0,14	0,06	0,03	0,05	0,31	8,72	99,4
<i>510-530 cm</i>	43,3	3,97	18,18	24,33	0,14	0,16	0,05	0,03	0,04	0,45	8,94	99,6
<i>560-580 cm</i>	40,2	4,00	18,29	26,33	0,18	0,18	0,05	0,02	0,04	0,60	9,44	99,3
<i>600-620 cm</i>	36,2	4,47	17,98	29,79	0,28	0,23	0,06	0,04	0,04	0,80	9,69	99,6
<i>Diabásio</i>	49,4	3,20	12,40	16,72	0,23	4,07	8,24	2,59	1,42	0,78	0,30	99,3

Tabela 4. Resultados dos elementos-traço (mg kg⁻¹) nas amostras total de solo e rocha

	Ba	Ce	Cr	Cu	Ga	Nb	Nd	Ni	Pb	Rb	Sr	Th	V	Y	Zn	Zr
<i>0-1 cm</i>	244	64	21,7	95	26	46	49	4,3	10,9	10,1	85	9,5	153	44	119	525
<i>1-2 cm</i>	252	40	9,9	107	27	49	49	1,5	9,8	5,6	66	8,7	152	45	131	491
<i>2-3 cm</i>	241	28	8,1	111	26	52	53	<1	7,8	5,1	62	11,2	155	44	134	470
<i>3-4 cm</i>	263	34	7,2	109	30	50	50	<1	7,7	4,9	63	7,2	150	45	129	471
<i>4-5 cm</i>	226	30	14,4	108	27	51	56	<1	8,7	4,4	61	12,9	154	37	133	481
<i>0-10 cm</i>	206	76	47	75	31	43	47	5,4	14,8	5,3	30	14,3	107	42	95	631
<i>10-30 cm</i>	296	68	14,6	142	31	43	53	3,5	9,5	10,8	87	7,9	172	65	121	455
<i>30-50 cm</i>	213	70	31,0	84	28	43	49	5,2	14,3	5,3	34	13,4	109	42	95	602
<i>100-120 cm</i>	165	70	36,0	79	30	41	41	5,9	14,6	3,8	27	16,5	97	32	81	619
<i>200-220 cm</i>	153	77	38,0	80	27	41	47	7,9	15,5	4,7	28	15,6	97	53	85	639
<i>270-290 cm</i>	155	69	36,0	85	28	40	52	8,2	16,2	4,1	29	13,5	104	38	88	620
<i>340-360 cm</i>	167	64	30,0	88	30	45	49	7,3	14,9	4,0	34	22,0	98	54	93	655
<i>410-430 cm</i>	166	61	25,8	89	31	52	49	5,9	14,2	3,3	38	21,1	99	44	94	653
<i>470-490 cm</i>	175	60	50,0	99	32	56	47	4,8	13,9	4,2	43	24,0	104	45	101	588
<i>510-530 cm</i>	215	54	15,4	92	29	59	62	2,9	10,9	4,0	58	18,3	88	55	117	594
<i>560-580 cm</i>	259	49	9,2	100	30	60	69	1,4	8,9	4,3	80	11,1	92	65	125	565
<i>600-620 cm</i>	329	31	3,8	110	31	62	85	<1	5,7	4,5	96	9,3	112	70	150	504
<i>Diabásio</i>	441	74	27,5	96	21	27,4	41	24,9	3,7	27,6	448	2,4	284	42	131	222

Tabela 5. Resultados dos elementos maiores, menores (% m/m) e Zr (mg kg⁻¹) nas amostras de solo em fração < 63 µm

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	P.F	Zr
<i>0-1 cm</i>	42,8	2,83	20,5	20,8	0,16	0,49	0,89	<0,06	0,23	0,48	10,7	920
<i>1-2 cm</i>	40,0	1,38	23,8	21,4	0,14	0,40	0,19	<0,06	0,07	0,47	12,0	572
<i>2-3 cm</i>	40,2	1,29	23,9	21,3	0,13	0,43	0,24	<0,06	0,08	0,47	11,9	561
<i>3-4 cm</i>	40,1	1,30	24,1	21,2	0,13	0,42	0,23	<0,06	0,08	0,48	11,9	563
<i>4-5 cm</i>	40,5	1,73	22,7	22,1	0,15	0,38	0,19	<0,06	0,07	0,48	11,5	559
<i>0-10 cm</i>	40,5	2,76	23,4	18,8	0,15	0,13	0,19	<0,06	0,09	0,28	13,4	1108
<i>10-30 cm</i>	42,2	1,57	23,4	19,7	0,12	0,52	0,37	<0,06	0,22	0,32	11,4	612
<i>30-50 cm</i>	40,1	2,42	24,1	19,5	0,12	0,18	0,22	<0,06	0,09	0,31	12,8	994
<i>100-120 cm</i>	42,9	2,65	24,5	18,0	0,08	< 0,1	0,11	<0,06	0,07	0,20	11,3	1126
<i>200-220 cm</i>	44,3	2,53	24,2	17,7	0,09	0,12	0,10	<0,06	0,08	0,17	10,6	1046
<i>270-290 cm</i>	44,3	2,39	24,4	17,9	0,08	< 0,1	0,09	<0,06	0,08	0,20	10,4	941
<i>340-360 cm</i>	43,2	2,52	24,2	19,1	0,08	< 0,1	0,09	<0,06	0,06	0,19	10,4	1013
<i>410-430 cm</i>	41,7	2,41	24,2	20,2	0,09	0,13	0,08	<0,06	0,05	0,22	10,7	946
<i>470-490 cm</i>	41,0	1,92	25,2	20,0	0,08	0,14	0,06	<0,06	0,05	0,31	11,0	934
<i>510-530 cm</i>	40,6	1,56	25,4	20,1	0,09	0,18	0,04	<0,06	0,04	0,43	11,4	848
<i>560-580 cm</i>	40,5	1,39	25,0	20,3	0,09	0,18	0,05	<0,06	0,04	0,59	11,7	777
<i>600-620 cm</i>	40,8	0,96	25,2	19,6	0,13	0,23	0,05	<0,06	0,04	0,72	12,1	632

5.6. Mercúrio Total

Na Tabela 6 encontram-se os resultados mercúrio total na amostra total e nas três frações granulométricas ($> 177 \mu\text{m}$; $177 \mu\text{m} > x > 63 \mu\text{m}$; $< 63 \mu\text{m}$) obtidos por TDZ- AAS. O limite de detecção foi de $0,5 \mu\text{g kg}^{-1}$ e a precisão analítica foi estimada em 4 %.

Tabela 6. Concentração de Hgtotal $\mu\text{g kg}^{-1}$

Profundidade	Amostra Total	$> 177 \mu\text{m}$	$177 > x > 63 \mu\text{m}$	$< 63 \mu\text{m}$
0-1 cm	14,0	13,0	13,0	14,0
1-2 cm	8,4	8,4	8,8	6,5
2-3 cm	8,4	-	8,3	6,8
3-4 cm	8,3	7,4	8,0	7,0
4-5 cm	9,2	8,4	8,8	7,2
0-10 cm	37,0	36,0	37,0	51,0
10-30 cm	13,0	10,0	14,0	14,0
30-50 cm	27,0	24,0	27,0	34,0
100-120 cm	24,0	21,0	25,0	36,5
200-220 cm	37,0	33,0	4,3	52,5
270-290 cm	17,5	11,0	13,0	18,3
340-360 cm	12,5	15,0	19,0	20,0
410-430 cm	15,0	12,0	1,6	19,0
470-490 cm	7,0	6,9	8,8	10,0
510-530 cm	6,0	4,9	6,1	7,1
560-580 cm	6,2	4,6	6,5	6,9
600-620 cm	4,2	3,5	4,2	5,0
Diabásio	1,0	-	-	-

De maneira geral, observa-se que a concentração de mercúrio aumenta da base do perfil para o topo, exceto para as amostras superficiais (1–5 cm) e a amostra 10-30 cm. Como já discutido anteriormente, o horizonte superficial pode não pertencer ao perfil original, o que justificaria sua não conformidade na tendência acima mencionada.

No entanto, ao assumir o horizonte superficial como original do perfil de alteração, essa diminuição da concentração, nos primeiros 5 cm, poderia ser atribuída à perda de Hg por emissão para a atmosfera. Gustin *et al.* (2006), cita fatores como a luz, temperatura, umidade do solo e oxidantes atmosféricos como determinantes no fluxo de Hg solo/ar.

A amostra 0-10 cm possui concentração mais elevada de Hg e comparável a de amostras mais profundas (p.ex., 200-220 cm).

Nota-se também que na amostra total e frações mais finas, o mercúrio apresenta o mesmo comportamento desde a rocha sã até a superfície. Porém, a fração intermediária que corresponde $177 > x > 63 \mu\text{m}$, não segue o mesmo padrão. Na fração mais fina, a concentração do mercúrio é realçada, provavelmente em virtude da afinidade do mercúrio com os argilominerais que se encontram nessa fração (Valle *et al.* 2005).

A concentração de Hg ($37,0 \mu\text{g kg}^{-1}$), medida na amostra total de solo 0-10 cm, é comparável, porém com valor menor relativo, às concentrações de Hg em solos do Estado de São Paulo, encontradas na literatura. No relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas do estado de São Paulo (CETESB 2001), foi obtida a concentração de $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ de Hg para os solos sem aparente influência antrópica, e este valor foi considerado característico de solos com referência de qualidade. Fostier *et al.* (2005), ao medir a concentração de Hg em solos superficiais da Bacia do rio Piracicaba, coletados na estação seca em 12 pontos diferentes, obteve concentrações de $109 \pm 61 \mu\text{g kg}^{-1}$, cuja incerteza representa a variabilidade entre as amostras.

A concentração de Hg medida no diabásio $1 \mu\text{g kg}^{-1}$ é baixa, mas comparável a dados citados em Guedron *et al.* (2006) que menciona concentrações de Hg, de 3 e $7 \mu\text{g kg}^{-1}$ em granitos e basaltos da Guiana Francesa medidas por Grimaldi *et al.* (2001). Tais concentrações são significativamente menores que o indicado para o Hg na média crustal, $40 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Wedepohl 1995). Essa incompatibilidade entre as medidas recentes de Hg nas rochas e a média crustal, sugere que as medidas não recentes de Hg em concentrações traço de matrizes complexas, podem estar superestimadas, em virtude das limitações analíticas nessas concentrações. Esta afirmação corrobora a escassez de materiais de referência certificados para Hg em rochas.

A Tabela 7 contém as concentrações de Hg medidas em materiais de referência e seus valores recomendados. A exatidão dos resultados, avaliada pela análise desses materiais (Tabela 7), para 100% dos solos está dentro dos intervalos de confiança dos valores certificados ($\text{VC} \pm \text{IC}$) ou dos valores recomendados mais dois desvios padrão ($\text{VR} \pm 2\text{s}$).

Para as rochas há mais de um valor de referência na Tabela 7, provenientes de compilações diferentes. Mas outros valores podem ser encontrados na literatura. Por exemplo, para o material de referência JGb-1 (gabro, GSJ), Terashima (1994) obteve $6,8 \pm 0,3 \mu\text{g kg}^{-1}$, em medidas

efetuadas por CVAAS. Dentro das limitações existentes em relação à concentração de Hg em rochas, os dados obtidos podem ser considerados de exatidão aceitável.

Tabela 7. Resultados de Hg nos materiais de referências e seus valores recomendados ($\mu\text{g kg}^{-1}$)

Material de referência	Obtido	valor recomendado
GSS-5 (solo, IGGE)	325,8	290 ± 40
GSS-7 (solo, IGGE)	62,0	61 ± 8
JGb-1 (gabro, GSJ)	3,0	$2,1^a$ e $4,2^b$
JB-2 (basalto, GSJ)	3,9	$4,0^a$ e $4,78^b$
W-2 (diabásio, USGS)	11,0	$8,0^a$

a: Govindaraju, (1994); b: Imai, (1995).

5.7. Geoquímica do solo

Durante o processo pedogenético, o solo mantém a assinatura geoquímica do protólito, ou seja, da rocha de origem. Nesse contexto, para verificar se o perfil de alteração foi desenvolvido *in situ*, investigou-se as características geoquímicas em comum da rocha e do solo, a partir da mobilidade e imobilidade dos elementos, isto é, por meio de balanço geoquímico.

As concentrações, ao longo do perfil, de alguns elementos potencialmente imóveis como Al, Ti, Nb, V, Y, Th, Zr (Kurtz *et al.* 2000; Van der Weijden *et al.* 1995; Teutsh *et al.* 1999) foram usadas em cálculos de balanço de massa geoquímico, conforme a Equação 1 (Lasheras Adot *et al.* 2006).

$$X_n = \left(\frac{C_{ns}}{C_{nr}} \times \frac{C_{ir}}{C_{is}} \right)^{-1} \quad [\text{Eq. 1}]$$

X_n : ganho ou perda do elemento

C_{ns} : concentração do elemento no solo

C_{nr} : concentração do elemento na rocha

C_{ir} : concentração do elemento imóvel na rocha

C_{is} : concentração do elemento imóvel no solo

Na Figura 8 encontram-se os gráficos dos cálculos efetuados com a Eq. 1, para os elementos mencionados e considerando cada um deles imóvel em relação aos demais.

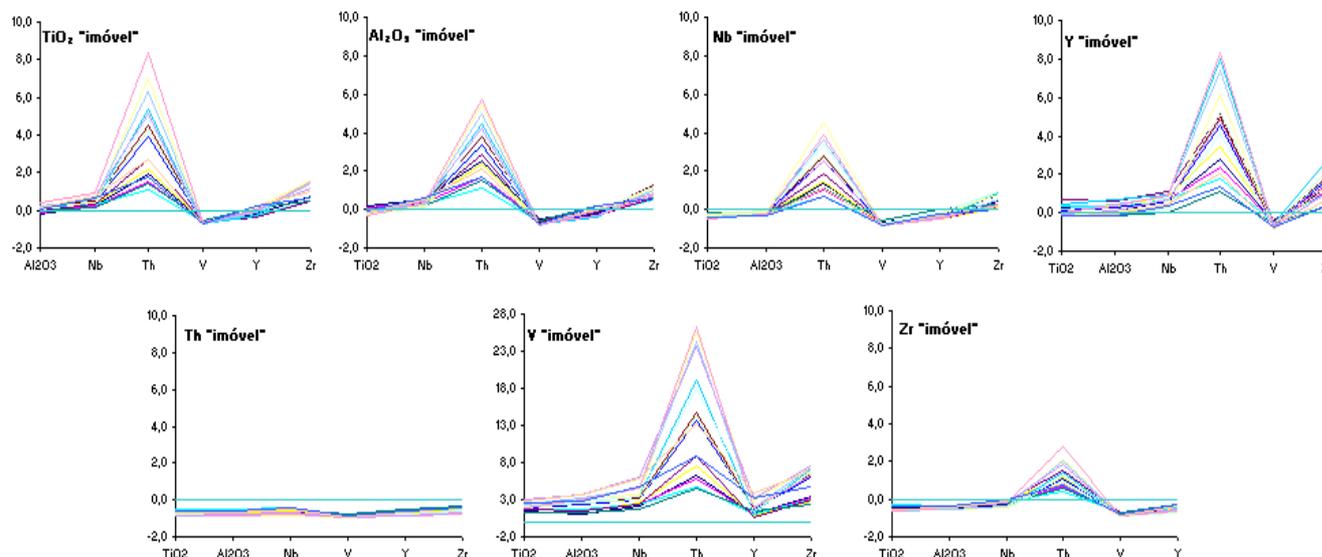


Figura 8. Balanço de massa dos possíveis elementos imóveis, considerando como elemento imóvel o indicado no gráfico.

O elemento de comportamento mais imóvel no perfil de intemperismo é aquele que mantém uma forte relação com a rocha parental, isto é, apresenta balanço geoquímico próximo de zero, praticamente sem ganho ou perda, em relação à rocha ou aos outros elementos imóveis considerados. Pelos gráficos da Figura 8, nota-se que no perfil estudado, o Al e o Ti foram os elementos que apresentaram valores de balanço geoquímico mais próximos do zero, e podem ser considerados os elementos mais imóveis, seguidos de Nb, Y, V, Zr e Th.

A variação entre enriquecimento/empobrecimento do Al e Ti permaneceu num intervalo de $\pm 30\%$. Este intervalo é aceitável quando esses elementos são usados como normalizadores e intervalos de incerteza semelhantes foram aplicados em outros estudos (Teutsch *et al.* 1999).

As concentrações dos óxidos de Ti, Al e do elemento Nb foram empregadas para calcular razões de TiO_2/Nb e de Al_2O_3/Nb , que se encontram representadas graficamente na Figura 9. Este tipo de relação é por vezes usada para verificar se o perfil de solo se desenvolveu a partir da rocha. O gráfico A da Figura 9 refere-se à relação estabelecida para a rocha e os horizontes B e C do perfil do solo, enquanto no gráfico B, foram incluídos os dados das amostras do horizonte A.

No gráfico A, observa-se que todas as amostras alinham-se na mesma tendência, com forte correlação entre os dados. Deste resultado é possível inferir que há afinidade entre o diabásio e os

horizontes B e C, isto é, que estes se desenvolveram *in situ* a partir da rocha. No gráfico B, que inclui as amostras do horizonte A, a correlação entre os dados é fraca, o que se deve às diferenças composicionais já discutidas.

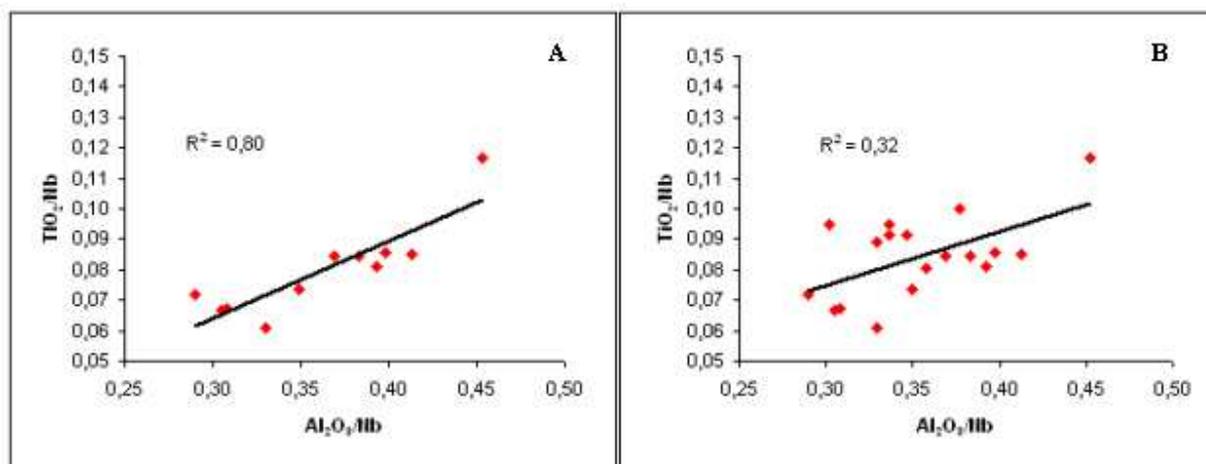


Figura 9. TiO₂/Nb vs Al₂O₃/Nb.

O processo pedogenético caracteriza-se pela transformação dos minerais e modificação da de características físicas, como estrutura, textura e densidade, isto é, com o aumento do grau de intemperismo, o solo perde as características do protólito (Lasheras Adot *et al.* 2006). Estas transformações são mais facilmente avaliadas por meio de índices de intemperismo, que permitem caracterizar o grau relativo de intemperismo das amostras ao longo do perfil de alteração (Patino *et al.* 2003).

Há diversos índices de intemperismo propostos na literatura e eles são calculados com dados de elementos maiores, especialmente metais alcalinos (K, Na) e alcalinos terrosos (Ca, Mg), que são removidos do perfil durante o intemperismo. Alguns índices também incluem elementos imóveis como Al. Dos índices mais conhecidos testou-se o *Chemical Index Weathering (CIW)*, o *Plagioclase Index of Alteration (PIA)* e o *Weathering Index of Parker (WIP)*, discutidos por Price & Velbel (2003). Desses, foi escolhido, o índice de intemperismo *WIP*, originalmente sugerido por Parker (1970), por ser mais sensível às variações químicas já nos primeiros estágios de alteração. O índice *WIP* é calculado conforme a Equação 2, isto é, com as proporções atômicas dos metais alcalinos e metais alcalinos terrosos.

$$WIP = [(2 * Na_2O / 0,35) + (MgO / 0,9) + (2 * K_2O / 0,25) + (CaO / 0,7)] * 100 \quad [Eq. 2]$$

O grau de intemperismo do perfil de solo, fornecido pelo índice WIP encontra-se ilustrado na Figura 10. O valor do índice WIP é máximo para a rocha e diminui com a sua alteração, atingindo o extremo para as amostras mais intensamente intemperizadas.

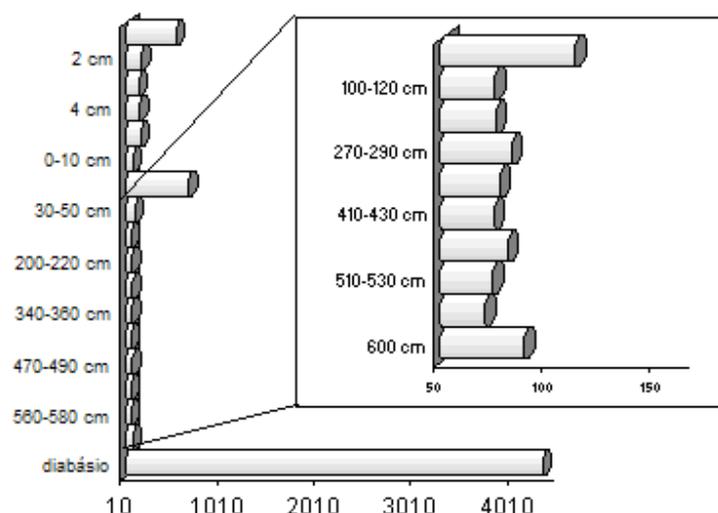


Figura 10. Grau de intemperismo calculado pelo índice WIP (Índice de Intemperismo de Parker).

O índice WIP (Fig. 10) diminui abruptamente da rocha para o saprólito e permaneceu quase constante em todo horizonte B, indicando intemperismo intenso nesse horizonte, cuja interpretação justifica a mineralogia já apresentada.

No horizonte A, o índice aumenta na base do horizonte A (10-30 cm) e depois (0-10 cm) diminui novamente. Os primeiros 5 cm apresentaram valores mais elevados, com máximo na amostra mais superficial, que pode representar contribuição de material não (ou recentemente) intemperizado, conforme já citado anteriormente.

O grau de intemperismo menor do horizonte A e a correlação geoquímica menor no gráfico B, corroboram a possibilidade deste horizonte ser alóctone.

O grau de intemperismo apresenta forte correlação ($r = 0,93$) com a perda ao fogo, o que está associado com a presença de argilominerais que contém grupo OH^- estrutural. Esta correlação justifica o uso da perda ao fogo como índice de intemperismo por alguns autores.

5.7.1. Comportamento relativo dos elementos maiores menores e traço

As perdas e ganhos dos elementos são usadas também para avaliar a sua mobilidade durante o intemperismo. O balanço geoquímico dos elementos maiores, menores e traço (amostra total), no perfil intemperismo foi calculado pelas Equações 3 a 6 (Faure 1998), com os resultados de FRX (item 5.5) e mercúrio total (item 5.6). A interpretação foi realizada a partir da amostra 0-10 cm (horizonte A) até a rocha.

$$W = \frac{\text{elemento normalizador}_{(rocha)}}{\text{elemento normalizador}_{(solo)}} \quad [\text{Eq.3}]$$

$$\text{remanescente} = \text{elemento}_{(solo)} \times W \quad [\text{Eq.4}]$$

$$\text{ganho } (+) \text{ ou perda } (-), g = \text{remanescente} - \text{elemento}_{(rocha)} \quad [\text{Eq.5}]$$

$$\text{ganho } (+) \text{ ou perda } (-), \% = \text{ganho } (+) \text{ ou perda } (-), g / \text{elemento}_{(rocha)} \times 100 \quad [\text{Eq.6}]$$

Como elemento normalizador na relação acima, foi usado o titânio, que conforme visto é um dos mais imóveis no perfil, e assim utilizado em outros trabalhos (*e.g.* Teutsch *et al.* 1999). Em geral, o Ti está presente em alguns minerais estáveis, como o rutilo, a ilmenita e titanita. Estes minerais podem ser decompostos e formarem fases insolúveis de TiO₂ e oxihidróxidos de Fe – Ti (Nesbitt 1979; Middelburg *et al.* 1988). Também já foi observado que a alteração titanomagnetita pode produzir titanomaghemita (de Oliveira *et al.* 2002). No diabásio há quantidade substancial de magnetita e este mineral pode hospedar titânio estrutural.

O comportamento relativo dos elementos maiores e menores ao longo do perfil encontra-se na Figura 11.

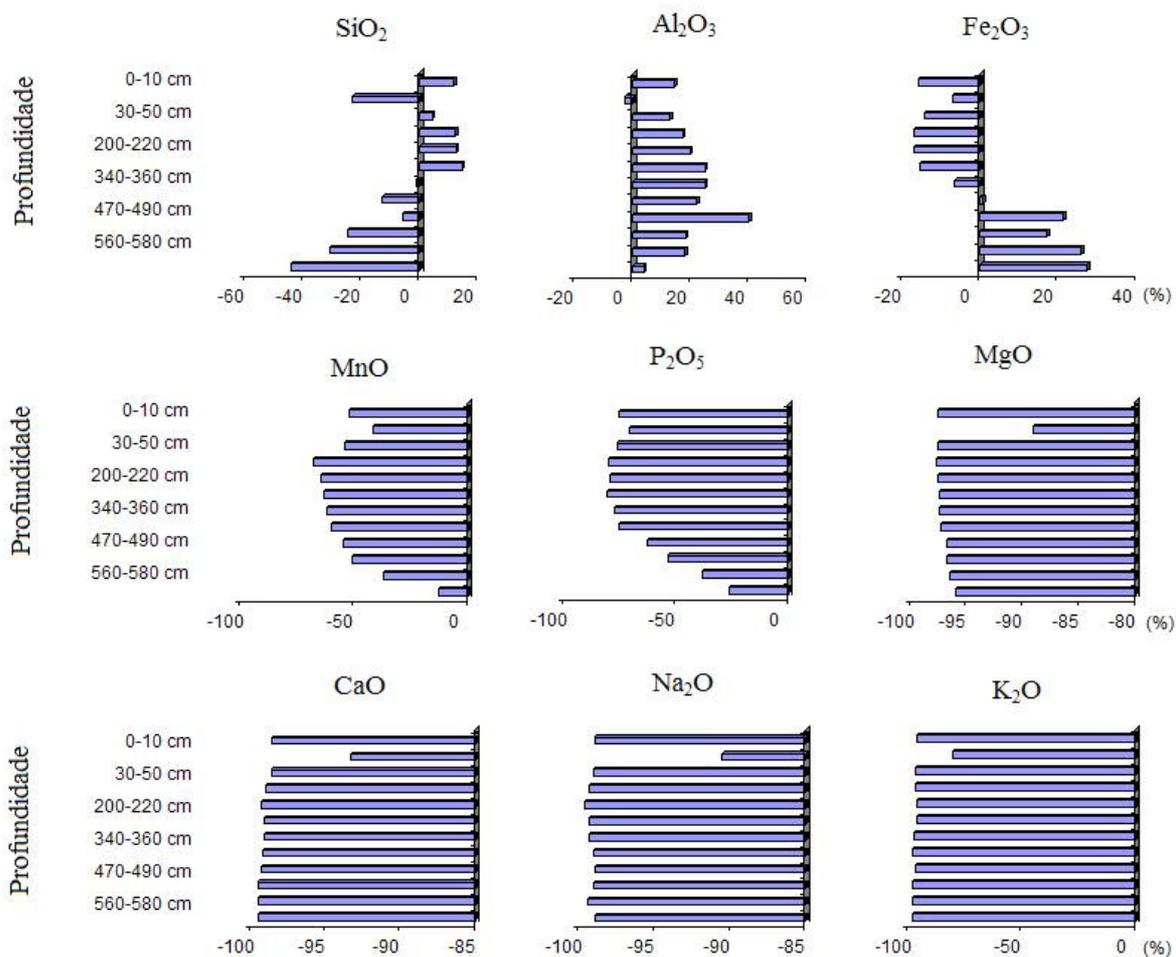


Figura 11. Comportamento dos elementos maiores e menores normalizados pelo TiO₂.

A perda de todos os metais alcalinos e alcalinos terrosos, conforme já indicado pelo índice de intemperismo WIP, ocorre já nos primeiros estágios de alteração do perfil, indicando o desaparecimento dos plagioclásios e também dos K-feldspatos. A diminuição de P₂O₅ pode ser atribuída à dissolução da apatita durante o intemperismo, como também observado por Van der Weijden *et al.* (1995). Em virtude, da perda relativa dos metais alcalinos e metais alcalinos terrosos, há o enriquecimento dos outros elementos durante a pedogênese.

Quanto ao SiO₂, no horizonte C há uma perda de massa relativa maior na base (saprólito) e no horizonte B observa-se enriquecimento em sílica, até atingir o horizonte A. Na base deste horizonte há uma perda do Si e em seguida, ele se enriquece na camada superficial. Essa descrição corresponde à transformação de silicatos primários como os plagioclásios e piroxênios

e formação de caulinita e a concomitante manutenção do quartzo, pelas suas características de mineral resistato.

O Al_2O_3 apresenta correlação forte com o grau de intemperismo ($r = 0,8$), ou seja, o enriquecimento do Al acompanha o intemperismo, enquanto na transição do horizonte B para o A, há diminuição gradual do enriquecimento relativo. Ganhos e perdas de Al_2O_3 , e de outros elementos, também podem estar associados ao transporte físico ou acúmulo de partículas finas como minerais de argila.

O Fe_2O_3 apresentou enriquecimento no horizonte C, e em seguida perdeu massa em direção ao horizonte A. Já na camada superficial, 0-10 cm de profundidade, voltou a enriquecer. Entretanto, a perda relativa do Fe não ultrapassou 20 % e o ganho não superou 30 %, ou seja, são pouco significativas, o que denota um caráter conservativo do Fe, uma característica que pode ser confirmada pela boa correlação com TiO_2 ($r = 0,8$).

A boa correlação entre os dados de TiO_2 e o Fe_2O_3 pode resultar da resistência ao intemperismo dos minerais primários de Ti e a concomitante preservação do ferro no perfil como oxí-hidróxido. A ocorrência dos dois elementos nas mesmas fases, conforme já mencionado acima, também pode ocorrer. Com alguma dificuldade foi possível identificar, pelos difratogramas de raios X, a presença de hematita nos solos. Este mineral também pode conter titânio. Mas em ambientes chuvosos e de pH relativamente baixo a decomposição da titanohematita é favorecida e fases separadas de Fe e Ti seriam formadas Teutsch *et al.* (1999). O Fe é sensível às condições de óxido-redução, mas menos que elementos como Mn, Cr, V, Ce (Van der Weijden *et al.* 1995; Middelburg *et al.* 1988), e as condições do solo devem ser subóxicas ou anóxicas para mobilizar o ferro.

O Mn apresentou um empobrecimento gradual da base para o topo do perfil e já próximo do horizonte A, a perda relativa diminuiu. O manganês apresentou correlação com o Fe ($r = 0,7$), mas foi mais móvel que este elemento no perfil de intemperismo. Este tipo de comportamento do Mn também foi observado em outros perfis (Van der Weijden *et al.* 1995; Teutsch *et al.* 1999), especialmente associado com quantidade de chuva, que facilitaria a dissolução de fases secundárias reduzidas (Mn^{2+}) a conseqüente remoção parcial do elemento do perfil.

O comportamento dos elementos-traço Cr, Cu, Ni, Pb, Th, Zn, Zr e Hg no perfil de intemperismo também foi avaliado usando o titânio como elemento conservativo. Os balanços

geoquímicos, isto é, as perdas ou ganhos relativos desses elementos-traço encontram-se representados graficamente na Figura 12.

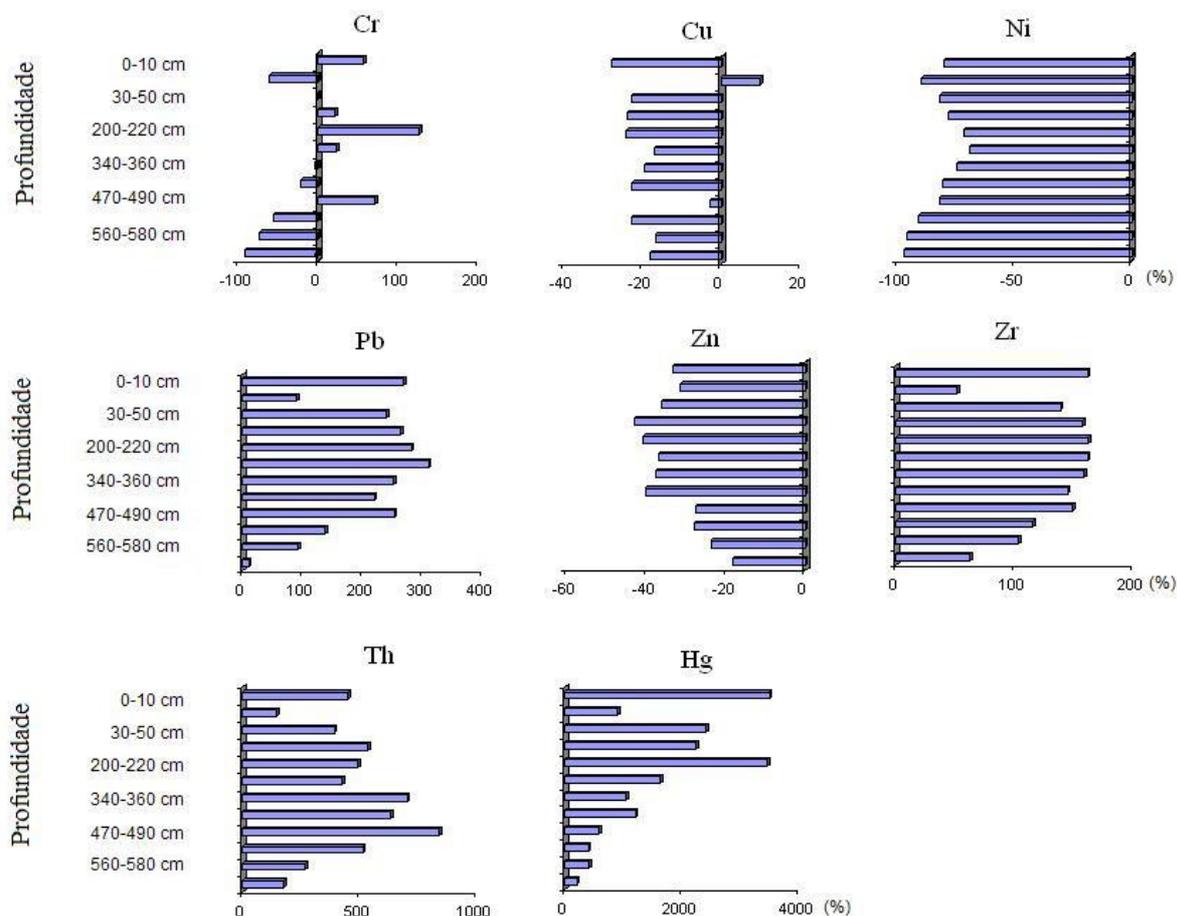


Figura 12. Comportamento dos elementos-traço normalizados em relação ao TiO_2 .

O comportamento do Cr, em relação ao TiO_2 , foi variável ao longo do perfil, sem uma tendência clara para sua distribuição. Nos primeiros estágios de intemperismo houve perda de massa, mas esta diminuiu em direção ao horizonte B. Neste horizonte, o comportamento do Cr é variável, com ganhos e perdas, isto é, sem uma tendência nítida. O Cr apresentou boa correlação com o SiO_2 ($r = 0,76$), e depois com o Pb ($r = 0,67$). Em rochas, o cromo pode se distribuir entre cromita (FeCr_2O_4), que é um mineral resistente ao intemperismo, e também em silicatos, onde pode substituir Fe^{2+} . Quando os silicatos são dissolvidos, o Cr^{3+} pode ser parcialmente lixiviado, bem como ser acomodado nas fases secundárias de óxidos de ferro. O comportamento errático do

Cr ao longo do perfil, também pode estar influenciado pela presença de poucos grãos de cromita, que não se encontram homogeneamente distribuídos nas amostras, ou no próprio solo.

O Cu apresentou empobrecimento variável por todo o perfil do solo, que não ultrapassou 30 %, com exceção da amostra de profundidade 30-50 cm que apresentou enriquecimento, porém não atingiu 10 %. O Cu correlaciona-se com o Ti ($r = 0,70$) no perfil. Dessa forma, essa descrição confirma a perda e o ganho pouco expressivo do Cu ao longo do perfil de intemperismo.

O Ni e o Zn apresentaram perdas constantes ao longo do perfil mas com tendências diferentes. A perda de Ni diminuiu do horizonte C em direção ao horizonte B, e ainda neste a perda relativa aumenta em direção à superfície. O comportamento do Ni assemelha-se aos elementos maiores Mg e Ca, atingindo perda de 100 %. Por outro lado, Egreja Filho (2000) em experimentos de adsorção de metais à superfície de minerais sintetizados, observou forte afinidade do Ni com goethita e gibbsita e cita que na goethita freqüentemente ocorre a difusão do metal no interior do mineral devido a falhas ou poros na sua superfície. O metal alojado no interior do cristal pode torna-se menos disponível ainda, em razão de reprecipitação de íons de Fe^{3+} os poros e falhas do cristal são preenchidos (Schwertman *et al.* 1985). A incorporação de Ni na estrutura da goethita foi confirmada em estudo estrutural por Carvalho-e-Silva *et al.* (2003). Dessa forma a distribuição do Ni ao longo do perfil, teve um comportamento inesperado.

A perda de Zn acompanhou a evolução do perfil, exceto na transição do horizonte B para o A, onde a perda diminui e mantém-se praticamente inalterada até o topo. O empobrecimento do Zn não atingiu 50 %, e apresentou forte correlação com o ferro ($r = 0,8$), manganês ($r = 0,9$), e em menor grau com o titânio ($r = 0,6$). O Zn é considerado um elemento resistente ao intemperismo (Guedron *et al.*, 2006), porém no perfil estudado ele apresentou-se tão móvel quanto o manganês. O comportamento semelhante de Zn e Mn também foi observado nos perfis estudados por Teutsch *et al.* (1999).

No caso do Zn, sua associação com o Fe e Mn confirma a afinidade que ocorre em geral entre o metal e oxihidróxidos de ferro e manganês. Shuman (1977) mediu retenção dez vezes maior do Zn a óxidos de ferro e alumínio mal cristalizados quando comparado às formas cristalizadas.

De acordo com Brummer *et al.* (1988) existe uma grande afinidade do Zn^{+2} pela superfície da goethita, e a adsorção ocorre basicamente em 3 fases: adsorção do metal à superfície externa; difusão do metal para sítios no interior do mineral e a sua fixação no interior da goethita. A etapa

da adsorção seria rápida e as demais são mais lentas e dependentes do pH do meio e raio iônico do metal. Outros metais como o Cd, também podem difundir-se para dentro da goethita. Desta forma, pode-se esperar que com o tempo os metais ligados aos óxidos secundários, tornem-se cada vez menos disponíveis.

O Pb apresentou enriquecimento, que superou 300 %, crescente em direção ao topo, com queda gradativa na transição do horizonte B-A, porém na camada 0-10 cm ele voltou a enriquecer. A correlação entre o Pb e o Zr foi forte ($r = 0,86$), depois com o Th ($r = 0,73$) e o Hg ($r = 0,70$) foi intermediária, assim como para SiO_2 ($r = 0,70$). A correlação com os estes elementos-traço é esperada, pois são os mesmos que se enriquecem ao longo do perfil.

Quanto ao Zr, depois do Pb, Th e do Hg, é o elemento que mais enriquece no perfil, superando 150 %. O enriquecimento do Zr avançou, gradualmente, em direção à superfície, com queda gradativa na transição do horizonte B-A, porém na camada 0-10 cm ele voltou a enriquecer, assim como o Pb, Th e Hg. O Zr correlacionou-se com o Th ($r = 0,80$), provavelmente e possivelmente os dois elementos encontram-se parcialmente associados na mesma fase, isto é, em zircão, que é um mineral refratário (Kutz *et al.* 2000).

No caso do Th, ele enriquece da base em direção à superfície, apresentando heterogeneidade por todo perfil de solo. E assim como no Pb, Zr, e Hg a amostra 10-30 apresentou menor enriquecimento. O Th ultrapassa 800 % em enriquecimento no perfil estudado. Portanto, o intemperismo contribuiu para a redistribuição dos elementos-traço no perfil de solo, em especial dos refratários.

5.7.2. Comportamento geoquímico do Hg

O enriquecimento do Hg, em relação ao TiO_2 (Figura 12), ocorreu da base para o horizonte B, sem evidências de um padrão definido, e apresentou picos de enriquecimento nas profundidades 200-220 cm e 0-10 cm. Dos elementos considerados, as porcentagens de enriquecimento do Hg/TiO_2 (item 5.7.1), foram as mais elevadas, superando 3000 % em algumas amostras. Por outro lado, é necessário considerar a diferença na ordem de concentração do Hg comparada aos outros elementos, *i.e.*, o Hg apresenta concentrações na ordem de 10^{-9} g, enquanto os outros elementos traço na ordem de 10^{-6} g. Todavia, como o titânio aparece como um dos mais invariáveis do sistema, o enriquecimento calculado representa uma estimativa máxima.

Outro aspecto relevante, também observado por Guedron *et al.* (2006), que corrobora o enriquecimento do Hg em tal proporção, é o fato da estrutura do solo apresentar microagregados, o que implica numa permeabilidade significativa, a qual favorece a penetração da chuva. A permeabilidade mantém o ambiente oxidante e limita a remobilização do Hg e contribui com o acúmulo do elemento.

As melhores correlações do Hg foram estabelecidas com o SiO₂ (r = 0,8), Pb (r = 0,7) depois com o Cr (r = 0,6) e o Zr (r = 0,5), e a correlação com o Al₂O₃ foi fraca (r = -0,2). Da mesma forma, os dados de Hg obtidos na fração fina foram usados para calcular coeficientes de correlação de Pearson. Com o Al não houve correlação, com o SiO₂ a correlação foi fraca (r = 0,3), e com o TiO₂ (r = 0,8) e o Zr (r = 0,8) a correlação foi forte. Em ambas frações, o Hg apresentou correlação forte com o Fe₂O₃, porém negativa (r = -0,7). Este resultado inesperado foi atribuído à composição mineralógica e química do perfil. Na porção superior do horizonte B, onde se encontram as maiores concentrações de Hg, também há as maiores concentrações de sílica, em parte devido à presença de quartzo, e desta forma a quantidade relativa óxido de ferro é menor. Portanto, a correlação negativa deste com o Hg poderia ser interpretada como um artefato.

O Hg, o Pb, o Cr e o SiO₂ apresentam correlação forte entre si. A correlação com a sílica provavelmente é uma coincidência, pois há quartzo residual no perfil. O enriquecimento do Hg e do Pb sugere a preferência desses metais por fases neofomadas no intemperismo como oxi-hidróxido de ferro e caulinita. O quartzo remanescente também pode apresentar em sua superfície película de minerais secundários, bem como, de matéria orgânica, que favorecem a retenção de desses metais.

As concentrações de Hg mais elevadas na fração mais fina também indicam que provavelmente o Hg está associado aos argilominerais. Conforme a análise granulométrica (item 5.2), a fração < 63 µm, constituída por silte e argila, ocupa maior parcela do total. A forte correlação do Hg com o Ti na fração fina pode ser devida à presença deste elemento em óxidos secundários, conforme já comentado acima. A associação do padrão de acúmulo do Hg com o elemento Zr também foi observada em sedimentos de corrente do Vale do Ribeira (K.H.Telmer comunicação pessoal, 2005).

Contudo, o comportamento do Hg ainda não pode ser definido levando em consideração as condições individualmente, simplesmente pela mineralogia do solo, características morfológicas, nem mesmo por associação com outros elementos, visto que, ele possui um comportamento único

durante o intemperismo intenso que está submetido. Dessa forma, é necessário avaliar a influência do pH e do carbono orgânico, que influenciam na capacidade de retenção de metais.

5.8. Carbono orgânico e pH

Os resultados obtidos para pH e os determinados para carbono orgânico nos solos encontram-se na Tabela 8. Os valores de pH indicam que o solo é muito ácido, chegando a extremamente ácido para $\text{pH} < 5,0$, conforme a classificação de Meurer (2004).

A concentração de carbono orgânico nas amostras é baixa e comparável a dados encontrados na literatura (Rolulet *et al.* 1998; Horkmans *et al.* 2005). Nota-se variabilidade valores de carbono orgânico, porém no horizonte B há uma tendência do carbono orgânico aumentar em direção à superfície. Para amostra 0-10 cm, representativa do horizonte A, esperava-se um valor mais expressivo, no entanto o carbono orgânico não se comportou como o previsto.

A matéria orgânica pode ser a principal fonte de cargas elétricas negativas do solo. A matéria orgânica possui cargas que dependem de pH e são predominantemente negativas na faixa de pH 4-7. A sua afinidade por cátions metálicos é elevada, com os quais forma complexos. Nesses complexos, as ligações são fortes, covalentes e iônicas.

Tabela 8. Valores de pH e Carbono Orgânico

<i>Profundidade</i>	<i>PH</i>	<i>C.O.[g dm⁻³]</i>
0-1 cm	5,4	6,7
1-2 cm	5,4	2,2
2-3 cm	5,4	1,6
3-4 cm	5,4	1,6
4-5 cm	5,3	1,6
0-10 cm	5,0	1,8
10-30 cm	5,1	4,7
30-50 cm	5,3	5,1
100-120 cm	5,5	2,2
200-220 cm	5,5	1,6
270-290 cm	5,5	1,1
340-360 cm	5,4	1,0
410-430 cm	5,3	0,2
470-490 cm	5,2	0,2
510-530 cm	4,5	1,1
560-580 cm	4,2	0,2
600-620 cm	4,6	0,3

De acordo com Meurer (2004), normalmente em solos das zonas tropicais e subtropicais quando o pH do solo está abaixo de 5,0, pode haver predominância de cargas positivas e à

medida que o pH se eleva passam a predominar cargas negativas nas superfícies das partículas e portanto a retenção de cátions nas suas superfícies, sobretudo Hg., é favorecida.

Os argilominerais do tipo 1:1, característicos de solos bem drenados, como a caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) apresentam poucas cargas negativas. Sarkar *et al.* (2000) em seu estudo de adsorção de Hg^{2+} por caulinita em função do pH, observou que o aumento gradual do pH, a partir do pH_{max} (~ 4,4), em condições de predomínio da espécie $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ em solução, a retenção do Hg^{2+} diminui.

Em outro trabalho, Sarkar *et al.* (1999), sugere que a adsorção do Hg^{2+} pelo quartzo e pela gibbsita pode ser explicada pela adsorção de HgOH^+ plano da esfera externa e de $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ no plano da esfera interna. O pH de máxima retenção de Hg^{2+} foi de aproximadamente 4,5, que corresponde a predominância das espécies $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$.

Kim *et al.* (2004), Em estudo de adsorção do Hg^{2+} por goethita em função do pH, observou que a sorção o Hg^{2+} pela goethita foi constante no intervalo de pH 4,3–7,4, formando preferencialmente fases de complexo de esfera interna.

Nesse contexto, Backstrom *et al.* (2003) avaliou a influência do pH e da matéria orgânica (ácido fúlvico) na adsorção do mercúrio e cádmio por goethita. Sem a presença do ácido fúlvico a adsorção do mercúrio pela goethita evoluiu de 10 % no pH 3 para 70 % no pH 10. Já na presença do ácido fúlvico a adsorção excedeu 92 % para todo intervalo de pH, mas foi mais realçada em pH baixos (pH 5). Outra conclusão interessante do autor foi que a adsorção do mercúrio aumenta com a sua concentração e saturação ocorreu somente em concentração de 10^{-4} M. A presença de zinco e de cádmio não afeta a adsorção do mercúrio pela goethita.

A influência do carbono orgânico e do pH na dinâmica do Hg no sistema pedogenético é controversa e foi encontrada por alguns autores (Yin *et al.* 1996; Schwesig *et al.* 1999; Miretzky *et al.* 2005a; Valle *et al.* 2005), enquanto outros trabalhos não encontram influência direta do carbono orgânico no comportamento do mercúrio (Fadini & Jardim 2005; Roulet & Lucotte 1998a).

Os coeficientes de correlação entre os dados de Hg e de pH e carbono orgânico ilustrados na Figura 13, indicam correlação fraca para os dois gráficos, porém nota-se maior associação do Hg com o pH.

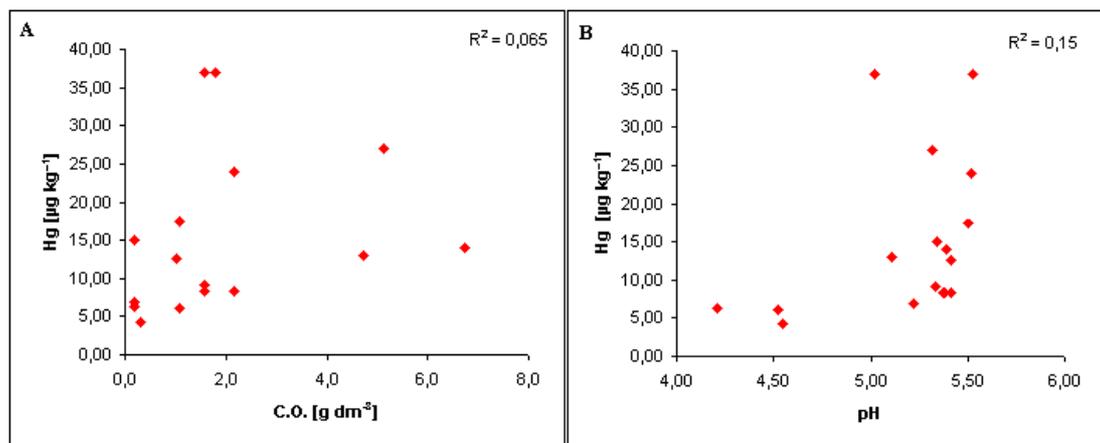


Figura 13. (A) Hg vs C. O; (B) Hg vs pH.

Com base nos estudos experimentais descritos acima, nos pHs encontrados (Tabela 8) e na mineralogia do solo em estudo (item 5.4), a caulinita e a goethita podem ser as fases minerais com maior potencial de reter o mercúrio, com pouca ou nenhuma influência do carbono orgânico e dos outros elementos-traço.

6. CONCLUSÕES

O perfil de solo desenvolvido sobre diabásio apresentou três horizontes, com preponderância do horizonte B, homogêneo e profundo, que denotam intemperismo intenso. A desconformidade do horizonte A com o restante do perfil, tanto nas características físicas como químicas, *e.g.*, grau de intemperismo menor do horizonte A, correlação geoquímica pobre com o protólito e restante do perfil, sugerem que este horizonte pode ser alóctone.

A alteração do diabásio produziu como principais minerais secundários a caulinita e goethita mal cristalizados e em algumas amostras do perfil, hematita. Em todo perfil foram identificados minerais primários, como quartzo e ilmenita. O perfil de solo apresentou características típicas de Latossolo Vermelho, que tipicamente é um bom adsorvedor de metais, impedindo por exemplo, a transferência de Pb e Hg para outros compartimentos terrestres.

A composição química das amostras de solo é compatível com sua mineralogia. Conforme esperado os elementos alcalinos e alcalinos terrosos, saíram do perfil já nos primeiros estágios de alteração, bem como o P e o Mn, enquanto Al, Ti, e o Fe permaneceram ao longo do perfil. Dos elementos-traço, o Ni e Zn, saíram do sistema de forma constante, enquanto o Cr apresentou comportamento errático, com ganhos e perdas alternados, o Cu permaneceu no perfil tanto quanto o Fe, mas com tendência maior para perda, enquanto Zr, Pb, Th e Hg tiveram enriquecimento por todo perfil, porém com padrão de distribuição não idêntico. Dentre os elementos potencialmente imóveis, sugeridos pela literatura, a imobilidade decresce da seguinte forma: Ti > Al > Nb > Y > V > Zr > Th.

No caso do Ni e Zn, o empobrecimento relativo das concentrações por todo o perfil pode estar sendo influenciado pela mineralização da matéria orgânica. Visto que a matéria orgânica não é abundante no perfil, associando-se com a escassez de vegetação no local de amostragem.

No perfil de intemperismo o mercúrio enriquece de forma expressiva em direção à superfície. Este comportamento foi observado na amostra total e encontra-se realçado na fração granulométrica mais fina (< 63 µm). Estes resultados indicam que o mercúrio provavelmente encontra-se adsorvido pelas fases de goethita e caulinita, como complexos de esfera interna, conforme descrito em vários trabalhos experimentais. Porém, o padrão de acúmulo do Hg ao longo do perfil não pode ser claramente associado às variações de pH, de carbono orgânico, e fases minerais presentes.

A concentração de mercúrio no diabásio é baixa, mas compatível com os níveis de rochas

semelhantes. Observou-se que os dados disponíveis de concentração de mercúrio em rocha ainda são escassos, incluindo a ausência de materiais de referência de rochas com valores certificados de Hg. Isto reflete a dificuldade que a determinação deste elemento-traço representa e indica que dados usados para estimar a média crustal deste elemento podem ser inexatos e que esta pode estar superestimada.

Enfim, embora a região de localização do perfil estudado seja impactada, as concentrações relativamente baixas de mercúrio no protólito e no perfil de solo, a despeito das taxas de enriquecimento, e a semelhança de comportamento com outros elementos como o zircônio e o Th, indicam que o mercúrio presente no perfil é geogênico. Por outro lado, a possibilidade de contribuição externa por deposição atmosférica não pode ser descartada, uma vez que seu padrão de distribuição no perfil é semelhante ao do chumbo, conhecido por padrões de deposição descritos em perfis de gelo e sedimento.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almeida, F.F.M.; Carneiro, C.D.R.; Mizusaki, A.M.P. 1986. Correlação do Magmatismo das Bacias da Margem Continental Brasileira com o das Áreas Emersas Adjacentes. *Rev. Bras. Geoc.*, **26** (3):125 – 138.
- Andersson, A. 1979. Mercury in soils. *In*: Nriagu JO, ed. The Biogeochemistry of Mercury in the Environment. Amsterdam New York, Oxford: Elsevier/ North Holland Biomedical Press, pp. 79–122.
- Babiarz, C. L., Hurley, J.P., Hoffman, S.R., Andren, A.W., Shaffer M. M., Armstrong DE. 2001. Partitioning of total mercury and methylmercury to the colloidal phase in freshwaters. *Environ Sci Technol.*, **35**: 4773–4782.
- Backstrom, M., Dario, M., Karlsson, S., Allard, B. 2003. Effects of fulvic acid on the adsorption of mercury and cadmium on goethite. *Sci. Total Environ.*, **304**: 257-268.
- Bellieni, G.; Piccirillo, E. M.; Comin-Chiaramonti, P.; Melfi, A. J.; Da Roit, P. 1988. Mineral Chemistry of Continental Stratoid Volcanics and related Intrusives from the Paraná Basin (Brazil). *In*: Piccirillo, E. M. & Melfi, A. J. (Coordenadores), The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin: Petrogenetic and Geophysical Aspects. São Paulo: Instituto Astronômico e Geofísico – Universidade de São Paulo, p. 73-92.
- Bertoncini, E. I. 2002. *Comportamento de Cd, Cr, Cu, Ni e Zn em latossolos sucessivamente tratados com biossólido: extração seqüencial, fitodisponibilidade e caracterização de substâncias húmicas*. Tese de doutorado - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 195 p.
- Bertolani, F.C. 2003. *Variabilidade de Atributos do Solo em Unidades de Mapeamento de um Levantamento Pedológico Semidetalhado*. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, 144 p.
- Bisinoti, M. C. & Jardim, W. F. 2004. Behavior of methylmercury in the environment. *Quim. Nova.*, **27**(4): 593-600.
- Brimhall, G. H., & Dietrich, W. E. 1987. Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems: Results on weathring and pedogenesis. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, **51**: 567-587.

- Brummer, G.W., Gerth, J., Tiller, K.G. 1988. Reactions kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. *J. Soil Sci.*, **39**: 37-52.
- Cantarella, H. e Raij, B. 2001. Determinação de matéria orgânica. *In*: Raij, B. et al. Análise Química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. São Paulo. Instituto Agonômico de Campinas, pp.: 213 – 224.
- Carvalho-E-Silva, M.L., Ramos, A.Y., Tolentino, H.C.N., Enzweiler, J., Netto, S.M., Alves, M.C.M. 2003. Incorporation of Ni into natural goethite: An investigation by X-ray absorption spectroscopy *Am. Mineral.*, **88**: 876-882.
- Chadwick, A. O; Brimhall, G.H; Hendricks, D. M. 1990. From a black to a gray box a mass balance interpretation of pedogenesis. *Geomorphology.*, **3**.
- Cornell, R.M., & Schwertmann, U. 1996. *The Iron Oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses*. Weinheim: VCH., 573 p.
- Cramer, J. J. e Nesbitt, H. W. 1983. Mass-balance relations and trace-element mobility during continental weathering of various igneous rocks. *Sci. Geology.*, **73**: 63-73.
- Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas a Agricultura (CEPAGRI). 2007. A classificação climática de Koeppen para o Estado de São Paulo., <<http://orion.cpa.unicamp.br/index.html>>., Acessado em janeiro de 2007.
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). 2001. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e água subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo., 247 p.
- Curi, N. 1993. *Vocabulário de ciência do solo*. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do solo. 90 p.
- De Oliveira M.T.G., Formoso M.L.L., Da Costa M.I., Meunier A. 2002. The titanomagnetite to titanomaghemite conversion in a weathered basalt profile from southern Parana Basin, Brazil *Clay. Clay Miner.*, **50**: 478-493.
- DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. Mapa Geológico Rio de Janeiro / Vitória/ Iguape, escala 1:1.000.000. 1978. Rio de Janeiro: Divisão de Geologia e Mineralogia.

- Egreja Filho, F.B. 2000. *Extração seqüencial de metais pesados em solos altamente intemperizados: Utilização de componentes-modelo e planejamento com misturas ternárias na otimização do método*. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa. 287 p.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). 1999. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Brasília., 412 p.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). 1987. Manual de métodos de análise do solo. Rio de Janeiro. Centro Nacional de Pesquisas de solo:Embrapa Solos, 212p.
- Emplasa (Empresa Paulista de Planejamento Metropolitana); *Sumário de Dados da Região Metropolitana de Campinas* (CDROM), Emplasa: Campinas, 2002.
- Enzweiler, J. 1986. *Estabilidade Coloidal de Etanossóis de Hidr(óxidos) de Ferro (III)*. Dissertação de Mestrado em Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. 120 p.
- Ernesto, M., Raposo, M. I. B.; Marques, L. S.; Renne, P. R.; Diogo, L. A.; De Min, A. 1999. Paleomagnetism, geochemistry and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of the North-eastern Paraná magmatic province: tectonic implications. *J. Geodyn.*, **28**: 321-340.
- Faure G. 1998. *Principles and applications of geochemistry: a comprehensive textbook for geology*. Upper Saddle River, Printice – Hall.
- Fadini P. 1999. Ciclo Biogeoquímico do mercúrio na bacia do Rio Negro (Am). Tese de Doutorado em Química, Instituto de Química, Universidade Estadual De Campinas. 116 p.
- Fadini, P. S. & Jardim, W. F. 2001. Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury?., *Sci. Total Environ.*, **275**: 71-82.
- Fitzgerald W., Engstrom D., Mason R., Nator E. 1998. The case for atmospheric mercury contamination in remote areas. *Environ. Sci. Technol.*, **32**: 1 – 7.
- Fostier, A. H. & Michelazzo, P. A. M. 2006. Gaseous and Particulate Atmospheric Mercury Concentrations in the Campinas Metropolitan Region (São Paulo State, Brazil). *J. Braz. Chem. Soc.*, **17**: 886-894.
- Fostier A.-H., Falótico, M. B., Ferraz, E. S. B, Tomazelli, A. C., Salomão, M. S. M. B., Martinelli, L. A., Victoria, R. L. 2005. Impact of anthropogenic activity on the Hg concentrations in the Piracicaba river basin (São Paulo State, Brazil). *Water Air Soil Poll.*, **381**: 381-402.

- Gabriel, M. C. & Williamson, D. G. 2004. Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment. *Environ. Geochem. Hlth.*, **26**; 421-434.
- Govindaraju. K. 1994. Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostandard. Newslett.*, **18**: 1-158.
- Grimaldi, M., Gaudet, J. P., Grimald, C., Melieres, M. A., Spadini, L. 2001. Sources, budget and transfers in soils and sediments. *In: CNRS (Ed).*, mercury in French Guiana Research Program. Final report, part one: the region of Saint Elie and the Petit Saut reservoir. CNR-PEVS, 5-15 (in French).
- Guedron, S., Grimald, C., Hauvel, C., Spadini, L., Grimald, M. 2006. Weathering versus atmospheric contributions to mercury concentrations in French Guiana soils. *Appl. Geochem.*, doi:10.1016/j.apgeochem.2006.08.011.
- Guggenheim, S. *et al.* 2002. Report of the Association Internationale pour l'étude des Argiles (AIPEA) nomenclature committee for 2001: order, disorder and crystallinity in phyllosilicates and the use of the "crystallinity index". *Clay. Clay Mineral.*, **50**: 406-409.
- Gustin, M. S., Engle, M., Ericksen, J., Lyman, S., Stamenkovic, J., Xin, M. 2006. Mercury exchange between the atmosphere and low mercury containing substrates. *Appl Geochem.*, doi:10.1016/j.apgeochem.2006.08.007.
- Hollocher, K., Calculation of a Norm from a Bulk Chemical Analysis. <<http://www.union.edu/PUBLIC/GEODEPT/COURSES/petrology/norms.htm>> Acessado em fevereiro de 2007.
- Horkmans, L., Swennen, R., Deckers, J., Maquil, R. 2005. Local background concentrations of trace elements in soils: a case study in the Grand Duchy of Luxembourg. *Catena.*, **59**: 279-304.
- Huang, C. M., Gong, Z. T. 2001. Geochemical implication of rare earth elements in process of soil development. *J. Rare Earth.*, **19** (1): 57-62.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S., Ando, A. 1995. Compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ Geochemical reference samples, "Igneous Rock Series". *Geostandard Newslett.*, **19**: 135-213 (GeoReM 345).
- Instituto Agrônômico de Campinas (IAC). 1986. Métodos de Análise química, mineralógica e física de solos. São Paulo. Instituto Agrônômico. 94 p.

- IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas. São Paulo. Mapa geológico do Estado de São Paulo, escala 1: 500.000. 1981. São Paulo: Convênio Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia. 126 p.
- Jackson T.A. 1997. A long-range atmospheric transport of mercury to ecosystems, and importance of anthropogenic emissions – a critical review and evaluation of published evidence. *Environ Rev.*, **5**: 99-120.
- Kim, C. S., Rytuba, J. J., Brow Junior, G. E. 2004. EXAFS study of mercury (II) sorption to Fe- and Al-(hydr)oxides: I. Effects of pH. *J. Colloid Interf. Sci.*, **271**: 1–15.
- Kurtz, A.C., Derry, L. A., Chadwick, A., Alfano, M. J. 2000. Refractory element mobility in volcanic soils. *Geology*. **28**: 683-685.
- Lasheras Adot, E., Sanchez-Carpinteiro I., Garrigó Reixac, J., Elustodo Valência, D. 2006. Geochemical inheritance of soils that develop from rocks (Navarra, Western Pyrenees). *Geoderma.*, **135**: 38-48.
- Lepsh, I.F. 2002. *Formação e conservação dos solos*. São Paulo: Oficina de Textos. 178 p.
- Lin C. J. & Pehkonen S. O. 1999. The chemistry of atmospheric mercury: a review. *Atmos. Environ.*, **33**: 2067-2079.
- Machado, F. B. 2005. *Geologia e aspectos petrológicos das rochas intrusivas e efusivas mesozóica de parte da borda leste da bacia do Paraná no Estado de São Paulo*. Dissertação de Mestrado em Geociências, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. 214 p.
- Mason, R. P., Fitzgerald, W. F., Morel, F. M. M. 1994. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. *Geochim Cosmochim Ac.*, **58**: 3191- 3198.
- Magarelli, G., 2006. *Fluxos de mercúrio gasoso na interface solo /atmosfera na Bacia do Rio Negro utilizando câmaras dinâmicas de fluxo*. Dissertação de Mestrado em Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. 132 p.
- Meurer E. J. 2004. *Fundamentos de Química do Solo*. Porto Alegre. Genesis, 281 p.
- Mianchir, J. I., & Capacle, M. R. S. 2004. Pesquisa & Educação para a Conservação da Diversidade Vegetal no Município de Paulínia – SP. Jardim Botânico Municipal de Paulínia “Adelelmo Piva Jr”.

- Middelburg, J. J., Van Der Weijden, C., Woittiez, J. R. W. 1988. Chemical processes affecting the mobility of major, minor, and trace elements during weathering of granitic rocks. *Chem. Geol.*, **68**: 253-273.
- Miretzky, P., Bisinoti, M.C., Rocha, J.C., Jardim, W.F. 2005a. Factors affecting Hg (II) adsorption in soils from the Rio Negro basin (Amazon). *Quim. Nova.*, **28**: 438-443.
- Miretzky, P., Bisinoti, J.C., Jardim, W.F. 2005b. Sorption of mercury (II) in Amazon soils from column studies. *Chemosphere.*, **60**: 1583-1589.
- Nesbitt, H. W. 1979. Mobility and fractionation of rare elements during weathering of a granodiorite. *Nature.*, **279**: 206-210.
- Nriagu J. O. & Pacyna J. M. 1998. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature.*, **333**: 134-139.
- Olivares, I. R. B. 2003. *Emissões antrópicas de mercúrio para Região de Paulínia (SP)*. Dissertação de Mestrado em Engenharia civil, Faculdade e Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas. 70 p.
- Oliveira J. B., 1999. Mapa pedológico do Estado de São Paulo. Instituto Agrônomo de Campinas (IAC).
- Oliveira S.M.B., Melfi, A. J., Fostier, A. H., Forti, M. C., Fávaro, D. I. T., Boulet, R. 2001. Soils as an important sink for mercury in the Amazon. *Water Air Soil Poll.*, **26**: 321-337.
- Parker, A., 1970. An index of weathering for silicate rocks. *Geol. Mag.*, **107** (6):501-504.
- Patino, L. C., Velbel, M. A., Price, J. R., Wade, J. A. 2003. Trace element mobility during spheroidal weathering of basalts and andesites in Hawaii and Guatemala. *Chem. Geol.*, **202**: 343-364.
- Price, J. R., Velbel, M. A. 2003. Chemical weathering indices applied to weathering profiles developed on heterogeneous felsic metamorphic parent rocks. *Chem. Geol.*, **202**: 397-416.
- Rasmussen P. E. 1994. Current methods of estimating atmospheric mercury fluxes in remote areas. *Environ Sci. Technol.*, **28**: 2233- 2241.
- Roulet, M., Lucotte, M., Saint-Aubin, A., Tran, S., Rheault, I., Farella, N., De Jesus Da Silva, E., Dezencourt J., Sousa Passos, C.-J., Santos Soares, G., Guimaraes J.-R.D., Mergler D., Amorim, M. 1998a. The Geochemistry of mercury in central Amazonian soils developed on the Alter-do-Chão formation of the lower Tapajós River Valley, Pará state, Brazil. *Environ Sci. Technol.*, **223**: 1-24.

- Roulet, M.; Lucotte, M.; Canuel, R.; Rhéaut, I.; Tran, S.; Gog, Y. G. F.; Farella, N.; Vale, R. S.; Passos, C. J. S.; N.; Da Silva, E. D.; Mergler, D.; Amorim M. 1998b. Distribution and partition of total mercury in waters of the Tapajos River Basin, Brazilian Amazon. *Sci. Total Environ.*, **213**: 203-211.
- Santos, R. D., Lemos, R. C., Santos, H. G., Ker, J. C., Dos Anjos, L. H. C. 2005. *Manual de descrição e coleta de solo no Campo*. 5° Ed. Revisada., Sociedade Brasileira do Solo. Viçosa. 92 p.
- Sarkar, D., Essington, M. E., Misra, K. C. 1999. Adsorption of Mercury (II) by Variable Charge Surfaces of Quartz and Gibbsite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **63**:1626–1636.
- Sarkar, D., Essington, M. E. 2000. Adsorption of mercury (II) by kaolinite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **64**: 1968-1975.
- Schroeder W. H. & Munthe J. 1998. Atmospheric Mercury – an overview. *Atmos Environ.*, **32**: 809–822.
- Schwesig, D., Ilgen, G., Matzner, E. 1999. Mercury and methylmercury in upland and wetland acid forest soils of a watershed in NE-Bavaria, Germany. *Water Air Soil Poll.* **113**: 141–154.
- Schwertmann, U.; Lathan, M. 1986. Properties of iron oxides in some new caledonian oxisols. *Geoderma.*, **39**:105-123,.
- Shuman, L.M. 1977. Adsorption of Zn by Fe and Al hydrous oxides as influenced by aging and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **41**: 703-706.
- Soares, P.C. 1985. Informações sobre sills de diabásio da Bacia do Paraná. Curitiba: DOCEGEO., 20 p.
- Soubrand- Colin, M., Bril, H., Néll, C., Courtin-Nomade, A., Martin, F. 2005. Weathering of basaltic rocks from the French Massif Central: origin and fate of Ni, Cr, Zn, and Cu. *Can. Mineral.*, **43**: 1077-1091.
- Telmer K., Rencz, A. N., O'Driscoll, N. J., Hall, G. E. M., Peron, T., Burgess, N. M. 2004. Spatial variation and correlations of mercury levels in the terrestrial and aquatic components of a wetland dominated ecosystem: Kejimikujik Park, Nova Scotia, Canada. *Water Air Soil Poll.*, **143**: 271–288.
- Terashima, S. 1994. Determination of mercury in one hundred and eighteen geochemical reference samples by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry. *Geostandard. Newslett.*, **18** (2): 199-202.

- Teutsch, N., Erel Y., Ludwik, H., Chadwick, O. A. 1999. The influence of rainfall on metal concentration and behavior in the soil. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, **63**: 3499-3511.
- Valle, C. M., Santana, G. P., Augusti, R., Egreja Filho, F. B., Windmoller, C. C. 2005. Speciation and quantification of mercury in Oxisol, Urtisol, and Spodosol from Amazon (Manaus, Brazil). *Chemosphere.*, **58**: 779-792.
- Van der Weidjden, C. H., Van Der Weijden, R. D. 1995. Mobility of major, minor and some redox-sensitive trace elements and rare-earth elements during weathering of four granitoids in central Portugal. *Chem. Geol.*, **125**: 149-167.
- Vendemiatto M. A. & Enzweiler J. 2001. Routine control of accuracy in silicate rock analysis by X-ray fluorescence spectrometry. *Geostandards Newsletter – J. Geostandard Geoanal.*, **25**, 283-291.
- Zalán, P.V., Conceição, J.C.J., Astolfi, M.A.M., Appi, V.T., Wolff, S., Vieira, I.S., Marques, A. 1985. Estilos estruturais relacionado à intrusões magmáticas básicas em rochas sedimentares. *Boletim Técnico da PETROBRAS.* **28** (4):221-230.
- Yin, Y. J., Allen, H. E., Li, Y. M., Huang, C. P., Sanders, P. F. 1996. Adsorption of mercury(II) by soil: Effects of pH, chloride, and organic matter. *J. Environ. Qual.*, **25**: 837-844.
- Walkley, A. & Black, J. A. 1934. Na examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and proposed modification of chromic acid titration method. *Soil Sci.*, **37**: 29-38.
- Wedepohl, K. H. 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, **59** (7): 1217-1232 (16).
- Windmüller, C. C. 1996. *Especiação de mercúrio em solso contaminados por análise de termidesorção aclopada a absorção atômica.* Tese de doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas., 119 p.