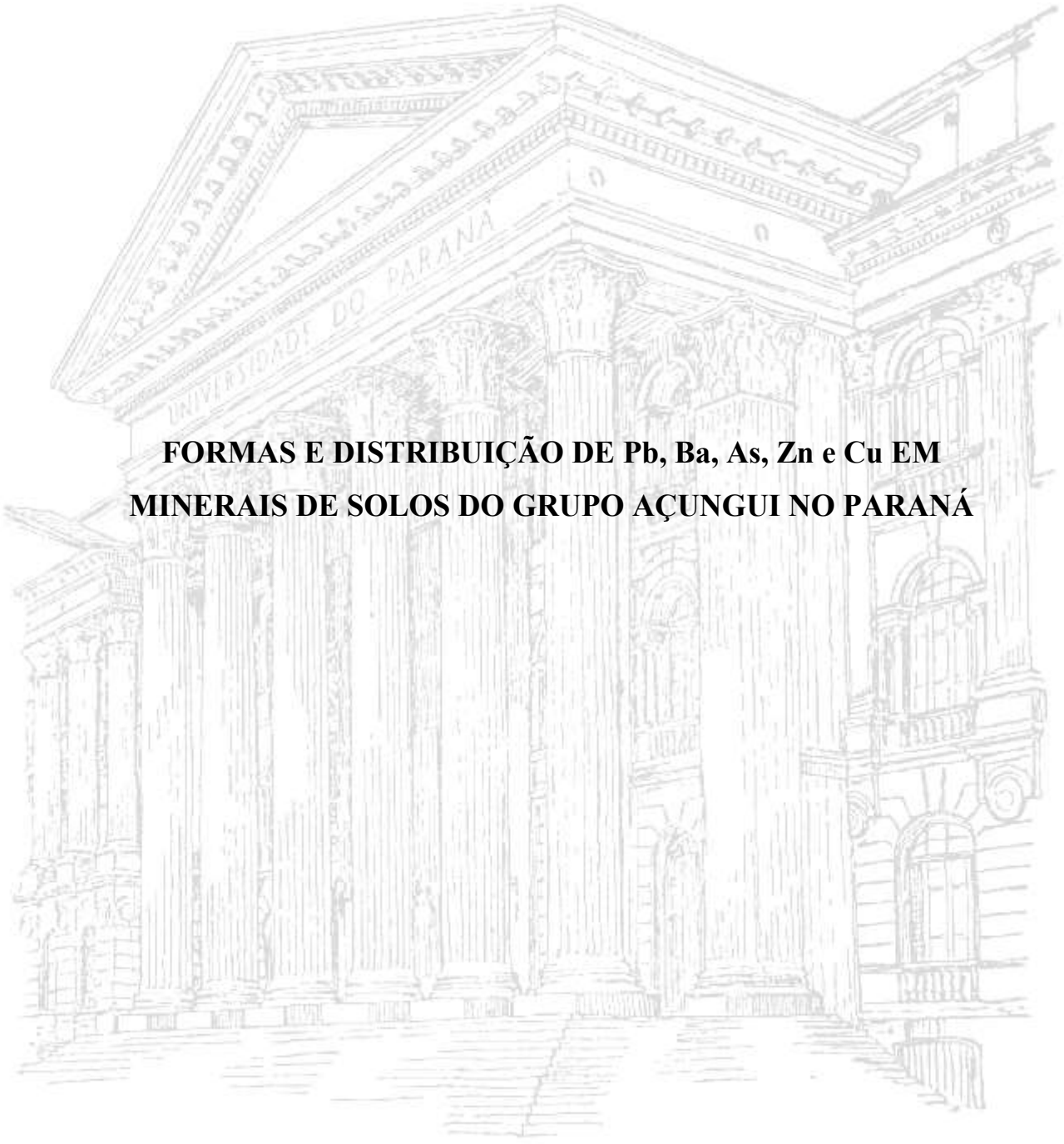
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ARAÍNA HULMANN BATISTA



FORMAS E DISTRIBUIÇÃO DE Pb, Ba, As, Zn e Cu EM MINERAIS DE SOLOS DO GRUPO AÇUNGUI NO PARANÁ

CURITIBA

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

ARAÍNA HULMANN BATISTA

Formas e distribuição de Pb, Ba, As, Zn e Cu em minerais de solos do Grupo Açungui no Paraná

Tese apresentada ao curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal do Paraná, área de concentração Solo e Ambiente, linha de pesquisa Qualidade, Manejo e Conservação do Solo e da Água, como requisito para obtenção do título de Doutor em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo
Co-orientador: Prof. Dr. Robert Gilkes

CURITIBA
2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO
Mestrado e Doutorado

PARECER

A Banca Examinadora designada para avaliar a defesa da Tese de Doutorado de **ARAÍNA HULMANN BATISTA,** intitulada: **"Formas e distribuição de Pb, As, Ba, Zn e Cu em minerais de solos do Grupo Açungui na região de Adrianópolis/PR",** do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, após análise do texto e arguição da candidata, emitem parecer pela **"APROVAÇÃO"** da referida Tese. O candidato atende assim um dos requisitos para a obtenção do título de **Doutor em Ciência do Solo - Área de Concentração Solo e Ambiente.**

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, em Curitiba, 31 de março de 2016.

Prof. Dr. Vander de Freitas Melo, Presidente

Prof. Dr. Marla Alessandra de Araújo, Iº. Examinador

Prof. Dr. Marcelo Augusto Batista, IIº. Examinador

Dr. Otávio Augusto Boni Licht, IIIº. Examinador

Prof. Dra. Anelize Bahniuk Rumbelsperger, IVº. Examinador

Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo – SCA – UFPR
Rua dos Funcionários, 1540 - Bairro Cabral
80035-050 - Curitiba - PR - Fone/Fax: (41) 3350-5648
pgcisolo@ufpr.br | www.pgcisolo.agrarias.ufpr.br

Os caminhos mais difíceis escondem as mais deslumbrantes paisagens, as lições mais duradouras, os limites que desconhecíamos e que nos convidam a continuar seguindo. A cada passo podemos olhar o esplendor do mundo que existia antes de sermos, e que continuará fascinante depois que o tivermos deixado. Em um destes caminhos, de repente me encontrei e descobri que o muito que vi, o muito que fiz, hoje é o pouco que sei, e que espero, tenha sido apenas o primeiro passo. Talvez hoje eu esteja começando a entender o que Pitágoras quis dizer quando nos deixou o complexo ensinamento:

"Despreza as estradas largas, segue os carreiros."

A autora

Ao meu querido filho, pelas alegrias, imensurável amor e ternura,
Ao meu grande amor, esposo e leal companheiro,
Aos meus pais pela grande honra e orgulho em ser sua filha,
Às minhas amadas irmãs pelo incentivo, amizade e carinho,
Dedico.

Ao meu querido mestre e amigo Jesus, inspiração e fortaleza em todos os momentos.
Ofereço.

Agradecimentos

A Deus, por simplesmente tudo.

À Universidade Federal do Paraná pela oportunidade de aprendizado e estrutura durante todos estes anos.

À CAPES pela bolsa que me possibilitou realizar este trabalho.

A The University of Western Australia por me receber e abrir as portas durante meu doutorado sanduíche.

Ao Centro de Microscopia da UWA, pelos cursos e equipamentos para realização das análises e aos pesquisadores Martin Saunders, Aaron Dodd, Peter Duncan, Malcon Roberts e Lyn Kirilac pela disponibilidade de horários e auxílio nas análises no microscópio eletrônico.

Ao orientador Vander de Freitas Melo por todo o apoio, paciência e motivação recebidos. Por me ensinar com maestria o fascinante mundo dos minerais.

Ao professor Robert Gilkes, pela paciência com meu inglês arrastado, pelas horas gastas com o meu trabalho, ensinando-me e me acolhendo sempre que precisei.

Ao Dr. Alexandre Uhlmann pela valiosa ajuda em estatística.

À Maria Aparecida de Carvalho, pelas excelentes aulas no laboratório, por toda ajuda e conhecimentos pacientemente ensinados, mas acima de tudo, pela amizade verdadeira e o carinho todos os dias.

A todos os professores do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, vocês foram essenciais no processo de aprendizado, sempre muito acessíveis e prontos para ajudar. À Denise pela disposição, pelos bons conselhos, pela preocupação constante com nosso bem-estar. Minha especial gratidão às amigas Karina Cavalieri e Eloana Bonfleur, vocês fazem a gente sempre se sentir em casa.

À querida amiga Josianne Meyer, pelos anos de uma amizade com sabor de infância e que vou levar para vida toda.

A todos que participaram deste tempo tão rico de minha vida, especialmente à Julian, Alcione, Michele, Jana, Daniel, Sonia, Antônio; aos que estão longe, lá do outro lado do mundo, Thayse, Luciana, Viviane, Nian, Emielda, Boyd e Joy. Muito obrigada vocês tornaram estes anos mais leves e muito especiais.

À minha família, muito obrigada por serem minha fortaleza e o meu maior tesouro.

Lista de tabelas

Capítulo 1

1. Características gerais da área 1 e concentrações totais de Pb, As, Ba, Zn e Cu nos solos, obtidas pelo método EPA3052 (Usepa, 1997) 15

2. Características gerais da área 1 e concentrações totais de Pb, As, Ba, Zn e Cu nos solos obtidas pelo método EPA3052 (Usepa, 1997)..... 20

3. Características gerais da área 3 e concentração total de Pb, As, Ba, Zn e Cu nos solos, obtidas pelo método EPA3052 (Usepa, 1997) 24

4. Textura dos solos das áreas 1, 2 e 3.....28

5. Teor total de Pb, As, Ba, Zn e Cu em amostras de rochas nas áreas 1, 2 e 3, obtidos pelo método EPA3052 (Usepa, 1997) 32

6. Teor totais de Pb, As, Ba, Zn e Cu nas frações areia e silte dos solos das amostras nas áreas 1, 2 e 3 obtidas pelo método EPA3052 (Usepa, 1997) 33

7. Análises químicas de partículas de areia da amostra 4, pontos de análise do 1 ao 4 identificados na figura 11A 39

8. Análises químicas de partículas de areia da amostra 4, pontos de análise do 1 ao 5 identificados na figura 11 B 40

9. Análises químicas de partículas de silte da amostra 4, pontos de análise do 1 ao 6 identificados na figura 12 42

10. Análises químicas de partículas de areia da amostra 15, pontos de análise de 1 ao 11 identificados na figura 13A 43

11. Análises químicas de partículas de areia da amostra 15, pontos de análise de 1 ao 4 identificados na figura 13 B 45

12. Análises químicas de partículas de areia da amostra 15, pontos de análise de 1 ao 4 identificados na figura 14 46

13. Análises químicas de partícula de areia da amostra 23, pontos de análise de 1 ao 4 identificados na figura 15 A 47

14. Análises químicas de partículas de areia da amostra 23, pontos de análise de 1 ao 7 identificados na figura 15 B 48

15. Análises químicas de partículas de silte da amostra 15, pontos de análise de 1 ao 11 identificados na figura 16 49

16. Análises químicas de partículas de areia da amostra 25, pontos de análise de 1 ao 3 identificados na figura 17 A 50

17. Análises químicas de partículas de areia da amostra 25, pontos de análise de 1 ao 3 identificados na figura 17 A 51

18. Análises químicas de partículas de areia da amostra 25, pontos de análise de 1 ao 3 identificados na figura 16 C 51

Capítulo 2

1. Teores totais de metais pesados (somatório dos teores das extrações sequenciais) na fração argila dos solos das áreas 1 e 2 (3052, USEPA, 1997) 70

2. Classificação do Índice de Geoacumulação (IGeo) de acordo com a acumulação de metais pesados (teores totais - somatório dos teores das extrações sequenciais) nos horizontes superficiais da área 1 72

3. Teores de óxidos e de Pb, As, Ba, Zn e Cu extraídos da fração argila natural por oxalato de amônio ácido 74

4. Matriz de correlação de Pearson entre elementos solubilizados pela extração com oxalato de amônio ácido da fração argila de solos da área 1 e 2 78

5. Teores de Pb obtidos por extração sequencial na fração argila das amostras dos solos das áreas 1, 2 e 3 80

6. Teores de óxidos, K, Mg e relação molar Si/Al extraídos por NaOH 5 mol L^{-1}fervente e bissulfito de sódio 86

7. Teores de Fe_2O_3, MnO_2, Al_2O_3 eTiO_2(g kg^{-1}) solubilizados por quatro extrações sucessivas de ditionito-citrato-bicarbonato ($DCB_{1,2}$ e $DCB_{3,4}$) 89

8. Coeficiente de correlação de Pearson entre Al, Si, Fe, Ti, Mg, K, Ca, Mn, P, S e os elementos Pb, As, Ba, Zn e Cu, extraídos da fração argila após primeira e segunda extrações por ditionito-citrato-bicarbonato ($DCB_{1,2}$) nas amostras das áreas 1 e 2 90

9. Coeficiente de correlação de Pearson entre Al, Si, Fe, Ti, Mg, K, Ca, Mn, P, S e os elementos Pb, As, Ba, Zn e Cu, extraídos da fração argila após terceira e quarta extrações por ditionito-citrato-bicarbonato ($DCB_{3,4}$) nas amostras das áreas 1 e 2..... 91

10. Teores de As obtidos por extração sequencial na fração argila das amostras dos solos das áreas 1, 2 e 3..... 93

11. Teores de Ba obtidos por extração sequencial na fração argila das amostras dos solos das áreas 1, 2 e 3 96

12. Teores de Zn obtidos por extração sequencial na fração argila das amostras dos solos das áreas 1, 2 e 3 99

13. Teores de Cu obtidos por extração sequencial na fração argila das amostras dos solos das áreas 1, 2 e 3..... 104

Capítulo 3

1. Localização, material de origem, profundidade, e teor total de Pb, Ba e Zn na terra fina seca ao ar (método EPA3052, Usepa, 1997) dos pontos amostrais..... 113

2. Demonstração dos valores utilizados para cálculo da fórmula química das partículas, a partir de um cristal de caulinita (Figura 2) 115

3. Análises químicas dos pontos 1, 2, 3 e 4 identificados na figura 2 119

4. Análises químicas dos pontos 1, 2, 3 e 4 identificados na figura 4 123

5. Análises químicas dos pontos 1, 2, 3 e 4 identificados na figura 5 125

6. Análises químicas dos pontos 1, 2, 3 e 4 identificados na figura 6 127

7. Análises químicas dos pontos 1, 2, 3 e 4 identificados na figura 7..... 131

8. Análises químicas dos pontos 1 e 2 identificados na figura 8 133

9. Análises químicas dos pontos 1, 2, 3, 4 e 5 identificados na figura 9 134

10. Análises químicas dos pontos 1, 2, 3, 4, 5 e 6 identificados na figura 10 137

11. Análises químicas dos pontos 1 e 2 identificados na figura 11 138

12. Análises químicas dos pontos 1, 2, 3 e 4 identificados na figura 13 140

13. Análises químicas dos pontos 1, 2, 3 e 4 identificados na figura 14 142

14. Análises químicas dos pontos 1 e 2 identificados na figura 15 144

15. Análises químicas dos pontos 1, 2 e 3 identificados na figura 17 146

16. Análises químicas dos pontos 1, 2, 3 e 4 identificados na figura 18 147

17. Análises químicas dos pontos 1, 2 e 3 identificados na figura 19 148

Lista de figuras

Capítulo 1

1. Localização das áreas (1, 2, 3) de estudo no município de Adrianópolis, estado do Paraná 10

2. Localização dos pontos amostrais da área 1 em relação à fábrica desativada (A); visão geral do relevo e vegetação (B); detalhe do mármore calcítico (C)....., 14

3. Localização dos pontos amostrais da área 2 (A); visão geral do relevo e vegetação (B); detalhe do local de alguns pontos de coleta de amostras de solo com pavimento rochoso decorrente da mineração (C)..... 19

4. Localização do perfil na área 3 (A); visão geral do relevo e vegetação (B); perfil de solo da área 3 (C) 23

5. Anéis plásticos preenchidos por areia+resina com amostras de areia polida e amostras não polidas para análise em MEV 26

6. Teores médios de areia, silte e argila nas áreas 1, 2 e 3 27

7. Imagens obtidas por aparelho de microscopia óptica da fração areia das áreas 1 (A), 2 (B) e 3 (C) 29

8. Difratogramas de raios X (radiação CuKα) das frações silte (S), areia (A) e rocha (R), das áreas 1 (amostra 4) (8A), área 2 [amostra 15 (8B) e amostra 23 (8C)]. Mi - mica; Fd - feldspato; Am - anfibólio; Ca - calcita; Ba - barita; Ve - vermiculita; Sm - esmectita; Qz - quartzo; Ol - olivina; Pb - plumbogumita; At - anatásio; Fl - fluorita; In - interestratificado vermiculita-ilita 31

9. Concentração média de Pb, As, Ba, Zn, e Cu nas frações areia e silte, obtida por extração total (EPA3052) das áreas 1, 2 e 3 34

10. Diagrama de ordenação e correlações dos parâmetros químicos das frações areia (a) e silte (b) dos solos das áreas 1 e 2 feita por meio da análise de componentes principais. Areia: eixo 1 - 40,6 da variância total; eixo 2 - 36,3 % da variância total. Silte: eixo 1 - 64,6 % da variância total; eixo 2 - 23,4 % da variância total 36

11. Imagem de partículas de areia da amostra 4, área 1, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com identificação dos pontos das análises químicas..... 39

12. Imagem de partículas de silte da amostra 4, área 1, obtida por MEV com identificação dos pontos das análises químicas, com destaque para a partícula 4, devido aos maior teor de Pb..... 41

13. Imagem de partículas de areia da amostra 15, obtida por MEV com identificação dos pontos das análises químicas 43

14. Imagem de partículas de areia da amostra 15, área 2, obtia por MEV com identificação dos pontos das análises químicas..... 46

15. Imagem de partículas de areia da amostra 23, área 2, obtida por MEV com idetificação dos pontos das análises químicas..... 47

16. Imagem de partículas de silte da amostra 15, área 2, obtida por MEV com identificação dos pontos das análises químicas 49

17. Imagem de partículad de areia da amostra 25, área 3, obtida por MEV com identificação dos pontos das análises químicas 50

18. Imagens da distribuição dos elementos em partículas de areia polida da amostra 4, obtidos por microscopia eletrônica de varredura com detector EDS 53

19. Distribuição microquímica na fração areia polida da amostra 15, obtida pelo microscópio eletrônico de varredura com EDS 54

20. Distribuição microquímica na fração areia polida da amostra 23, obtida pelo microscópio eletrônico de varredura com EDS 55

21. Imagens da distribuição química nas partículas de areia polidas da amostra 15, obtidos por espectrometria de comprimento de onda dispersivo no JEOL 8530F Hyperprobe..... 58

22. Imagens da distribuição química nas partículas de areia polidas da amostra 23, obtidos por espectrometria de comprimento de onda dispersivo no JEOL 8530F Hyperprobe.....60

Capítulo 2

1. Diagrama de ordenação e correlações dos teores totais (somatório dos teores das extrações sequenciais) de elementos da fração argila das áreas 1 e 2 (a) e dos horizontes A e B da área 1 (b) feita por meio da análise de componentes principais. Figura a - Eixo 1: 48,3 % da variância total; eixo 2: 20,6 % da variância total. Figura b - Eixo 1: 48,2 % da variância total; eixo 2: 23,9 % da variância total 71

2. Diagrama de ordenação e correlações dos teores de elementos extraídos pelo oxalato de amônio ácido (OAA) da fração argila das áreas 1 e 2 (a) e dos horizontes A e B da área 1 (b) feita por meio da análise de componentes principais. Figura 1a - Eixo 1: 47,1 % da variância total; eixo 2: 15,4 % da variância total. Figura 1b - Eixo 1: 54,4 % da variância total; eixo 2: 20,4 % da variância total 75

3. Porcentagem de Fe_2O_3, SiO_2, Al_2O_3, MnO_2, TiO_2 em relação ao total (soma dos óxidos) extraídos por oxalato de amônio nas áreas 1e 2..... 77

4. Distribuição relativa dos teores de Pb de cada etapa no total extraído nas análises sequenciais: NaOH 5 mol L^{-1}; primeira e segunda extrações com ditionito-citrato-bicarbonato ($DCB_{1,2}$); terceira e quarta extrações com ditionito-citrato-bicarbonato ($DCB_{3,4}$); bissulfito de sódio; digestão total do resíduo bissulfito (Pb final)..... 79

5. "Box-plot" das percentagens de Pb em relação ao total da análise sequencial, indicando a média (símbolo de cada tratamento), o erro padrão da média (retângulo) e o desvio padrão (barras de desvio) (área 1 n = 12 e área 2 n = 11), na fração argila dos solos das áreas 1 e 2..... 81

6. Difratogramas de raio X (radiação Cu-Kα) da fração argila mostrando a evolução mineralógica das amostras 3 e 4 (área 1), 15 e 16 (área 2) e 25 (área 3) com as extrações sequenciais. A - argila natural; B - após NaOH 5 mol L^{-1}; C –após primeira e segunda extrações DCB ($DCB_{1,2}$); D – após terceira e quarta extrações DCB ($DCB_{3,4}$); E – após $NaHSO_4$. Ka= caulinita; Gt = goethita; Hm = hematita; Es = esmectita; Ha = halita; Qz = quartzo; Mi = mica; Am = mineral amorfo formado com a extração com $NaHSO_4$..... 84

7. Remoção percentual de massa da fração argila dos solos das áreas 1, 2 e 3 com os tratamentos sequenciais: gibbsita e aluminossilicatos 1:1 (NaOH 5 mol L^{-1}); óxidos de

ferro 1 ($DCB_{1,2}$); óxidos de ferro 2 ($DCB_{3,4}$); aluminossilicatos 2:1 secundáros e minerais micáceos ($NaHSO_4$); tectossilicatos e óxidos refratários (resíduo final). Os minerais que resistiram a todos os tratamentos sequenciais são tectossilicatos e óxidos refratários de Ti, Zr e Si..... 85

8. Distribuição percentual de As nas extrações sequenciais na fração argila: NaOH 5 mols L^{-1}; primeira e segunda extrações com ditionito-citrato-bicarbonato ($DCB_{1,2}$); terceira e quarta extrações com ditionito-citrato-bicarbonato ($DCB_{3,4}$); bissulfito de sódio; digestão total do resíduo bissulfito (As final)..... 92

9. "Box-plot" das percentagens de As em relação ao total da análise sequencial, indicando a média (símbolo de cada tratamento), o erro padrão da média (retângulo) e o desvio padrão (barras de desvio) (área 1 n = 12 e área 2 n = 11), na fração argila dos solos das áreas 1 e 2..... 94

10. Distribuição percentual de Ba nas extrações sequenciais na fração argila: NaOH 5 mols L^{-1}; primeira e segunda extrações com ditionito-citrato-bicarbonato ($DCB_{1,2}$); terceira e quarta extrações com ditionito-citrato-bicarbonato ($DCB_{3,4}$); bissulfito de sódio; digestão total do resíduo bissulfito (Ba final)..... 97

11. "Box-plot" das percentagens de Ba em relação ao total da análise sequencial, indicando a média (símbolo de cada tratamento), o erro padrão da média (retângulo) e o desvio padrão (barras de desvio) (área 1 n = 12 e área 2 n = 11), na fração argila dos solos das áreas 1 e 2..... 98

12. Distribuição percentual de Zn nas extrações sequenciais na fração argila: NaOH 5 mols L^{-1}; primeira e segunda extrações com ditionito-citrato-bicarbonato ($DCB_{1,2}$); terceira e quarta extrações com ditionito-citrato-bicarbonato ($DCB_{3,4}$); bissulfito de sódio; digestão total do resíduo bissulfito (Zn final)..... 100

13. "Box-plot" das percentagens de Zn em relação ao total da análise sequencial, indicando a média (símbolo de cada tratamento), o erro padrão da média (retângulo) e o desvio padrão (barras de desvio) (área 1 n = 12 e área 2 n = 11), na fração argila dos solos das áreas 1 e 2..... 101

14. Distribuição percentual de Cu nas extrações sequenciais na fração argila: NaOH 5 mols L^{-1}; primeira e segunda extrações com ditionito-citrato-bicarbonato ($DCB_{1,2}$); terceira e quarta extrações com ditionito-citrato-bicarbonato ($DCB_{3,4}$); bissulfito de sódio;digestão total do resíduo bissulfito (Cu final) 102

15. “Box-plot” das percentagens de Cu em relação ao total da análise sequencial, indicando a média (símbolo de cada tratamento), o erro padrão da média (retângulo) e o desvio padrão (barras de desvio) (área 1 n = 12 e área 2 n = 11), na fração argila dos solos das áreas 1 e 2 103

Capítulo 3

1. Difratogramas de raio X (radiação Cu-Kα) mostrando a evolução mineralógica da fração argila das amostras 4 (área 1), 15 e 23 (área 2) e 25 (área 3) com as extrações. A - argila natural; B – argila natural após NaOH 5 mol L^{-1}; C – argila natural após extração ditionito-citrato-bicarbonato; D - argila natural após extração NaOH 5 mol L^{-1} + ditionito-citrato-bicarbonato. Ka = caulinita; Gt = goethita; Hm = hematita; Sm = esmectita; Ha = halita; Qz = quartzo; Mi = mica; Pg = plumbogumita; Cd = corundum; Fd = feldspato; Ba = barita; Ve = vermiculita..... 117

2. Imagem de um cristal de caulinita da fração argila da amostra 4 (área 1) obtida por MEVT após extração por ditionito-citrato-bicarbonato, com os mapas de distribuição química de Si, Al e Fe 119

3. Diagrama ternário dos constituintes majoritários normalizados (SiO_2, Al_2O_3 e K_2O) dos pontos 1, 2, 3 e 4 das partículas das figuras 2 (Figura 3 A - caulinita) e 6 (Figura 3 B – ilita trioctaedral). As análises químicas dos elementos foram obtidas por MEVT-EDX..... 120

4. Imagem de um cristal de fluoroflogopita da fração argila da amostra 4 (área 1) obtida por MEVT após extração por ditionito-citrato-bicarbonato, com os mapas de distribuição química de Si, Al, K, Mg, F, Fe e Pb..... 122

5. Imagem de cristal de feldspato (pontos 3 e 4), crandalita e esmectita (ponto 1) e esmectita trioctaedral (ponto 2) da fração argila da amostra 4 (área 1) obtida por MEVT após extração por ditionito-citrato-bicarbonato, com os mapas de distribuição química de Si, Al, K, Fe, Pb, Ca e Ba..... 124

6. Imagem de um cristal de ilita da fração argila da amostra 15 (área 2) obtida por MEVT após extração por ditionito-citrato-bicarbonato, com os mapas de distribuição química de Si, Al, K, Fe, Pb e Ba..... 128

7. Imagem de um cristal de plumbogumita (ponto 1) e outros minerais presentes na fração argila da amostra 15 (área 2) obtida por MEVT após extração por ditionito-

citrato-bicarbonato, com os mapas de distribuição química de Si, Al, Fe, P, Pb e Ba..... 130

8. Imagem de um cristal de plumbogumita (ponto 1), anatásio (ponto 2) e outros minerais presentes na fração argila da amostra 15 (área 2) obtida por MEVT após extração por ditionito-citrato-bicarbonato, com os mapas de distribuição química de Si, Al, Ti, P e Pb..... 132

9. Imagem de um cristal de esmectita intermediária sauconita-saponita presente na fração argila da amostra 23 (área 2) obtida por MEVT após extração por ditionito-citrato-bicarbonato, com os mapas de distribuição química de Si, Al, Mg, Pb e Zn..... 135

10. Imagem de um cristal de partículas de ilita presentes na fração argila da amostra 25 (área 3) obtida por MEVT após extração por ditionito-citrato-bicarbonato, com os mapas de distribuição química de Si, Al, K, Fe e Mg..... 136

11. Imagem de um óxido de titânio contendo Au (ponto 2) presente na fração argila da amostra 25 (área 3) obtida por MEVT após extração por ditionito-citrato-bicarbonato, com os mapas de distribuição química de Ti, Al e Si..... 138

12. Imagens em microscópio eletrônico de transmissão da amostra 4 tratada com NaOH 5 mol L^{-1} mostrando a associação de agregados escuros de óxidos de Fe com minerais filossilicatados (placas de coloração clara) (A) e três grandes agregados de óxidos de Fe isoladas (aproximadamente 200 nm de diâmetro) (B)..... 139

13. Imagens de partículas de minerais filossilicatados (pontos 1 e 2) e óxidos de ferro (pontos 3 e 4) presentes na fração argila da amostra 4 (área 1), obtidas por MEVT após extração por NaOH 5 mol L^{-1} fervente, com os mapas de distribuição química de Si, Al, K, Fe e Mg..... 140

14. Imagens de minerais presentes na fração argila da amostra 15 (área 2), obtidas por MEVT após extração por NaOH 5 mols L^{-1} fervente, com os mapas de distribuição química de Si, Al, Fe e Zn..... 141

15. Imagens de óxido de ferro (ponto 1) e magnésio-hornblenda (ponto 2) presentes na fração argila da amostra 23 (área 2), obtidas por MEVT após extração por NaOH 5 mols L^{-1} fervente, com os mapas de distribuição química de Si, Al, Fe, K e Mg.....143

16. Imagens de óxidos de Fe (aglomerados escuros) da amostra 23 tratada com NaOH 5 mol L^{-1}, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, mostrando a associação com minerais filossilicatados (A e B)..... 144

17. Imagem de fluoroflogopita alterada, presente na fração argila da amostra 4 (área 1), obtida por MEVT após extração por DCB+NaOH 5 mols L^{-1} fervente..... 145

18. Imagem de um cristal de ilita (pontos 1 e 2), presente na fração argila da amostra 15 (área 2), obtida por MEVT após extração por DCB+NaOH 5 mols L^{-1} fervente..... 147

19. Imagem de um cristal de ilita (pontos 1 e 3) e anatásio (ponto 2), presentes na fração argila da amostra 23 (área 2), obtida por MEVT após extração por DCB+NaOH 5 mols L^{-1} fervente..... 148

Sumário

Agradecimentos vi
Lista de tabelas vii
Lista de figuras xi
Sumário xviii
Resumo geral 1
General abstract 2
Introdução geral 3
Referências bibliográficas 5
CAPÍTULO 1 8
METAIS PESADOS NAS FRAÇÕES AREIA E SILTE DE SOLOS DO GRUPO AÇUNGUI NO PARANÁ 8
1. Introdução *8*
2. Material e métodos *9*
2.1 Caracterização geral da área 9
2.2 Preparo de amostras e análise granulométrica nos solos 24
2.3. Separação das frações do solo 24
2.4 Teores totais de metais pesados na rocha e nas frações areia e silte 24
2.5 Identificação mineralógica por difratometria de raios X (DRX) 25
2.6 Microscopia eletrônica de varredura 25
2.7. Análise estatística 26
2.8 Identificação mineralógica por MEV-EDS 27
3. Resultados e discussão *27*
3.1 Textura 27
3.2 Mineralogia da rocha e das frações areia e silte 29
3.3 Teor total de Pb, As, Ba, Cu e Zn na rocha e nas frações areia e silte 32
3.4 Composição química de partículas das frações areia e silte obtidas por microscopia eletrônica de varredura com tubo EDS (MEV/EDS) 38
3.5 Mapas de distribuição química na fração areia 52
4. Conclusões *60*
5. Bibliografia citada *61*
CAPÍTULO 2 64
METAIS PESADOS NA FRAÇÃO ARGILA DE SOLOS DO GRUPO AÇUNGUI NO PARANÀ: *Análise sequencial* 64
1. Introdução *64*
2. Material e Métodos *65*

2.1 Caracterização geral da área 65
2.2 Preparo de amostras de solo 65
2.3 Separação das frações do solo 66
2.4. Extração de óxidos de ferro e alumínio de baixa cristalinidade 66
2.5 Extrações sequenciais na fração argila 66
2.6. Identificação mineralógica por difração de raios X (DRX) 68
2.7 Extração de óxidos de Fe em argila natural (resíduo DCB total) 68
2.8. Análises dos dados 69
3. Resultados e discussão 69
3.1. Teores totais de elementos (somatório dos teores das extrações sequenciais) na fração argila 69
3.2. Associação de Pb, As, Ba Zn e Cu com minerais amorfos da fração argila dos solos (extração com oxalato ácido de amônio - OAA) 73
3.3 Associações de metais pesados (Pb, As, Ba Zn e Cu) com minerais cristalinos da fração argila dos solos (extração sequencial com NaOH, DCB e $NaHSO_4$) 79
4. Conclusões 104
5. Referências Bibliográficas 105
CAPÍTULO 3 111
METAIS PESADOS NA FRAÇÃO ARGILA DE SOLOS DO GRUPO AÇUNGUI NO PARANÁ: *Microscopia de varredura por transmissão* 111
1. Introdução 111
2. Material e métodos 113
2.1 Caracterização da área 113
2.2 Preparo das amostras e separação da fração argila 113
2.3 Extrações de óxidos de ferro e minerais filossilicatados em argila natural 113
2.4 Microscopia eletrônica de varredura por transmissão (MEVT) e difratometria de raios X (DRX) 114
2.5 Determinação das fórmulas químicas dos minerais 114
3. Resultados e discussão 116
3.1 Identificação mineralógica da fração argila por difratometria de raios X 116
3.2 Análises por MEVT e distribuição espacial de metais em minerais da fração argila 118
4. Conclusões 149
5. Referências bibliográficas 149
Conclusão geral 154
Referências bibliográficas 155

Resumo geral

Novas técnicas analíticas podem trazer um novo olhar para a estrutura dos constituintes do solo, especialmente em áreas mineradas, que podem conter evidências geológicas e importantes características em relação à natureza dos minerais. O objetivo geral deste trabalho foi estudar a ocorrência natural e antrópica de Pb, Ba, Cu, Zn e As em horizontes superficiais e sub-superficiais dos solos da região de Adrianópolis, PR, e correlacioná-los aos seus atributos químicos e mineralógicos. Análises de alta resolução das frações areia, silte e argila foram realizadas a fim de identificar as fontes de Pb, Ba, Zn, Cu e As. Vinte e sete amostras de solo foram coletadas em três áreas (com distintos materiais de origem) no Vale do Rio Ribeira do Iguape, no município de Adrianópolis, PR: i) área 1 – mármore calcítico; ii) área 2 – micaxistos e filitos; iii) área 3 – granito Itaoca. As frações areia, silte e argila foram separadas para estudo de sua composição química e mineralógica. Por meio de digestão ácida em forno de microondas foram determinados os teores totais de Pb, Ba, Zn, Cu e As das três frações. Da mesma forma, análises de DRX foram realizadas para identificação mineralógica. Foram realizadas extrações sequenciais na fração argila natural: i) NaOH 5 mol L^{-1} fervente; ii) ditionito-citrato-bicarbonato (DCB); iii) bissulfito de sódio; iv) dissolução do resíduo final por HF. Da argila natural e resíduos de extração NaOH e DCB foram retiradas 0,005 g de material para análise em microscópio eletrônico de varredura por transmissão (MEVT-EDX). A fração areia e silte foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS). Os resultados mostraram a associação de Pb, Ba e Zn em minerais de areia e silte de origem pedogênica. Na fração argila houve associação destes elementos à filossilicatos, feldspatos, óxidos de Fe, anatásio, plumbogumita, barita, fluoroflogopita, ilita, vermiculita, esmectita e caulinita. A microscopia eletrônica possibilitou a quantificação de metais pesados em partículas isoladas dos constituintes do solo, bem como, a observação direta destes elementos na estrutura cristalina dos minerais de argila. Apesar da contaminação pelas atividades de mineração, os resultados comprovam a participação de fontes naturais de metais no teor total dos solos de Adrianópolis.

General abstract

New techniques can bring some different way to think about soil particles structure, especially in mining areas, which could have some important geological characteristics in relation to minerals. High-resolution analyses of sand, silt and clay fraction were realized to recognize sources of Pb, Ba, Zn, Cu, and As by natural or human activities. Twenty-seven soil samples were collected from three different areas (distinct parental materials) in the Ribeira River Valley, Adrianópolis, PR: i) area 1 – calcitic marble; ii) area 2- phyllite and mica schist; ii) area 3- Itaoca granit. The organic compounds were removed and inorganic soil fractions (sand, silt and clay) were separated to mineralogical and chemical studies. Acid digestion by microwave equipment were entered into to analyse total levels of Pb, Ba, Zn, Cu and As of the three inorganic fractions of soil. In the same way, X ray diffraction (XRD) analyzes were made to indentify mineralogical composition of the particles. Sequential extractions were incurred in natural clay of the soils: i) boiling NaOH 5 mol L-1; ii) citrate-ditionite-bicarbonate (CDB); sodium bissufilte; iv) HF. 0,005 g have been separated from natural clay, NaOH 5 mol L^{-1} and CDB residue to analyses by scanning transmission electron microscopy (STEM-EDX). Sand and silt particles were analysed by scanning electron microscopy (SEM-EDS). The results showed that association of Pb, Ba, and Zn with sand, silt and clay minerals were from natural sources. In clay, the heavy metals were associated with phyllossilicates, feldspars, irons oxides, anatase, plumbogumite, barite, fluorophlogopite, ilite, vermiculite, smectite and kaolinite. The electron microscopy made possible indentify and quantify heavy metals in isolated particles of soil, besides direct observation of these elements in crystalline structure. Although the contamination, the results prove the natural sources of heavy metals at Adrianopolis soils.

Introdução geral

A extração de minérios é parte integrante da história da humanidade, fornecendo matéria prima para o desenvolvimento tecnológico e econômico de vários países. Ao mesmo tempo, estas atividades causam severos impactos, com passivos ambientais que permanecem como herança mesmo depois de muitos anos após o término de suas operações. Minas abandonadas são até os dias atuais um grave problema, interferindo na qualidade de vida dos moradores próximos e participando como um dos principais focos de distribuição de formas reativas e tóxicas de metais pesados (Gosar, 2004; Tersic *et al*., 2007; Boateng *et al*., 2012; Pokhel e Dubey, 2013).

Solos de áreas mineradas tornam-se instáveis fisicamente, pois têm seus horizontes e estruturas pedogenéticas destruídos. Aliado a isso, são pobres biológica e quimicamente, em contrapartida a elevados teores de metais tóxicos (Vega *et al*., 2006; Boateng *et al*., 2012; García-Lorenzo*et al.*, 2012). Apesar da grande vulnerabilidade que apresentam nestes locais, os solos podem atuar como filtros através da adsorção de poluentes nos sítios de troca das frações coloidais (Dube *et al*., 2001; Vega *et al*., 2006; García-Lorenzo*et al.*, 2012). Neste sentido, existe consenso em afirmar que dentre os constituintes inorgânicos do solo, a fração argila é a principal responsável pela adsorção de metais em áreas contaminadas. Entretanto, é importante considerar que a retenção e dessorção de íons por esta fração, depende, além da proporção que representa no total da fase sólida, de sua composição mineralógica (Kim *et al*., 2011).

A reatividade dos minerais de argila e sua capacidade de adsorção varia de acordo com a densidade de cargas elétricas em sua superfície (predominantemente negativas), maior ou menor conforme a classe do mineral. Apesar de raros nos solos brasileiros, os filossilicatos 2:1 expansíveis são muito eficientes em adsorver cátions, pois possuem elevada área superficial específica. Aliado a isso, as cargas negativas destas argilas são principalmente permanentes, ocorrendo independentemente das mudanças químicas da solução. Minerais como caulinita e óxidos de ferro, manganês e alumínio, possuem cargas pH dependentes (Sposito *et al*., 1982).

É relevante ponderar que a presença de metais nas partículas do solo não ocorre somente como resultado de ações antrópicas. Destaca-se a possibilidade da influência da riqueza do material de origem em Pb, Ba, Zn, Cu, entre outros, oriundos de complexos processos geológicos. Numerosos estudos demonstram a formação natural de minerais nos solos, com a participação de elementos tóxicos. Prakongkep *et al*. (2008),

encontraram em solos não contaminados por atividades antrópicas da Tailândia argilas ricas em Cr, Sr e As. Cristais de baileychlore (clorita zincífera) foram encontrados e descritos por Rule e Radke (1988) em solos de região cárstica na Austrália. Similarmente, cloritas portadoras de Zn em sua estrutura foram identificadas no depósito de Canoas, no Vale do Ribeira, por Imbernon *et al*. (2011). Segundo estes últimos autores, esta classe de clorita foi neoformada a partir da alteração de flogopita e dissolução de sulfetos primários ricos em Zn. Outro exemplo que pode ser citado, sem que se esgotem as pesquisas realizadas neste campo, refere-se à região de Andalusia, na Europa. Estudos levaram à conclusão de que os solos deste local contam com teores naturais de Pb, Cu e As bastante elevados, devido a influência da litologia e dos processos geoquímicos (Galán *et al*., 2008).

No sul do Brasil metais pesados e suas relações com o solo foram investigados no Vale do Rio Ribeira do Iguape, onde por quase meio século, extrações e beneficiamento de minério de Pb foram realizados (Bushle *et al*., 2010; Barros *et al*., 2010; Kummer, 2013; Corsi e Landim, 2003; Martins e Figueiredo, 2014). Atualmente a região sofre as consequências do abandono das minas, com milhares de toneladas de resíduos de minério espalhadas a céu aberto. Ainda que a contaminação de sedimentos, solos, água e população seja conhecida de longa data (MP-PR 2010), pouco se sabe a respeito da natureza mineralógica dos solos e sua associação com os metais pesados em suas formas estruturais. Devido à natureza do material de origem, é possível que os minerais de areia, silte e argila abriguem naturalmente grandes quantidades de Pb, Ba, Cu, Zn e As. Evidentemente, a mobilidade e disponibilidade de um elemento químico no solo, quando proveniente de contaminação, é distinta em relação às fontes naturais.

Alguns princípios químicos a respeito dos minerais motivaram a especiação de metais e identificação de suas fontes pela extração química sequencial. Segundo Tessier *et al*., (1979) os elementos metálicos encontram-se nos solos basicamente de cinco maneiras: i) trocáveis + solução; ii) ligados aos carbonatos; iii) ligados aos óxidos de ferro e manganês; iv) ligados à matéria orgânica; v) ligados a minerais residuais. Com base nas espécies dos elementos nos solos, as extrações sequenciais têm sido adaptadas ao longo dos anos, mas permanece a imprecisão quanto a verdadeira origem dos elementos estudados. Isto porque os limites de cada fase, associadas aos metais, são difíceis de serem preservados durante uma extração química, que da mesma forma, podem não ser totalmente solubilizados. Assim, novos equipamentos de maior precisão têm sido associados aos métodos de extração sequencial, possibilitando a identificação

direta dos minerais portadores destes elementos (Melo *et al*., 2001b; Darunsontaya *et al*., 2012; Lima e Bernardez 2011; Prakongkep *et al*., 2010).

Considerando o exposto, o objetivo geral deste trabalho foi estudar a ocorrência natural e antrópica de Pb, Ba, Cu, Zn e As em horizontes superficiais e sub-superficiais dos solos da região de Adrianópolis, PR, e correlacioná-los aos seus atributos químicos e mineralógicos.

O presente trabalho foi dividido em três capítulos e o objetivo de cada segmento é:

Capítulo 1 - Avaliar a composição química e mineralógica das frações areia e silte, e associá-las a formas naturais ou antrópicas de Pb, Ba, As, Cu e Zn em solos formados a partir de minerais naturalmente ricos nestes elementos.

Capítulo 2 - Estudar a ocorrência de Pb, Ba, Zn, Cu e As na fração argila de solos de região rica em minério de Pb (galena) no Paraná por meio de extrações sequenciais.

Capítulo 3 - Caracterizar minerais individuais da fração argila e relacioná-los com a ocorrência de Pb, Ba e Zn, em solos de região rica em minério de Pb (galena) no Paraná, por meio de microscopia eletrônica de varredura por transmissão com tubo de EDX.

Referências bibliográficas

BOATENG, E.; DOWUONA, G.N.N.; NUDE, P.M.; FLOI, G.; GYEKYE, P.; JAFARU, H.M. *Geochemical assessment of the impact of mine tailings reclamation on the quality of soils at AngloGold concession, Obuasi, Ghana*. Researche Journal of Environmental and Earth Sciences, 4: 466-474, 2012.

BUSCHLE, B.N.; PALMEIRO, J.K.; SADE, Y.B.; MELO, V.F.; ANDRADE, M.G.; BATISTA, A.H. *Cinética de liberação de chumbo de solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 34 (6):1865-1874, 2010.

CORSI, A.C.; LANDIM, P.M.B. *Chumbo e zinco em sedimentos de corrente nos ribeirões Grande, Perau e Canoas, e Córrego da Barrinha no município de Adrianópolis (Vale do Ribeira, PR)*. Geociências, 22: 49-61, 2003.

DARUNSONTAYA, T.; SUDDHIPRAKARN, A.; KHEORUENROMNE, I. PRAKONGKEP, N.; GILKES, R. *The forms and availability to plants of soil potassium as related to mineralogy upland Oxilos and Ultisols from Thailand.* Geoderma, 170:11-24, 2012.

DUBE,A.; ZBYTNIEWSKI,R.; KOWALKOWSKI, T.; CUKROWSKA, E.; BUSZEWSKI, B. *Adsorption and migration of heavy metals in soil*. Polish Journal Environment studies, 10: 1-10, 2001.

GÁLAN, E.; FERNÁNDEZ-CALIANI, J.C.; GONZÁLES, I.; APARICIO, P.; ROMERO, A. *Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils. Application to coils of south-west Sapain*. Journal of Geochemical Exploration, 98: 89-106, 2008.

GARCÍA-LORENZO, M.L.; PÉREZ-SIRVENT, C.; MARTÍNEZ-SANCHES, M.J.; MOLINA-RUIZ, J. *Trace elements contamination in na abandoned mining site in a semiarid zone*. Journal of Geochemical Exploration, 113: 23-35, 2012.

GOSAR, M. *Environmental impacts of metal mining*. RMZ – Material and Geoenvironment, 51:2097-2107, 2004.

IMBERNON, R.A.L.; BLOT, A.; PEREIRA, V.P.; FRANCO, D.R. *Caracterizacão de clorita portadora de Zn por espectroscopia Mössbauer (EM) e espectroscopia infravermelho (IV) – uma ocorrência associada ao depósito de Pb-Zn-Ag de Canoas, PR, Brasil*. Revista Brasileira de Geociências, 41: 228-236, 2011.

KIMC.S.; WILSON, K.M.; RYTUBA, J.J. *Particle-size dependence on metal(loid) distribution sinminewastes: Implications for water contamination and human exposure*. Applied Geochemistry, 26: 484-495, 2011.

KUMMER, L.; MELO, V.F.; BARROS, Y.J. *Lead and zinc in the structure of organic mineral soil components*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 37: 438-449, 2013.

LIMA, L.R.P.A.; BERNARDEZ, L.A. *Characterization of the lead smelter slag in Santo Amaro, Bahia, Brazil*. Journal of Hazardous Materials, 189: 692-699, 2011.

MARTINS, J.; FIGUEIREDO, B.R. *Testes de mobilidade de chumbo e arsênio em solo contaminado em Apiaí, SP*. Geochimica Brasileira, 28: 189-200, 2014.

MELO, V. F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C. E. G. R.; NOVAIS, R. F.; FONTES, M. P. F. F. *Chemical and mineralogical properties of kaolinite-rich Brazilian soils*. Soil Science Society American Journal, 65:1324-1333, 2001b.

MP-PR. Ministério Público do Estado do Paraná. *Técnicos discutem contaminação e chumbo no Vale do Ribeira. Relatório*. Paraná. 2009. Disponível em:<http://www.mp.pr.gov.br/modules/noticias/makepdf.php?storyid=298>. Acesso em: 4 de janeiro, 2014.

POKHREL, L. R.; DUBEY, B. *Global scenarios of metal mining environmental repercurssions, public policies, and sustainability: A rewiew*. Critical Rewiews in Environmental Science and Technology, 43: 2352-2388, 2013.

PRAKONGKEP, N.; SUDDHIPRAKARN, A.; KHEORUENROMNE, I.; GILKES, R. *SEM images analysis for characterization of sand grains in Thai paddy soils*. Geoderma, 156: 20-31, 2010.

PRAKONGKEP, N.; SUDDHIPRAKARN, A.; KHEORUENROMNE, I.; SMIRK, M.; GILKES, R. *The geochemistry of Thai paddy soils*. Geoderma, 144: 310-324, 2008.

RULE, A.C.; RADKE, F. *Baileychlore, the end member of the trioctahedral chlorite series*. American Mineralogist, 73: 135-139, 1988.

SPOSITO, G.; LUND, L.J.; CHANG, A.C. *Trace metal chemistry in arid-zonefield soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases*. Soil Science Society American Journal, 46:260-264, 1982.

VEGA, F.A.; COVELO, E.F.; ANDRADE, M.L. *Competitive sorption and desorption of heavy metals in mine soils: influence of mine soils characteristics*. Journal of Colloid and Interface Science, 298: 582–592, 2006.

TERSIC, T.; GOSAR, M.; SAJN, R. *Abandoned metal mining impacts –case study Podljubelj Hg mine.* International Conference "Waste Management, Environmental Geotechnology and Global Sustainable Development". Slovenia, 2007.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. *Sequential extraction procedure for the fractionation of particulate trace metals*. Journal Analytical Chemistry, 51: 844-851, 1979.

CAPÍTULO 1

METAIS PESADOS NAS FRAÇÕES AREIA E SILTE DE SOLOS DO GRUPO AÇUNGUI NO PARANÁ

1. Introdução

Nas fases iniciais dos processos pedogenéticos, a composição química e física dos solos é estritamente controlada pelas características do material de origem. Solos mais jovens preservam uma variedade mineralógica, especialmente em frações mais grosseiras, muito ampla. Partículas maiores da fração mineral do solo, como silte e areia, são originadas a partir do intemperismo físico, portanto, nestas condições de solos mais jovens, são compostas por minerais primários como micas, feldspatos, anfibólios entre outros, equivalentes ao material que os originou.

Em vista disso, a investigação destas frações é fundamental para prever o potencial de liberação de nutrientes e/ou metais pesados ao solo, bem como, a formação de minerais secundários ricos nestes elementos. Do mesmo modo, a mineralogia das frações mais grosseiras é importante na constituição química da solução, além de influenciar a composição da fração argila, formada de acordo com os processos geoquímicos que atuam sobre elas (Chadwick *et al*., 1999; Prakongkep *et al*., 2008; Hayes *et al*., 2009).

A maior parte dos metais pesados, quando originados de fontes naturais, encontra-se nas formas estruturais dos minerais primários, que para serem disponibilizados na solução, dependem do intemperismo químico destes. As frações areia e silte se apresentam como reserva mineral a médio e longo prazo e tamponam a solução à medida que esta se torna menos concentrada, definindo a disponibilidade dos elementos químicos (Melo *et al*., 2000; Galán *et al*., 2008). Considerando o exposto, presume-se que solos formados em regiões que abrigam depósitos minerais, contam com maior concentração de metais pesados como Pb, Ba, Cu, Zn e Ba, principalmente, quando pouco desenvolvidos.

De acordo com os processos geológicos da região de Adrianópolis, o metamorfismo ocorrido no passado gerou fluídos hidrotermais ricos em metais pesados, formando veios com cristalizações ricas em Pb, Cu, Zn, Ag, entre outros (Barbour e Oliveira, 1979; Daitx, 1996; Machado *et al*., 1996; Martins e Figueiredo, 2014). Em levantamentos regionais do solo e sedimentos de corrente realizados na década de 70 no Vale do Ribeira (CPRM, 1982) as

concentrações de metais foram anômalas especialmente quando próximas às mineralizações, diques máficos e ultramáficos, ficando acima dos valores de referência de qualidade do solo estabelecidos pela CETESB (2001). Estes estudos, realizados anteriormente às contaminações pelas atividades de mineração, comprovam a variação natural da alta concentração de metais pesados nos solos desta região.

Apesar da contaminação por Pb e outros metais em Adrianópolis ser conhecida (Daitx 1996, Andrade *et al*, 2009; Kummer *et al*., 2013; Martins e Bernardino, 2014), a gênese destes solos pode ter favorecido a presença de minerais ricos em metais pesados nas estruturas cristalinas. Desta forma, o presente estudo teve o objetivo de avaliar a composição química e mineralógica das frações areia e silte dos solos da região de Adrianópolis e associá-las a formas naturais ou antrópicas de Pb, Ba, As, Cu e Zn em solos formados a partir de minerais naturalmente ricos nestes elementos.

2. Material e métodos

2.1 Caracterização geral da área

As amostras de solo foram coletadas em três áreas com distintos materiais de origem, na região de Adrianópolis, estado do Paraná (Figura 1). A região pertence aos domínios geomorfológicos do Primeiro Planalto paranaense e está localizada na bacia hidrográfica do Rio Ribeira do Iguape, no Alto Vale Ribeira (Mineropar, 2001). Sustenta-se por uma grande diversidade de rochas, com distintas composições químico-mineral, pertencentes ao grupo Açungui.

Esta formação sofreu sucessivas deformações devido a esforços compressionais que induziram ao metamorfismo das rochas e ao fluxo de fluídos ricos em metais pesados, formando os depósitos minerais que foram explorados no século passado (Machado *et al*., 1996; Faleiros *et al*., 2007). Dos minérios de Pb, o mais importante é a galena (PbS), frequentemente associada a minerais ricos em Zn, Cu, As, Ag e Au.

Figura 1. Localização do município de Adrianópolis, estado do Paraná, e áreas de estudo (pontos no interior da área circular).

Previamente à amostragem final foram coletadas amostras de solo (nos mesmos pontos da amostragem definitiva) para investigação dos teores totais de metais pesados, os valores podem ser encontrados nas tabelas 1, 2 e 3.

2.1.1 Área 1 – Grupo Açungui: metacalcários

A área 1 (Figura 2A) localiza-se a 1 km de uma antiga usina de refino de Pb, instalada na embocadura da Mina de Panelas de Brejaúva, no nordeste do estado do Paraná. Na região, que entre as décadas de 1950 e 1995 foi um dos mais importantes pólos metalogenéticos do

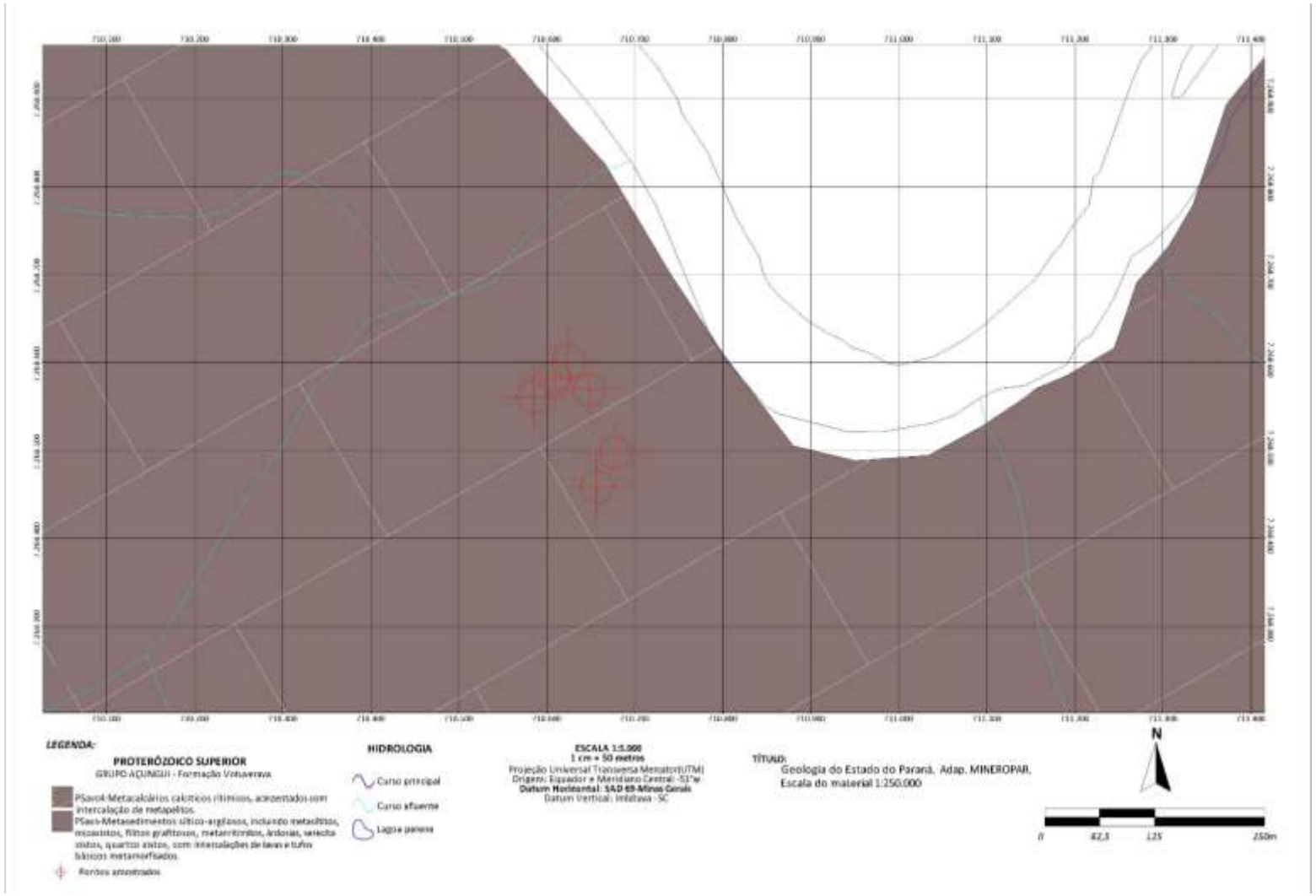
Brasil, atualmente há a exploração de calcários, argila e fluorita. Inserida na Faixa de Dobramento Apiaí-São Roque às margens do Rio Ribeira do Iguape, a área pertence ao Grupo Açungui e no local da coleta há o predomínio de mármore calcítico como material de origem (Figura 2B) (Dardenne e Schobbenhaus, 2001; Faleiros, 2007). Detalhes da geomorfologia e material de origem podem ser observados nas Figuras 2C e 2D.

Os processos tectônicos da região foram responsáveis pela formação do relevo acidentado e consequentemente os solos são pouco desenvolvidos, com profundidade máxima de 30 cm e ausência de horizonte B, pertencendo à classe Neossolo regolítico. Foram evitados pontos sob influência direta da mineração, uma vez que diversos estudos já foram realizados no local, confirmando os elevados teores de metais pesados na área da fábrica desativada, especialmente de Pb (Andrade *et al*., 2009; Buschle *et al*., 2010; Kummer *et al*., 2013). Doze amostras de solo foram coletadas na área 1, em seis diferentes pontos, sendo selecionadas amostras de superfície e sub-superfície (Tabela 1).

Mesmo a área 1 não sendo palco de extração de galena, espera-se que o solo, devido à proximidade dos pontos de amostragem à usina desativada, a concentração de metais mais alta em superfície em relação à subsuperfície. Isto devido a ocorrência de contaminação por partículas de metais pesados liberadas pela chaminé da fábrica durante o período de atividade de metalurgia. Contudo, considera-se também a associação dos metais com as frações minerais e orgânicas provenientes dos processos naturais de formação do solo a partir de minerais ricos nestes elementos (galena e arsenopirita).

1
2
3
4
5
6
Rio Ribeira
Fábrica desativada
Pontos amostrais
LEGENDA:
Pontos amostrados
TÍTULO: IMAGEM DO SATÉLITE CNES/ASTRIUM, 2016, SOBREPOSTA AOS PONTOS DA ÁREA 1
MUNICÍPIO / UF: ADRIANÓPOLES / PR
DATA: ABRIL/2016
ESCALA 1:5.000
1 cm = 50 metros
Projeção Universal Transversa Mercator(UTM)
Origem: Equador e Meridiano Central -51°w
Datum Horizontal: SAD 69-Minas Gerais
Datum Vertical: Imbituba - SC
N
0
62,5
125
250m

A


LEGENDA:
PROTERÓZOICO SUPERIOR
GRUPO AÇUNGUI - Formação Votuverava
PSavol-Metacalcários calcíticos rítmicos, acinzentados com intercalação de metapelitos.
PSacs-Metassedimentos siltico-argilosos, incluindo metasiltitos, micaxistos, filitos grafitosos, metarritmitos, ardosias, selecita xistos, quartzo xistos, com intercalações de lavas e tufos básicos metamorfisados.
Pontos amostrados
HIDROLOGIA
Curso principal
Curso efluente
Lagoa perene
ESCALA 1:5.000
1 cm = 50 metros
Projeção Universal Transversa Mercator(UTM)
Origem: Equador e Meridiano Central -51°w
Datum Horizontal: SAD 69-Minas Gerais
Datum Vertical: Imbituva - SC
TÍTULO:
Geologia do Estado do Paraná. Adap. MINEROPAR.
Escala do material 1:250.000
N
0
62,5
125
250m

B

C

D

Figura 2. Localização dos perfis de 1 a 6 (pontos amostrais) da área 1 e fábrica desativada (A) (Fonte: Google Earth, 2014); localização dos pontos amostrais em relação à geologia – metacalcários calcíticos ritimicos acinzentados com intercalação de metapelitos (B); visão geral do relevo e vegetação (C); detalhe do material de origem (D).

Tabela 1. Características gerais da área 1 e concentrações totais de Pb, As, Ba, Zn e Cu nos solos, obtidas pelo método EPA3052 (Usepa, 1997).

Amostra	Notação de campo	Horizonte	Profundidade	UTM (22J)		Pb	As	Ba	Zn	Cu
			cm	Latitude	Longitude	mg kg^{-1}				
				m						
1	1a	A	0 – 15	7268600S	710624E	3208	74	85	331	334
2	1b	AB	15 – 25			1120	50	38	180	137
3	2a	A1	0 – 15	726869S	710648E	2058	53	75	254	224
4	2b	A2	15 – 25			1490	50	76	239	157
5	3a	A	0 – 15	7268583S	710609E	1606	52	81	245	171
6	3b	AB	15 – 30			516	37	97	158	77
7	4a	A	0 – 15	7268561S	710585E	454	33	32	131	69
8	4b	AB	15 – 30			309	26	71	132	49
9	6a	A	0 – 10	7268497S	710678E	336	26	12	101	56
10	6b	AC	10 25			128	22	10	56	40
11	7a	A	0 – 10	7268459S	710657E	799	27	78	139	84
12	7b	AB	10 – 30			408	16	70	102	40

2.1.2 Área 2 – Formação Perau

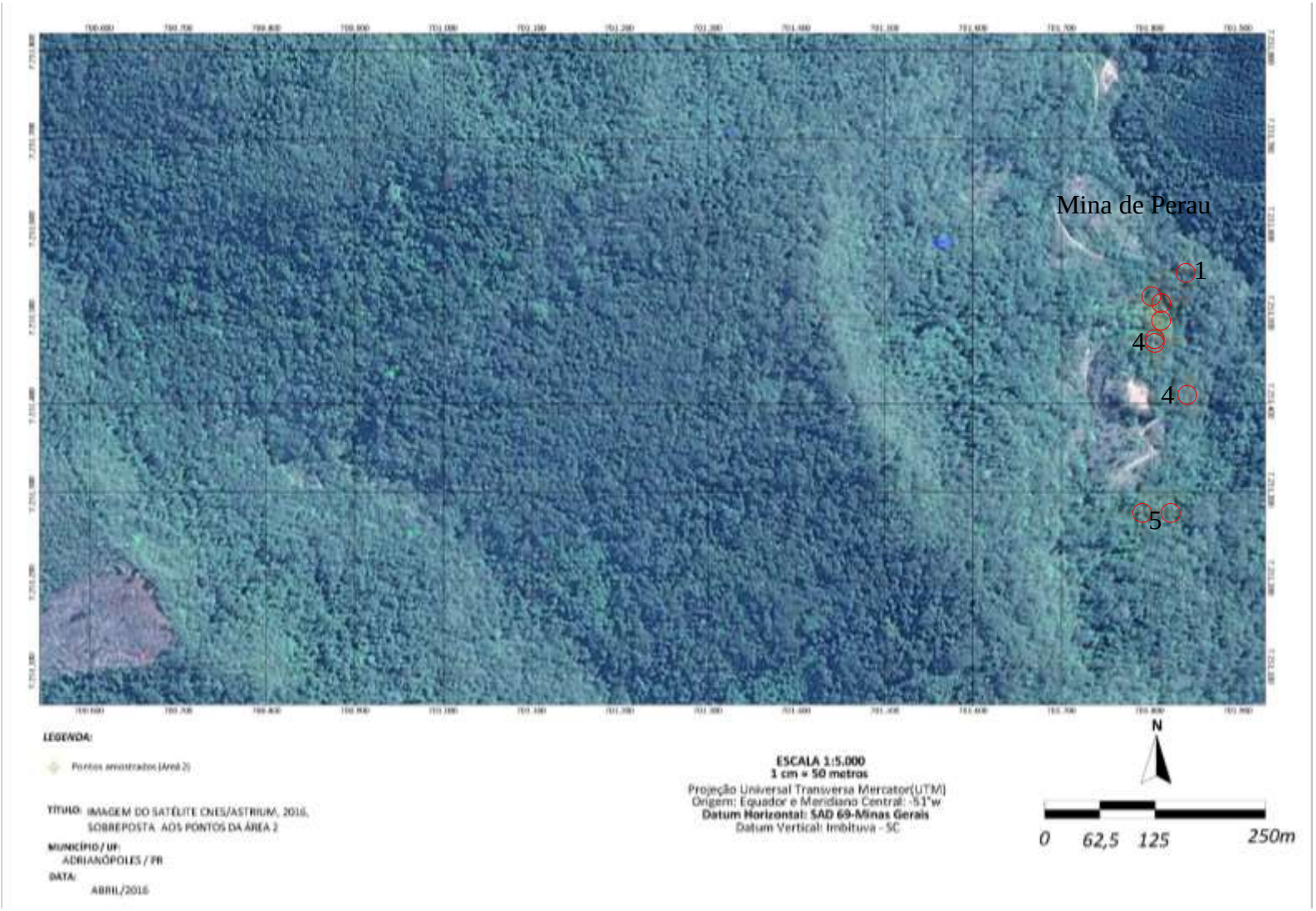
A jazida de Perau está localizada nos limites do município de Adrianópolis a aproximadamente 30 km de distância da área 1 de Pb (Figura 3A). A área 2, rica em galena, pirita, calcopirita e blenda, foi explorada desde 1920 (primeiro período houve extração de Cu) até meados dos anos 1990. Os minérios foram extraídos a céu aberto e em lavras subterrâneas. A mineração do Pb teve início nos anos 70 onde foram identificados veios de galena encaixados em rochas calcossilicáticas, assentadas em quartzitos e cobertas por xistos com intercalações de anfibolito, que fazem parte da Formação Perau (Macedo, 1986).

A Formação Perau foi originada no Proterozóico médio há 1,4 bilhões de anos em uma sequência vulcano-sedimentar metamorfizada no grau fraco a médio. O ambiente formacional foi marinho, com águas rasas a profundas, constituído por rochas calcossilicatadas, mármores, xistos, quartzitos e anfibolitos, com mineralizações de Pb-Zn com Ag e Ba (Figura 2B) (Barbour e Oliveira, 1979).

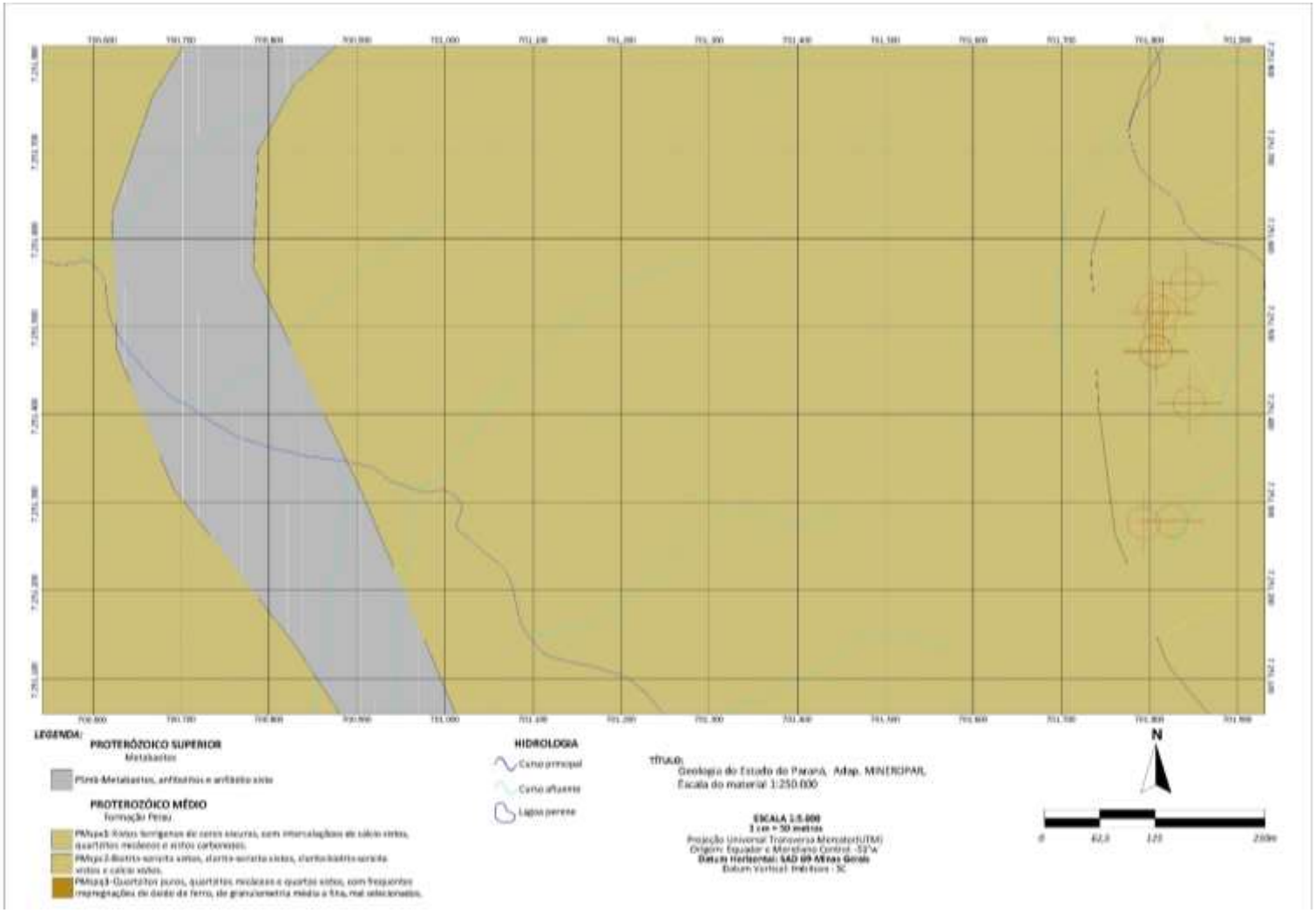
A geomorfologia desta área é bastante heterogênea, devido à desestruturação dos perfis durante o processo de mineração. Em decorrência de processos tectônicos em tempos de pré-fragmentação do Pangea (Mineropar, 2001) o relevo apresenta-se muito movimentado, variando de ondulado, forte ondulado a montanhoso (Figura 3C). Os solos dos pontos de coleta foram classificados como Neossolo litólico.

É visível a ação antrópica pela presença de estradas de chão para trânsito de caminhões e extensos veios abertos de onde foi minerada a galena. Mudanças na paisagem natural são ainda observadas pela grande quantidade de cascalhos e rochas amontoadas (Figura 3D), além de drásticas alterações nos perfis do solo em razão de processos de corte a aterro. Contudo, nesta área não houve atividades de metalurgia, mas apenas de mineração. Por isto, espera-se menor interferência antrópica e maior ocorrência e dispersão de metais pesados em decorrência de processos pedogenéticos.

O minério retirado da área 2 era transportado para a mina de Panelas de Brejaúvas (Figura 2 A) para ser beneficiado, portanto, os pontos 13 a 22 (Tabela 2) não ficaram sujeitos a contaminação de metais pesados via particulados emitidos pelas chaminés da antiga fábrica. Em virtude da associação de solos rasos e intensa remobilização de solo, os pontos da área 2 foram tomados apenas na camada mais superficial (0 a 20 cm) no local do antigo veio de galena, em consequência da ausência de horizontes subsuperficiais. Os pontos 15-16 e 22-23 foram coletados em apenas uma coordenada geográfica por posição, devido à proximidade das amostras 4a - 4b e 5a - 5b.


Mina de Perau
1
4
4
5
LEGENDA:
Pontos amostrados (Área 2)
TÍTULO: IMAGEM DO SATÉLITE CNES/ASTRIUM, 2016, SOBREPOSTA AOS PONTOS DA ÁREA 2
MUNICÍPIO / UF: ADRIANÓPOLES / PR
DATA: ABRIL/2016
ESCALA 1:5.000
1 cm = 50 metros
Projeção Universal Transversa Mercator(UTM)
Origem: Equador e Meridiano Central: -51°w
Datum Horizontal: SAD 69-Minas Gerais
Datum Vertical: Imbituva - SC
N
0 62,5 125 250m

A


LEGENDA:
PROTERÓZOICO SUPERIOR
Metabasitos
Plmb-Metabasitos, anfibolitos e anfibolito xisto
PROTERÓZOICO MÉDIO
Formação Perau
HIDROLOGIA
Curso principal
Curso afluente
Lagoa perene
TÍTULO:
Geologia do Estado do Pará. Adap. MINEROPAR.
Escala do material 1:250.000
ESCALA 1:5.000
1 cm = 50 metros
Projeção Universal Transversa Mercator(UTM)
Origem: Equador e Meridiano Central -51°W
Datum Horizontal: SAD 69 Minas Gerais
N
0
62,5
125
250m

B

C

D

Figura 3. Localização dos pontos amostrais da área 2 (Notação de campo) (A) (Fonte: Google Earth, 2014); localização dos pontos amostrais em relação à geologia – xistos terrígenos de cores escuras, com intercalações de cálcio xistos, quartzitos micáceos e xistos carbonosos, biotita-sericita xistos, clorita-sericita xistos, clorita-biotita-sericita xistos e cálcio xistos (B); visão geral do relevo e vegetação (C); detalhe do local de alguns pontos de coletas de amostra de solo com pavimento rochoso decorrente da mineração (D).

Tabela 2. Características gerais da área 1 e concentrações totais de Pb, As, Ba, Zn e Cu nos solos obtidas pelo método EPA3052 (Usepa, 1997).

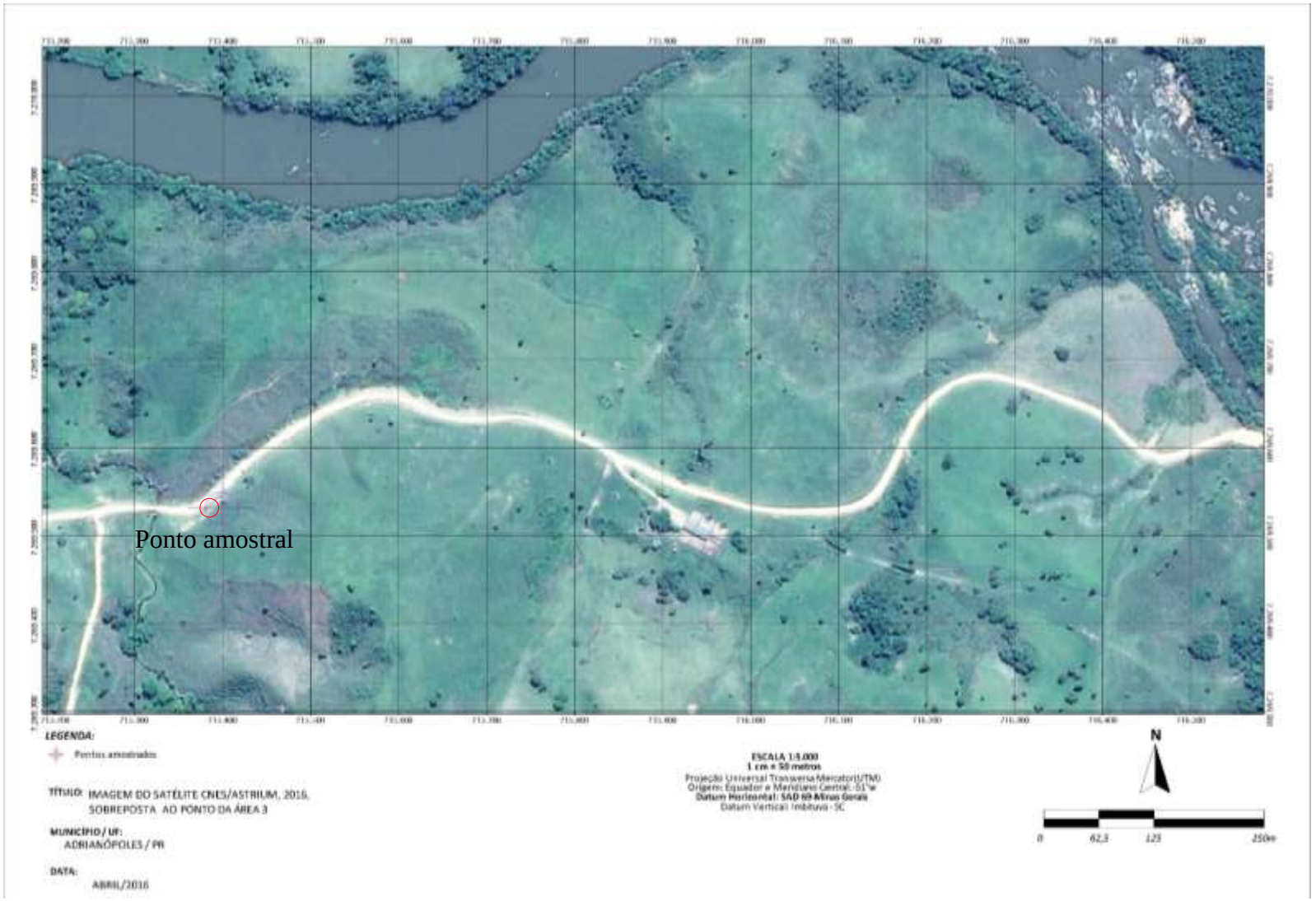
Amostra	Notação de campo	Horizonte	Profundidade	UTM (22J)		Pb	As	Ba	Zn	Cu
			cm	Latitude	Longitude	mg kg^{-1}				
				m						
13	1b	CR	0-15	7251277S	0701793E	1939	44	433	1384	766
14	2b	CR	0-10	7251279S	0701825E	574	10	287	139	320
15	4a	-	Superfície	7251412S	0701845E	51032	271	453	1097	1761
16	4b	-	Superfície			24537	165	245	627	1712
17	4d	-	Superfície	7251473S	0701807E	17963	309	395	831	1721
18	4f	-	Superfície	7251471S	0701807E	6727	294	509	1098	1763
19	4h	-	Superfície	7251498S	0701812E	12135	102	451	1907	815
20	4i	-	Superfície	7251515S	0701815E	8887	85	385	1518	588
21	4j	-	Superfície	7251520S	0701804E	5884	93	635	1702	1081
22	5a	-	Superfície	7251549S	0701842E	3120	91	467	699	539
23	5b	-	Superfície			7886	90	499	1365	986

- Ausência de horizonte pedogenético devido intensa atividade antrópica e desestruturação dos solos.

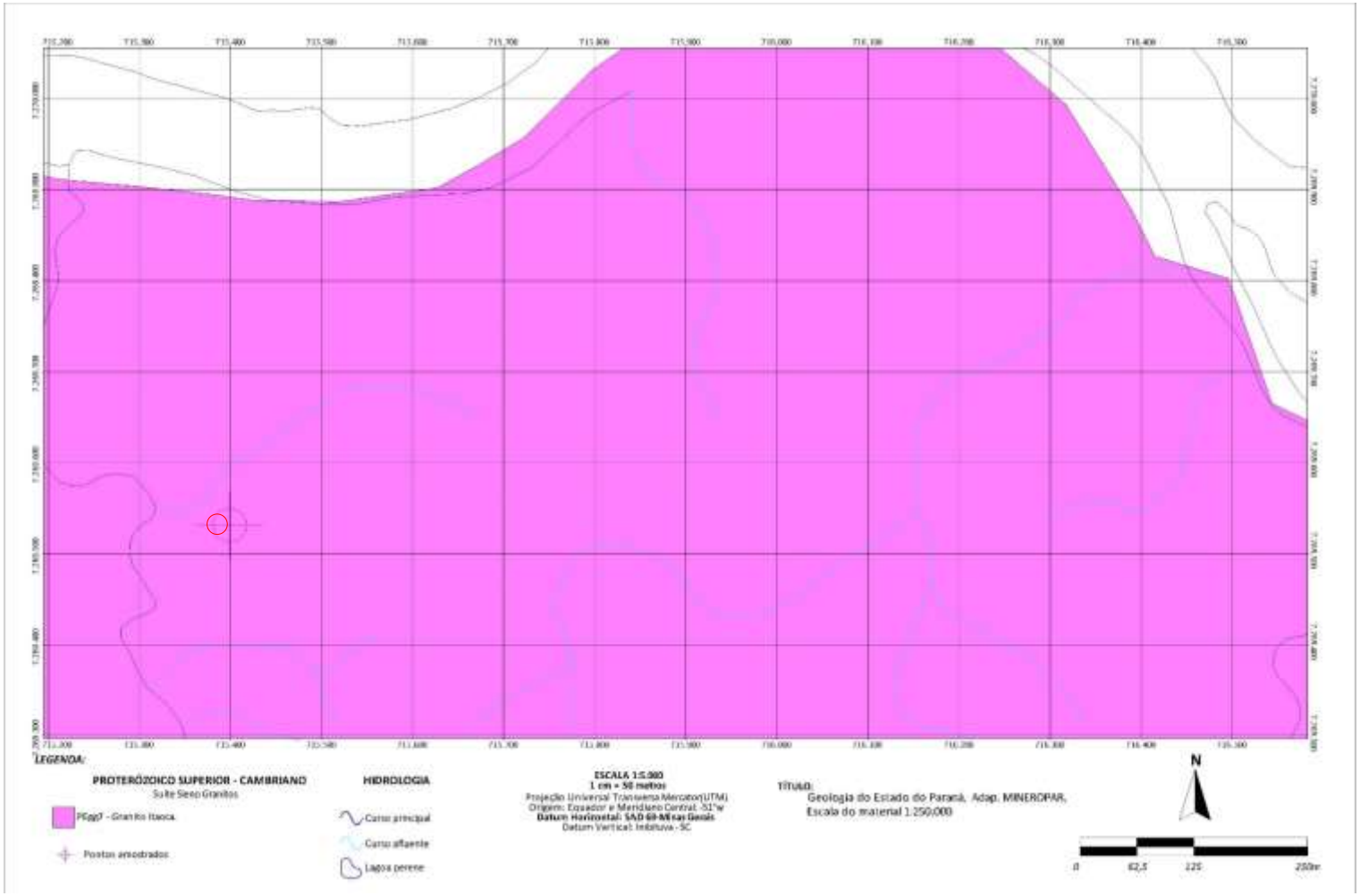
2.1.3 Área 3 – Granito Itaoca

O batólito Itaoca (Figura 4B) é uma intrusão de contato discordante com quartzitos, mármores e xistos, rochas metassedimentares pertencentes ao subgrupo Lajeado. Ocupa uma área de 200 km^2 e está localizado na divisa dos estados de São Paulo e Paraná no Alto do Vale Ribeira do Iguape. O maciço é considerado tardio aos processos de deformação da bacia do Açungui, ocorrendo a aproximadamente 800 milhões de anos (Mello e Bettencourt, 1998).

No solo formado a partir do granito Itaoca foi selecionado um perfil a aproximadamente 3 km de distância da área 1 (Figuras 4A, 4C e 4D). Além da distância da antiga fábrica, não houve processos de mineração nesta área, portanto, a possibilidade de mineralizações de Pb ou Zn via contaminação é pequena. Assim, pelos distintos processos geoquímicos e baixos teores totais de metais pesados (Tabela 3), este perfil foi escolhido como referência dos teores de metais antes dos eventos de metamorfismo na região.


Ponto amostral
LEGENDA:
Pontos amostrados
TÍTULO: IMAGEM DO SATÉLITE CNES/ASTRIUM, 2016, SOBREPOSTA AO PONTO DA ÁREA 3
MUNICÍPIO / UF:
ADRIANÓPOLES / PR
DATA:
ABRIL/2016
ESCALA 1:5.000
1 cm = 50 metros
Projeção Universal Transversa Mercator(UTM)
Origem: Equador e Meridiano Central: 51°w
Datum Horizontal: SAD 69 Minas Gerais
Datum Vertical: Imbituva - SC
N
0
62,5
125
250m

A


LEGENDA:
PROTERÓZOICO SUPERIOR - CAMBRIANO
Suíte Sieo Granitos
PEgg7 - Granito Itaoca
Pontos amostrados
HIDROLOGIA
Curso principal
Curso afluente
Lagoa perene
ESCALA 1:5.000
1 cm = 50 metros
Projeção Universal Transversa Mercator(UTM)
Origem: Equador e Meridiano Central -51°w
Datum Horizontal: SAD 69 MI sao Gerais
Datum Vertical: Imbituva - SC
TÍTULO:
Geologia do Estado do Paraná, Adap. MINEROPAR,
Escala do material 1:250.000
N
0
62,5
125
250m

B

C

D

Figura 4. Localização do ponto amostral da área 3 (A); localização do perfil em relação à geologia – granito Itaoca (B); visão geral do relevo (C); perfil amostrado (D).

Tabela 3. Características gerais da área 3 e concentração total de Pb, As, Ba, Zn e Cu nos solos, obtidas pelo método EPA3052 (Usepa, 1997).

Amostra	Notação de campo	Horizonte	Profundidade	UTM (22J)		Pb	As	Ba	Zn	Cu
			cm	Latitude	Longitude	mg kg^{-1}				
				M						
24	1	A	0 - 30	0715399S	7269531E	26	8	20	37	7
25	1	AB	30 - 45			34	10	19	37	6
26	1	BC	45 - 60			1	9	11	45	9
27	1	C	60 - 90+			2	10	10	32	19

Foram coletadas amostras de solo dos horizontes A (0 – 30 cm), AB (30 – 45 cm), BC (45 – 60 cm) e C (60 – 90 + cm) e devido a ausência de horizonte B e alta porcentagem de areia pertence à classe Neossolo quartzarênico (Figura 4C).

2.2 Preparo de amostras e análise granulométrica nos solos

As amostras de solos foram secas ao ar e passadas em peneira de malha 2 mm para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA) e a análise granulométrica foi realizada pelo método da pipeta (Gee e Bauder, 1986).

2.3. Separação das frações do solo

Para estudar os minerais presentes nas frações silte e areia, os compostos orgânicos foram previamente oxidados pelo tratamento de 20 g de TFSA com H_2O_2 (30 % v/v) em banho-maria a 70 ºC.

As amostras foram dispersas com solução de NaOH 0,2 mol L^{-1} em agitação mecânica por 4 horas. A fração areia foi retida em peneira 0,053 mm e a fração silte separada da argila por sifonações sucessivas em provetas de 1000 mL por meio de sedimentação do silte segundo a Lei de Stokes (Gee e Bauder, 1986).

2.4 Teores totais de metais pesados na rocha e nas frações areia e silte

Amostras de rocha das áreas 1, 2 e 3 foram moídas com pistilo em gral de ágata e passadas em peneira de malha 0,2 mm. A digestão total das frações rocha moída, areia e silte foi conduzida em sistema fechado, com o uso de forno de microondas da marca Milestone, modelo Ethos 1 segundo o método EPA3052 (Usepa, 1997). Foram misturados em tubos

teflonados 0,25 g de amostra de cada fração (previamente seca em estufa a 40ºC por 48 horas) com 3 mL de HF e 9 mL de HNO_3 concentrados. O material foi mantido em aquecimento por 8,4 minutos a uma potência de 1000 w para atingir a temperatura de rampa de 175 ºC. Esta temperatura foi mantida durante um período adicional de 4,5 minutos. Os teores totais de Pb, As, Ba, Zn e Cu foram determinados por Espectromêtro Óptico de Emissão com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP- OES).

2.5 Identificação mineralógica por difratometria de raios X (DRX)

Amostras moídas da rocha e das frações areia e silte foram peneiradas em malha de 0,2 mm e dispostas em placas perfuradas de alumínio (método em pó) para identificação dos minerais por DRX. Os difratogramas foram obtidos utilizando difratômetro com goniômetro vertical Philips modelo PW 3020 com monocromador de grafite e feixes de CuKα a 50 kV e 20 mA, na velocidade de 1º 2Θ min^{-1}. A amplitude de varredura utilizada foi de 2 a 50º 2Θ.

2.6 Microscopia eletrônica de varredura

Com a finalidade de avaliar a morfologia e a composição química das frações areia e silte foram selecionadas as amostras 4, 15, 23 e 25 (Tabelas 1, 2 e 3). Estas amostras foram escolhidas por serem representativas do horizonte subsuperficial (amostras 4 e 25), apresentarem maior teor de metais (amostra 15) e por estar em solo de mata nativa (amostra 23). As frações areia e silte foram então estudadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Tescan Vega 3 com detector de raios X por dispersão de energia (EDS). As análises elementares foram realizadas por equipamento Oxford X-Max50 com detector de raios X de silício com precisão de até 1%. O aparelho foi operado com energia de 15 kV e distância de trabalho de 15 mm.

Foram obtidas imagens por detectores de elétrons retroespalhados (BSE – "backscattered elétrons"). As imagens produzidas por BSE podem ser facilmente interpretadas, uma vez que trazem informações sobre a composição da amostra (região mais interna), observada pelo contraste na imagem obtida. Isto ocorre devido ao número atômico dos elementos que compõe a amostra, pois átomos mais pesados emitem partículas carregadas de alta energia, desenvolvendo regiões mais claras (Goldstein, 2004).

A fração areia foi preparada de duas formas: (i) seção fina e polida e (ii) amostras não polidas. Para preparar as amostras polidas, uma pequena porção de areia foi impregnada por resina poliéster e após secagem foram polidas por meio de lixamentos sucessivos com lixas de

granulometrias diferentes (Figura 5). Foram utilizadas lixas a partir de 120 até 500 de granulação, sempre com a superfície umedecida por água para remoção das partículas.

Esse material foi utilizado para confeccionar mapas de distribuição química com maior precisão. Os mapas quantitativos foram adquiridos por espectrometria dispersiva de comprimento de onda em equipamento Joel 8530F Hyperprobe. Esse instrumento é equipado com cinco tubos de espectrômetro de energia dispersiva que operaram com 40º de inclinação, energia de 20 keV e corrente de 80 nA. Os elementos foram adquiridos usando cristais de análise de LiF para Ba 1β, Zn, Cu, Fe, Mn e Ti kα, PET para S, Ca, K kα e Pb mα, e TAP para Al, Mg e Si kα. Como padrões para calibrar o instrumento foram utilizados metais, óxidos, silicatos e fosfatos comercialmente disponíveis. As imagens foram processadas pelo programa CalcImage®.

As amostras não polidas foram colocadas em pequenos suportes metálicos e fixadas sobre fita adesiva de carbono. Ambas as amostras foram cobertas com uma fina película de filme de carbono a fim de promover uma superfície condutora. O mesmo procedimento de preparo das amostras de areia não polida foi utilizado para o preparo das amostras da fração silte.

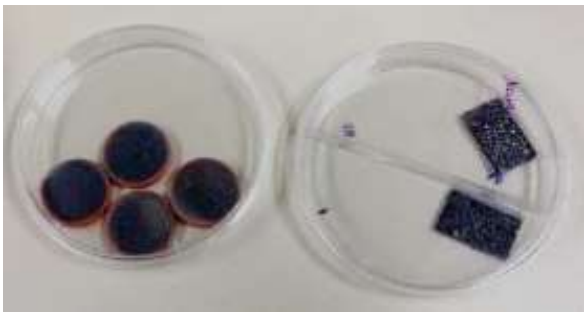


Figura 5. Anéis plásticos preenchidos por areia+resina com amostras de areia polida e amostras não polidas para análise em MEV.

2.7. Análise estatística

Estas análises foram realizadas no programa Statistica 8.1 (Statsoft, 2011). Todos os parâmetros foram utilizados para constituir a matriz original de dados A (*n* x *p*), sendo as amostras denominadas (*n)* e os parâmetros as variáveis (*p)*. A matriz de correlações ρ (*pxp*) entre os parâmetros foi utilizada para a aplicação da análise de componentes principais. Os resultados foram autovalores e autovetores associados a estes parâmetros.

O percentual de variação relacionado a cada um dos autovetores foi calculado a partir dos autovalores. Foi então realizada a correlação dos escores dos autovetores contra as variáveis originais. Quando as correlações foram significativas, houve a interpretação das informações em cada componente principal.

2.8 Identificação mineralógica por MEV-EDS

A concentração dos elementos obtidas pela energia dispersiva de raios-X possibilitou o cálculo das fórmulas estruturais dos minerais presentes nas amostras. As fórmulas de cada mineral avaliado foram obtidas a partir de dados disponibilizados on-line por Barthelmy (2015).

3. Resultados e discussão

3.1 Textura

A textura das amostras de solo coletadas nas três diferentes áreas apresentou as seguintes variações nos teores de areia + silte (Figura 6 e Tabela 4): (i) área 1 – 53 a 81%; (ii) área 2 – 69 a 93%; (iii) área 3 – 92 a 95 %. A variação dos teores médios das frações areia + silte reflete, principalmente, a litologia diferenciada das três áreas (maior ocorrência de quartzo nos materiais de origem das áreas 2 e 3). Conforme a proporção de cada fração, bem como, sua composição mineralógica e química, o potencial de liberação de formas de reserva de metais pesados pode apresentar variações.

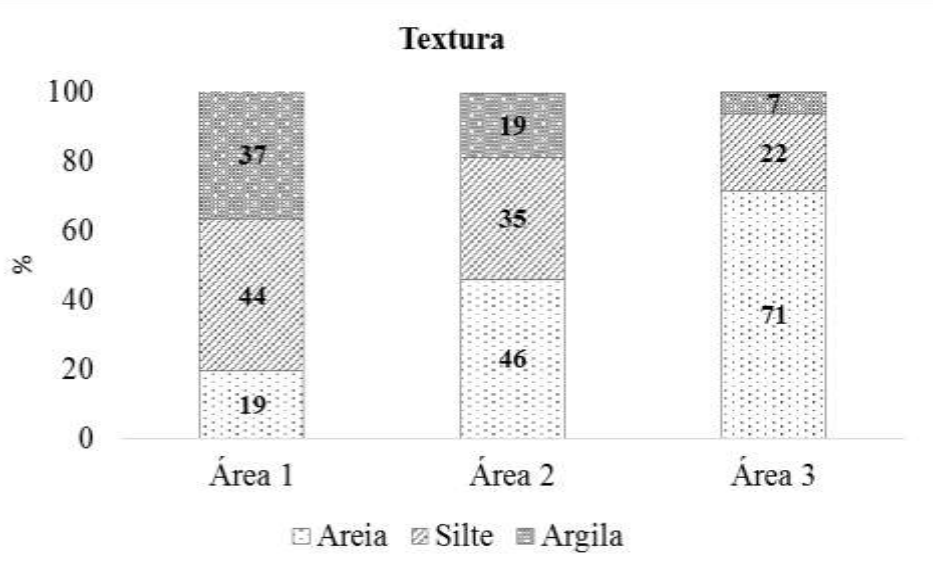


Figura 6. Teores médios de areia, silte e argila nas áreas 1, 2 e 3.

Tabela 4. Textura dos solos das áreas 1, 2 e 3.

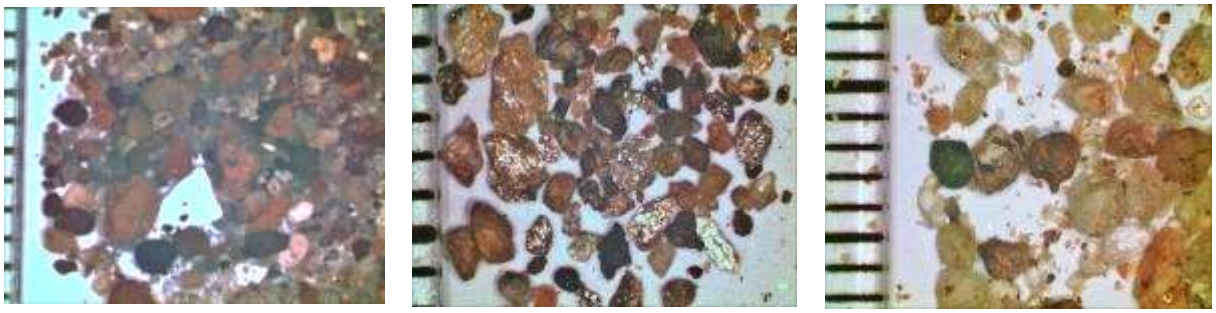
Amostra	Material de origem	Profundidade	Horizonte	Areia	Silte	Argila
		cm			%	
1	Mármore calcítico	0 – 15	A	11	42	47
2		15 – 25	AB	11	44	44
3		0 – 15	A1	21	49	31
4		15 – 25	A2	20	44	36
5		0 – 15	A	13	47	41
6		15 – 30	AB	13	44	42
7		0 – 15	A	38	43	19
8		15 – 30	AB	37	48	15
9		0 – 10	A	35	40	25
10		10 25	AC	27	43	30
11		0 – 10	A	13	43	44
12		10 – 30	AB	15	40	45
13	Metassedimentos (Micaxistos, filitos e quartzitos)		CR	64	29	7
14			CR	55	31	15
15				33	36	30
16				29	44	27
17				47	31	20
18				59	32	9
19			superfície	57	32	10
20				47	35	18
21				52	34	14
22				33	37	30
23				29	44	27
24	Granito Itaoca		A	63	32	4
25			BA	70	22	8
26			BC	74	19	7
27			C	78	16	7

A composição calcária do material de origem da área 1, com pobreza em quartzo, favorece o intemperismo químico congruente e facilita a neogênese de minerais secundários, aumentado a porcentagem de argila. De forma similar, a maior proporção da fração silte (40 a 49%) nesta área indica que o intemperismo físico foi bastante intenso. Porém, os solos da área 1 apresentaram grande variação textural, mesmo em locais próximos. Os teores de areia das amostras 7, 8 e 9 foram superiores aos de argila. O contato do mármore calcítico com o granito Itaoca, pode ter determinado a formação de solos mais arenosos nestes pontos.

Nas áreas 2 e 3 os teores de areia foram acima de 50 %, exceção apenas às amostras 15, 16 e 17. O material de origem das áreas 2 (ocorrência de quartzitos) e 3 (granito) foram mais restritivos à formação de solos com maior teor de argila. Na área 2 a proporção de areia e silte é mais uniforme, o que, novamente, está de acordo com a litologia – rochas metamórficas ricas em silte e areia. Já na área 3 há o predomínio de areia sobre as outras frações, compatível com a granulometria e composição mineralógica do granito: feldspatos e quartzo mais resistentes ao intemperismo.

3.2 Mineralogia da rocha e das frações areia e silte

Por serem solos jovens, era esperada grande variedade mineral nas três áreas, o que foi confirmado pelas observações das imagens obtidas por microscopia óptica (aspectos morfológicos como cor, brilho e hábito dos grãos da fração areia) (Figura 7) e por DRX (Figura 8).



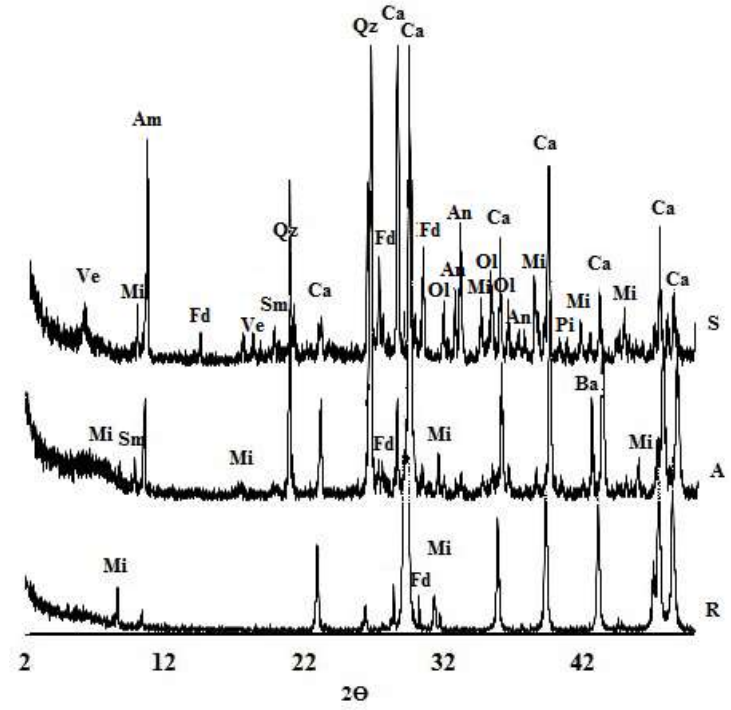
A B C

Figura 7. Imagens obtidas por aparelho de microscopia óptica da fração areia das áreas 1 (A); 2(B) e 3(C).

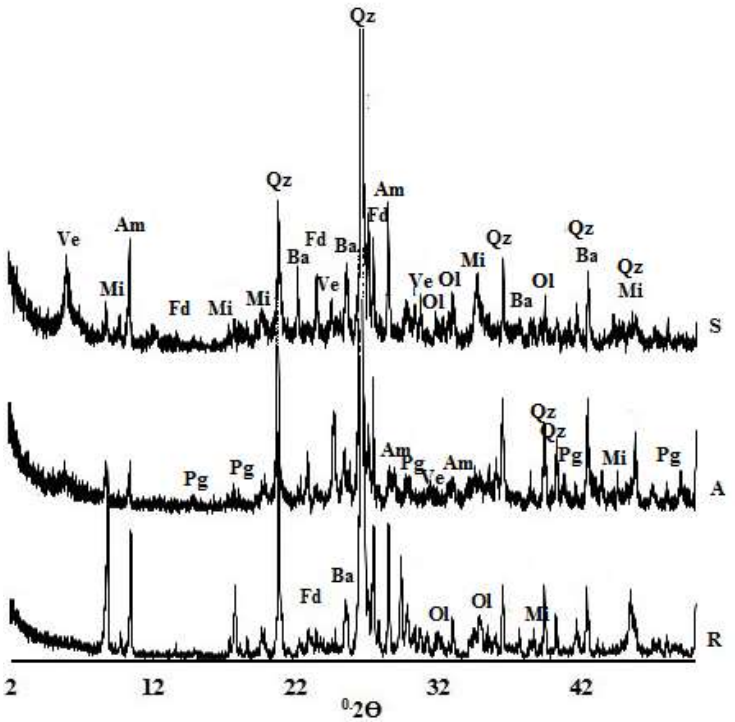
Para representar a mineralogia das amostras de rochas e das frações areia e silte e identificar possíveis fontes de metais, foram tomados difratogramas de raios X representativos das áreas 1 - amostra 4 e área 2 - amostras 15 e 23 (Figura 8).

Calcita, com picos de alta intensidade, foi o principal mineral da amostra na área 1. Minerais ricos em cálcio eram esperados, uma vez que os solos desta área são jovens e formados a partir de rochas calcárias. Quartzo, anfibólio e minerais filossilicatados 2:1 primários, secundários, barita e óxidos de ferro foram também identificados. Fases minerais fontes de Pb, As, Zn e Cu não foram observadas. Considerando os baixos teores de metais encontrados nas frações areia e silte desta amostra (Tabela 5), é possível que as fases

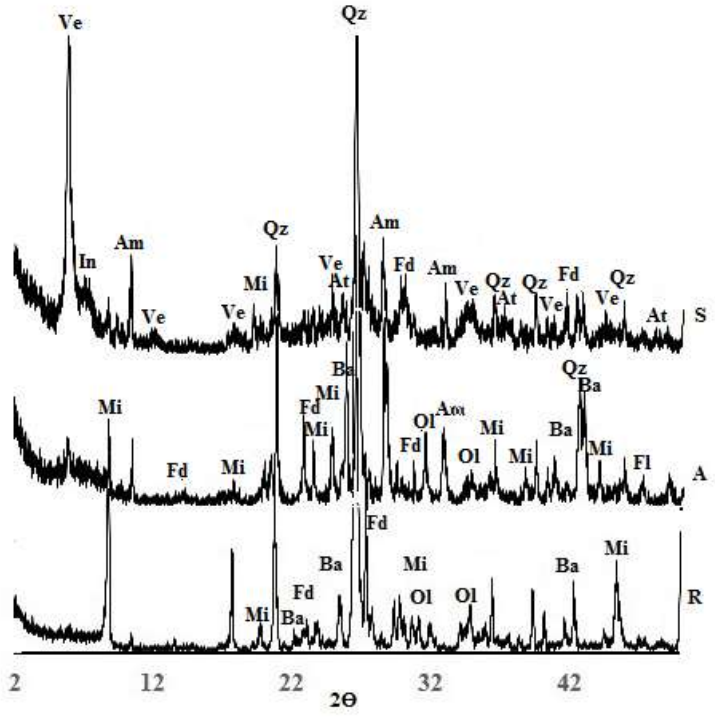
relacionadas a estes elementos estejam abaixo do limite de detecção do aparelho (Melo *et al*., 2009).



8A



8B



8C

Figura 8. Difratogramas de raios X (radiação CuKα) das frações silte (S), Areia (A) e rocha (R), das áreas 1 (amostras 4) (8A), área 2 [amostra 15 (8B) e amostra 23 (8C)]. Mi – mica; Fd – feldspato; Am – anfibólio; Ca – calcita; Ba – barita; Ve – vermiculita; Sm – esmectita; Qz – quartzo; Ba – barita; Ol – olivina; Pb – plumbogumita; At – anatásio; Fl – fluorita; In – interestratificado vermiculita-ilita.

Uma grande diversidade mineralógica foi observada nas amostras 15 e 23 (área 2), com picos de olivina, anfibólio, quartzo, minerais micáceos, feldspato, vermiculita, anatásio, barita, plumbogumita, e aparentemente, fluorita (reflexão em 1,93 Å na fração areia da amostra 23 – figura 8C). A riqueza em espécies minerais tornou a identificação por DRX imprecisa, especialmente na fração silte, uma vez que diversos minerais apresentam reflexões basais simultâneas e de baixa intensidade. Apesar do reconhecimento de minerais fontes de Pb e Ba, como plumbogumita e barita, respectivamente, é possível ainda que os metais estejam associados a feldspatos potássicos, óxidos de titânio, filossilicatos e inossilicatos de cadeia dupla.

Não foram identificados minerais fonte de As nas áreas estudadas, e como mencionado anteriormente, caso estejam presentes, suas quantidades são inferiores ao limite de detecção do aparelho. De acordo com Daitx (1996), cujos teores mínimo e máximo de As encontrados nos solos das áreas 1 e 2 foram de 1 e 223 mg kg^{-1}, respectivamente, o semi-metal não

apresentou relação com outros elementos catiônicos investigados. Martins e Figueiredo (2014), em estudo realizado com o solo de área de mineração de galena na região de Apiaí no Vale do Ribeira (próximo a área 1 e com similar formação geológica), verificaram que os teores de As variaram de 3,2 mg kg^{-1} até 6810 mg kg^{-1}, e de forma similar, não estava associado a outros elementos no solo.

Tabela 5. Teor totais de Pb, As, Ba, Zn e Cu nas frações areia e silte dos solos das amostras nas áreas 1, 2 e 3 obtidas pelo método EPA3052 (Usepa, 1997).

Amostra	**Prof.**	**Pb**	**As**	**Ba**	**Zn**	**Cu**	**Pb**	**As**	**Ba**	**Zn**	**Cu**
	cm	----------Areia mg kg^{-1}----------					----------Silte mg kg^{-1}----------				
1	0 – 15	504	3	443	63	52	1933	144	403	184	223
2	15 – 25	287	66	472	25	14	382	63	321	73	45
3	0 – 15	574	29	115	74	52	1126	nd	192	143	173
4	15 – 25	550	8	109	87	32	1206	92	228	151	150
5	0 – 15	446	22	237	67	39	939	18	316	142	142
6	15 – 30	221	65	244	36	17	667	nd	302	116	77
7	0 – 15	6440	188	1395	1863	761	2856	nd	1151	3177	962
8	15 – 30	264	nd	552	62	17	512	14	422	110	51
9	0 – 10	112	42	53	15	16	293	nd	99	74	50
10	10 25	113	23	94	16	36	229	31	119	43	53
11	0 – 10	4620	115	3204	635	473	390	nd	141	66	41
12	10 – 30	193	nd	140	19	20	20	nd	153	58	30
13	0-15	2580	126	999	1642	1611	4142	nd	1226	3484	1240
14	0-10	521	170	541	160	244	538	nd	621	225	475
15	Superfície	32348	335	2160	1132	1986	19562	81	1142	3053	3389
16	Superfície	41222	415	1417	888	1878	14161	339	763	1592	3298
17	Superfície	28556	288	982	615	1299	10252	107	704	2496	2958
18	Superfície	15048	31	1626	1959	718	11174	73	776	5062	1465
19	Superfície	10567	143	2388	1825	725	4634	nd	467	4417	1284
20	Superfície	8934	45	1813	1153	752	9126	nd	968	3466	1544
21	Superfície	6873	80	2413	738	620	4433	nd	662	2201	1243
22	Superfície	9839	71	2673	1073	779	6531	80	1036	2976	1312
23	Superfície	11794	101	3621	877	733	7539	71	654	2968	1346
24	0 - 30	57	nd	612	nd	nd	77	101	403	25	23
25	30 - 45	nd	nd	nd	nd	nd	24	nd	330	36	24
26	45 - 60	26	nd	476	nd	nd	14	nd	287	97	29
27	60 - 90+	15	nd	582	11	nd	7	nd	260	81	67

nd - abaixo do nível de detecção do aparelho (0,01 mg kg^{-1}).

3.3 Teor total de Pb, As, Ba, Cu e Zn na rocha e nas frações areia e silte

Na área 1, com exceção do As, os teores de metais pesados nas rochas foram consistentemente inferiores em relação às frações areia e silte (Tabelas 5 e 6; Figura 9).

Tabela 6. Teor total de Pb, As, Ba, Zn e Cu em amostras de rochas nas áreas 1, 2 e 3, obtidos pelo método EPA3052 (Usepa, 1997).

Área	Ponto amostral	Pb	As	Ba	Zn	Cu
				mg kg^{-1}		
Área 1	1	133	377	65	8	7
	2	24	nd[1]	56	nd	6
	3	320	100	55	4	79
	4	14	nd	60	nd	nd
	5	27	85	533	20	18
	6	26	145	81	7	nd
Área 2	13	1410	75	4076	1760	1360
	14	38	135	957	137	7
	15	3994	nd	4285	677	448
	16	3063	144	4486	88	744
	17	2660	31	1859	104	409
	18	2855	nd	3037	390	309
	20	731	nd	1400	146	86
	21	351	nd	606	245	108
	22	491	nd	4216	154	92
	23	259	nd	4412	144	83
Área 3	25	38	23	545	nd	12

nd - abaixo do nível de detecção do aparelho (0,01 mg kg^{-1}).

Os componentes do solo interagem com os metais podendo levar ao acúmulo destes ao longo do perfil (especialmente em ambientes mais alcalinos). Metais pesados podem ser fortemente retidos aos minerais, precipitarem na forma de carbonatos e fosfatos, ficarem adsorvidos especificamente ou eletrostaticamente às frações coloidais minerais e orgânicas, entre outros (Chanei *et al.*, 1989; USEPA, 1996; Young, 2013). Desta forma, mesmo que a amostra de rocha tenha sido coletada no perfil de solo correspondente, outras rochas e fragmentos não amostrados podem ter tido influência direta na formação dos solos. Vale ressaltar que o estudo foi realizado nas frações grosseiras, as quais, especialmente aquelas maiores do que 0,05 mm (areia), são difíceis de serem transportadas via atmosfera devido à ação da gravidade, diminuindo as chances de contaminação da área 1 pela dispersão e deposição dos particulados vindos da fábrica, distante cerca de 1 km (Figura 2).

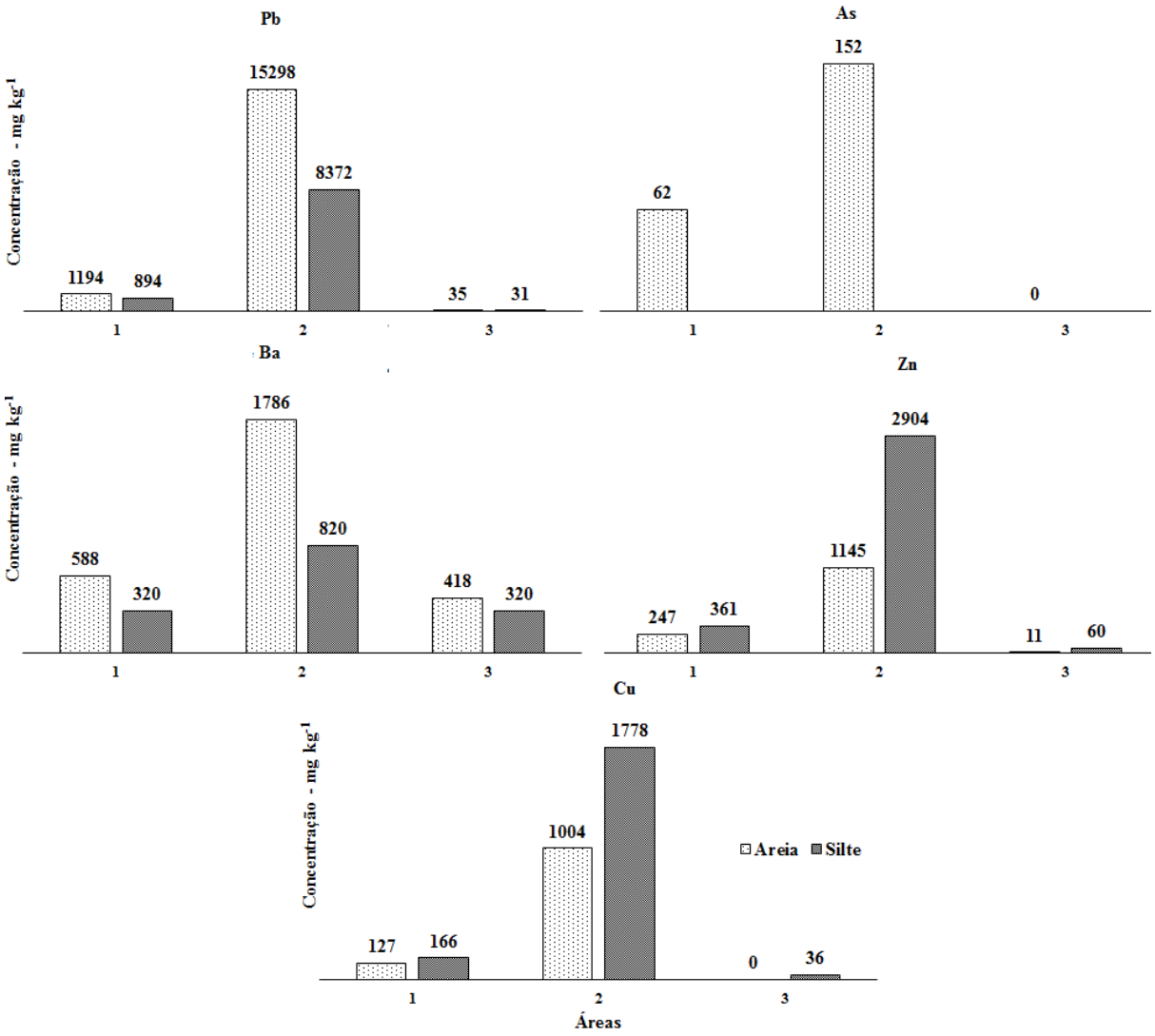


Figura 9. Concentração média de Pb, As, Ba, Zn e Cu nas frações areia e silte, obtidos por extração total (EPA3052) das áreas 1, 2 e 3.

A única possibilidade de aporte de metais pesados nos solos da área 1 é via transporte de partículas médias (silte) e finas (argila). Após a deposição destas partículas, os metais pesados podem ser solubilizados, e por processos de precipitação sobre grãos do tamanho areia, enriquecer esta fração em metais pesados. É importante salientar que a formação de precipitados secundários dos metais pode ser facilitada em cristais maiores, formando compostos com baixa ordem estrutural na superfície dos minerais de areia e silte. A amostra 7 apresentou teores de Pb, As, Ba, Zn e Cu superiores em até 48 vezes, em relação ao mesmo

ponto em profundidade, indicando a contaminação via particulados e posterior solubilização e precipitação, com comportamento similar na amostra 11. Tomando como exemplo os teores de Pb neste ponto de coleta, o teor do metal no horizonte A (amostra 7) em relação ao horizonte AB (amostra 8) foi de 2447 mg kg^{-1} para 98 mg kg^{-1}, na fração areia, com comportamento similar na fração silte (1228 mg kg^{-1} para 246 mg kg^{-1}).

As frações areia e silte da área 2 apresentaram maiores teores de Pb, Ba, Cu e Zn em relação às mesmas frações da área 1 (Figura 9). Os teores máximos foram observados nas amostras de 15 a 23, e superiores na fração areia em relação à fração silte.

Na análise de componentes principais (PCA), com base nos teores totais de elementos nas frações areia e silte, verifica-se clara divisão dos solos da área 1 e área 2 (Figura 10). As duas primeiras componentes principais das PCAs para as frações areia e silte explicaram 76,9 e 88,0 % da variância dos dados, respectivamente. As principais variáveis para separação do grupo de fração areia das áreas 2, no quadrante positivo da PC2, foram os maiores teores de Pb e Ba em relação aos solos da área 1. Verifica-se alta correlação entre Pb e Ba, ou seja, as amostras de areia da área 2 que apresentaram maiores teores de Pb, também apresentaram maiores teores de Ba. Houve apenas a dispersão da amostra 14 da área 2 que, por apresentar menores teores de Pb e Ba (Tabela 6), se posicionou no grupo de amostras da área 1. Foi também observada forte associação entre Fe e S (vetores longos e próximos na PC1) e os maiores teores destes dois elementos foram responsáveis pela dispersão das amostras 7 e 11 (área 1) e, principalmente, da amostra 13 (área 2). Entre as amostras da área 1, as amostras 7 e 11 apresentaram os maiores teores de Pb e Ba (Tabela 6), resultando em seus posicionamentos no quadrante positivo da PC2.

Os maiores teores de metais pesados na fração silte também foram determinantes na separação e posicionamento das amostras da área 2 no quadrante positivo da PC1 (Figura 10). Apenas a amostra 14 da área 2, com menores teores de metais pesados, foi agrupada junto às amostras da área 1 no quadrante negativo da PC1. Os maiores teores de Zn da amostra 7 (área 1) foi responsável por sua dispersão e posicionamento no quadrante positivo da PC1. O silte da amostra 15 apresentou os maiores teores de Pb e Cu e o coeficiente de correlação entre esses dois metais foi 1,0, como pode ser observado pela coincidência dos vetores dessas duas variáveis. Os maiores teores de As da amostra 16 da área 2 determinaram sua separação no topo do quadrante positivo da PC1.

a)

b)

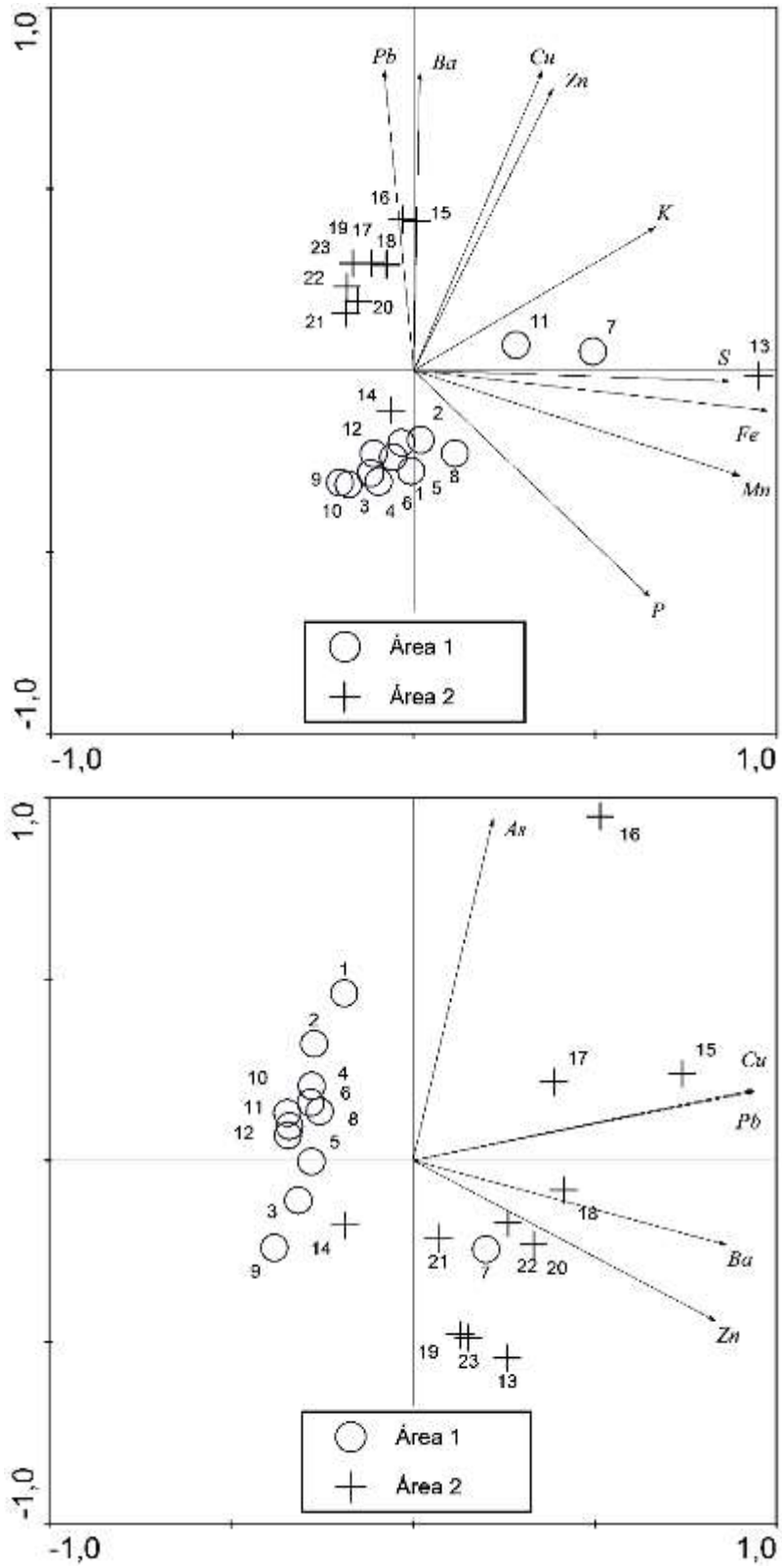


Figura 10. Diagrama de ordenação e correlações dos parâmetros químicos das frações areia (a) e silte (b) dos solos das áreas 1 e 2 feita por meio da análise de componentes

principais. Areia: eixo 1 - 40,6 da variância total; eixo 2 - 36,3 % da variância total. Silte: eixo 1 - 64,6 da variância total; eixo 2 - 23,4 % da variância total.

Os resultados encontrados para a área 2 são um indicativo de que as atividades antrópicas favoreceram o acúmulo de metais, levando aos níveis altíssimos encontrados nos solos. Mesmo não ocorrendo o beneficiamento do minério nesta área, a remobilização do solo pelos processos de extração, separação e transporte de galena, promoveram contínua deposição de partículas ricas em minerais fontes de Pb, Cu, Zn e Ba, concentrando estas fases residuais sobre determinados locais. Apesar disto, como observado nos difratogramas de raios X das amostras 15 e 23 (Figura 8), picos de minerais do grupo plumbogumita e barita, confirmam a presença de fontes primárias de Pb e Ba. Isto naturalmente tornaria os valores destes elementos anômalos, mesmo em condições naturais. Sob condições de alta pressão e temperatura durante o metamorfismo da área 2, a substituição isomórfica de Fe e Al por Pb, Ba, Zn e Cu é facilitada em minerais primários, como olivina e micas. Estes minerais foram encontrados nas frações areia e silte da área 2 (Figura 8).

Caso fossem considerados os valores orientadores de metais pesados para solos do Estado de São Paulo (CETESB, 2001), as concentrações da rocha, areia e silte das áreas 1 e 2 indicariam contaminação ambiental. Porém, é fundamental considerar alguns fatores: i) os valores foram estabelecidos para amostras de solo e não para as frações areia e silte; ii) o método de extração utilizado no presente experimento (HF/HNO_3- EPA 3052) foi mais drástico que o método preconizado pela CETESB (2001) (HNO_3/HCl - EPA 3051A); iii) os metais ligados às frações grosseiras, possuem menor disponibilidade e dependem do intemperismo para serem liberados em suas formas solúveis e biodisponíveis.

Os baixos teores de metais nas amostras de areia e silte ao longo do perfil de solo da área 3 (Tabela 6 e Figura 9) estão de acordo com a pobreza da rocha de origem no metal (Tabela 5). Essa área não recebeu influência das atividades de mineração e metalurgia. Apenas o horizonte mais superficial e a rocha de origem apresentaram As e os teores de Ba foram altos devido a riqueza do granito Itaoca neste elemento (Mello e Bettencourt, 1998). Os solos da área 3 foram amostrados como referência dos teores de metais de áreas graníticas, comuns na região.

Os teores de Ba foram superiores nas frações areia e silte na área 1 em relação à rocha, enquanto o oposto foi observado para as áreas 2 e 3. Este comportamento reflete a distinta composição mineralógica das três áreas (Figura 8). Nos processos geoquímicos o Ba se encontra associado ao K, devido à semelhança entre seus raios iônicos (Ba – 0,135 nm; K –

0,138 nm) (Zanardo e Júnior, 2009). As frações areia e silte das áreas 2 e 3 são ricas em minerais fontes de K, como feldspatos e micas (Figura 8). Já o enriquecimento de Ba na área 1 em relação ao material de origem pode ser explicado pela baixa solubilidade do elemento em solos calcários. Quando o Ba é liberado do material de origem, sua mobilidade diminui em presença de $CaCO_3$ (calcita), pois, é rapidamente precipitado como $BaCO_3$ (whiterita) (Madejón, 2013). Nas frações areia e silte da área 1 a semelhança nas concentrações de Ba em superfície e profundidade (exceção para as amostras 7 e 12) indicam que os teores do elemento são naturais e não em decorrência de contaminação particulada.

***3**.4 Composição química de partículas das frações areia e silte obtidas por microscopia eletrônica de varredura com tubo EDS (MEV/EDS)*

Foram tomadas as frações areia e silte da amostra 4 (área 1), amostras 15 e 23 (área 2) e 25 (área 3) para análises microquímicas por microscopia eletrônica de varredura com espectrometria por energia dispersiva (EDS). Mapas de distribuição química foram feitos nas amostras de areia impregnadas por resina e polidas.

Devido à dificuldade provocada pela interferência espectral de S Kα, β e Pb Mα, com a sobreposição dos picos, as amostras 15 e 23 foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura com espectrometria de raios x por dispersão de comprimento de onda (WDS).

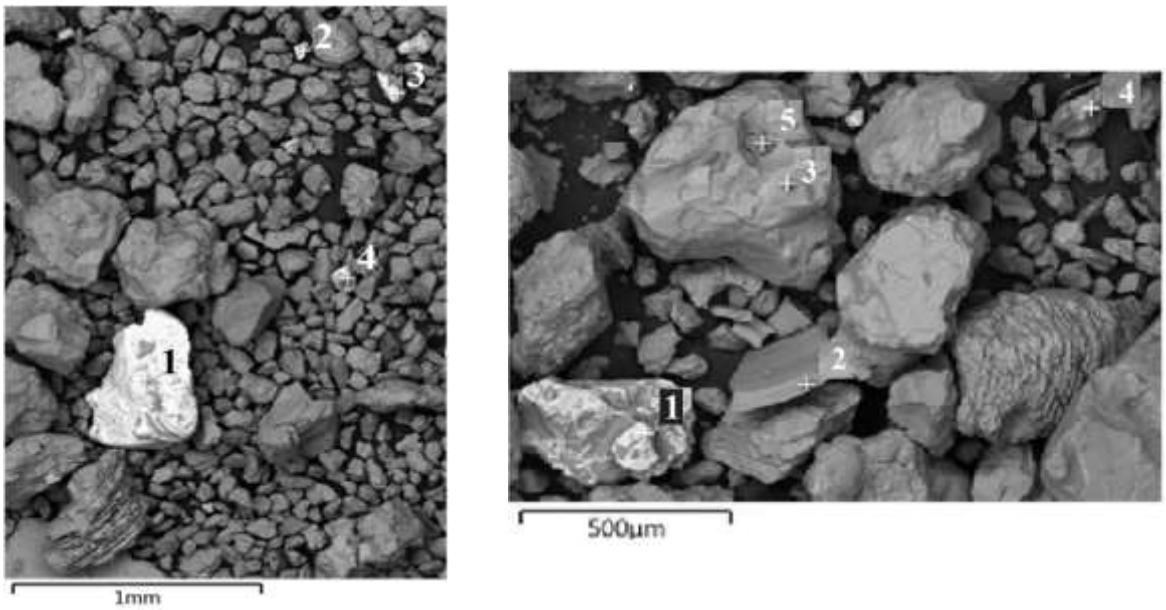
Área 1

As figuras 11 e 12 representam os elétrons retroespalhados obtidos por microscopia eletrônica de varredura na fração areia da área 1. Como mencionado no item material e métodos, as diferenças entre o número atômico das fases minerais presentes geram o contraste nas imagens, indicando distintas composições químicas e a ocorrência de metais pesados pode ser notada pelas áreas mais claras nas imagens.

Devido ao baixo teor de S do ponto 1 (Figura 11 A, Tabela 7 - S 0,1%) não foi possível observar correlação com Pb. Assim, a análise química das partículas nas figuras 11A e 11B demonstram que o Pb não estava associado à galena (PbS), mas a minerais que foram formados a partir do seu intemperismo, como a cerussita ($PbCO_3$).

A partícula mais rica em Pb na fração areia, apresentou a seguinte composição química (% em massa do elemento em relação ao total do composto): Fe - 55,5 % e Pb - 22 % (Figura 11 A, ponto 2). Em segundo lugar, o ponto 3 na mesma figura com 3,4 % de Pb também apresentou altos teores de Fe - 38,2 % e Mn - 33,7 %. Devido ao maior raio iônico do Mn^{2+}

(0,083 nm), Fe^{2+} (0,076 nm) e Fe^{3+} (0,065 nm) em relação aos demais cátions (tais como Si^{4+} - 0,041 nm, e Al^{3+} - 0,050 nm) é mais viável a substituição isomórfica e entrada de Pb^{2+} (0,119 nm) na estrutura de óxidos de Mn e Fe.



A **B**

Figura 11. Imagem de partículas de areia da amostra 4, área 1, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com identificação dos pontos das análises químicas.

Tabela 7. Análises químicas de partículas de areia da amostra 4, pontos de análise do 1 ao 4 identificados na figura 11A.

	1[(1)]	**2**	**3**	**4**
Elemento	% massa [(2)]			
O	21,8	16.7	9,6	9,4
Si	4,3	1,1	1,7	7,7
Al	3,7	0,4	0,3	4,6
Fe	21,8	55,5	38,2	73,0
Ca	3,5	1,2	12,0	3,1
Pb	1,0	22,0	3,4	0,5
P	0,9	0,1	-	-
Na	0,4	0,1	0,1	0,6
Mg	0,4	0,5	0,2	0,5
Ti	0,3	0,1	0,8	0,5
S	0,1	-	-	-
Mn	-	0,6	33,7	-
K	-	-	-	0,1

[(1)]1, 2, 3 e 4 – locais dos pontos de análise microquímica marcados na imagem 10 A; [(2)] Razão entre a massa de um elemento no total da massa do composto.

Os minerais mais puros em Si (Figura 10 B - pontos 2 e 5), com 38,8 % e 24,1 % em Si, respectivamente, não apresentaram Pb na estrutura. Mesmo com maior proximidade de tamanho de raio iônico entre o Ca^{2+} (0,099 nm) e Pb^{2+} (0,119 nm), não foram observadas substituições isomórficas (Pb^{2+} = 0%) nas partículas ricas em Ca^{2+} (Figura 11 B, Tabela 8, pontos 3 e 4, - 31,3 % e 61,9 % de Ca^{2+}, respectivamente).

Apesar do Pb na maioria das partículas estar acompanhado de altos teores de Fe (Figura 11 A - pontos 1, 2 e 3 e figura 11 B - ponto 1, Tabelas 7 e 8) não houve correlação entre estes elementos. Algumas partículas ricas em Fe (73%) não apresentaram associação com Pb, como o ponto 4 da Figura 11 A.

Tabela 8. Análises químicas de partículas de areia da amostra 4, pontos de análise do 1 ao 5 identificados na figura 11 B.

	1[(1)]	**2**	**3**	**4**	**5**
Elemento	% massa [(2)]				
O	46,0	43,9	67,9	33,3	39,1
Si	9,4	38,8	0,2	3,3	24,1
Al	2,9	0,4	0,1	0,5	9,2
Fe	35,0	-	0,1	0,6	4,1
Ca	4,3	7,5	31,3	61,9	4,4
Pb	1,0	-	-	-	-
Na	1,0	6,3	-	-	2,6
Mg	0,3	2,8	0,3	0,2	16,0
Sr	-	-	0,1	-	-
Ti	-	-	-	-	0,3
Mn	-	-	-	0,2	0,2
K	-	0,5	-	-	-

[(1)]1, 2, 3, 4 e 5 – locais dos pontos de análise microquímica marcados na imagem 10 B; [(2)] Razão entre a massa de um elemento no total da massa do composto.

A composição química do ponto 2 da amostra 4 (Figura 11 A) é compatível com a plumboferrita ($Pb_2Mn^{2+}_{0.2}Mg_{0.1}Fe^{3+}_{10.6}O_{18.4}$ - 45 % Fe, 32 % Pb, 22%). Este mineral é encontrado em minérios de Pb, com ocorrência de Fe-Mn. A ocorrência de quantidades residuais de Si, Ca e Mg deve ser resultado de contaminação na superfície do ponto 2. Partículas puras e de igual composição química aos padrões internacionais de minerais devem ser raras nas amostras analisadas, pois a maioria dos grãos é associação entre diversos minerais. Os pontos 1 e 3 da figura 11 A (Tabela 7) e o ponto 1 da figura 11 B (Tabela 8),

com teores de Pb de 1 %, 1 % e 3,4 %, respectivamente, devem ser devido a precipitações secundárias de Fe-Ca-Si-Pb, alcançando o tamanho areia. Estes precipitados, por apresentarem composição química variada, não se ajustaram a nenhum padrão mineral.

Com essas interações é possível afirmar que o Pb encontrado na fração areia da amostra 4 da área 1 está associado a minerais primários e minerais secundários como resultado de substituição isomórfica nos óxidos de Fe. Em todas as partículas analisadas por MEV-EDS da amostra 4 não foram encontrados outros metais pesados. Esse comportamento está de acordo com os baixos teores totais de As, Ba, Zn e Cu da amostra.

Na fração silte a partícula com maior teor de Pb (2,5 %) também apresentou o maior teor de Fe (34,2 %) (Figura 12, Tabela 9), mostrando comportamento similar aos minerais da fração areia. Os pontos 4 e 5 desta figura indicam partículas de carbonato de cálcio ($CaCO_3$), uma vez que as proporções de Ca são elevadas. Os valores de C não podem ser considerados devido a cobertura condutora feita com este elemento. Na mesma imagem, o ponto 1 apresentou teores de Ca e Mg de 5,2% e 9,8%, respectivamente. Estes níveis são compatíveis com anfibólio hornblenda [identificado na análise de DRX, Figura 8A – com fórmula química $(Ca,Na)_{2–3}(Mg,Fe,Al)_5(Al,Si)_8O_{22}(OH,F)_2$].

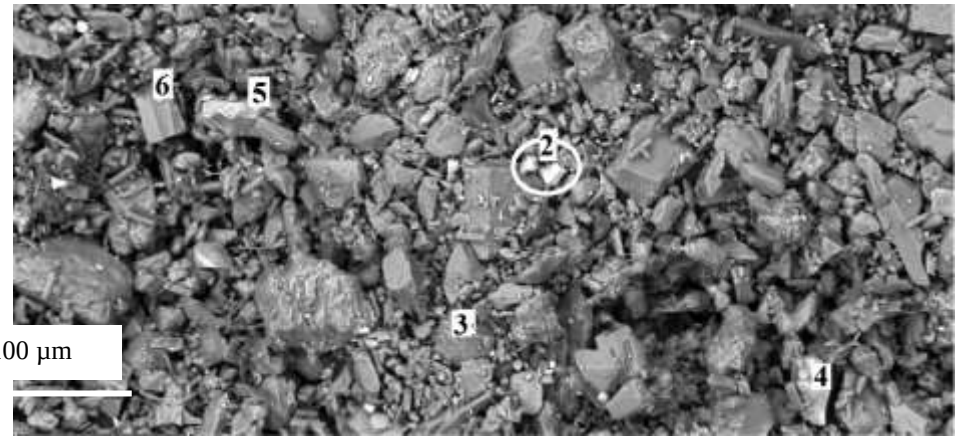


Figura 12. Imagem de partículas de silte da amostra 4, área I, obtida por MEV com identificação dos pontos das análises químicas, com destaquepara a partícula 4, devido ao maior teor de Pb.

Tabela 9. Análises químicas de partículas de silte da amostra 4, pontos de análise do 1 ao 6 identificados na figura 12.

	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Elemento	% massa [2]					
O	47,1	38,5	44,8	36,0	39,0	55,5
Si	16,4	9,1	12,9	11,5	9,7	22,2
Al	0,9	2,5	0,7	1,4	1,6	0,8
Fe	0,9	34,2	0,6	-	0,2	1,6
Ca	5,2	1,5	2,4	16,9	19,3	7,1
Pb	-	2,5	0,3	-	-	-
Mg	9,8	0,6	0,2	-	0,4	12,7
Zr	-	1,0	0,2	0,3	0,1	-
Ti	-	-	-	17,2	20,8	-
Mn	-	0,4	-	-	-	-
K	-	-	0,1	-	-	-
C	19,6	9,3	37,6	16,8	8,8	-
Cu	-	0,4	0,1	-	-	-

[1]1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 – locais onde estão localizados os pontos de análise microquímica marcados na imagem 11; [2] Razão entre a massa de um elemento no total da massa do composto.

Área 2

As partículas das frações areia e silte das amostras da área 2 apresentaram teores muito mais elevados de Pb em relação a área 1, confirmando os resultados obtidos pela digestão total (Tabela 6). Novamente as relações de massa dos elementos sinalizam a presença de minerais associados a mineralizações em ambientes metamorfizados, como a magnetoplumbita (ponto 3, Figura 13 A, Tabela 10), uma vez que a partícula conta com 7,9% de Pb, 32,9 % de Fe e 11,8% de Mn, ajustando-se à composição do mineral – $Pb\ (Fe, Mn)_{12}\ O_{19}$. É possível que outro mineral aluminossilicatados esteja mesclado ao mineral contendo Pb, os valores de Si, Al e K justificariam esta hipótese. O ponto 4 da mesma figura, apesar da composição similar ao ponto 3, não possui Mn, em contrapartida a partícula conta com 20,3 % de Pb e 29,3 % de Fe, além de teores bem menores de Si, Al e K. Outras partículas contendo altos valores de Fe contem 51,7% e 56,1% de Fe (pontos 8 e 10). Estas mesmas partículas apresentaram 1,7% e 5,4 % de Pb, respectivamente, mostrando a relação entre os dois elementos na formação de minerais.

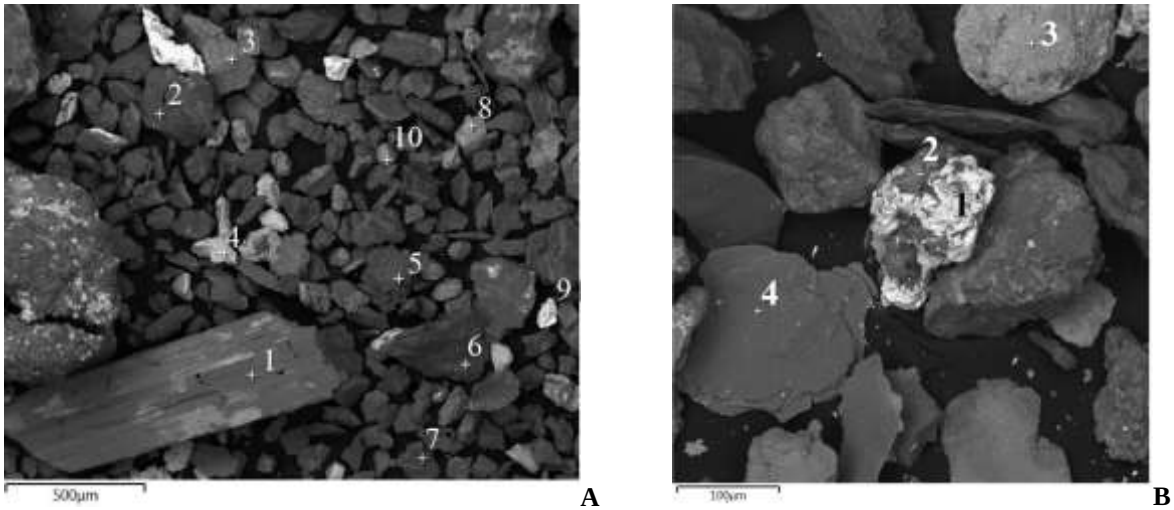


Figura 13. Imagem de partículas de areia da amostra 15, área 2, obtida por MEV com identificação dos pontos das análises químicas.

Tabela 10. Análises químicas de partículas de areia da amostra 15, pontos de análise de 1 ao 11 identificados na figura 13 A.

	1[(1)]	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Elemento	massa % [(2)]									
O	40,2	45,3	15,2	41,5	47,5	56,6	60,4	23,2	8,1	25,5
Si	27,2	24,9	17,0	4,8	35,0	16,5	31,1	13,0	5,3	7,5
Al	0,6	11,3	10,1	1,9	12,1	7,3	1,2	1,1	1,3	4,3
Fe	6,7	8,3	32,9	29,3	1,5	3,8	5,1	51,7	13,2	56,1
Ca	13,0	0,2	0,6	0,3	-	0,3	0,2	0,1	-	0,2
Pb	-	1,8	7,9	20,3	0,8	0,7	1,4	1,7	1,9	5,4
K	0,1	5,8	2,5	0,1	2,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2
Na	0,1	0,1	0,2	0,4	0,2	3,5	0,1	0,1	-	-
Mg	11,7	2,1	0,6	0,4	0,4	11,0	0,4	7,7	1,9	0,4
Ba	-	0,1	-	-	0,4	-	-	-	68,3	-
Ti	-	0,1	1,3	0,1	-	0,2	-	0,1	-	0,5
Mn	0,3	-	11,8	0,3	-	-	-	-	-	-
Cu	-	-	-	0,7	-	-	-	1,1	-	-

[(1)]1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11 – locais onde estão localizados os pontos de análise microquímica marcados na imagem 12 A; [(2)] Razão entre a massa de um elemento no total da massa do composto; nd – não determinado.

A composição química do ponto 2 (Figura 13 A, Tabela 10) aponta para a presença de mica trioctaedral com teor de Pb de 1,8 %, o que pode ser considerado alto para um mineral filossilicatado. O material de origem da área e as amostras de areia e silte das amostras 15 e 23 apresentaram reflexões (DRX) típicas de argilominerais 2:1. Considerando a estrutura

cristalina dos minerais micáceos, a expectativa é de que o Pb esteja localizado nas lâminas trioctaedrais, substituindo isomorficamente o Fe^{2+}, ou ainda, entre as camadas 2:1, ocupando os espaços dos poros ditrigonais. Outras partículas na mesma figura com composição próxima a minerais micáceos são os pontos 5 e 6, esta última com altos teores de Mg, característico de micas trioctaedrais como a biotita.

A presença de quartzo pode ser observada no ponto 7 da figura 13 A, com associação de Fe, que pode estar presente como impureza e complexas associações com Al, o que justificaria a presença de Pb (1,4%) e outros íons. Quartzo também foi observado na figura 14 (ponto 1), porém sem a presença de maiores porcentagens de Fe ou outros elementos.

Conciliando as análises de DRX com a MEV, a figura 13 A apresentou um cristal de anfibólio (justificando os picos de alta intensidade na reflexão basal de 8,4 Å (Figura 8), e que devido sua composição química ajusta-se ao mineral magnésio-hornblenda (ponto 1, Tabela 10). As regiões mais claras deste cristal são em decorrência da presença de Fe, visto que não há participação de outros metais.

Ambas amostras da área 2 apresentaram partículas com elevados teores de Ba, variando de 0,3 % a 80,9 %. Na figura 13 A o ponto 9 apresentou 68,3 % de Ba com forte associação a Fe (Tabela 10). O contraste intenso da partícula, aliado à sua análise química, indica se tratar de um precipitado de $BaCO_3$, provavelmente, oriundo do material parental.

O Ba também foi observado na forma de barita em uma matriz aluminossilicatada. No ponto 3 (Figura 13 B) o teor de Ba foi 49,7 % e S de 12,7 %, além de contar com 7,5 % de Pb. A composição química ideal da barita é: Ba 58,8%, S 13,7% e O 27,4%. Possivelmente, o menor teor de Ba do ponto 3 (Figura 13 B) em relação à composição padrão foi devido a substituição isomórfica de Ba por Pb. A diferença entre os raios iônicos do Ba^{2+} (0,134 nm) e do Pb^{2+} (0,119 nm) é de apenas 13%. Na mesma partícula há a ocorrência de um ponto escuro (ponto 2), possivelmente, um mineral silicatado, com 1 % de Pb, mas sem a presença de Ba. A região silicatada da partícula também é fonte de Zn e Cu. Essa composição dupla em uma mesma partícula reforça a hipótese de que a barita foi formada pela precipitação de Ba e S a partir da solução do solo na superfície de partículas minerais do tamanho areia, o que provavelmente ocorreu durante o processo geológico de formação do material de origem.

Tabela 11. Análises químicas de partículas de areia da amostra 15, pontos de análise de 1 ao 4 identificados na figura 13 B.

	1[(1)]	**2**	**3**	**4**
Elemento	massa % [(2)]			
O	28,8	46,7	34,6	50,8
Si	0,5	13,8	0,9	22,0
Al	0,3	8,4	0,7	15,2
Fe	0,2	3,5	18,5	1,3
Ca	0,1	1,6	0,1	-
Pb	7,5	2,6	2,1	-
K	0,1	0,1	0,1	7,0
Na	0,1	1,8	0,1	0,2
Mg	0,1	9,6	0,1	1,8
Ba	49,8	-	-	1,2
Mn	-	0,1	0,3	-
S	12,7	-	-	-
Zn	-	9,7	-	-
Cu	-	1,6	-	-
Ti	-	0,5	42,6	0,6

[(1)]1, 2, 3 e 4 – locais dos pontos de análise microquímica marcados na imagem 12 B; [(2)] Razão entre a massa de um elemento no total da massa do composto.

A partícula identificada pelo ponto 3, de coloração escura (Figura 13 B), com 42,6% de Ti e 18,5% de Fe apresentou 2,1% de Pb, provavelmente foi formada pelo intemperismo do mineral ilmenita.

A fração areia da amostra 15 (Figura 14, Tabela 12) possui uma partícula com alta porcentagem de Fe e Pb (ponto 2). Entretanto, parece contar com dois minerais distintos, sem a associação direta entre Pb e Fe, aparentemente pela diferença de coloração na imagem. É provável que a porção mais clara neste pontoseja carbonato de chumbo precipitado sobre a partícula de óxido de ferro (regiões mais escuras). Contudo, o maior destaque nesta figura é o ponto 4, possivelmente carbonato de chumbo ($PbCO_3$ - cerussita), com teor de 72,4% do metal. A presença de $PbCO_3$ contribui para o elevado teor total de Pb na fração areia desta área (Tabela 6).

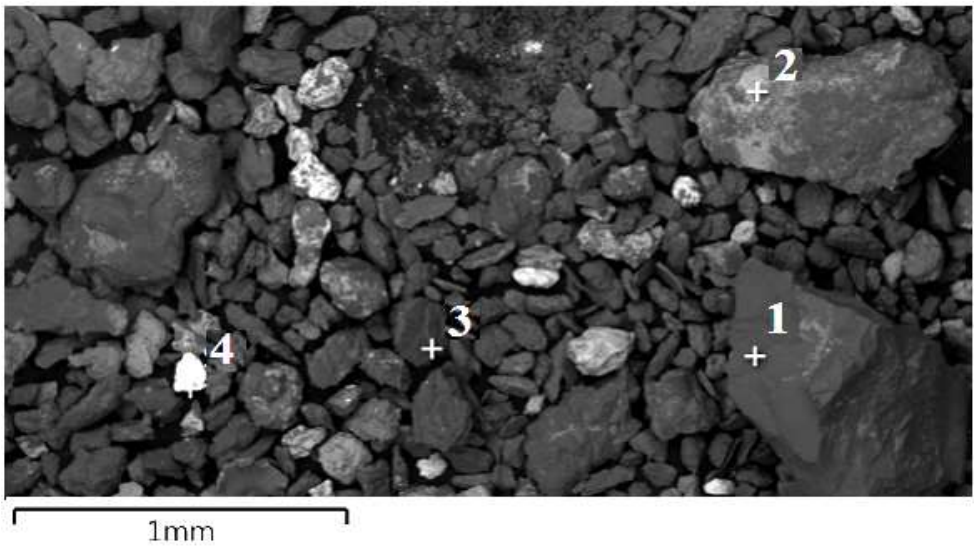


Figura 14 - Imagem de partículas de areia da amostra 15, área II, obtida por MEV com identificação dos pontos das análises químicas.

Tabela 12. Análises químicas de partículas de areia da amostra 15, pontos de análise de 1 ao 4 identificados na figura 14.

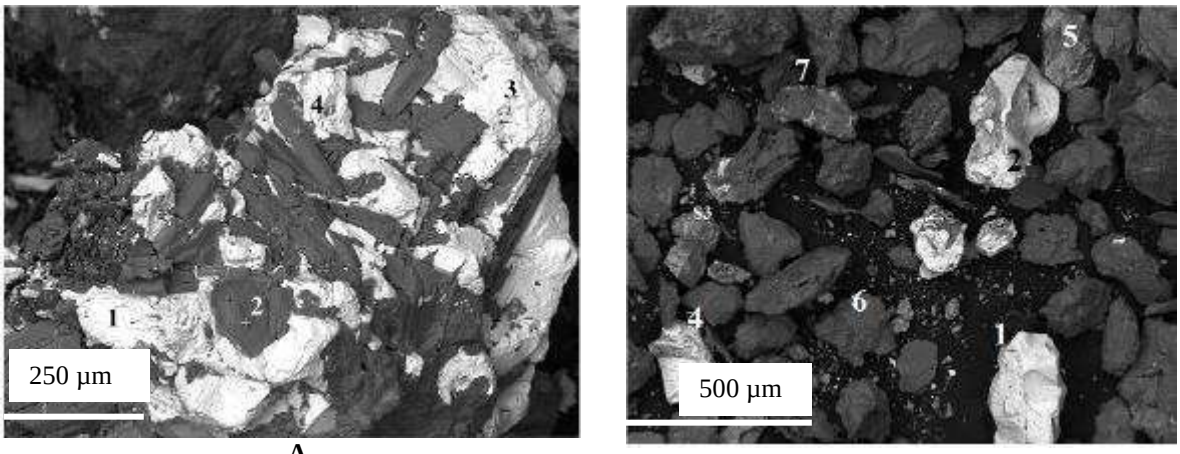
	1[(1)]	**2**	**3**	**4**
Elemento	massa % [(2)]			
O	59,4	33,7	46,4	22,0
Si	40,3	6,4	34,2	3,5
Al	0,1	1,3	0,8	0,2
Fe	0,2	39,4	16,9	0,8
Ca	-	0,4	0,3	0,2
Pb	-	15,9	-	72,4
K	-	-	0,3	-
Na	0,1	0,3	0,1	-
Mg	-	0,2	0,7	0,2
P	-	0,2	-	-
Cu	-	2,2	-	-
S	-	-	-	0,2
Ti	-	-	0,4	0,4

[(1)]1, 2, 3 e 4 – locais dos pontos de análise microquímica marcados na imagem 13; [(2)] Razão entre a massa de um elemento no total da massa do composto.

A fração areia da amostra 23 apresentou comportamento semelhante à amostra 15: associação entre Ba e S (barita) (pontos 1 e 3), intercalada por minerais filossilicatados (pontos 2 e 4) (Figura 15 A, Tabela 13). A maior proporção de Ba em relação aos outros

elementos foi encontrada na figura 15 B (ponto 1). Nesta imagem, não foi observado Pb nos pontos com altos teores de Ba, o que indica a presença de $BaCO_3$ na amostra.

Nos pontos 3 e 5 (Figura 15), com maiores teores de Pb (2,4 e 5,3 %, respectivamente), o metal está associado a minerais de Fe, e mais uma vez, pode ser devido a precipitação de $PbCO_3$. O ponto 5 na figura 15 B apresentou 0,7 % de As e foi o único ponto com este elemento em todas as análises realizadas por MET na fração areia.



A **B**

Figura 15 - Imagem de partículas de areia da amostra 23, área II, obtida por MEV com identificação dos pontos das análises químicas.

Tabela 13 - Análises químicas de partícula de areia da amostra 23, pontos de análise de 1 ao 4 identificados na figura 15 A.

	1[(1)]	**2**	**3**	**4**
Elemento	massa % [(2)]			
O	26,61	54,7	32,5	54,8
Si	0,1	17,1	0,1	23,1
Al	0,1	5,9	0,1	0,2
Fe	-	3,8	0,1	2,2
Ca	-	0,3	-	6,5
Na	0,1	3,7	-	0,1
Mg	-	12,9	-	13,1
Ba	58,7	0,3	53,5	-
S	14,3	-	13,7	-
Ti	-	0,2	-	-
Mn	-	0,1	-	-
P	0,1	-	0,1	-
Zn	-	1,0	-	-

[(1)]1, 2, 3 e 4 – locais dos pontos de análise microquímica marcados na imagem 14 A; [(2)] Razão entre a massa de um elemento no total da massa do composto.

Tabela 14. Análises químicas de partículas de areia da amostra 23, pontos de análise de 1 ao 7 identificados na figura 15 B.

	1[(1)]	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
Elemento	massa % [(2)]						
O	8,3	30,9	18,1	5,3	27,6	43,1	60,8
Si	3,3	0,4	6,4	-	7,9	27,9	32,1
Al	1,2	0,2	2,9	0,3	2,1	0,6	2,3
Fe	0,8	0,2	63,1	91,7	52,4	4,9	3,1
Ca	0,2	-	0,5	-	1,0	10,8	0,2
Na	0,2	0,1	0,4	0,1	0,2	0,1	0,2
Mg	1,0	0,1	2,8	0,4	1,6	12,5	1,1
K	0,2	-	0,5	0,1	0,2	0,1	0,1
Pb	-	-	2,4	-	5,3	-	-
Ba	80,9	54,6	0,9	-	-	-	-
S	3,8	13,3	0,1	-	-	-	-
Ti	-	-	1,0	0,1	0,3	-	0,1
As	-	-	0,1	-	0,7	-	-
P	0,1	0,1	0,1	-	0,1	-	-
Zn	-	-	0,7	-	-	-	-
Cu	-	-	-	-	0,5	-	-

[(1)]1, 2, 3 e 4 – locais dos pontos de análise microquímica marcados na imagem 14 B; [(2)] Razão entre a massa de um elemento no total da massa do composto.

A fração silte da amostra 15 apresentou em alguns pontos a presença de carbono (Figura 16, Tabela 15). Os resultados poderiam indicar a participação deste elemento nas partículas, devido ao material de origem possuir fáceis pirobetuminosas.Considerando o ponto 6 da figura 16, com 46,6 % de Pb e 24,6 % de C, seria correto associar o metal pesado ao C oriundo da rocha. Entretanto, a presença de carbono nos resultados da fração silte, pode ter ocorrido pela menor área superficial e maior aderência da cobertura condutora às partículas menores em relação a fração areia, impossibilitando a interpretação dos resultados obtidos para o C. Assim, o alto teor de Pb corresponde a algum mineral com predomínio do metal em sua composição, possivelmente de uma partícula de $PbCO_3$.

Outros minerais associados aos metais foram identificados na fração silte da amostra 15 (Figura 16, Tabela 15), como feldspato (ponto 1) com aparente substituição de K por Ba, e óxido de ferro (ponto 5) com 8,5 % de Pb e 2,4 % de Cu. Já o mineral que corresponde as análises químicas do ponto 2 da mesma figura, é possível que seja magnetoplumbita

($Pb_{1.1}Fe^{3+}_{7.7}Mn^{3+}_{2.6}Mn^{2+}_{0.6}Ti_{0.6}Al_{0.4}Ca_{0.1}O_{19}$). A ocorrência desse mineral primário no ambiente está associada a alterações metamórficas de calcário e minérios de Fe-Mn.

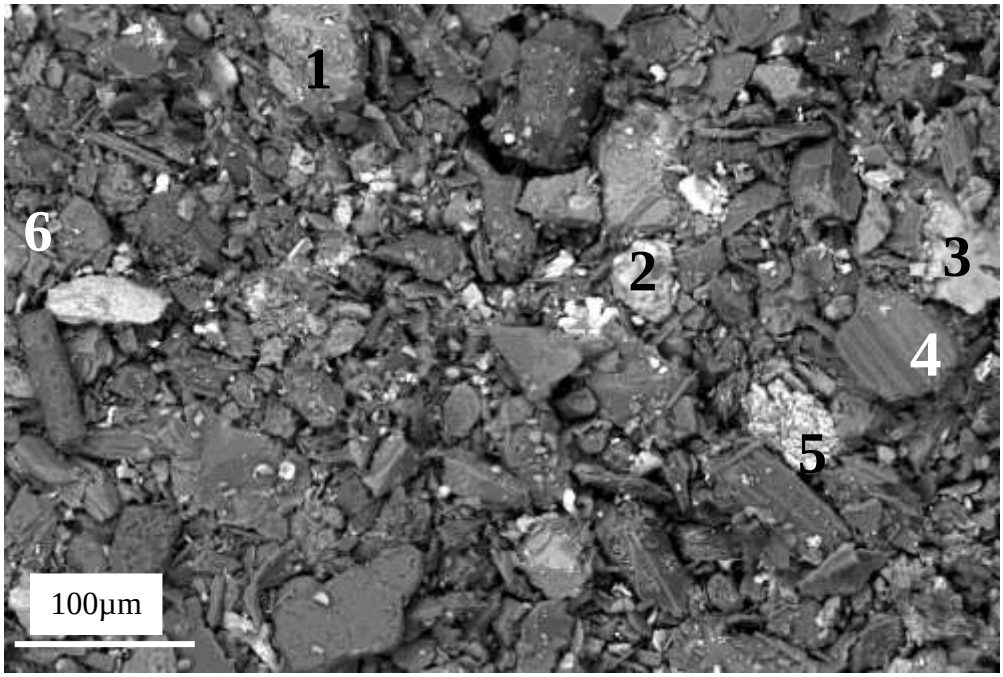


Figura 16 - Imagem de partículas de silte da amostra 15, área II, obtida por MEV com identificação dos pontos das análises químicas.

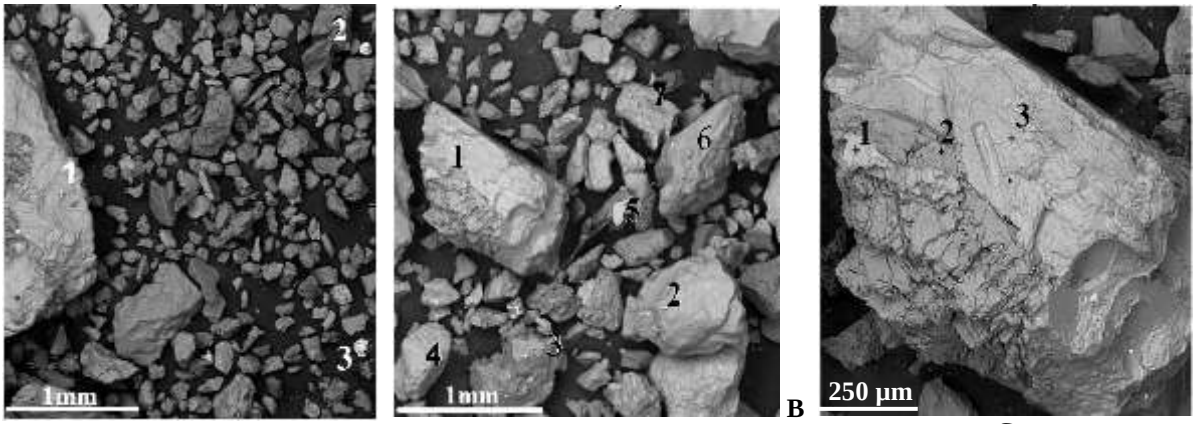
Tabela 15. Análises químicas de partículas de silte da amostra 15, pontos de análise de 1 ao 11 identificados na figura 16.

	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Elemento			massa % (2)			
O	28,4	25,1	45,4	48,1	15,5	18,8
Si	26,3	5,5	1,6	17,0	4,8	0,8
Al	10,0	3,0	1,2	1,0	2,4	0,4
Fe	1,1	31,1	25,7	1,7	60,6	0,7
Ca	-	0,3	-	5,4	0,4	0,2
Pb	0,4	20,1	0,1	-	8,3	46,6
K	11,7	0,2	0,2	-	0,2	-
Mg	0,1	0,6	0,3	10,0	1,3	-
Ba	15,0	0,7	-	-	-	-
Cu	0,4	0,9	-	-	2,4	-
Ti	-	0,3	24,3		-	-
Mn	-	12,2	1,1	0,1	-	-
C	6,3	-	-	16,8	3,9	24,6

(1) 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11– locais onde estão localizados os pontos de análise microquímica marcados na imagem 15; (2) Razão entre a massa de um elemento no total da massa do composto.

Área 3

A figura 17 e tabelas 16, 17 e 18 mostram imagens da fração areia da amostra 25 e suas respectivas composições químicas. Observa-se maior frequência de grãos de quartzo e também de minerais ricos em Ba. A imagem 16 A apresentou minerais micáceos ou feldspatos (ponto 1), barita (ponto 2) e ilmenita (ponto 3). O Pb não foi encontrado em nenhum ponto por MEV, o que está de acordo com os baixos teores do metal obtido por digestão total nas frações da amostra 25: rocha – 33 mg kg^{-1}, areia – 22 mg kg^{-1} e silte – 5 mg kg^{-1}.



A **B** **C**

Figura 17. Imagem de partículas de areia da amostra 25, área III, obtida por MEV com identificação dos pontos das análises químicas.

Tabela 16. Análises químicas de partículas de areia da amostra 25, pontos de análise de 1 ao 3 identificados na figura 17 A.

	1 [(1)]	**2**	**3**
Elemento	massa % [(2)]		
O	42,4	35,5	33,6
Si	29,1	4,4	6,4
Al	11,3	2,9	0,6
Fe	3,5	6,6	36,5
Ti	-	-	23,3
Ba	1,4	40,9	-
S	-	9,7	-
K	12,3	-	-

[(1)]1, 2 e 3 – locais dos pontos de análise microquímica marcados na imagem 16 A; [(2)] Razão entre a massa de um elemento no total da massa do composto.

Tabela 17. Análises químicas de partículas de areia da amostra 25, pontos de análise de 1 ao 7 identificados na figura 16 B.

	1 [(1)]	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
Elemento	massa % [(2)]						
O	50,3	52,6	40,7	48,9	42,6	61,2	48,5
Si	28,1	47,4	34,4	27,8	12,8	37,9	38,1
Al	9,1	-	13,7	9,5	6,2	0,9	-
Fe	-	-	1,2	1,8	26,0	-	-
Ti	-	-	-	-	0,7	-	-
Ba	-	-	-	-	-	-	1,0
S	-	-	-	-	-	-	-
K	12,0	-	0,2	11,5	4,1	-	12,1
Na	0,5	-	6,0	0,5	1,2	-	0,3
Mg	-	-	-	-	5,9	-	-
Ca	-	-	3,7	-	-	-	-

[(1)]1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 – locais dos pontos de análise microquímica marcados na imagem 16 B; [(2)] Razão entre a massa de um elemento no total da massa do composto.

Tabela 18. Análises químicas de partículas de areia da amostra 25, pontos de análise de 1 ao 3 identificados na figura 16 C.

	1[(1)]	**2**	**3**
Elemento	massa % [(2)]		
O	49,4	50,5	34,7
Si	27,7	29,8	9,0
Al	9,3	10,0	1,9
Fe	-	-	14,5
Ti	-	-	30,9
Ba	1,3	-	3,0
K	11,9	-	1,1
Na	0,4	8,9	3,0
V	-	-	0,9
Ca	-	0,7	0,4
P	-	-	0,3
Mg	-	-	0,2

[(1)]1, 2 e 3 – locais dos pontos de análise microquímica marcados na imagem 16 C; [(2)] Razão entre a massa de um elemento no total da massa do composto.

Uma partícula de feldspato pode ser observada na figura 17 C (ponto 1, Tabela 18), com 1,3% de Ba, provavelmente substituindo o K na estrutura cristalina. O Ba na natureza

geralmente encontra-se associado às rochas graníticas, onde apresenta teores médios de até 800 mg kg^{-1} (Aloway, 2013). A presença de Ba em rochas graníticas pode ser atribuída aos minerais micáceos e feldspatos potássicos, minerais que usualmente possuem Ba em sua estrutura, devido à semelhança dos raios iônicos entre Ba e K (0,134 e 0,133 nm, respectivamente) (Zanardo e Júnior, 2009). Uma mistura de feldspatos pode ser observada no ponto 3. Nesse ponto deve ocorrer também a presença de pseudorutilo, que comumente contém V em sua estrutura. Dos pontos identificados nas imagens, apenas o 2 da figura 17 A mostra a presença de Ba associado ao S, assinalando a presença de barita também no material de origem da área 3.

3.5 Mapas de distribuição química na fração areia

Os mapas de distribuição química gerados a partir das amostras polidas de areia (Figuras 18, 19, e 20) mostram imagens de elétrons retroespalhados e mapeamento químico obtidas por MEV-EDS das amostras 4, 15 e 23. Os resultados obtidos por EDS guardam uma limitação devido à mutua interferência espectral, gerando sobreposição de picos para Pb e S e também Ti e Ba. Isto pode ser notado pela similaridade entre os mapas de distribuição química destes elementos, onde a distribuição de S está 100% associada ao Pb, ocorrendo o mesmo para Ba e Ti. Entretanto, as análises microquímicas obtidas por MEV-EDS não apresentaram nenhuma associação de Pb e S, mas majoritariamente a associação de Ba e S, demonstrando a imprecisão do mapeamento químico em amostra polida realizado pelo mesmo equipamento.

A maior parte da composição mineralógica da amostra 4 (Figura 18) é de carbonatos ricos em Ca e Mg, aluminossilicatos e feldspatos K, com menores concentrações de Pb, Ba, Fe e outros metais. Nas análises de DRX a calcita foi identificada como principal fonte de Ca da área 1. Picos característicos de mica e feldspatos também foram identificados na amostra 4 (Figura 8).

Apenas quatro partículas menores com brilho mais forte encontram-se associadas a maiores teores de Fe. Pela coincidência de imagens, conclui-se que duas destas partículas também são fontes de Ba (partículas Fe-Ba) (Figura 18).

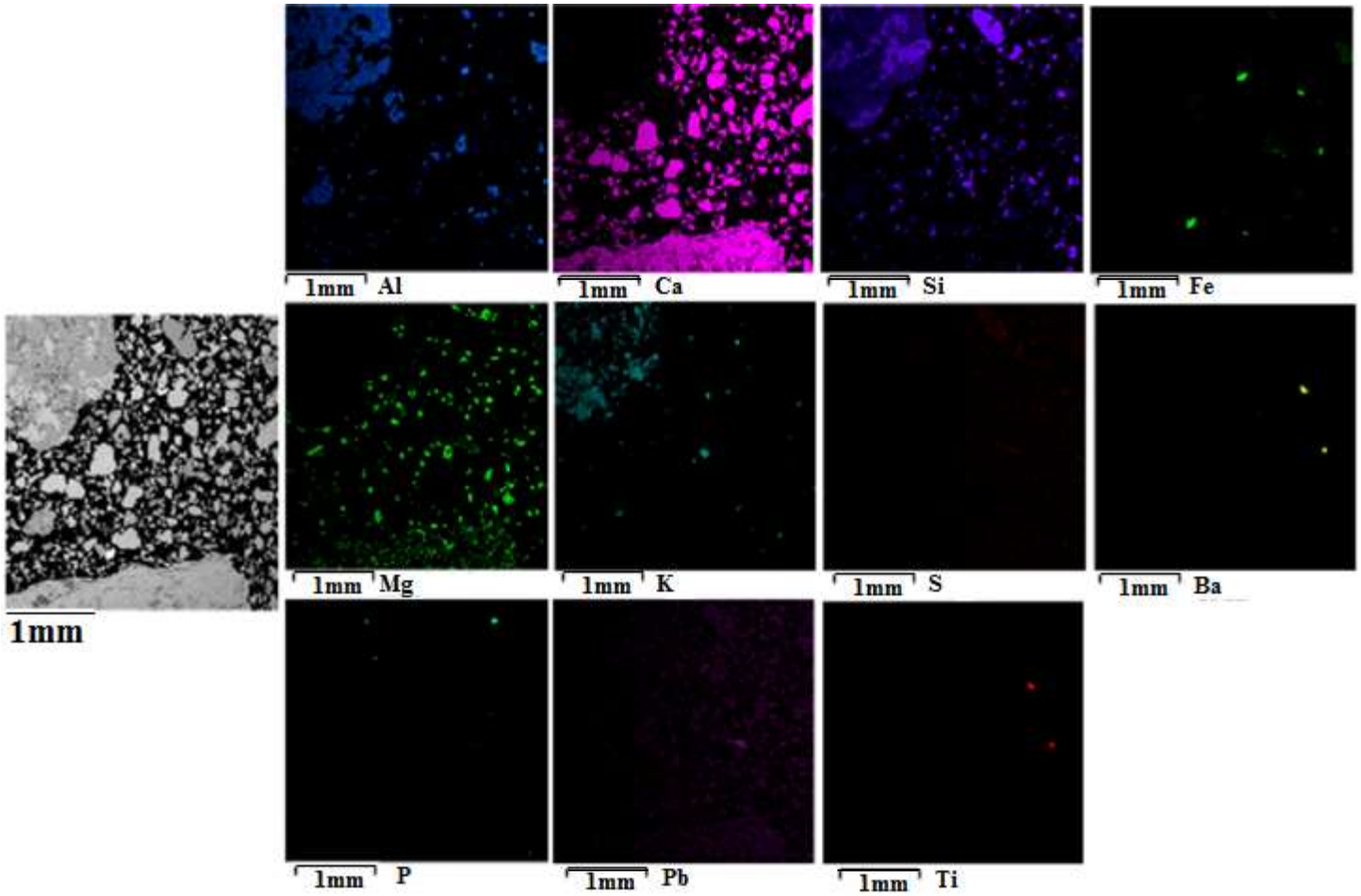


Figura 18. Imagens da distribuição dos elementos em partículas de areia polida de amostra 4, obtidos por microscopia eletrônica de varredura com detector EDS.

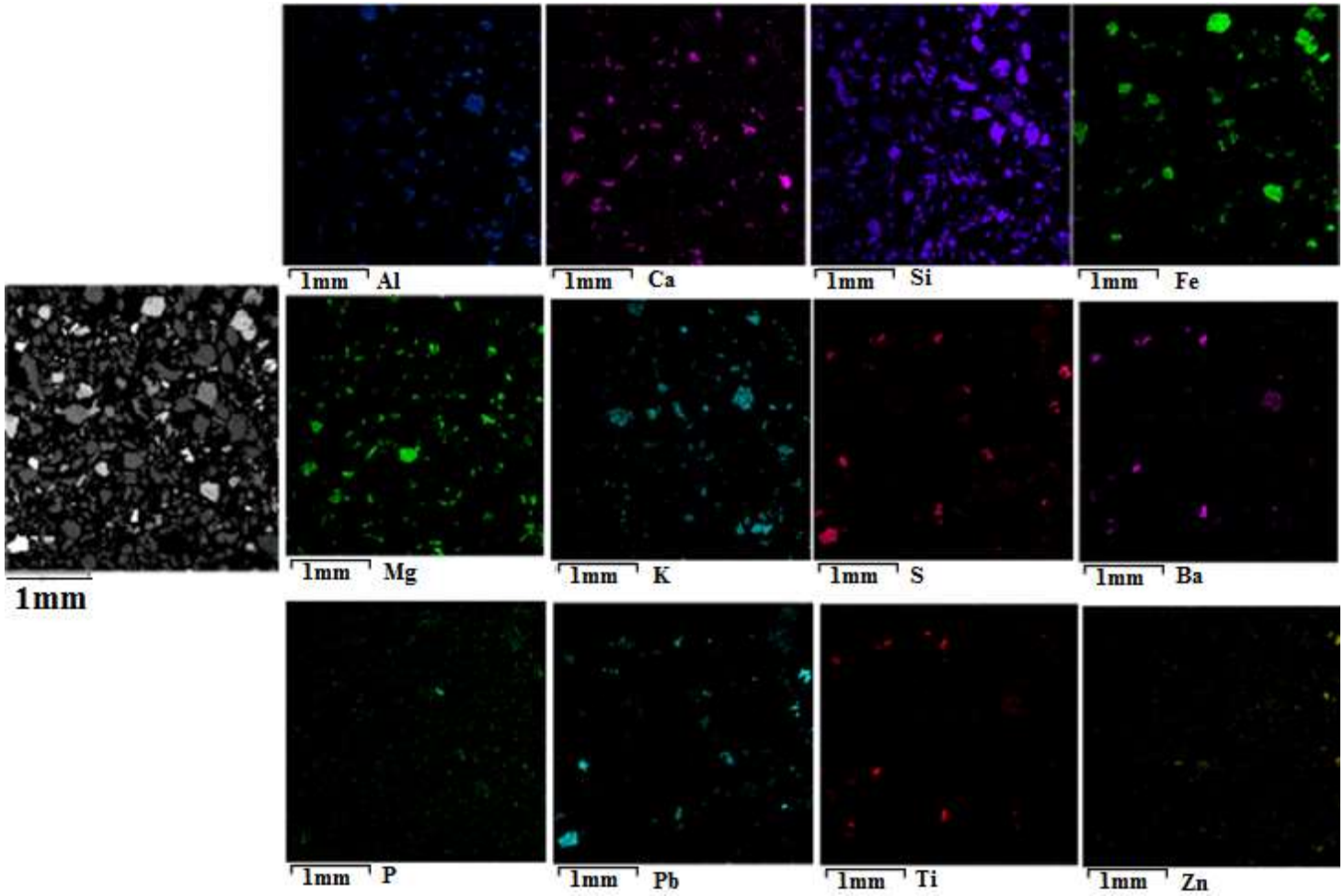


Figura 19. Distribuição microquímica na fração areia polida da amostra 15, obtida pelo microscópio eletrônico de varredura com EDS.

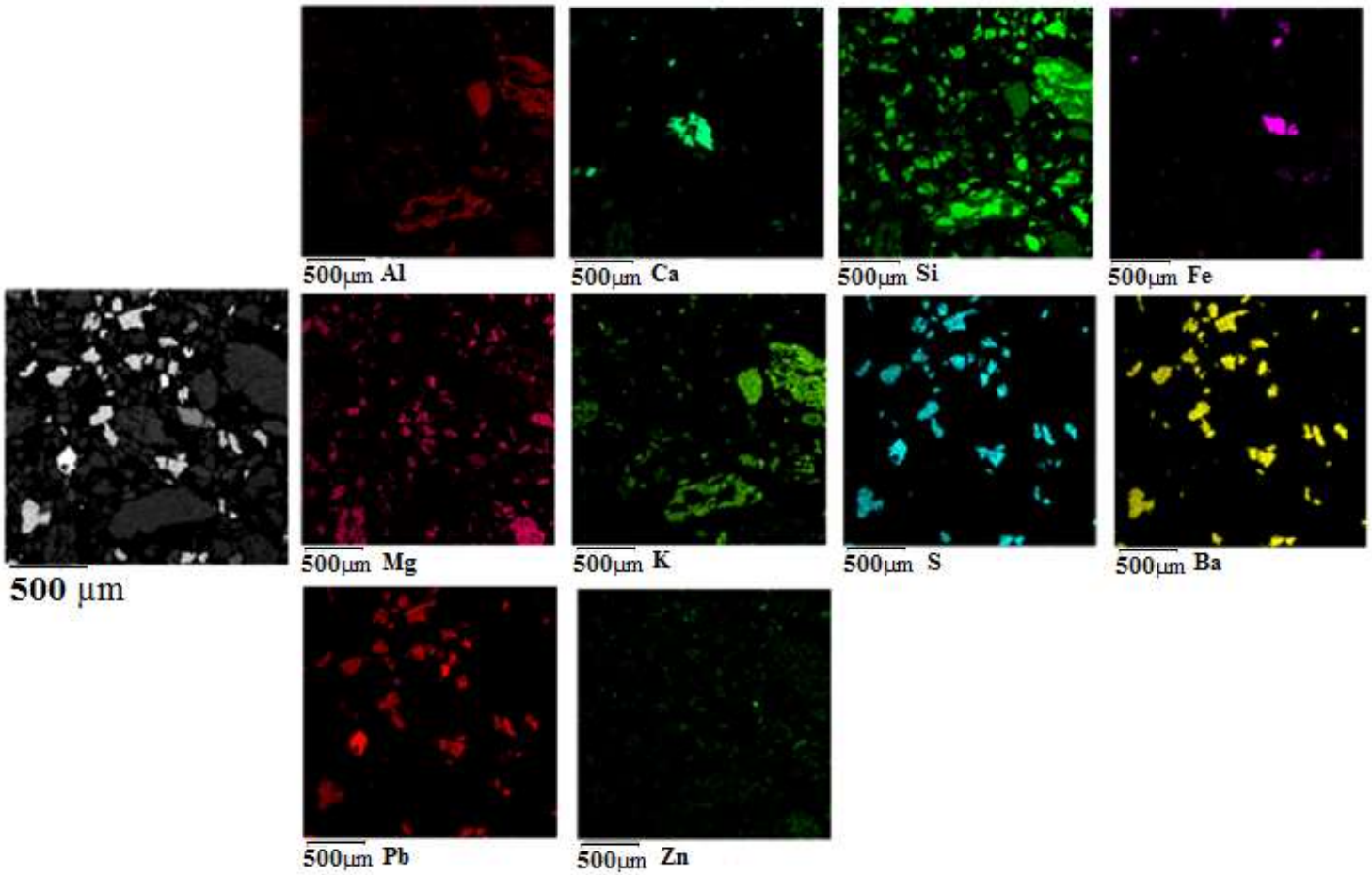


Figura 20. Distribuição microquímica na fração areia polida da amostra 23, obtida pelo microscópio eletrônico de varredura com EDS.

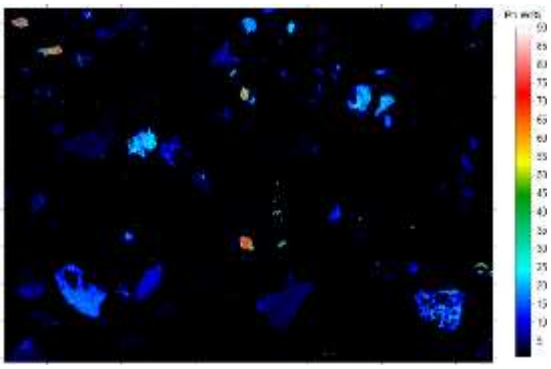
As amostras da área 2 são matrizes aluminossilicatadas, com destaque para abundância em Si (Figuras 19 e 20). A amostra 15 apresentou forte associação entre Mg e Ca, com comportamento oposto na amostra 23. Também na amostra 15 tem-se clara associação de Ba, K e Si em algumas partículas, o que pode ser devido à substituição isomórfica de K por Ba nos feldspatos potássicos e a entrada de Ba entre as camadas dos minerais micáceos.

A sobreposição de espectros dificulta a interpretação da associação do Ba, que segundo as imagens da amostra 23 (Figura 20) pode ser, tanto com S, como com Pb. Relacionando com os dados do MEV/EDS pode-se inferir o predomínio de associação entre Ba e S (barita). As imagens de microscopia das partículas individuais mostram que, raras vezes, a barita é associada ao Pb. Na amostra 15 existe similaridade entre os espectros de Pb e Fe, o que está de acordo com o grande número de partículas analisadas por MEV/EDS constituídas por esses dois elementos.

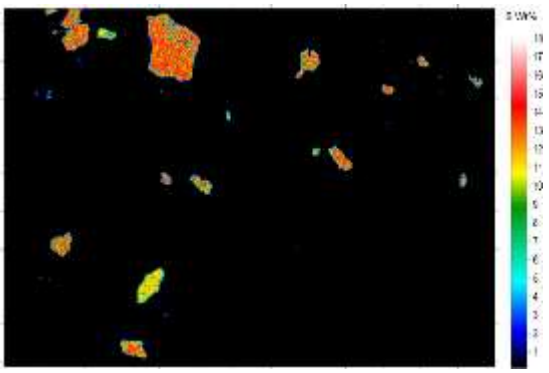
Uma partícula (ponto brilhante no mapa de P – Figura 19) apresenta simultaneamente altos teores de P e Pb na amostra 15, o que indica a presença de mineral do grupo da plumbogumita, confirmando as análises por DRX (Figura 8).

Para maior precisão dos resultados, as amostras 15 e 23 foram analisadas em aparelho de microscopia de varredura por espectrometria dispersiva de onda (JEOL 8530F Hyperprobe) reduzindo a interferência espectral Pb-S. As amostras da área 2 foram escolhidas por apresentarem maior concentração destes elementos, confirmados pelas análises de extração total e MEV/EDS. Nas figuras 21 e 22 é clara a falta de coincidência entre as imagens do Pb e S, o que comprova que a fração areia das amostras analisadas, não apresenta partículas com associação entre estes dois elementos.

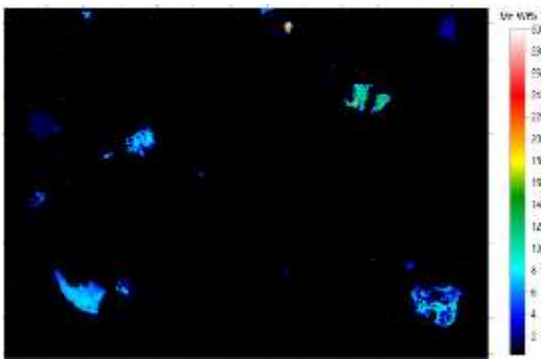
Verifica-se forte associação entre Pb/Mn, Fe/Mn e Zn/Cu nas imagens (Figuras 21 e 22). Algumas partículas das amostras 15 e 23 ricas em Fe apresentaram teores intermediários de Pb. As duas partículas mais ricas em Ti apresentaram teores equivalentes em Fe, o que é compatível com a presença de ilmenita ($FeTiO_2$). A distribuição do Fe relaciona-se com os mapas de Cu, Zn, Mn e S, e à sua afinidade a estes metais, com associações metalogenéticas comuns em depósitos minerais. A associação entre Fe e S indica a presença de pirita (FeS_2).



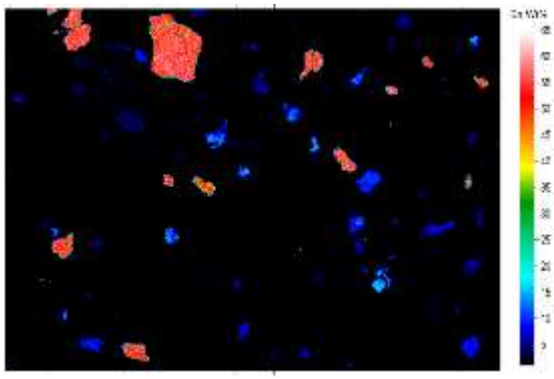
Pb



S

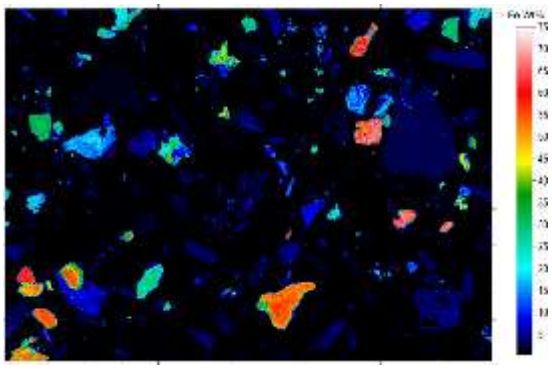


Mn

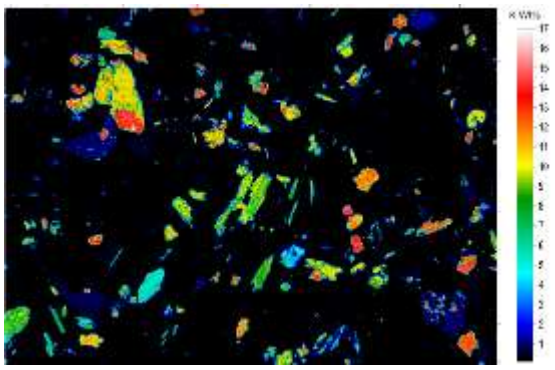


Ba

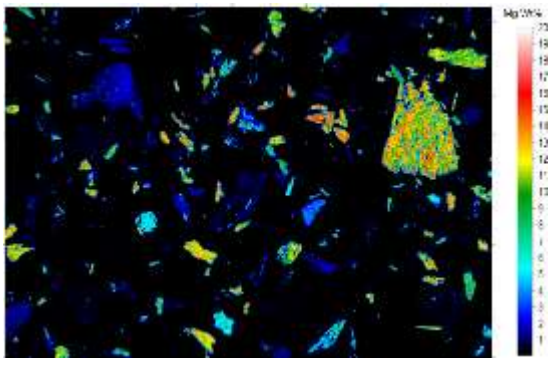
Ti



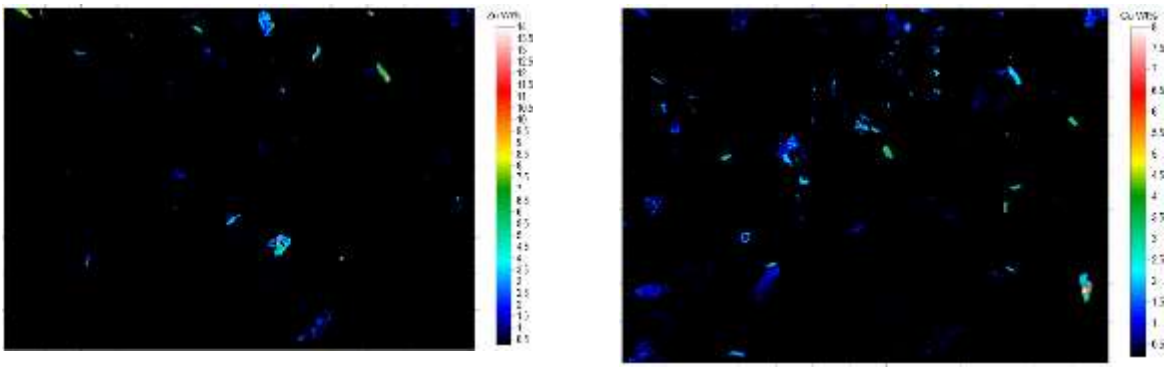
Fe



K



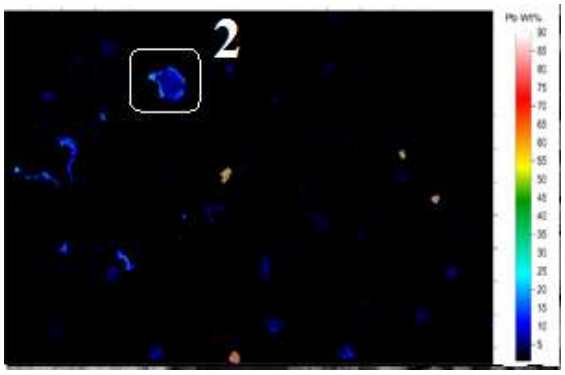
Mg



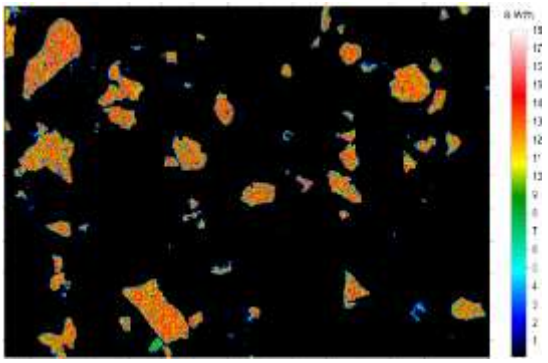
Zn ***Cu***

Figura 21. Imagens da distribuição química nas partículas de areia polidas da amostra 15, obtidos por espectrometria de comprimento de onda dispersivo no JEOL 8530F Hyperprobe.

A forte associação entre Pb e Mn é evidente pela similaridade dos mapas desses dois elementos na amostra 15 (Figura 21). As partículas com brilho mais intenso no mapa de Mn também apresentaram maiores teores de Pb, sugerindo que a associação entre os dois metais ocorre na forma de precipitados. Na amostra 23 (Figura 22) houve recobrimento de uma partícula de barita ($BaSO_4$) por precipitado Pb-Mn-Fe (partícula 1- mapa de Mn) com contorno em sua porção inferior composto por Pb, Mn e Fe (mapas desses elementos). Na partícula 2 (mapa de Pb) é clara a associação entre Pb, Cu e Fe, indicando a presença de metais associados aos óxidos de ferro. Outras partículas na amostra 23 apresentam altos teores de Pb e Fe, sem a presença de S, o que confirma a possibilidade de substituição desses metais na estrutura dos minerais, como nos óxidos de Fe e Pb.

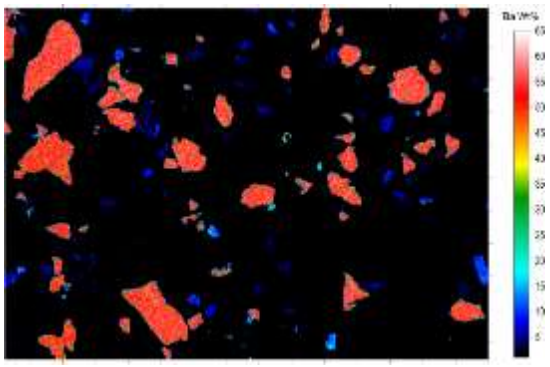


Pb



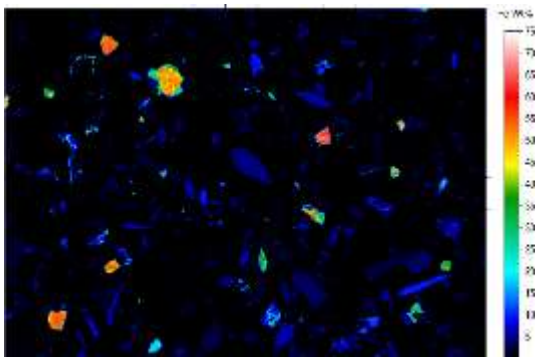
S

Mn

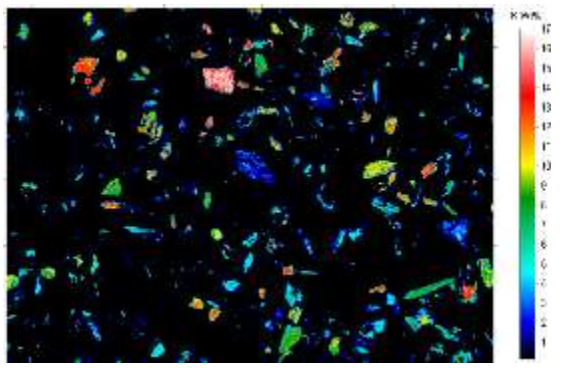


Ba

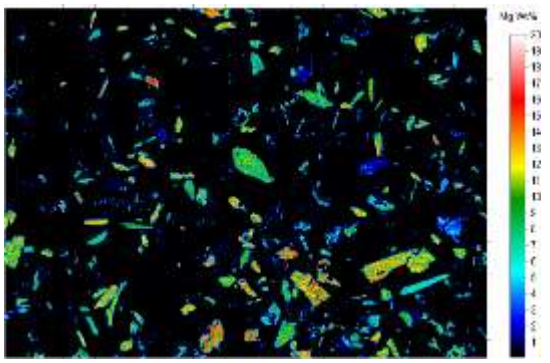
Ti



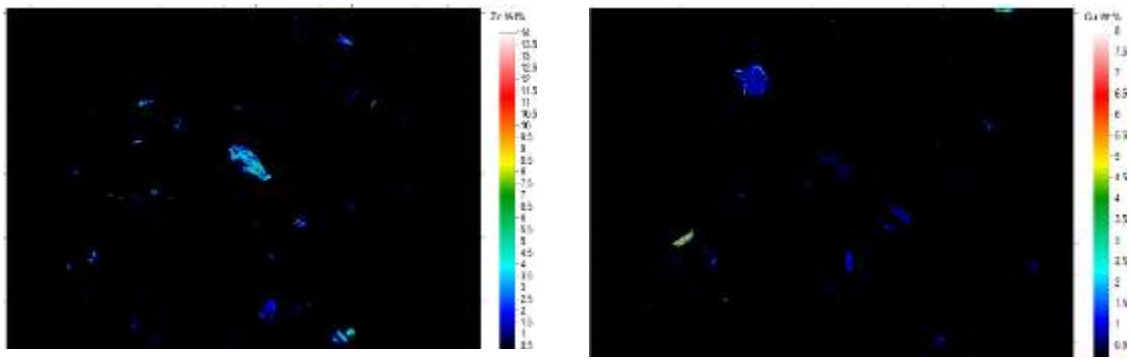
Fe



K



Mg



Zn *Cu*

Figura 22. Imagens da distribuição química nas partículas de areia polidas da amostra 23, obtidos por espectrometria de comprimento de onda dispersivo no JEOL 8530F Hyperprobe.

As imagens confirmam o predomínio das relações entre S e Ba. A associação entre Pb e Mn indica a precipitação desses dois elementos em volta das partículas com altos teores de S e Ba. Minerais de MnO_2 podem abrigar Pb em suas estruturas, contudo os níveis não são suficientemente altos para que estas associações sejam detectadas pelo MEV/EDS e DRX.

4. Conclusões

1. Por serem solos com pouco grau de desenvolvimento, a textura e mineralogia das frações areia e silte foram fortemente influenciados pelo material de origem, nas três áreas estudadas.
2. Os resultados comprovam a existência de fontes primárias de Pb e Ba, além da associação de Zn e Cu com os minerais das frações areia e silte. Dentre as fontes de Pb e Ba, destacam-se plumbogumita e barita, respectivamente.
3. A microscopia eletrônica de varredura por dispersão de ondas identificou a associação entre Ba e S (barita), além da associação entre Pb e Mn. Desta forma, este equipamento mostra-se mais adequado para realizar as análises onde estes elementos estão presentes concomitantemente.
4. Considerando apenas as frações mais grosseiras do solo é possível afirmar que os metais não são apenas oriundos de contaminação, mas em grande parte de origem pedogenética e, portanto, de baixa biodisponibilidade.

5. Bibliografia citada

ALOWAY, B.J. *Sources of heavy metals and metalloids in soils*. In: B.J. Alloway (ed), Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. 3º. ed., Environmental Pollution v. 22. Springer Science+business Media Dordrecht, 2013, 613 p.

ANDRADE, M.G.; MELO, V.F.; GABARDO, J.; SOUZA, L.C.P.; REISSMANN, C.B. *Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo. I – Fitoextração*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 33: 1879-1888, 2009.

ARMSTRONG, J. T., *Quantitative analysis of silicates and oxide minerals: Comparison of Monte-Carlo, ZAF and Phi-Rho-Z procedures*. Microbeam Analysis-1988, p 239-246.

BARBOUR, A.P.; OLIVEIRA, F.M.A. *Pb, Zn, Cu e Ba do Distrito de Perau: modelo sedimentar para os sulfetos no Vale do Ribeira*. Boletim Instituto de Geociências-Universidade de São Paulo, **10:**97-120, 1979.

BARTHELMY, D. Mineralogy database. 1997-2014. Disponível em www.webmineral.com , acesso em 15 de janeiro de 2016.

BUSCHLE, B.N.; PALMEIRO, J.K.; SADE, Y.B.; MELO, V.F.; ANDRADE, M.G.; BATISTA, A.H. *Cinética de liberação de chumbo de solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 34:1865-1874, 2010.

CAMPBELL, A.S.; ADAMS, J.A.; HOWARTH, D.T. *Some problems encountered in the identification of plumbogumite minerals in soils*. Clay Minerals, 9: 415-423, 1972.

CETESB. *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e água subterrânea no Estado de São Paulo*. 73p, 2001. Disponivel em: http://sites.usp.br/sef/wp-content/uploads/sites/52/2015/46-CETESB2001_Valores_Orientadores_solo_agua.pdf. Acesso em 22 de março de 2015.

CHADWICK, O.A.; DERRY, L.A.; VITOUSEK, P.M.; HUEBERT, B.J.; HEDIN, L.O. *Changing sources of nutrients during four million years of ecosystem development.* Nature, 397: 491-497, 1999.

CHANEY, R.L.; MIELKE, H.W.; STERRETT, S.B. *Speciation, mobility, and bioavailability of Soil Lead.* [Proc. Intern. Conf. Lead in Soils: Issues and Guidelines. B.E. Davies & B.G. Wixson (eds.)]. Environmental Geochemistry. Health 11(Supplement):105-129, 1989.

CPRM. *Relatório técnico: Projeto Geoquímica do Vale do Ribeira – relatório final*. São Paulo, 326p.

DAITX E.C. 1996. *Origem e evolução dos depósitos sulfetados tipo-Perau (Pb-Zn-Ag), com base nas jazidas Canoas e Perau (Vale do Ribeira, PR)*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro, 453 p.

DARDENNE, M.A.; SCHOBBENHAUS, C. *Metalogênese do Brasil*. Brasília: Ed. UNB. Capítulo - 3, p. 232-238, 2001.

FALEIROS, F. M.; CAMPANHA, G.A.C.; BELLO, R.M.S.; FUZIKAWA, K. *Fault- valve action and vein development during strike- slip faulting: na example from the Ribeira Shear Zone, Southeastern Brazil*. Tectonophysics 438: 1-32, 2007.

GÁLAN, E.; FERNANDÉZ-CALIANI, J.C.; GONZÁLEZ, I.; APARICIO, P.; ROMERO, A.R. *Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils: application to soils of South-West, Spain*. Journal of Geochemical Exploration, 98: 89-106, 2008.

GEE, G.W.; BAUDER, J.W. *Particle-size analysis*. In: KLUTE, A. (ed.), Methods of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods. Madison, American Society of Agronomy, 1986, p. 383 - 412.

GOLDSTEIN, J.I.; NEWBURY, D.E.; ECHLIN, P.; JOY, P.C.; ROMIG, A.D.J.; LIFSHIN, E. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. 3º. edição. Springer, New York, 2004, 690p.

HAYES, S.M.; WHITE, S.A.; THOMPSON, T.L.; MAIER, R.M.; CHOROVER, J. Changes in lead and zinc lability during weathering-induced acidification of desert mine tailings: Coupling chemical and micro-scale analyses. Applied Geochemistry, 42: 2234-2245, 2009.

KUMMER, L.; MELO, V.F.; BARROS, Y.J. *Lead and zinc in the structure of organic mineral soil components*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 37: 438-449, 2013.

MACEDO, A.B. *Prospecção litogeoquímica na mina do Perau, Paraná*. 1986. 162p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MACHADO, N.; VALLADARES, C.; HEILBRON, M; VALERIANO, C. *U-Pb geochronology of the central Ribeira Belt (Brazil) and implications for the evolution of the Brazilian Orogeny*. Precrambrian Research, 79: 347-361, 1996.

MADEJÓN, P. *Barium*. In: B.J. Alloway (ed), *Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*. 3º. ed., Environmental Pollution v. 22. Springer Science+business Media Dordrecht, 2013, 613 p.

MARTINS, J.; FIGUEIREDO, B.R. *Testes de mobilidade de chumbo e arsênio em solo contaminado em Apiaí (SP)*. Geochimica Brasiliensis, 28: 189-200, 2014.

MELO, V.F.; NOVAIS, R.F.; FONTES, M.P.F; SCHAEFER, C.E.G.R. *Potássio e magnésio em minerais das frações areia e silte de diferentes solos*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 24:269-284, 2000.

MELO, V.F.; CASTILHOS, R.M.V.; PINTO, L.F.S. *Reserva mineral do solo*. In: Melo, V.F e Alleoni, L.R.F. (eds), Química e Mineralogia do Solo, Parte I, SBCS, Viçosa, 2009, 695 p.

MELLO, I.S.C.; BETTENCOURT, J.S. *Geologia e gênese das mineralizações associadas ao maciço Itaoca, Vale do Ribeira, SP e PR*. Revista Brasileira de Geociências, 28: 269-284, 1998.

MINEROPAR - *Minerais do Paraná. Atlas Geológico do Estado do Paraná*. Curitiba, Secretaria de Estado da Indústria, Comércio e Turismo, 2001. CD. 125p.

NRIAGU, J.O. *Lead orthophosphates-IV Formation and stability in the environment*. Geochimica e cosmochimica acta, 38:887-898, 1974.

SARMA, V.A.K; KRISHNA MURTI, G.S.R. *Plumbogummite minerals in indian soils*. Geoderma, 3:320-327, 1970.

STATSOFT, I. STATISTICA (data analysis software system), 2011.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Method 3052 – *Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices*. 1997. http://www.epa.gov/solidwaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3052.pdf – acesso em 3 de março de 2015.

ZANARDO, A.; JÚNIOR, J.M. *Conceitos básicos em mineralogia*. In: Melo, V.F e Alleoni, L.R.F. (eds), Química e Mineralogia do Solo, Parte I, SBCS, Viçosa, 2009, 695 p.

YOUNG, S.D. *Chemistry of heavy metals and metalloids in soils*. In: B.J. Alloway (ed), Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. 3º. ed., Environmental Pollution v. 22. Springer Science+business Media Dordrecht, 2013, 613 p.

CAPÍTULO 2

METAIS PESADOS NA FRAÇÃO ARGILA DE SOLOS DO GRUPO AÇUNGUI NO PARANÁ: *Análise sequencial*

1. Introdução

Por via de regra, é correto afirmar que a distribuição, mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade dos metais nos solos não dependem somente de sua concentração total, mas das formas em que se encontram. Estes elementos podem substituir isomorficamente outros íons na estrutura de minerais primários e secundários ou estarem oclusos em sua estrutura; adsorvidos de forma não específica ou específica na superfície dos colóides; livres na solução e/ou complexados na matéria orgânica (Pendias, 2001; Guo *et al.*, 2006; Alloway, 2013).

A fração total dos metais pesados consiste no somatório de todas estas formas, normalmente avaliadas por técnicas de extrações sequenciais, definindo suas espécies químicas. Para maioria dos íons, sua concentração em solução é regulada pelas reações de adsorção e dessorção, que dependem direta e indiretamente das características dos minerais e coloides orgânicos do solo. Contudo, formas estruturais (presentes naturalmente na rede cristalina de minerais primários e secundários) e formas fortemente adsorvidas (ligação covalente bidentada ou binucleada - adsorção específica) não são biodisponíveis e sua passagem para a solução do solo envolve reações de intemperismo químico ou variações de potencial redox dos solos (Obasi *et al*., 2012; Matínez *et al*., 2013).

Existem diversos métodos de especiação de metais pesados por meio de extrações sequenciais propostos na literatura, contudo ainda não existe consenso sobre os procedimentos de fracionamento. Dentre as metodologias existentes, as mais utilizadas são as descritas por Tessier *et al*. (1979), Shuman (1979), Sposito *et al*. (1982) e Miller *et al.* (1986). Nestas metodologias a extração dos constituintes do solo é apenas parcial, devido à natureza dos tratamentos utilizados. Por exemplo, para determinação da fração de metais pesados reativos ligados aos óxidos de Fe, normalmente, são utilizadas soluções diluídas de oxalato de amônio. Esse extrator é eficiente apenas na solubilização de óxidos de Fe de baixa cristalinidade (p. ex. ferrihidrita) (Norrish e Taylor, 1961). A extração completa dos óxidos de Fe cristalinos (hematita e goethita) é obtida apenas com a utilização de agentes redutores fortes, como o ditionito de sódio (extração com ditionito-citrato-bicarbonato) (Mehra e

Jackson, 1960). Vale ressaltar que estes estudos são realizados na terra fina seca ao ar, não considerando as diferentes fases da fração argila.

Porção com maior reatividade do solo, as argilas são responsáveis pelo equilíbrio químico entre fase sólida e solução. De acordo com os processos de formação do solo, diferentes tipos de argilas são formadas, determinando as características físicas e químicas do solo, retendo e liberando os nutrientes às plantas, e da mesma forma, influenciando diretamente a disponibilidade de metais tóxicos. As técnicas de extração sequencial não consideram esta fração isolada, dificultando a compreensão da origem dos elementos químicos, bem como, deixando uma lacuna para o entendimento da origem e formação dos minerais primários e secundários desta fração.

Assim, a forma mais apropriada para as extrações sequenciais usualmente empregadas para especiação de metais pesados (Tessier *et al*., 1979; Shuman, 1979; Sposito *et al*., 1982; Miller *et al*., 1986; Mann e Ritche, 1993) seria a liberação de formas mais reativas (não totais) dos metais pesados em vários constituintes do solo. Para estabelecer relações com o material de origem e inferir sobre o nível de substituição isomórfica de metais pesados na estrutura de minerais primários e secundários (estudos geoquímicos) deve-se preferir as extrações totais de cada fase mineral da fração argila (Kummer *et al*., 2013), como as utilizadas no presente estudo.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar a ocorrência de Pb, Ba, Zn, Cu e As na fração argila de solos de região rica em minério de Pb (galena) no Paraná por meio de extrações sequenciais. Utilizou-se a difratometria de raios X para acompanhar as possíveis variações mineralógicas após cada extração realizada.

2. Material e Métodos

2.1 Caracterização geral da área

Todos os detalhes da área de estudo e dos pontos de coleta das amostras de solo podem ser encontrados no Capítulo I, Item 2. Material e Métodos, Sub Item 2.1. Caracterização geral da área.

2.2 Preparo de amostras de solo

As amostras de solos foram secas ao ar e passadas em peneira de malha 2 mm (TFSA). A análise granulométrica na TFSA foi feita pelo método da pipeta (Capítulo 1).

2.3 Separação das frações do solo

Para estudar os minerais presentes nas frações argila, os compostos orgânicos foram oxidados pelo tratamento de 20 g de TFSA com H_2O_2 (30 % v/v) em banho-maria a 70 ºC. As amostras foram então dispersas com solução de NaOH 0,2 mol L^{-1} em agitação mecânica por 4 horas. A fração areia foi retida em peneira 0,053 mm e as frações silte e argila separadas por sedimentação segundo a Lei de Stokes (Gee e Bauder, 1986).

2.4. Extração de óxidos de ferro e alumínio de baixa cristalinidade

Foram pesados 0,4 g (balança analítica) de argila natural em tubos de centrífuga de 15 mL. Em seguida, foram adicionados 10 mL de solução de oxalato de amônio 0,2 mol L^{-1} pH 2,0 e a suspensão foi agitada por 2 horas na ausência de luz (McKeague, 1978).

O extrado foi obtido após filtrar a solução obtida em papel de filtragem lenta. A determinação das concentrações de Al, Si, Ti, Fe, Mn, Ca, K, Mg, P, Mn, Pb, As, Ba, Zn e Cu foram feitas em espectrofotômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP- OES).

2.5 Extrações sequenciais na fração argila

Para quantificar e caracterizar os minerais da fração argila em suas diferentes fases e para associar essas fases minerais a liberação de metais pesados, amostras de argila natural foram submetidas aos seguintes tratamentos sequenciais para extração total de cada fase mineral (Melo *et al*., 2002; Kummer *et al*., 2013): (i) NaOH 5 mols L^{-1} fervente (extração de gibbsita e caulinita) (Norrish e Taylor, 1961); (ii) ditionito-citrato-bicarbonato (DCB - extração de óxidos de ferro amorfos e cristalinos) (Mehra e Jackson, 1960, com adaptações); (iii) $NaHSO_4$ na forma de cristais (extração de mica e minerais 2:1 secundários) (Jackson *et al*.,1986; Melo *et al*., 2002); iv) dissolução total do resíduo do bissulfito com HF e HNO_3 concentrados (EPA 3052 - USEPA, 1997). Os teores de Al, Si, Ti, Fe, Mn, S, Ca, K, Mg, P, Mn, Pb, As, Ba, Zn e Cu nos extratos dos tratamentos sequenciais foram determinadas por ICP- OES. É importante assinalar que para separar os óxidos de Fe em duas fases em relação a estabilidade dos minerais, foram realizadas duas etapas de DCB denominadas de $DCB_{1,2}$ e $DBC_{3,4}$ quando então as amostras apresentaram coloração totalmente acinzentada.

Outros procedimentos comuns a todas as etapas sequenciais: i) todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (18,2 MΩ.cm a 25 ºC - Millipore Direct-Q System); ii) ácidos

de elevada pureza (Merck PA®); iii) todos os extratos foram filtrados com papel de filtro lento (Macherey Nagel®).

O peso das amostras foi tomado antes e depois de cada extração para controle de redução de massa pelo respectivo tratamento sequencial. Para eliminar o excesso de sais o resíduo das extrações foi lavado com solução de $(NH_4)_2CO_3$ 0,5 mol L^{-1} e água deionizada. Os pesos iniciais e finais de cada extração foram tomados após secagem das amostras em estufa a 50º por 24 horas.

A primeira etapa sequencial foi realizada em tubos de teflon, misturando-se 1,0 g de argila natural e 100 mL de solução de NaOH 5 mols L^{-1} (Norrish e Taylor, 1961). Os tubos permaneceram em aquecimento a temperatura de 250ºC durante 1,5 horas. O conteúdo foi então transferido para tubos de centrífuga e após centrifugação a 3000 rpm por cinco minutos, o sobrenadante foi recolhido para análise elementar. Após o tratamento com NaOH 5 mols L^{-1} a quente os resíduos foram lavados duas vezes com HCl 0,5 mol L^{-1} para remoção da sodalita formada durante o processo. Ao final as soluções de HCl foram recolhidas e combinadas em um mesmo frasco para determinação da concentração dos metais que eventualmente foram precipitados com a sodalita. Com o somatório das concentrações dos extratos do NaOH 5 mols L^{-1} e HCl 0,5 mol L^{-1} obteve-se os teores de elementos liberados da solubilização da gibbsita e caulinita. Para a obtenção de quantidade suficiente de resíduo para as etapas seguintes, esse procedimento foi realizado quatro vezes, contudo, a coleta de extrato para análise elementar foi realizada em apenas uma dessas extrações.

Na segunda etapa foram separados 2,5 g de resíduo da extração com NaOH 5 mols L^{-1} em tubos de centrífuga com capacidade para 100 mL e adicionados 40 mL de citrato desódio 0,3 mol L^{-1}, 5 mL de bicarbonato de sódio 1 mol L^{-1} e quantidade variável de ditionito de sódio em pó ($DCB_{1,2}$ e $DCB_{3,4}$) (Mehra e Jackson, 1960, com adaptações). A mistura foi mantida em banho-maria a 70ºC por 30 minutos. Este processo foi repetido por quatro vezes, e os extratos separados em dois diferentes frascos como segue: (i) $DCB_{1,2}$ (extração de óxidos de Fe amorfos e formas mais reativas de goethita e hematita) - primeira e segunda extrações, onde foi utilizada apenas 0,5 g de ditionito de sódio em pó no início de cada tratamento; (ii) $DCB_{3,4}$ (extração de hematita e goethita de maior cristalinidade) - terceira e quarta extrações, com a adição de 2 g de ditionito de sódio em cada tratamento, divididos no início e meio do procedimento.

A penúltima etapa da extração sequencial foi feita com $NaHSO_4$. Foram pesados 0,2 g de resíduo do $DCB_{3,4}$ em béquer de teflon, onde adicionaram-se 15 g de $NaHSO_4$ na forma de

cristais (Jackson *et al*., 1986; Melo *et al*., 2002). Após homogeneização da amostra e o sal com o auxílio de um bastão de vidro o béquer tampado foi levado ao banho de areia. Durante a fervura inicial (25 minutos iniciais) manteve-se a temperatura mais baixa (em torno de 200 °C). Após 40 minutos de reação a fervura tornou-se mais branda e, devido a aumentos progressivos, a temperatura alcançou 250 °C. Deixaram-se os béqueres no banho de areia por mais duas horas a uma temperatura de 270 °C. Após o tempo da reação (2 horas e 40 minutos), a mistura transformou-se em um resíduo seco, que foi dissolvido por meio de três lavagens sucessivas com HCl 3 mols L^{-1} em banho de areia a 80 ºC. Após centrifugação os extratos foram combinados em balão volumétrico de 100 mL. O volume do balão foi aferido e o extrato usado para a leitura elementar.

A digestão total do resíduo do bissulfito foi conduzida em sistema fechado, com o uso de forno de micro-ondas da marca Milestone, modelo Ethos 1, segundo o método EPA3052 (Usepa, 1997). Foram misturados em tubos teflonados 0,2500 g de amostra de argila (previamente seca em estufa a 40ºC por 48 horas) com 3 mL de HF e 9 mL de HNO_3 concentrados. O material foi mantido em aquecimento por 8,4 minutos a uma potência de 1000 w para atingir a temperatura de rampa de 175 ºC. Esta temperatura foi mantida durante um período adicional de 4,5 minutos.

2.6. Identificação mineralógica por difração de raios X (DRX)

Para acompanhar as variações mineralógicas com os tratamentos sequenciais, resíduos das extrações com NaOH 5 mols L^{-1}, $DCB_{1,2}$, $DCB_{3,4}$ e $NaHSO_4$ e argila natural além da argila natural (sem tratamento) foram analisados em equipamento de DRX para identificação dos minerais.

Para preparar as amostras, após cada fase da extração sequencial os resíduos sde argila foram secos à 40º.C, moídos em gral de ágata e montados sem orientação em placas perfuradas. Os difratogramas foram obtidos utilizando difratômetro com goniômetro vertical Philips modelo PW 3020 com monocromador de grafite e feixes de CuKα a 50 KV e 20 mA, na velocidade de 1º 2Θ min^{-1}. A amplitude de varredura utilizada foi de 2 a 50º 2Θ.

2.7 Extração de óxidos de Fe em argila natural (resíduo DCB total)

Foram realizadas quatro extrações com DCB, usando 2 g de ditionito de sódio em cada extração, para remoção completa dos óxidos de Fe (Mehra e Jackson, 1960) e concentração de possíveis minerais 2:1 secundários.

Foram realizados tratamentos auxiliares nas amostras de argila desferrificada (DCB total) para identificar os minerais 2:1 secundários por DRX: (a) saturação com KCl 1 mol L^{-1} e secagem ao ar: diferenciar minerais 2:1 expansíveis (vermiculita e esmectita) dos não expansíveis (minerais micáceos, vermiculita e esmectita com hidróxi-entrecamadas e clorita); (b) saturação com $MgCl_2$ 1 mol L^{-1} e solvatação com etilenoglicol para diferenciar vermiculita de esmectita; (c) saturação com KCl 1 mol L^{-1} e aquecimento a 550ºC para diferenciar vermiculita e esmectita com hidroxi-entrecamadas de clorita.

2.8. Análises dos dados

Foram realizadas análises de correlação simples (coeficiente de Pearson) entre os elementos extraídos na análise sequencial.

Com o objetivo de avaliar relação entre os atributos químicos e mineralógicos de diferentes classes de solo e material parental, os dados originados a partir das análises realizadas foram submetidos à análise por componentes principais (PCA). Foi utilizado o programa Statistica 8.1 (Statistica, 2011). Devido aos baixos teores de metais da área 3, os resultados das amostras 24, 25, 26 e 27 não foram analisados estatisticamente.

Para os perfis da área 1 foi calculado o Índice de Geoacumulação (IGeo) de metais pesados entre o horizonte subsuperficial e o horizonte A, de acordo com a seguinte fórmula (Müller, 1969):

$$IGeo = log2[Cm/(1{,}5xCn)]$$

Em que Cm é a concentração de determinado elemento no local de interesse (horizonte A) e Cn é a concentração natural ou "background" geoquímico (horizonte subsuperficial).

3. Resultados e discussão

3.1. Teores totais de elementos (somatório dos teores das extrações sequenciais) na fração argila

A fração argila dos solos da área 2 apresentaram maiores teores totais (somatório dos teores das extrações sequenciais) de Pb, Zn, As, Ba, Cu (alta correlação entre eles - vetores próximos na análise por componentes principais (PCA). Já a fração argila dos solos da área 1 apresentaram maiores teores totais de Fe e Mn (alta correlação entre eles - vetores próximos na PCA) (Tabela 1 e Figura 1a). Na análise por componentes principais (PCA), a PC1 e a PC2 explicaram 48,3 e 20,6 %, respectivamente, a variância dos dados. A amostra 10 se distanciou

das demais amostras da área 1 por seu maior teor total de Mg, positivamente relacionado com teor de P (Figura 1a). Na figura 1b a PC1 + PC2 explicaram 72,1 % da variância dos dados. Nessa figura é possível detectar a tendência de separação dos horizontes A dos horizontes B da área 1, onde o primeiro grupo apresentou maiores teores de metais pesados, principalmente Pb, Cu e Zn (forte associação entre eles - vetores próximos na PCA).

Tabela 1. Teores totais de metais pesados (somatório dos teores das extrações sequenciais) na fração argila dos solos das áreas 1 e 2 (3052, USEPA, 1997).

Amostra	**Horizonte**	**Profundidade**	**Pb**	**As**	**Ba**	**Zn**	**Cu**
		cm			mg kg^{-1}		
1	A	0 – 15	3377	61	405	633	203
2	AB	15 – 25	412	41	327	288	87
3	A1	0 – 15	4165	54	396	813	306
4	A2	15 – 25	2540	80	346	677	212
5	A	0 – 15	1226	32	296	541	157
6	AB	15 – 30	525	56	301	460	102
7	A	0 – 15	686	33	364	451	108
8	AB	15 – 30	515	52	386	436	90
9	A	0 – 10	1554	10	271	707	250
10	AC	10 25	447	48	182	208	113
11	A	0 – 10	699	48	260	355	104
12	AB	10 – 30	906	47	385	333	109
13	CR	0-15	7539	40	1456	1909	1423
14	CR	0-10	1869	69	561	316	626
15	-	0-15	27744	79	739	1262	2008
16	-	0-15	16654	77	1142	607	1759
17	-	0-15	20766	93	1202	1646	2427
18	-	0-15	29400	91	1893	6227	1735
19	-	0-15	19599	83	1190	6176	1697
20	-	0-15	21269	64	1025	3550	1857
21	-	0-15	11050	75	2203	2834	1849
22	-	0-15	13345	108	913	4077	2446
23	-	0-15	16706	116	1708	3819	2244

a)

b)

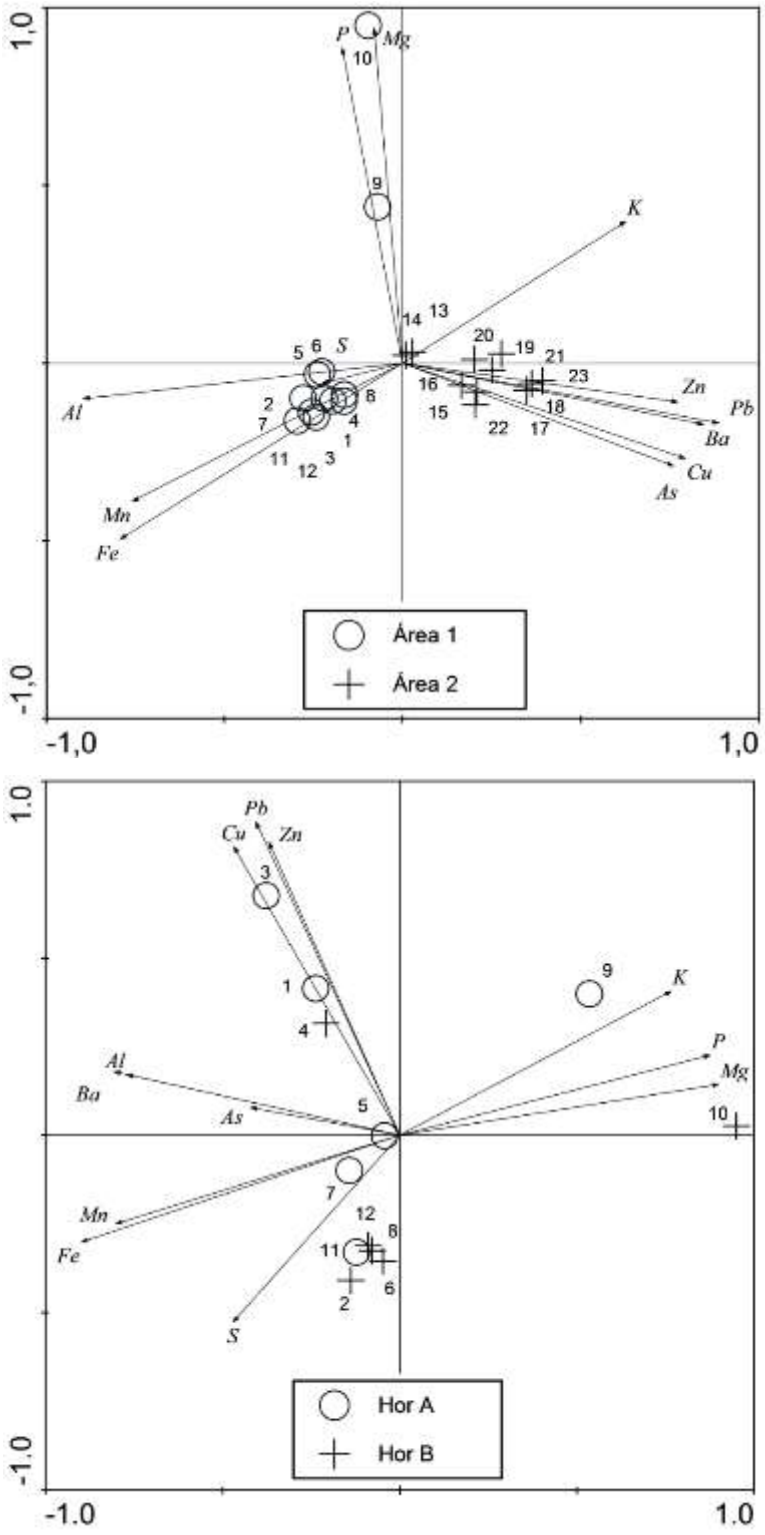


Figura 1. Diagrama de ordenação e correlações dos teores totais (somatório dos teores das extrações sequenciais) de elementos da fração argila das áreas 1 e 2 (a) e dos horizontes A e B da área 1 (b) feita por meio da análise de componentes principais. Figura a - Eixo 1: 48,3 % da variância total; eixo 2: 20,6 % da variância total. Figura b - Eixo 1: 48,2 % da variância total; eixo 2: 23,9 % da variância total.

A redução dos teores de Pb em profundidade nos solos da área 1 chega a ser da ordem de 8 vezes (amostras 1 e 2 do perfil 1 - Tabela 1). Este comportamento indica que, mesmo distante da antiga fábrica de beneficiamento, houve aporte de metais pesados por fontes externas (emissão de metais pelas chaminés da antiga fábrica) em relação ao material de origem dos solos na área 1. As atividades de mineração e de processamento de minérios sulfetados de Pb produzem, além de rejeitos e escória de forno, emissões gasosas contendo SO_2, CO_2 e poeiras contendo partículas com 20 a 65% de Pb (Burgess, 1995).

Outra forma de verificar o enriquecimento de metais pesados na argila do horizonte superficial da área 1 em relação ao horizonte subsuperficial é por meio do cálculo do Índice de Geoacumulação (IGeo) (Tabela 2). O IGeo representa o nível de adição particulada (antrópica) do metal pesado (horizonte A) em relação à fonte litológica, uma vez que os metais pesados são poucos móveis no perfil do solo. Admite-se, então, que os teores de metais pesados nos horizontes subsuperficiais da área 2 não advém exclusivamente do material de origem.

Tabela 2. Classificação do Índice de Geoacumulação (IGeo) de acordo com a acumulação de metais pesados (teores totais - somatório dos teores das extrações sequenciais) nos horizontes superficiais da área 1

Classe IGeo	**Faixa de valor**	**Intensidade de poluição**	**Perfil da área 1 (ver Tabela 1)**				
			Pb	As	Ba	Zn	Cu
0	< 0	Não poluído	4, 6	1, 2, 3, 4, 5, 6	1, 2, 3, 4, 5, 6	2, 3, 4, 6	2, 4, 6
1	0 < IGeo < 1	Não poluído a moderadamente poluído	2, 3			1	1, 3, 5
2	1 < IGeo < 2	Moderadamente poluído	5			5	
3	2 < IGeo < 3	Moderadamente a fortemente poluído	1				
4	3 < IGeo < 4	Fortemente poluído					
5	4 < IGeo < 5	Fortemente a exageradamente poluído					
6	5 < IGeo	Exageradamente poluído					

O maior IGeo foi verificado para o Pb no perfil 1, com classificação de contaminação moderada a forte. Possivelmente, esse perfil se localizava preferencialmente no caminhamento das fumaças emitidas pelas chaminés da fábrica. O perfil 5 recebeu, além do Pb, formas particuladas de Zn. Mesmo com incremento de teores de metais pesados do horizonte subsuperficial para o horizonte A (Tabelas 1 e 2), a classificação da maioria dos

perfis segundo o IGeo foi de solos não poluídos, ou seja, os metais teriam sido liberados do próprio intemperismo do material de origem. Borges Júnior *et al*. (2008) estudaram 11 perfis de solos ricos em Zn adjacentes a áreas mineradas em Vazante (MG) e apenas um deles (perfil 8) foi considerado contaminado por atividades antrópicas com base no IGeo.

3.2. Associação de Pb, As, Ba Zn e Cu com minerais amorfos da fração argila dos solos (extração com oxalato ácido de amônio - OAA)

Em geral, os teores de Pb, As, Ba, Zn e Cu associados aos óxidos de Fe e Al amorfos da fração argila foram altos em todos os pontos amostrados, principalmente, nas áreas 1 e 2 (Tabela 3). O teor máximo de Pb e de As foram observados na amostra 22 da área 2: 792 e 440 mg kg^{-1}, respectivamente. Esses teores estão acima dos limites estabelecidos pelo Conama (2009) para o Pb, considerando uso residencial (300 mg kg^{-1}), e para o As, considerando uso industrial (150 mg kg^{-1}). Para estabelecer esses valores de referência de metais pesados o órgão ambiental preconiza o uso de extração ácida mais drástica (EPA 3051A - HNO_3 + HCl concentrados em forno de microondas), que extrai não apenas minerais amorfos, mas parte expressiva dos minerais cristalinos da fração argila.

Os teores de elementos no extrato do OAA foram tomados para agrupamento das amostras usando análise de componentes principais (PCA) (Figura 2a). A PC1 + PC2 explicam 62,5 % da variância dos dados. A área 2, com maiores teores de metais pesados extraídos pelo OAA, foi agrupada no quadrante positivo da PC1. Já as amostras da área 1 se agruparam no quadrante negativo da PC1. Um grupo de amostras da área 1 se posicionaram no topo do quadrante positivo da PC2 em função de seus maiores teores de As, principalmente a amostra 3. A separação das amostras por área no OAA seguiu o mesmo comportamento da PCA para os teores totais (somatório das extrações sequenciais) de metais pesados (Figura 1a). Contudo, dentro dos grupos (áreas 1 e 2) algumas diferenças em relação aos teores totais podem ser destacadas (Figuras 1a e 2a): OAA - dispersão da amostra 15 em função de seu maior teor de Cu. Na extração com OAA a amostra que apresentou os maiores teores de Pb foi a amostra 22 e no somatório das sequenciais (teor total) foi a amostra 18. A divisão das amostras coletadas no horizonte A e no horizonte B na área 1 (Figura 2b) ficou mais evidente que a mesma divisão de horizontes com base nos teores totais de elementos (Figura 1b).

Tabela 3. Teores de óxidos e de Pb, As, Ba, Zn e Cu extraídos da fração argila natural por oxalato de amônio ácido.

Amostra	Horizonte	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	MnO_2	TiO_2	Total[(1)]	Pb	As	Ba	Zn	Cu
				g kg^{-1}						mg kg^{-1}		
1	A	3,2	0,90	5,4	2,5	0,1	12,1	271,1	27,7	65,8	154,3	164,7
2	AB	1,8	0,62	6,0	1,9	0,0	10,3	34,9	6,0	27,4	25,3	41,8
3	A1	3,4	1,03	6,2	1,8	0,1	12,5	372,2	33,1	56,1	153,3	207,4
4	A2	3,5	1,05	8,9	1,8	0,1	15,4	237,7	29,2	54,0	114,9	135,1
5	A	2,8	1,16	8,0	3,2	0,1	15,3	126,1	16,7	50,2	92,9	100,9
6	AB	1,8	0,85	8,6	1,7	0,1	13,1	25,9	3,8	21,3	19,8	36,1
7	A	4,0	1,08	5,2	2,5	0,2	13,0	261,2	7,8	148,0	87,7	70,8
8	AB	3,1	0,89	7,3	1,7	0,1	13,1	19,7	4,0	31,9	12,1	14,9
9	A	1,7	1,90	8,1	0,6	0,1	12,4	22,6	18,8	9,9	51,8	56,6
10	AC	0,6	0,85	3,2	0,1	0,0	4,8	3,2	3,9	3,8	10,6	17,7
11	A	3,2	0,86	4,6	3,2	0,1	12,0	117,4	5,5	52,9	30,7	35,8
12	AB	2,4	0,73	4,5	2,1	0,1	9,8	53,6	1,8	39,5	7,1	14,2
13	A/R	13,5	1,12	3,3	2,4	0,3	20,6	647,1	0,8	188,1	296,4	116,2
14	A/R	9,8	1,04	4,3	2,4	0,3	17,8	332,1	4,0	83,3	12,3	84,4
15	-	7,2	0,96	2,3	1,5	0,4	12,4	407,2	17,3	86,8	46,1	302,8
16	-	5,0	0,83	2,6	0,8	0,2	9,4	370,5	15,3	114,7	20,6	219,0
17	-	5,7	0,78	2,3	0,9	0,2	9,9	638,0	13,7	120,4	63,3	169,4
18	-	5,5	0,85	2,4	2,0	0,3	11,1	587,2	15,2	332,0	341,0	129,8
19	-	3,7	1,73	1,8	1,2	0,2	8,6	811,6	11,5	205,2	211,4	91,7
20	-	5,5	0,84	2,7	1,9	0,3	11,2	654,3	9,0	349,5	288,5	113,3
21	-	4,4	0,76	2,0	1,0	0,2	8,4	668,7	17,1	340,5	131,7	108,2
22	-	6,9	1,10	3,4	4,1	0,4	15,9	792,0	11,5	439,8	238,7	256,5
23	-	5,3	1,39	2,2	2,2	0,4	11,5	644,8	10,8	324,4	152,6	168,6
24	A	6,9	0,68	5,3	1,9	0,3	15,1	81,0	1,1	135,6	12,1	1,8
25	BA	4,7	0,54	7,9	1,0	0,2	14,3	16,3	1,3	106,2	4,8	0,9
26	BC	3,7	0,59	7,5	0,2	0,3	12,3	11,7	2,4	104,5	5,8	0,6
27	C	5,9	0,79	6,1	0,1	0,6	13,5	6,9	0,5	106,1	6,1	0,9

[(1)] Total = soma dos óxidos (Fe_2O_3 + SiO_2 + Al_2O_3 + MnO_2 + TiO_2).

a)

b)

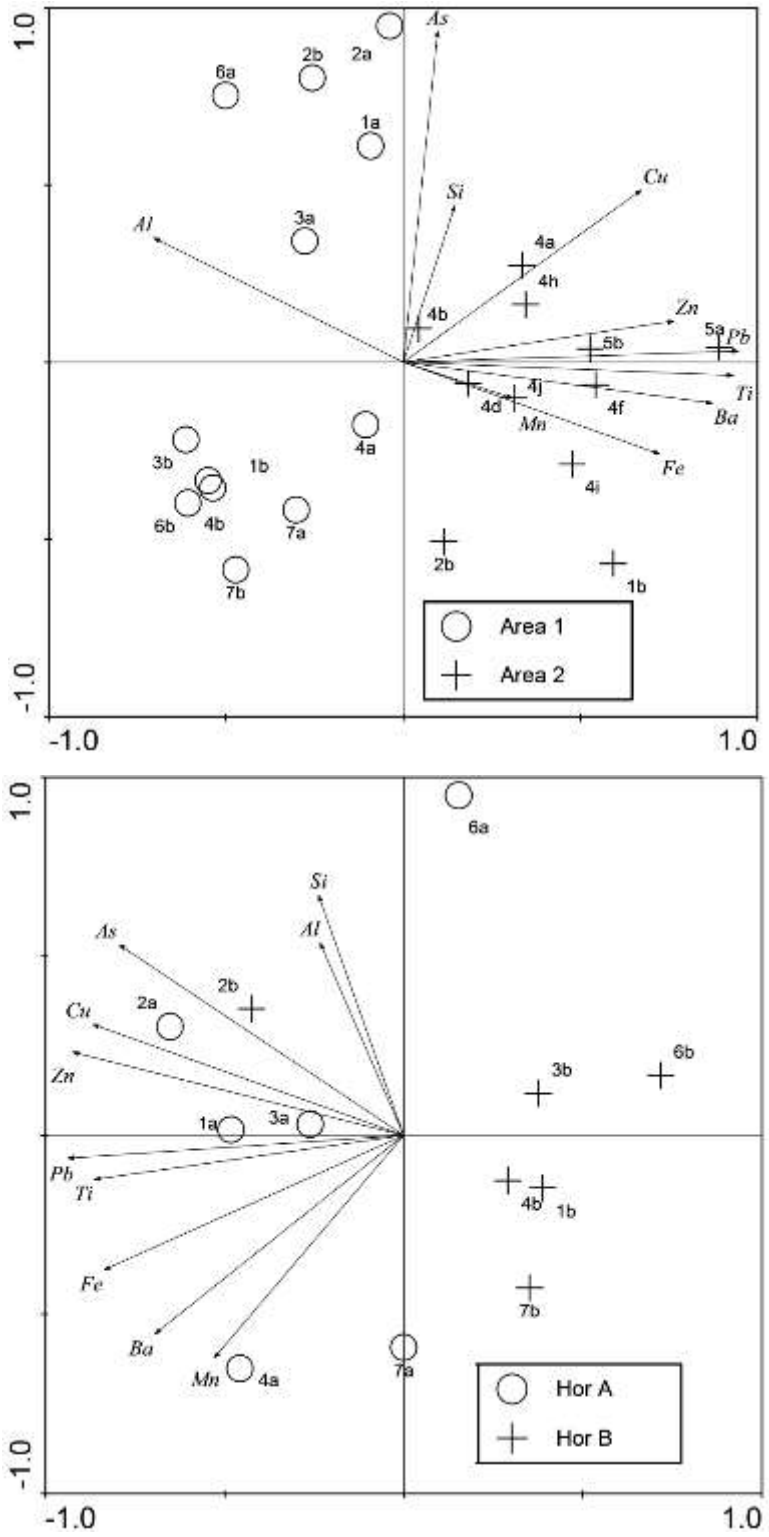


Figura 2. Diagrama de ordenação e correlações dos teores de elementos extraídos pelo oxalato de amônio ácido (OAA) da fração argila das área 1 e 2 (a) e dos horizontes A e B da área 1 (b) feita por meio da análise de componentes principais. Figura 1a - Eixo 1: 47,1 % da variância total; eixo 2: 15,4 % da variância total. Figura 1b - Eixo 1: 54,4 % da variância total; eixo 2: 20,4 % da variância total.

Verifica-se clara tendência dos teores totais de óxidos extraídos pelo OAA serem maiores na superfície (Tabela 3), o que garante maior capacidade de reter os metais. Os minerais amorfos extraídos pelo OAA são muito reativos nos solos por apresentarem elevada área superficial específica e portanto, aumento da densidade de cargas de superfície (Simas *et al*. 2006; Mendonça *et al*., 2013).

Os teores totais de óxidos e de metais pesados também reduzem consistentemente no perfil de solo da área 3 (Tabela 3). Como essa área foi amostrada a cerca de 3 km da antiga fábrica de beneficiamento de Pb (Capítulo I) não se espera o aporte atmosférico relevante de metais. Os maiores teores desses elementos nos horizontes mais superficiais podem ser atribuídos majoritariamente aos maiores teores de minerais amorfos. A matéria orgânica favorece as formas amorfas de óxidos de Fe e de Al, pois retarda a cristalização desses óxidos (Kämpf e Schwertmann, 1983). Na base do perfil, os teores totais de óxidos voltaram a subir em decorrência do baixo grau de intemperismo do horizonte C, o que favorece a formação e permanência de minerais amorfos (Melo *et al*., 2002). Não foi possível realizar esta comparação nas amostras da área 2 devido à ausência de horizontes pedogenéticos e a coleta apenas na camada superficial em todos os pontos (Capítulo I).

Formas mais reativas (menor grau de cristalinidade) de óxidos de Fe, Al, Ti e Mn são seletivamente extraídas por oxalato ácido de amônio (OAA), possibilitando o estudo de metais pesados a elas associados. Entretanto, não existe consenso sobre a eficiência deste reagente sobre a extração de formas não cristalinas de sílica. Segundo Wada (1977) estes minerais não podem ser removidos por OAA. Outros autores reportaram pequenos efeitos do reagente na caulinita, montmorilonita, ilita e gibsita (McKeague e Day, 1966; Hodges e Zelazny, 1980). Em relação ao total de óxidos extraídos pelo OAA (Tabela 3) a participação do SiO_2 foi inexpressiva (Figura 3). Na área 1 os minerais amorfos extraídos pelo OAA eram constituídos principalmente por Al_2O_3 e na área 2 por Fe_2O_3. Devido a composição do material parental, a formação destes óxidos foi distinta nas duas áreas. O alto pH da área 1 favorece a precipitação do Al^{3+} e gênese de óxidos desse metal. Já os teores de Fe nos solos derivados de filitos e micaxistos foram mais elevados.

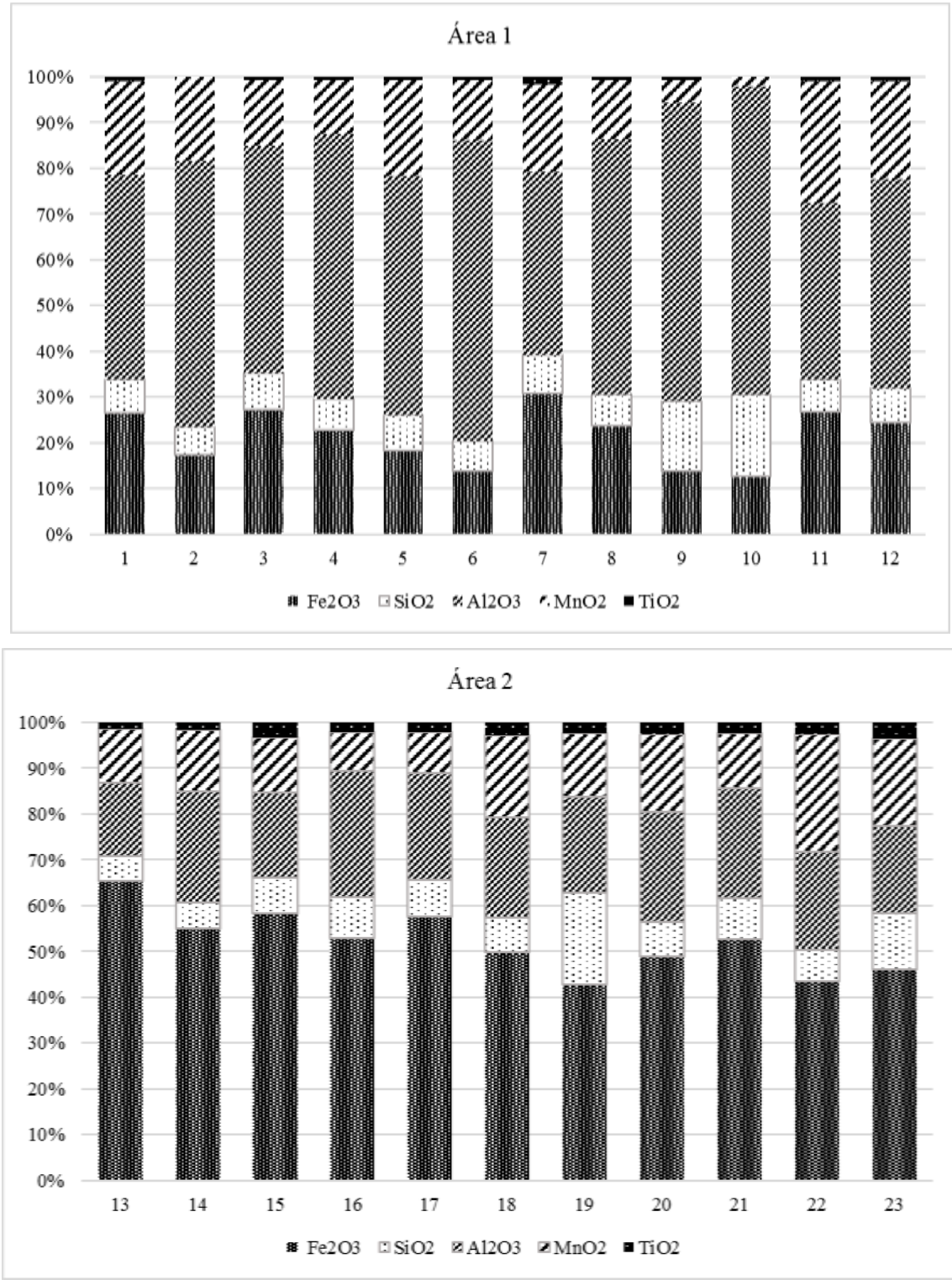


Figura 3. Porcentagem de Fe_2O_3, SiO_2, Al_2O_3, MnO_2, TiO_2 em relação ao total (soma dos óxidos) extraídos por oxalato de amônio nas áreas 1e 2.

Pb, Ba e Zn apresentaram coeficiente de correlação de Pearson significativo e positivo em relação aos teores de Fe_2O_3 e TiO_2 extraídos pelo OAA na área 1 (Tabela 4). Esses metais

pesados poderiam estar tanto adsorvidos por ligações não-específicas ou específicas, como participando da estrutura dos óxidos (minerais amorfos).

Tabela 4. Matriz de correlação de Pearson entre elementos solubilizados pela extração com oxalato de amônio ácido da fração argila de solos da área 1 e 2

Área 1	Al	Si	Fe	Ti	K	Ca	Mg	S	Mn	P	Pb	As	Ba	Zn	Cu
Al	**1**														
Si	0,45	**1**													
Fe	0,17	0,01	**1**												
Ti	0,21	0,44	**0,82****	**1**											
K	-0,30	0,17	0,55	**0,58***	**1**										
Ca	-0,41	-0,28	**-0,70***	**-0,68***	-0,44	**1**									
Mg	-0,30	0,17	**0,55**	**0,58***	**1,00****	-0,44	**1**								
S	0,13	-0,43	-0,09	-0,38	-0,30	0,06	-0,30	**1**							
Mn	0,06	-0,27	**0,69***	**0,59***	0,37	**-0,63***	0,37	0,16	**1**						
P	-0,18	0,29	**-0,67***	-0,37	-0,43	**0,81****	-0,43	-0,22	**-0,71****	**1**					
Pb	0,00	0,04	**0,75****	**0,72****	0,28	-0,36	0,28	-0,02	0,40	-0,27	**1**				
As	0,36	0,39	0,42	**0,51***	-0,14	-0,30	-0,14	0,07	0,07	0,03	**0,77****	**1**			
Ba	-0,14	-0,04	**0,79****	**0,74****	**0,74****	-0,40	**0,74****	-0,16	**0,57***	-0,46	**0,68***	0,17	**1**		
Zn	0,20	0,24	**0,60***	**0,66***	0,10	-0,33	0,10	0,14	0,30	-0,11	**0,91****	**0,92***	0,49	**1**	
Cu	0,23	0,18	0,52	0,56	-0,04	-0,29	-0,04	0,16	0,24	-0,09	**0,89****	**0,95****	0,34	**0,97****	**1**
Area 2	Al	Si	Fe	Ti	K	Ca	Mg	S	Mn	P	Pb	As	Ba	Zn	Cu
Al	**1**														
Si	-0,13	**1**													
Fe	**0,73***	-0,03	**1**												
Ti	0,43	0,18	0,29	**1**											
K	-0,18	0,41	-0,33	0,23	**1**										
Ca	-0,05	-0,51	-0,10	-0,12	-0,16	**1**									
Mg	-0,18	0,41	-0,33	0,23	**1,00****	-0,16	**1**								
S	-0,02	0,37	0,54	-0,13	0,03	-0,24	0,03	**1**							
Mn	**0,62***	0,21	0,44	**0,85****	0,44	-0,21	0,44	0,09	**1**						
P	-0,07	0,34	0,03	-0,08	**0,64***	-0,30	**0,64***	0,54	0,26	**1**					
Pb	-0,39	0,43	-0,25	0,08	**0,73***	-0,31	**0,73***	0,29	0,28	**0,65***	**1**				
As	**-0,69***	-0,30	**-0,78****	-0,15	-0,02	0,38	-0,02	-0,50	-0,46	-0,26	-0,03	**1**			
Ba	-0,15	0,04	-0,29	0,36	**0,82****	0,11	**0,82****	-0,03	0,52	0,46	**0,69***	0,10	**1**		
Zn	-0,09	0,17	0,09	0,14	**0,73***	-0,28	**0,73***	0,52	0,43	**0,83****	**0,66***	-0,25	**0,69***	**1**	
Cu	-0,09	-0,18	-0,07	0,44	-0,34	0,03	-0,34	-0,19	0,15	-0,49	-0,21	0,48	-0,08	-0,31	**1**

Nível de significância: * - p< 0,05 e ** - p<0,01.

Devido à maior velocidade de neoformação de minerais amorfos, e sua maior área superficial específica (ASE) com a presença de grupos silanol (-SiOH), aluminol (-AlOH) e ferrol (-FeOH), a associação de metais com estes minerais é facilitada, quando comparadas às formas mais cristalinas presentes no solo. Já na área 2 o Pb se correlacionou positivamente com K, Mg e P (Tabela 4). Como K, Mg e P não são considerados elementos formadores de minerais secundários, possivelmente, a solubilização dos minerais amorfos na área 2 liberou estes elementos mais o Pb, ou seja, todos eles estavam em formas estruturais.

3.3 Associações de metais pesados (Pb, As, Ba Zn e Cu) com minerais cristalinos da fração argila dos solos (extração sequencial com NaOH, DCB e $NaHSO_4$)

Chumbo

Nas diferentes fases minerais da extração sequencial observa-se associação preferencial de Pb aos minerais extraídos com NaOH 5 mol L^{-1} (Tabela 5 e Figura 4) nas área 1 e 2 (Figura 5). Na área 1 a média dos teores de Pb com NaOH foram estatisticamente iguais aos teores do metal com bissulfito (Figura 5). Os teores médios de Pb extraídos pelo DCB e pela extração total do residual (após bissulfito) foram inexpressivos.

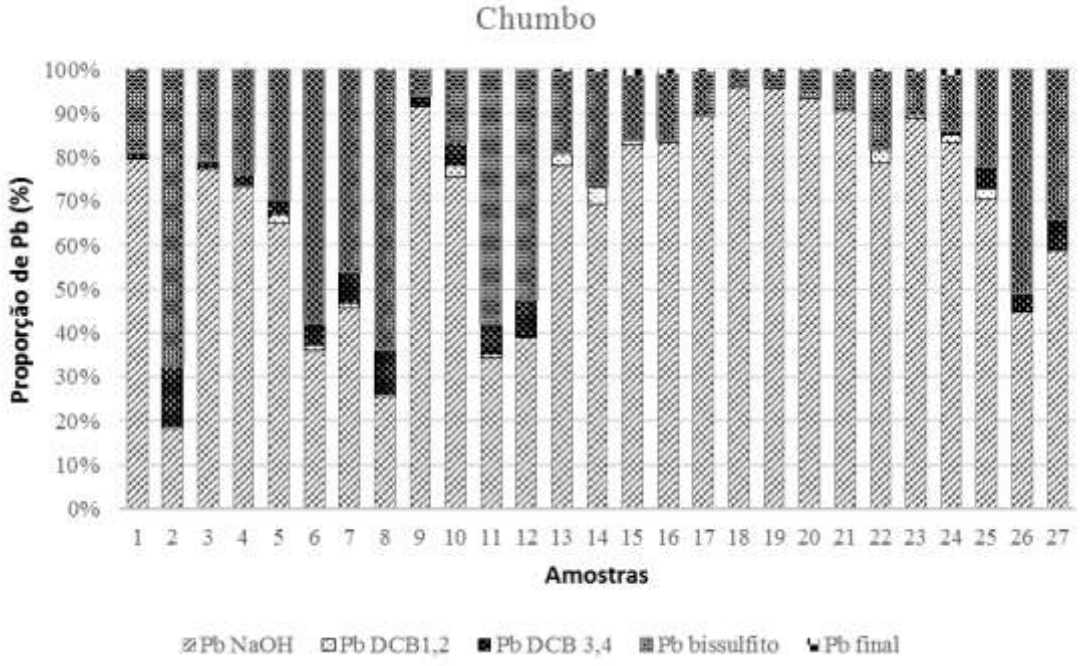


Figura 4. Distribuição relativa dos teores de Pb de cada etapa no total extraído nas análises sequenciais: NaOH 5 mol L^{-1}; primeira e segunda extrações com ditionito-citrato-bicarbonato ($DCB_{1,2}$); terceira e quarta extrações com ditionito-citrato-bicarbonato ($DCB_{3,4}$); bissulfito de sódio; digestão total do resíduo bissulfito (Pb final).

Na área 2 os teores de Pb solubilizados pelo NaOH foram extremamente elevados: amostras 15 - 23.267 mg kg^{-1}; 17 - 18.608 mg kg^{-1}; 18 - 28.293 mg kg^{-1}; 19 - 18.822 mg kg^{-1}; 20 - 19.841 mg kg^{-1}. Em todas as amostras da área 2, os teores de Pb-NaOH ficaram acima dos limites de intervenção industrial (900 mg kg^{-1}) (Conama, 2009). Os teores de Pb da fração argila extraídos com NaOH 5 mol L^{-1} são coerentes com os elevados teores desse metal na TFSA, onde a concentração máxima foi observada para a amostra 15 (51.032 mg kg^{-1} - Tabela 2 - Capítulo I).

Tabela 5. Teores de Pb obtidos por extração sequencial na fração argila das amostras dos solos das áreas 1, 2 e 3.

Amostra	Horizonte	Pb NaOH	Pb DCB 1,2	Pb DCB 3,4	Pb bissulfito	Pb final
1	A	2693	9,6	47,4	627	10,4
2	AB	75	3,0	56,0	279	0,0
3	A1	3221	23,9	45,8	874	0,0
4	A2	1856	12,6	68,3	603	0,2
5	A	796	25,5	42,1	362	0,0
6	AB	189	6,3	26,8	302	0,0
7	A	314	7,1	49,6	316	0,0
8	AB	132,2	3,1	51,3	329	0,9
9	A	1419	8,6	30,9	95	0,0
10	AC	338	11,7	24,0	74	0,0
11	A	240	5,0	47,8	406	0,0
12	AB	353	1,6	75,9	476	0,0
13	A/R	5896	214,5	14,7	1413	24,8
14	A/R	1302	72,8	9,9	485	9,7
15	-	23267	262,3	25,8	4189	379,2
16	-	14011	78,1	23,5	2542	175,3
17	-	18609	53,9	12,2	2092	114,2
18	-	28294	66,8	9,9	1030	90,2
19	-	18822	58,2	6,1	713	82,7
20	-	19841	94,3	10,0	1323	14,6
21	-	10009	23,4	12,5	1005	46,6
22	-	10565	392,2	16,2	2372	69,0
23	-	14929	83,5	18,6	1675	92,5
24	A	212	4,0	3,0	32	3,8
25	BA	66	2,4	4,6	21	0,0
26	BC	52	0,2	4,9	59	0,0
27	C	52	0,4	6,1	30	0,0

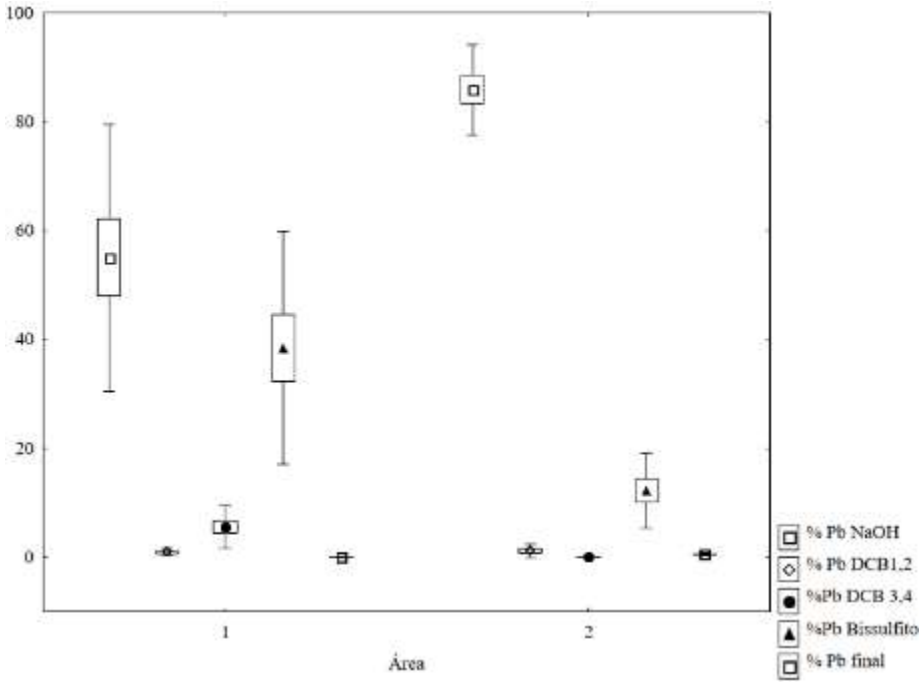


Figura 5. "Box-plot" das percentagens de Pb em relação ao total da análise sequencial, indicando a média (símbolo de cada tratamento), o erro padrão da média (retângulo) e o desvio padrão (barras de desvio) (área 1 n = 12 e área 2 n = 11), na fração argila dos solos das áreas 1 e 2.

A solução concentrada de NaOH é empregada para extração total de gibbsita e caulinita, mas pode extrair partículas menores e de menor cristalinidade de minerais 2:1 secundários (Melo *et al*., 2009). Os dados de DRX da fração argila das amostras da área 1 (amostras 3 e 4) evidenciam a ausência de gibbsita e predomínio de 2:1 secundário, com picos menos expressivos de caulinita (Figura 6). Com os tratamentos específicos para este grupo de minerais foi identificado a presença exclusiva de esmectitas (DRX não apresentados). Outra evidência da baixa seletividade da extração com NaOH 5 mols L^{-1} para gibbsita e filossilicatos 1:1 foi a expressiva redução de massa da fração argila dos solos, principalmente da área 1 (Figura 7). Em todas as amostras a solução básica concentrada extraiu mais de 700 g kg^{-1} de argila, restando menos de 300 g kg^{-1} para os demais tratamentos sequenciais. Não se esperava uma remoção de massa tão expressiva neste grupo de amostras, a não ser que o ataque às esmectitas também tenha sido expressivo. Nas amostras 3 e 4 a intensidade da reflexão (001) da esmectita reduziu bastante após a extração com NaOH (Figura 6). Nota-se que em todas as amostras a relação Si/Al obtidas pela divisão dos teores desses elementos no extrato do NaOH foi superior a 1,18 (Tabela 6). Essa relação é considerada padrão para caulinita com composição ideal de 39,5 % Al_2O_3 e 46,5 % de SiO_2 e 14,0 % de H_2O (Jackson,

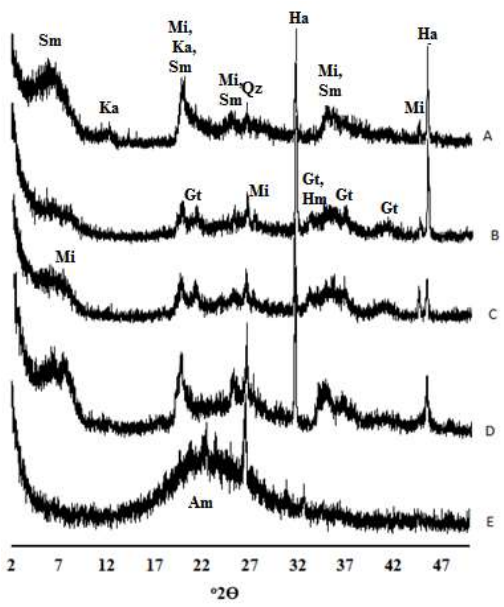
1979). Este aumento na relação Si/Al também pode ser em virtude da extração de quantidade adicional de SiO_2 de esmectitas com menor grau de cristalinidade.

A remoção total da caulinita pelo tratamento com NaOH ficou mais evidente na amostra da área 3 (amostra 25), que apresentou reflexões basais (001) e (002) mais intensas, que desapareceram após a extração com solução básica (Figura 6). Na área 1, exceto o último perfil amostrado (amostras 11 e 12), devido ao aporte do metal via deposição atmosférica nos horizontes superficiais, a participação da extração básica no total da análise sequencial foi consistentemente superior em relação ao horizonte subsuperficial (Tabela 5). Essa avaliação em profundidade não foi possível na área 2, pois as amostras de solo foram coletadas na camada superficial, como já mencionado.

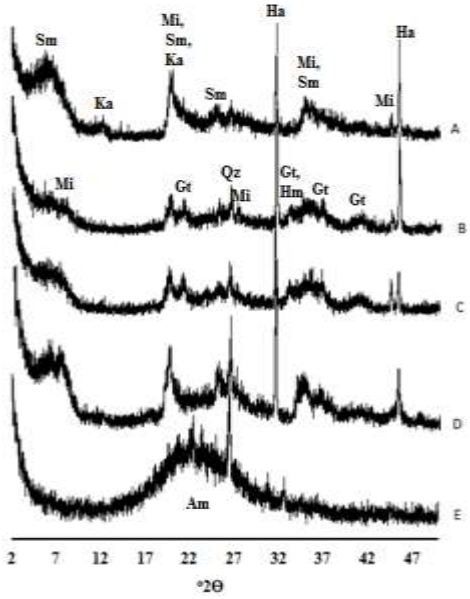
Para maioria dos íons e compostos inorgânicos, sua concentração em solução é regulada pelas reações de adsorção e dessorção, dependentes das características dos minerais e dos compostos húmicos presentes no solo. Segundo Abd-Elfattah e Wada (1981), na ordem de adsorção específica de Pb por afinidade de materiais, os óxidos de Fe teriam preferência, seguidos por haloisita, alofana-imogolita, alofana, para só então serem adsorvidos por caulinita e montmorilonita. Assim, os elevados teores de Pb associados à aluminossilicatos 1:1 e 2:1, superiores a todas as outras frações minerais, podem ser em decorrência da composição estrutural dos cristais, e não apenas à contaminação.

Os teores de Pb encontrados nos aluminossilicatos 2:1 secundários e minerais micáceos (extração com $NaHSO_4$) foram de até 874 mg kg^{-1} na área 1, afastando a possibilidade de que o metal tenha sido procedente apenas de deposição atmosférica, ou outras vias de contaminação. Como se trata de extrações seletivas e totais em relação a cada fase mineral, o Pb que resistiu aos tratamentos prévios com NaOH e DCB encontra-se dentro da estrutura dos minerais. Mesmo que a extração com NaOH solubilize apenas partículas menores e de pior cristalinidade de esmectitas, a força cáustica da solução 5 mols L^{-1} certamente promoveu a solubilização das camadas mais externas do mineral e liberou o metal pesado adsorvido por esfera interna (adsorção específica) nos grupos silanol e aluminol. O Pb^{2+} pode substituir isomorficamente o Al^{3+} na lâmina octaédrica dos aluminossilicatos, ou permanecer abrigado entre as camadas dos filossilicatos. A fonte primária desse Pb deve ter sido os processos epigenéticos durante a gênese dos minerais primários nos eventos metamórficos da região (Faleiros, 2012).

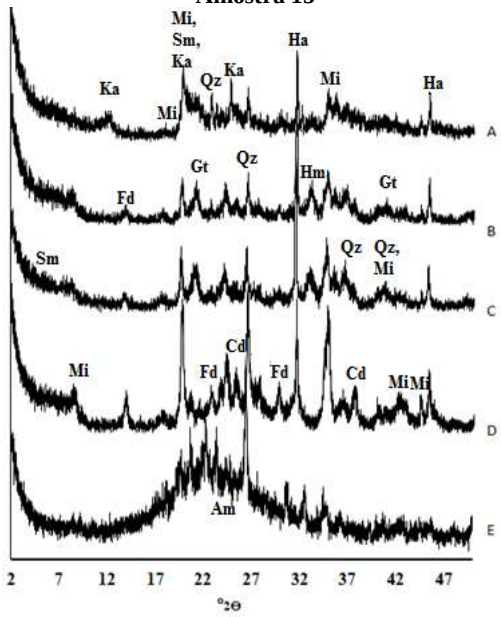
Amostra 3

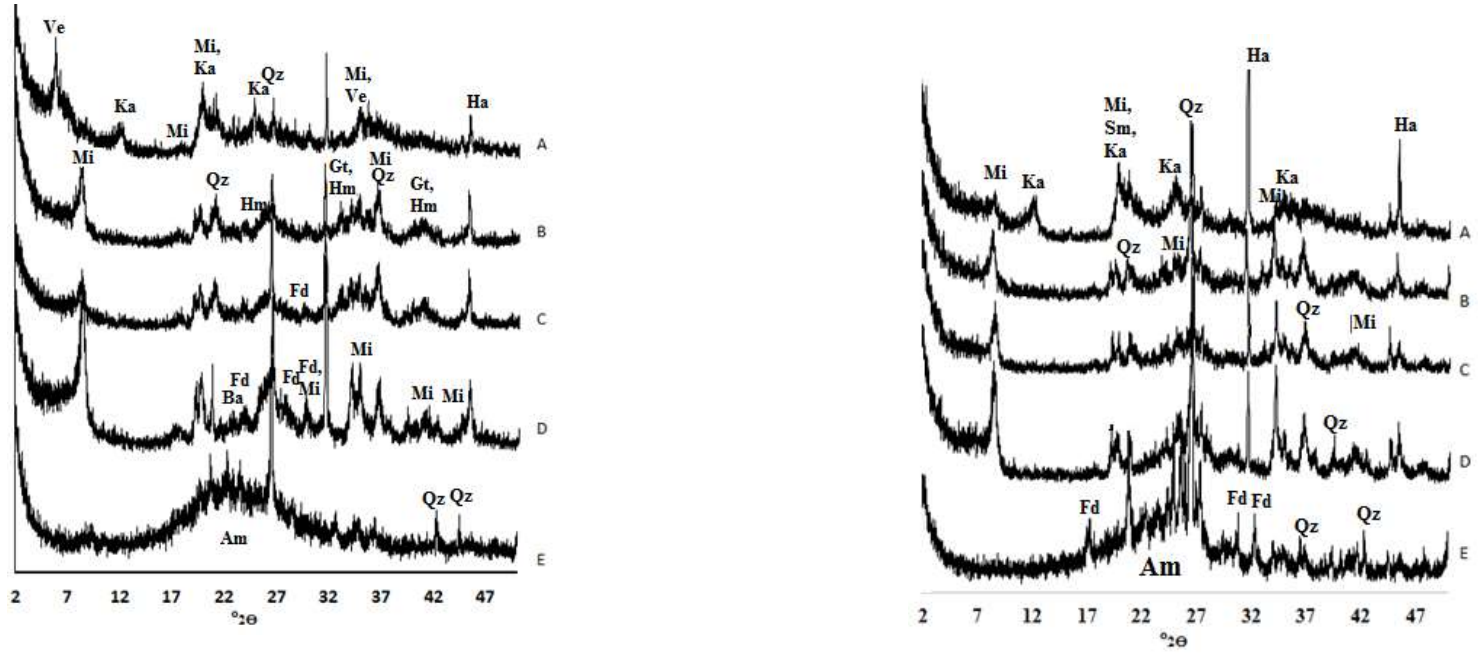


Amostra 4



Amostra 15





Amostra 23 **Amostra 25**

Figura 6. Difratogramas de raio X (radiação Cu-Kα) da fração argila mostrando a evolução mineralógica das amostras 3 e 4 (área 1), 15 e 16 (área 2) e 25 (área 3) com as extrações sequenciais. A - argila natural; B - após NaOH 5 mol L^{-1}; C –após primeira e segunda extrações DCB ($DCB_{1,2}$); D – após terceira e quarta extrações DCB ($DCB_{3,4}$); E – após $NaHSO_4$. Ka= caulinita; Gt = goethita; Hm = hematita; Sm = esmectita; Ha = halita; Qz = quartzo; Mi = mineral micáceo; Fd = feldspato; corundum; Ba = barita; Am = mineral amorfo formado com a extração com $NaHSO_4$.

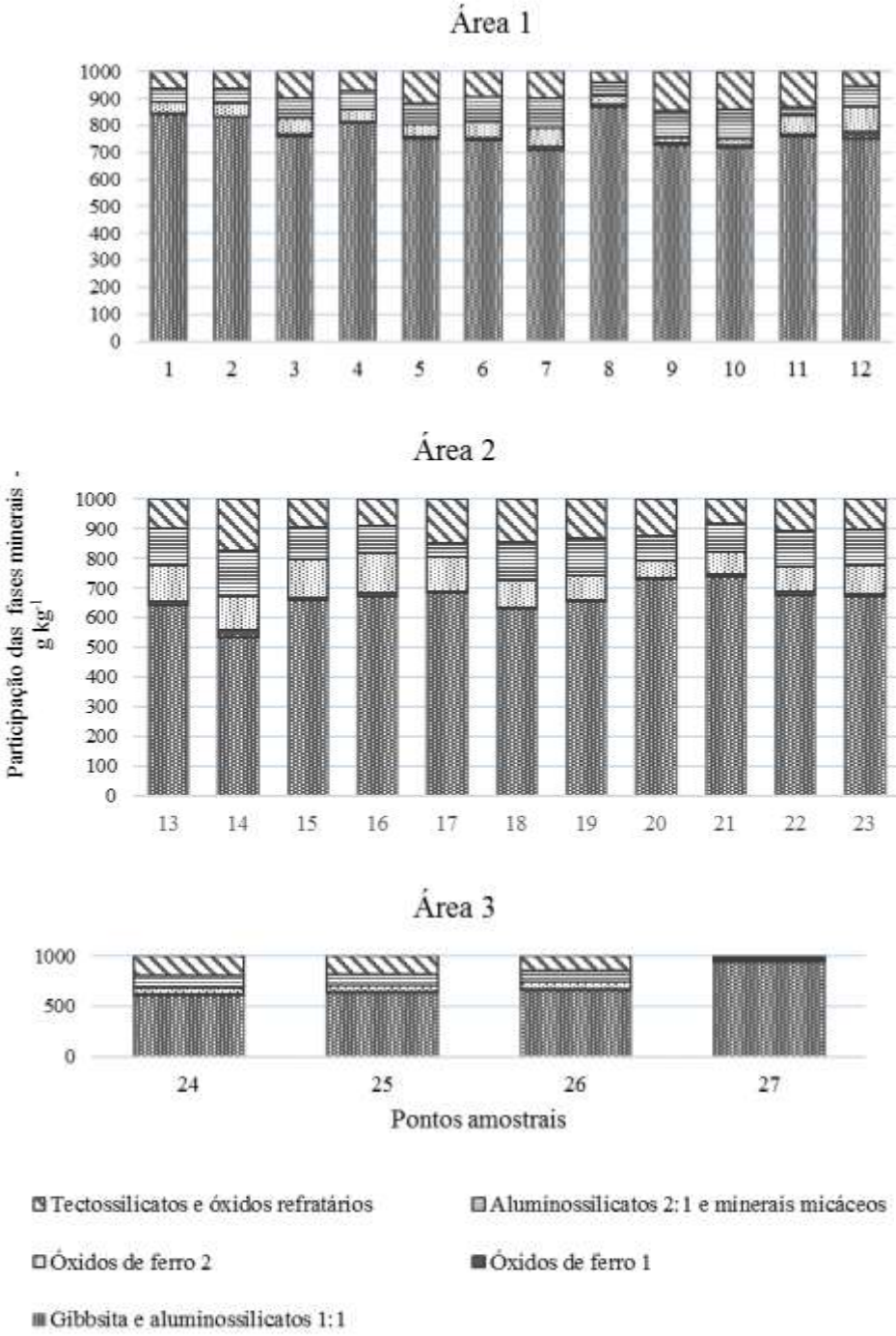


Figura 7. Remoção percentual de massa da fração argila dos solos das áreas 1, 2 e 3 com os tratamentos sequenciais: gibbsita e aluminossilicatos 1:1 (NaOH 5 mol L^{-1}); óxidos de ferro 1 ($DCB_{1,2}$); óxidos de ferro 2 ($DCB_{3,4}$); aluminossilicatos 2:1 secundáros e minerais micáceos ($NaHSO_4$); tectossilicatos e óxidos refratários (resíduo final).

A extração com $NaHSO_4$ foi eficiente para extração de micas e esmectitas nas análises sequenciais; observar a remoção total das reflexões basais (001) da esmectita nas amostras 3 e

4; da esmectita e mica nas amostras 15 e 23; e da mica na amostra 25 após o tratamento com bissulfito de sódio (Figura 6).

A solubilização das micas resultou na liberação de elevados teores de Fe, Mg (biotita) e de K (muscovita e biotita) (Tabela 6). Os teores de metais pesados, possivelmente, seriam ainda maiores se durante o tratamento com $NaHSO_4$ não houvesse a formação de aluminossilicatos amorfos com os produtos da fusão (mineral identificado pela grande largura a meia altura da reflexão em torno de 22 $^{o}2\Theta$ após o último tratamento sequencial).

Tabela 6. Teores de óxidos, K, Mg e relação molar Si/Al extraídos por NaOH 5 mol L^{-1} fervente e bissulfito de sódio.

Amostra	NaOH 5 mol L^{-1}						Bissulfito					
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	K	Mg	Si/Al	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Mg	K	Si/Al
	g kg^{-1}											
1	197	293,6	49,5	6,0	5,6	1,5	147,4	9,0	41,6	17,7	16,5	0,1
2	141,6	207,2	37,5	8,0	5,4	1,5	153,0	6,3	46	15,1	12,8	0,0
3	164,5	229,6	38,9	5,7	4,8	1,4	142,2	9,5	37,2	33,0	15,4	0,1
4	168,2	238,7	34,2	7,2	4,9	1,4	137,2	6,5	46,2	31,7	12,5	0,0
5	152,9	225,3	37,3	6,1	5,3	1,5	142,5	6,0	44,7	17,7	12,7	0,0
6	162,3	248,2	39,8	6,3	5,7	1,5	149,3	7,2	42,2	19,1	12,5	0,0
7	177,4	263	44,3	6,3	5,7	1,5	151,7	7,7	42,1	15,2	10,7	0,1
8	176,1	272,9	36,2	6,6	6,5	1,5	162,0	7,8	46,2	16,3	12,1	0,0
9	116,5	192,1	30,6	2,4	7,0	1,6	121,9	11	38,6	78,7	11,2	0,1
10	79,7	122,9	23,5	3,3	4,9	1,5	125,6	7,0	37,3	88,6	5,8	0,1
11	170,3	221,3	33,3	2,5	3,5	1,3	150,7	4,8	44,9	21,6	12,8	0,0
12	167,9	213	30,8	2,4	3,4	1,3	160,8	6,5	42,3	21,3	15,9	0,0
13	133,8	168,4	37,9	3,6	2,1	1,3	164,5	12,3	75,5	32,7	31,1	0,1
14	157,3	178,6	30,5	4,3	2,1	1,1	186,2	12,4	80,6	29,5	36,4	0,1
15	188	211,2	29	3,7	1,7	1,1	211,4	18,2	26,9	7,8	34,8	0,1
16	230,1	272,2	50,8	13,1	4,5	1,2	203,6	6,6	31,5	7,4	37,8	0,0
17	149,2	193,9	48,8	1,8	2,2	1,3	154,7	5,9	52,5	25,3	31,9	0,0
18	92,3	146	42,4	3,0	2,4	1,6	135,2	10,3	69,4	65,6	25,8	0,1
19	116,3	171,9	51,1	3,5	2,4	1,5	132,1	6,3	74,1	65,4	25,8	0,0
20	136,1	184,7	39,8	2,9	2,4	1,4	148,8	11,1	70,2	37,4	22,2	0,1
21	142,3	188,5	46,5	2,1	2,6	1,3	145,4	8,0	59,2	48,7	29,7	0,1
22	144	197,7	45,0	1,1	2,5	1,4	151,4	5,8	67,7	39,5	23,6	0,0
23	148,1	202,9	41,1	2,2	2,7	1,4	139,2	9,7	62,3	40,5	26,8	0,1
24	144,4	177,5	29	0,8	1,2	1,2	103,4	7,4	95,8	27,8	32,3	0,1
25	157	163,3	29,8	0,6	1,1	1,0	112,7	10,5	92,8	26,6	33,0	0,1
26	172,4	180,6	31,1	0,6	1,1	1,0	122,4	8,7	102,2	29,2	33,4	0,1
27	178,9	196,1	38,9	0,6	1,1	1,1	112,6	7,3	104,9	30,5	33,5	0,1

O material amorfo formado tem elevado potencial de reabsorver os metais pesados liberados com o bissulfito. Esse mineral deve ser mais rico em Si do que Al, pois os teores de Si liberados pelo $NaHSO_4$ são muito inferiores aos teores de Al (relação Si/Al ~ 0) (Tabela 6).

Os baixos teores de Pb da área 3 (amostras 24, 25, 26 e 27) reforçam a hipótese de que o enriquecimento de Pb no material de origem e formação dos veios de galena ocorreram devido aos fluídos ricos no elemento durante a formação das rochas das áreas 1 (mármore) e 2 (filito e micaxisto). Mesmo nesta condição de referência, os maiores teores de Pb estavam associados aos minerais filossicatados secundários (NaOH 5mol L^{-1}) e primários (bissulfito de Na).

É possível atribuir duas fontes simultâneas de Pb para contaminação dos solos: i) natural – o intemperismo do material parental rico em Pb permitiu a neoformação de minerais secundários fontes do metal (sulfetos, fosfatos, etc.) e, ou a incorporação do Pb na estrutura de materiais amorfos e cristalinos secundários por substituição isomórfica, e, ou o Pb litogenético pode estar retido nas cargas negativas dos minerais secundários; ii) antrópica – durante as etapas de mineração da galena ocorreu grande produção de poeiras e a deposição de partículas ricas em Pb no solo, promovendo o enriquecimento dos minerais secundários por meio de adsorção específica e não específica. Tanto nos processos antrópicos e naturais, não se pode negligenciar a participação de formas precipitadas de Pb (carbonatos, hidróxidos, etc.) no total de Pb da fração argila.

Os resultados obtidos mostram o grande risco ambiental desses solos, sendo o potencial de dispersão via passagem para as águas subterrâneas maior para adições antrópicas decorrentes das atividades de mineração e metalurgia: área 1 - possibilidade de aporte via Pb particulado (chaminés) e área 2 - poeiras da mineração produzidas durante a explosão dos veios de galena. Por outro lado, a ocorrência natural de formas de Pb (minerais primários e galena) e a incorporação na estrutura de minerais secundários com os processos pedogenéticos garante a estabilidade ambiental do Pb e reduz, fortemente, as possibilidades de contaminação dos corpos d´agua. A possibilidade mais razoável é uma combinação, em proporções variadas para cada ponto de amostragem, de metais pesados adicionados via atividade humana e por meio de processos pedogenéticos.

Mesmo nas amostras 22 e 23, coletadas em área adjacente à mineração sob mata nativa (amostras referências), os teores de Pb foram elevados, o que indica a influência de fatores pedogenéticos ligados ao material de origem. Nestes pontos de coleta a possibilidade de acúmulo de Pb via poeiras da mineração é pouco provável devido a distância da fábrica

abandonada e proteção da mata nativa. Esse comportamento reforça a percepção de que tenha ocorrido a passagem natural de Pb da galena para os minerais primários e secundários com a ocorrência de formas estruturais de Pb.

Dentre as fases minerais, os óxidos de Fe cristalinos apresentam grande importância na disponibilidade de metais pesados no solo, não apenas por contar com superfície anfotérica (grupos ferrol dependentes de pH), mas por apresentar grande afinidade com a maior parte dos metais presentes na solução. Apesar disto, os menores valores de Pb estão associados aos óxidos de Fe cristalinos (extrações DCB) (Tabela 5). Este comportamento pode ser atribuído a variação de CTC e CTA na superfície desses minerais: em valores de pH inferiores a 7 – 8 os óxidos de Fe apresentam predomínio de cargas positivas, o que dificulta a adsorção não específica de metais. Em relação a substituição isomórfica de Pb^{2+}, espera-se maior possibilidade de entrada do metal na estrutura dos óxidos de Fe do que nos óxidos de Al ou na lâmina dioctaedral de aluminossilicatos. A diferença de raio iônico entre Pb^{2+} e Fe^{3+} (0,119 nm / 0,065 nm = 1,83) é menor que a diferença entre Pb^{2+} e Al^{3+} (0,119 nm /0,05 nm = 2,38), o que facilita a substituição na coordenação octaédrica nos óxidos de Fe ou na lâmina trioctaedral de micas. Com isso, os maiores teores de Pb-NaOH em relação ao Pb-DCB na fração argila (Tabela 5) deve ser visto com cuidado no sentido de creditar toda a liberação de Pb pela solubilização de caulinita e parte da esmectita. Apenas com análises mais pontuais, como a microscopia eletrônica, permitirá o refinamento dessas discussões entre associação de metais pesados (Capítulo III) com as diferentes fases minerais da fração argila.

Dentro do grupo dos óxidos de Fe cristalinos houve diferença entre a extração mais branda ($DCB_{1,2}$) e a extração seguindo o protocolo original do método ($DCB_{3,4}$) (Tabela 7). Nas duas primeiras extrações a concentração de Fe_2O_3 encontrada ficou entre 4,5 g kg^{-1} (amostra 9, área 1) até 12,9 g kg^{-1} (amostra 13, área 2). Na terceira e quarta extrações o teor de Fe_2O_3 foi até 40 vezes maior, comportamento que se repetiu nas três áreas estudadas. Estes dados são coerentes com a evolução da mineralogia com os tratamentos sequenciais (Figura 6). Tomando a amostra 15 como exemplo, observa-se que as intensidades das reflexões da goethita foram mantidas após o tratamento com $DCB_{1,2}$ (Figura 6c), mas desapareceram completamente após o $DCB_{3,4}$ (Figura 6d). Em média, os teores de Fe_2O_3 da extração com OAA representou 59% do Fe_2O_3 liberado no tratamento com $DCB_{1,2}$, o que indica que apenas uma reduzida parcela de formas mais cristalinas de óxidos de Fe foi removida pela extração mais branda. Os teores de Fe_2O_3 do $DCB_{1,2}$ representaram apenas 6% dos teores do mesmo óxido extraídos pelo $DCB_{3,4}$.

Não houve correlação de Pb com Fe em nenhuma área nas duas primeiras extrações com DCB (Tabela 8). A extração com $DCB_{1,2}$ pode ter extraído o Pb associado aos óxidos de Fe amorfos e formas do metal adsorvido especificamente na superfície dos óxidos de Fe cristalinos. Seguindo essa lógica, as correlações significativas entre Pb e Fe no $DCB_{3,4}$ (Tabela 9), indicam que mesmo em baixas concentrações em relação à extração com NaOH, o metal encontra-se na estrutura dos óxidos de Fe cristalinos, como resultado de substituição isomórfica.

Tabela 7. Teores de Fe_2O_3, MnO_2, Al_2O_3 eTiO_2(g kg^{-1}) solubilizados por quatro extrações sucessivas de ditionito-citrato-bicarbonato ($DCB_{1,2}$ e $DCB_{3,4}$).

Amostra	Horizonte	DCB 1,2				DCB 3,4			
		Fe_2O_3	MnO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MnO_2	Al_2O_3	TiO_2
1	A	7,4	0,5	2,8	0,1	173,2	1,1	14,8	6,2
2	AB	5,8	0,2	10,6	0,1	140,2	0,9	16,7	5,0
3	A1	7,5	0,5	8,2	0,1	154,7	1,0	14,7	6,2
4	A2	6,9	0,2	4,2	0,1	213,8	1,1	19,4	7,7
5	A	6,3	0,4	9,5	0,1	98,8	0,6	11,1	2,4
6	AB	6,9	0,3	11,3	0,1	128,4	0,8	14,3	4,1
7	A	7,4	0,3	13,7	0,1	141,6	0,9	15,1	4,9
8	AB	11,1	0,5	14,7	0,2	149,8	1,3	16,4	5,9
9	A	4,5	0,3	1,9	0,0	33,7	0,3	2,7	0,5
10	AC	5,0	0,1	2,4	0,1	23,2	0,1	2,6	0,3
11	A	8,0	0,3	4,5	0,2	170,5	0,9	16,1	6,6
12	AB	8,1	0,4	6,3	0,2	221,3	1,4	21,4	10,1
13	A/R	12,9	3,2	5,6	0,1	206,6	2,9	10,8	2,8
14	A/R	8,6	2,4	10,0	0,1	134,9	1,6	11,1	3,2
15	-	9,1	0,8	10,1	0,2	237,2	1,3	16,8	9,6
16	-	6,2	0,2	10,4	0,1	254,9	1,2	18,3	9,1
17	-	6,8	0,7	1,3	0,1	234,3	1,6	9,6	6,4
18	-	9,6	0,4	1,5	0,2	143,8	0,7	6,3	3,0
19	-	10,6	0,4	1,3	0,2	141,8	0,6	5,5	2,8
20	-	5,5	0,4	1,1	0,0	130,2	0,7	6,2	2,2
21	-	9,7	0,3	1,2	0,2	187,6	0,9	8,7	5,6
22	-	7,2	4,8	3,0	0,1	169,7	1,5	8,1	3,7
23	-	10,0	1,2	2,0	0,1	189,0	1,1	9,2	5,1
24	A	6,1	1,0	2,0	0,7	88,8	0,8	7,2	3,2
25	BA	6,5	1,5	7,5	0,4	104,2	0,9	9,4	3,6
26	BC	7,8	0,2	8,9	0,4	111,6	0,3	10,9	3,9
27	C	8,7	0,1	5,6	1,0	124,3	0,1	12,9	4,3

Tabela 8. Coeficiente de correlação de Pearson entre Al, Si, Fe, Ti, Mg, K, Ca, Mn, P, S e os elementos Pb, As, Ba, Zn e Cu, extraídos da fração argila após primeira e segunda extrações por ditionito-citrato-bicarbonato ($DCB_{1,2}$) nas amostras das áreas 1 e 2.

Área 1	*Al*	*Si*	*Fe*	*Ti*	*K*	*Ca*	*Mg*	*Mn*	*P*	*Pb*	*As*	*Ba*	*Zn*	*Cu*
Al	**1**													
Si	-0,22	**1**												
Fe	0,54	0,56	**1**											
Ti	0,25	0,46	**0,87****	**1**										
K	-0,08	0,51	0,29	0,20	**1**									
Ca	-0,35	-0,16	-0,48	-0,46	**-0,61***	**1**								
Mg	0,41	0,09	0,28	0,00	-0,38	0,10	**1**							
Mn	0,30	0,48	**0,67***	0,52	0,46	**-0,61***	0,26	**1**						
P	-0,48	-0,04	-0,48	-0,45	-0,36	**0,91****	-0,13	**-0,69***	**1**					
Pb	-0,12	-0,10	-0,26	-0,40	0,18	0,08	-0,06	0,05	0,18	**1**				
As	**-0,74****	0,55	-0,13	-0,10	0,25	0,31	-0,13	0,12	0,42	0,40	**1**			
Ba	0,11	0,20	-0,05	-0,32	0,25	0,10	-0,23	0,03	0,28	0,49	0,18	**1**		
Zn	-0,43	0,30	-0,27	-0,40	0,26	-0,09	0,15	0,26	-0,02	**0,65***	**0,65***	0,29	**1**	
Cu	-0,06	0,17	0,01	-0,15	0,50	-0,50	-0,03	0,28	-0,26	**0,67***	0,26	0,41	**0,73***	**1**
Área 2	*Al*	*Si*	*Fe*	*Ti*	*K*	*Ca*	*Mg*	*Mn*	*P*	*Pb*	*As*	*Ba*	*Zn*	*Cu*
Al	**1**													
Si	0,16	**1**												
Fe	-0,05	**0,67***	**1**											
Ti	-0,29	-0,08	0,42	**1**										
K	0,03	**0,70***	**0,74***	0,00	**1**									
Ca	-0,04	0,18	0,12	-0,03	0,54	**1**								
Mg	-0,23	0,48	**0,85****	**0,62***	**0,65***	0,36	**1**							
Mn	0,13	0,53	0,16	-0,39	0,08	0,11	0,06	**1**						
P	-0,56	-0,02	0,37	**0,71***	-0,05	-0,13	0,45	-0,01	**1**					
Pb	0,24	0,51	0,02	-0,28	-0,16	-0,21	-0,08	**0,78****	-0,15	**1**				
As	**-0,74***	-0,01	0,32	0,47	0,06	-0,37	0,24	-0,38	**0,63***	-0,26	**1**			
Ba	-0,52	0,24	0,23	0,21	-0,13	-0,17	0,37	0,58	0,48	0,49	0,26	**1**		
Zn	-0,59	0,43	0,43	0,00	0,19	-0,21	0,31	0,41	0,46	0,35	0,58	**0,64***	**1**	
Cu	-0,29	0,40	0,04	-0,06	-0,20	-0,32	0,08	0,59	0,13	**0,81****	0,18	**0,80****	**0,63***	**1**

Nível de significância: * - p< 0,05 e ** - p<0,01.

Apesar dos baixos teores, os óxidos de Mn também foram importantes na retenção de Pb na fração argila (Tabelas 8 e 9). Os valores elevados, significativos e positivos dos coeficientes de correlações entre Pb e Al no $DCB_{3,4}$, para ambas as áreas (Tabela 9), sugerem

que os óxidos de Fe com maior substituição isomórfica por Al também apresentam maiores teores de Pb estrutural.

Tabela 9. Coeficiente de correlação de Pearson entre Al, Si, Fe, Ti, Mg, K, Ca, Mn, P, S e os elementos Pb, As, Ba, Zn e Cu, extraídos da fração argila após terceira e quarta extrações por ditionito-citrato-bicarbonato ($DCB_{3,4}$) nas amostras das áreas 1 e 2.

	Al	Si	Fe	Ti	K	Ca	Mg	Mn	P	Pb	As	Ba	Zn	Cu
Al	**1**													
Si	**0,73***	**1**												
Fe	**0,97****	**0,82****	**1**											
Ti	**0,94****	**0,79****	**0,98****	**1**										
K	0,24	**0,63***	0,36	0,23	**1**									
Ca	0,27	0,24	0,18	0,17	0,11	**1**								
Mg	0,50	0,24	0,35	0,35	0,00	**0,91****	**1**							
Mn	**0,93****	**0,63***	**0,92****	**0,93****	0,14	0,40	**0,58***	**1**						
P	0,51	**0,85****	**0,62***	0,52	**0,91****	0,18	0,12	0,40	**1**					
Pb	**0,84****	**0,78****	**0,85****	**0,87****	0,29	0,25	0,36	**0,81****	0,50	**1**				
As	**0,78****	**0,84****	**0,87****	**0,79****	**0,73****	0,17	0,23	**0,73****	**0,88****	**0,68***	**1**			
Ba	**0,86****	**0,67***	**0,82****	**0,78****	0,32	0,57	**0,71****	**0,87****	0,53	**0,77****	**0,74****	**1**		
Zn	**0,80****	**0,77****	**0,90****	**0,85****	0,57	0,02	0,10	**0,77****	**0,76****	**0,68***	**0,96****	**0,67***	**1**	
Cu	**0,65***	**0,89****	**0,74****	**0,65***	**0,72****	0,12	0,09	0,54	**0,83****	**0,76****	**0,82****	**0,58***	**0,75****	**1**

	Al	*Si*	*Fe*	*Ti*	*K*	*Ca*	*Mg*	*Mn*	*P*	*Pb*	*As*	*Ba*	*Zn*	*Cu*
Al	**1**													
Si	0,49	**1**												
Fe	**0,79****	**0,69***	**1**											
Ti	**0,85****	**0,66***	**0,86****	**1**										
K	0,46	0,02	0,11	0,08	**1**									
Ca	0,56	-0,01	0,25	0,18	**0,83****	**1**								
Mg	**0,71***	0,58	**0,61***	0,47	**0,70***	**0,67***	**1**							
Mn	0,33	0,03	0,39	0,00	0,49	**0,73***	0,59	**1**						
P	-0,01	0,21	-0,07	-0,11	0,10	0,40	0,32	0,38	**1**					
Pb	**0,85****	**0,62***	**0,78****	**0,83****	0,03	0,29	0,48	0,23	0,16	**1**				
As	-0,06	0,43	0,32	0,42	**-0,68***	**-0,74***	-0,34	-0,54	-0,35	0,21	**1**			
Ba	0,01	0,50	0,49	0,22	-0,49	-0,24	0,19	0,27	0,32	0,28	0,41	**1**		
Zn	-0,51	0,29	-0,19	-0,30	-0,60	-0,56	-0,33	-0,17	0,34	-0,08	0,45	0,47	**1**	
Cu	-0,07	0,23	-0,04	0,12	**-0,73***	-0,54	-0,40	-0,45	0,12	0,38	0,47	0,29	0,58	**1**

Nível de significância: * - p< 0,05 e ** - p<0,01.

Arsênio

Ao contrário do Pb, os maiores teores de As ocorreram em profundidade e principalmente associados aos óxidos de Fe cristalinos (Tabela 11 e Figuras 8 e 9). Pela análise de "Box Plot" é possível identificar a associação preferencial do As aos óxidos de Fe mais estáveis (DCB3,4) indiscriminadamente nas áreas 1 e 2 (Figura 9). Segundo Wenzel (2013) o As está presente no solo (ambiente oxidado) principalmente ligado aos óxi-hidróxidos de Fe, além de associar-se aos óxidos de Mn, Al e matéria orgânica. Em ambiente oxidado, o semi-metal apresenta-se principalmente como As^{IV} ($H_2AsO_4^-$) com menor mobilidade e toxicidade quando comparado à sua forma reduzida As^{III} (Wang e Mullingang, 2006). Segundo estes autores, os teores naturais médios de arsênio nos solos variam de 2 a 13 mg kg^{-1}. Entretanto, concentrações superiores podem ser encontradas caso os solos sejam originados a partir de materiais parentais ricos no elemento ou como resultado de ações antrópicas.

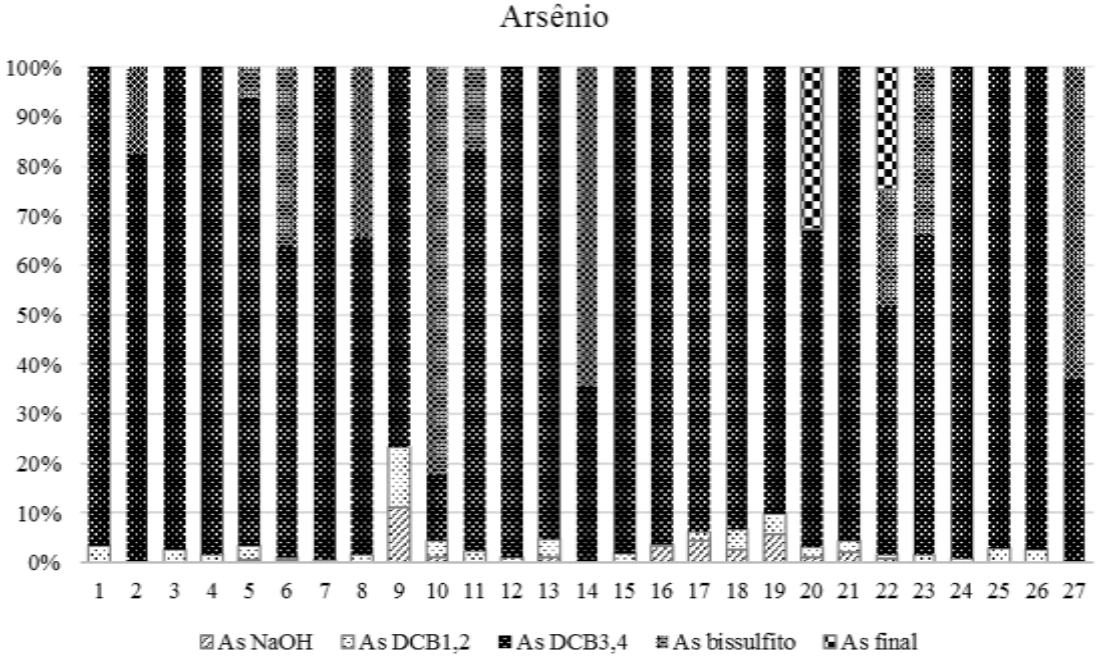


Figura 8. Distribuição percentual de As nas extrações sequenciais na fração argila: NaOH 5 mols L^{-1}; primeira e segunda extrações com ditionito-citrato-bicarbonato ($DCB_{1,2}$); terceira e quarta extrações com ditionito-citrato-bicarbonato ($DCB_{3,4}$); bissulfito de sódio; digestão total do resíduo bissulfito (As final).

Tabela 10. Teores de As obtidos por extração sequencial na fração argila das amostras dos solos das áreas 1, 2 e 3.

Amostra	Horizonte	As NaOH	As DCB1,2	As DCB3,4	As bissulfito	As final
			mg kg^{-1}			
1	A	0,0	2,0	59,2	0,0	0,0
2	AB	0,0	0,1	34,0	7,2	0,0
3	A1	0,0	1,4	52,9	0,0	0,0
4	A2	0,0	1,2	79,2	0,0	0,0
5	A	0,2	0,9	29,2	2,1	0,0
6	AB	0,3	0,2	35,3	20,5	0,0
7	A	0,0	0,2	32,3	0,0	0,0
8	AB	0,0	0,8	33,1	17,7	0,0
9	A	1,1	1,2	7,8	0,0	0,0
10	AC	0,5	1,6	6,3	39,1	0,0
11	A	0,0	1,1	38,7	7,8	0,0
12	AB	0,0	0,5	46,2	0,0	0,0
13	A/R	0,4	1,5	38,5	0,0	0,0
14	A/R	0,0	0,0	24,3	44,5	0,0
15	-	0,0	1,4	78,0	0,0	0,0
16	-	2,6	0,3	74,3	0,0	0,0
17	-	4,0	1,8	87,0	0,0	0,0
18	-	2,5	3,7	85,1	0,0	0,0
19	-	4,8	3,4	75,1	0,0	0,0
20	-	0,9	2,0	61,3	0,0	31,4
21	-	1,5	1,9	71,2	0,0	0,0
22	-	1,1	1,2	71,6	34,3	35,4
23	-	0,0	1,9	74,7	39,2	0,0
24	A	0,0	0,1	14,0	0,0	0,0
25	BA	0,0	0,4	14,8	0,0	0,0
26	BC	0,0	0,4	16,2	0,0	0,0
27	C	0,0	0,1	17,1	29,4	0,0

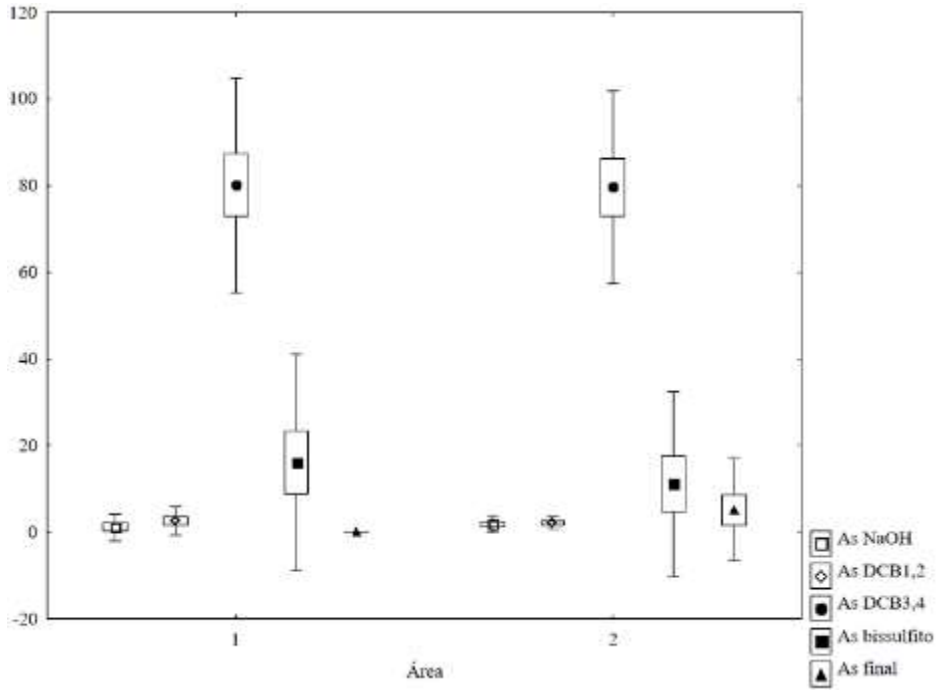


Figura 9. "Box-plot" das percentagens de As em relação ao total da análise sequencial, indicando a média (símbolo de cada tratamento), o erro padrão da média (retângulo) e o desvio padrão (barras de desvio) (área 1 n = 12 e área 2 n = 11), na fração argila dos solos das áreas 1 e 2.

Os valores encontrados associados aos óxidos de Fe cristalinos foram relativamente altos nas três áreas. Os teores médios do elemento nesta fase mineral foram de 37,8 mg kg^{-1} na área 1, 67,4 mg kg^{-1} na área 2 e 15,5 mg kg^{-1} na área 3 (Tabela 11). Os dois primeiros teores médios de As estão acima do limite de intervenção agrícola para uso dos solos (35 mg kg^{-1} - Conama, 2009). Shaw (2006) trabalhando com extração sequencial de As no solo concluiu que mais de 60% do elemento estava associado a óxidos de Mn e óxidos de Fe amorfo da fração argila. O autor atribuiu a ligação de troca do íon arsenato ($H_2AsO_4^-$) com as cargas dependentes de pH (CTA) na superfície dos minerais. Já Waychuna *et al*. (1993) observaram a formação de complexos bidentados de esfera interna do arsenato com a ferridrita e goethita. No presente estudo, os teores de As ligado a minerais com menor grau de cristalinidade (extração por OAA, Tabela 3) foram menores em relação à forma mais cristalina dos óxidos (Tabela 5).

Além da extração $DCB_{3,4}$ ter solubilizado a maior parte do As, a fase extraída por bissulfito também apresentou altos teores do semi-metal em algumas amostras (amostras 10, 14, 22, 23 e 27). Nestes casos, a extração de minerais primários mostra que quanto mais próximo ao material de origem, maiores são os teores de As. Na área 1 as concentrações de

As nas amostras 2, 6, 8 e 10 (todas em subsuperfície) foram altas (Tabela 10). Isto se confirma com o valor encontrado na amostra 27, de 29,4 mg kg^{-1}, no horizonte C do solo originado de granito. Estes resultados afastam a possibilidade de que o As esteja presente nos solos devido apenas a atividades antrópicas, uma vez que além de serem encontrados em profundidade, estão associados aos minerais primários e com menor grau de intemperismo em relação à superfície.

Cargas dependentes de pH na superfície são mais importantes na adsorção de oxiânions, como $H_2AsO_4^-$, pois, em ambientes com pH inferiores a neutralidade (pH do solo de 6 até 7) há a preferência pela formação de cargas positivas. Lin e Puls (2000) verificaram que ilita/montmorilonita promoveram maior adsorção de As em relação a caulinita. Os autores atribuíram a maior capacidade de adsorção de As ao fato da grande área superficial específica dos minerais expondo os grupos Al-OH e Si-OH e, consequentemente, as cargas dependentes de pH.

Bário

Ao contrário dos outros metais avaliados, foram encontrados altos teores de Ba na área 3 (solos originados a partir do Granito Itaoca), associados a minerais aluminossilicatados e gibbsita (Tabela 11). Nota-se ainda que no perfil de solo da área 3, os teores mais altos de Ba-NaOH foram encontrados nos horizontes AB e BC (subsuperfície), com 1045 e 1463 mg kg^{-1}, respectivamente. Os granitos apresentam abundância média de 600 mg kg^{-1} de Ba, e este pode ocorrer principalmente nos feldspatos potássicos e minerais micáceos (onde substitui K^+), nos plagioclásios, piroxênios e anfibólios (onde substitui o Ca^{2+}) (Pendias, 2001). Em estudos feitos por Mello e Bettencourt (1998) os autores verificaram granitos do grupo Itaoca com concentração do metal de até 2640 mg kg^{-1}.

Tabela 11. Teores de Ba obtidos por extração sequencial na fração argila das amostras dos solos das áreas 1, 2 e 3.

Amostra	Horizonte	Ba NaOH	Ba DCB1,2	Ba DCB3,4	Ba bissulfito	Ba final
			mg kg^{-1}			
1	A	34,5	28,2	60,5	282,1	87,5
2	AB	25,0	17,2	63,9	221,0	67,4
3	A1	112,2	26,8	70,7	186,4	48,7
4	A2	64,9	26,8	96,3	157,5	43,9
5	A	36,7	26,6	41,9	191,2	55,1
6	AB	27,2	25,5	53,1	194,7	41,4
7	A	46,2	31,4	79,8	206,7	75,0
8	AB	39,3	19,5	92,4	234,8	84,8
9	A	139,6	16,5	19,2	95,6	19,1
10	AC	70,0	27,4	9,9	74,7	25,2
11	A	23,9	16,0	39,9	180,6	66,9
12	AB	47,1	20,4	78,1	239,5	93,6
13	A/R	913,5	114,8	111,7	311,5	320,6
14	A/R	144,9	60,8	51,7	303,7	331,0
15	-	304,2	76,1	78,1	280,4	1570,2
16	-	712,4	51,3	98,4	280,0	728,9
17	-	632,3	97,8	122,1	350,2	622,6
18	-	1292,8	120,6	87,9	392,0	1211,6
19	-	618,2	120,0	82,0	369,8	1136,3
20	-	571,5	72,6	49,9	331,4	822,8
21	-	1615,4	122,2	116,1	349,0	1244,8
22	-	244,9	227,9	128,2	312,2	1042,9
23	-	1053,3	178,3	131,6	344,8	1476,9
24	A	648,6	60,1	69,6	331,7	15,2
25	BA	1045,1	82,1	151,3	373,1	8,2
26	BC	1463,9	60,1	179,9	374,5	46,6
27	C	825,4	109,2	244,0	282,3	303,6

Os altos teores de Ba encontrados na área 2, também na extração NaOH 5 mols L^{-1} (Figura 10), são possivelmente originados a partir da presença de barita ($BaSO_4$), comumente associada aos depósitos minerais metálicos da região. A barita, além de estar associada aos minerais nas rochas ígneas, ocorre em veios de calcário, arenitos e fontes termais. A jazida mineral de Perau possui rochas de baixo a médio grau metamórfico, e segundo Macedo (1986) é distinta das demais áreas do Vale do Alto Ribeira por ter origem sedimentar, denominadas chumbo-baritífera, com cobre subordinado. Não houve diferença estatística entre os teores médios de Ba extraídos pelo NaOH e extraídos por digestão total no resíduo do bissulfito (Figura 11), ou seja, a dissolução de feldspatos ao final da extração sequencial na

área 1 também foi importante para a liberação de formas estruturais de Ba (possivelmente substituindo isomorficamente o K nos fedspatos potássicos).

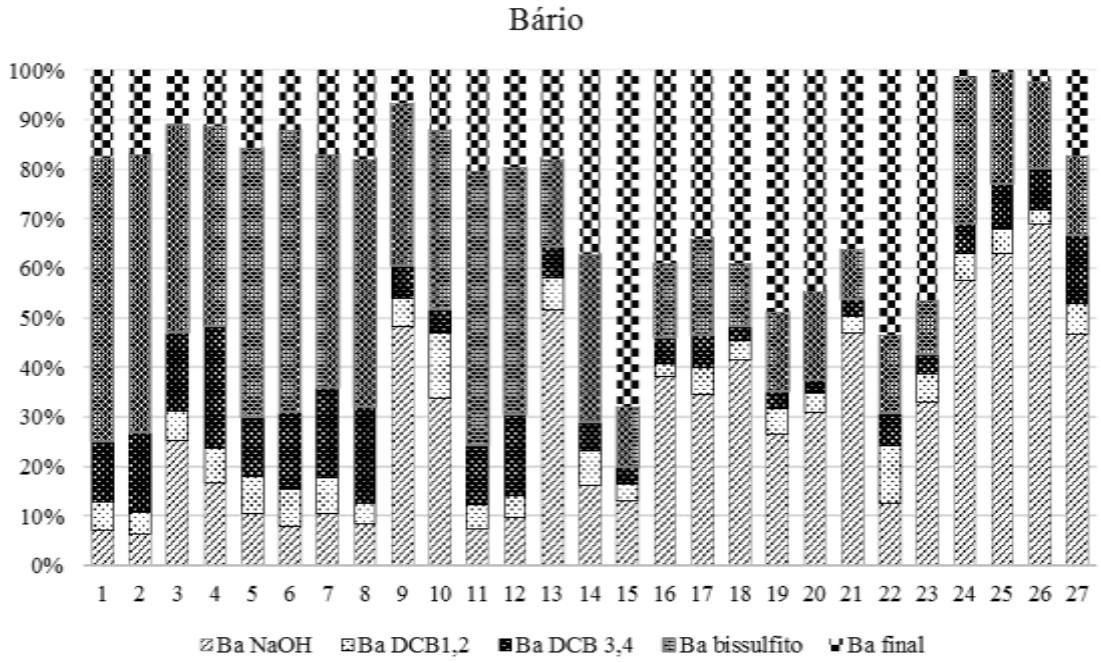


Figura 10. Distribuição percentual de Ba nas extrações sequenciais na fração argila: NaOH 5 mols L^{-1}; primeira e segunda extrações com ditionito-citrato-bicarbonato ($DCB_{1,2}$); terceira e quarta extrações com ditionito-citrato-bicarbonato ($DCB_{3,4}$); bissulfito de sódio; digestão total do resíduo bissulfito (Ba final).

De maneira geral, os menores teores de Ba na área 1 foram para as extrações DCB e NaOH (Figura 10), com participação maior do bissulfito (extração de micas e 2:1 secundários) (Figura 11). Os resultados mostram que o metal possui afinidade à estrutura dos minerais primários e pode estar substituindo o K^+ entre as camadas de minerais 2:1, possível em razão da similaridade entre os seus raios iônicos (raio iônico K^+ – 0,138 nm, raio iônico Ba^{2+} – 0,142 nm).Os coeficientes de correlações entre Ba e K foram significativos e positivos para a extração com bissulfito nas áreas 1 e 2 ($r = 0,77$ $p<0,01$ e $0,69$ $p<0,05$, respectivamente).

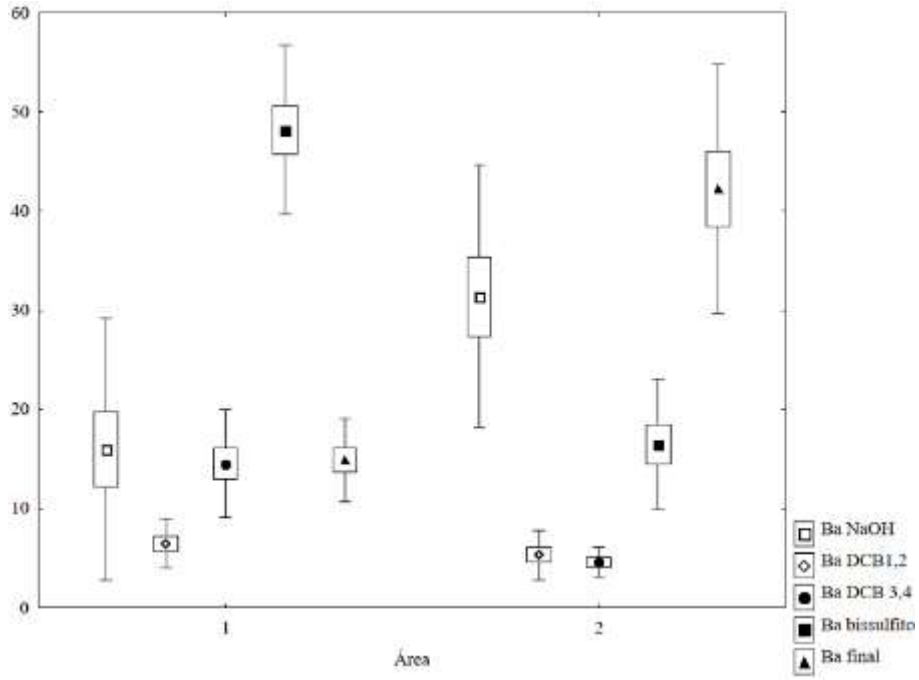


Figura 11. "Box-plot" das percentagens de Ba em relação ao total da análise sequencial, indicando a média (símbolo de cada tratamento), o erro padrão da média (retângulo) e o desvio padrão (barras de desvio) (área 1 n = 12 e área 2 n = 11), na fração argila dos solos das áreas 1 e 2.

Zinco e cobre

A maior parte do Zn na área 1 encontra-se associada às frações extraídas pela solução de NaOH, exceto nas amostras 9 e 10, onde os maiores teores foram extraídos pela solução de bissulfito (Tabela 12, Figura 12). Os teores médios de Zn extraídos pelo NaOH e pelo bissulfito foram superiores às demais extrações na área 1 (Figura 13). Na área 2 os teores extraídos pela solução básica NaOH 5 mol L^{-1} não foram tão elevados quanto os extraídos pelo bissulfito (Figuras 12 e 13). O teor máximo de Zn foi observado para extração de minerais micáceos na amostra 18 da área 2 (4.336 mg kg^{-1}) (Tabela 12). Em relação aos óxidos de Fe nas áreas 1 e 2 as formas menos reativas ($DCB_{3,4}$) apresentaram maior participação em relação à extração mais branda ($DCB_{1,2}$).

Tabela 12. Teores de Zn obtidos por extração sequencial na fração argila das amostras dos solos das áreas 1, 2 e 3.

Amostra	Horizonte	Zn NaOH	Zn DCB1,2	Zn DCB3,4	Zn bissulfito	Zn final
			mg kg^{-1}			
1	A	299,9	10,2	98,9	223,9	0,0
2	AB	83,1	2,6	53,9	148,5	0,0
3	A1	349,2	10,3	94,2	359,1	0,0
4	A2	274,5	8,8	107,1	286,9	9,6
5	A	246,5	8,4	51,9	234,0	0,0
6	AB	207,1	4,2	60,0	188,6	0,0
7	A	219,3	5,7	52,6	172,9	0,0
8	AB	201,0	4,3	48,9	181,3	0,0
9	A	185,9	11,1	22,0	488,0	0,0
10	AC	42,7	4,5	9,7	151,4	0,0
11	A	121,1	4,5	73,2	156,4	0,0
12	AB	114,9	2,8	88,5	127,0	0,0
13	A/R	320,8	56,0	260,5	1271,2	0,0
14	A/R	68,0	4,1	22,5	221,1	0,0
15	-	426,2	9,8	208,5	617,2	16,7
16	-	249,5	2,9	95,1	259,8	4,3
17	-	389,6	11,0	143,8	1101,4	0,0
18	-	1531,6	43,0	316,3	4335,9	7,2
19	-	1743,7	47,6	259,5	4125,1	10,5
20	-	826,4	39,5	200,8	2483,5	12,7
21	-	715,7	20,8	241,6	1855,9	1,0
22	-	907,7	51,9	287,9	2829,7	10,1
23	-	910,8	34,8	298,5	2575,1	19,7
24	A	74,8	4,4	10,4	296,1	0,9
25	BA	46,0	2,6	9,4	244,1	0,0
26	BC	39,3	2,3	8,1	238,3	0,0
27	C	39,9	2,3	7,0	248,3	0,0

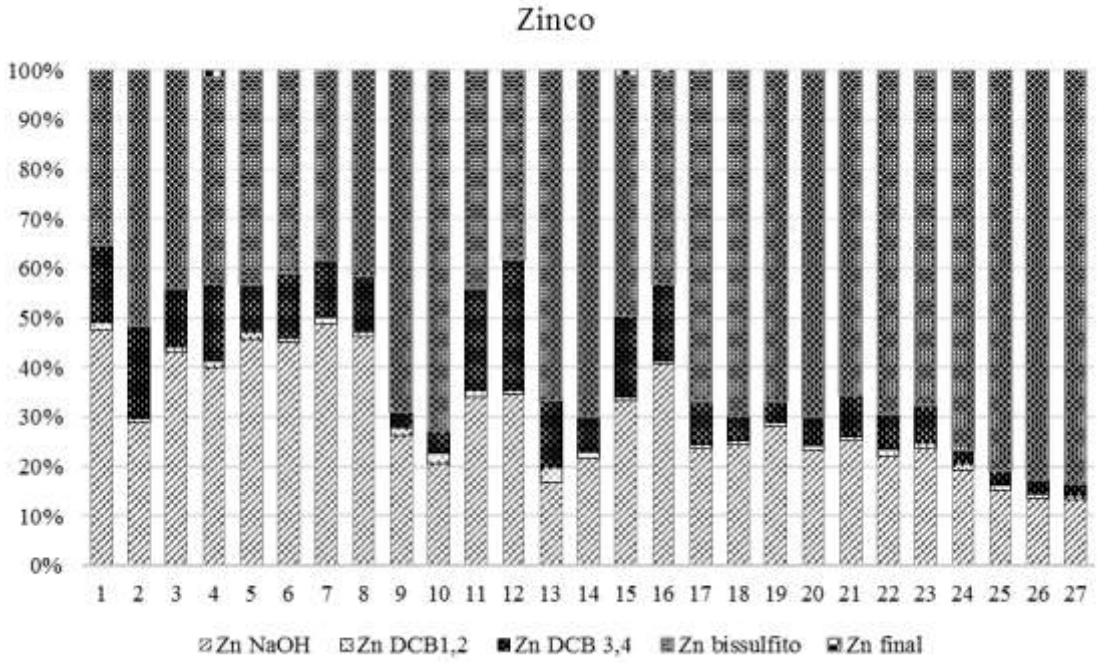


Figura 12. Distribuição percentual de Zn nas extrações sequenciais na fração argila: NaOH 5 mols L^{-1}; primeira e segunda extrações com ditionito-citrato-bicarbonato ($DCB_{1,2}$); terceira e quarta extrações com ditionito-citrato-bicarbonato ($DCB_{3,4}$); bissulfito de sódio; digestão total do resíduo bissulfito (Zn final).

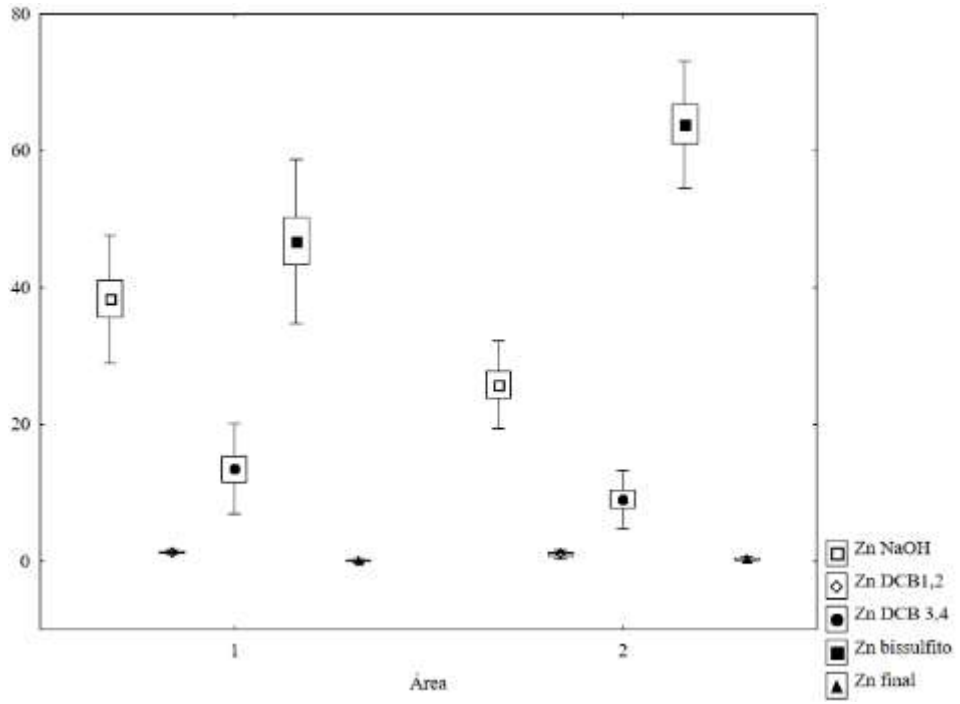


Figura 13. "Box-plot" das percentagens de Zn em relação ao total da análise sequencial, indicando a média (símbolo de cada tratamento), o erro padrão da média (retângulo) e o desvio padrão (barras de desvio) (área 1 n = 12 e área 2 n = 11), na fração argila dos solos das áreas 1 e 2.

Considerando os óxidos de Fe (DCB1,2 e DCB3,4), uma parte expressiva do Cu foi solubilizada pela extração mais branda ($DCB_{1,2}$) na área 1 (Tabela 13 e Figuras 14 e 15), indicando a possibilidade de que o elemento esteja associado aos óxidos por ligações de esfera interna. Não houve diferença significativa entre os teores médios de Cu pelo $DCB_{1,2}$ e as extrações com NaOH e bissulfito (Figura 15). Avaliando os valores de correlação para a extração $DCB_{1,2}$ verifica-se alto coeficiente de correlação entre Cu/Pb e Cu/Zn (Tabela 8), o que pode ser devido a estes elementos estarem ocupando sítios semelhantes na superfície dos minerais e terem sido extraídos simultaneamente. Moreira (2004) trabalhando com adsorção competitiva de metais no solo concluiu que há grande afinidade entre Pb e Cu, e em geral, os dois elementos são retidos com maior força e nos mesmos sítios de adsorção da fase mineral.

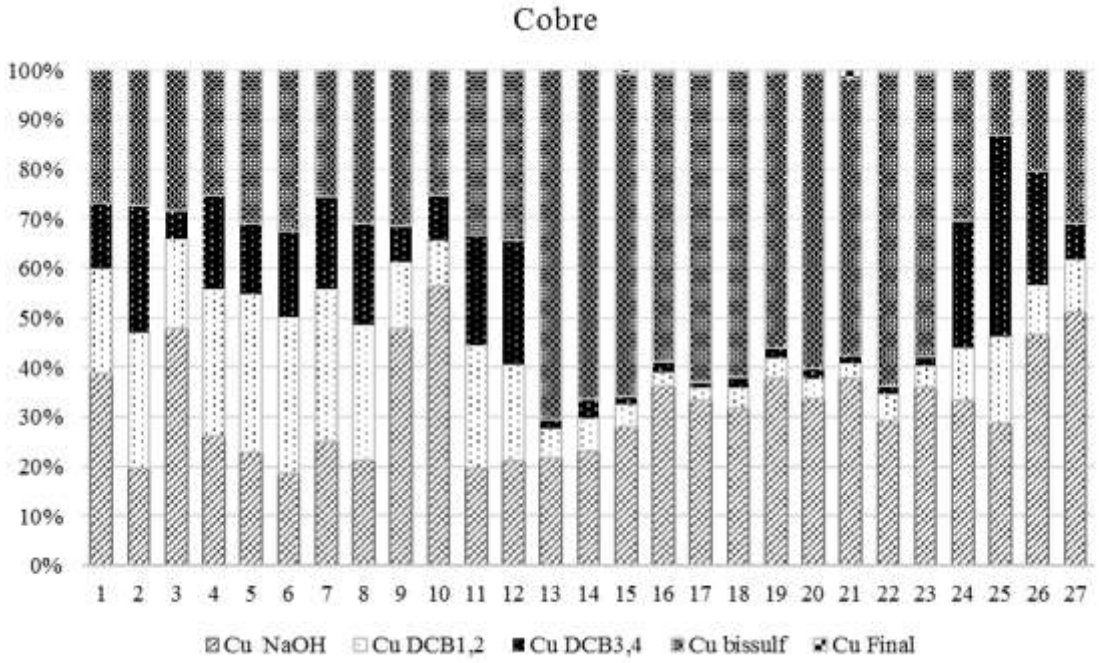


Figura 14. Distribuição percentual de Cu nas extrações sequenciais na fração argila: NaOH 5 mols L^{-1}; primeira e segunda extrações com ditionito-citrato-bicarbonato ($DCB_{1,2}$); terceira e quarta extrações com ditionito-citrato-bicarbonato ($DCB_{3,4}$); bissulfito de sódio; digestão total do resíduo bissulfito (Cu final).

Os resultados da área 2 mostraram maior participação dos minerais primários filossilicatados, ultrapassando 60% do total do Cu solubilizado nas extrações sequenciais (Figuras 14 e 15). Desta forma, na área 2, a extração com bissulfito foi a mais importante na liberação de Zn e Cu. A fração argila de alguns solos dessa área apresentou reflexões basais expressivas de mica (Figura 6). Como essa extração foi a última etapa, considera-se que a totalidade do Zn e Cu liberado foi devido a dissolução de lâminas trioctaedrais de micas. A substituição isomórfica de Fe e Mg por Zn e Cu é facilitada nessas lâminas pela proximidade dos raios iônicos dos elementos envolvidos: Fe^{3+}/Zn^{2+} = 0,89; Fe^{2+}/Cu^{2+} = 0,94; Mg^{2+}/Zn^{2+} = 0,97; Mg^{2+}/Cu^{2+} = 1,04. Com esses dados é possível estabelecer que o enriquecimento da fração argila dos solos da área foi por processos naturais durante a gênese dos minerais filossilicatados primários.

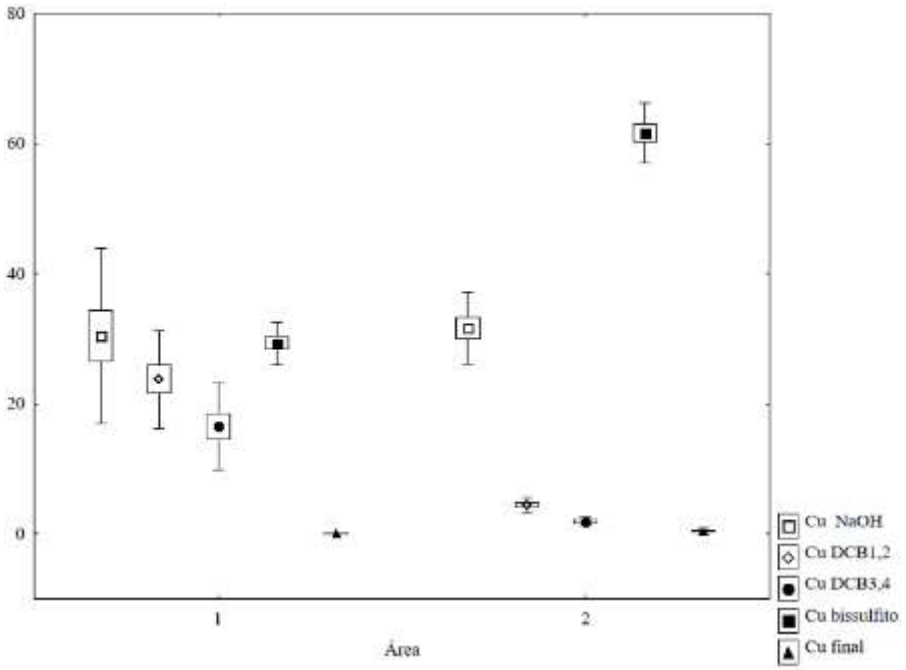


Figura 15. "Box-plot" das percentagens de Cu em relação ao total da análise sequencial, indicando a média (símbolo de cada tratamento), o erro padrão da média (retângulo) e o desvio padrão (barras de desvio) (área 1 n = 12 e área 2 n = 11), na fração argila dos solos das áreas 1 e 2.

Tabela 13. Teores de Cu obtidos por extração sequencial na fração argila das amostras dos solos das áreas 1, 2 e 3.

Amostra	Horizonte	Cu NaOH	Cu DCB1,2	Cu DCB3,4	Cu bissulfito	Cu final
			mg kg^{-1}			
1	A	78,6	43,2	26,7	54,5	0,0
2	AB	17,1	23,7	22,2	23,8	0,0
3	A1	146,7	55,5	17,3	86,6	0,0
4	A2	55,4	63,3	40,3	53,4	0,0
5	A	35,8	50,3	22,3	48,3	0,0
6	AB	19,0	32,0	17,5	33,0	0,0
7	A	27,1	33,0	20,1	27,5	0,0
8	AB	19,1	24,6	18,3	27,7	0,0
9	A	119,8	33,2	18,4	78,4	0,0
10	AC	63,6	10,3	10,3	28,3	0,0
11	A	20,4	25,9	23,3	34,6	0,0
12	AB	23,0	21,2	27,4	37,5	0,0
13	A/R	310,2	83,0	26,1	1004,1	0,0
14	A/R	144,0	42,8	23,5	415,4	0,0
15	-	565,9	90,3	34,9	1317,0	11,4
16	-	637,4	53,2	33,4	1035,3	5,3
17	-	814,5	65,0	24,6	1522,6	12,8
18	-	552,1	75,0	32,3	1075,9	2,8
19	-	641,1	73,1	32,9	950,0	5,6
20	-	624,8	81,3	34,4	1116,9	6,6
21	-	708,2	61,4	30,7	1048,9	31,8
22	-	716,0	132,0	40,7	1557,3	9,0
23	-	811,8	93,8	40,6	1297,5	7,0
24	A	9,9	3,1	7,6	9,1	0,0
25	BA	4,6	2,8	6,5	2,1	0,0
26	BC	10,0	2,2	4,9	4,4	0,0
27	C	25,4	5,2	3,7	15,3	0,0

4. Conclusões

1. A tendência de menor concentração total de metais pesados em subsuperfície em alguns pontos da área 1, assinalam a contaminação moderada do solo, possivelmente por emissão atmosférica.

2. A maior concentração de óxidos amorfos em superfície (área 1) indica alta capacidade de retenção de metais, diminuindo a mobilidade destes elementos na área.
3. Houve associação preferencial de Pb com aluminossilicatos (extrações NaOH 5 mol L^{-1}). Os altos valores do metal nestes extratos revelam sua participação na estrutura cristalina dos minerais, e não somente por adsorção na superfície dos cristais.
4. A forte associação dos metais pesados às fases mais cristalinas dos minerais, apontam para baixa biodisponibilidade destes nos solos, além de reforçarem a hipótese de origem pedogenética, e não apenas via contaminação.

5. Referências Bibliográficas

ABD-ELFATTAH, A.; WADA, K. *Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt, and cadmium by soils that differ in cation-exchange materials*. Journal of Soil Science, 32: 271-283, 1981.

ADOLF, H. *Contribuições naturais e antropogênicas para a concentração e distribuição de metais pesados em sedimento de corrente no Rio Formoso, município de Butizeiro-MG*. Geonomos, 16: 91-98, 2008.

AMARAL SOBRINHO, N. M. *Interação de metais pesados de resíduos siderúrgicos com um Podzólico vermelho amarelo*. 1993. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 163p.

ANDRADE, M.G.; MELO, V.F.; GABARDO, J.; SOUZA, L.C.P.; REISSMANN, C.B. *Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo. I – Fitoextração*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 33: 1879-1888, 2009.

BARBOUR, A.P.; OLIVEIRA, M.A. *Pb, Zn, Cu e Ba do Distrito do Perau – Modelo Sedimentar para sulfetos do Vale do Ribeira*. Boletim IG, Universidade de São Paulo, 10: 91-120, 1979.

BIONDI, C.M. *Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do estado de Pernambuco*. 2010. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 70p.

BORGES, M.J; MELLO, J.W.V.; SCHAEFER, C.E.G.R; DUSSIN, T.M.; ABRAHÃO, W.A.P. *Valores de referência local e avaliação da contaminação por zinco em solos adjacentes a áras mineradas no município de Vazante-MG*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 32: 2883-2893, 2008.

BORGES JÚNIOR, M.; MELLO, J.W.V.; SCHAEFER, C.E.R.; DUSSIN, T.M.; ABRAHÃO, W.A.P.*Valores de referência local e avaliação da contaminação por zinco em solos adjacentes a áreas mineradas no município de Vazante-MG*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 32: 2883-2893, 2008.

BUSCHLE, B.N.; PALMEIRO, J.K.; SADE, Y.B.; MELO, V.F.; ANDRADE, M.G.; BATISTA, A.H. *Cinética de liberação de chumbo de solos de área de mineraçãoe metalurgia de metais pesados*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 34:1865-1874, 2010.

CAIRES, S. M. *Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do Estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade*. 2009. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 304p.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Resolução nº 420*, de 28 de dezembro de 2009.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. *Manual de métodos de análises de solos*. 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011, 230p.

FADIGAS, F.D.S.; SOBRINHO,A.N.M.B.; MAZUR, N.A.C.; HELENA, L. *Estimation of reference values for cadmium, cobalt, chromium, copper, nickel, lead and zinc in brazilian soils.*Communications in Soil Science and Plant Analysis, 37:945-959, 2006.

FALEIROS, A.M.*Regimes de fluidos e formação de veios de quartzo-auríferos da Mina Morro do ouro, Apiaí, SP*. 2012. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 73p.

GEE, G.W.; BAUDER, J.W. *Particle-size analysis*. In: KLUTE, A.(ed.), Methods of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.383-412.

GUO, G.L.; ZHOU, Q.X.; KOVAL, P.V.; BELOGOLOVA, G. A. *Speciation distribution of Cd, Pb, Cu and Zn in contaminated Phaeozem in north-east China using single and sequential extraction procedures*. Australian Journal of Soil Research, 44:135-142, 2006.

HODGES, S. C.; ZELAZNY, L. W.*Determination of noncrystalline soil components by weight difference after selective dissolution*. Clays Clay Minerals. 28:35-42, 1980.

JACKSON, M.L. *Soil chemical analysis* - Advanced course. Madison, Prentice-Hall, 1979, 895p.

JACKSON, M. L.; LIM, C. H.; ZELAZNY, L.W. *Oxides, hydroxides, and aluminosilicates. In: KLUTE, A., (ed.)*Methods of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.101-150.

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. *Goethite and hematite in a climosequence in southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils*. Geoderma, 29:27-39, 1983.

KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials.* John Wiley and Sons, Inc., Nova York, 1954, 716p.

KUMMER, L.; MELO, V.F.; BARROS, Y.J. *Lead and zinc in the structure of organic mineral soil components*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 37: 438-449, 2013.

LIN, Z.; PULS, R.W. *Adsorption, desorption, and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process*. Environmental Geology, 39: 753-759, 2000.

MACEDO, A.B. *Prospecção litogeoquímica na mina do Perau, Paraná*. 1986. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 162p.

MADEJÓN, P. *Barium*. In: B.J. Alloway (ed), Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. 3º. ed., Environmental Pollution v. 22. Springer Science+business Media Dordrecht, 2013, 613 p.

MAGALHÃES, V.F.; CARVALHO, C. E. V. AND PFEIFFER, W. C. *Arsenic contamination and dispersion in the Engenho Inlet, Sepetiba Bay, Brazil*. Water Air Soil Polution, 129:83-90, 2001.

MANN, S.S.; RITCHIE, G.S.P. *The influence of pH on the forms of cadmium in four west australians soils.* Australian Journal of Soil Research, 31: 255-270, 1993.

MARTÍNEZ-MARTÍNEZ,S.; ACOSTA, J.A.; FAZCANO, A.; CARMONA, D.M.; ZORNOZA, R.; CERDA, C. *Assessment of the lead and zinc contents in natural soils and tailing ponds from the Cartagena-La Unión mining district, SE Spain.* Jounal of Geochemistry Exploration, 124:166-175, 2013.

McKEAGUE, J. A.;DAY, J. H.*Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils*. Canadian Journal of Soil Science, 46: 13-22, 1966.

McKEAGUE, J.A. *Manual on soil sampling and methods of analysis*. Ottawa, Canadian Society of Soil Science, 1978. 212p.

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

MELLO J.S.C.; BETTENCOURT J.S. *Geologia e gênese das mineralizações associadas ao maciço Itaoca, Vale do Ribeira, SP e PR*. Revista Brasileira de Geociências, 28:269-284, 1998.

MELO, V.F.; MATTOS, J. M.; LIMA, V.C. *Métodos de concentração de minerais 2:1 secundários na fração argila visando sua identificação por difratometria de raios x*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 33: 527-539, 2009.

MELO, V.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F.; SINGH, B.; FONTES, M.P.F. *Potassium and magnesium in clay minerals of some Brazilian soil as indicated by a sequential extraction procedure*. Communication in Soil Science and Plant Analysis, 33: 2203-2225, 2002a.

MELO, V.F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F.; FONTES, M.P.F. *Chemical and mineralogical properties of kaolinite-rich Brazilian soils*. Soil Science Society of American Journal, 65:1324 -1333, 2001.

MELO, V.F.; WYPYCH, F. *Caulinita e Haloisita*. In: Melo, V.F e Alleoni, L.R.F. (eds), Química e Mineralogia do Solo, Parte I, SBCS, Viçosa, 2009, 695p.

MENDONÇA, T.; MELO, V.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; SIMAS, F.N.B.; MICHEL, R.F. *Clay mineralogy of gelic soil from the Fildes Peninsula, Maritime Antarctica.* Soil Science Society of America Journal, 77: 1842-1851, 2013.

MILLER, W.P.; MARTENS, D.C.; ZELAZNY, L.W. *Effect of sequence in extraction of trace metals from soils*. Soil Science Society of America Journal, 50:598-601, 1986.

MINEROPAR - *Minerais do Paraná. Atlas Geológico do Estado do Paraná*. Curitiba, Secretaria de Estado da Indústria, Comércio e Turismo, 2001. CD. 125p.

MINEROPAR – *Minerais do Paraná*. Atlas Geomorfológico do Estado do Paraná. MINEROPAR/UFPR, Curitiba, 2006. 63p.

MOREIRA, C.S. *Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos*.2004. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 108 p.

MÜLLER G. *Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River*. Geojournal, 2:108–18, 1969.

NORRISH, K.; TAYLOR, M. *The isomorphs replacement of iron by aluminium in soil goethite*. Journal of Soil Science, 12:294-306, 1961.

OBASI, N.A.; AKUBUGWO, E.I.; UGBOGUO, C.; OTUCHRISTIAN, G. *Assessment of physio-chemical properties and heavy metals bioavailability in dump sites along Enugu-port Harcout Express ways, South-east, Nigeria.* Asian Journal Applied Science, 5: 342-356, 2012.

OLIVEIRA, M.A.F.; MANIESI, V.; TEIXEIRA, W.; DAITX, E.C. *Caracterização Isotópica de Metabasitos e Anfibolitos dos Grupos Açungui e Setuva na Porção Sul da Faixa Ribeira*. Geologia USP Série Científica, 2:161-170, 2002.

OLIVEIRA, T.S.; COSTA, L.M. *Metais pesados em solos de uma topolitossequência no Triângulo Mineiro*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 28(1):785-796, 2004.

PAIN, D. J.; SÁNCHEZ, A.; MEHARG, A.A. *The Doñana ecological disaster: contamination of a world heritage estuarine marsh ecosystem with acidified pyrite mine waste*. Science of the Total Environment, 222: 45-54, 1998.

PAYE, H. D. S.; MELLO, J.W.V.; ABRAHÃO, W.A.P.; FILHO, E.I.F. *Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no estado do Espírito Santo*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 34:2041-2051, 2010.

PENDIAS, A.K. *Trace Elements in soils and plants*. H.Pendias, Alina Kabata-Pendias. 3º. ed. 331p. CRC Web Site. 2001.

SCHULZE, D.G. *The influence of aluminium on iron oxides*. VIII – *Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them.* Clays Clay Minerals, 32: 3644, 1984.

SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R.W.; TAYLOR, R.M.; LEWIS, D.G. *The influence of aluminium on iron oxides. Part II. Preparation and properties of Al substituted hematites*. Clays Clay Minerals, 29: 269-276, 1979.

SILVA, J.; FREITAS, T. R. O.; HEUSER, V.; MARINHO, J. R.; BITTENCOURT, F.; CERSKI, C. T. S.; KLIEMANN, L. M.; ERDTMANN, B. *Effects of chronic exposure to coal in wild rodents (Ctenomys torquatus) evaluated by multiple methods and tissues.* Mutation Res. Genetic Toxicol. Environ. Mutag., 470:39-51, 2000.

SIMAS, F.N.B.; SCHAEFER, C.E.; MELO, V.F.; ALBUQUERQUE-FILHO, M.R.; MICHEL, R.F.M.; PEREIRA, V.V. *Ornithogenic Cryosols from Maritime Antarctica: Phosphatization as a soil forming process*. Geoderma, 138:191-203, 2007.

SHAW, D. *Mobility of arsenic in saturated, laboratory test sediments under varying pH conditions*. Engineering Geology, 85(1-2): 158-164, 2006.

SHUMAN, L.M. *Zinc, manganese and copper in soil fractions*. Soil Science, 127:10-17, 1979.

SPOSITO, G.; LUND, L.J.; CHANG, *A.C. Trace metal chemistry in arid-zonefield soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases*. Soil Science Society of America Journal, 46:260-264, 1982.

STATSOFT, I. STATISTICA (data analysis software system), 2011.

TAKIZAWA, Y. *Understanding Minamata disease and strategies to prevent further environmental contamination by methylmercury*. Water Science and Technology, 42: 139-146, 2000.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals*. Analytical Chemistry, 51:844-851, 1979.

TORRENT, J.; CABEDO, A. *Sources of iron oxides in Reddish Brown soil profiles from calcarenites in Southern Spain.* Geoderma, 37:57-66, 1986.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Method 3052 – *Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices.* 1997. http://www.epa.gov/solidwaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3052.pdf – acesso em 3 de março de 2015.

VALADARES, J.M.A.S. *Cobre em solos do Estado de São Paulo: cobre total*. Bragantia, 34(1):125-132, 1975.

WADA, K. *Allophane and imogolite*. In: J. B. Dixon e S. B. Weed (eds.), Minerals in soil environments. Soil Sci. Soc. Am., Madison,1977, p. 603-638.

WANG, S.; MULLIGAN, C. N. *Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater*. Environmental Geochemistry and Health, 28: 197–214, 2006.

WAYCHUNAS, G.; REA, B.; FULLER, C.; DAVIS, J. *Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1, EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57: 2251–2269, 1993.

WENZEL, W.W. *Arsenic*. In: B.J. Alloway (ed), Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavalability. 3 edição, Environmental Pollution v. 22. Springer Science+business Media Dordrecht, 2013, 613p.

WILCKE, W.; LILIENFEIN, J.; LIMA, S.C. AND ZECH, W. *Contamination of highly weathered urban soils in Uberlândia, Brazil*. Z. Pflanzenernähr. Bodenk., 162:539-548, 1999.

CAPÍTULO 3

METAIS PESADOS NA FRAÇÃO ARGILA DE SOLOS DO GRUPO AÇUNGUI NO PARANÁ: *Microscopia de varredura por transmissão*

1. Introdução

As fontes de metais pesados nos solos podem ser tanto de origem antropogênica, como litogênica. Em geral, é possível afirmar que um metal pesado originado a partir de atividades humanas possui maior disponibilidade e representa maior risco de contaminação ambiental (Sultan e Shazili, 2009). A interferência antrópica pode redistribuir os conteúdos naturais de metais e promover o enriquecimento dos mesmos na biosfera (Pérez-Sirvent *et al*., 2010; Roca-Perez *et al*., 2010; Bini *et al*., 2011). Por outro lado, a presença destes elementos quando originados a partir de processos naturais da formação dos solos, pode contar com formas menos disponíveis e de menor risco ambiental (Aloway, 2013). Em solos sem influência de atividades humanas, a composição e a mineralogia da rocha de origem são os principais fatores que controlam a quantidade e distribuição dos metais pesados nos solos (Bini *et al.*, 2011). De maneira geral, rochas de natureza básica produzem solos mais argilosos, com maiores teores de óxidos de Fe e, normalmente, maiores teores de metais pesados (Tume *et al*.,2006; Pérez-Sirvent *et al*., 2010). Desta forma, para avaliar a disponibilidade e dinâmica de um metal no ambiente, o estudo da composição química e mineralógica dos minerais primários e secundários, presentes na fração argila do solo, é fundamental.

As reações de adsorção e dessorção de metais pesados são reguladas por inúmeras características físico-químicas que ocorrem nos solos. Os metais associados às argilas podem encontrar-se basicamente em três formas (Alleoni *et al*., 2009; Gu *et al*., 2014): i e ii) adsorvidos eletrostaticamente (trocável) ou especificamente (não trocável) na superfície reativa dos minerais; iii) participando da estrutura dos minerais primários e secundários.

É incontestável que não apenas a quantidade, mas os aspectos qualitativos das argilas presentes no solo, são muito relevantes para sua eficácia na retenção de contaminantes. Solos mais intemperizados possuem predomínio de minerais com menor carga elétrica de superfície (dependentes de pH), como caulinita, gibbsita e óxidos de Fe (Melo *et al*., 2001 a,b; Ghidin *et al*., 2006). Por este motivo possuem menor probabilidade de retenção de grandes quantidades de metais. Ao contrário, solos mais jovens podem contar com a ocorrência de minerais

primários e secundários 2:1, como ilitas e esmectitas, com alta densidade de cargas negativas estruturais em sua superfície (Volkoff e Melfi, 1980; Johnston e Tombácz, 2002). Além disto, há ainda a possibilidade de formação de minerais de argila a partir da solução (neogênese) ou que tenham sido herdados do material de origem (diagênese), nos quais os metais podem participar da estrutura cristalina e, consequentemente, apresentarem sua disponibilidade muito reduzida.

Dentre as metodologias mais conhecidas para o estudo da fração argila e suas relações com metais pesados presentes no solo, encontra-se o fracionamento químico. Esta metodologia, utilizada desde a década de setenta, estabelece a distribuição de metais pesados nas diferentes fases minerais do solo (Tessier, *et al*. 1979; Sutherland, 2010). Contudo, principalmente em solos com menor grau de intemperismo, a fração argila possui uma diversidade de espécies minerais que são difíceis de serem separadas por meio de extrações químicas. Assim, os resultados das análises sequenciais podem extrapolar a contribuição de cada fase nos teores de metais pesados, uma vez que os extratores utilizados podem promover a dissolução de minerais para os quais não eram designados (baixa seletividade dos extratores) (Shan e Chen, 1993; Shiowatana *et al*., 2001). Outra dificuldade analítica do fracionamento químico é a possibilidade de readsorção ou redistribuição de elementos durante as extrações, formando novas fases minerais que não pertencem à amostra analisada (Tu *et al*., 1994; Rakasasalaya *et al*., 1996). Por fim, os resultados das extrações sequenciais dependem das condições operacionais de cada protocolo usado (Sahuquillo *et al*., 1999).

Neste sentido, para que haja segurança na determinação da fonte de formas estruturais de metais pesados, é preciso buscar o refinamento na análise de cristais isolados na argila (Hetzel, *et al*., 1993; Darunsontaya *et al*., 2012). A microscopia eletrônica de varredura por transmissão (MEVT) permite a observação direta dos minerais de tamanho argila. Com ela é possível correlacionar imagens de partículas nanométricas com resultados quantitativos, uma vez que o equipamento faz a varredura e o mapeamento químico da amostra por meio de espectroscopia por energia dispersiva de raios-x (EDX). Desta forma, as respostas possuem maior precisão em relação às associações entre metais pesados e os minerais presentes nestas minúsculas partículas do solo.

Considerando o exposto, o objetivo geral deste estudo foi caracterizar minerais individuais da fração argila e relacioná-los com a ocorrência de Pb, Ba e Zn, em solos de região rica em minério de Pb (galena) no Paraná, por meio de microscopia eletrônica de varredura por transmissão com tubo de EDX.

2. Material e métodos

2.1 Caracterização da área

Os detalhes das áreas de coleta das amostras de solo podem ser encontrados no Capítulo 1 (item 2.1). Para estudo da mineralogia da fração argila foram selecionadas as amostras 4, 15, 23 e 25, como segue na tabela 1.

Tabela 1. Localização, material de origem, profundidade, e teor total de Pb, Ba e Zn na terra fina seca ao ar (método EPA3052, Usepa, 1997) dos pontos amostrais.

Área/amostra	Material de origem	Prof.(1)	UTM (22J)		Pb	Ba	Zn	Observações
		cm	Latitude	Longitude	mg kg^{-1}			
			M					
A1/4	Mármore calcítico	15 - 25	726869S	0710480E	1490	76	239	Localizada a 3 km da usina de beneficiamento (Panela de Brejaúvas).
A2/15	Mica xisto e filito	0 – 5	7251412S	0701845E	51032	453	1097	Mina de Perau, localizada à 30 km da usina de beneficiamento.
A2/23		0 - 10	7251549S	0701842E	7886	499	1365	Mina de Perau, amostra coletada em área de mata adjacente ao local de mineração.
A3/25	Granito Itaoca	30 - 45	0715399S	7269531E	34	19	37	Localizada a 10 km da usina de beneficiamento, área não minerada.

2.2 Preparo das amostras e separação da fração argila

Os compostos orgânicos foram previamente removidos da TFSA por H_2O_2 (30%v/v) em banho maria a 70ºC. Após este procedimento, a fração areia foi então separada das frações silte+argila pela adição de NaOH 0,2 mol L^{-1}, seguida pela agitação mecânica por 16 horas e posterior retenção em peneira de malha 0,053 mm. As frações silte e argila foram colocadas em provetas de 1000 ml e separadas por sedimentação segundo a Lei de Stokes (Gee e Bauder, 1986). Desta forma, foi obtida amostra de argila natural, posteriormente submetida aos tratamentos descritos no item 2.3.

2.3 Extrações de óxidos de ferro e minerais filossilicatados em argila natural

Para avaliar as associações dos metais pesados com as diferentes fases minerais através

da difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura por transmissão (MEVT), foram realizadas a partir da argila natural: (i) extração de óxidos de ferro amorfos e cristalinos por ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) (Mehra e Jackson, 1960) - estudo dos minerais no resíduo DCB; (ii) extração de gibbsita e minerais filossilicatados por NaOH 5 mol L^{-1} fervente (Norrish e Taylor, 1961) - estudo dos minerais no resíduo NaOH; (iii) extração combinada e sequencial com DCB + NaOH 5 mol L^{-1} estudo de minerais resistentes à ambas extrações.

2.4 Microscopia eletrônica de varredura por transmissão (MEVT) e difratometria de raios X (DRX)

Foram pesados 0,005g de argila de cada tratamento descrito no item 2.3 e diluídas aproximadamente 10.000 vezes em água ultrapura. Uma gota da solução foi colocada em grades de cobre com filme de carbono, especiais para uso em microscopia eletrônica de transmissão. O microscópio eletrônico de varredura por transmissão utilizado foi o FEI Titan com tubo de EDX, operado a 200 Kv. Os dados foram processados no software analítico Bruker Esprit.

A identificação mineralógica por DRX foi realizada na argila natural e também após as extrações citadas no item 2.3. Para corrigir as distorções do equipamento, foi utilizado NaCl como padrão interno, adicionando-se aproximadamente 4% (m/m) do sal em relação à massa das amostras. A mistura amostra + sal foi triturada em almofariz e disposta sem orientação em placas perfuradas. Os difratogramas foram obtidos utilizando goniômetro vertical Phillips modelo PW 3020 com monocromador de grafite e feixes e CuKα a 50 kV e 20mA, na velocidade de 1º. 2Θ min^{-1} e amplitude de varredura de 2 até 50º 2Θ.

2.5 Determinação das fórmulas químicas dos minerais

As fórmulas químicas foram obtidas com base na fórmula estrutural de cada mineral, de acordo com a relação estequiométrica entre os cátions e ânions (valores conhecidos na fórmula estrutural), com o método utilizado por Hetzel e Doner (1993).

Considerando como exemplo um mineral 2:1 de fórmula química $[A_1 (B)_4 (C,D)_3 O_{10} (OH)_2]$, onde:

- A = cátion localizado entre as camadas 2:1;
- B = cátion localizado nos tetraedros, majoritariamente ocupados por Si^{4+};
- C e D = cátions localizados nos octaedros, majoritariamente ocupados por Al^{3+}.

A carga elétrica correspondente aos ânions da formula é -22 (Oxigênio: 10 x -2 = -20; Hidroxila: 2 x -1 = -2; Total: -22). Neste caso, o somatório das cargas positivas deve corresponder à +22 para se ter a neutralidade do composto. Assim, toma-se como base para o cálculo a porcentagem atômica de cada cátion multiplicando-as pela valência do cátion no composto, cujo somatório final é dividido pelo número de cargas obtendo-se um fator *f*.

Os resultados de porcentagem atômica de cada elemento obtidas pelas análises de MEVT-EDX, foram então multiplicados pelo fator *f*, estimando assim a proporção de cada elemento na fórmula química do mineral. É importante ressaltar que os resultados apresentados na discussão do Capítulo 3 foram apresentados como porcentagem em massa de cada elemento.

Para tornar mais clara essas determinações, usou-se a seguinte partícula isolada e analisada por MEVT-EDX como exemplo:

- Amostra: 4 tratada por DCB.
- Partícula: caulinita (ponto 1 destacado na Figura 2).
- Fórmula química ideal: $Al_2Si_2O_5(OH)_4$.
- Total de cargas negativas:
  - Valência oxigênio: -2
  - Total oxigênios: 5 * -2= -10
  - Valência hidroxilas = -1
  - Total hidroxilas: 4 * -1 = -4
  - Total de cargas negativas = -14
- Fórmula química do ponto 1 na partícula de caulinita (Figura 2): $Na_{0,03}(Si_{1,94}\ Al_{0,06})(Al_{1,94}\ Fe_{0,06})O_5(OH)_4$.

Tabela 2. Demonstração dos valores utilizados para cálculo da fórmula química das partículas, a partir de um cristal de caulinita (Figura 2).

Elemento	Porcentagem atômica (% at)	Valência c	Produto % at * (c)	Fator(1)	Número de mols
Si	24,29	+4	97,16	0,080	1,94
Al	25,02	+3	75,06	0,080	2,00
Fe	0,78	+3	2,34	0,080	0,06
Na	0,39	+1	0,39	0,080	0,03

(1) Produto do total de cargas negativas divididos pelo Σ do produto da % at*c.

2. Resultados e discussão

3.1 Identificação mineralógica da fração argila por difratometria de raios X

A composição mineralógica da fração argila, especialmente nas amostras das áreas 1 e 2, é bastante diversificada (Figura 1). Esse comportamento é coerente com o baixo grau de desenvolvimento dos solos e a grande variedade mineralógica das rochas metamórficas de origem, além de mineralizações de Pb, Ag, Zn e Ba (Hseu *et al*., 2007). Todas as amostras de argila natural apresentaram predomínio de minerais filossilicatados (esmectita, vermiculita, mica e caulinita) e picos de baixa intensidade de óxidos de ferro.

Os picos de quartzo apresentaram moderada intensidade, principalmente na amostra 4, condizente com o material de origem calcário (área 1). Ao contrário, o quartzo é dominante na amostra 25 em todos os tratamentos, devido à composição do granito, com riqueza neste mineral. O tratamento com DCB foi eficaz na remoção dos óxidos de Fe e os picos de caulinita desapareceram após a extração com NaOH 5 mol L^{-1}. A eficiência desses tratamentos facilitou o estudo de fases concentradas por MEVT-EDX.

Foram identificados picos de plumbogumita nos difratogramas de argila natural e tratadas com DCB, das amostras 15 e 23 (Figura 1). Os minerais do grupo da plumbogumita são fosfatos aluminosos hidratados ($PbAl_3(PO_4)_2(OH)_5.H_2O$ e apresentam-se como os principais minerais fonte de Pb nos solos, devido sua grande estabilidade nas condições geoquímicas encontradas no ambiente. Segundo Nriagu (1974), a constante de solubilidade (Kps) da plumbogumita é $10^{-99,3}$ mol L^{-1}, seguida pela piromorfita, com Kps de $10^{-84,4}$ mol L^{-1}, ambos produtos do intemperismo da cerussita ($PbCO_3$). O mineral cerussita foi anteriormente encontrado na área 2 por Barbour e Oliveira (1979) e Daitx (1996), localizado sobre a superfície dos veios de galena e como cimento de brechas intraformacionais com fragmentos de calcoxisto alterado. A presença de cerussita pode justificar a formação de minerais do grupo da plumbogumita na fração argila. Neste sentido, estes minerais apresentam grande importância nos processos de dispersão e fixação de Pb nos solos, diminuindo sua biodisponibilidade e as chances de serem absorvidos por plantas e animais (Holwels, 1996; Mirestski e Cirene, 2008).

Todavia, a evidência sobre a origem da plumbogumita permanece incerta, uma vez que esta também pode ser oriunda de processos diagenéticos (comuns em depósitos minerais), ou a partir de atividades antrópicas. Isto porque é possível que a alta concentração de Pb na solução, em virtude do acúmulo de resíduos na superfície do solo, tenha possibilitado a sua precipitação

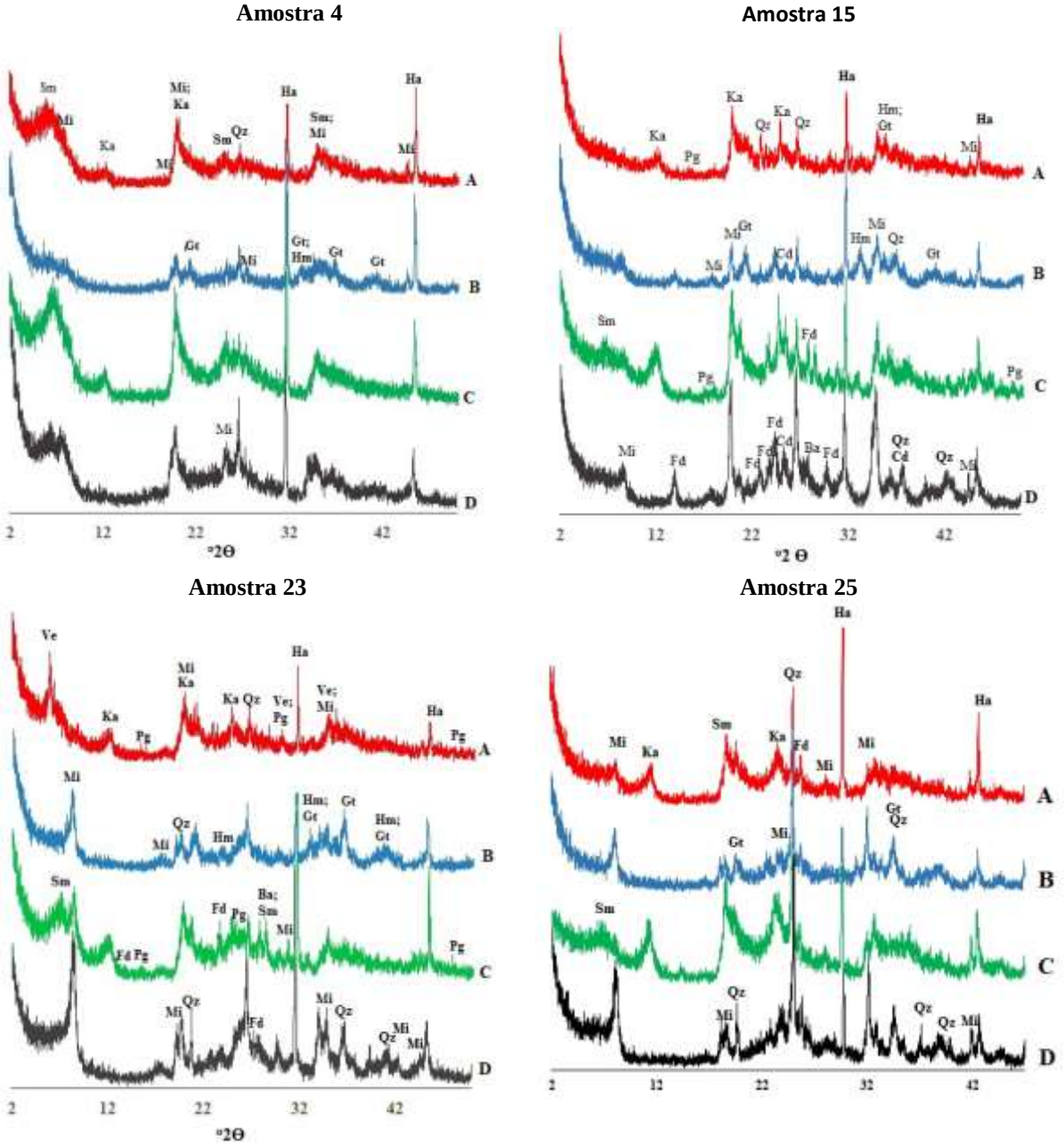


Figura 1. Difratogramas de raio X (radiação Cu-Kα) mostrando a evolução mineralógica da fração argila das amostras 4 (área 1), 15 e 23 (área 2) e 25 (área 3) com as extrações. A - argila natural; B – argila natural após NaOH 5 mol L^{-1}; C – argila natural após extração ditionito-citrato-bicarbonato; D - argila natural após extração NaOH 5 mol L^{-1} + ditionito-citrato-bicarbonato. Ka = caulinita; Gt = goethita; Hm = hematita; Sm = esmectita; Ha = halita; Qz = quartzo; Mi = mica; Pg = plumbogumita; Cd = corundum; Fd = feldspato; Ba = barita; Ve = vermiculita.

3.2 Análises por MEVT e distribuição espacial de metais em minerais da fração argila

As amostras 4, 15, 23 e 25 de argila foram tomadas para determinar a composição química de partículas individuais por meio de MEVT-EDX. O equipamento proporcionou o estudo direto dos minerais (possíveis fontes de metais pesados) nos solos das três áreas, refinando os resultados obtidos por DRX. Além disto, possibilitou a identificação de minerais acessórios, que devido à baixa concentração nas amostras, não puderam ser estudados por DRX.

Minerais presentes no resíduo concentrado pela extração com DCB

As imagens e composição química das partículas das argilas das áreas 1, 2 e 3 encontram-se da Figura 2 a 11 e Tabelas 3 a 11.

Além da grande diversidade mineralógica observada na fração argila, a expectativa em relação a gênese dos argilominerais, de acordo com as características do material de origem, bem como a presença de metais pesados como componente estrutural dos cristais, foi confirmada e melhor compreendida com o auxílio da MEVT. As análises comprovaram, devido ao aspecto morfológico e composição química das partículas, a presença de minerais micáceos primários (fluoroflogopita e ilita) e filossilicatos secundários 2:1 e 1:1 (vermiculita, esmectita saponita-sauconita e caulinita) além de anatásio, plumbogumita, feldspato, gorceixita, crandalita e carbonatos.

A Figura 2 mostra uma partícula de caulinita da área 1 e os mapas de distribuição química de Al, Si e Fe referentes à composição química da partícula. A porcentagem da massa de cada elemento em relação ao total da massa do composto segue na Tabela 3. As relações estequiométricas obtidas pela porcentagem atômica dos elementos confirmam ser uma partícula de caulinita, com relação entre Si:Al de 1:1 (Jackson, 1979) (observar o diagrama ternário na Figura 3). Tomando a área 1 da partícula da Figura 2 a fórmula química correspondente é – $\mathbf{Na_{0,03}Pb_{0,01}\ (Si_{1,94}Al_{0,06})\ (Al_{1,94}Fe_{0,06})\ O_5\ (OH)_4}$ - Na e Pb fora das lâminas; Si e Al lâmina tetraedral; Al e Fe lâmina octaedral. Observando a disposição de cada elemento, fica clara a substituição isomórfica de Al por Fe nos sítios octaedrais, também confirmado pela uniformidade de distribuição de Fe na partícula no mapa de distribuição química. Preenchendo a fórmula mínima com a composição química da partícula (exemplo no item Material e Métodos) houve pequena sobra de Al^{3+} do sítio octaedral, que foi alocado no sítio tetraedral como substituinte ao Si^{4+}. Essa substituição gera pequena quantidade de carga

estrutural entre as camadas adjacentes 1:1, na região das pontes de hidrogênio (Melo e Wypych, 2009).

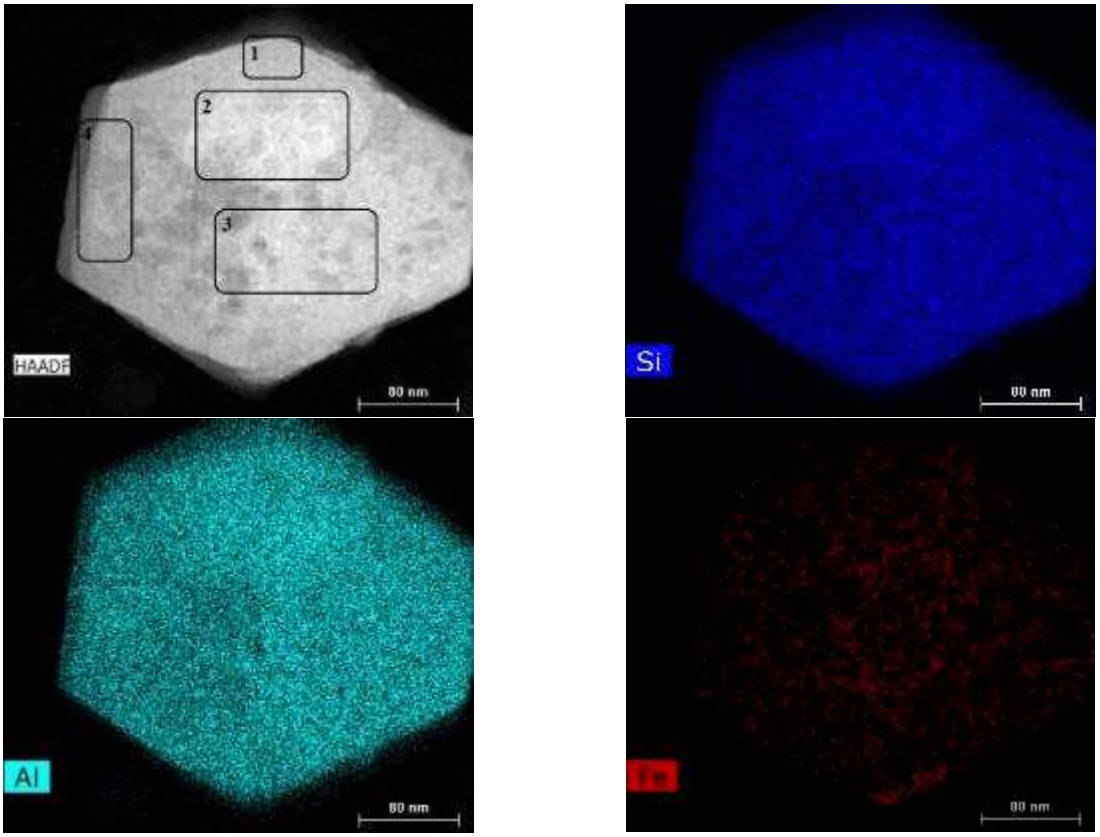


Figura 2. Imagem de um cristal de caulinita da fração argila da amostra 4 (área 1) obtida por MEVT após extração por ditionito-citrato-bicarbonato, com os mapas de distribuição química de Si, Al e Fe.

Tabela 3. Análises químicas dos pontos 1, 2, 3 e 4 identificados na figura 2.

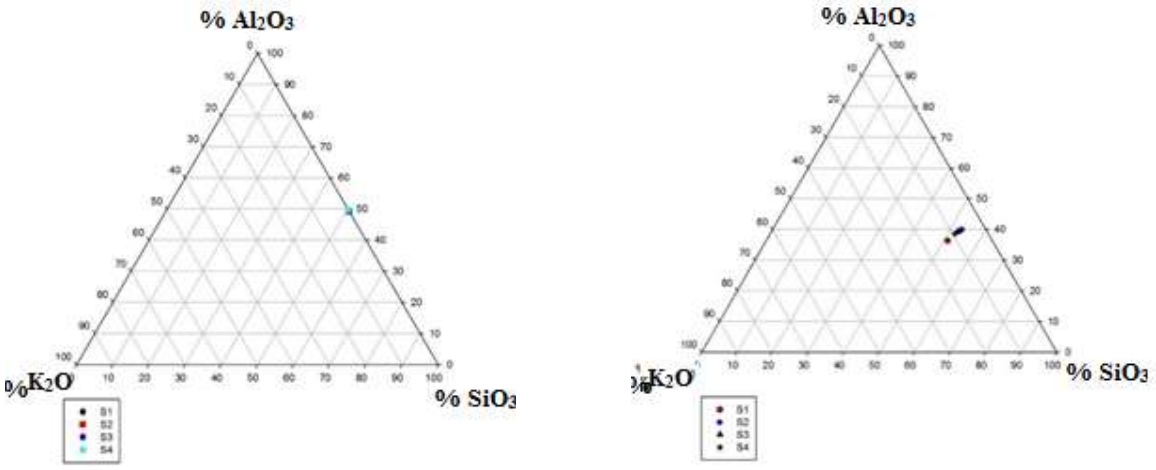
Elemento	1	2	3	4
	massa (%) [1]			
O	50,09	52,67	51,54	51,78
Si	24,54	23,42	23,85	23,82
Al	24,28	22,67	23,33	23,50
Fe	0,78	0,96	0,95	0,70
Pb	0,15	0,12	0,14	0,13
Na	0,16			

[1] Proporção da massa de um elemento em relação à massa total do composto.

Minerais como caulinita, muito comuns nos solos brasileiros, são formados a partir do intemperismo químico de minerais primários fonte de Si e Al, em ambientes que favorecem a lixiviação de sílica e cátions básicos como, Ca, Mg, K e Na (Singh e Gilkes, 1992). Por se

tratar de solos jovens originados de rochas com grande diversidade mineralógica, a caulinita não é o principal mineral da fração argila dos solos estudados, principalmente na área 2 (Figura 1). As seis faces euhédricas da partícula indicam que o cristal foi bem formado (padrão hexagonal), ou seja, trata-se de uma partícula de alta cristalinidade, como o descrito por Singh e Gilkes (1992a), e verificado por Melo *et al*., (2001b) em solos brasileiros. Segundo este último autor, em minerais de baixa cristalinidade este padrão não é observado, bem como em solos com avançado grau de intemperismo.

Em relação à composição total da caulinita tem-se pequena parcela de Pb. Pela dedução da formula mínima o Pb^{2+} está fora das camadas octaédricas e tetraédricas. É difícil admitir que após todos os tratamentos para preparação da amostra (queima da matéria orgânica com H_2O_2, dispersão com solução de NaOH e tratamento com DCB) o Pb^{2+} não tenha sido dessorvido caso estivesse interagindo (adsorção específica ou não específica) com as cargas superficiais (bordas quebradas ou superfície siloxana) da partícula. Com base nessa premissa, admite-se que a pequena proporção de Pb^{2+} e Na^{+} estão entre as lâminas, na região das pontes de H. A entrada desses cátions nessa região é possível apenas no momento da neogênese da caulinita, pois, como se sabe, esse mineral não é expansivo, o que não permitiria a incorporação de cátions nas entrecamadas após a sua formação (Ma e Eggleton, 1999).



A **B**

Figura 3. Diagrama ternário dos constituintes majoritários normalizados (SiO_2, Al_2O_3 e K_2O) dos pontos 1, 2, 3 e 4 das partículas das figuras 2 (Figura 3 A - caulinita) e 6 (Figura 3 B – ilita trioctaedral). As análises químicas dos elementos foram obtidas por MEVT-EDX.

Os resultados da tabela 4, bem como os mapas de distribuição química, mostram que o mineral micáceo observado na figura 4 corresponde quimicamente à fluoroflogopita, cuja fórmula mínima ideal é **$K (Mg, Fe)_3 (AlSi_3) O_{10} F_2$.** Apesar do Brasil contribuir com 0,4 %

das extrações de flúor ao redor do mundo, as maiores reservas de fluorita (CaF_2) encontram-se nos estados de Santa Catarina e Paraná. No Paraná destacam-se os municípios de Adrianópolis e Cerro Azul como reserva de fluorita (DNPM, 2004). Assim, a presença de F nos solos justifica-se pela riqueza do material de origem neste elemento. Considerando a participação do F no mineral micáceo da Figura 4, é importante assinalar que minerais primários podem chegar à fração argila graças ao intemperismo físico, e por isso têm ocorrência mais comum em solos mais jovens.

Novamente, tomando como exemplo o ponto 1 da figura 4, a fórmula mínima com base na porcentagem em átomo de cada elemento do composto é $\mathbf{Pb_{0.04}Ca_{0.04}\ K_{0.90}\ (Si_{3.08}\ Al_{0.92})\ (Al_{0.13}\ Mg_{2.74})\ O_{10}\ (F_{1.92}OH_{0.08})}$**.** Observa-se a formação de tetraedros de Si e Al. A porcentagem de F variou de 4,90 até 8,30 % (Tabela 4), valores altos que, aliados ao mapa de distribuição química do elemento, fortalecem a hipótese de que este se encontra na estrutura do cristal (distribuição em toda a superfície), ocupando os sítios das OH.

Os resultados obtidos para Pb^{2+} e Ca^{2+} mostram que os metais não se encontram na estrutura da fluoroflogopita (fora das posições das lâminas octaédricas e tetraédricas), ou seja, assim como observado para a caulinita, devem estar entre as camadas, nos poros ditrigonais, usualmente ocupados por K^+. O Pb^{2+} e Ca^{2+} estão compensando as cargas negativas permanentes geradas pelas substituições isomórficas nos sítios tetraédricos e octaédricos. O Pb^{2+} tem reio iônico próximo ao K^+ (0,119 e 0,133 nm, respectivamente) o que favorece o ajuste de ambos ao poro ditrigonal de entrecamadas de minerais 2:1. Como discutido para a caulinita (Figura 2), as micas (fluoroflogopita) são minerais não expansivos e a entrada de cátions entre as camadas ocorre no momento da gênese dos minerais, nesse caso, diagênese. Apenas o ponto 1 apresentou Pb, e apesar da distribuição química indicar a presença do metal nas outras áreas, os espectros relacionados a este elemento não puderam quantificá-lo. Isto pode ter ocorrido por estar presente em quantidades muito pequenas para serem detectadas.

Os octaedros da fluoroflogopita possuem em torno de 15% de Mg, com uma menor proporção de Al (observar o mapa de distribuição química mais denso do Mg). A presença de Fe é observada no ponto 2 da figura 4, e considerando seu mapa de distribuição química, aparentemente os pontos mais brilhantes são precipitações pontuais do elemento. Estes precipitados de Fe podem inclusive ser observados na imagem do cristal sem mapeamento químico (pontos mais brancos sobre as lâminas da mica). Já a localização do K é melhor distribuída nos poros ditrigonais entre as camadas do mineral.

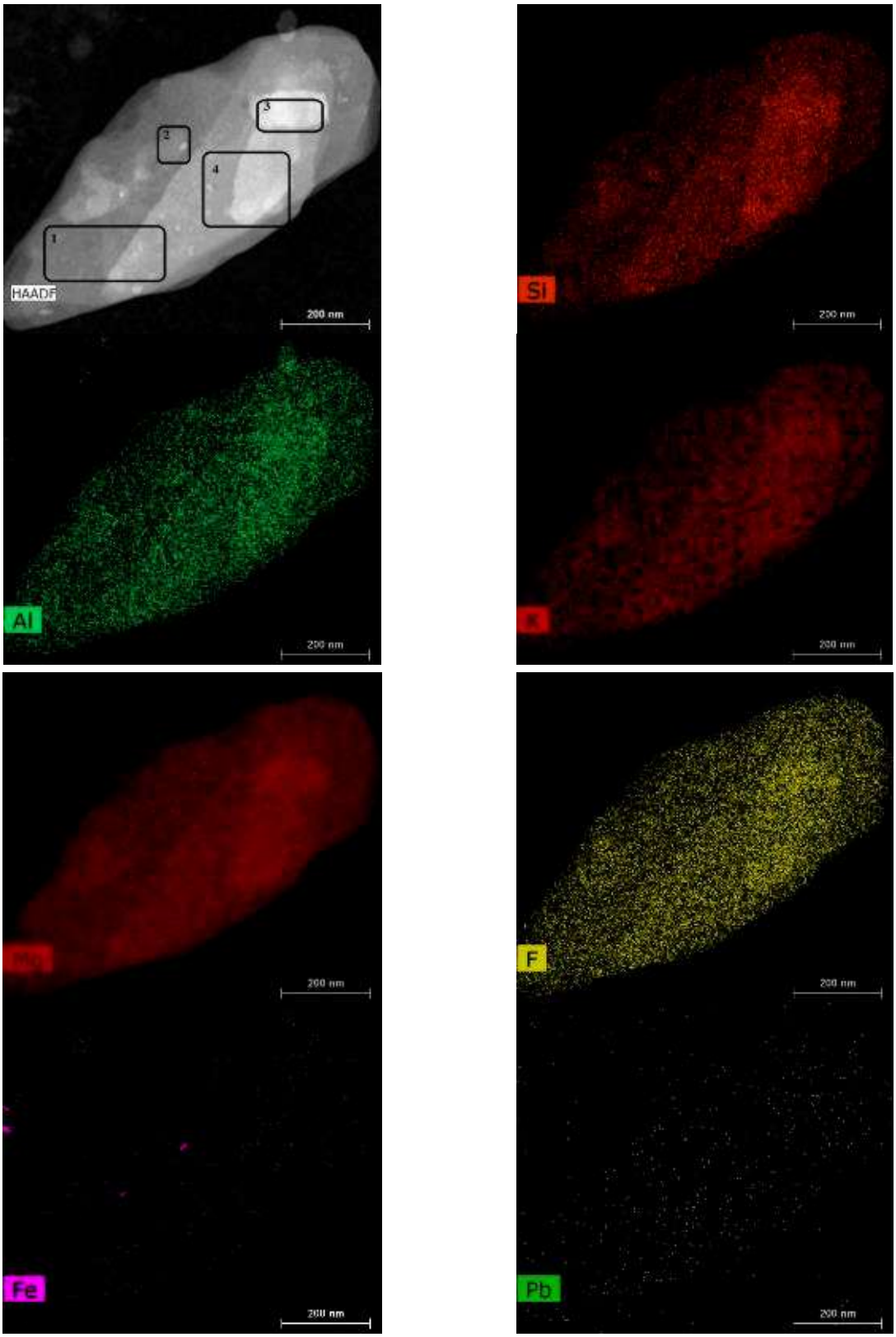


Figura 4. Imagem de um cristal de fluoroflogopita da fração argila da amostra 4 (área 1) obtida por MEVT após extração por ditionito-citrato-bicarbonato, com os mapas de distribuição química de Si, Al, K, Mg, F, Fe e Pb.

Tabela 4. Análises químicas dos pontos 1, 2, 3 e 4 identificados na figura 4.

Elemento	1	2	3	4
		% Massa [1]		
O	41,49	49,98	40,98	50,06
Si	19,64	17,54	20,38	17,82
Al	6,45	7,20	6,90	5,70
Mg	15,15	13,45	15,85	13,74
K	8,01	5,80	8,48	7,11
F	8,30	4,90	6,99	5,37
Fe	-	0,83	-	
Pb	0,13			
Ca	0,82	0,30	0,42	0,20

[1] Proporção da massa de um elemento em relação à massa total do composto.

Vale ressaltar que só é possível encontrar a fluoroflogopita em solos pouco intemperizados, uma vez que são minerais de fácil dissolução (Lindsay, 1979). A baixa resistência ao intemperismo ocorre por possuir estrutura trioctaedral aliada à composição rica em cátions básicos. Apesar da pouca participação deste mineral no solo da área 1 (não foram reconhecidos picos de fluoroflogopita nos difratogramas de raios X – Figura 1), a remoção de óxidos de ferro por meio de DCB facilitou a identificação deste mineral na análise por MEVT.

A figura 5 mostra três minerais encontrados na fração argila da amostra 4 (área 1), com aspectos morfológico e químico distintos entre si. Os pontos 3 e 4 marcam o mesmo mineral, que de acordo com a composição química (Tabela 5) é uma partícula de feldspato microclínio, cujas respectivas fórmulas mínimas (% atômica da análise por MEVT-EDX alocados na fórmula mínima ideal do microclínio) são: $\mathbf{Pb_{0,01}\ Ba_{0,01}\ K_{0.79}\ (Si_{3.03}\ Al_{1.02})\ O_8}$ (ponto 3) e $\mathbf{Ba_{0,01}\ K_{0.80}\ (Si_{2.99}\ Al_{1.05})\ O_8}$ (ponto 4).

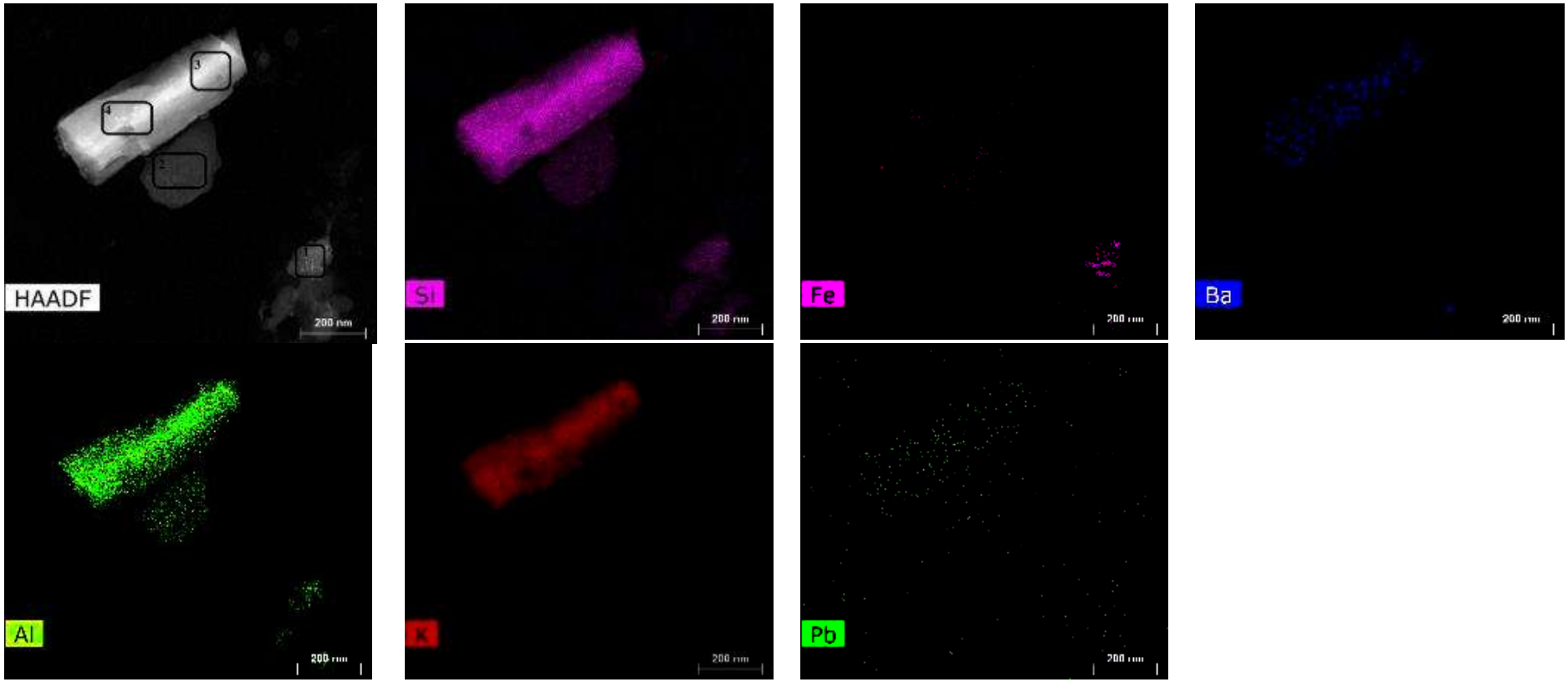


Figura 5. Imagem de cristal de feldspato (pontos 3 e 4), crandalita e esmectita (ponto 1) e esmectita trioctaedral (ponto 2) da fração argila da amostra 4 (área 1) obtida por MEVT após extração por ditionito-citrato-bicarbonato, com os mapas de distribuição química de Si, Al, K, Fe, Pb, Ca e Ba.

Tabela 5. Análises químicas dos pontos 1, 2, 3 e 4 identificados na figura 5.

Elemento	1	2	3	4
		massa %[1]		
O	54,58	56,07	48,28	46,38
Si	22,94	20,09	30,08	30,69
Al	14,93	20,02	9,72	10,32
Mg		0,98		
K	0,49	0,98	10,96	11,44
P	1,60			
Fe	3,15	1,33		
Pb			0,10	0,22
Ca	2,26			
Zr		0,12	0,27	0,23
Ba			0,63	0,67

[1] Proporção da massa de um elemento em relação à massa total do composto.

Um dos grupos minerais mais abundantes na crosta terrestre é o grupo dos feldspatos. Estes minerais são silicatos de alumínio que se combinam com cátions como Ca, Na, K e Ba, ajustados em seus espaços intersticiais (Lira e Neves, 2013). Feldspatos com altos teores de Pb e Ba já foram estudados por diversos autores (Dorstal e Chatterjee, 2010), e como os tetraedros de Si e Al não podem comportar um elemento com as dimensões do Pb e Ba (Klein e Hurlbut, 1993), o metal se ajusta nos espaços comumente ocupados por outros cátions grandes. Cristais monoclínicos, como os feldspatos potássicos, tem a morfologia mais compatível para ajustar-se à presença de metais pesados com maior raio iônico como o Pb. Qian *et al*. (2003) confirmaram que feldspatos potássicos em rochas ígneas continham de 70 a 90 % de todo o Pb presente na rocha.

Da mesma forma, as análises mostram pequena participação de Zr nos pontos 3 e 4 (Tabela 5). É possível que assim como Ba e Pb, o Zr esteja localizado nos espaços internos do microclínio, ou ainda, precipitado sobre ele.

De acordo com as análises químicas, o ponto 1 da figura 5 possui dois minerais distintos (esmectita e crandalita). Considerando a estequiometria de um filossilicato secundário 2:1, a fórmula química (MEVT-EDX) de um dos minerais do ponto 1 seria$\mathbf{K_{0.05}\,(Si_{3.57}\,Al_{0.43})(Al_{1.99}\,Fe_{0.25})O_{10}(OH)_2}$,com a mesma possibilidade para o ponto 2 da mesma figura[$\mathbf{K_{0.1}\,(Si_{3.00}\,Al_{1.00})(Al_{2.11}\,Fe_{0.10}\,Mg_{0.17})O_{10}(OH)_2}$]. Ambas as partículas não se associaram a metais pesados. A baixa porcentagem de K indica uma esmectita com substituição isomórfica de Al, nos octaedros, por Fe e Mg. Nos DRX da área 1 é possível identificar picos de esmectita (Figura 1). A substituição isomórfica que ocorre, tanto nos tetraedros, como nos octaedros,

causa a formação de cargas permanentes, promovendo a adsorção destes metais entre as lâminas do cristal que por este motivo, não pode ser removido durante a extração com DCB. Os teores de de Ca e P no ponto 1 tornaram possível a identificação do mineral crandalita (**$Ca_{0,80}Al_3(PO4)_{0,74}(OH)_5$**), que é um hidróxido de cálcio e alumínio do grupo das plumbogumita, formado a partir do intemperismo de rochas ricas em cálcio, como a formação da área 1 (Schwab *et al.*, 2004).

Por se tratar de um mineral 2:1, as relações entre os teores de Si/Al, da partícula da figura 6, ficaram em torno de 2,6. Pelos maiores teores de K em relação ao Mg, mas ainda insuficiente para caracterizar um cristal de muscovita ou biotita nos pontos 2 e 3 pode-se inferir que se trata do mineral micáceo já intemperizado (ilita), com fórmula mínimaideal K (Si_3Al) Al_2O_{10} $(OH)_2$ nessas porções. Já na porção referente ao ponto 1 a partícula está mais preservada e o teor de K (8,4 % m/m) é compatível com uma partícula de muscovita (dioctaedral pelo baixo teor de Mg). A fórmula calculada pela alocação dos elementos na análise química por MEVT-EDX no ponto 1 é: **$Ba_{0.06}$ $K_{0.82}$ $(Si_{3.33}$ $Al_{0.67})$ $(Al_{1.69}$ $Mg_{0.31}$ $Pb_{0.05})$ O_{10} $(OH)_2$.** Reflexão (001) de alta intensidade apareceu nos DRX da amostra da área 2 (Figura 1).

Observando os teores quantitativos da tabela 6 e os mapas de distribuição química (Figura 6) é visível que o Pb está distribuído em todo o cristal (lâmina octaédrica). Como o mineral primário guarda relações com a rocha de origem (rocha rica em minerais micáceos – micaxisto) e considerando as condições de formação de alta pressão e temperatura, existe a possibilidade de ocorrência de substituição isomórfica nos octaedros de Al por Pb. As fontes primárias do Pb foram os fluídos hidrotermais, ricos no metal, durante a gênese dos minerais primários nos eventos metamórficos da região. Condições alta pressão e temperatura ajudam a equacionar a grande diferença de raios iônicos entre Pb^{2+} e Al^{3+} (0,119 e 0,05 nm) durante a diagênese do mineral. Outro fator que deve manter a estabilidade da estrutura é o baixo nível de substituição isomórfica na lâmina octaédrica: Al+Mg = 2 mols e Pb = 0,05 mols **$(Al_{1.69}$ $Mg_{0.31}$ $Pb_{0.05})$**. Dessa forma, espera-se que os poucos ocatedros de Pb, que são maiores que os de Al e Mg, estejam acomodados na extensão horizontal da lâmina octaédrica sem grandes prejuízos à estabilidade do mineral nas condições ambientais; a entrada do Pb^{2+} é favorecida pelas condições de alta pressão e temperatura e sua manutenção pelo baixo nível de substituição isomórfica.

Na figura 6 (mapa de distribuição de Pb) também é possível observar que a distribuição de Pb foi mais concentrada na parte superior esquerda da partícula (ponto 2 na figura),

produzindo pontos de maior intensidade. O teor de Pb no ponto 2 chegou a 2,19 % (m/m) (Tabela 6). Pelos menores teores de K pode-se afirmar que no ponto 2 ocorreu o máximo intemperismo entre os pontos analisados. A remoção preferencial de outros íons pode ter concentrado residualmente o Pb nessa porção, aumentando sua concentração em relação aos demais pontos. Os teores e mapas de Ba mostram que a partícula de mica/ilita (Figura 6) possui o metal em sua estrutura, juntamente com K^+ nos poros ditrigonais das entrecamadas do mineral (**$Ba_{0.06}$ $K_{0.82}$ - posição entrecamadas - ($Si_{3.33}$ $Al_{0.67}$) ($Al_{1.69}$ $Mg_{0.31}$ $Pb_{0.05}$) O_{10} $(OH)_2$)**.

Tabela 6. Análises químicas dos pontos 1, 2, 3 e 4 identificados na figura 6.

Elemento	**1(1)**	**2**	**3**	**4**
		massa %[1]		
O	45,43	48,33	44,22	46,73
Si	24,72	23,58	25,17	23,43
Al	16,83	16,88	18,05	16,15
Fe	nd[2]	2,64	3,21	2,61
Pb	0,26	2,19	0,56	0,46
Mg	2,01	1,25,	1,31	1,69
K	8,43	4,10	5,42	6,63
Ba	2,32	1,03	1,52	1,96
Na	nd	nd	0,53	0,34

[1] Proporção da massa de um elemento em relação à massa total do composto; [2] não determinado.

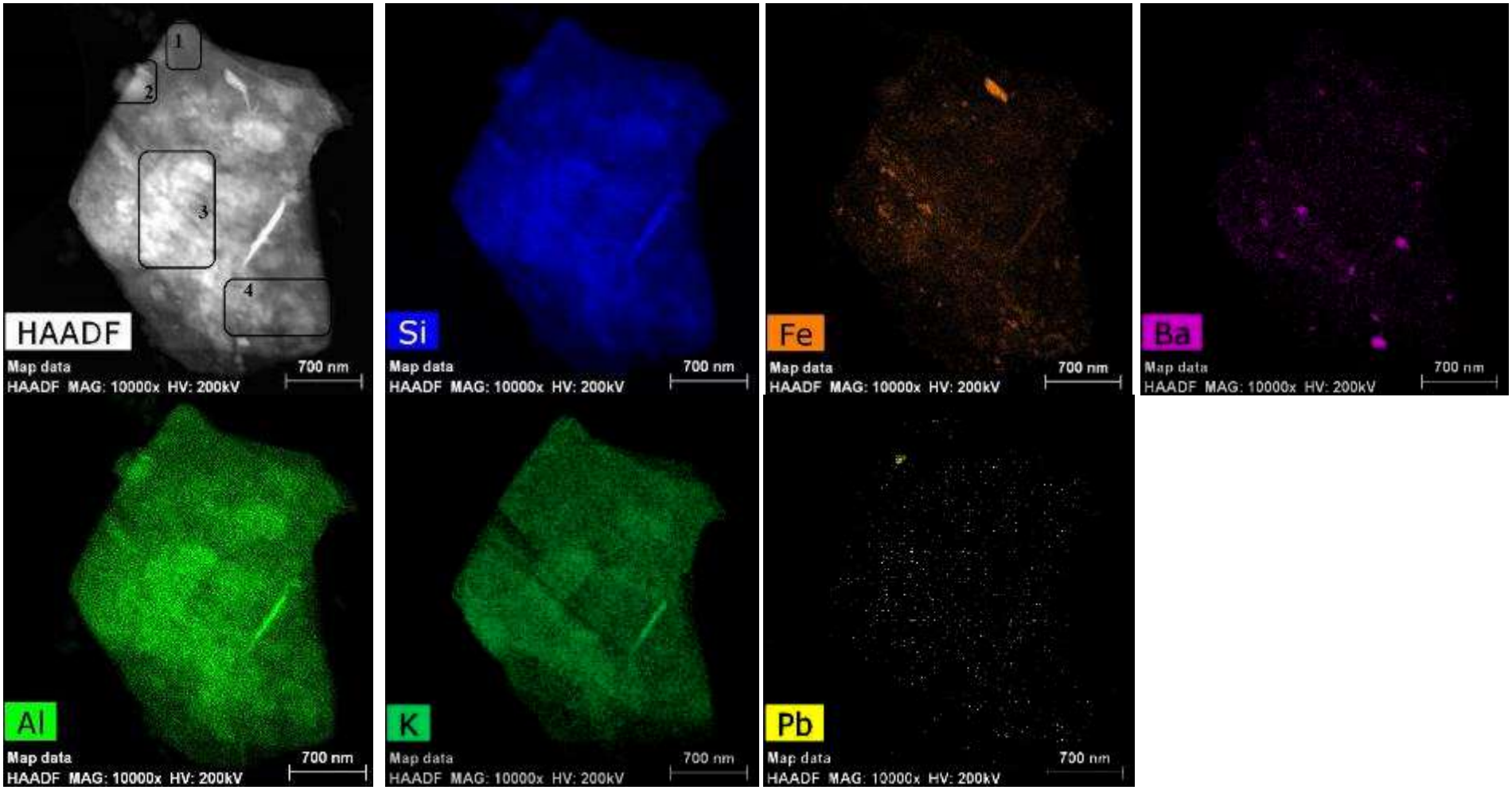


Figura 6. Imagem de um cristal de ilita da fração argila da amostra 15 (área 2) obtida por MEVT após extração por ditionito-citrato-bicarbonato, com os mapas de distribuição química de Si, Al, K, Fe, Pb e Ba.

A formação de precipitados de Ba na amostra 15 tratada com DCB (possivelmente $BaCO_3$) é evidente na figura 7 (pontos de cor intensa no mapa químico do Ba). A associação de P com Pb foi expressiva na amostra 15 (Figura 7). Os teores de Pb no ponto 1 foi de 30% (m/m) (ponto 1, figura 7, tabela 7). As relações estequiométricas neste ponto, e para o ponto 1 da figura 8 (Tabela 8), indicam a presença de plumbogumita, com fórmula química calculada $\mathbf{Pb_{1.06}Al_{3.55}(PO_4)_{1.64}(OH)_5}$ e $\mathbf{Pb_{1,61}Al_{5,01}(PO_4)_{2,73}(OH)_5}$, respectivamente. A fórmula mínima ideal da plumbogumita é $PbAl_3(PO_4)_2(OH)_5•(H_2O)$. Os altos teores de Al observados na fórmula em relação a estrutura ideal podem ser pela proporção que o elemento ocupa no mineral filossilicatado adjacente à partícula com Pb e P. A plumbogumita foitambém identificada na amostra 15 e 23 tratadas por DCB, pelas análises de DRX (Figura 1). A ausência deste mineral nas amostras tratadas com NaOH 5 mol L^{-1} por DRX é devido à solubilidade dos fosfatos aluminosos em meio alcalino, o que tornou a concentração de Pb, nos extratos obtidos com a extração NaOH, muito elevada (ver capítulo 2, Tabela 6). A presença deste mineral na fração argila justifica a alta concentração de Pb nos solos (valores que chegam a 51.000 mg kg^{-1}) (Tabela 1). Os resultados de MEVT confirmam a presença de plumbogumita nos solos, e comprovam que são a principal fonte de Pb na área 2. Entretanto, uma vez que este mineral pode ser formado a partir da alta concentração dos elementos P e Pb na solução do solo (Lindsay, 1979), permanece a incerteza em relação à origem (natural ou antrópica) na área, como mencionado no item 3.1. É possível que a plumbogumita, tanto tenha sido formada pelos elevados teores de Pb expostos com a mineração, quanto neoformadas por processos pedogenéticos naturais.

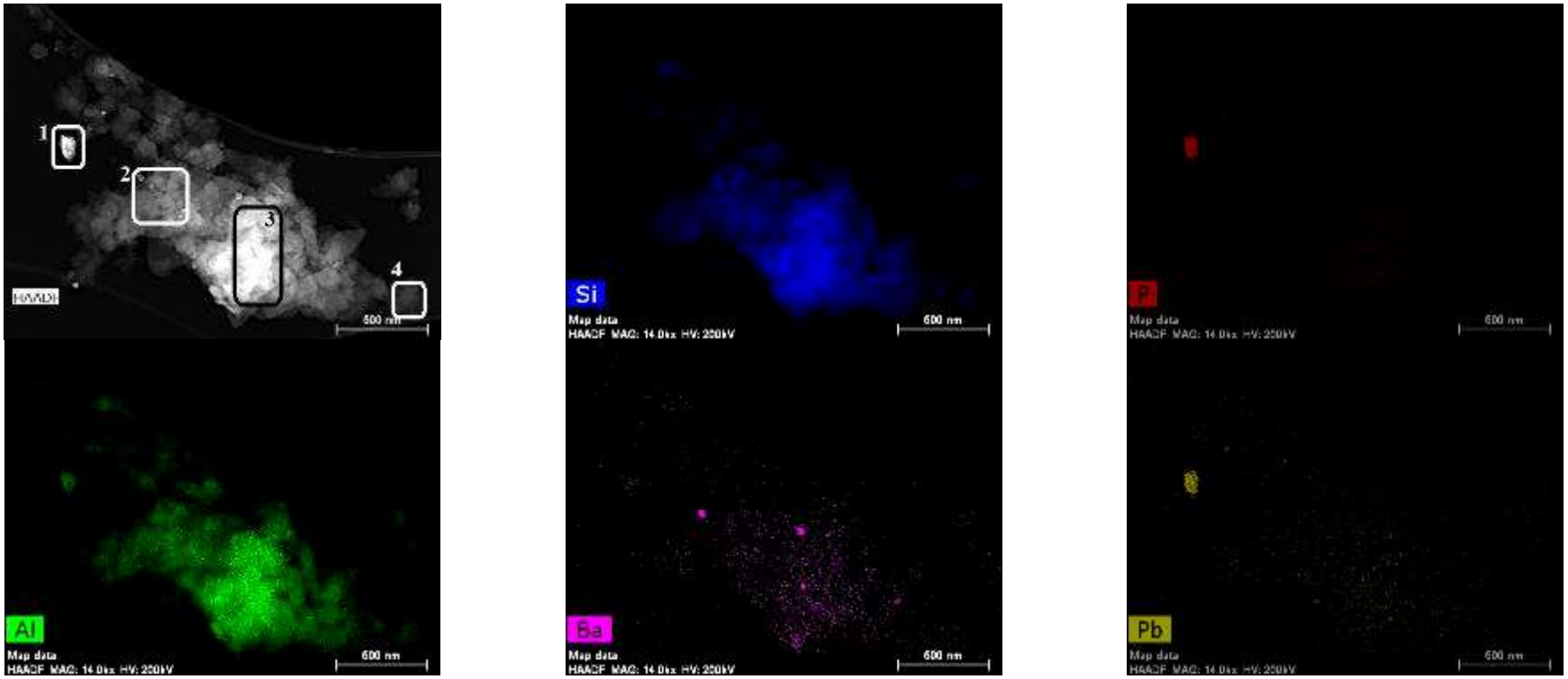


Figura 7. Imagem de um cristal de plumbogumita (ponto 1) e outros minerais presentes na fração argila da amostra 15 (área 2) obtida por MEVT após extração por ditionito-citrato-bicarbonato, com os mapas de distribuição química de Si, Al, Fe, P, Pb e Ba.

Tabela 7. Análises químicas dos pontos 1, 2, 3 e 4 identificados na figura 7.

Elemento	1	2	3	4
	massa %[1]			
O	43,26	51,18	50,10	53,93
Si	4,43	24,10	24,51	24,06
Al	13,20	16,98	17,73	16,60
Fe	1,64	nd[2]	2,74	2,46
Pb	30,38	0,92	0,93	nd
Mg	0,10	0,60	0,71	0,52
K	nd	1,92	1,98	1,95
Ba	nd	0,68	0,27	nd
P	6,99	nd	0,10	nd
Na	nd	0,89	nd	nd

[1] Proporção da massa de um elemento em relação à massa total do composto; [2] não determinado.

Os pontos 2, 3 e 4 demarcados na figura 7 foram identificados como vermiculita. As fórmulas mínimas para os pontos, respectivamente, são $\mathbf{Na_{0.15}\ Ba_{0.02}\ K_{0.19}\ (Si_{3.39}\ Al_{0.61})\ (Al_{1.88}\ Mg_{0.10}\ Fe_{0.19}\ Pb_{0.02})\ O_{10}\ (OH)_2}$; $\mathbf{Na_{0.15}\ Ba_{0.01}\ K_{0.20}\ (Si_{3.35}\ Al_{0.65})\ (Al_{1.84}\ Mg_{0.10}\ Fe_{0.19}\ Pb_{0.02})\ O_{10}\ (OH)_2}$ e $\mathbf{K_{0.20}\ (Si_{3.41}\ Al_{0.59})\ (Al_{1.87}\ Mg_{0.09}\ Fe_{0.18}\ Pb_{0.01}\ Ti\ _{0,01})\ O_{10}\ (OH)_2}$. Nota-se que Pb ocupa os octaedros e Ba encontra-se entre as camadas 2:1 do mineral. Picos característicos de vermiculita e esmectita foram observados por DRX na área 2 (Figura 1).

Como discutido anteriormente, há uma grande diferença de raios iônicos entre Pb (0,181 nm) e Al (0,051 nm), o que inviabiliza a substituição isomórfica de Al por Pb sob condições atmosféricas normais de pressão e temperatura (diferença de raios iônicos acima de 30% - Klein e Hurlbut, 1993). Entretanto, durante a gênese dos solos, o intemperismo da galena (PbS) enriqueceu a solução do solo em Pb, o que pode ter favorecido a entrada deste metal na estrutura dos filossilicatos. Este limite teórico de inviabilidade da substituição de Al por Pb na coordenação octaédrica, não deve se aplicar em uma camada predominantemente constituída de octaedros de Al, onde a entrada de Pb em pontos específicos não comprometeria tanto a estabilidade da estrutura. Por outro lado, uma lâmina octaédrica apenas deste metal não poderia nem ser formada, e tão pouco permanecer estável no ambiente do solo.

O ponto 2 da figura 8 marca uma partícula de anatásio (TiO_2),mineral acessório no caso das amostras estudadas. O pouco grau de desenvolvimento dos solos, favorece a permanência de uma grande diversidade mineral, dificultando a identificação de minerais presentes em menores quantidades. Picos de anatásio nas análises de DRX da fração argila não foram observados (Figura 1). O anatásio pode ser facilmente encontrado nos solos em estádio de

avançado intemperismo, como os latossolos brasileiros, quando estes são derivados de rochas máficas (Bispo *et al*., 2011). Nestes casos, os óxidos de titânio ocorrem acompanhados de outros minerais comuns nos latossolos, como quartzo, óxidos de ferro, gibbsita e caulinita.

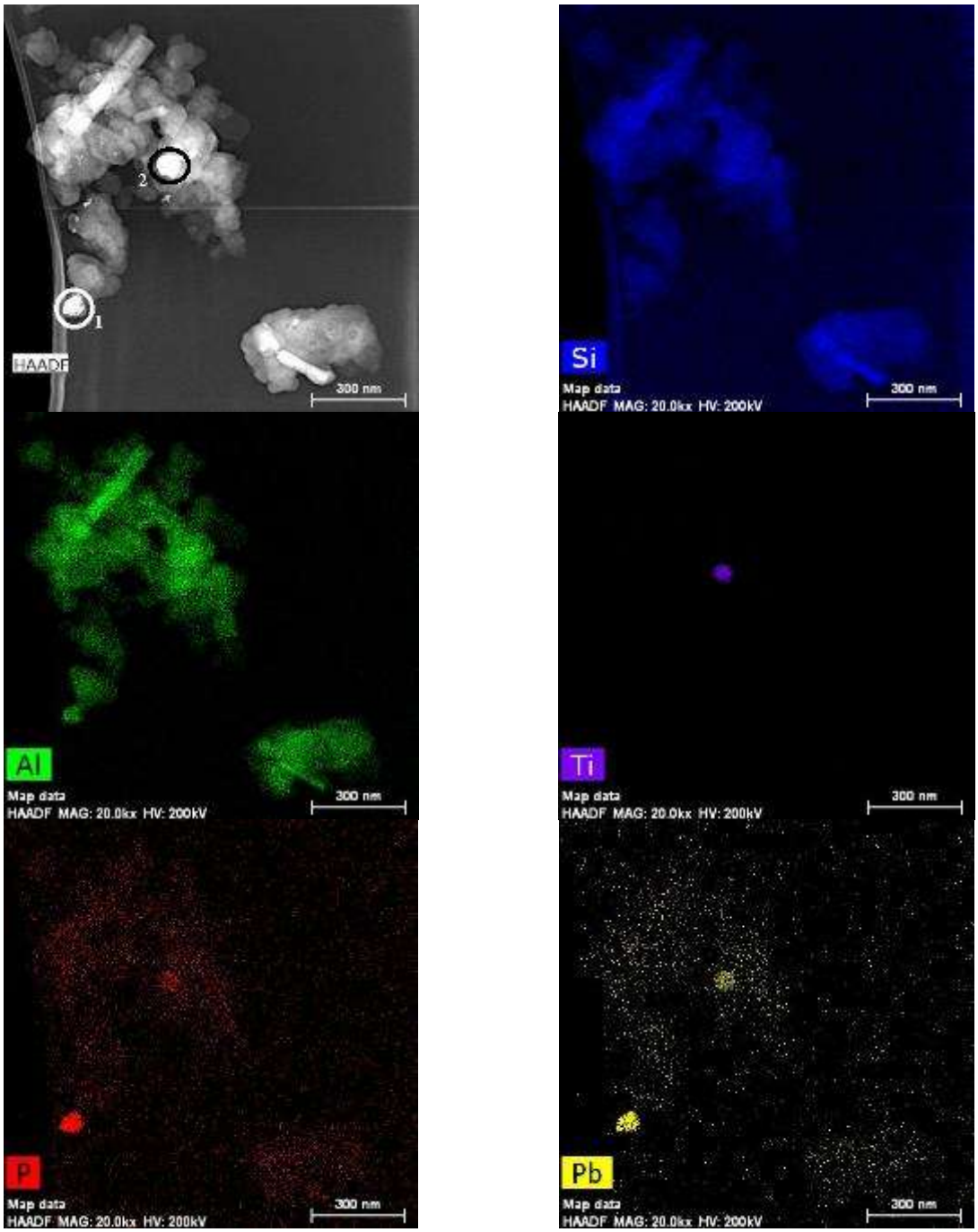


Figura 8. Imagem de um cristal de plumbogumita (ponto 1), anatásio (ponto 2) e outros minerais presentes na fração argila da amostra 15 (área 2) obtida por MEVT após extração por ditionito-citrato-bicarbonato, com os mapas de distribuição química de Si, Al, Ti, P e Pb.

Como observado nas outras imagens das amostras tratadas com DCB, a figura 8 apresenta predominantemente minerais primários e secundários 2:1. Assim, os resultados quantitativos de Si, Al, Fe e Mg dos pontos 1 e 2 da figura (Tabela 8) estão relacionados aos minerais filossilicatados distribuídos por toda a amostra, inclusive sob as partículas de plumbogumita e anatásio.

Tabela 8. Análises químicas dos pontos 1 e 2 identificados na figura 8.

Elemento	**1**	**2**
	massa % [1]	
O	38,67	46,00
Si	13,32	20,81
Al	11,33	10,61
Fe	1,56	nd[2]
Pb	28,00	2,88
P	7,09	nd
K	0,03	0,94
Mg	nd	0,26
S	nd	0,05
Ti	nd	14,54

[1] Proporção da massa de um elemento em relação à massa total do composto; [2] não determinado.

A composição química dos solos da área 2, bem como, seu pouco grau de desenvolvimento (solos rasos, sem horizonte B e grande quantidade de cascalhos) e elevado pH (ver capítulo 2) favorecem a neoformação de minerais primários ricos em cátions, como Mg e Zn, raros em solos mais desenvolvidos e originados a partir de rochas mais ácidas. Neste contexto, minerais filossilicatados, herdados do intemperismo de minerais primários ferromagnesianos, como a clorita ou o subgrupo das serpentinas, raramente são encontrados em solos de regiões quentes, úmidas e de livre drenagem. Não obstante, Imbernon *et al.* (2011) identificaram na região do Vale do Ribeira cloritas portadoras de Zn, provavelmente cristais de bayleichlore, em algumas rochas no interior da mina de Canoas, próxima a mina de Perau (área 2 do presente estudo). Os autores descreveram a ocorrência da clorita como capeamento superficial muito intemperizado, onde os cristais deste mineral, de origem geogênica, desenvolveram-se sobre a flogopita e esfarelita (sulfeto de Zn) a partir da lixiviação de cátions oriundos da alteração destes minerais.

Picos de clorita e serpentina não foram observados nos DRX da fração silte da amostra 23, o que poderia justificar a formação de esmectitas trioctaedrais, ricas em Mg e Zn na fração argila da mesma amostra (Figura 9). Contudo, sua concentração é possivelmente abaixo do

nível de detectção do equipamento, pois, como descrito anteriormente, este mineral já foi observado em outros estudos feitos na região. As relações entre os elementos neste cristal caracterizam perfeitamente um mineral intermediário de esmectita- sauconita/saponita. Este grupo de minerais secundários pode ser formado pela transformação direta de cloritas ricas em Zn (bayleichlore) mediante o rearranjamento estrutural (perda da lâmina de octaedros entre as camadas 2:1) ou dissolução de clorita e serpentinitos com a neoformação de minerais 2:1 ricos em Zn e Mg (Lee *et al*, 2003; Pinto e Kampf, 1997, Vidal- Torrado *et al*, 2006).

A esmectita presente na figura 9, possui Zn (sauconita) e Mg (saponita) nos sítios octaédricos, em substituição isomórfica ao Al, o que confere a este grupo de minerais alta carga nas camadas, possibilitando a retenção de metais como Pb, presente na solução, entre as camadas 2:1. O teor máximo de Pb na partícula 23 (área 2) foi de 1,74 % (m/m) (ponto 2) (Tabela 9).

Considerando a composição química do mineral, e tomando como exemplo o ponto 1 (Figura 9, Tabela 9) a fórmula química calculada correspondente (similar nos pontos 2, 3 e 4) é $\mathbf{Pb_{0.02}\ Na_{0.36}\ (Si_{2.74}\ Al_{1.26})\ (Al_{0.14}\ Mg_{1.79}\ Fe_{0.54}\ Ti_{0.03}\ Zn_{0.87})\ O_{10}\ (OH)_2}$. Na sequência de posições tem-se o Pb e o Na nas entrecamadas, Si e Al na lâmina tetraédrica e demais cátions na lâmina octaédrica. Este rearranjo estrutural, torna os octaedros ricos em Mg e Zn. Apesar do balanço de cargas nos octaedros (3,39) ter ultrapassado o valor total permitido na estrutura (3), é difícil afirmar qual elemento está, como o Na e Pb, também entre as camadas do mineral. Assim, a riqueza em Zn e Mg do mineral tem origem pedogênica, sem ter sido influenciada pelas atividades de mineração.

Tabela 9. Análises químicas dos pontos 1, 2, 3, 4 e 5 identificados na figura 9.

Elemento	1	2	3	4	5
			massa % [1]		
O	47,28	49,06	52,67	52,12	46,22
Si	15,64	18,83	17,89	34,32	17,18
Al	7,69	10,72	8,56	3,37	8,32
Fe	6,07	5,60	5,48	2,25	6,87
Pb	0,73	1,74	0,82	0,39	1,25
Mg	8,85	6,08	9,98	3,0	8,05
Ti	0,26	0,25	nd[2]	0,07	nd
Na	1,91	0,91	4,55	0,53	1,50
Zn	11,57	6,38	nd	3,75	10,61
Zr	nd	0,33	nd	0,13	nd
P	nd	0,10	nd	0,07	nd
K	nd	nd	0,04	nd	nd

[1] Proporção da massa de um elemento em relação à massa total do composto; [2] não determinado.

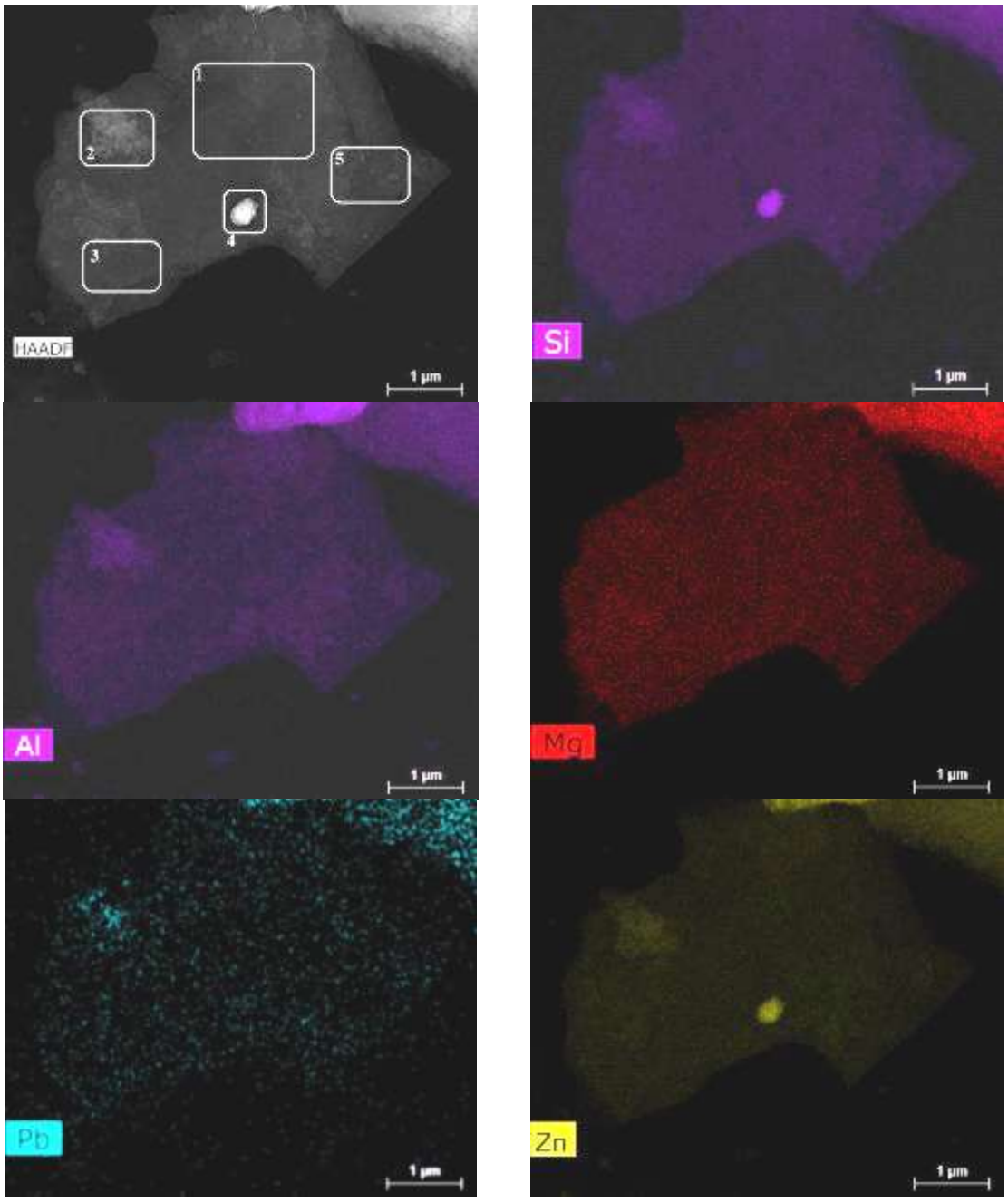


Figura 9. Imagem de um cristal de esmectita intermediária sauconita-saponita presente na fração argila da amostra 23 (área 2) obtida por MEVT após extração por ditionito-citrato-bicarbonato, com os mapas de distribuição química de Si, Al, Mg, Pb e Zn.

Os minerais encontrados na amostra 25 (Figura 10) são compatíveis com o baixo grau de desenvolvimento do solo e riqueza do granito Itaoca em Ba e outros metais (área 3). Foram selecionados seis pontos para análise química (Figura 10 e tabela 10), e os resultados mostram o predomínio de minerais micáceos trioctaedrais (ilita), uma vez que há riqueza em Fe e Mg

na composição das partículas. Sua fórmula química calculada pode ser representada pelos resultados do ponto 1 - **$Ba_{0,01}$ $K_{0.61}$ ($Si_{3,12}$ $Al_{0,88}$) ($Al_{0,67}$ $Mg_{1,11}$ $Fe_{0,95}$ $Ti_{0,07}$) O_{10} $(OH)_2$**.

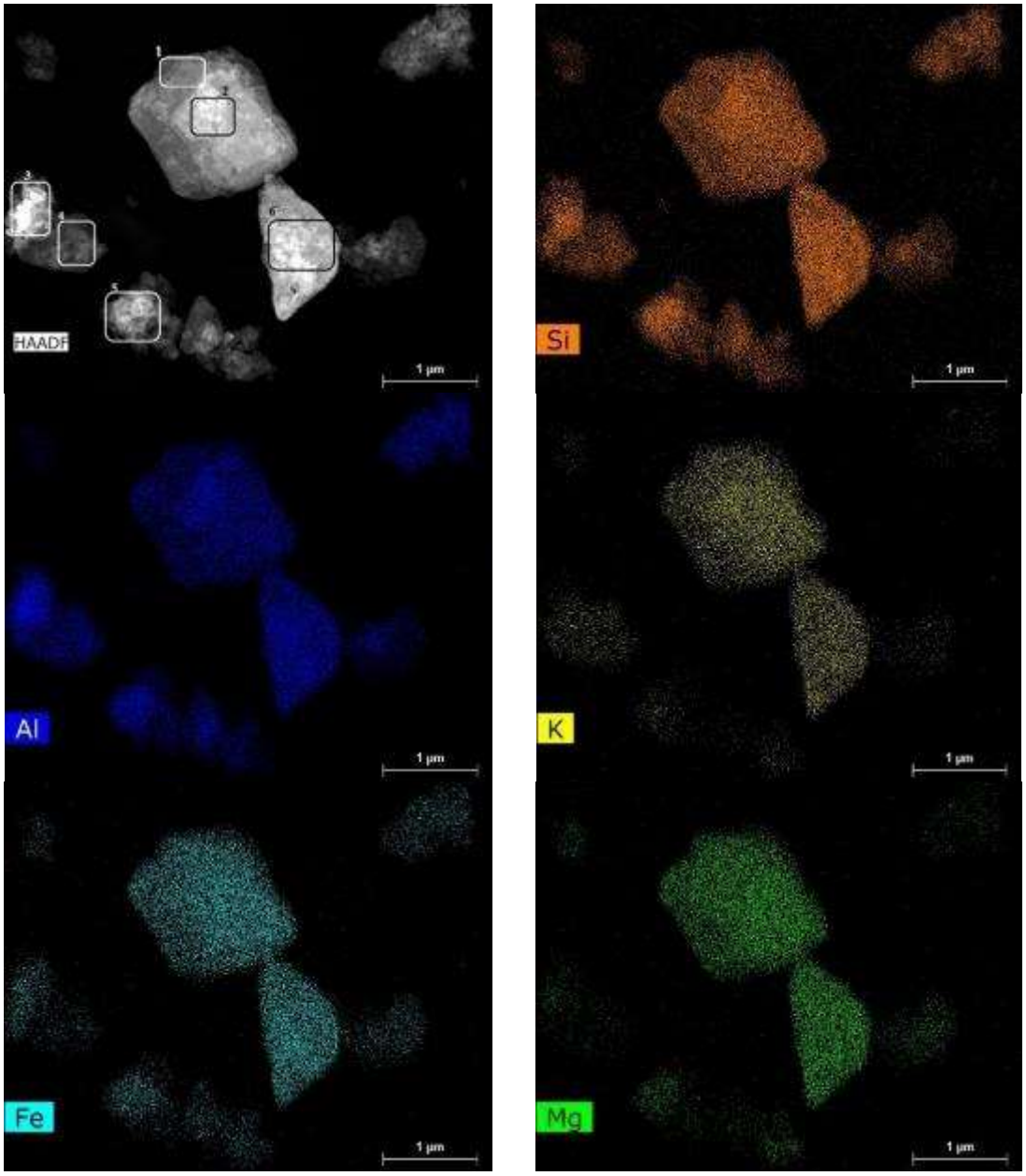


Figura 10. Imagem de um cristal de partículas de ilita presentes na fração argila da amostra 25 (área 3) obtida por MEVT após extração por ditionito-citrato-bicarbonato, com os mapas de distribuição química de Si, Al, K, Fe e Mg.

O granito Itaoca possui altas concentrações de Ba chegando a quase 3000 mg kg^{-1} (Mello e Bettencourt, 1998). O ponto 3 da imagem, possui uma pequena porção de Au ligado ao mineral gorceixita - $BaAl_3(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6$ (composição química ideal), cuja fórmula química não pôde ser estabelecida por encontrar-se junto à uma ilita, impossibilitando a

determinação das relações estequiométricas. O aumento na proporção de Ba neste ponto é substancial, mostrando a existência de uma relação entre este elemento e a ocorrência de Au. Segundo Mello e Bettencourt (1998), o maciço Itaoca abriga mineralizações diversas, com disseminações localizadas de sulfetos como pirita, pirrotita, calcopirita, molibdenita, galena, malaquita, azurita e ouro. Os autores descrevem que este último, encontra-se geralmente associado aos sulfetos, ou em menores proporções, em sua forma livre, e pode chegar a 11 mg kg^{-1}. Outro exemplo de partícula contendo Au pode ser observado nos pontos 1 e 2 da figura 11 (Tabela 11).

Tabela 10. Análises químicas dos pontos 1, 2, 3, 4, 5 e 6 identificados na figura 10.

Elemento	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
			massa % [1]			
O	46,98	44,77	55,51	54,12	53,17	48,8
Si	19,49	21,56	12,94	21,97	23,22	18,85
Al	9,30	11,94	18,44	18,53	14,58	10,09
Fe	11,76	9,89	nd[2]	2,31	5,65	10,38
Pb	0,12	0,11	0,27	nd	0,12	0,21
Mg	5,99	4,78	nd	0,08	1,58	5,65
K	5,32	6,12	0,35	3,00	0,79	5,20
P	nd	nd	5,32	nd	nd	nd
Ca	nd	nd	0,69	nd	nd	nd
Ti	0,71	0,81	nd	nd	nd	0,82
Ba	0,33	nd	6,35	nd	0,89	nd
Au	nd	nd	0,13	nd	nd	nd

[1] Proporção da massa de um elemento em relação à massa total do composto; [2] não determinado.

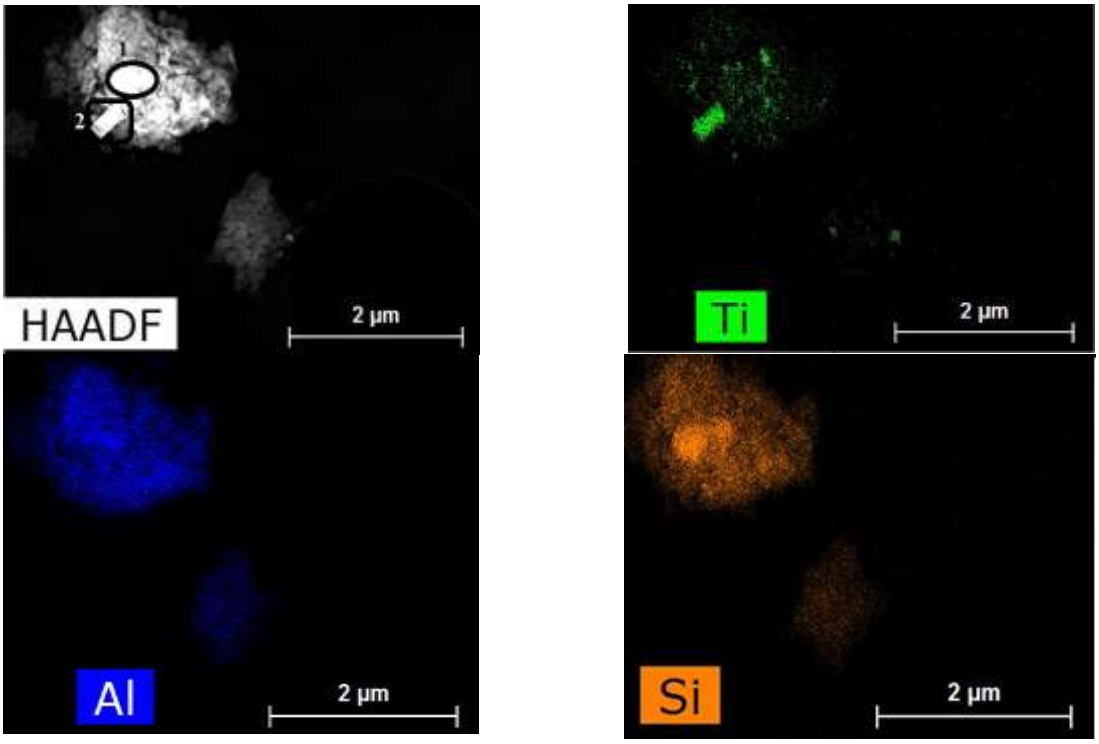


Figura 11. Imagem de um óxido de titânio contendo Au (ponto 2) presente na fração argila da amostra 25 (área 3) obtida por MEVT após extração por ditionito-citrato-bicarbonato, com os mapas de distribuição química de Ti, Al e Si.

Tabela 11. Análises químicas dos pontos 1 e 2 identificados na figura 11.

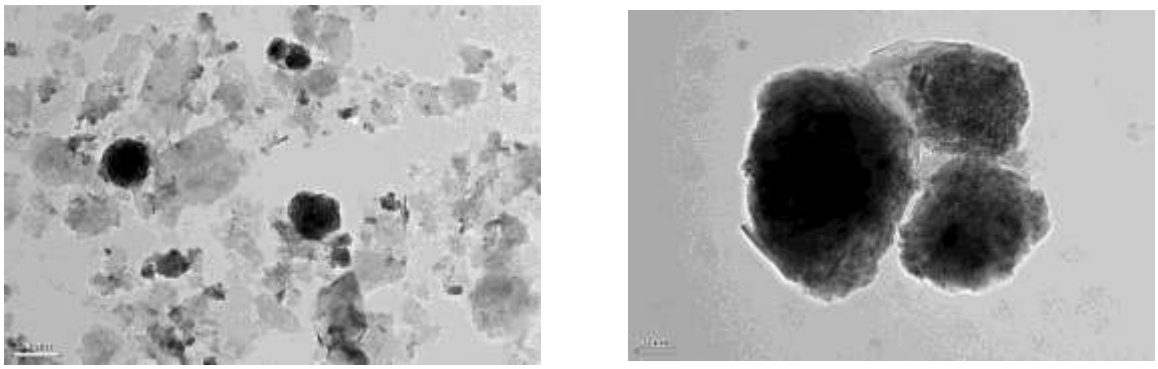
Elemento	1	2
	massa % [1]	
O	50,72	44,86
Si	29,31	15,85
Al	13,29	9,97
Mg	0,88	1,30
Fe	3,63	16,98
Au	0,11	0,12
K	1,02	0,61
Ca	0,06	nd[2]
Ti	0,95	10,30
Na	0,03	nd

[1] Proporção da massa de um elemento em relação à massa total do composto; [2] não determinado.

Apesar dos baixos teores de Pb nas análises totais do solo (Tabela 1), rocha e frações areia, silte (capítulo 1) e argila (capítulo 2) da amostra 25 (área 3), a ilita da amostra 25 (figura 10) apresentou Pb nos pontos 1, 2, 3, 5 e 6. O granito Itaoca contém em torno de 15 mg kg^{-1} de Pb, oriundo das mineralizações geradas pelo metamorfismo.

Minerais presentes no resíduo concentrado pela extração com NaOH

O tratamento com NaOH 5 mol L^{-1} fervente na fração argila, remove preferencialmente os minerais filossilicatados 1:1 e a gibbsita (Norrish e Taylor, 1961), possibilitando o estudo dos óxidos de Fe, filossilicatos 2:1 e demais minerais resistentes à solução básica. Em geral, as amostras não apresentaram abundância em óxidos de Fe, com poucas partículas agregadas e distribuídas em uma matriz predominante de minerais 2:1 primários e secundários (Figura 12). As associações entre óxidos de Fe e metais pesados, como o Pb, foram discretas (Figuras de 13 a 16, Tabelas de 12 a 14). Neste item será dada ênfase aos óxidos, considerando que os minerais filossilicatados foram previamente discutidos no item 3.2.1 deste capítulo.



A B

Figura 12. Imagens em microscópio eletrônico de transmissão da amostra 4 tratada com NaOH 5 mol L^{-1} mostrando a associação de agregados escuros de óxidos de Fe com minerais filossilicatados (placas de coloração clara) (A) e três grandes agregados de óxidos de Fe isoladas (aproximadamente 200 nm de diâmetro) (B).

As imagens e resultados químicos (figura 13, tabela 12) da amostra 4 (área 1) com óxidos de Fe concentrados apresentaram predomínio de minerais micáceos ferromagnesianos (pontos 1 e 2), com composição similar à mesma amostra tratada com DCB (item 3.2.1).

Os óxidos de Fe podem ser observados nos pontos 3 e 4 (54,75 % e 35,85% de Fe, respectivamente - Tabela 12), e são facilmente notados devido ao formato esferoidal com brilho mais intenso (Figura 13), resultado do maior número atômico em relação aos cátions Si, Al, Mg e K. Apenas no ponto 4 a partícula mostrou pequena associação de Pb ao óxido de Fe. Os altos teores de Ba nos pontos 3 e 4 – 4,09 % e 7,43%, respectivamente, são característicos de $BaCO_3$ livres, precipitados em associação com os óxidos de Fe.

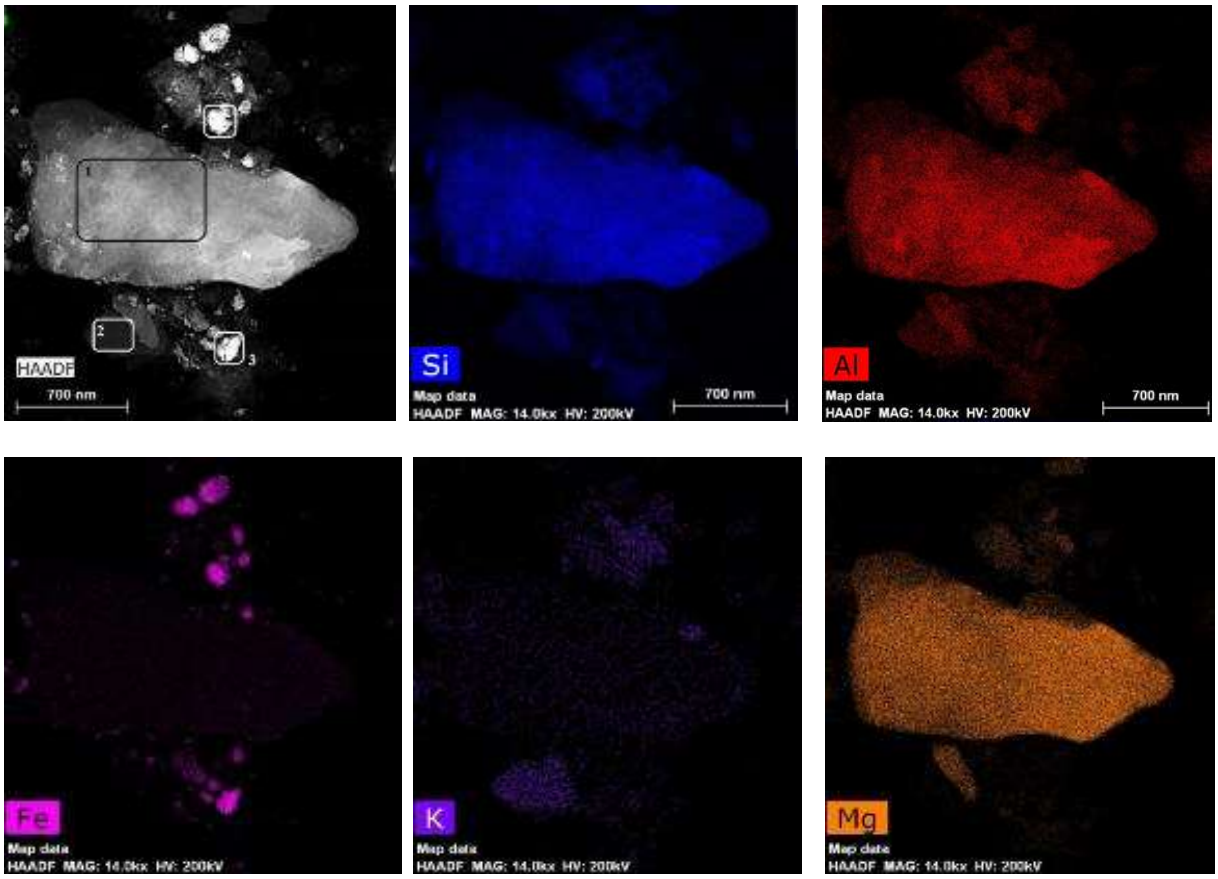


Figura 13. Imagens de partículas de minerais filossilicatados (pontos 1 e 2) e óxidos de ferro (pontos 3 e 4) presentes na fração argila da amostra 4 (área 1), obtidas por MEVT após extração por NaOH 5 mol L^{-1} fervente, com os mapas de distribuição química de Si, Al, K, Fe e Mg.

Tabela 12. Análises químicas dos pontos 1, 2, 3 e 4 identificados na figura 13.

Elemento	1	2	3	4
	massa % [1]			
O	52,47	52,07	36,14	43,48
Si	19,38	20,49	2,60	5,74
Al	12,89	16,97	2,06	6,13
Fe	3,23	1,26	54,75	35,85
Pb	0,08	nd[2]	nd	0,27
Mg	11,93	3,53	0,36	1,1
K	nd	5,68	nd	Nd
Ba	0,02	nd	4,09	7,43

[1] Proporção da massa de um elemento em relação à massa total do composto; [2] não determinado.

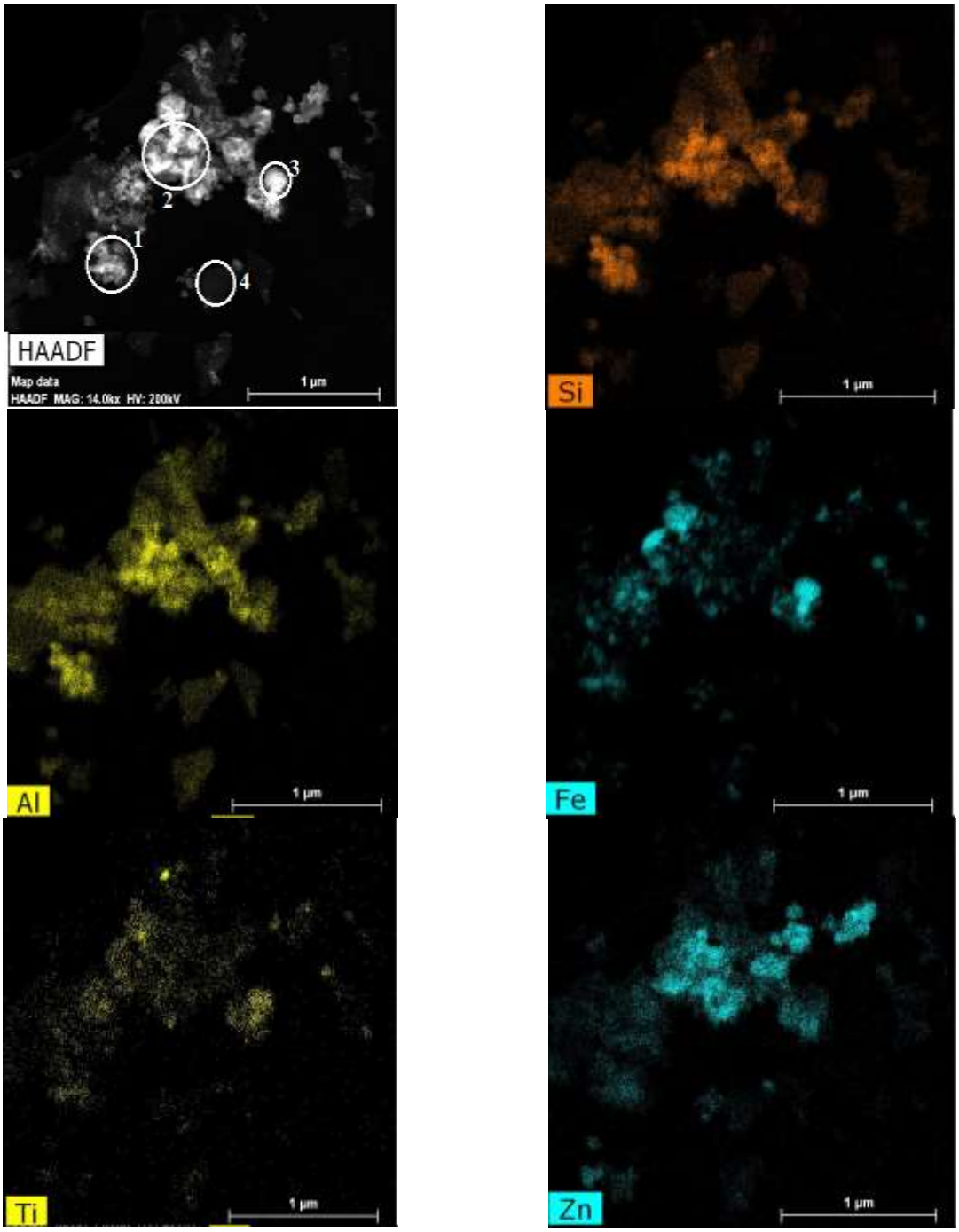


Figura 14. Imagens de minerais presentes na fração argila da amostra 15 (área 2), obtidas por MEVT após extração por NaOH 5 mols L^{-1} fervente, com os mapas de distribuição química de Si, Al, Fe e Zn.

Tabela 13. Análises químicas dos pontos 1, 2, 3 e 4 identificados na figura 14.

Elemento	1	2	3	4
		massa % [1]		
O	46,67	43,73	36,33	50,35
Si	16,8	13,92	3,48	18,29
Al	11,5	10,63	nd[2]	14,56
Fe	11,9	8,88	51,33	2,42
Pb	0,61	0,39	1,49	nd
Mg	0,48	0,62	nd	0,95
K	1,14	1,12	nd	4,43
Mn	0,22	0,14	nd	nd
Na	5,13	6,52	0,84	nd
Ti	nd	0,28	1,92	nd
Ba	0,86	nd	nd	nd
Zn	4,34	12,6	1,9	4,67
S	nd	0,15	nd	nd
P	nd	1,04	nd	0,55
F	nd	nd	nd	2,92

[1] Proporção da massa de um elemento em relação à massa total do composto; [2] não determinado.

Dentre as partículas avaliadas na Figura 14 (amostra 15, área 2), apenas o ponto 3 é um óxido de Fe, com 51,33% de Fe, associado à 1,49 % de Pb e 1,92% de Ti (Tabela 13). O maior teor de Pb deste óxido em relação à amostra 4 (Tabela 12) está de acordo com os maiores teores do metal nos solos da área 2 (Tabela 1). Os óxidos de Fe são formados a partir da solução do solo, e apresentam compatibilidade com metais pesados, que podem tanto participar da estrutura do cristal em substituição ao Fe (Taylor, *et al*., 1964; Melo *et al*., 2001a), ou ligados por adsorção específica com estes minerais. Apesar dos tratamentos realizados para separar as frações do solo seguidos do tratamento com a solução extratora de NaOH, as formas não trocáveis retidas ao grupo ferrol (-FeOH) não devem ter sido removidas.

Todos os pontos da amostra (Figura 14) apresentaram Zn em sua composição, com os maiores valores no ponto 2 (12,6%) (Tabela 13). De acordo com as análises por MEVT (Figura 9), o Zn encontra-se na área 2 em esmectitas do tipo sauconita, substituindo isomorficamente o Al nos octaedros.

Outra partícula de óxido de Fe da área 2 foi encontrada na amostra 23 (Figura 15 - ponto 1), com 51,72 % de Fe, com associação com Ba, Pb e Mn. Os elementos Si, Al, Mg, K e Ca são decorrência dos minerais filossilicatados em partículas localizadas sob a partícula de óxido de Fe. Assim como os óxidos da área 1 (Figura 12), este grupo de minerais não ocorre

isolado, mas sim em uma matriz com predomínio de minerais filossilicatados primários e secundários (Figura 16).

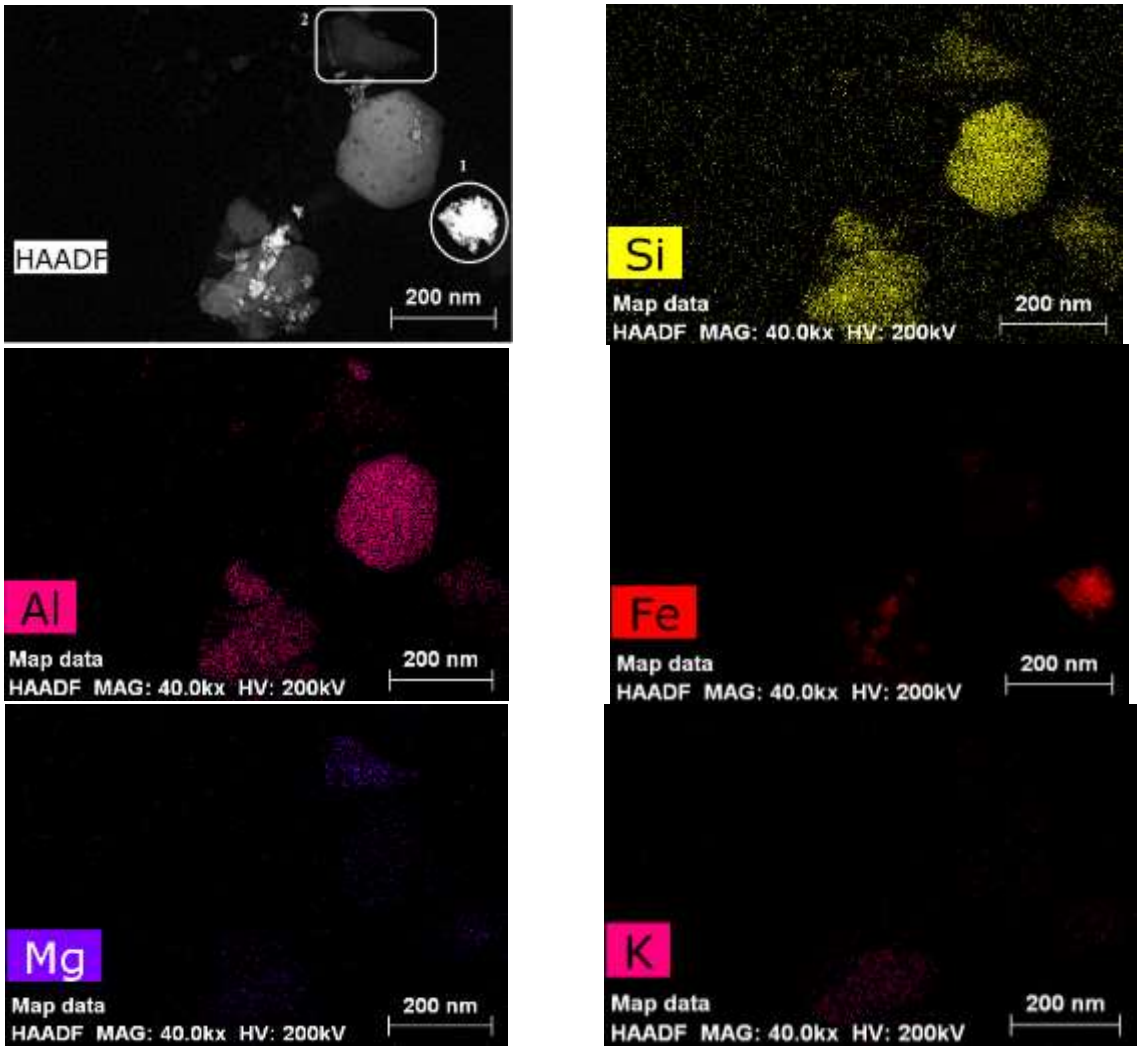


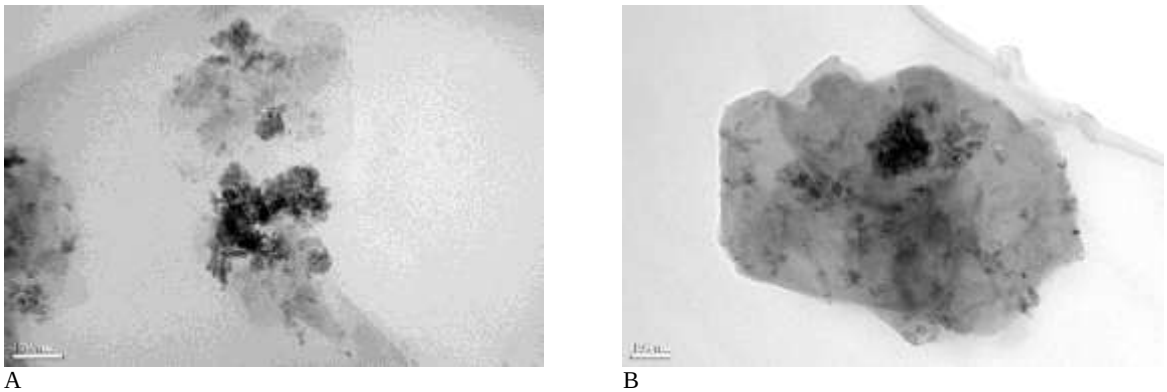
Figura 15. Imagens de óxido de ferro (ponto 1) e magnésio-hornblenda (ponto 2) presentes na fração argila da amostra 23 (área 2), obtidas por MEVT após extração por NaOH 5 mols L^{-1} fervente, com os mapas de distribuição química de Si, Al, Fe, K e Mg.

Tabela 14. Análises químicas dos pontos 1 e 2 identificados na figura 15.

Elemento	1	2
	massa % [1]	
O	39,70	55,32
Si	4,14	22,08
Al	1,71	4,93
Fe	51,72	3,59
Pb	0,35	0,02
Mg	0,27	12,41
K	0,10	0,36
Ca	0,12	0,65
Mn	0,66	nd[2]
Ba	1,23	0,64

[1] Proporção da massa de um elemento em relação à massa total do composto; [2] não determinado.

Vale destacar a partícula 2 (ponto 2) da Figura 15 (amostra 23, área 2), onde há expressiva participação de Mg (12,41 %) em sua composição (Tabela 14). Estimando a fórmula química do mineral, conclui-se que se trata de uma partícula de magnésio-hornblenda - $Ca_{0.15}$ $K_{0.08}$ $Ba_{0.04}$ [$Mg_{4.54}$ ($Al_{0.75}$ $Fe_{0.57}$)] ($Si_{6.98}$ $Al_{0.87}$) O_{22} $(OH)_2$. Picos de anfibólio foram observados nas análises da fração areia e silte da amostra 23 (capítulo 1, Figura 8). Entretanto, a concentração deste mineral na fração argila está abaixo do limite de detecção do difratômetro de raios X, possibilitando apenas o estudo por MEVT.



A B

Figura 16. Imagens de óxidos de Fe (aglomerados escuros) da amostra 23 tratada com NaOH 5 mol L^{-1}, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, mostrando a associação com minerais filossilicatados (A e B).

Os anfibólios pertencem ao grupo dos inossilicatos de cadeia dupla, que frequentemente ocorrem em rochas metamórficas de natureza calcossilicática, como o material de origem da área 2 (Blundy e Holland, 1990). A fórmula geral ideal da magnésio-hornblenda pode ser

escrita como $B_{2,3}C_5T_8(OH)_2$. Os fios duplos de tetraedros de silício (SiO_4) são unidos por cátions grandes (raio iônico até 0,134 nm), que no caso da partícula 2 (figura 15) ocupam a posição B e são Ca, K e Ba, e cátions de raio iônico com dimensões próximas a 0,07 nm, localizados nas posições C e ocupados por Mg e Fe.

Minerais presentes no resíduo concentrado pela extração sequencial por DCB + NaOH

As extrações em sequência (NaOH + DCB) preservaram minerais filossilicatados maiores (Figura 17 a 19) e óxidos de titânio, com a participação de Pb na maioria das partículas, em maior ou menor proporção (Tabelas 15 a 16).

A fase residual da área 1 observada na figura 17 (Tabela 15) é um mineral alterado de fluoroflogopita. Isto porque houve diminuição da participação do flúor (ver Tabela 4 da partícula de fluoroflogopita preservada) e baixos teores de K, indicando a abertura das camadas com consequente perdas do último elemento. As fórmulas químicas dos pontos 1, 2 e 3 são $\mathbf{K_{0,06}\ Ba_{0,11}\ Pb_{0,01}\ (Si_{3,12}\ Al_{0,88})(Al_{0,42}\ Mg_{2,51}Fe_{0,15})\ O_{10}\ (F_{0,39}OH_{1,61})}$**;**$\mathbf{K_{0.13}\ Ba_{0.11}\ Mg_{0.23}\ Pb_{0.01}(Si_{3,44}\ Al_{0,56})\ (Al_{1.04}\ Mg_{1.81}\ Fe_{0,15})\ O_{10}\ (F_{0.14}OH_{1.86})}$ e $\mathbf{K_{0.08}\ Ba_{0.01}\ Mg_{0.08}\ (Si_{3,19}\ Al_{0,81})\ (Al_{0.54}\ Mg_{2.30}\ Fe_{0,16})\ O_{10}\ (F_{0.39}OH_{1.61})}$, respectivamente, mostrando a presença de Pb e Ba entre as camadas do mineral micáceo. Os altos teores de Mg nos sítios octaédricos mostram a formação de esmectita saponita, em processo similar ao discutido anteriormente para o intemperismo de micas portadoras de Zn e Mg.

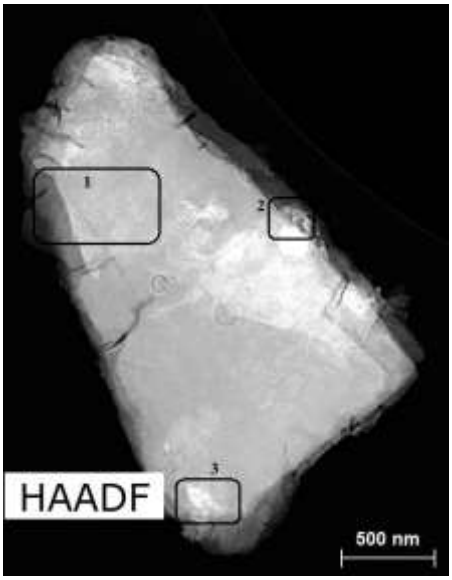


Figura 17. Imagem de fluoroflogopita alterada, presente na fração argila da amostra 4 (área 1), obtida por MEVT após extração por DCB+NaOH 5 mols L^{-1} fervente.

A dimensão de quase 2 µm de comprimento é limítrofe entre as frações argila e silte, o que dificulta a remoção a partir da extração NaOH, pois os esmectitas maiores e mais cristalinas são resistentes à dissolução básica concentrada (Melo *et al*., 2009).

A riqueza dos solos em minerais primários de fluoroflogopita, influencia diretamente na formação de minerais na fração argila com altas concentrações de Mg, K e F. A formação de ilita a partir do intemperismo da fluoroflogopita, gera octaedros ricos em Mg, e pode formar minerais secundários com octaedros com alta substituição isomórfica por este elemento. A alta carga estrutural destes minerais, confere aos solos, elevada capacidade de retenção de poluentes, além da possibilidade de formar minerais portadores de metais pesados em sua estrutura cristalina.

Tabela 15. Análises químicas dos pontos 1, 2 e 3 identificados na figura 17.

Elemento	1	2	3
		massa % [1]	
O	50,00	51,72	50,01
Si	20,91	21,62	21,81
Al	8,70	10,35	8,85
Fe	2,27	1,96	2,11
Pb	0,15	0,35	0,20
F	1,82	0,62	1,82
K	0,70	1,20	0,75
Mg	15,14	11,83	14,07
Ba	0,33	0,37	0,40

[1] Proporção da massa de um elemento em relação à massa total do composto.

A presença de flúor no ponto 2 (Figura 18, Tabela 16) demonstra sua origem a partir da fluoroflogopita, formando uma ilita com fórmula química $\mathbf{K_{0.50}\ (Si_{3.06}\ Al_{0.94})\ (Al_{1.86}\ Mg_{0.20}\ Fe_{0.17}\ Ti_{0.05})\ O_{10}\ (F_{0.35}OH_{1.65})}$.

Tabela 16. Análises químicas dos pontos 1, 2, 3 e 4 identificados na figura 18.

Elemento	1	2
	massa % [1]	
O	52,59	48,05
Si	21,46	21,54
Al	16,70	18,93
Fe	1,66	2,37
Pb	0,32	0,09
Mg	0,81	1,24
K	6,03	4,95
Na	nd[2]	0,43
Ti	0,37	0,63
F	nd	1,67
Ba	0,06	nd
P	nd	0,1

[1] Proporção da massa de um elemento em relação à massa total do composto; [2] não determinado.

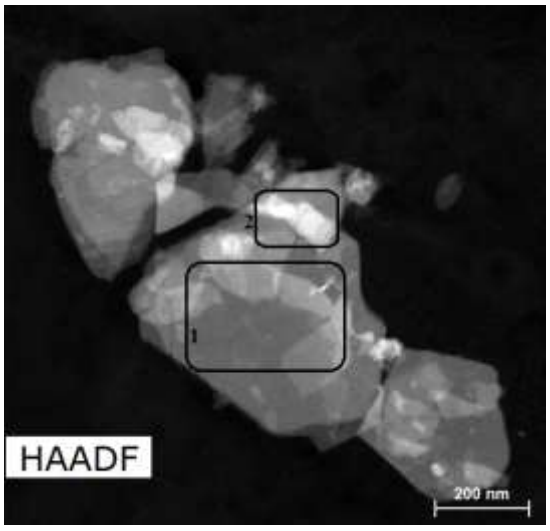


Figura 18. Imagem de um cristal de ilita (pontos 1 e 2), presente na fração argila da amostra 15 (área 2), obtida por MEVT após extração por DCB+NaOH 5 mols L^{-1} fervente.

De maneira similar, as partículas da amostra 23 (Figura 19, Tabela 17) contam com altas proporções de F, que devido aos menores teores de K caracterizam o mineral ilita [**$(K_{0,37}$ $(Si_{3.46}$ $Al_{0.54})$ $(Al_{0.97}$ $Fe_{0.52}$ $Mg_{1.01}$ $Ti_{0.06}$ $Pb_{0.01})$ O_{10} $(F_{1.24}$ $OH_{0.76})$** – fórmula química calculada do ponto 1**]**. De forma recorrente, os octaedros possuem substituição isomórfica de Al por Pb e Ti, indicando a herança desses elementos da fluoroflogopita (diagênese da ilita).

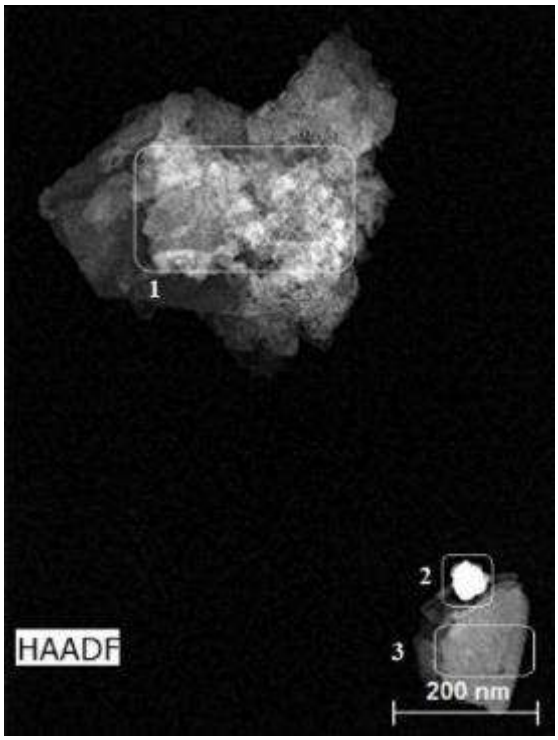


Figura 19 – Imagem de um cristal de ilita (pontos 1 e 3) e anatásio (ponto 2), presentes na fração argila da amostra 23 (área 2), obtida por MEVT após extração por DCB+NaOH 5 mols L^{-1} fervente.

Como observado na figura 19 (ponto 2 – 20,35% de Ti), o anatásio resistiu às extrações sequenciais (DCB+NaOH). As análises químicas desta partícula reafirmam a hipótese de associação de Pb aos óxidos de Ti, apresentando teor de Pb de 3,47 %, em contraposição a 0,30% e 0,07% nas partículas de filossilicatos 1 e 3, respectivamente.

Table 17. Análises químicas dos pontos 1, 2 e 3 identificados na figura 19.

Elemento	1	2	3
		massa % [1]	
O	47,72	44,47	50,27
Si	21,76	2,56	20,84
Al	9,10	0,88	15,24
Fe	6,48	5,62	2,36
Pb	0,30	3,47	0,07
Mg	5,50	0,57	2,28
K	3,23	nd[2]	5,76
Ti	0,62	39,27	0,51
F	5,29	3,16	2,67

[1] Proporção da massa de um elemento em relação à massa total do composto; [2] não determinado.

4. Conclusões

1. O principal mineral fonte de Pb nos solos da área 2 é a plumbogumita. A MEVT-EDX possibilitou a quantificação de Pb nestes minerais, justificando os altos teores totais do metal encontrados nesta área.

2. Devido ao baixo grau de intemperismo dos solos, minerais facilmente intemperizáveis foram encontrados como, fluoroflogopita, crandalita, gorceixita, sauconita-saponita, ilita, vermiculita e plagioclásio.

3. Houve associação de Pb à caulinita. Os resultados demonstram que o metal pesado não estáassociado ao aluminossilicatos por adsorção específica, mas entre as lâminas do cristal, próximos às pontes de hidrogênio.

4. A presença de Pb, Zn e Ba tanto entre as camadas, como substituindo isomorficamente Al^{3+} nos octaedros (Zn, Pb), comprovam a origem natural destes elementos, revelando que não somente a antropização, mas os processos geológicos e pedogenéticos, foram responsáveis por sua incorporação nas estruturas cristalinas dos minerais.

5. A associação entre metais pesados e óxidos, apesar de existente, não foi muito expressiva.

5. Referências bibliográficas

ALLEONI, L.R.F; MELLO, J.W.V.; ROCHA, W.D. *Eletroquímica, adsorção e troca iônica do solo*. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F., eds. Química e mineralogia do solo. Parte II - Aplicações. Viçosa, MG, SBCS, 2009.

ALLOWAY, B.J. *Heavy metals in soils*. In: B.J. Alloway (ed), Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. 3º. ed., Environmental Pollution v. 22. Springer Science+business Media Dordrecht, 2013, 613 p.

BARBOUR, A.P.; OLIVEIRA, M.A. *Pb, Zn, Cu e Ba do Distrito do Perau – Modelo Sedimentar para sulfetos do Vale do Ribeira*. Boletim IG, Universidade de São Paulo, 10:91-120, 1979.

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

BISO, F.H.; SILVA, A.C.; TORRADO, P.V.; JUNIOR, V.S. *Highlands of the upper Jequitinhonha Valley, Brazil II – mineralogy, micromorphology and landscape evolution*. Revista Brasileira de Ciência doSolo, 35: 1081-1091, 2011.

BLUNDY, J.; HOLLAND, T.J.B. *Calcic amphibole equilibra and a new amphibole plagioclase geothermometer*. Contribution to Mineralogy and Petrology, 104:208-224, 1990.

DAITX, E.C. *Origem e evolução dos depósitos sulfetados tipo - Perau (Pb-Zn-Ag) com base nas jazidas Canoas e Perau (Vale do Ribeira, PR)*. 1996. 453 p. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 1996.

DARUNSONTAYA, T.; SUDDHIPRAKARN, A.; KHEORUENROMNE, I.; PRAKONGKEP, N.; GILKES, R.J. *The forms and availability to plants of soil potassium as related to mineralogy for upland Oxisols and Ultisols from Thailand*. Geoderma, 170: 11-24, 2012.

DORSTAL, J.; CHATTERJEE, A.K. *Lead isotope and trace element composition of K-feldspars from peraluminous granitoids of the Late Devonian South Mountain Batholith (Nova Scotia, Canada): implications for petrogenesis and tectonic reconstruction*. Contributions to Mineralogy and Petrology,159: 563-578, 2010.

GHIDIN, A.A.; MELO, V.F.; LIMA, V.C.; LIMA, J.M.J.C. *Toposseqüências de latossolos originados de rochas basálticas no Paraná: I mineralogia da fração argila*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 30:293-306, 2006.

GEE, G.W.; BAUDER, J.W. *Particle-size analysis*. In: KLUTE, A.(ed.), Methods of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.383-412.

GU, X.; SUN, J. & EVANS, L.J. T*he development of a multi-surface soil speciation model for Cd (II) and Pb (II): Comparison of two approaches for metal adsorption to clay fractions*. Applied Geochemistry, 47:99-108, 2014.

HETZEL, F.; DONER, H.E. *Some colloidal properties of beidellite: Comparison with low and high charge montmorillonites.*Clays and Clay Minerals, 41, 453-460, 1993.

HETZEL, F.; TESSIER, D.; JAUNET, A.M.; DONER, H. *The microstructure of three Na+ smectites: the importance of particles geometry on dehydration and rehydration*. Clays and Clay Minerals, 42: 242-248, 1994.

HSEU, Z.Y.; TSAI, H.; HSI, H.C.; CHEN, Y.C. *Weathering sequences of clay minerals in soils along a serpentinitic toposequence.* Clays and Clay minerals, 55: 389-401, 2007.

HOWELLS, J. C. *Lead phosphate formation in soils.*Envronmental Pollution, 93: 9-116, 1996.

IMBERNON, R.A.; BLOT, A.; PERERIRA, V.P.; FRANCO, D.R. *Caracterização de clorita portadora de Zn por espectroscopia Mössbauer (EM) e espectroscopia*

infravermelho (IV) – uma ocorrência associada ao depósito de Pb-Zn-Ag de Canoas, PR, Brasil. Revista Brasileira de Goeciências, 41: 228-236, 2011.

JACKSON, M.L.*Soil chemical analysis - advanced course*. Madison, Prentice-Hall, Inc., 1979. 895p.

JOHNSTON, C.; TOMBÁCZ, E. *Surface Chemistry of Soil Minerals*. In: DIXON, J. B.; SCHULZE, D. G. Soil Mineralogy with Environmental Applications,1st. Madison, Soil Science Society of America, Inc., 2002. 37-67p.

KLEIN, C.; HURLBUT, C.S. *Manual of Mineralogy*. 21ed. New York, John Wiley & Sons, 1993. 681p.

KUMMER, L.; MELO, V.F.; BARROS, Y.J.; AZEVEDO, J.C.R. *Extrações sequenciais de chumbo e zinco em solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 35:2005-2018, 2011.

LEE, B.D.; SEARS, S.K.; GRAHAM, R.C.; AMRHEIN, C.; VALI, H. *Secondary mineral genesis from chlorite and serpentinite in an ultramafic soil toposequence.*Soil Science Society of America Journal. 67: 1309-1317, 2003.

LINDSAY, W.L. *Chemical Equilibria in Soils*. John Wiley and Sons, Inc. New York, 1979.

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

MA, C.; EGGLETON, R. A. *Surface layer of kaolinite: a high-resolution transmission electron microscope study*. Clays and Clay minerals 57: 181-192,1999.

MELLO J.S.C.; BETTENCOURT J.S. *Geologia e gênese das mineralizações associadas ao maciço Itaoca, Vale do Ribeira, SP e PR*. Revista Brasileira de Geociências, 28:269-284, 1998.

MELO, V.F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F.; FONTES, M.P.F. *Chemical and mineralogical properties of kaolinite-rich Brazilian soils*. Soil Science Society American Journal, 65: 1324-1333, 2001b.

MELO, V.F.; FONTES, M.P.F.; NOVAIS, R.F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C.E.G.R. *Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 25:19-32, 2001a.

MELO, V.F.; MATTOS, J. M. & LIMA, V.C. *Métodos de concentração de amostras da fração argila e de identificação de minerais 2:1*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 33:527-539, 2009.

MELO, V.F.; WYPYCH, F. *Caulinita e Haloisita*. In: Melo, V.F e Alleoni, L.R.F. (eds), Química e Mineralogia do Solo, Parte I, SBCS, Viçosa, 2009. p. 428:497.

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

DNPM; MINEROPAR. *Plano diretor de Mineração para a Região Metropolitana de Curitiba.* 2004. Disponível em http://www.mineropar.pr.gov.br/arquivos/File/publicacoes/plano_diretor/relatorio/apresentacao_sumario.pdf, último acesso em 14 de dezembro de 2015.

MIRETZKY, P.; CIRELLI, A.F. *Phosphates for Pb immobilization in soils: a rewiew.* Environmental Chemistry Letters, 6: 121-133, 2008.

NRIAGU, J.O. *Lead ortophosphates – IV Formation and stability I n the environment.*Geochimica et Cosmochimica Acta, 38: 887-898, 1974.

NORRISH, K.; TAYLOR, M. *The isomorphs replacement of iron by aluminium in soil goethite*. Journal of Soil Science, 12: 294-306, 1961

PÉREZ-SIRVENT. C.; MARTÍNEZ-SÁNCHEZ. M.J.; GARCÍA-LORENZO. M.L.; MOLINA. J.; TUDELA. M.L.; MANTILLA. W.; BECH. J. *Selenium content in soils from Murcia Region (SE. Spain).* Journal of Geochemical Exploration, 107:100-109, 2010.

PINTO, L.F.S.; KÄMPF, N. *Balanço geoquímico de solos derivados de rochas básico-ultrabásicas no ambiente subtropical do Rio Grande do Sul*. Revista Brasileira de Ciência do Solo. 21:651-658, 1997.

QIAN, Z.; ZHIHAO, L.; YUZUO, Q.; JIYUAN, G.; YIXIAN, W. *Lead in k-feldpspar and its relations to Pb metallogenesis*. Chinese Journal of Geochemistry, 22: 107-115, 2003.

RAKASASALAYA, M.; LANGDON, A.G. & KIM, N.D. *Assessment of the extend of lead distribution during sequential extraction by two different methods*. Analytica Chimica Acta, 332:1-14, 1996.

ROCA-PEREZ. L.; GIL. C.; CERVERA. M.L.; GONZÁLVEZ. A.; RAMOS-MIRAS. J.; PONS. V.; BECH. J.; BOLUDA. R. *Selenium and heavy metals content in some Mediterranean soils*. Journal of Geochemical Exploration, 107:110-116, 2010.

SAHUQUILLO, A.; LOPEZ-SANCHEZ, J.F.; RUBIO, R.; RAURET, G.; THOMAS, R.P.; DAVIDSON, C.M.; URE, A.M. *Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainly in the BCR three-stage sequential extraction procedure*. Analytica Chimica Acta, 382:317–327, 1999.

SCWAB, R.G.; PIMPL, T.; SCHUKOW, H.; STOLLE, A.; BREITINGER, D.K *Compounds of the crandallite type: Synthesis,properties and thermodynamic data of pure crandallite and woodhouseite.*Neues Jahrbuch für Mineralogie - Monatshefte,25: 385-409, 2004.

SHAN, X.Q.; CHEN, B. *Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals in model soil containing natural minerals and humic acid*. Analytical Chemistry, 65:802–807, 1993.

SHIOWATANA, J.; TANTIDANAI, N.; NOOKABKAEW, S.; NACAPRICHA, D.A *Novel Continuous-Flow Sequential Extraction Procedure for Metal Speciation in Solids.* Journal of Environment Quality, 30:1195-1205, 2001.

SINGH, B.; GILKES, R.J. *Properties of soil kaolinites from south-western Australia*. Journal of Soil Science, 43:645-667, 1992a.

SULTAN, K.; SHAZILI, N.A. *Distribution and geochemical baselines of major. minor and trace elements in tropical topsoils of the Terengganu River basin*. Malaysia. Journal of Geochemical Exploration, 103:57–68, 2009.

SUTHERLAND, R.A. BCR -701: *A rewiew of 10-years of sequential extraction analyses*. Analytica Chimica Acta, 680: 10-20, 2010.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals.*Analytical Chemistry, 51:844-851, 1979.

TAYLOR, R.M.; McKENZIE, R.M.; NORRISH, K. *The mineralogy and chemistry of manganese in some Australian soils*. Australian Journal of Soil Research, 2:235-248, 1964.

TU, Q.; SHAN, X.Q.; QIAN, J.; NI, Z.M. *Trace metal redistribution during extraction of model soils by acetic acid/sodium acetate*. Analytical Chemistry, 66:3562-3598, 1994.

TUME. P.; BECH. J.; LONGAN. L.; TUME. L.; REVERTER. F.; SEPULVEDA. B. *Trace elements in natural surface soils in Sant Climent (Catalonia. Spain)*. Ecological Engineering, 27:145–152, 2006.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Method 3052 – *Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices*. 1997. http://www.epa.gov/solidwaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3052.pdf – acesso em 3 de março de 2015.

VIDAL-TORRADO, P.; MACIAS, F.; CALVO, R.; CARVALHO, S. G.; SILVA, A.C. *Gênese de solos derivados de rochas ultramáficas serpentinizadas no sudoeste de Minas Gerais*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 30:523-541, 2006.

VOLKOFF, B.; MELFI, J. A. *Transformações mineralógicas em rubrozens da bacia sedimentar de Curitiba (PR).* Revista Brasileira de Ciência do Solo, 4: 173-181, 1980.

Conclusão geral

O presente estudo procurou realizar uma investigação exploratória a respeito dos metais pesados e suas associações aos minerais presentes nas frações areia, silte e argila em solos de áreas mineradas na região do Vale do Rio Ribeira do Iguape. As fontes de metais variaram de acordo com a fração avaliada, bem como, com a metodologia adotada.

Na fração argila, a extração sequencial possibilitou o estudo isolado de distintas fases minerais, em meio a uma grande variedade mineralógica. Análises de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura e transmissão (MEV-EDS, MEVT-EDX) foram fundamentais e complementares para a melhor compreensão dos resultados. A influência da litologia na pedogênese dos solos foi notada nas três áreas estudadas, com a presença de minerais raros em solos brasileiros, como saponita-sauconita, gorceixita, fluoroflogopita, crandeíta, plumbogumita e barita. O pouco grau de desenvolvimento dos solos permitiu o estudo destes minerais, inclusive na fração argila. Entretanto, o ponto mais relevante não foi apenas a classe dos minerais encontrados, mas a presença de metais pesados em sua estrutura cristalina. Na fração argila, a MEVT-EDX possibilitou a observação de metais como, Pb, Ba, Zn e Ti, associados estruturalmente à minerais micáceos, plagioclásios, feldspatos, óxidos de Ti e Fe, filossilicatos secundários e, inusitadamente, associado à caulinita.

É importante considerar a metodologia utilizada para este estudo, que partiu da separação das frações seguida pela extração sequencial na fração argila e solubilização total por HF de todas as frações. Estas análises permitiram conhecer a concentração total de metais em cada uma das fases, com resultados preocupantes do ponto de vista ambiental, indicando contaminação dos solos das áreas 1 e 2.

A determinação das fontes destes metais (se antrópicas ou naturais) teve início com as análises por DRX. Os difratogramas entretanto, apesar de indicarem a presença de uma grande variedade mineral, não possibilitaram a exata identificação das fontes de metais pesados. O refinamento do método de identificação ocorreu com o uso de MEVT-EDX. O equipamento permitiu a observação direta destes elementos nas estruturas cristalinas dos minerais de argila, o que possibilitou a correção da conclusão obtida apenas pela extração sequencial. A principal fonte de Pb nos solos da área 2 foi a plumbogumita, com teor de Pb em partícula isolada do mineral de 280.000 mg kg^{-1}. A plumbogumita foi solubilizada pela solução básica de NaOH 5 mol L^{-1}, o que causou uma superestimativa de Pb associado aos filossilicatos 1:1. Esse comportamento reforça as limitações do uso das extrações sequenciais

(falta de seletividade) em solos com enriquecimento de metais pesados associados a processos geológicos e pedogenéticos.

Os metais pesados foram trazidos à superfície (área 2), durante a extração de minérios, pelo revolvimento do solo e deposição de materiais não interessantes do ponto de vista comercial, mas originados a partir de processos geológicos naturais. Da mesma forma, os solos da área 1 apresentam teores naturais de metais na maior parte dos pontos coletados, em contrapartida a alguns locais que receberam aporte externo via atmosfera emitidos pelas chaminés da antiga fábrica de metalurgia de metais pesados. A área 1 estava distante apenas 3 km dessa fábrica.

Portanto, é possível concluir que apesar das atividades de mineração e das evidências de contaminação do solo, os minerais das frações areia, silte e argila possuem fontes pedogênicas de metais pesados.

Referências bibliográficas

ABD-ELFATTAH, A.; WADA, K. *Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt, and cadmium by soils that differ in cation-exchange materials*. Journal of Soil Science, 32: 271-283, 1981.

ADOLF, H. *Contribuições naturais e antropogênicas para a concentração e distribuição de metais pesados em sedimento de corrente no Rio Formoso, município de Butizeiro-MG.* Geonomos, 16: 91-98, 2008.

ALLEONI, L.R.F; MELLO, J.W.V.; ROCHA, W.D. *Eletroquímica, adsorção e troca iônica do solo*. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F., eds. Química e mineralogia do solo. Parte II - Aplicações. Viçosa, MG, SBCS, 2009.

ALLOWAY, B.J. *Heavy metals in soils*. In: B.J. Alloway (ed), Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. 3º. ed., Environmental Pollution v. 22. Springer Science+business Media Dordrecht, 2013, 613 p.

ALOWAY, B.J. *Sources of heavy metals and metalloids in soils*. In: B.J. Alloway (ed), Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. 3º. ed., Environmental Pollution v. 22. Springer Science+business Media Dordrecht, 2013, 613 p.

AMARAL SOBRINHO, N. M. *Interação de metais pesados de resíduos siderúrgicos com um Podzólico vermelho amarelo*. 1993. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 163p.

ANDRADE, M.G.; MELO, V.F.; GABARDO, J.; SOUZA, L.C.P.; REISSMANN, C.B. *Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo. I – Fitoextração*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 33: 1879-1888, 2009.

ARMSTRONG, J. T., *Quantitative analysis of silicates and oxide minerals: Comparison of Monte-Carlo, ZAF and Phi-Rho-Z procedures*. Microbeam Analysis-1988, p 239-246.

BARBOUR, A.P.; OLIVEIRA, M.A. *Pb, Zn, Cu e Ba do Distrito do Perau – Modelo Sedimentar para sulfetos do Vale do Ribeira*. Boletim IG, Universidade de São Paulo, 10:91-120, 1979.

BARTHELMY, D. Mineralogy database. 1997-2014. Disponível em www.webmineral.com , acesso em 15 de janeiro de 2016.

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

BISO, F.H.; SILVA, A.C.; TORRADO, P.V.; JUNIOR, V.S. *Highlands of the upper Jequitinhonha Valley, Brazil II – mineralogy, micromorphology and landscape evolution*. Revista Brasileira de Ciência doSolo, 35: 1081-1091, 2011.

BLUNDY, J.; HOLLAND, T.J.B. *Calcic amphibole equilibra and a new amphibole plagioclase geothermometer*. Contribution to Mineralogy and Petrology, 104:208-224, 1990.

BIONDI, C.M. *Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do estado de Pernambuco*. 2010. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 70p.

BORGES, M.J; MELLO, J.W.V.; SCHAEFER, C.E.G.R; DUSSIN, T.M.; ABRAHÃO, W.A.P. *Valores de referência local e avaliação da contaminação por zinco em solos adjacentes a áras mineradas no município de Vazante-MG*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 32: 2883-2893, 2008.

BUSCHLE, B.N.; PALMEIRO, J.K.; SADE, Y.B.; MELO, V.F.; ANDRADE, M.G.; BATISTA, A.H. *Cinética de liberação de chumbo de solos de área de mineraçãoe metalurgia de metais pesados*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 34:1865-1874, 2010.

CAIRES, S. M. *Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do Estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade*. 2009. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 304p.

CAMPBELL, A.S.; ADAMS, J.A.; HOWARTH, D.T. *Some problems encountered in the identification of plumbogumite minerals in soils*. Clay Minerals, 9: 415-423, 1972.

CETESB. *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e água subterrânea no Estado de São Paulo*. 73p, 2001. Disponivel em: http://sites.usp.br/sef/wp-content/uploads/sites/52/2015/46-CETESB2001_Valores_Orientadores_solo_agua.pdf. Acesso em 22 de março de 2015.

CHADWICK, O.A.; DERRY, L.A.; VITOUSEK, P.M.; HUEBERT, B.J.; HEDIN, L.O. *Changing sources of nutrients during four million years of ecosystem development.* Nature, 397: 491-497, 1999.

CHANEY, R.L.; MIELKE, H.W.; STERRETT, S.B. *Speciation, mobility, and bioavailability of Soil Lead.* [Proc. Intern. Conf. Lead in Soils: Issues and Guidelines. B.E. Davies & B.G. Wixson (eds.)]. Environmental Geochemistry. Health 11(Supplement):105-129, 1989.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Resolução nº 420*, de 28 de dezembro de 2009.

CPRM. *Relatório técnico: Projeto Geoquímica do Vale do Ribeira – relatório final*. São Paulo, 326p.

DAITX, E.C. *Origem e evolução dos depósitos sulfetados tipo - Perau (Pb-Zn-Ag) com base nas jazidas Canoas e Perau (Vale do Ribeira, PR)*. 1996. 453 p. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 1996.

DARDENNE, M.A.; SCHOBBENHAUS, C. *Metalogênese do Brasil*. Brasília: Ed. UNB. Capítulo - 3, p. 232-238, 2001.

DARUNSONTAYA, T.; SUDDHIPRAKARN, A.; KHEORUENROMNE, I.; PRAKONGKEP, N.; GILKES, R.J. *The forms and availability to plants of soil potassium as related to mineralogy for upland Oxisols and Ultisols from Thailand*. Geoderma, 170: 11-24, 2012.

DORSTAL, J.; CHATTERJEE, A.K. *Lead isotope and trace element composition of K-feldspars from peraluminous granitoids of the Late Devonian South Mountain Batholith (Nova Scotia, Canada): implications for petrogenesis and tectonic reconstruction*. Contributions to Mineralogy and Petrology,159: 563-578, 2010.

DNPM; MINEROPAR. *Plano diretor de Mineração para a Região Metropolitana de Curitiba.* 2004. Disponível em http://www.mineropar.pr.gov.br/arquivos/File/publicacoes/plano_diretor/relatorio/apresentacao_sumario.pdf, último acesso em 14 de dezembro de 2015.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. *Manual de métodos de análises de solos*. 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011, 230p.

FADIGAS, F.D.S.; SOBRINHO,A.N.M.B.; MAZUR, N.A.C.; HELENA, L. *Estimation of reference values for cadmium, cobalt, chromium, copper, nickel, lead and zinc in brazilian soils.*Communications in Soil Science and Plant Analysis, 37:945-959, 2006.

FALEIROS, F. M.; CAMPANHA, G.A.C.; BELLO, R.M.S.; FUZIKAWA, K. *Fault- valve action and vein development during strike- slip faulting: na example from the Ribeira Shear Zone, Southeastern Brazil*. Tectonophysics 438: 1-32, 2007.

FALEIROS, A.M.*Regimes de fluidos e formação de veios de quartzo-auríferos da Mina Morro do ouro, Apiaí, SP*. 2012. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 73p.

GÁLAN, E.; FERNANDÉZ-CALIANI, J.C.; GONZÁLEZ, I.; APARICIO, P.; ROMERO, A.R. *Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils: application to soils of South-West, Spain*. Journal of Geochemical Exploration, 98: 89-106, 2008.

GEE, G.W.; BAUDER, J.W. *Particle-size analysis*. In: KLUTE, A.(ed.), Methods of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.383-412.

GHIDIN, A.A.; MELO, V.F.; LIMA, V.C.; LIMA, J.M.J.C. *Toposseqüências de latossolos originados de rochas basálticas no Paraná: I mineralogia da fração argila*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 30:293-306, 2006.

GOLDSTEIN, J.I.; NEWBURY, D.E.; ECHLIN, P.; JOY, P.C.; ROMIG, A.D.J.; LIFSHIN, E. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. 3º. edição. Springer, New York, 2004, 690p.

GU, X.; SUN, J. & EVANS, L.J. T*he development of a multi-surface soil speciation model for Cd (II) and Pb (II): Comparison of two approaches for metal adsorption to clay fractions*. Applied Geochemistry, 47:99-108, 2014.

GUO, G.L.; ZHOU, Q.X.; KOVAL, P.V.; BELOGOLOVA, G. A. *Speciation distribution of Cd, Pb, Cu and Zn in contaminated Phaeozem in north-east China using single and sequential extraction procedures*. Australian Journal of Soil Research, 44:135-142, 2006.

HAYES, S.M.; WHITE, S.A.; THOMPSON, T.L.; MAIER, R.M.; CHOROVER, J. Changes in lead and zinc lability during weathering-induced acidification of desert mine tailings: Coupling chemical and micro-scale analyses. Applied Geochemistry, 42: 2234-2245, 2009.

HETZEL, F.; DONER, H.E. *Some colloidal properties of beidellite: Comparison with low and high charge montmorillonites.*Clays and Clay Minerals, 41, 453-460, 1993.

HETZEL, F.; TESSIER, D.; JAUNET, A.M.; DONER, H. *The microstructure of three Na+ smectites: the importance of particles geometry on dehydration and rehydration*. Clays and Clay Minerals, 42: 242-248, 1994.

HODGES, S. C.; ZELAZNY, L. W.*Determination of noncrystalline soil components by weight difference after selective dissolution*. Clays Clay Minerals. 28:35-42, 1980.

HOWELLS, J. C. *Lead phosphate formation in soils.*Envronmental Pollution, 93: 9-116, 1996.

HSEU, Z.Y.; TSAI, H.; HSI, H.C.; CHEN, Y.C. *Weathering sequences of clay minerals in soils along a serpentinitic toposequence.* Clays and Clay minerals, 55: 389-401, 2007.

IMBERNON, R.A.; BLOT, A.; PERERIRA, V.P.; FRANCO, D.R. *Caracterização de clorita portadora de Zn por espectroscopia Mössbauer (EM) e espectroscopia infravermelho (IV) – uma ocorrência associada ao depósito de Pb-Zn-Ag de Canoas, PR, Brasil*. Revista Brasileira de Goeciências, 41: 228-236, 2011.

JACKSON, M.L. *Soil chemical analysis* - Advanced course. Madison, Prentice-Hall, 1979, 895p.

JACKSON, M. L.; LIM, C. H.; ZELAZNY, L.W. *Oxides, hydroxides, and aluminosilicates. In: KLUTE, A., (ed.)*Methods of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.101-150.

JACKSON, M.L.*Soil chemical analysis - advanced course*. Madison, Prentice-Hall, Inc., 1979. 895p.

JOHNSTON, C.; TOMBÁCZ, E. *Surface Chemistry of Soil Minerals*. In: DIXON, J. B.; SCHULZE, D. G. Soil Mineralogy with Environmental Applications,1st. Madison, Soil Science Society of America, Inc., 2002. 37-67p.

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. *Goethite and hematite in a climosequence in southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils*. Geoderma, 29:27-39, 1983.

KLEIN, C.; HURLBUT, C.S. *Manual of Mineralogy*. 21ed. New York, John Wiley & Sons, 1993. 681p.

KUMMER, L.; MELO, V.F.; BARROS, Y.J.; AZEVEDO, J.C.R. *Extrações sequenciais de chumbo e zinco em solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 35:2005-2018, 2011.

KUMMER, L.; MELO, V.F.; BARROS, Y.J. *Lead and zinc in the structure of organic mineral soil components*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 37: 438-449, 2013.

KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials.* John Wiley and Sons, Inc., Nova York, 1954, 716p.

LIN, Z.; PULS, R.W. *Adsorption, desorption, and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process*. Environmental Geology, 39: 753-759, 2000.

LEE, B.D.; SEARS, S.K.; GRAHAM, R.C.; AMRHEIN, C.; VALI, H. *Secondary mineral genesis from chlorite and serpentinite in an ultramafic soil toposequence.*Soil Science Society of America Journal. 67: 1309-1317, 2003.

LINDSAY, W.L. *Chemical Equilibria in Soils*. John Wiley and Sons, Inc. New York, 1979.

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

MA, C.; EGGLETON, R. A. *Surface layer of kaolinite: a high-resolution transmission electron microscope study*. Clays and Clay minerals 57: 181-192,1999.

MACEDO, A.B. *Prospecção litogeoquímica na mina do Perau, Paraná*. 1986. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 162p.

MACHADO, N.; VALLADARES, C.; HEILBRON, M; VALERIANO, C. *U-Pb geochronology of the central Ribeira Belt (Brazil) and implications for the evolution of the Brazilian Orogeny*. Precrambrian Research, 79: 347-361, 1996.

MADEJÓN, P. *Barium*. In: B.J. Alloway (ed), Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. 3º. ed., Environmental Pollution v. 22. Springer Science+business Media Dordrecht, 2013, 613 p.

MAGALHÃES, V.F.; CARVALHO, C. E. V. AND PFEIFFER, W. C. *Arsenic contamination and dispersion in the Engenho Inlet, Sepetiba Bay, Brazil*. Water Air Soil Polution, 129:83-90, 2001.

MANN, S.S.; RITCHIE, G.S.P. *The influence of pH on the forms of cadmium in four west australians soils.* Australian Journal of Soil Research, 31: 255-270, 1993.

MARTÍNEZ-MARTÍNEZ,S.; ACOSTA, J.A.; FAZCANO, A.; CARMONA, D.M.; ZORNOZA, R.; CERDA, C. *Assessment of the lead and zinc contents in natural soils and tailing ponds from the Cartagena-La Unión mining district, SE Spain.* Jounal of Geochemistry Exploration, 124:166-175, 2013.

MARTINS, J.; FIGUEIREDO, B.R. *Testes de mobilidade de chumbo e arsênio em solo contaminado em Apiaí (SP)*. Geochimica Brasiliensis, 28: 189-200, 2014.

McKEAGUE, J. A.;DAY, J. H.*Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils*. Canadian Journal of Soil Science, 46: 13-22, 1966.

McKEAGUE, J.A. *Manual on soil sampling and methods of analysis*. Ottawa, Canadian Society of Soil Science, 1978. 212p.

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

MELLO J.S.C.; BETTENCOURT J.S. *Geologia e gênese das mineralizações associadas ao maciço Itaoca, Vale do Ribeira, SP e PR*. Revista Brasileira de Geociências, 28:269-284, 1998.

MELO, V.F.; NOVAIS, R.F.; FONTES, M.P.F; SCHAEFER, C.E.G.R. *Potássio e magnésio em minerais das frações areia e silte de diferentes solos*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 24:269-284, 2000.

MELO, V.F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F.; FONTES, M.P.F. *Chemical and mineralogical properties of kaolinite-rich Brazilian soils*. Soil Science Society American Journal, 65: 1324-1333, 2001b.

MELO, V.F.; FONTES, M.P.F.; NOVAIS, R.F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C.E.G.R. *Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 25:19-32, 2001a.

MELO, V.F.; MATTOS, J. M. & LIMA, V.C. *Métodos de concentração de amostras da fração argila e de identificação de minerais 2:1*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 33:527-539, 2009.

MELO, V.F.; WYPYCH, F. *Caulinita e Haloisita*. In: Melo, V.F e Alleoni, L.R.F. (eds), Química e Mineralogia do Solo, Parte I, SBCS, Viçosa, 2009. p. 428:497.

MELO, V.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F.; SINGH, B.; FONTES, M.P.F. *Potassium and magnesium in clay minerals of some Brazilian soil as indicated by a sequential extraction procedure*. Communication in Soil Science and Plant Analysis, 33: 2203-2225, 2002a.

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

MENDONÇA, T.; MELO, V.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; SIMAS, F.N.B.; MICHEL, R.F. *Clay mineralogy of gelic soil from the Fildes Peninsula, Maritime Antarctica.* Soil Science Society of America Journal, 77: 1842-1851, 2013.

MIRETZKY, P.; CIRELLI, A.F. *Phosphates for Pb immobilization in soils: a rewiew.* Environmental Chemistry Letters, 6: 121-133, 2008.

MILLER, W.P.; MARTENS, D.C.; ZELAZNY, L.W. *Effect of sequence in extraction of trace metals from soils*. Soil Science Society of America Journal, 50:598-601, 1986.

MINEROPAR - *Minerais do Paraná. Atlas Geológico do Estado do Paraná*. Curitiba, Secretaria de Estado da Indústria, Comércio e Turismo, 2001. CD. 125p.

MINEROPAR – *Minerais do Paraná*. Atlas Geomorfológico do Estado do Paraná. MINEROPAR/UFPR, Curitiba, 2006. 63p.

MOREIRA, C.S. *Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos*.2004. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 108 p.

MÜLLER G. *Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River*. Geojournal, 2:108–18, 1969.

NRIAGU, J.O. *Lead ortophosphates – IV Formation and stability I n the environment.*Geochimica et Cosmochimica Acta, 38: 887-898, 1974.

NORRISH, K.; TAYLOR, M. *The isomorphs replacement of iron by aluminium in soil goethite*. Journal of Soil Science, 12: 294-306, 1961.

OBASI, N.A.; AKUBUGWO, E.I.; UGBOGUO, C.; OTUCHRISTIAN, G. *Assessment of physio-chemical properties and heavy metals bioavailability in dump sites along Enugu-port Harcout Express ways, South-east, Nigeria.* Asian Journal Applied Science, 5: 342-356, 2012.

OLIVEIRA, M.A.F.; MANIESI, V.; TEIXEIRA, W.; DAITX, E.C. *Caracterização Isotópica de Metabasitos e Anfibolitos dos Grupos Açungui e Setuva na Porção Sul da Faixa Ribeira*. Geologia USP Série Científica, 2:161-170, 2002.

OLIVEIRA, T.S.; COSTA, L.M. *Metais pesados em solos de uma topolitossequência no Triângulo Mineiro*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 28(1):785-796, 2004.

PAIN, D. J.; SÁNCHEZ, A.; MEHARG, A.A. *The Doñana ecological disaster: contamination of a world heritage estuarine marsh ecosystem with acidified pyrite mine waste*. Science of the Total Environment, 222: 45-54, 1998.

PAYE, H. D. S.; MELLO, J.W.V.; ABRAHÃO, W.A.P.; FILHO, E.I.F. *Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no estado do Espírito Santo*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 34:2041-2051, 2010.

PENDIAS, A.K. *Trace Elements in soils and plants*. H.Pendias, Alina Kabata-Pendias. 3º. ed. 331p. CRC Web Site. 2001.

PÉREZ-SIRVENT. C.; MARTÍNEZ-SÁNCHEZ. M.J.; GARCÍA-LORENZO. M.L.; MOLINA. J.; TUDELA. M.L.; MANTILLA. W.; BECH. J. *Selenium content in soils from Murcia Region (SE. Spain)*. Journal of Geochemical Exploration, 107:100-109, 2010.

PINTO, L.F.S.; KÄMPF, N. *Balanço geoquímico de solos derivados de rochas básico-ultrabásicas no ambiente subtropical do Rio Grande do Sul*. Revista Brasileira de Ciência do Solo. 21:651-658, 1997.

QIAN, Z.; ZHIHAO, L.; YUZUO, Q.; JIYUAN, G.; YIXIAN, W. *Lead in k-feldpspar and its relations to Pb metallogenesis*. Chinese Journal of Geochemistry, 22: 107-115, 2003.

RAKASASALAYA, M.; LANGDON, A.G. & KIM, N.D. *Assessment of the extend of lead distribution during sequential extraction by two different methods*. Analytica Chimica Acta, 332:1-14, 1996.

ROCA-PEREZ. L.; GIL. C.; CERVERA. M.L.; GONZÁLVEZ. A.; RAMOS-MIRAS. J.; PONS. V.; BECH. J.; BOLUDA. R. *Selenium and heavy metals content in some Mediterranean soils*. Journal of Geochemical Exploration, 107:110-116, 2010.

SAHUQUILLO, A.; LOPEZ-SANCHEZ, J.F.; RUBIO, R.; RAURET, G.; THOMAS, R.P.; DAVIDSON, C.M.; URE, A.M. *Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainly in the BCR three-stage sequential extraction procedure*. Analytica Chimica Acta, 382:317–327, 1999.

SARMA, V.A.K; KRISHNA MURTI, G.S.R. *Plumbogummite minerals in indian soils*. Geoderma, 3:320-327, 1970.

SCHULZE, D.G. *The influence of aluminium on iron oxides*. VIII – *Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them.* Clays Clay Minerals, 32: 3644, 1984.

SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R.W.; TAYLOR, R.M.; LEWIS, D.G. *The influence of aluminium on iron oxides. Part II. Preparation and properties of Al substituted hematites*. Clays Clay Minerals, 29: 269-276, 1979.

SCWAB, R.G.; PIMPL, T.; SCHUKOW, H.; STOLLE, A.; BREITINGER, D.K *Compounds of the crandallite type: Synthesis,properties and thermodynamic data of pure crandallite and woodhouseite.*Neues Jahrbuch für Mineralogie - Monatshefte,25: 385-409, 2004.

SILVA, J.; FREITAS, T. R. O.; HEUSER, V.; MARINHO, J. R.; BITTENCOURT, F.; CERSKI, C. T. S.; KLIEMANN, L. M.; ERDTMANN, B. *Effects of chronic exposure to coal in wild rodents (Ctenomys torquatus) evaluated by multiple methods and tissues.* Mutation Res. Genetic Toxicol. Environ. Mutag., 470:39-51, 2000.

SIMAS, F.N.B.; SCHAEFER, C.E.; MELO, V.F.; ALBUQUERQUE-FILHO, M.R.; MICHEL, R.F.M.; PEREIRA, V.V. *Ornithogenic Cryosols from Maritime Antarctica: Phosphatization as a soil forming process*. Geoderma, 138:191-203, 2007.

SHAW, D. *Mobility of arsenic in saturated, laboratory test sediments under varying pH conditions*. Engineering Geology, 85(1-2): 158-164, 2006.

SHAN, X.Q.; CHEN, B. *Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals in model soil containing natural minerals and humic acid*. Analytical Chemistry, 65:802–807, 1993.

SHIOWATANA, J.; TANTIDANAI, N.; NOOKABKAEW, S.; NACAPRICHA, D.A *Novel Continuous-Flow Sequential Extraction Procedure for Metal Speciation in Solids.* Journal of Environment Quality, 30:1195-1205, 2001.

SHUMAN, L.M. *Zinc, manganese and copper in soil fractions*. Soil Science, 127:10-17, 1979.

SINGH, B.; GILKES, R.J. *Properties of soil kaolinites from south-western Australia*. Journal of Soil Science, 43:645-667, 1992a.

SPOSITO, G.; LUND, L.J.; CHANG, *A.C. Trace metal chemistry in arid-zonefield soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases*. Soil Science Society of America Journal, 46:260-264, 1982.

STATSOFT, I. STATISTICA (data analysis software system), 2011.

SULTAN, K.; SHAZILI, N.A. *Distribution and geochemical baselines of major. minor and trace elements in tropical topsoils of the Terengganu River basin*. Malaysia. Journal of Geochemical Exploration, 103:57–68, 2009.

SUTHERLAND, R.A. BCR -701: *A rewiew of 10-years of sequential extraction analyses*. Analytica Chimica Acta, 680: 10-20, 2010.

TAKIZAWA, Y. *Understanding Minamata disease and strategies to prevent further environmental contamination by methylmercury*. Water Science and Technology, 42: 139-146, 2000.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals.*Analytical Chemistry, 51:844-851, 1979.

TAYLOR, R.M.; McKENZIE, R.M.; NORRISH, K. *The mineralogy and chemistry of manganese in some Australian soils*. Australian Journal of Soil Research, 2:235-248, 1964.

TORRENT, J.; CABEDO, A. *Sources of iron oxides in Reddish Brown soil profiles from calcarenites in Southern Spain.* Geoderma, 37:57-66, 1986.

TU, Q.; SHAN, X.Q.; QIAN, J.; NI, Z.M. *Trace metal redistribution during extraction of model soils by acetic acid/sodium acetate*. Analytical Chemistry, 66:3562-3598, 1994.

TUME. P.; BECH. J.; LONGAN. L.; TUME. L.; REVERTER. F.; SEPULVEDA. B. *Trace elements in natural surface soils in Sant Climent (Catalonia. Spain)*. Ecological Engineering, 27:145–152, 2006.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Method 3052 – *Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices*. 1997. http://www.epa.gov/solidwaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3052.pdf – acesso em 3 de março de 2015.

VALADARES, J.M.A.S. *Cobre em solos do Estado de São Paulo: cobre total*. Bragantia, 34(1):125-132, 1975.

VIDAL-TORRADO, P.; MACIAS, F.; CALVO, R.; CARVALHO, S. G.; SILVA, A.C. *Gênese de solos derivados de rochas ultramáficas serpentinizadas no sudoeste de Minas Gerais*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 30:523-541, 2006.

VOLKOFF, B.; MELFI, J. A. *Transformações mineralógicas em rubrozens da bacia sedimentar de Curitiba (PR).* Revista Brasileira de Ciência do Solo, 4: 173-181, 1980.

ZANARDO, A.; JÚNIOR, J.M. *Conceitos básicos em mineralogia*. In: Melo, V.F e Alleoni, L.R.F. (eds), Química e Mineralogia do Solo, Parte I, SBCS, Viçosa, 2009, 695 p.

WADA, K. *Allophane and imogolite*. In: J. B. Dixon e S. B. Weed (eds.), Minerals in soil environments. Soil Sci. Soc. Am., Madison,1977, p. 603-638.

WANG, S.; MULLIGAN, C. N. *Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater*. Environmental Geochemistry and Health, 28: 197–214, 2006.

WAYCHUNAS, G.; REA, B.; FULLER, C.; DAVIS, J. *Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1, EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57: 2251–2269, 1993.

WENZEL, W.W. *Arsenic*. In: B.J. Alloway (ed), Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavalability. 3 edição, Environmental Pollution v. 22. Springer Science+business Media Dordrecht, 2013, 613p.

WILCKE, W.; LILIENFEIN, J.; LIMA, S.C. AND ZECH, W. *Contamination of highly weathered urban soils in Uberlândia, Brazil*. Z. Pflanzenernähr. Bodenk., 162:539-548, 1999.

YOUNG, S.D. *Chemistry of heavy metals and metalloids in soils*. In: B.J. Alloway (ed), Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. 3º. ed., Environmental Pollution v. 22. Springer Science+business Media Dordrecht, 2013, 613 p.