

Alterações Mineralógicas e Distribuição de Metais Traços em Perfis de Argissolos Desenvolvidos de Argilitos e Folhelhos na Região de Piracicaba-SP.

Resumo

Este trabalho teve por objetivo estudar as alterações mineralógicas, a distribuição dos metais traços e as relações entre uma coisa e outra, em perfis de Argissolos desenvolvidos de argilitos e folhelhos na região de Piracicaba, Estado de São Paulo. A fim de alcançar os objetivos definidos, foi feita a descrição morfológica de cinco perfis representativos dos solos objeto do estudo, a caracterização física e química, o ataque sulfúrico, a descrição dos minerais na fração areia fina e a difração de Raios X das frações silte e argila. Em três dos cinco perfis (perfis 02, 03 e 04) foi feita a determinação dos teores de metais traços (Fe, Mn, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e Zr) a partir de 15 amostras coletadas em cada perfil.

Verificou-se que os solos estudados apresentam entre si grande similaridade mineralógica em todo o perfil, caracterizada por claro predomínio do quartzo na subfração areia fina e na fração silte, predominando na fração argila, mica e caulinita, onde ocorrem também esmectita e vermiculita, em quantidades menos expressivas. Minerais, como feldspatos, biotita, muscovita e outros facilmente intemperizáveis, ainda presentes na subfração areia fina, são os materiais a partir dos quais tem se formado boa parte daqueles presentes na fração argila, embora outra parte considerável dos mesmos seja herdada da rocha matriz.

Quanto aos metais traços, verificou-se que a distribuição nos três perfis de solos estudados diferiu consideravelmente do padrão comum a tais elementos químicos, porquanto se conclui que a referida distribuição foi influenciada principalmente por fatores atuantes durante a gênese do solo (a gênese do horizonte Bt, particularmente) e em menor grau pelas alterações mineralógicas ou mesmo o acúmulo de matéria orgânica na parte superficial do solo e outros fatores freqüentemente citados como influenciadores da dinâmica dos metais traços no ambiente.

Os teores dos referidos metais traços observados em todos os perfis, e aqueles observados nos saprólitos em particular, indicam que a contribuição em tais elementos a partir do substrato geológico (argilitos e folhelhos) foi modesta quando comparada com aquela esperável a partir de rochas ígneas e/ou rochas metamórficas.

Alguns atributos dos solos tais como teores de areia e de argila, pH, CTC, índice Ki e teores dos óxidos, influenciaram mais acentuadamente a distribuição dos metais traços nos perfis 02 e 04, enquanto no perfil 03 a distribuição dos referidos metais mostrou-se pouco influenciada pelos atributos do solo, o que foi comprovado pelo pequeno número de correlações significativas, o que não se verificou nos outros dois perfis estudados.

Mineralogical alterations and distribution of trace metals in profiles of Argisols developed by argillites and shales rocks in the Piracicaba region, SP

Abstract

The objective of the present work was study the mineralogical alterations, the distribution of trace metal and their relations in profiles of Argisols developed by argillite and shale in the Piracicaba region in the State of São Paulo. It was made a morphological description of five representative profiles of the studied soils, their physical and chemical characterization, the sulfuric attack, the mineralogical description of the fine sand fraction and the FRX investigation of the silt and clay fractions. In three of the five investigated profiles (ps 02, 03 and 04) a chemical distribution analyses was made from 15 samples collected in each profile of the selected elements (Fe, Mn, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Zr).

The studied soils show a very great mineralogical similarity between them characterized by the predominance of quartz in the fine sand fraction and in the fine silt subfraction, micas and caulinite in the clay fraction together with less expressive amounts of esmectite and vermiculite. Minerals in the fine sand fraction such as feldspars, micas (biotite and muscovite) and others that may be easily intemperized, normally at the base of the profiles formed, together with the heritage of a considerable amount of the argillite fraction.

In relation to the investigated trace metals, it was verified that the distribution in the three studied soil profiles are quite different from the common standard distribution of such elements, suggesting a strong influence of soil forming processes (particularly the genesis of the Bt horizon) and in lesser degree by antropic activities or the accumulation of organic material in the superficial part of the soil and other factors frequently cited as influences of the trace metals dynamics in the environment.

The concentration of the mentioned trace metals, especially at the base of the profiles, and the ones observed in the saprolites in particular, allows us to conclude that the contribution in such elements from the geologic substratum (argillites and schists) is modest when compared to theoretical data about the possible contributions from igneous and/or metamorphic rocks.

Some typical soil properties such as sand and clay content, pH, CTC, K_i -index and oxides concentration show very well their important role in the distribution of trace metals in the profiles 02 and 04, otherwise in profile 03 their influence in relation to the distribution of the selected metals was low proven by a small number of significant correlations.

Key words: mineralogical alterations, trace metal distribution, Argisols profiles, argillites and shale rocks.

**Alterações Mineralógicas e Distribuição de Metais Traços em Perfis de Argissolos
Desenvolvidos de Argilitos e Folhelhos na Região de Piracicaba-SP.**

Sumário

Item	Nº Pg
1-Introdução	1
1.1-Objetivos	2
1.2-Descrição do Meio Físico	2
1.2.1-Localização	2
1.2.2-Geologia	2
a-Formação Itararé	5
b-Formação Irati	6
c-Formação Corumbataí	6
1.2.3-Relevo/Geomorfologia	9
1.2.4-Clima	10
1.2.5-Vegetação	10
1.2.6-Solos	11
2-Revisão Bibliográfica	13
2.1-As Alterações Mineralógicas no Perfil	13
2.2-Metais Traços no Saprólito e no Solo	15
2.3-Principais Fatores Que Influenciam as Relações Metais Traços x Solo	19
2.3.1-Reação do Solo e Condições de Oxi-Redução	19
2.3.2-Especiação da Solução do Solo	20
2.3.3-Complexação de Superfície em Partículas Minerais e Orgânicas	22
2.3.4-Adsorção Específica ou Quimiossorção	24
a-Quimiossorção de Cátions Metálicos Pelos Óxidos	24
b-Quimiossorção de Metais Pela Matéria Orgânica no Solo	25
c-Quimiossorção de Anions	26
2.4- Distribuição dos Metais Traços no Solo	26
3-Metodologia	29
3.1-Descrição Morfológica, Amostragem dos Solos e Respectivos Saprólitos	29
3.2-Estudo das Alterações Mineralógicas	29
3.2.1-Análises Químicas	29
a-pH	29
b-Acidez Trocável	29
c-Bases Trocáveis	29

d-Valores S, T, V e m	29
e-Carbono Orgânico	30
f-Fósforo Assimilável	30
g-Ataque Sulfúrico e Índices Ki e Kr	30
3.2.2-Análise Física (Granulometria)	30
3.2.3-Análises Mineralógicas	31
a-Separação e Análise Mineralógica da Subfração Areia Fina	31
b-Análise Mineralógica das Frações Silte e Argila	31
c-Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise Pontual	31
3.3-Estudo dos Metais Traços no Solo	31
3.3.1-Tratamento Estatístico dos Dados	32
4-Resultados e Discussão	33
4.1-Análise Morfológica dos Solos	33
4.2-Atributos Químicos dos Solos	36
4.3-As Alterações Mineralógicas	39
4.3.1-Mineralogia da Subfração Areia Fina e Alterações Mineralógicas	39
4.3.2-Mineralogia das Frações Silte, Argila e Alterações Mineralógicas	42
A- Mineralogia da Fração Silte e Alterações Mineralógicas	42
B- Mineralogia da Fração Argila e Alterações Mineralógicas	45
B.1-Contribuição da MEV e da Microanálise Pontual	49
4.4-Distribuição dos Metais Traços e Relações Com as Alterações Mineralógicas	53
4.4.1-Perfil N ^o 02	53
4.4.2-Perfil N ^o 03	57
4.4.3-Perfil N ^o 04	59
5-Conclusões	68
Referências Bibliográficas	70
Apêndice	80

Lista de Quadros e Tabelas

Nº Pg

Quadro Único	- Coluna estratigráfica da bacia sedimentar do Paraná, em que se verificam, em relação aos demais estratos, as posições das formações geológicas Itararé, Iartí e Corumbataí, com as quais estão associados os três perfis representativos dos Argissolos estudados. Extraído de IPT (1981a).....	7
Tabela 01	- Teores de alguns metais traços expressos em ppm, em um xisto, um carbonato e um arenito. Extraído com adaptação de Krauskopf (1972).....	16
Tabela 02	- Teores de alguns metais traços (em ppm), em três tipos distintos de rochas sedimentares e no solo. Extraído de Malavolta (1976).....	16
Tabela 03	- Valores limites da concentração de metais traços (mg/kg) em solos de países europeus. Extraído de Silva <i>et al.</i> (2006).....	17
Tabela 04	- Toxicidade de alguns metais traços importantes para as plantas e animais. Extraído com adaptação de MacBride (1984), por Meurer (2000).....	18
Tabela 05	- Considerações sobre adsorção, complexos formados e mobilidade relativa de alguns íons no ambiente solo. Adaptado de Haynes & Traina (1998), por Meurer (2000).....	21
Tabela 06	- Atributos morfológicos dos solos observados na descrição realizada no campo conforme Lemos & Santos (1996), nos perfis 01, 02, 03, 04 e 05 estudados..	34
Tabela 07	- Teores de SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , e índice Ki, nos horizontes Ap, Bt, C e no saprólito pulverizado (Cr) do perfil N ^o 02 estudado	36
Tabela 08	- Peso dos minerais leves, pesados magnéticos e pesados não magnéticos, em g/2g, e respectivas percentagens na subfração areia fina, dos perfis 01, 02, 03, 04 e 05, estudados.....	39
Tabela 09	- Espécies minerais e respectivas percentagens observadas em lâminas, preparadas a partir da subfração areia fina nos perfis 02, 03 e 04 estudados.....	40
Tabela 10	- Resumo da análise de correlação de Spearman aplicada aos dados relativos ao perfil N ^o 02, tendo sido considerados os índices de correlação obtidos aos níveis de 1 % e 5 % de significância.....	54
Tabela 11	- Resumo da análise de correlação de Spearman aplicada aos dados relativos ao perfil N ^o 03, tendo sido considerados os índices de correlação obtidos aos níveis de 1 % e 5 % de significância.....	58
Tabela 12	- Resumo da análise de correlação de Spearman aplicada aos dados relativos ao perfil N ^o 04, tendo sido considerados apenas os índices de correlação obtidos ao nível de 1 % de significância.....	61
Tabela 13	- Comparação dos teores de metais traços nos Horizontes Ap, Bt e no saprólito Cr, nos perfis 02, 03 e 04 estudados, sendo Fe e Mn expressos em % e os demais elementos em ppm	66
Tabela 14	- Resultados analíticos, complementares a descrição morfológica de campo, relativos ao perfil N ^o 01.....	82
Tabela 15	- Resultados analíticos, complementares a descrição morfológica de campo, relativos ao perfil N ^o 02.....	85
Tabela 16	- Resultados analíticos, complementares a descrição morfológica de campo, relativos ao perfil N ^o 03.....	88

Tabela 17 - Resultados analíticos, complementares a descrição morfológica de campo, relativos ao perfil N ^o 04.....	91
Tabela 18 - Resultados analíticos, complementares a descrição morfológica de campo, relativos ao perfil N ^o 05.....	94
Tabela 19 - Teores de SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ (em g.kg ⁻¹), e índice Ki, nos horizontes Ap, Bt, C e no saprólito Cr dos perfis 01, 03, 04 e 05, complementares ao perfil 02 no texto	95
Tabela 20 - Teores dos metais traços nos perfis de solos 02, 03 e 04 estudados, sendo Fe e Mn expressos em % e os demais elementos expressos em ppm	101
Tabela 21 - Valores de CTC (em cmol/kg de solo), pH, Ki, teores dos parâmetros físicos, químicos, mineralógicos (em %) e dos metais traços (em ppm) no perfil N ^o 02, que foram submetidos a análise de correlação de Spearman aos níveis de 1 % e 5 % de significância	102
Tabela 22 - Valores de CTC (em cmol/kg de solo), pH, Ki, teores dos parâmetros físicos, químicos, mineralógicos (em %) e dos metais traços (em ppm) no perfil N ^o 03, que foram submetidos a análise de correlação de Spearman aos níveis de 1 % e 5 % de significância.....	103
Tabela 23 - Valores de CTC (em cmol/kg de solo), pH, Ki, teores dos parâmetros físicos, químicos, mineralógicos (em %) e dos metais traços (em ppm) no perfil N ^o 04, que foram submetidos a análise de correlação de Spearman aos níveis de 1 % e 5 % de significância.....	104
Tabela 24 - Valores referenciais (limite de detecção, limite superior e unidades para expressão dos resultados) utilizados no laboratório da SGS Geosol, para alguns metais traços.....	105
Tabela 25 - Matriz de Correlação de Spearman gerada a partir do confronto dos dados relativos aos aspectos físicos, químicos, mineralógicos e aos metais traços no perfil 02, tendo sido considerados os índices de correlação obtidos aos níveis de 1 % (em verde) e 5 % de significância (em vermelho).....	106
Tabela 26 - Matriz de Correlação de Spearman gerada a partir do confronto dos dados relativos aos aspectos físicos, químicos, mineralógicos e aos metais traços no perfil 03, tendo sido considerados os índices de correlação obtidos aos níveis de 1 % (em verde) e 5 % de significância (em vermelho).....	107
Tabela 27 - Matriz de Correlação de Spearman gerada a partir do confronto dos dados relativos aos aspectos físicos, químicos, mineralógicos e aos metais traços no perfil 04, tendo sido considerados apenas os índices de correlação obtidos aos nível de 1 % de significância (em verde).....	108

Lista de Figuras	Nº Pg
Figura 01 - Localização do município de Piracicaba em relação a outras importantes cidades do Estado de São Paulo. Escala 1: 250 000. Extraído de Ranzani (1976).....	2
Figura 02 - Corte transversal do interior para a borda da bacia sedimentar do Paraná, sentido SW-NE, em que se verifica a posição da depressão periférica paulista dentro da qual se situa a cidade de Piracicaba e a área estudada. Escala 1: 500 000. Fonte: IG / USP (1982).....	3
Figura 03 - Mapa de situação / localização em que se verificam as principais vias de acesso á área estudada, a cidade de Piracicaba e outras cidades no seu entorno.....	4
Figura 04 - Mapa geológico da região de Piracicaba-SP em que se verificam as principais formações geológicas às quais se encontram associados os Argissolos estudados.....	5
Figura 05 - Vista parcial de uma pedreira nos arredores de Piracicaba-SP, local de extração de calcário associado á formação Irati, e em detalhe, o limite entre o rejeito (sílex), acima, e a camada a partir da qual encontra-se o calcário explorável.....	8
Figura 06 - Vista panorâmica em que se pode observar os elementos principais de uma “cuesta”, forma de relevo comum na depressão periférica paulista. Fonte: Brasil, Projeto Radam (1983).....	9
Figura 07 - Mapa pedológico da região de Piracicaba-SP em que se verificam as principais unidades de solos ocorrentes, entre elas os Argissolos estudados.....	11
Figura 08 - Vista frontal de um perfil representaivo de um Argissolo típico em que se observa, macromorfologicamente, certa homogeneidade entre os horizontes A, Bt e C. Fonte: Oliveira <i>et al.</i> (1992).....	12
Figura 09 - Alterações mineralógicas associadas a formação dos Latossolos e Podzólicos no Rio Grande do Sul, segundo Kämpf & Klamt (1978).....	14
Figura 10 - Difratogramas de raio x relativos á fração silte dos horizontes Ap, Bt e C, e ao saprólito Cr dos perfis 02 (P 13), 03 (P 18) e 04 (P 20) estudados. M = muscovita; Cl = clorita; Q = quartzo; F = feldspato; V = vermiculita e I = ilita.....	43
Figura 11 - Difratogramas de raio x relativos á fração argila dos horizontes Ap, Bt e C, e ao saprólito pulverizado Cr (R) dos perfis 02 (P 13), 03 (P 18) e 04 (P 20) estudados. E = esmectita; V = vermiculita; Q = quartzo; M = mica (ilita ?) e C = caulinita	47
Figura 12 - Fotomicrografia eletrônica mostrando uma partícula de mica envolta por um plasma francamente caulínítico, no horizonte Bt do perfil Nº 04, estudado.....	49
Figura 13 - Espectro pontual correspondente a fotomicrografia eletrônica (Figura 12) anterior. Au e Pd são referentes ao material usado na metalização da amostra. Al, Si, Fe e K são componentes da própria amostra.....	50
Figura 14 - Fotomicrografia eletrônica mostrando um pseudomorfo de feldspato, tendo ao lado e acima, certa quantidade de caulinita, no horizonte Ap do perfil Nº 02.....	51
Figura 15 - Fotomicrografia eletrônica mostrando, na superfície de um grão de quartzo, figuras iniciais de dissolução ou corrosão, no saprólito Cr do perfil Nº 05 estudado.....	51

Figura 16	- Difratoformas de raio x relativos á fração silte dos horizontes Ap, Bt e C, e ao saprólito pulverizado Cr (R) dos perfis 01 (P 06) e 05 (P 26), complementares aos perfis 02, 03 e 04 no texto.....	97
Figura 17	- Difratoformas de raio x relativos á fração argila dos horizontes Ap e Bt, e ao saprólito pulverizado Cr (R) dos perfis 01 (P 06) e 05 (P 26), complementares aos perfis 02, 03 e 04, no texto.....	98
Figura 18	- Espectro pontual qualitativo indicando a presença de um feldspato, complementar a fotomicrografia eletrônica (Figura 14), no texto.....	99
Figura 19	Espectro pontual qualitativo, mostrando um pico representativo de silício, relativo a um grão de quartzo, conforme fotomicrografia eletrônica (Figura 15), no texto	99
Figura 20	- Fotomicrografia eletrônica mostrando uma partícula de mica envolta por um plasma francamente caulínico, no horizonte Bt do perfil N ^o 01, estudado.....	100
Figura 21	- Espectro pontual qualitativo indicando a presença de uma mica, conforme fotomicrografia eletrônica (Figura 20) acima.....	100

Lista de Gráficos**Nº Pg**

Gráfico 01	- Balanço hídrico da região de Piracicaba-SP, em que se verifica o comportamento anual das componentes precipitação, evapotranspiração potencial e evapotranspiração real, destacando-se um déficit hídrico considerável entre os meses de abril e setembro e um excedente hídrico entre outubro e março. Fonte: Estação Meteorológica, USP / ESALQ (2007)	10
Gráfico 02	- Distribuição dos óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2) e do índice Ki em função da profundidade no perfil 02, em que se destaca o comportamento errático apresentado pelo Si, Al e Fe.....	37
Gráfico 03	- Distribuição dos óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2) e do índice Ki em função da profundidade no perfil 03 em que se destaca o comportamento errático apresentado pelo Al e Si.....	37
Gráfico 04	- Distribuição dos óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2) e do índice Ki em função da profundidade no perfil 04 em que se destaca o comportamento errático apresentado pelo Al e Si.....	38
Gráfico 05	- Distribuição dos metais traços em função da profundidade do solo no perfil Nº 02 em que se destaca principalmente, o comportamento errático apresentado pelo Mn e Co.....	54
Gráfico 06	- Distribuição dos metais traços em função da profundidade do solo no perfil Nº 03 em que se destaca principalmente, o comportamento errático apresentado pelo Mn, Co e Ni.....	58
Gráfico 07	- Distribuição dos metais traços em função da profundidade do solo no perfil Nº 04 em que se destaca principalmente, o comportamento errático apresentado pelo Cr no horizonte Bt.....	60
Gráfico 08	- Comportamento dos óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e TiO_2) em g.kg^{-1} , e do índice Ki, no perfil 01, em função da profundidade, complementar aos perfis 02, 03 e 04 no texto.....	96
Gráfico 09	- Comportamento dos óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e TiO_2) em g.kg^{-1} , e do índice Ki, no perfil 05, em função da profundidade, complementar aos perfis 02, 03 e 04 no texto.....	96