



ANÁLISE MULTI-ELEMENTAR E TRANSFERÊNCIA DE METAIS E ISÓTOPOS DE
CHUMBO NO SISTEMA PLANTA – SOLO - ÁGUA SUBTERRÂNEA EM ÁREA
CONTAMINADA POR CALDA BORDALESA NA REGIÃO VINÍFERA DE PALOMAS,
MUNICÍPIO DE SANTANA DO LIVRAMENTO, RS.

Porto Alegre, 2011

ISADORA AUMOND KUHN

ANÁLISE MULTI-ELEMENTAR E TRANSFERÊNCIA DE METAIS E ISÓTOPOS DE
CHUMBO NO SISTEMA PLANTA – SOLO - ÁGUA SUBTERRÂNEA EM ÁREA
CONTAMINADA POR CALDA BORDALESA NA REGIÃO VINÍFERA DE PALOMAS,
MUNICÍPIO DE SANTANA DO LIVRAMENTO, RS.

Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Apresentado na forma de monografia, junto à disciplina Projeto Temático em Geologia III, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Orientador: Prof. Dr. Ari Roisenberg

Porto Alegre, 2011

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA**

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova o trabalho de conclusão de curso “Análise Multi-Elementar e Transferência de Metais e Isótopos de Chumbo no Sistema Planta – Solo - Água Subterrânea em Área Contaminada por Calda Bordalesa na Região Vinífera de Palomas, Município de Santana do Livramento, RS”.

Comissão Examinadora:

Ana Maria Pimentel Mizuzaki

Alexandra Suhogusoff

Kuhn, Isadora Aumond

Análise Multi-elementar e Transferência de Metais e Isótopos de Chumbo no Sistema Planta – Solo - Água Subterrânea em Área Contaminada por Calda Bordalesa na Região Vinífera de Palomas, Município de Santana do Livramento, RS. / Isadora Aumond Kuhn. – Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2011.

[83 f.]

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Curso de Graduação em Geologia, Porto Alegre, RS - BR, 2011.

Orientador: Prof. Dr. Ari Roisenberg

1. Metais. 2. Isótopos de chumbo . 3. Calda bordalesa.
4. Contaminação. 5. Santana do Livramento I. Título.

Catálogo na Publicação
Biblioteca do Instituto de Geociências - UFRGS
Alexandre Ribas Semeler CRB 10/1900

AGRADECIMENTOS

Em meio ao *stress* de finalização do temático e à insegurança em relação ao que virá, as lembranças destes cinco últimos anos e também certa nostalgia vem à mente. Agora, pensando bem e retomando alguns momentos vividos, vejo como foram felizes os momentos que passei na UFRGS. É por isto que aproveito a oportunidade para agradecer àqueles que de certa forma tornaram estes momentos tão especiais:

Agradeço à UFRGS por ter me possibilitado a aprendizagem da geologia e a discussão e vivência de fatos não apenas relacionados à academia, mas ao movimento e política estudantil. Agradeço também aos professores que me passaram seus conhecimentos geológicos e que contribuíram para me fazer mais encantada com a Terra. Agradeço ao CAEG e às pessoas que contribuem para a sua sustentação pelos vários momentos felizes e profícuos vividos lá. Desde as reuniões, por vezes repletas de discussões fervorosas, até as confraternizações, onde há espaço para discussões geológicas e fortalecimento das amizades.

Agradeço à minha família pelo incentivo, amizade e carinho. Eles me ensinaram algumas das coisas que considero as mais valiosas na minha vida. Agradeço pelo apoio e ajuda, que muitas vezes tornaram as obrigações e tarefas mais simples; e às críticas, que por vezes também as tornaram mais difíceis, mas que me fizeram aprender e tornaram os resultados muito mais gratificantes...

Agradeço aos meus amigos de dentro e de fora da UFRGS. Aos colegas de turma, aos amigos do CAEG e ao Lucas, que também me ensinaram geologia, que me abriram os olhos para outras possibilidades, me ensinaram que a vida pode ser diferente, me fizeram críticas e me deram sugestões. Estas amizades também são uma das coisas mais valiosas que levo da UFRGS.

Agradeço ao meu orientador Ari Roisenberg por ter me dado a oportunidade de trabalhar no grupo de pesquisa, me ensinado muito sobre a geologia e me ajudado na realização deste trabalho. Agradeço também aos meus colegas do grupo, em especial a Ana Clara, que sempre esteve disposta para me ajudar e que colaborou muito neste trabalho.

Agradeço aos técnicos Gilberto, do Centro de Estudos Costeiros e Oceânicos; Mariana e Gisela, do Laboratório de Geologia Isotópica; Edgar, da Difratometria de Raios X e Natália, do Laboratório de Geoquímica, aos meus colegas Luis Gustavo e

Gabriel, que me ajudaram na confecção das lâminas para a análise de Difração de Raios X e ao professor Márcio Pimentel, por ter me ajudado na análise e interpretação dos isótopos de chumbo.

RESUMO

No Distrito de Palomas, situado no Município de Santana do Livramento (RS), o cultivo de uva vem sendo praticado de forma extensiva desde 1976. A calda bordalesa é um dos principais defensivos utilizados no combate à doenças fúngicas da videira. É composto de cal virgem e sulfato de cobre, que contêm outros metais como impurezas, tais como Zn, Pb, Cr, Cd e Ni. A aplicação por longo prazo deste insumo pode levar à contaminação dos solos e das águas subterrâneas. Algumas características da região acentuam este risco, como solos arenosos muito permeáveis, gerados a partir da alteração dos arenitos da Formação Guará e Botucatu, e o fato das águas subterrâneas constituírem zona de recarga do Sistema Aquífero Guarani. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é avaliar a transferência de metais e de isótopos de chumbo no sistema planta-solo-água subterrânea dos vinhedos de Palomas. Para tanto, foram coletadas amostras de solos, água subterrânea, folhas e raízes das videiras em dois vinhedos com idades distintas e em área isenta de cultivo. O sulfato de cobre e a cal virgem foram coletados na sede da vinícola mais antiga. Foram realizadas análises granulométricas, Difratomia de Raios X, análises de metais por ICP-OES, análises multi-elementares por ICP-MS e de isótopos de Pb por TIMS. Observou-se que os solos da região são predominantemente arenosos, mas níveis argilosos estão presentes e representam barreiras à migração dos contaminantes. As análises multi-elementares permitiram uma avaliação da distribuição de alguns elementos nos diferentes compartimentos geoquímicos. Nas plantas os teores de metais são similares àqueles da bibliografia, à exceção do cobre que apresentou teores mais elevados neste trabalho, reflexo da elevada disponibilidade do cobre em solos arenosos e ácidos e da elevada frequência na aplicação do fungicida. Os solos também apresentaram elevados teores de cobre, que tende a ser mais concentrado no horizonte superficial. Foram constatados teores elevados de arsênio tanto nos solos dos vinhedos como na cal virgem, sugerindo que este elemento deva ser incluído em estudos sobre a calda bordalesa. As águas subterrâneas não apresentaram teores relevantes de metais, demonstrando que a migração dos contaminantes no perfil de solo é restrita. Os isótopos de chumbo mostraram valores similares nos pontos de vinhedos e no *background*, indicando que o teor de chumbo no sulfato de cobre não é suficientemente elevado para alterar as características isotópicas do solo e da água subterrânea.

Palavras –chave: Metais. Isótopos de chumbo. Calda Bordalesa. Contaminação. Santana do Livramento.

ABSTRACT

In Palomas District, situated in Santana do Livramento (RS), the vine-growing has been practiced extensively since 1976. The Bordeaux mixture is the main defensive used to combat vines fungal disease. It is composed of slaked lime and copper sulfate, which contains other metals such as Zn, Pb, Cr, Cd and Ni. The long-term application of this compound may cause soil and groundwater contamination. Some characteristics of the studied area may increase this risk, such as sandy soils with high permeability, whose are generated from the alteration of sandstones from the Guará and Botucatu Formation and the fact of groundwater compose recharge zone of Aquifer Guarani System. The present study aim is to evaluate the metals and lead isotope transference in the plant – soil – groundwater system of Palomas` vineyards. The selected sampling areas were two vineyards with different ages and one area without agricultural activities. Soil, groundwater, leaves and roots of vine, slaked lime and copper sulfate samples were collected. The study was carried on through granulometric analyses, X-Ray Diffraction, metal analysis by ICP-OES, multi-elemental chemical analyses by ICP-MS and lead isotope by TIMS. The granulometric analysis showed that the soils are sandy, but clayey levels are present and represent a geochemical barrier to contaminants migration. The multi-elemental results allowed the evaluation of some elements distribution in each geochemical compartment analyzed. In plant samples the metal contents are similar to those of literature, excepting copper, which showed high levels in the present work. This result reflects the elevated copper biodisponibility in sandy soils and the high frequency of Bordeaux mixture application. The soils also present high copper content, and this metal tends to be concentrated in surface horizons. High contents of arsenic were found in vineyards soils and in the slaked lime, suggesting that this element should be included in studies around the Bordeaux mixture. The groundwater didn`t contain relevant metal values, demonstrating that the contaminants migration in soil profile is restrict. The lead isotope showed similar values in vineyards and background soils, indicating that lead content of copper sulfate is not sufficient to change the isotopic characteristics of soil and groundwater.

Keywords: Metals. Lead Isotopes. Bordeaux Mixture. Contamination. Santana do Livramento.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mapa do Rio Grande do Sul, ressaltando o Município de Santana do Livramento e a área de estudo em Palomas.....	30
Figura 2: Mapa geológico do Município de Santana do Livramento (Fonte: CPRM, 2004)	32
Figura 3: Contato da Formação Guará e Formação Botucatu em corte de estrada na região de Palomas.	35
Figura 4: Mapa de distribuição e afloramento do SAG, a área de estudo está marcada em vermelho. Fonte: Araújo <i>et al.</i> (1999).	38
Figura 5: Mapa de Santana do Livramento e imagem do Google da região de Palomas. Fonte: dados da pesquisa.	41
Figura 6: Amostragem do solo com trado manual no pé da videira e entre as videiras e acondicionamento da amostra em saco plástico.....	42
Figura 7: amostra de raízes (direita) e folhas (esquerda).....	43
Figura 8: Poço onde foi coletada a amostra P1 (esquerda) e amostras refrigeradas (direita).	44
Figura 9: Amostra de sulfato de cobre (esquerda) e cal virgem (direita) utilizados na preparação de calda bordalesa.	44
Figura 10: Quarteamento manual das amostras de solo.....	45
Figura 11: Amostras de finos em decantação nas provetas e amostras de frações grossas nos copos de béquer.	46
Figura 12: colunas de separação isotópica.	51
Figura 13: Foto do equipamento TIMS Thermo-Finnigan, modelo Triton no Laboratório de Geologia Isotópica da UFRGS. (Disponível em: http://www6.ufrgs.br/labiso/infra.html).	52
Figura 14: comportamento de Cd no perfil de solo do ponto P2	61
Figura 15: comportamento de Cu e Zn no perfil de solo do ponto P2.	61
Figura 16: comportamento de Cr, Ni e Pb no perfil de solo do ponto P2.	62
Figura 17: comportamento de metais no perfil de solo do ponto P3.	62
Figura 18: Fator de enriquecimento dos metais no perfil do solo.	64
Figura 19: gráfico das razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ x $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Os pontos mais distantes da origem representam amostras cujas razões são mais radiogênicas.	73

Figura 20: gráfico das razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ x $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Os pontos posicionados mais à esquerda do gráfico representam amostras com razões isotópicas mais radiogênicas. 73

Figura 21: gráfico das razões $^{204}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ x $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Os pontos em laranja representam dados das razões isotópicas de chumbo de aerossóis atmosféricos das principais cidades próximas da área de estudo que foram extraídos de Bollhofer e Rosman (2000). 74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Concentração de metais (mg/kg) na calda bordalesa utilizada na região de Bento Gonçalves (Fonte: Mirlean <i>et al.</i> , 2005)	25
Tabela 2: Coordenadas dos pontos amostrados	40
Tabela 3: Análise granulométrica de amostras de solo (valores em porcentagem)	54
Tabela 4: Mineralogia da fração menor que 2 µm das amostras de solo.	55
Tabela 5: Teor de metais no sulfato de cobre e na cal virgem. Os teores de CuSO ₄ * foram extraídos de Mirlean <i>et al.</i> (2005), para fins de comparação	56
Tabela 6: Análise química do sulfato de cobre e da cal virgem	57
Tabela 7: Concentração dos metais nas amostras de folhas e raízes	59
Tabela 8: Teor de metais em amostras de solo	59
Tabela 9: Teor de metais totais nos solos.	60
Tabela 10: Fator de Enriquecimento (FE).	63
Tabela 11: Análise química das amostras de solo	65
Tabela 12: Teor de metais em amostras de água subterrânea	69
Tabela 13: Teor de metais e medidas dos parâmetros físico-químicos nas amostras de água subterrânea dos pontos P2, P3 e P4 (<i>background</i>).	69
Tabela 14: Análise química das amostras de água subterrânea	70
Tabela 15: Razões isotópicas	72

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVOS	15
1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
1.2.1 O comportamento dos metais na natureza	16
1.2.2 Os metais estudados e sua distribuição no meio ambiente	19
1.2.2.1 Chumbo	19
1.2.2.2 Cádmiio	20
1.2.2.3 Cobre	21
1.2.2.4 Cromo	22
1.2.2.5 Níquel	23
1.2.2.6 Zinco	23
1.2.3 Calda bordalesa e contaminação	24
1.2.4 Uso dos isótopos de chumbo na avaliação da qualidade ambiental	27
CAPÍTULO 2: CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA	30
2.1 ASPECTOS GEOLÓGICOS	31
2.2 ASPECTOS PEDOLÓGICOS	35
2.3 ASPECTOS HIDROLÓGICOS E HIDROGEOLÓGICOS	36
CAPÍTULO 3: METODOLOGIA DE ESTUDO	39
3.1 TRABALHOS PRELIMINARES	39
3.2 TRABALHO DE CAMPO	40
3.2.1 Coleta de amostras de solo	42
3.2.2 Coleta de amostras de folhas e raízes das videiras	43
3.2.3 Coleta de amostras de água subterrânea	43
3.2.4 Coleta de amostras do fungicida	44
3.3 TRABALHOS DE LABORATÓRIO	44
3.3.1 Preparação de amostras de solo	45
3.3.2 Preparação de amostras de raízes e folhas das videiras	45
3.3.3 Análise granulométrica	45
3.3.4 Análise de Difractometria de Raios X	46

3.3.5	Análise de metais por ICP-OES (Espectrometria Ótica de Emissão com Plasma Acoplado Indutivamente)	48
3.3.6	Análise química multi-elementar por ICP-MS (Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente)	49
3.3.7	Análises isotópicas Pb/Pb por TIMS (Espectrometria de Massa com Ionização Térmica)	50
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES		53
4.1	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	53
4.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	55
4.3	ANÁLISES QUÍMICAS	56
4.3.1	Amostras de sulfato de cobre e de cal virgem	56
4.3.2	Amostras de folhas e raízes das videiras	58
4.3.3	Amostras de solo	59
4.3.3.1	Distribuição dos metais no perfil de solo	61
4.3.3.2	Considerações sobre o Fator de Enriquecimento (FE)	63
4.3.3.3	Análise química multi-elementar	65
4.3.3.4	Comparação com parâmetros da legislação.....	68
4.3.4	Amostras de água subterrânea	69
4.4	ANÁLISE DE ISÓTOPOS DE Pb/Pb POR TIMS	72
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES		76
REFERÊNCIAS		78

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

O Rio Grande do Sul é o principal estado viticultor do Brasil, sendo a Campanha Gaúcha um dos locais com condições agroclimáticas mais favoráveis para tal cultivo. No Município de Santana do Livramento, fronteira oeste do Rio Grande do Sul, o cultivo de uva vem sendo praticado de forma extensiva desde 1976 na região do Distrito de Palomas, constituindo o maior parreiral contínuo da América Latina.

O clima temperado da região com elevadas taxas de precipitação (precipitação anual média de 1300 mm), apesar de favorável ao cultivo de uva, é também propício ao desenvolvimento de doenças fúngicas. A principal doença desenvolvida na videira quando cultivada em climas úmidos e com temperaturas amenas é o míldio, causado pelo pseudofungo *Plasmopara viticola*. As condições predisponentes para que haja infecção com *Plasmopara viticola* são temperaturas entre 18 °C e 25 °C e água livre nos tecidos por um período mínimo de 2 horas. Assim, os períodos de maior desenvolvimento deste patógeno são as estações do outono e inverno. O míldio pode infectar todas as partes verdes da planta, causando maiores danos quando afeta as flores e os frutos. Para evitar a infecção das videiras, além de medidas preventivas que melhorem a aeração e insolação da copa, geralmente é realizado o controle químico.

A calda bordalesa é um dos mais antigos e difundidos fungicidas utilizados no controle de pragas na agricultura, sendo utilizada principalmente no cultivo de frutas como uva, figo e maçã. Foi descoberta ao acaso, no século XIX, na Região de Bourdeaux, na França, por um agricultor que aplicava água com cal virgem nos cachos de uva próximos à estrada para evitar que fossem roubados. Com o tempo ele percebeu que as plantas que recebiam esse tratamento ficavam mais resistentes à *antracnose*. Posteriormente, um pesquisador chamado Millardet descobriu que o efeito estava associado ao fato do leite de cal virgem ter sido preparado em tachos de cobre (Penteado, 2000). A Calda Bordalesa é preparada através da diluição em água do sulfato de cobre pentahidratado com cal virgem, formando uma suspensão coloidal que é aspergida sobre as videiras e confere tonalidade azulada ao vinhedo. É considerada um defensivo alternativo, pouco prejudicial à saúde humana e ao meio ambiente, sendo o seu uso permitido na agricultura orgânica. No entanto,

alguns trabalhos demonstraram que o sulfato de cobre contém em sua composição outros metais como impurezas como Zn, Pb, Cr, Cd e Ni (Mirlean *et al.*, 2005) e que a concentração desses metais, incluindo o cobre, cresce proporcionalmente à idade do vinhedo. Em trabalho posterior, Mirlean *et al.* (2007) demonstraram que a aplicação de calda bordalesa em regiões com condições climáticas subtropicais úmidas resulta em concentrações de cobre significativamente mais elevadas em relação a outras áreas de cultivo de uva no mundo.

A contaminação dos solos por metais pode levar à restrição de seu uso para outros cultivos, em razão do efeito ecotóxico, além de ser um fator de risco para o transporte desses elementos até o lençol freático. Algumas características importantes determinam o risco potencial à contaminação à qual os solos estão sujeitos. Entre estas, o conteúdo e o tipo de argilominerais presentes, bem como a presença de matéria orgânica e de óxidos de ferro no solo.

1.1 OBJETIVOS

O presente trabalho visa caracterizar o comportamento de metais e de isótopos de chumbo em diferentes compartimentos geoquímicos, associados à aplicação da calda bordalesa no Distrito de Palomas. Para tanto foi dada ênfase à distribuição do cobre, chumbo, cádmio, cromo, níquel e zinco nos solos, plantas e água subterrânea. Outros elementos foram igualmente avaliados para se entender os mecanismos de transporte nos vários compartimentos naturais. As análises de isótopos ambientais de chumbo visaram entender sua transferência no solo e na água subterrânea e, com isto, avaliar a aplicabilidade de seu estudo em áreas com contaminação agrícola.

1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste item será apresentada uma revisão bibliográfica sobre assuntos pertinentes ao trabalho, como o comportamento dos metais na natureza, os metais estudados e sua distribuição no ambiente, a revisão de alguns trabalhos sobre a contaminação gerada pela aplicação de calda bordalesa e sobre a utilização dos isótopos de chumbo em estudos de contaminação ambiental.

1.2.1 O comportamento dos metais na natureza

O comportamento dos metais pesados em solos depende de suas características físico-químicas, como pH, presença de matéria orgânica, conteúdo e tipo de argilominerais, capacidade de troca de cátions (CTC) e potencial redox. Os principais processos químicos que afetam a biodisponibilidade de metais nos solos são relacionados à sorção dos metais da fase líquida para a fase sólida, uma vez que controlam a concentração de íons metálicos nas soluções do solo e assim exercem influência na absorção dos metais pelas raízes das plantas. Vários mecanismos podem estar envolvidos na sorção de íons metálicos, entre os quais, a troca de cátions, adsorção específica, complexação orgânica e coprecipitação (Alloway, 1990).

A troca de cátions ocorre quando as cargas da superfície dos colóides do solo são balanceadas por uma quantidade igual de íons com carga oposta, que ficam adsorvidos na borda do colóide para que se mantenha a eletroneutralidade. A maioria dos metais pesados existe nas soluções do solo como cátions, enquanto que a maioria dos colóides existentes no solo possui cargas negativas na sua superfície. Este mecanismo, chamado de troca de íons na forma genérica (quando não é especificado se o íon adsorvido possui carga positiva ou negativa) e de troca de cátions quando o íon adsorvido possui carga positiva, é um processo reversível e no qual em muitos casos existe alguma seletividade ou preferência por um íon em relação a outro pelo adsorvente, por exemplo, quanto maior a valência de um íon, maior é o seu poder de substituição (Alloway, 1990).

A capacidade de troca de cátions (CTC) de um solo depende do pH do solo, uma vez que as cargas de alguns componentes do solo, como os óxidos hidratados e matéria orgânica, variam em função do pH, sendo que em determinados valores de pH esses materiais possuem carga de superfície igual a zero (ponto de carga

zero). Já as cargas existentes na superfície de argilominerais são chamadas de cargas permanentes, pois não são influenciadas por oscilações no pH, mas são devidas às substituições isomórficas. A CTC de um solo mineral pode ter valores de até 60meq/100g e em solos orgânicos pode ultrapassar 200meq/100g, o que evidencia que, mesmo que o teor de matéria orgânica de um solo ser geralmente menor que o de argilas, a matéria orgânica tem maior contribuição na CTC dos solos devido à sua alta capacidade de adsorção em pHs menores que 5 (Alloway, 1990).

A adsorção específica, ou quimiosorção, é uma reação mais seletiva e menos reversível do que a troca de cátions (Bradl, 2004). Envolve a troca de íons com ligantes de superfície para formar ligações parcialmente covalentes com uma rede de íons. Desta forma, íons metálicos são adsorvidos numa extensão muito maior do que seria esperado pela CTC de um solo. Por exemplo, em pH~7,6, as capacidades sortivas dos óxidos amorfos de Fe e Al para o Zn são, respectivamente, 7 e 25 vezes maiores que suas capacidades de troca de cátions (Brummer, 1986 *apud* Alloway, 1990). Os hidróxidos de Al, Fe e Mn são considerados os mais importantes componentes dos solos envolvidos no processo de adsorção específica. A adsorção específica é fortemente dependente do pH e é relacionado à hidrólise dos íons metálicos, ou seja, os metais mais capazes de formar complexos hidratados são adsorvidos especificamente em maior intensidade (Alloway, 1990).

De acordo com Meurer (2004), a eletronegatividade também é um fator importante para determinar qual cátion será preferencialmente quimiosorvido. Quanto mais eletronegativo o metal, mais forte será a coordenação com os átomos de oxigênio do grupo funcional de superfície. Este mesmo autor definiu a ordem de preferência de quimiosorção de alguns cátions divalentes, baseada na eletronegatividade: Cu > Ni > Co > Pb > Ca > Zn > Mg > Sr.

A co-precipitação é definida como a precipitação simultânea de um agente químico em conjunto com outros elementos. Os tipos de sólidos misturados que normalmente se formam são argilominerais, hidróxidos de Fe e Mn e calcita, comumente com algumas substituições isomórficas (Alloway, 1990).

A complexação orgânica ocorre quando as substâncias húmicas, como os ácidos húmicos, adsorvem metais formando quelatos complexos. Ligantes orgânicos de baixo peso molecular, não necessariamente húmicos em sua origem, podem formar complexos solúveis com metais, fazendo com que eles não sejam adsorvidos nem precipitados. Compostos húmicos com grupos reativos disponíveis,

como hidroxil, fenoxil e carboxil, formam complexos coordenados com os íons metálicos (Alloway, 1990).

Quando alguns destes processos ocorrem com maior intensidade em determinados locais da crosta terrestre, pode-se dizer que este local configura uma barreira geoquímica. O conceito de barreira geoquímica foi definido por Perelman (1961) na primeira edição de seu livro *Geochemistry of Epigenic Processes* como "...um local da crosta terrestre onde em curta distância ocorre uma rápida redução da intensidade de migração dos elementos químicos, ocorrendo, como conseqüência, a acumulação seletiva desses elementos" (Mirlean, N. & Roisenberg, A., 2007). Apesar de ser mais amplamente aplicado na prospecção geoquímica, este conceito também pode ser estendido para a geoquímica ambiental, no entendimento do fluxo e dispersão de contaminantes e na remediação de áreas impactadas.

Existem vários tipos de barreiras geoquímicas, classificadas de acordo com a sua escala de manifestação (micro, macro ou mesobarreiras), origem (natural ou artificial), direção do movimento das águas (lateral ou vertical). As barreiras naturais podem ser subdivididas em três grupos distintos: barreiras mecânicas, barreiras físico-químicas, que aparecem em locais de alteração das condições físico-químicas do meio, como variação de temperatura, pressão, condições oxi-redox e reações ácido-base e barreiras biogeoquímicas, que resultam da diminuição de intensidade da migração biogênica ou pela acumulação de elementos químicos em organismos.

As barreiras físico-químicas foram subdivididas por Perelman, baseando-se em dois parâmetros: a composição das águas que alcançam a barreira geoquímica a partir das quais os elementos químicos precipitam (oxidantes, redutoras e redutoras com H₂S) e a classe da barreira, que é definida pelos processos primários que conduzem à acumulação dos elementos químicos na barreira (oxidante, sulfídrica, redutora, alcalina, ácida, evaporativa, sortiva e termodinâmica).

A classe de barreira geoquímica que melhor se aplica no cenário deste trabalho é a barreira físico-química do tipo sortiva, representada pela presença de argilominerais, óxidos e matéria orgânica no solo e a composição da água, oxidante, proveniente da precipitação meteórica. De acordo com esta classificação de Perelman, a associação de elementos químicos que se deposita nas condições existentes na área de estudo corresponde a Al, Se, Ga, Si, Ge, P, As, Ba, Zn, Cd, Ni, Co, Pb, Cu, U, Br, I, F, S, Mo, Na, K, Rb, Cs, dependendo, também, do pH das águas.

1.2.2 Os metais estudados e sua distribuição no meio ambiente

Neste item será dada ênfase aos metais Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn, foco deste trabalho. Cada elemento será discutido em relação a sua abundância média na crosta e nos solos, sua afinidade geoquímica, espécie química e comportamento nos solos e importância para os seres vivos.

1.2.2.1 Chumbo (Pb)

O chumbo é um elemento químico metálico, de número atômico 82 e massa atômica igual a 207,2 u.m.a., pertencente ao grupo 14 da Tabela Periódica. Ocorre na natureza principalmente como Pb^{+2} , mas pode ocorrer também como Pb^{+4} (Davies, 1990). Há quatro isótopos estáveis de chumbo, três deles radiogênicos, ^{208}Pb (52,4%), ^{206}Pb (24,1%), ^{207}Pb (22,1%), provenientes do decaimento do ^{232}Th , ^{238}U e ^{235}U , respectivamente, e um deles estável e não radiogênico, o ^{204}Pb (1,4%), que apresenta abundância constante na Terra ao longo do tempo geológico. Outros três são isótopos radioativos: ^{210}Pb ($t_{1/2}= 22$ anos); ^{212}Pb ($t_{1/2}=10$ h); ^{214}Pb ($t_{1/2}=26,8$ min).

É um elemento calcófilo e a sua forma primária na natureza é na forma de Galena (PbS). Devido ao seu raio iônico, é comum que ocorra substituição isomórfica do potássio pelo Pb nos minerais silicatados e, dessa forma, o teor de chumbo tende a ser mais elevado em rochas ácidas do que em rochas ultrabásicas. A média do teor de chumbo na crosta é de 16 $\mu g/g$. Cannon *et al.* (1978), compilando dados de outros autores, chegou à seguinte média de chumbo nos diferentes tipos de rochas: 1 $\mu g/g$ (ultramáficas), 6 $\mu g/g$ (basálticas), 18 $\mu g/g$ (graníticas), 20 $\mu g/g$ (folhelhos e argilitos), 30 $\mu g/g$ (folhelhos negros, devido ao alto teor de matéria orgânica e enxofre) e 12 $\mu g/g$ (arenitos).

No meio ambiente, o chumbo apresenta alta retenção, baixa mobilidade e biodisponibilidade (Alloway, 1995). Em condições oxidantes a mobilidade do chumbo é relativamente baixa, passando a muito baixa em ambiente redutor. Por este motivo é considerado um dos metais menos móveis no solo, podendo ser complexado pela matéria orgânica, quimiossorvido em óxidos e minerais silicatados e precipitado como carbonatos, hidróxidos ou fosfatos em condições de alto pH (McBride, 1994). Devido ao fato de se ligar facilmente à matéria orgânica formando quelatos de baixa solubilidade, o chumbo ocorre com maior intensidade nos horizontes superficiais do

solo. Segundo Davies (1990), o chumbo possui longo tempo de residência em relação à maioria dos outros poluentes. Como resultado, o chumbo e seus compostos tendem a se acumular nos solos e sedimentos, onde ficarão acessíveis para a cadeia alimentar e para o metabolismo humano durante um longo período de tempo. Esta grande capacidade do solo de imobilizar o chumbo, devida em grande parte à fração orgânica do solo, faz com que, geralmente, os solos apresentem teores mais elevados de chumbo do que as próprias rochas das quais este solo foi derivado. Segundo este mesmo autor, a concentração normal de chumbo em solos não contaminados pode chegar a aproximadamente 40 µg/g.

O chumbo é um metal tóxico e não essencial ao ser humano e sua absorção pode ocorrer pelas vias respiratória, oral ou cutânea (USEPA, 1994). Segundo Oliveira (2002) “...Os principais efeitos toxicológicos de chumbo ao ser humano compreendem: biossíntese de heme, sistema nervoso, sistema renal, trato gastrointestinal e fígado”. Há indícios de que o chumbo cause deficiências mentais em crianças (Davies, 1990). De acordo com o Comitê da FAO/OMS (1994), a estimativa da queda do Coeficiente de Inteligência (QI) é de 1-3 pontos para cada aumento de 0,1 mgL⁻¹ de chumbo no sangue das crianças.

O Pb ocorre naturalmente nas plantas, mas em áreas muito contaminadas podem ocorrer efeitos fitotóxicos (WHO, 1995 *apud* Oliveira, 2002). Existe uma relação positiva e linear entre as concentrações de chumbo nas plantas e no solo, no entanto, o fato de o chumbo presente no solo geralmente não estar disponível na forma de íons livres nas soluções dos solos faz com que a sua biodisponibilidade seja limitada em meios com baixas concentração deste metal. Segundo Meurer (2004), a fitotoxicidade do chumbo é média, mas a toxicidade para os mamíferos é alta.

O chumbo está presente em concentrações baixas nos fungicidas à base de cobre, mas possui um papel importante como traçador da mobilidade dos metais neste compartimento geoquímico. Análises de razões isotópicas de elementos como Pb, Zn e Cu tem sido empregadas em problemas de contaminação ambiental, uma vez que as razões não são afetadas por processos físico-químicos, servindo como traçadores de poluição.

1.2.2.2 Cádmio (Cd)

O cádmio pertence ao grupo IIB da tabela periódica, é um elemento fortemente calcófilo e essa característica, aliada ao seu raio iônico e

eletronegatividade, faz com que o Cd geralmente ocorra associado ao zinco e enxofre. Dessa forma, o Cd é obtido como subproduto da fundição de sulfatos de zinco, sendo esta uma das principais fontes de Cd para o meio ambiente. É um metal relativamente raro, sendo a média estimada de Cd na crosta de 0,1 mg/kg (Bowen, 1979 *apud* Alloway, 1990), no entanto, é considerado um dos elementos mais tóxicos aos seres humanos e vegetais.

Segundo Page & Bingham (1973), a concentração normal de Cd em solos derivados de rochas ígneas situa-se entre 0,1 e 0,3 mg/kg, em solos derivados de rochas metamórficas entre 0,1 e 1 mg/kg e em solos derivados de rochas sedimentares este valor é muito variável devido à variação no teor de enxofre dessas rochas. Em solos derivados de folhelhos negros, por exemplo, os teores de Cd situam-se entre 0,3 e 219 mg/kg, já nos solos derivados de arenitos e conglomerados, este valor fica entre 0,019 e 0,4 mg/kg.

O Cd tende a ser mais móvel no solo do que muitos outros metais pesados, como o Cu e o Pb, principalmente em pH ácido (Alloway, 1990), e, segundo Alloway (1985), os principais fatores controladores da adsorção específica do cádmio em diferentes tipos de solos são o pH, conteúdo de matéria orgânica e de hidróxidos. O íon Cd^{+2} é mais propenso a ser adsorvido pelas superfícies dos componentes sólidos do solo do que outras espécies, como Cd neutro ou aniônico. Este íon é muito móvel em solos com pH abaixo de 6, pois nestas condições a força da ligação com os sólidos do solo é muito fraca. Em pH acima de 7, Cd^{+2} pode coprecipitar com CaCO_3 ou precipitar como CdCO_3 , o que torna sua mobilidade e biodisponibilidade baixas em solos neutros a alcalinos (McBride, 2004).

1.2.2.3 Cobre (Cu)

O cobre é um elemento calcófilo, estando geralmente associado com sulfetos, formando minerais muito insolúveis, como Cu_2S e CuS . É muito abundante na litosfera, com teor médio de 70 mg/kg, enquanto que na crosta os teores ficam entre 24 e 55 mg/kg. Segundo Shorrocks (1987), as concentrações normais de Cu em solos derivados de arenitos situa-se entre 2 e 10 mg/kg, enquanto que em lamias derivadas de rochas basálticas o teor situa-se entre 40 e 150mg/kg.

A principal espécie química presente nos solos é o Cu^{+2} , mas em condições redutoras pode ocorrer a redução de Cu^{+2} para Cu^0 (McBride, 1994). As formas químicas em que o cobre fica disponível para as plantas é $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ em solos

ácidos e $\text{Cu}(\text{OH})_2$ em solos neutros a alcalinos (Backer, 1990). É considerado um dos metais menos móveis no solo e ocorre associado à matéria orgânica, sulfetos, óxidos de Fe e Mn, argilas e outros minerais, que o adsorvem fortemente, o que aumenta proporcionalmente à elevação do pH. Em solos com condições redutoras, o cobre possui mobilidade muito baixa, mas em condições de elevado pH, a mobilidade do cobre pode ser significativa devido à formação de complexos solúveis de Cu^{+2} . Em solos contaminados, fica concentrado na superfície, sendo muito baixos teores do metal que migram em profundidade.

O cobre é um elemento metálico essencial às plantas e animais. Nas plantas, teores normais de cobre situam-se entre 5 e 20 mg/kg, mas concentrações elevadas podem levar a efeitos fitotóxicos. Para os humanos o consumo diário de Cu deve ser entre 1 e 5 mgCu/dia e valores mais elevados, além de efeitos tóxicos, pode levar a problemas hereditários (Backer, 1990).

1.2.2.4 Cromo (Cr)

O cromo possui número atômico 22 e massa atômica 51,996 u.m.a. Ocorre como minério de cromita e a produção anual de Cr, segundo McGrath & Smith (1990), chega a 10^7 t. É o 7º elemento mais abundante na Terra, mas o 21º em abundância nas rochas crustais. Por ser um elemento siderófilo, ocorre enriquecido em rochas ultramáficas. As concentrações de cromo em 6000 amostras de solos da Inglaterra e do país de Gales foram analisadas por McGrath (*apud* McGrath & Smith, 1990), que encontrou teores médios de 34 mgCr/kg. Já McBride (1994) estabelece valores entre 7 e 221 mg/kg como a média do teor de cromo nos solos.

Pode existir sob vários números de oxidação, mas os mais comuns são Cr^{+3} e Cr^{+6} . As características destas duas espécies no solo diferem fortemente: o Cr^{+6} é um cátion com elevado potencial de redução e é a forma mais estável em equilíbrio com o oxigênio da atmosfera. É considerada a espécie química mais tóxica e mais móvel no solo. Na presença de matéria orgânica, Cr^{+6} é rapidamente reduzido a Cr^{+3} , principalmente em meios ácidos, o que faz com que, em geral, a forma química mais abundante nos solos seja o cromo(III). O cromo (III) é a espécie química menos móvel, sendo adsorvido pelos sólidos do solo mais fortemente e ocorrendo no solo principalmente como hidróxidos e óxidos insolúveis.

O cromo é um metal essencial aos seres humanos, sendo que o consumo de cromo diário normal é de no máximo 200 µg. Teores diários acima de 200 µg e no caso de exposição intensa ou ocupacional, o cromo pode provocar efeitos tóxicos e carcinogênicos.

1.2.2.5 Níquel (Ni)

O níquel é um elemento siderófilo, sendo explotado em sulfetos (pentlandita) associados a rochas máficas e ultra-máficas ou em depósitos lateríticos (na forma de óxidos). O teor médio de níquel na crosta terrestre é 75 mg/kg, sendo este o 24º elemento mais abundante (McGrath & Smith, 1990). Devido à sua característica siderófila, assim como o cromo, tende a ser mais enriquecido em rochas ultramáficas. Os valores definidos por Cannon (1978) para estas rochas estão entre 270 e 3600 mgNi/kg. Já em arenitos, a média do teor de Ni é de 2 mg/kg. Estima-se que o teor médio nos solos é de 40 mgNi/kg (Vinogradov, 1959), mas este valor pode variar dentro de um amplo intervalo, pois o conteúdo de Ni no solo é fortemente dependente do material que este solo foi formado. Por exemplo, solos gerados de serpentinitos podem conter entre 100 e 7000 mgNi/kg.

O níquel pode ocorrer na natureza sob vários estados de oxidação, mas apenas o Ni^{+2} é estável nas diversas condições de pH e oxi-redução existentes nos solos. Por ser um dos menores cátions metálicos divalentes no solo, é facilmente coprecipitado em óxidos de Fe e Mn e em pH maior que 6, é quimiosorvido em óxidos e argilominerais (McBride, 1994). A solubilidade de hidróxidos de Ni^{+2} tende a ser elevada em condições de baixo pH e a diminuir em pH mais alcalinos. Em condições redutoras, Ni^{+2} é incorporado em sulfetos, o que restringe a sua mobilidade a níveis muito baixos.

É um metal essencial ao metabolismo humano e de alguns vegetais, embora ainda não se tenha certeza da função específica deste metal no metabolismo humano já que casos de deficiência de Ni são muito raros e que os níveis de exposição normais são muito mais elevados do que os experimentos realizados para detectar os problemas causados pela falta deste metal. Níveis de exposição elevados podem ser extremamente fitotóxicos e, para os seres humanos, além de tóxicos, podem ser carcinogênicos (McGrath & Smith, 1990).

1.2.2.6 Zinco (Zn)

É um elemento calcófilo e tende a ocorrer como minerais sulfetados, como a esfalerita (ZnS). O intemperismo gera o íon solúvel Zn^{+2} , a única espécie química do zinco existente nos solos (McBride, 1994). O teor de Zn nos solos depende da rocha da qual este solo foi formado. O teor médio de zinco varia de 40 mg/kg em rochas graníticas e 100 mg/kg em rochas basálticas (Krauskopf, 1972). Entre as rochas sedimentares, o Zn apresenta teores mais elevados em folhelhos e sedimentos argilosos (80-120 mg/kg), enquanto que em arenitos a média dos valores fica entre 10 e 30 mg/kg (Kabata-Pendias & Pendias. 1984).

Em solos ácidos e aeróbicos o zinco apresenta mobilidade elevada, ficando em formas trocáveis nas argilas e matéria orgânica. Nestas condições, o Zn^{+2} é um dos metais traço mais móvel no solo. Em pH neutro a alcalino a solubilidade do Zn^{+2} decresce marcadamente devido à sua quimiosorção em óxidos e aluminossilicatos e complexação com húmus. No entanto, em solos fortemente alcalinos a solubilidade do zinco pode ser elevada devido à formação complexos orgânicos solúveis e de hidroxí-ânions de zinco. Em meio redutor, a sua disponibilidade pode aumentar devido à redução dos óxidos de Fe, mas a mobilidade do zinco continua restrita devido à presença de ZnS, que é extremamente insolúvel (McBride, 1994).

O zinco é um metal essencial para os humanos, animais e plantas superiores. O consumo humano diário recomendado é de 15 mgZn/dia. Os teores de zinco nas plantas variam consideravelmente, mas uma classificação destes teores pode ser: deficiente se menos que 10-20 mg/kg no material seco; normal entre 25 e 150 mg/kg; excessivo ou tóxico acima de 400 mg/kg (Mertz, 1981 *apud* Kiekens, 1990).

1.2.3 Calda Bordalesa e contaminação

A contaminação de solos e da água subterrânea pela aplicação de fungicidas cúpricos, como a calda bordalesa, é foco de estudos desde a década de 80. Este assunto tornou-se de interesse público devido à importância da vitivinicultura em vários países do mundo, inclusive no Brasil, e à constatação de que a aplicação de fungicidas cúpricos a longo prazo, como em alguns países da Europa onde certos vinhedos chegam a 120 anos de cultivo permanente, pode levar à contaminação dos solos, da água subterrânea e de produtos derivados da uva. Além disso, o trabalho publicado por Mirlean *et al.* (2007) em solos de vinhedos do Rio Grande do Sul, que registrou os maiores teores de Cu publicados na literatura, indica que o uso mais

intensivo de pesticidas em áreas de clima subtropical úmido resulta em concentrações de cobre significativamente mais elevadas (Komarek *et al.*, 2008).

Em trabalho anterior, Mirlean *et al.* (2005) analisou os teores de Cu, Cd, Pb, Zn, Cr e Ni em amostras de produtos de uva, como vinhos, sucos, geléias e bagaço da uva produzidos em Bento Gonçalves, em porções superficiais dos solos (0-5 cm) e no sulfato de cobre utilizado no preparo da calda bordalesa na região. A calda bordalesa (sulfato de cobre + cal virgem + água) apresentou teores consideráveis de zinco, chumbo, cádmio, níquel e cromo (Tabela 1). Os solos registraram valores de Cu de até 2479 mg/kg e Pb de até 47 mg/kg, enquanto os teores de chumbo e cobre presentes no bagaço da uva alcançaram 2843 mg/kg e 6624 mg/kg, respectivamente. A distribuição dos metais nos produtos analisados mostrou uma relação inversa entre a concentração de metais e o número de estágios tecnológicos pelos quais os produtos passaram.

Tabela 1: Concentração de metais (mg/kg) na calda bordalesa utilizada na região de Bento Gonçalves (Fonte: Mirlean *et al.*, 2005)

Cobre	Zinco	Chumbo	Cádmio	Níquel	Cromo
326000	1309	96	1.4	13	20

Mirlean *et al.* (2007) analisaram os teores de Pb, Zn, Cr e Cd em solos de duas áreas de viticultura do Rio Grande do Sul: Bento Gonçalves, com solos ferrasolos (FR) e podzolos (PZ) (ambos derivados das rochas vulcânicas da Formação Serra Geral) e Ilha dos Marinheiros, com arenosolos, derivados de areias eólicas do quaternário. Além disto, foram selecionados vinhedos com diferentes idades nas duas áreas. Os horizontes superficiais dos solos foram os que se apresentaram mais contaminados, chegando a 3200 ppm de cobre, sendo quase duas vezes maior que os máximos valores descritos na literatura (Flores-Veles *et al.*, 1996; *apud* Mirlean *et al.*, 2007). Os autores atribuem esta elevada concentração de metais no solo em relação aos dados da bibliografia à necessidade de freqüente aplicação de fungicidas em climas úmidos. Além disto, os autores concluem que a concentração de metais no solo cresce proporcionalmente à idade do vinhedo, o que caracteriza o processo como cumulativo e que o regime pluviométrico e a acidez do solo favorecem a penetração do cobre ao longo do perfil do solo, sendo que nos

arenosolos o fungicida alcançou o aquífero freático, contaminando as águas subterrâneas. Por fim, os autores sugerem que o uso de fungicidas cúpricos deve constituir um risco ambiental mais elevado em regiões subtropicais do que em regiões de clima temperado.

Fianco (2008) realizou um estudo na região de Palomas, em Santana do Livramento, e constatou a presença de contaminação por metais nos solos e nas águas subterrâneas dos vinhedos. Amostras de água subterrânea do lençol freático situado a cerca de 20 m de profundidade alcançaram teores de até 3,9 mg/L de Zn e 0,04 mg/L de Cu, acima dos valores permitidos pelo CONAMA para potabilidade da água, demonstrando a percolação dos metais no solo. A autora interpretou que os solos arenosos da região, ácidos, pobres em matéria orgânica, com baixa CTC e baixo teor de argilominerais, favorecem a migração dos metais em profundidade, contaminando as águas subterrâneas. O chumbo apresentou mobilidade limitada, crescendo a concentração do nível superficial para o nível 20-25 cm e se manteve estável até 60-65 cm. Em relação ao *background* apresentou-se enriquecido em até 1,7 vezes. Segundo o mesmo estudo, as condições oxidantes do solo e o baixo conteúdo de matéria orgânica e de óxidos de ferro podem explicar a evolução do chumbo em profundidade.

Felix (2005) avaliou o comportamento do cobre aplicado no solo através de calda bordalesa. Para tanto, a autora utilizou diferentes tipos de ensaios de laboratório em dois solos distintos (Vermelho eutroférico e Latossolo vermelho amarelo distrófico típico). Amostras de solo foram acondicionadas em colunas de lixiviação sob elevado fluxo de água para acelerar a mobilização deste metal e a elas foram adicionados materiais para simular diferentes condições (esterco de galinha e torta de filtro - compostos orgânicos de uso generalizado na agricultura; NaH₂EDTA- um material sintético de elevado poder complexante e citrato de amônio – que tem a finalidade de representar os agentes quelantes de ocorrência natural nos solos). Além disso, foram coletadas amostras de solo superficial (0-20 cm) em pomares onde era aplicada calda bordalesa rotineiramente.

Nos solos dos pomares o mesmo autor observou que o cobre extraído por DTPA (Ácido Dietileno Triamino Pentacético), relacionado à disponibilidade de cobre para as plantas, variou entre 6,5 e 34,3 mgCu/kg e o teor total entre 40,8 e 108,8 mgCu/kg, o que o autor avaliou como sendo proporcional ao tempo de aplicação do fungicida. Através dos ensaios em colunas, o autor constatou que a mobilidade do

cobre é muito restrita e em quase todos os ensaios ela não foi significativa, a não ser na presença de um agente complexante bastante eficiente, como o EDTA. Os maiores valores de cobre lixiviado obtidos foram no solo de textura mais arenosa (Latosolo Vermelho Amarelo Distrófico típico) sob aplicação de EDTA, que permitiu o transporte do cobre complexado para fora da coluna, no entanto, no solo de textura mais fina este mesmo tratamento não apresentou teores consideráveis de cobre no lixiviado.

1.2.4 Uso dos isótopos de chumbo na avaliação da qualidade ambiental

A partir da década de 60, alguns trabalhos (Chow, 1965; Chow, 1970; Doe, 1970 e Patterson *et al.*, 1976) comprovaram a aplicabilidade das razões isotópicas do chumbo em problemas de contaminação ambiental. Komarek *et al.* (2008) publicou uma revisão sobre o assunto e, segundo o autor, a abundância dos isótopos de chumbo em uma amostra depende diretamente da concentração primordial de Pb, U e Th e do tempo da meia vida dos isótopos-pai. Uma vez que as composições isotópicas deste elemento não são afetadas por processos físico-químicos, o chumbo disperso no ambiente possui as características isotópicas do mineral do qual ele foi derivado. Desta forma, as razões isotópicas deste elemento tem sido utilizadas como impressões digitais da contaminação, podendo-se assim determinar as fontes poluidoras e as trajetórias dos elementos contaminantes.

Segundo este mesmo autor, as razões isotópicas do chumbo podem ser expressas de várias maneiras, mas nos trabalhos científicos, em geral, são expressas na forma de razões, como $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. A razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ é a mais utilizada em razão da abundância destes isótopos e da relativamente boa precisão analítica obtida. No entanto, normalizações para ^{204}Pb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) mostram maior variabilidade entre os reservatórios. Em geral, a assinatura isotópica de solos não poluídos é mais radiogênica ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,5-19,5$) do que em solos poluídos. Isso é devido ao fato de que estes solos são derivados de rochas alteradas, nas quais a razão isotópica do Pb evoluiu ao longo do tempo, refletindo a razão U/Pb e Th/Pb inicial do material parental. Em solos poluídos, as razões isotópicas devem se assemelhar àquelas dos minérios dos quais o chumbo foi extraído. Os minérios de Pb são anomalias geoquímicas que possuem razões Pb/U e Pb/Th muito elevadas se comparadas às rochas e, conseqüentemente, suas composições isotópicas não sofrem grande variação desde

a sua formação. Os minérios de Pb de origem distintas são caracterizados por composições isotópicas distintas, as quais são relativamente não radiogênicas ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ entre 16 e 18,5 para a grande maioria dos minérios, exceto os do tipo Mississippi Valley, com razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ maiores que 19) (Hansmann & Koppel, 2000).

Mirlean *et al.* (2005), realizaram análises de razões isotópicas de chumbo em amostras de fontes poluidoras, precipitados atmosféricos e solos superficiais na cidade de Rio Grande (RS). Os autores identificaram três fontes capazes de gerar contaminação, a saber, tintas à base de cobre utilizadas nas fachadas de casas do centro histórico da cidade, materiais de construção com chumbo (calços de chumbo para fixação de telhas e calhas) e restos de chumbo utilizados pelos pescadores locais na fabricação de pesos utilizados na pesca. Além disso, foi possível observar que os solos da área industrial (onde há uma refinaria de petróleo) apresentavam-se menos contaminados do que solos do centro e subúrbio da cidade, onde a vila de pescadores se situa.

Gioia *et al.* (2006) analisaram amostras de sedimentos do Lago Paranoá, um lago artificial construído em 1959 na cidade de Brasília. Foram utilizadas as razões isotópicas e concentrações de chumbo de sedimentos superficiais (2 cm) do lago, de possíveis fontes contaminantes e de amostras de rochas que compõe a geologia regional e solos da região, aliadas a datações por ^{210}Pb em um perfil de sedimentos do lago, com o objetivo principal de caracterizar as principais fontes potenciais de chumbo e fazer uma elucidação da origem do chumbo nos sedimentos e a sua evolução ao longo do tempo. As fontes potenciais identificadas pelos autores para o chumbo existente nos sedimentos do lago foram: tratamento inadequado de esgoto doméstico, locação de plantas de tratamento de esgoto nos braços do lago, contaminação difusa de origem atmosférica vinda da atividade urbana e de transportes, esgoto e contaminação difusa de tributários do lago.

Através das razões isotópicas de chumbo, os autores conseguiram determinar as principais fontes antropogênicas de chumbo: a estação de tratamento de esgoto e deposição correspondente à queima de combustíveis em barcos. As rochas do Grupo Paranoá e os solos derivados destas rochas foram os maiores contribuintes de chumbo geogênico. A relação dos teores e razões isotópicas de chumbo com as datações por ^{210}Pb permitiram identificar três períodos distintos na história do lago: o período de formação do lago, entre 1959 e 1970, marcado por deposição de

sedimentos com assinatura isotópica mais radiogênica; o intervalo de eutrofização do lago, entre 1970 e 1995, que foi caracterizado por deposição de sedimentos com composição isotópica média menos radiogênica; e o terceiro estágio, de 1995 até o presente, que representa o período de recuperação da qualidade da água, depois da instalação de duas estações de tratamento de esgoto.

Além de se mostrar uma ferramenta eficiente e confiável no estudo das fontes e caminhos de contaminação recente, a determinação das razões isotópicas de chumbo em reservatórios de maior período de acumulação, como sedimentos lacustres e marinhos, turfeiras e anéis de crescimento de árvores, permite que sejam feitas reconstruções da história da poluição por chumbo (Cortizas *et al.*, 2002), sendo possível, inclusive, avaliar e distinguir entre contaminações antropogênicas e pré-antropogênicas.

CAPÍTULO 2: CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

O Município de Santana do Livramento pertence à região da Fronteira Oeste do Rio Grande do Sul. Está situado a 488 km de distância da capital Porto Alegre e possui altitude média de 208 m. A principal via de acesso de Porto Alegre à Santana do Livramento é pela BR290 até o Município de Rosário do Sul, pegando-se a BR158 em direção ao sul. O Distrito de Palomas, onde está localizada a vinícola Almadén, principal sítio do estudo, está localizado a 20 km da sede do município (Figura 1).

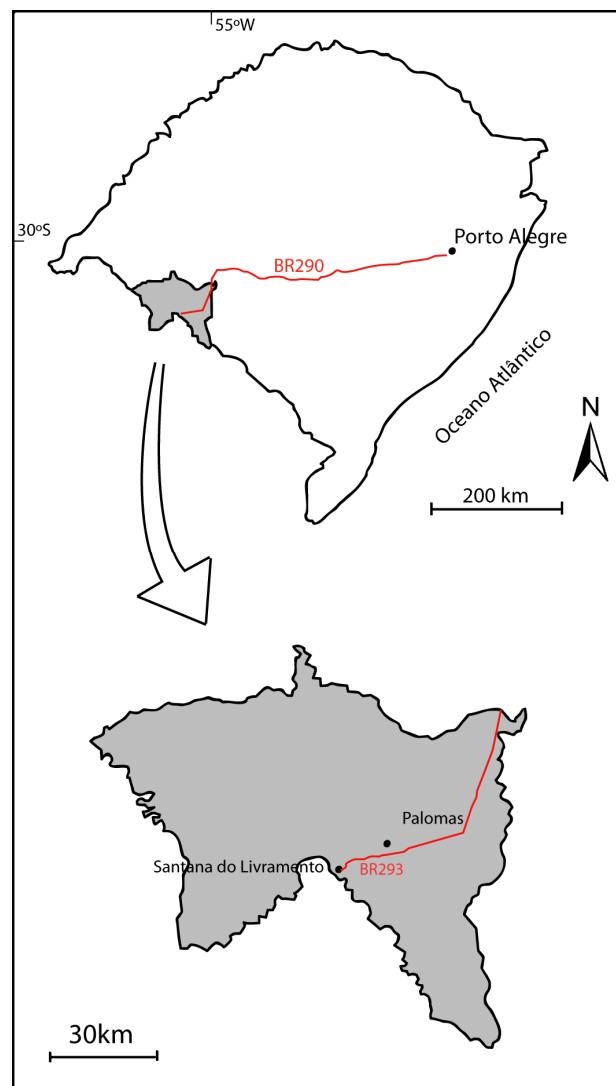


Figura 1: Mapa do Rio Grande do Sul, ressaltando o Município de Santana do Livramento e a área de estudo em Palomas.

2.1 ASPECTOS GEOLÓGICOS

O Município de Santana do Livramento está situado na borda sul da Bacia do Paraná e compreende unidades lito-estratigráficas de idades Neopaleozóica e Mesozóicas. As primeiras são representadas pela Formação Pirambóia, do Grupo Passa Dois, enquanto as unidades Mesozóicas são representadas pela Formação Sanga do Cabral, pertencente ao Grupo Rosário do Sul e Formações Guará, Botucatu e Serra Geral, pertencentes ao Grupo São Bento (Figura 2). A Formação Pirambóia é uma das unidades com maior área de afloramento e ocorre na parte leste do município juntamente com a Formação Sanga do Cabral, que possui área de afloramento bem menos expressiva. Na porção central de Santana do Livramento, onde está situado o Distrito de Palomas, as principais unidades aflorantes são as Formações Guará e Botucatu, importantes reservatórios do Sistema Aquífero Guarani, o que confere à região características singulares em relação às águas subterrâneas. A Formação Serra Geral é a unidade com maior área aflorante, ocupando a parte oeste do município. Em Palomas, a sua ocorrência fica restrita às cotas mais elevadas do terreno, constituindo morros-testemunhos, superpostos às camadas sedimentares. Depósitos aluvionares quaternários do tipo fluvial anastomosado ocorrem ao longo dos principais cursos d'água. A coluna estratigráfica adotada neste trabalho segue a mesma que adotada por CPRM (2006).

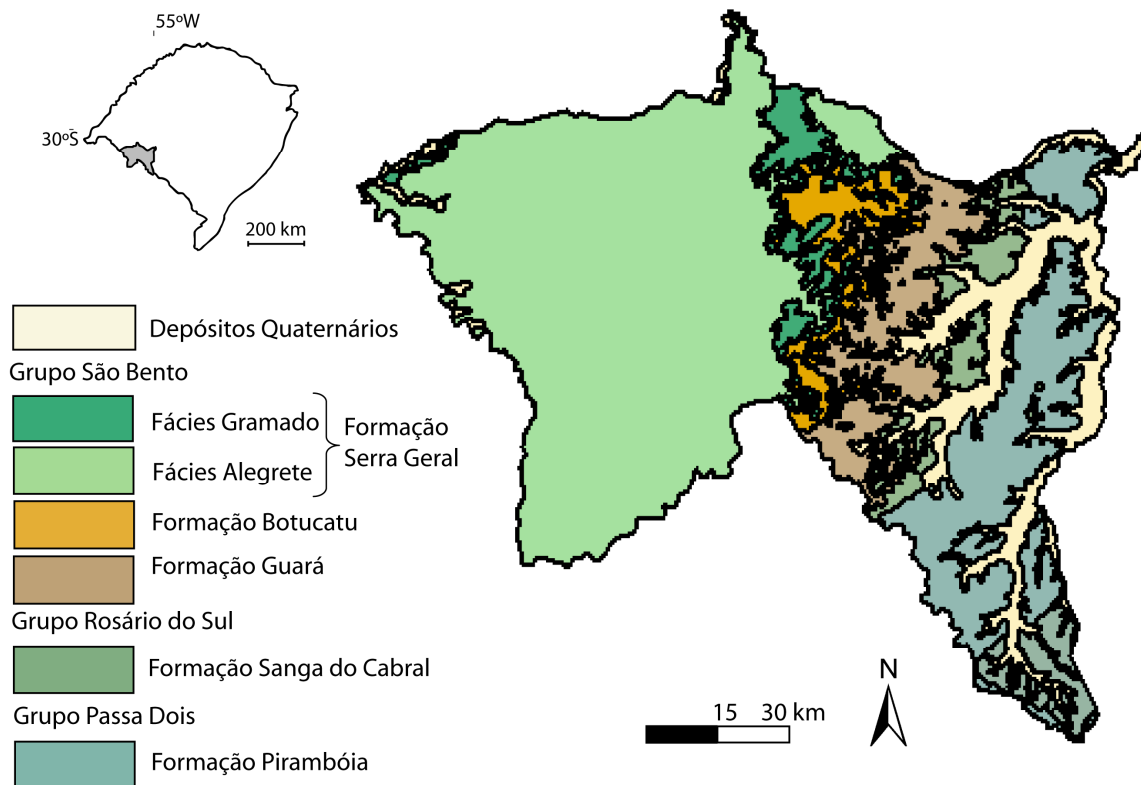


Figura 2: Mapa geológico do Município de Santana do Livramento
(Fonte: CPRM, 2004)

Segundo CPRM (2006), o Grupo Passa Dois é composto pela Formação Pirambóia, Rio do Rastro, Estrada Nova e Irati, sendo a Formação Pirambóia a única que aflora na região estudada. Essa formação é representada por arenitos médios a finos com geometria lenticular bem desenvolvida, formados em ambiente continental eólico com intercalações fluviais. É atribuída idade permo-triássica a essa formação. O status de formação foi definido por Sanford & Lange (1960), mas a sua posição estratigráfica ainda é controversa, sendo que de acordo com o boletim de geociências da Petrobras (2007), esta formação é atribuída à supersequência Gondwana II e é relacionada com a Formação Sanga do Cabral.

O Grupo Rosário do Sul foi proposto por Adreis *et al.* (1980). É composto, da base para o topo, pela Formação Sanga do Cabral, Formação Santa Maria e Formação Caturrita. A Formação Sanga do Cabral é a única que aflora na área de estudo. Segundo Scherer *et al.* (2000), o limite inferior da Formação Sanga do Cabral com as Formações Rio do Rastro e Pirambóia é marcado por uma desconformidade que ocorre erodindo os depósitos subjacentes, enquanto que o limite superior é marcado por uma superfície erosiva de expressão regional, sobre a

qual depositaram-se os depósitos da Formação Santa Maria. A Formação Sanga do Cabral é representada, na base, por conglomerados e arenitos conglomeráticos, mal selecionados, com estratificações cruzadas acanaladas de pequeno a médio porte, interpretados como preenchimento de vales incisos. Estes arenitos são cobertos por pelitos e siltitos finamente laminados, depositados em ambiente lacustre raso. No topo da sequência voltam a aparecer arenitos grossos com estratificação cruzada acanalada e arenitos finos com estratificação plano-paralela, interpretados como de sistema fluvial entrelaçado. A Formação Sanga do Cabral possui conteúdo fóssilífero, com uma associação de répteis (procolofonídeos) e anfíbios (ritidosteídeos e lydekkerinídeos), os quais foram correlacionados com a Biozona *Lystrosaurus*, da Bacia do Karro, na África do Sul, conferindo essa formação à base do Triássico (Barberena *et al.*, 1985 *apud* Scherer *et al.*, 2000).

O Grupo São Bento é composto, da base para o topo, pelas Formações Guará, Botucatu e Serra Geral. A Formação Guará foi definida por Lavina e Scherer (1997) e apresenta contato discordante com as Formações Sanga do Cabral (sotoposta) e Botucatu (sobreposta) (Figura 3). É constituída por uma sucessão de arenitos finos a conglomeráticos, de cores esbranquiçadas a avermelhadas, com estratificação cruzada de pequeno a grande porte, intercalados com níveis centimétricos de pelitos.

A Formação Guará apresenta uma variação faciológica bem marcada, sendo que na região de Santana do Livramento ela é caracterizada por arenitos fluviais com granulometria média, interpretados como pertencentes a um sistema fluvial entrelaçado. Ocorrem intercalados com arenitos finos com estratificações de grande porte, interpretados como dunas eólicas e ritmitos areno-pelíticos de origem lacustre (Scherer *et al.*, 2000). Embora não exista evidência de registro fóssilífero que permita a datação desta formação, sua correlação com a Formação Taquarembó, no Uruguai, que possui um rico e diversificado conteúdo de gastrópodes, répteis crocodíleos, conchostráceos e peixes semionotiformes (Mones & Figueira, 1980 *apud* Scherer *et al.*, 2000), sugere idade Neojurássica a Cretácica para a Formação Guará.

A Formação Botucatu é representada por arenitos finos a grossos, com grãos bem arredondados e de alta esfericidade e com estratificação cruzada de grande porte vinculada à migração de dunas e interpretados como depósitos de ambiente continental desértico. Ocorrem também arenitos grossos a conglomeráticos,

interpretados como depósitos de lençóis de areia e fluxos torrenciais, que ocorrem na forma de lentes descontínuas com espessuras não superiores a 1 metro (Scherer, 1998). Segundo Scherer (1998), a idade de sedimentação desta formação no Rio Grande do Sul é praticamente a mesma que a idade dos derrames vulcânicos da Formação Serra Geral, devido às inúmeras feições de interação sedimento-lava observadas na superfície de contato entre os depósitos eólicos e os derrames vulcânicos. Segundo o autor, as dunas eólicas devem ter sido desenvolvidas no máximo algumas centenas de milhares de anos antes do vulcanismo, podendo-se assumir que, no extremo sul da Bacia do Paraná, a Formação Botucatu apresenta idade de cerca de 132 Ma, que corresponde ao Eocretáceo.

A Formação Serra Geral constitui um pacote com espessura média de 800 metros de rochas vulcânicas basálticas intercaladas com unidades ácidas, ocupando uma área aproximada de 1.200.000 km². É sotoposta em discordância aos arenitos da Formação Botucatu, que por vezes ocorrem intercalados como *intertraps* dentro do pacote vulcânico, o que atesta a continuidade temporal entre a sedimentação e o vulcanismo. No Município de Santana do Livramento, a Formação Serra Geral é representada por duas fácies distintas: Fácies Alegrete e Fácies Gramado. A Fácies Alegrete, na região, é caracterizada por derrames e sills de composição intermediária (andesitos) com idades Ar-Ar de $127,6 \pm 1,2$ Ma, enquanto que a Fácies Gramado é constituída por derrames basálticos granulares finos a médios, melanocráticos cinza com intercalações de lentes arenosas, tendo idades Ar-Ar de $132,4 \pm 1,4$ Ma (CPRM, 2004). O vulcanismo Serra Geral constitui um vulcanismo de platô associado à tectônica distensiva que ocasionou a ruptura do continente gonduânico e a conseqüente abertura do Oceano Atlântico Sul (Roisenberg & Viero, 2000).



Figura 3: Contato da Formao Guará e Formao Botucatu em corte de estrada na região de Palomas.

2.2 ASPECTOS PEDOLÓGICOS

Os solos do Município de Santana do Livramento compreendem tipos da Unidade de Mapeamento (UM) São Pedro e Escobar. Os solos da UM Escobar, segundo o Sistema Brasileiro de Classificao de Solos (SiBCS), são Vertissolo Ebnico rtico tpico com textura argilosa e relevo plano. São gerados pelo intemperismo dos basaltos ocorrentes na parte oeste do município.

A rea de viticultura situa-se sobre a UM São Pedro, que abrange Argissolos Vermelhos distróficos arênicos de textura média e relevo ondulado. São solos profundos, avermelhados, com textura superficial arenosa apresentando gradiente textural com o horizonte B. Apresentam-se friáveis e bem drenados, porosos, pobres em nutrientes e em matéria orgânica, ácidos (pH entre 4,5 e 5), com baixa CTC e baixa saturao por bases. São formados a partir de arenitos e se apresentam muito suscetíveis  erosão (Reinert *et al.* 2007). Essas características sugerem que os contaminantes podem migrar com facilidade ao longo do perfil de solo, constituindo um fator de risco  contaminao das águas subterrâneas.

2.3 ASPECTOS HIDROLÓGICOS E HIDROGEOLÓGICOS

De acordo com a Secretaria do Meio Ambiente do Estado do Rio Grande do Sul (SEMA) o Município de Santana do Livramento está inserido em três bacias hidrográficas diferentes: U-70 (Bacia do Rio Santa Maria), U- 60 (Bacia do Rio Quaraí) e U-50 (Bacia do Rio Ibicuí), todas associadas à Bacia do Rio Uruguai (U). A região em estudo situa-se na Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria (U-70) (SEMA, 2005).

As águas subterrâneas na área estudada pertencem ao Sistema Aquífero Guarani (SAG), um dos mais importantes reservatórios de água doce do planeta. O SAG abrange uma área total de 1.200.000 km², ocupando 225.500 km² na Argentina, 71.700 km² no Paraguai, 58.500 km² no Uruguai e 840.000 km² no Brasil. No Brasil, abrange os estados de Estados de Mato Grosso do Sul, Mato Grosso, Goiás, Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (Figura 4).

O SAG é constituído pelas rochas sedimentares da Bacia do Paraná, sendo que o arenito Botucatu é considerado a unidade mais importante, pois suas características texturais, com elevado grau de seleção e elevada porosidade (entre 18 e 35%, segundo Araújo *et al.*, 2004), fazem com este seja um ótimo reservatório de água, com elevada permeabilidade. Já os arenitos do Grupo Rosário do Sul, de origem flúvio-eólica, possuem grau de seleção inferior, com teor variável de argilas, o que lhe confere características de aquitardo em determinadas localidades, mas podendo representar aquíferos contínuos com boas vazões em poços tubulares em outros locais. O SAG apresenta espessura média de 200 m, podendo ultrapassar 1000 m em algumas regiões, onde o aquífero é confinado e a água atinge temperaturas superiores a 50°C.

Em Santana do Livramento, o SAG possui características de aquífero livre e com elevada vulnerabilidade, sendo a região considerada zona de recarga do SAG. De acordo com Franz (2005), a cidade de Santana do Livramento possui mais de 90.000 habitantes e utiliza exclusivamente águas subterrâneas para abastecimento da população. Segundo este autor, este fato deve-se à localização privilegiada da cidade em relação às áreas de afloramento do SAG, constituída basicamente por arenitos eólicos pertencentes à Formação Botucatu e, de forma mais restrita, por arenitos fluviais do Grupo Rosário do Sul, propiciando poços com significativas

vazões. Segundo o mesmo autor, as águas são de boa qualidade para o abastecimento público, mas seu uso inadequado pode comprometer a qualidade do aquífero.

Silva *et al.* (2007) analisaram amostras de águas subterrâneas coletadas em poços profundos localizados em indústrias, casas de consumidores domésticos, irrigantes e em clubes de associações esportivas na região de Rivera–Livramento. As águas foram consideradas doces, com conteúdo de sólidos totais dissolvidos (STD) variável entre 40 e 714 mg/L, pH entre 5,16 e 7,52 e alcalinidade total de 9,26 a 267,27 mg/L. A composição das águas é principalmente bicarbonatada cálcica e magnésiana. As concentrações de flúor são baixas, inferiores ao Valor Máximo Permissível (VMP de 0,6 a 0,9 mg/L) (Pérez, 2002).



Figura 4: Mapa de distribuição e afloramento do SAG, a área de estudo está marcada em vermelho. Fonte: Araújo *et al.* (1999).

CAPÍTULO 3: METODOLOGIA DE ESTUDO

O desenvolvimento deste projeto iniciou com a revisão bibliográfica seguida de trabalho de campo e preparação das amostras para estudos de laboratório. As técnicas analíticas utilizadas compreenderam (1) análise granulométrica; (2) análise de Difratomia de Raios X; (3) análise de metais disponíveis no solo e análise de metais dissolvidos na água subterrânea por Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES); (4) análises de metais totais em todos os tipos de amostra coletadas por Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS); (5) análise de isótopos de Pb em amostras de solo, água subterrânea e plantas (raízes e folhas das videiras) por Espectrômetro de Massa com Ionização Termal (TIMS).

3.1 TRABALHOS PRELIMINARES

Durante o período inicial do trabalho foi realizada uma ampla revisão bibliográfica sobre a contaminação de solos, água subterrânea e plantas por metais presentes na Calda Bordalesa, bem como sobre a utilização de isótopos de chumbo em estudos de contaminação ambiental. Dentre os principais textos lidos destacam-se o livro "*Heavy metals in soils*", de Alloway (1990), o trabalho de conclusão de curso (TCC) de Fianco (2008) e o artigo de Mirlean *et al.* (2005a). Com relação à utilização de isótopos de chumbo em problemas ambientais, destacam-se dentre os artigos lidos a revisão realizada por Komarek *et al.* (2008); o artigo de Mirlean *et al.* (2005b) sobre as razões isotópicas de chumbo em amostras de precipitados atmosféricos e solos superficiais na cidade de Rio Grande e o artigo de Gioia *et al.* (2006) que analisa a composição isotópica e concentração de chumbo em amostras de sedimentos do Lago Paranoá, em Brasília.

Dados geológicos referentes à região estudada foram retirados da Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo, da CPRM (2004), carta SH-21, Folha de Uruguaiana. Informações sobre a hidrogeologia foram obtidas a partir do Mapa Hidrogeológico do Rio Grande do Sul (CPRM, 2006) e da plataforma SIAGAS, também da CPRM, a partir da qual foi possível fazer um cadastramento dos poços tubulares da região para a seleção dos pontos de coleta de amostras de água subterrânea.

3.2 TRABALHO DE CAMPO

O trabalho de campo foi realizado entre os dias 28 de abril e 01 de maio de 2011, nos vinhedos da vinícola Almadén, vinhedos particulares e em áreas não cultivadas, todos na região de Palomas. Primeiramente foi realizado um reconhecimento geológico na região para a determinação das estratégias a serem adotadas para a amostragem. Foram coletadas amostras de solos, água subterrânea, bem como folhas e raízes de videiras e amostras de sulfato de cobre e cal virgem utilizados no preparo da *Calda Bordalesa*. Foram ainda selecionados dois pontos para coleta de amostras de solo e água subterrânea em áreas isentas de cultivo de uva e que representaram o *background* (Tabela 2 e Figura 5).

Tabela 2: Coordenadas dos pontos amostrados.

	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4 (<i>background</i>)	Ponto 5 (<i>background</i>)
UTM E	656124	655210	656081	649414	645608
UTM N	6592582	6590845	6591495	6592150	6587614

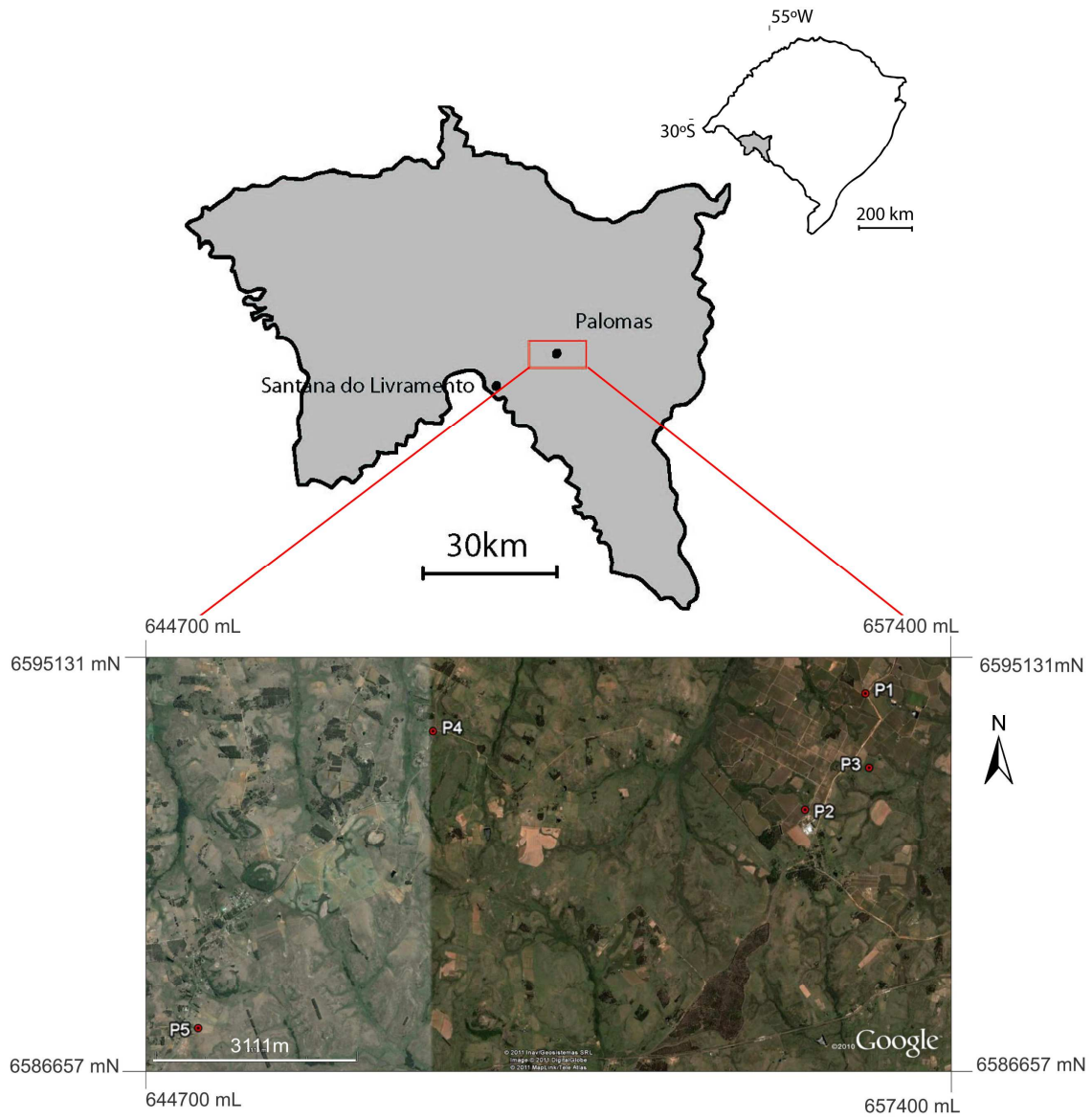


Figura 5: imagem ilustrando os pontos de amostragem. Fonte: Google Earth.

3.2.1 Coleta de amostras de solo

Como a área cultivada na Vinícola Almadén possui grande extensão (aproximadamente 800 ha plantados), foram selecionados pontos de amostragem de solo nos vinhedos mais antigos, que possuem idades entre 30 e 35 anos (P1 e P2). Amostras de solo foram também coletadas em um vinhedo de propriedade particular próximo à Vinícola Almadén com idade de 8 anos (P3), com o propósito de se comparar com os resultados obtidos nos vinhedos mais antigos.

Nas áreas cultivadas foram coletadas amostras nos pés e entre os pés das videiras em diferentes profundidades (0-5 cm, 15-20 cm, 25-40 cm, 45-60 cm, 65-80 cm e 85-100 cm). Foi utilizado trado manual com ponteira de aço inoxidável e, quando necessária, uma pá de aço inoxidável. As amostras foram devidamente acondicionadas em sacos plásticos (Figura 6). No total foram obtidas 36 amostras de solos, em três diferentes pontos distribuídos nos parreirais. Amostras de solo também foram coletadas em dois pontos de áreas consideradas como *background*, seguindo a mesma metodologia, obtendo-se um total de 07 amostras. As amostras foram nomeadas com o número do ponto (1 a 5), seguido pela letra “A” em amostras coletadas nos pés das videiras ou “B” em amostras coletadas entre as videiras, seguido de numeração 05, 20, 40, 60, 80 e 100 para caracterizar a profundidade da amostra.



Figura 6: Amostragem do solo com trado manual no pé da videira e entre as videiras e acondicionamento da amostra em saco plástico.

3.2.2 Coleta de folhas e raízes das videiras

Amostras de folhas e raízes das videiras foram coletadas nos parreirais, nos mesmos pontos de amostragem dos solos. Foram coletadas as raízes mais finas com espessuras de 1 a 4 mm e folhas, selecionadas próximo aos pontos de amostragem de solo. No total foram obtidas 03 amostras de folhas e 03 amostras de raízes, uma em cada ponto de amostragem nos parreirais (Figura 7).



Figura 7: amostra de raízes (direita) e folhas (esquerda).

3.2.3 Coleta de amostras de água subterrânea

Foram coletadas amostras de água subterrânea em 05 poços existentes na região todos providos de bomba hidráulica, sendo 02 poços dentro da vinícola Almadén, 01 poço próximo ao parreiral de propriedade particular e 02 poços em áreas convencionadas como *background*. Para renovar a água existente na tubulação, as bombas ficaram ligadas por períodos de tempo variáveis de acordo com a profundidade de cada poço. Parâmetros físico-químicos como pH, temperatura, oxigênio dissolvido e condutividade elétrica foram medidos *in situ*. As amostras foram armazenadas em frascos esterilizados de polipropileno de 1 litro, acidificadas com ácido nítrico bidestilado a $\text{pH} < 2$ e estocadas a temperaturas da ordem de 4°C (Figura 8).



Figura 8: Poço onde foi coletada a amostra P1 (esquerda) e amostras refrigeradas (direita).

3.2.4 Coleta de amostras do fungicida

Amostra de cal virgem e sulfato de cobre (Figura 9) utilizados no preparo do fungicida foram obtidas diretamente com a Vinícola Almadén. Nesta vinícola (ponto P2), a aplicação da calda bordalesa é feita de 5 a 6 vezes por ano, enquanto que na vinícola mais jovem (ponto P3) é de 3 a 4 vezes por ano.



Figura 9: Amostra de sulfato de cobre (esquerda) e cal virgem (direita) utilizados na preparação de calda bordalesa.

3.3 TRABALHOS DE LABORATÓRIO

As etapas de análise granulométrica, de isótopos de chumbo e de difratometria de raios X se desenvolveram no Centro de Estudos de Geologia Costeira e Oceânica, no Laboratório de Geologia Isotópica e de Difratometria de Raios X do Instituto de Geociências da UFRGS. As análises químicas multi-elementares e análise de metais por ICP-OES foram realizadas em laboratórios externos ao Instituto de Geociências, sendo eles o Laboratório AcmeLabs, no Canadá e Laboratório de Análise de Solos da Faculdade de Agronomia da UFRGS, respectivamente.

3.3.1 Preparação de amostras de solo

Amostras de solo foram secas em estufa à temperatura de 40°C por um período de tempo aproximado de uma semana. Para a secagem, as amostras foram colocadas em copos de béquer com tampa de vidro de relógio para que não ocorresse contaminação das mesmas. Depois de secas, as amostras foram levemente desagregadas e quarteadas manualmente (Figura 10), sendo as frações destinadas à análise granulométrica, Difractometria de Raios X, análises de metais disponíveis, análise de metais totais e análise de isótopos de chumbo.



Figura 10: Quarteamento manual das amostras de solo.

3.3.2 Preparação das amostras de raízes e folhas das videiras

As folhas e raízes das videiras foram lavadas com água deionizada e secas em estufa a temperaturas de 40°C. A lavagem com água tem como objetivo retirar o fungicida acumulado na superfície. Após secas, as folhas e raízes foram moídas em gral de ágata para análise química multi-elementar por ICP-MS.

3.3.3 Análise granulométrica

Foram realizadas análises granulométricas de quinze amostras de solo nos laboratórios do Centro de Estudos de Geologia Costeira e Oceânica (CECO) da UFRGS. Para tanto selecionaram-se dois perfis de solo de áreas cultivadas (pontos P2 e P3) e um perfil de solo em área de *background* (ponto 4). Alíquotas de aproximadamente 45 g das amostras de solo secas e desagregadas foram pesadas em balança de precisão e colocadas em copos de béquer com água destilada para saturação com água. As amostras foram peneiradas na malha 0,062 (areia muito fina) para separação das frações grossa e fina. A fração mais fina que 0,062 foi analisada por decantação (Figura 11), enquanto a fração mais grossa foi peneirada

nas malhas 0,125 (areia fina), 0,250 (areia média), 0,50 (areia grossa), 1,00 (areia muito grossa) e 2,00 (grânulo). Cada fração foi pesada em balança de precisão e sua relação com a amostra total foi calculada. Os dados foram inseridos no *software* Panicon para o cálculo dos resultados.

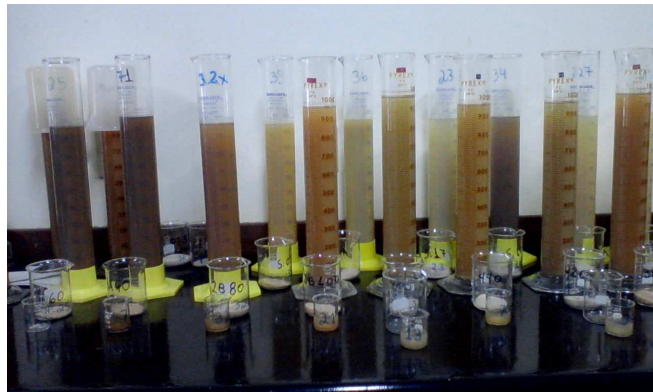


Figura 11: Amostras de finos em decantação nas provetas e amostras de frações grossas nos copos de bquer.

3.3.4 Análises de Difractometria de Raios X

Amostras de solo dos pontos 2, 3 e 4 (*background*) nas profundidades 05 e 100 cm dos pontos 2 e 3 e profundidades 05 e 40 cm do ponto de *background* foram analisadas através do Difractômetro de Raios X SIEMENS BRUKER AXS, modelo D5000 com goniômetro 2θ do Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Geociências da UFRGS com o intuito de determinar a composição dos argilominerais presentes na amostra. Os dados mineralógicos dão subsídio às interpretações sobre a migração dos contaminantes ao longo do perfil do solo. No Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Geociências da UFRGS, os resultados obtidos são interpretados através do programa DIFRAT plus 2001 EVA 7, com base de dados JCPDS (1989).

A Difractometria de Raios X constitui umas das principais técnicas de caracterização micro-estrutural de materiais cristalinos, tendo particular interesse para identificação e estudo de argilominerais. A técnica Difractometria de Raios X utiliza o princípio de dispersão ou espalhamento coerente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo. O fóton de Raios X muda sua trajetória, mas mantém a mesma fase e energia do fóton incidente (Kahn). Essa situação é expressa pela lei de Bragg, onde $n \lambda = 2d \sin \theta$, sendo “ λ ” o comprimento de onda da radiação

incidente, “n” um número inteiro correspondente ao número de ordem de difração, “d” a distância interplanar, e “ θ ” o ângulo de incidência dos raios X.

Quando realizada a análise de argilominerais, os valores de “n”, “ λ ” e “ θ ” são conhecidos e a única incógnita na equação de Bragg é o valor de “d”, correspondente à distância interplanar do cristal, característico para cada grupo de argilomineral. Dessa forma, as medidas das distâncias interplanares aliadas às intensidades relativas dos picos no difratograma resultante são comparadas com valores de argilominerais padrão, armazenados em uma base de dados de *softwares* específicos, permitindo a identificação dos argilominerais presentes na amostra.

Os argilominerais são filossilicatos hidratados, ou seja, possuem sua estrutura cristalina em camadas e com moléculas de OH⁻ ou mesmo H₂O nos espaços interlamelares. Dessa forma, podem sofrer variações na sua estrutura cristalina, como redução de seus espaços interlamelares se aquecidos a temperaturas que eliminem a água ou expansão de seus espaços interlamelares se forem adicionados água ou outros líquidos polares como glicol e glicerina. Além disso, os argilominerais apresentam orientação preferencial quando depositados a partir de suspensões, dispondo-se paralelamente aos planos [001], reforçando no difratograma os picos basais. Todas essas características são utilizadas para identificação dos diferentes grupos de argilominerais e para isso são preparados diferentes tipos de amostras a serem analisadas: amostras simplesmente orientadas, glicoladas e calcinadas, que representam diferentes modificações nas estruturas cristalinas dos argilominerais, passíveis de serem detectadas no difratograma.

A principal limitação do método de Difractometria de Raios X para estudo de argilominerais é relacionada à cristalinidade dos minerais, uma vez que a estrutura cristalina do mineral serve como uma rede de difração tridimensional dos raios X incidentes sobre ela, se esses minerais apresentarem muitos defeitos na sua estrutura cristalina, a definição dos grupos pode não ser possível. Além disso, o teor de argilominerais da amostra também pode ser uma limitação, caso esses minerais encontrem-se em concentrações muito pequenas.

3.3.5 Análises de metais por ICP-OES (Espectrometria Ótica de Emissão com Plasma Acoplado Indutivamente)

Amostras de solo foram submetidas à análise dos teores de metais disponíveis e amostras de água subterrânea à análise de metais totais por ICP-OES do Laboratório de Análise de Solos da Faculdade de Agronomia da UFRGS, com equipamento Perkin-Elmer 2100. A análise de metais ambientalmente disponíveis no solo segue o método EPA 3050, onde 1 g de amostra é digerida através de repetidas adições de ácido nítrico (HNO_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Para a análise no ICP-OES é adicionado ácido clorídrico (HCl) e, em etapa posterior, a amostra é diluída a um volume final de 100 ml. As amostras de água foram tratadas pelo método de digestão úmida nítrico-perclórica, que consiste na adição de ácidos nítrico-perclórico (2:1) na amostra, que fica em repouso para pré-dissolução. Após a pré-dissolução a amostra é digerida em bloco digestor com elevação gradual da temperatura. Depois de digerida, a amostra é retirada do bloco digestor, resfriada até a temperatura ambiente e o volume de amostra é completado com água destilada.

O ICP-OES é uma técnica analítica que possui boa sensibilidade, proporcionando medidas relativamente precisas e exatas, com baixos limites de detecção (da ordem de 0,2 a 25 $\mu\text{g mL}^{-1}$). Outra característica que torna esta técnica tão utilizada em diversos campos da ciência é a sua capacidade multi-elementar (podem ser determinados entre 35 a 40 elementos) e de analisar tanto amostras sólidas quanto amostras líquidas, sendo em alguns casos necessário o pré-tratamento da amostra.

Ao serem atingidos por certa quantidade de energia, átomos neutros (no estado fundamental) podem passar para o estado excitado através da absorção de radiação de um determinado comprimento de onda, sendo o elétron mais externo desse átomo promovido para uma camada de maior energia e menos estável. Como o estado excitado é de curta duração, o elétron retorna à sua camada original e o átomo volta a uma condição mais estável. Ao retornar para a camada de menor energia o elétron libera a energia adquirida sob a forma de radiação.

A Espectrometria de Emissão Atômica mede a intensidade da radiação emitida por átomos ou íons excitados quando retornam ao seu estado fundamental. A radiação emitida em cada comprimento de onda permite identificar o elemento

emissor, sendo que a medida da intensidade da radiação permite a determinação da concentração do elemento presente na amostra (Petry, 2005).

3.3.6 Análise multi-elementar por ICP-MS (Espectrômetro de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente)

Esta análise diferencia-se da análise realizada no Laboratório de Análise de Solos da Faculdade de Agronomia, pois se refere à quantidade total dos elementos na amostra, implicando na extração com ataque por ácidos fortes até sua completa dissolução. As análises e a digestão das amostras de solo, água subterrânea, fungicida, raízes e partes aéreas das videiras foram realizadas no laboratório AcmeLabs. Amostras de 15 g de solo, sulfato de cobre e cal virgem foram pulverizadas com gral e pistilo de ágata e digeridas com água régia. Amostras de 0,5 g de plantas (raízes e folhas) foram pulverizadas e digeridas com adição de ácido nítrico (HNO_3) e de água régia.

O ICP-MS é uma técnica analítica que combina a facilidade analítica do plasma indutivamente acoplado (ICP) com a precisão e baixos limites de detecção dos espectrômetros de massa (MS). É capaz de realizar análises multi-elementares com precisão de até partes por trilhão ($0,05$ a $0,1 \text{ ngml}^{-1}$), tanto em amostras sólidas quanto em amostras líquidas. Com a técnica do ICP-MS pode-se detectar quase todos os elementos da tabela periódica com exceção dos gases nobres, H, C, N, O e os elementos não estáveis. Em relação ao ICP-OES, possui limites de detecção inferiores e capacidade de analisar um número maior de elementos, mas o custo da análise é bem mais elevado.

3.3.7. Análises isotópicas Pb/Pb por TIMS (Espectrometria de Massa com Ionização Térmica)

As razões isotópicas de chumbo foram analisadas em amostras de solo, água subterrânea, fungicida, raízes e partes aéreas das videiras no Laboratório de Geologia Isotópica do Instituto de Geociências da UFRGS, que utiliza um Espectrômetro de Massa com Ionização Térmica (TIMS) Thermo-Finnigan, modelo Triton, multi-coletor equipado com 9 coletores Faraday, uma multiplicadora de elétrons axial e 6 MIC's (*multi-ion channeltron*). O equipamento possui capacidade analítica para íons negativos e permite a aquisição de análises de alta precisão.

A análise das razões isotópicas por TIMS exige pré-preparação das amostras com reagentes ultrapuros e ambiente ultralimpo. A preparação das amostras consistiu na pulverização de solos, raízes e folhas, sulfato de cobre e cal virgem e posterior pesagem de alíquotas de 0,10 g em balança de precisão. 100 ml das amostras de água foram evaporadas em chapa elétrica e o resíduo digerido da mesma forma que as amostras sólidas. A digestão das amostras consiste no armazenamento das mesmas em frascos de teflon e sucessiva adição de ácidos (HCl, HNO₃ e HF), cujo tipo depende das características específicas de cada amostra, sendo posteriormente realizada secagem em chapa elétrica. O processo de digestão das amostras leva cerca de uma semana, para que sejam respeitados o tempo de ataque dos ácidos e evaporação. Depois de digeridas completamente, a solução deve passar por colunas de separação isotópica, preenchidas com 0,2 ml de resina de troca iônica. Esta operação é precedida pela limpeza da resina, realizada com 2 ml de HCl 6N, 2ml de água deionizada (Milli-Q) e 1 ml de HBr 0,6N, descartados no processo (Figura 12). 1 ml da solução a ser analisada é diluída em HBr e adicionada à coluna. Em etapa posterior a coluna é lavada com 4 adições sucessivas de 2 ml de HBr 0,6N e a coleta de chumbo é então realizada com passagem de uma solução de 1 ml de HCl 6N pela coluna, repetindo-se a operação. As duas alíquotas de ácido contendo chumbo são recolhidas em um frasco de teflon.



Figura 12: colunas de separação isotópica.

O processo seguinte consiste na deposição da amostra com H_3PO_4 e sílica gel em filamentos de Re. Os filamentos são colocados em um torrete, que por sua vez é acoplado em câmara de vácuo. O filamento é aquecido pela passagem de uma corrente elétrica, que chega a temperaturas da ordem de 1500°C , ionizando a amostra. Os íons gerados são acelerados num gradiente de potencial elétrico e focalizados em um feixe através de uma série de fendas e placas eletrostaticamente carregadas. Este feixe de íons passa por um campo magnético que o dispersa em feixes separados com base nas razões massa/carga. Cada detector recebe um feixe de íons que é convertido em corrente elétrica, proporcional à quantidade de íons que atinge o detector. A razão entre as voltagens gera como resultado as razões isotópicas da amostra. A figura 13 mostra o equipamento TIMS do Laboratório de Geologia Isotópica da UFRGS.

Nos trabalhos aplicados ao meio ambiente, em geral, as razões utilizadas são $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. A razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ é a mais utilizada em razão da abundância destes isótopos e da relativamente boa precisão analítica obtida. No entanto, normalizações para ^{204}Pb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) mostram maior variabilidade entre os reservatórios (Komarek *et al.*, 2008).



Figura 13: Foto do equipamento TIMS Thermo-Finnigan, modelo Triton no Laboratório de Geologia Isotópica da UFRGS. (Disponível em: <http://www6.ufrgs.br/labiso/infra.html>).

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos através das diversas técnicas aplicadas e as discussões e interpretações realizadas. No caso das análises multi-elementares de amostras de solo, água subterrânea e fungicida (cal virgem e sulfato de cobre) serão discutidos somente aqueles elementos com concentrações significativas, dando ênfase aos metais, que são foco deste trabalho.

4.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A análise granulométrica e a classificação dos solos segundo o método de classificação textural de Shepard permitiram identificar que os solos da região são formados basicamente por areias, com pequena variação textural entre os pontos analisados. As amostras do ponto P2 e do ponto P4 (*background*) foram caracterizadas como areias, enquanto que as amostras do ponto P3 apresentaram uma variação textural ao longo do perfil do solo, sendo a parte superficial (0 a 20 cm) composta por areias, passando para areia com argila na profundidade entre 40 e 60 cm até argila com areia nas porções mais profundas (80 a 100 cm). Esses dados confirmam os resultados obtidos por Fianco (2008), que classificou os solos da região como areias lamosas, com teor de finos entre 13% e 24% e são coerentes com os dados encontrados na bibliografia (Tabela 3).

Tabela 3: Análise granulométrica de amostras de solo (valores em porcentagem).

Amostra	Cascalho	Areia	Silte	Argila	Total de Finos	Classificação
P2 (05 cm)	0	76,7501	17,4604	5,7896	23,25	Areia
P2 (20 cm)	0	82,4237	13,2163	4,3599	17,5762	Areia
P2 (40 cm)	0	78,4137	14,4258	7,1605	21,5863	Areia
P2 (60 cm)	0	81,2381	12,9524	5,0894	18,0418	Areia
P2 (80 cm)	0	80,8442	15,0847	4,071	19,1557	Areia
P2 (100 cm)	0,0393	80,7727	13,0394	6,1487	19,1881	Areia
P3 (05 cm)	0	82,6102	15,2903	2,0995	17,3898	Areia
P3 (20 cm)	0	77,4803	16,6406	5,8791	22,5197	Areia
P3 (40 cm)	0,0285	69,5579	20,9748	9,4389	30,4137	Areia com lama
P3 (60 cm)	0,4312	56,6992	22,8867	19,9829	42,8696	Areia com lama
P3 (80 cm)	0,0256	42,3346	10,3214	47,3185	57,6399	Lama com areia
P3 (100 cm)	0,0849	44,222	19,7627	35,9303	55,693	Lama com areia
P4 (05 cm)	0,2293	80,253	15,0378	4,48	19,5178	Areia
P4 (20 cm)	0,1108	81,6252	12,8657	5,3983	18,264	Areia
P4 (40 cm)	0	81,9833	11,8482	6,1685	18,0167	Areia

4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

As análises de Difratometria de Raios-X da fração menor do que 2 μm demonstram que caolinita é o argilomineral dominante, com menor incidência de illita, enquanto a esmectita é relevante somente no ponto 4, correspondente à área de *background* (Tabela 4). De maneira geral, os difratogramas apresentam picos largos e pouco elevados, o que reflete a baixa cristalinidade destes argilominerais. Além disto, a relativa abundância de caolinita pode ser atribuída ao estágio de alteração e características deste solo. Segundo Sposito (2008), a caolinita é o principal argilomineral presente nos solos, mas ela é particularmente característica de solos muito alterados. De acordo com a classificação de Jackson-Sherman de estágios de intemperismo de solos, abundante caolinita, gipsita e óxidos de Fe e Ti são características de solos com avançado estágio de alteração, com remoção do Na, K, Ca, Fe^{+2} e Si por intenso fluxo meteórico e com baixo pH e conteúdo de húmus, o que é coerente com os dados encontrados na bibliografia sobre as características dos solos da região.

Tabela 4: Mineralogia da fração menor que 2 μm das amostras de solo.

Amostra	Mineralogia da fração argila
P2 (05 cm)	Caolinita>Illita>Esmectita
P2 (100 cm)	Caolinita>Illita
P3 (05 cm)	Caolinita>Illita
P3 (100 cm)	Caolinita>>Illita
P4 (05 cm)	Esmectita>Illita>Caolinita
P4 (40 cm)	Esmectita>Illita>Caolinita

4.3 ANÁLISES QUÍMICAS

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nas análises químicas das diferentes amostras coletadas. Os resultados foram comparados com dados da bibliografia e, para amostras de água subterrânea e de solos foram também comparados com valores estabelecidos na legislação nacional. Para a avaliação do nível de contaminação dos solos foi aplicado o Fator de Enriquecimento dos metais focados neste trabalho.

4.3.1 Amostras de sulfato de cobre e de cal virgem

O teor de metais no sulfato de cobre e na cal virgem foram analisados por ICP-MS sendo apresentados na tabela 5 juntamente com dados extraídos de Mirlean *et al.* (2005). A comparação dos teores demonstra que alguns metais apresentaram teores mais elevados no fungicida analisado neste trabalho, como no caso do cádmio, enquanto outros apresentaram teores mais baixos, como cromo, chumbo e zinco. Essas diferenças são naturais, uma vez que a origem comercial dos fungicidas amostrados deve ser distinta e, desta forma, o teor de impurezas é variável. Além disso, deve-se ressaltar que a metodologia de análise é diferente nos dois trabalhos, sendo utilizado o ICP-OES no trabalho de Mirlean *et al.*

Além dos metais já citados, a análise multi-elementar compreendeu outros elementos químicos (Tabela 6), o que permitiu uma caracterização mais detalhada do fungicida. Dentre estes elementos, o arsênio merece destaque por ocorrer em concentração considerável na cal virgem (2,4 ppm) e por ser um elemento metálico não essencial e extremamente tóxico, constituindo um dos maiores problemas ambientais atuais.

Tabela 5: Teor de metais no sulfato de cobre e na cal virgem. Os teores de CuSO_4^* foram extraídos de Mirlean *et al.* (2005), para fins de comparação.

Amostra	Cd (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
LD*	0,01	0,5	0,01	0,1	0,01	0,1
CuSO_4	2,89	3,9	>10000.00	10,7	25,25	136,1
Cal virgem	0,02	7,1	146,93	4,5	1,03	10,6
CuSO_4^*	1,4	20	326000	13	96	1309

LD*: limite de detecção do método.

Tabela 6: Análise química do sulfato de cobre e da cal virgem.

	Ag (ppm)	Al (%)	As (ppm)	Au (ppm)	B (ppm)	Ba (ppm)
LD*	0,002	0,01	0,1	0,0002	1	0,5
CuSO ₄	0,323	0,01	0,3	0,0003	1	<0.5
Cal virgem	0,003	0,17	2,4	0,0006	13	23

	Bi (ppm)	Ca (%)	Co (ppm)	Fe (%)	Ga (ppm)	K (%)
LD*	0,02	0,01	0,1	0,01	0,1	0,01
CuSO ₄	0,06	0,01	0,2	0,02	<0.1	<0.01
Cal virgem	<0.02	20,55	1,7	0,28	0,6	0,13

	La (ppm)	Mg (%)	Mn (ppm)	Mo (ppm)	Na (%)	P (%)
LD*	0,5	0,01	1	0,01	0,001	0,001
CuSO ₄	<0.5	<0.01	2	0,21	0,005	<0.001
Cal virgem	2,6	11,52	159	0,93	0,015	0,006

	S (%)	Sb (ppm)	Sc (ppm)	Se (ppm)	Sr (ppm)	Th (ppm)
LD*	0,02	0,02	0,1	0,1	0,5	0,1
CuSO ₄	>10.00	3,39	<0.1	1,5	<0.5	<0.1
Cal virgem	0,03	0,05	1,6	0,4	65,6	0,4

	Ti (%)	Tl (ppm)	U (ppm)	V (ppm)	W (ppm)
LD*	0,001	0,02	0,1	2	0,1
CuSO ₄	<0.001	<0.02	<0.1	<2	<0.1
Cal virgem	0,009	<0.02	0,4	4	0,2

LD*: Limite de detecção do método.

4.3.2 Amostras de raízes e folhas de videira

Análise de metais nas raízes finas (<2 mm) e folhas das videiras (Tabela 7) feitas em amostras coletadas no ponto P2 demonstram que os metais tendem a se concentrar mais nas partes subterrâneas do que nas partes aéreas da videira, à exceção do Ni, que apresentou 3,8 ppm nas folhas e 1,7 ppm nas raízes. Os resultados obtido por Chopin *et al.* (2008), que analisaram os teores de Cu, Pb e Zn nos solos, nas folhas, frutos e raízes de videiras em vinhedos na Região de Champagne, na França foram comparados com os valores obtidos neste trabalho. Pôde-se concluir que o teor de Pb e Zn é similar aos resultados obtidos para os vinhedos do Distrito de Palomas (da ordem de 4 ppm de Pb nas raízes finas e 0,8 ppm nas folhas; 115 ppm de Zn nas raízes e 30 ppm nas folhas). No entanto, os teores de cobre obtidos por estes autores (da ordem de 55 ppm nas raízes e 8 ppm nas folhas) são consideravelmente mais baixos do que os teores obtidos no presente trabalho. Esses valores podem estar relacionados às diferenças das características dos solos, à frequência na aplicação da calda bordalesa e ao tipo de videira analisado. Os solos da Região de Champagne são classificados como Molisolos, subordem Rendolos, desenvolvidos sobre calcários Mesozóicos. São solos pouco espessos (da ordem de 0,5 m), alcalinos (pH de $7,9 \pm 0,1$), com elevado carbono orgânico e elevado teor de CaCO_3 ($15,8 \pm 3,4\%$; NF ISO 10693). Os teores de Cu, Pb e Zn obtidos pelos autores no horizonte superficial (5 a 10 cm) foram: 232 ± 27 , 141 ± 46 e 318 ± 127 ppm, respectivamente, enquanto que no horizonte mais profundo (35 a 40 cm) os teores foram 227 ± 65 , 76 ± 34 e 208 ± 79 , respectivamente.

Pode-se concluir que as características dos solos da região de Champagne devem reduzir a biodisponibilidade do cobre, uma vez que a adsorção do Cu tende a ser aumentada em meios com pH elevados. Além disto, a maior frequência na aplicação de fungicidas em Santana do Livramento deve também ser um fator facilitador para a maior absorção deste metal pelas plantas, apesar da concentração de cobre ser mais baixa nos vinhedos de Palomas do que nos vinhedos de Champagne.

Tabela 7: Concentração dos metais nas amostras de folhas e raízes. Teores em ppm.

Amostra	Cd (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
Raízes	0,12	3,0	235,12	1,7	2,26	150,2
Folhas	0,02	1,1	31,31	3,8	0,84	45,4
LD*	0,01	0,1	0,01	0,1	0,01	0,1

*LD = Limite de detecção do método.

4.3.3 Amostras de solo

Os teores de metais disponíveis nas amostras de solo, analisados por ICP-OES são apresentado na tabela 8, enquanto que os teores de metais totais, analisados por ICP-MS são apresentado na tabela 9.

Tabela 8: Teores de metais disponíveis em amostras de solo.

Amostra		Cd (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
P2	05 cm	<0,2	6	201	4	72
	100 cm	<0,2	4	8	5	15
P3	05 cm	<0,2	8	14	3	27
	100 cm	<0,2	25	10	6	66
P4	20 cm	<0,2	4	3	2	22
	40 cm	<0,2	3	2	2	24
LD*		0,2	0,4	0,6	2	2

LD*: Limite de Detecção do método.

Tabela 9: Teor de metais totais nos solos.

Amostra	Cd (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	
P2	05 cm	0,07	4,1	191,29	2,8	4,44	73,3
	40 cm	0,02	2,5	36,62	1,6	4,84	19,5
	100 cm	<0,01	2,7	7,16	1,3	4,98	8,1
P3	05 cm	0,37	10,5	15,37	1,7	3,64	27,5
	40 cm	<0,01	6,8	4,45	1,5	5,2	7,2
	100 cm	0,01	33	10,99	4,6	11,82	11,7
P4	05 cm	0,01	2,8	3,71	1,7	2,83	16,5
	40 cm	0,01	2,5	2,05	2,7	3,55	5,4
LD*	0,01	0,5	0,01	0,1	0,01	0,1	

LD*: Limite de Detecção do método.

As concentrações de metais disponíveis são próximas as concentrações de metais totais, o que indica que grande parte dos metais estão presentes na solução dos solos ou fracamente sorvidos, estando móveis e disponíveis as plantas. Alguns elementos apresentaram teor disponível mais elevado do que o teor total, como o cromo, o que deve ser reflexo da metodologia analítica e do processo de digestão de amostras aplicados nos diferentes laboratórios.

Os teores de metais totais e disponíveis sugerem que há contribuição antrópica nos solos dos vinhedos, uma vez que, em geral, os teores são mais elevados nos solos cultivados do que no ponto de *background* (P4). Analisando-se as razões dos teores de metais nos vinhedos pelos teores de metais no *background*, observa-se que o teor total de Cu no horizonte superficial do ponto P2 e P3 é cerca de 51 e 3 vezes mais elevado do que este mesmo horizonte no *background*, respectivamente. Para o teor de Cu disponível estes valores são 67 e 4 vezes mais elevados do que no *background*. O teor total de Cr no horizonte mais profundo do ponto P3 é cerca de 13 vezes mais elevado do que o horizonte mais profundo do *background*, enquanto que para o teor de Cr disponível esta razão é de aproximadamente 4.

4.3.3.1 Distribuição dos metais no perfil de solo

O comportamento dos metais totais nos perfis de solo dos parreirais é apresentado nas figuras 14, 15 e 16 (ponto P2) e figura 17 (ponto P3) e identifica diferenças marcadas. No parreiral mais antigo (ponto P2) os metais, em geral, são mais enriquecidos no horizonte superficial, diminuindo progressivamente a concentração em profundidade. Já no parreiral mais jovem (ponto P3) quase todos os metais, à exceção do Cd, apresentam uma elevação considerável de concentração do horizonte intermediário (40 cm) para o mais profundo.

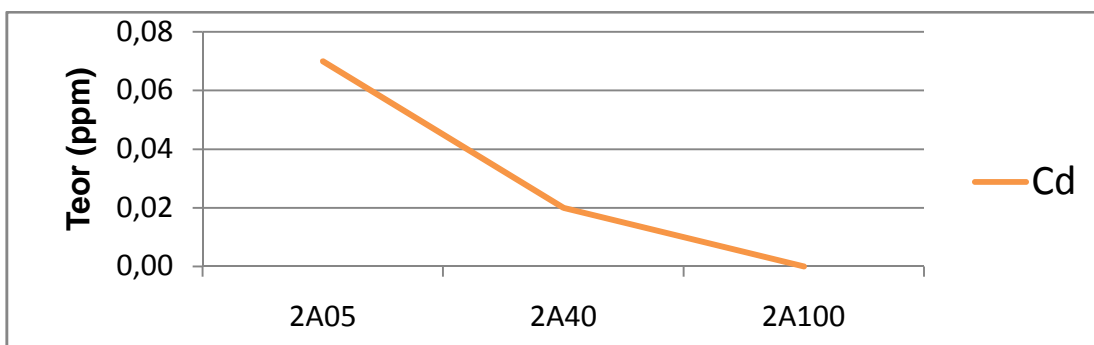


Figura 14: Distribuição dos teores totais de Cd no perfil de solo do ponto P2

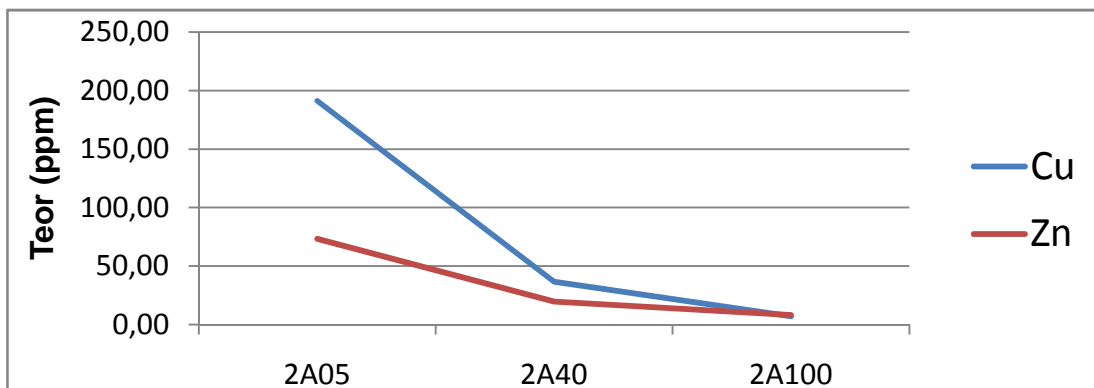


Figura 15: Distribuição dos teores totais de Cu e Zn no perfil de solo do ponto P2

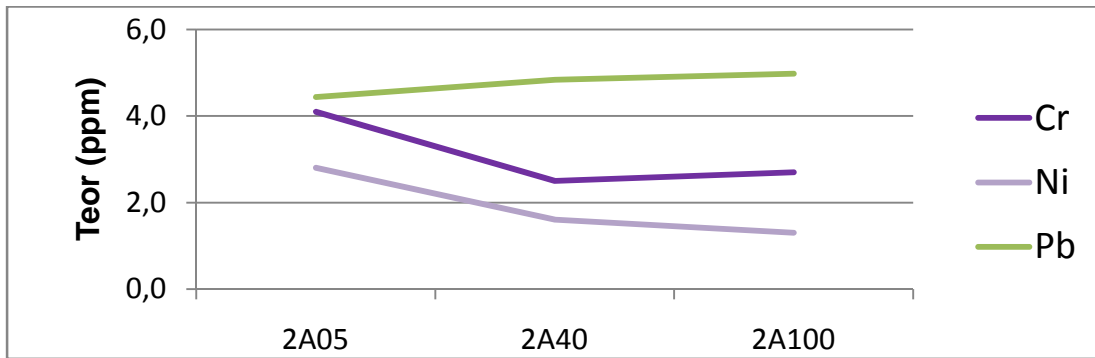


Figura 16: Distribuição dos teores totais de Cr, Ni e Pb no perfil de solo do ponto P2.

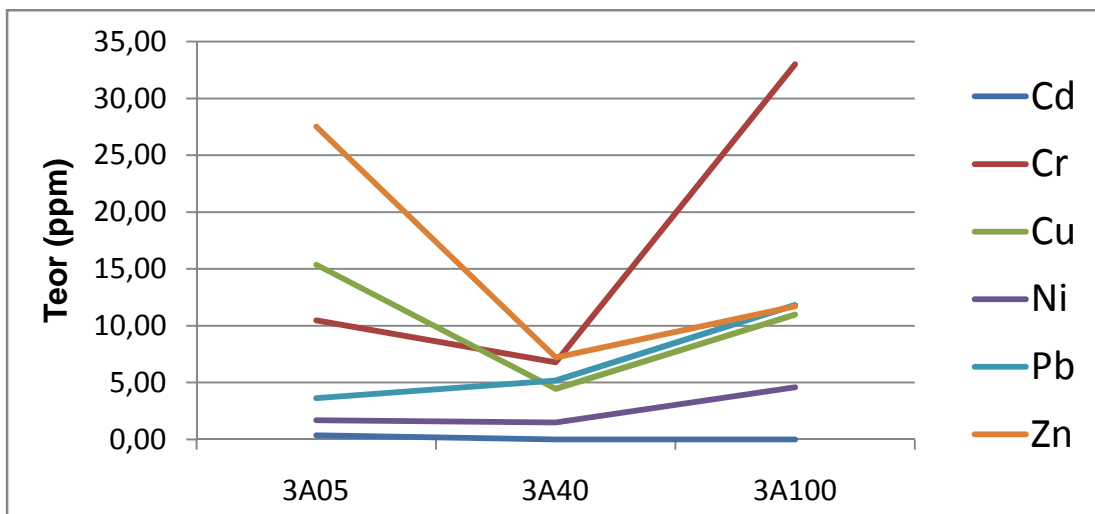


Figura 17: Distribuição dos teores totais de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn no perfil de solo do ponto P3.

No ponto P2 registra-se progressiva diminuição das concentrações de Cd, Cu, Ni e Zn com a profundidade. O Cr ocorre mais concentrado no horizonte superficial, sofrendo grande redução no horizonte intermediário e volta a ter uma pequena elevação da concentração no horizonte mais profundo. Apenas o Pb está mais concentrado no horizonte mais profundo do que no horizonte mais superficial.

No ponto P3 a concentração de Pb, Ni e Cr no horizonte mais profundo supera a concentração no horizonte superficial. Já o Cu e o Zn tem uma redução na concentração do horizonte 05 cm para o horizonte 40 cm, mas voltam a ter um acréscimo na concentração a 100 cm. Apenas o Cd tem a concentração progressivamente menor, do horizonte superficial até o horizonte mais profundo.

A diferença no comportamento dos metais nos dois perfis de solos reflete a influência do nível argiloso no ponto P3 sobre a mobilidade dos metais, configurando uma barreira geoquímica e retardando a migração dos contaminantes para as águas subterrâneas.

4.3.3.2 Considerações sobre o fator de enriquecimento (FE)

Na tabela 10 está exposto o fator de enriquecimento (FE) dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn totais em relação ao *background*. O elemento referência utilizado foi o alumínio, medido nas amostras deste trabalho. Sua escolha recaiu sobre o fato de ser um elemento relativamente imóvel nos processos supergênicos. O FE foi calculado aplicando-se a seguinte equação:

$$FE_x = (X_p/X_{bg}) / (R_p/R_{bg})$$

Sendo:

x: elemento cujo FE pretende-se determinar

X_p: concentração do elemento estudado no ponto estudado

X_{bg}: concentração do elemento estudado no *background*

R_p: concentração do elemento referência no ponto estudado

R_{bg}: concentração do elemento referência no *background*

Tabela 10: Fator de Enriquecimento (FE) de metais no solo.

Amostras	Cd	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn	
P2	05 cm	8,79	1,84	64,78	1,9	2,07	2,09
	40 cm	2,36	1,18	21,07	1,6	0,7	1,84
	100 cm	ND*	0,97	3,15	1,26	0,43	1,47
P3	05 cm	37	3,75	4,14	1,29	1	1,75
	40 cm	ND*	1,47	1,17	0,79	0,3	1,62
	100 cm	0,19	2,57	1,04	0,645	0,33	1,82

ND*: não determinável (teor do metal abaixo do limite de detecção do método). O FE não pode ser assim determinado.

Sutherland (2000) propôs um sistema de categorização do grau de poluição baseado no FE, que foi utilizado para classificar o grau de contaminação dos solos.

FE < 2 depleção a mínimo enriquecimento

FE 2 - 5 moderado enriquecimento

FE 5 - 20 enriquecimento significativo

FE 20 - 40 muito alto enriquecimento

FE >40 extremamente enriquecido

O FE para a maioria dos metais estudados mostra um incremento de valores nos solos do vinhedo mais jovem (P3) para o mais antigo (P2), o que demonstra o efeito cumulativo dos metais pela aplicação continuada do fungicida. A concentração elevada de alguns elementos nos níveis mais profundos do vinhedo mais jovem provavelmente reflete a presença de um nível argiloso registrado, que atua como barreira geoquímica no processo de transporte dos metais. O Fator de Enriquecimento dos metais em profundidade está ilustrado na figura 18.

Os valores de FE mais elevados são o do Cu nos horizontes superficial e intermediário do ponto P2, atingindo a categoria de extremamente enriquecido no horizonte mais superficial e muito enriquecido no horizonte intermediário, o que indica contaminação extrema por Cu. Estes valores definem que a mobilidade do Cu no perfil de solo do ponto P2 é considerável nos primeiros 40 cm a partir da superfície, reduzindo substancialmente até 1 m, quando o FE torna-se moderado (3,15). Já no ponto P3, o FE do Cu é baixo se comparado com o ponto P2, sendo moderado enriquecimento no horizonte mais superficial e mínimo (<2) a partir de 40 cm. Esta condição demonstra o efeito cumulativo do processo de contaminação.

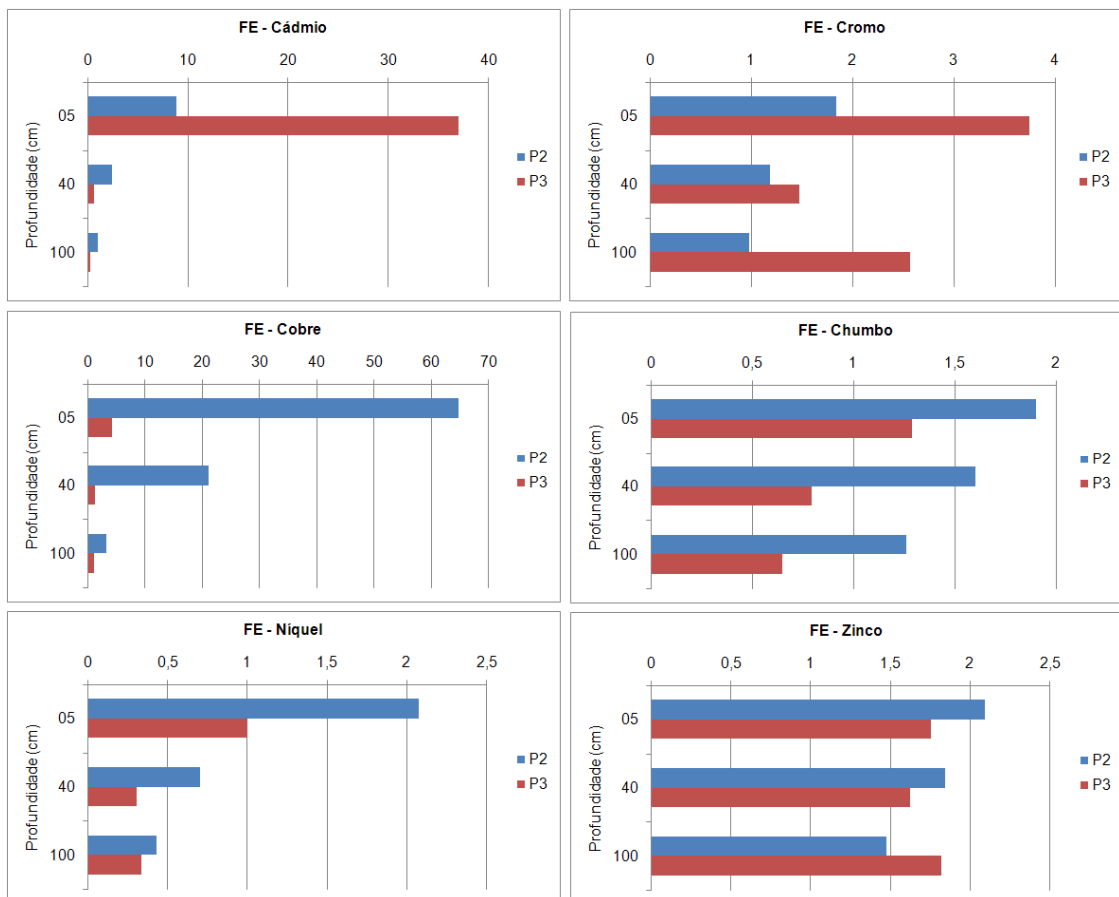


Figura 18: Fator de enriquecimento dos metais no perfil do solo.

O FE do Cd também demonstra contaminação significativa no nível superficial dos pontos P2 e P3, diminuindo rapidamente com a profundidade. Observa-se que o FE do Cd é 4,6 vezes maior no nível superficial do vinhedo mais jovem do que este mesmo horizonte no vinhedo mais antigo, o que pode refletir condições locais que propiciam a mobilidade maior deste elemento no ponto P2. O cromo não apresenta sinal de contaminação significativa no vinhedo do ponto P2, todavia, no horizonte superficial e no mais profundo do ponto P3 sinal de contaminação moderado pode ser observado, o que pode estar relacionado com a presença do nível argiloso, que retém o Cr.

O Zn e Pb possuem comportamento similar e suas concentrações diminuem em profundidade, como demonstra a distribuição do FE. No caso do Zn, o nível mais profundo do solo do vinhedo mais jovem apresenta enriquecimento, o que deve ser relacionado à retenção do elemento no nível argiloso.

4.3.3.3 Análise química multi-elementar

Foi realizada análise multi-elementar em amostras de solo por ICP-MS. Os resultados são apresentados na tabela 11, sendo discutidos somente os elementos que apresentaram teores significativamente mais elevados nos vinhedos em relação ao *background*.

Tabela 11: Teores totais de elementos das amostras de solo.

Amostra	Ag (ppb)	Al (%)	As (ppm)	Au (ppb)	B (ppm)	Ba (ppm)	Bi (ppm)
05 cm	17	0,39	2,0	1,4	2	57,5	0,04
P2 40 cm	303	0,39	2,5	<0.2	<1	29,1	0,04
100 cm	28	0,51	2,6	<0.2	<1	23,5	0,06
05 cm	31	0,49	2,1	<0.2	1	34,7	0,06
P3 40 cm	3	0,85	4,8	<0.2	3	12,1	0,09
100 cm	11	2,36	14,9	0,5	1	35,4	0,21
05 cm	9	0,49	1,2	0,2	1	19,5	0,04
P4 40 cm	3	0,46	1,6	0,8	2	14,4	0,02
LD*	2	0,01	0,1	0,2	1	0,5	0,02

Amostra	Ca (%)	Co (ppm)	Fe (%)	Ga (ppm)	Hg (ppb)	K (%)	La (ppm)
P2	05 cm	0,31	2,8	0,44	1,1	10	0,05
	40 cm	0,05	3,0	0,37	1,3	12	0,04
	100 cm	0,03	4,1	0,52	1,7	11	0,04
P3	05 cm	0,23	0,9	0,57	1,6	<5	0,03
	40 cm	0,02	1,0	1,06	2,9	18	0,04
	100 cm	0,04	2,7	3,71	8,8	18	0,05
P4	05 cm	0,09	1,8	0,41	1,2	<5	0,05
	40 cm	0,02	2,4	0,36	1,2	<5	0,06
LD*	0,01	0,1	0,01	0,1	5	0,01	0,5

Amostra	Mg (%)	Mn (ppm)	Mo (ppm)	Na (%)	P (%)	S (%)	Sb (ppm)
P2	05 cm	0,29	394	0,19	0,006	0,023	<0.02
	40 cm	0,05	400	0,21	<0.001	0,016	<0.02
	100 cm	0,03	175	0,27	<0.001	0,008	<0.02
P3	05 cm	0,09	141	0,33	<0.001	0,056	0,15
	40 cm	0,02	41	0,41	<0.001	0,020	<0.02
	100 cm	0,03	51	0,99	<0.001	0,015	<0.02
P4	05 cm	0,08	105	0,18	0,002	0,026	<0.02
	40 cm	0,06	80	0,15	0,001	0,003	<0.02
LD*	0,01	1	0,01	0,001	0,001	0,02	0,02

Amostra	Sc (ppm)	Sr (ppm)	Th (ppm)	Ti (%)	Tl (ppm)	U (ppm)	V (ppm)
P2	05 cm	0,9	6,9	0,6	0,010	0,05	12
	40 cm	0,7	2,6	0,8	0,011	0,07	10
	100 cm	1,0	1,6	1,2	0,013	0,06	13
P3	05 cm	0,8	7,8	0,7	0,011	0,06	1,8
	40 cm	1,5	1,3	1,8	0,016	0,07	0,5
	100 cm	5,2	4,0	4,6	0,022	0,15	1,3
P4	05 cm	0,7	5,0	0,7	0,006	0,04	0,2
	40 cm	0,5	2,0	0,9	0,003	0,11	0,2
LD*	0,1	0,5	0,1	0,001	0,02	0,1	2

LD*: Limite de detecção do método.

Comparando-se os teores destes elementos nos solos com os teores no sulfato de cobre e na cal virgem, constata-se que alguns elementos concentrados nos solos cultivados não devem ter sua origem associada à calda bordalesa, sendo provavelmente associados à adição de fertilizantes. No caso dos vinhedos estudados é empregada uma formulação NPK de 5-30-15, não muito diversa da formulação 5-20-30 analisada por ICP-MS no mesmo laboratório por Abreu (2009) e Vargas (2010).

Os resultados obtidos pelos referidos autores para o NPK demonstram que elementos La, Th, U e V nos solos dos vinhedos não tem origem na calda bordalesa, mas sim no fertilizante, que contém 15,5 ppm, 4,9 ppm, 14 ppm e 21 ppm destes elementos, respectivamente. Nas amostras de cal virgem e de sulfato de cobre estes valores são inferiores, sendo, inclusive, mais baixos do que os teores nos solos do *background* da região de Palomas. Cabe ressaltar que os teores de La, Th e V são mais elevados apenas no horizonte argiloso do ponto P3.

Já os teores de As, Ba, Ca, Co, Mn, Mo e Sc podem ter origem associada tanto ao fertilizante quanto à cal virgem, tendo em vista que os teores destes elementos nestes dois insumos são mais elevados dos que nos solos. De modo geral, os teores dos referidos elementos na cal virgem e no fertilizante são similares, não sendo possível a distinção de qual insumo é mais influente na composição dos solos. Apenas os teores de Ca e de As são consideravelmente mais elevados na cal virgem (20,55% e 2,4 ppm, respectivamente) do que no fertilizante (2,14% e 1,1 ppm, respectivamente), indicando que a fonte mais importante destes elementos para os solos deve ser a cal virgem, com alguma contribuição menos expressiva do NPK.

Já a Ag e Sb devem ter a sua origem relacionada ao sulfato de cobre. A Ag apresentou teores bastante acima dos teores medidos nos solos do *background*, sendo de 323 ppb no CuSO_4 vs. 3 e 9 ppb nos solos. Já para o Sb estas diferenças não são tão acentuadas, sendo 3,39 ppm no CuSO_4 vs. 0,36 nos horizonte mais profundo do ponto P3 e 0,7 ppm no *background*.

Os elementos Al, Bi, Fe, Ga, apresentaram-se mais concentrados apenas nos horizontes mais profundos dos solos do ponto P3 (40 e 100 cm) e seus teores nos solos não parecem ter relação com a aplicação de fertilizantes ou calda bordalesa. No caso, o Al tem sua origem na composição dos argilominerais presentes no nível mais profundo do ponto P3.

4.3.3.4 Comparação com parâmetros da legislação

Em relação aos parâmetros definidos pela Resolução nº420/2008 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), o As e o Cu merecem destaque por apresentarem valores próximos aos definidos pela legislação. O valor de prevenção é definido pela resolução como “a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais” o que indica que não são necessárias medidas de remediação, mas que os teores de metais deste solo devem ser acompanhados. Já o valor de investigação é definido como “a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana”.

No horizonte mais profundo do ponto P3 o teor de arsênio atingiu 14,9 ppm, sendo o valor de prevenção definido pela resolução de 15 ppm. Pode-se relacionar este elevado teor de As à composição da cal virgem, que também apresentou teores consideráveis de As (2,4 ppm). Já o teor de cobre no horizonte mais superficial do ponto P2 apresentou-se acima do valor de prevenção e muito próximo ao valor de investigação. O teor deste metal na amostra de solo é de 191 ppm, enquanto que o valor de prevenção estabelecido pela legislação é de 200 ppm. É importante ressaltar que os valores definidos pela legislação são preconizados para análises da fração menor que 2 mm do solo, o que faz com que os teores medidos neste trabalho (teor total de metais) sirvam somente como parâmetro de comparação.

4.3.4 Amostras de água subterrânea

Todas as amostras de água subterrânea analisadas por ICP-OES apresentaram teores de metais abaixo do limite de detecção da técnica analítica aplicada (Tabela 12).

Tabela 12: Teor de metais em amostras de água subterrânea.

	Amostras				
	1	2	3	4	5
Cu (ppm)	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
Cd (ppm)	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Cr (ppm)	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
Zn (ppm)	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Pb (ppm)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

O teor de metais analisados por ICP-MS e as medidas dos parâmetros físico-químicos nas amostras de água subterrânea estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Teor de metais e medidas dos parâmetros físico-químicos nas amostras de água subterrânea dos pontos P2, P3 e P4 (*background*).

	Cd (ppb)	Cr (ppb)	Cu (ppb)	Ni (ppb)	Pb (ppb)	Zn (ppb)	T*	pH	CE*	OD*
LD*	0,05	0,5	0,1	0,2	0,1	0,5	-	-	-	-
P2	<0.05	<0.5	3,2	0,3	0,3	25,7	21,8	5,99	58,1	9,7
P3	<0.05	<0.5	3,2	0,8	<0.1	2,9	20	6,35	34,8	8
P4	<0.05	<0.5	2,7	0,5	0,2	4,6	21	5,63	27,2	7

LD*: Limite de Detecção da técnica; T*: temperatura em °C; CE*: condutividade elétrica, em $\mu\text{S}/\text{cm}$; OD*: oxigênio dissolvido, em mg/l .

Comparando-se os teores de metais medidos na água dos vinhedos com os valores da água do *background*, os teores dos metais são similares, à exceção do Zn. No poço situado na vinícola P2 e correspondente ao vinhedo mais antigo, o teor de Zn é aproximadamente 5 vezes mais elevado do que o *background*. Este dado revela que o Zn possui mobilidade elevada nos solos, alcançando as águas subterrâneas. Os teores de Cu nos poços P2 e P3 são idênticos (3,2 ppb) e

aproximadamente 20% mais elevados que o *background* (2,7 ppb). No caso do Pb, os teores não variaram entre os poços analisados, considerando-se o limite de detecção da técnica. O Ni não possui padrões definidos que permitam conclusões mais adequadas.

Os teores de Cd e Cr em todos os poços analisados ficaram abaixo do limite de detecção da metodologia analítica aplicada. O fato dos solos superficiais apresentarem contaminação por Cd enquanto que os solos mais profundos e as águas subterrâneas possuem valores extremamente mais baixos deste elemento é uma evidência da baixa mobilidade deste metal no perfil de solo.

Os parâmetros físico-químicos medidos em campo são coerentes com os dados da literatura para as águas subterrâneas do SAG na região em estudo. As águas são ácidas, com pH variando entre 5,63 e 6,35. A temperatura das águas varia entre 20 e 21,8°C e o oxigênio dissolvido entre 7 e 9,7 mg/l. A condutividade elétrica, que é um parâmetro proporcional à presença de íons dissolvidos na água e pode ser utilizado como um indicativo da existência de impactos ambientais, variou entre 27,2 e 58,1 microSiemens/cm, sendo que o maior valor (58,1 microSiemens/cm) foi registrado no poço P2, o mesmo que apresentou teores mais elevados de Zn, o que reflete a contaminação.

O resultado analítico multi-elementar das águas subterrâneas nos três poços analisados é apresentado na tabela 14.

Tabela 14: Análise química multi-elementar das amostras de água subterrânea.

Amostra	Al (ppb)	B (ppb)	Ba (ppb)	Be (ppb)	Br (ppb)	Ca (ppm)	Ce (ppb)
P2	2	6	86,75	0,29	30	5,85	<0.01
P3	29	7	77,92	0,29	26	2,00	0,01
P4	6	<5	62,70	0,24	23	1,60	<0.01
LD*	1	5	0,05	0,05	5	0,05	0,01

Amostra	Cl (ppm)	Co (ppb)	Cs (ppb)	Fe (ppb)	K (ppm)	Li (ppb)	Mg (ppm)
P2	1	<0.02	0,02	<10	3,21	1,7	1,47
P3	<1	1,88	0,06	<10	1,07	1,9	1,24
P4	<1	0,14	0,03	10	1,99	1,3	0,91
LD*	1	0,02	0,01	10	0,05	0,1	0,05

Amostra	Mn (ppb)	Na (ppb)	Nd (ppb)	P (ppb)	Rb (ppb)	S (ppm)	Sc (ppb)
P2	1,16	1843	<0.01	66	7,96	<1	3
P3	3,21	874	<0.01	<10	3,11	<1	2
P4	0,94	882	0,03	12	3,98	1	2
LD*	0,05	50	0,01	10	0,01	1	1

Amostra	Si (ppb)	Sr (ppb)	Tl (ppb)	U (ppb)	V (ppb)	Y (ppb)
P2	10729	27,13	0,06	0,06	1,4	0,02
P3	6895	25,10	0,03	0,07	0,3	0,01
P4	7056	19,20	0,04	0,05	1,0	0,02
LD*	40	0,01	0,01	0,02	0,2	0,01

LD*: Limite de detecção do método.

Os elementos que apresentam teores mais elevados nos vinhedos do que na amostra coletada no *background* são: Al, Ba, Ca, Co, K, Mg, Mn, Na, P e Sr. Todos os teores de metais apresentaram-se abaixo dos valores de investigação definidos pela Resolução nº396/2008 do CONAMA para águas destinadas ao consumo humano e à irrigação.

Os elementos Al, Ba, Co, Mn e Sr podem ter origem tanto na cal virgem quanto no fertilizante químico, pois ocorrem em concentrações relativamente elevadas nestes dois produtos. Já o Ca e Mg provavelmente são provenientes da cal virgem, que possui teores muito elevados destes dois elementos.

O Na, P e K não são associados à calda bordalesa, pois estes elementos ocorrem em teores muito baixos tanto no sulfato de cobre, quanto na cal virgem. Potássio e fósforo são dois constituintes básicos dos fertilizantes do tipo NPK e seu registro nas águas subterrâneas deve ser atribuído à aplicação de fertilizante nos solos dos vinhedos. Já o Na ocorre com teores de 0,015% na cal virgem e, segundo dados de Abreu (2009) e Vargas (2010), constitui cerca de 0,5% do fertilizante NPK. Alguns minerais, como o plagioclásio, contém expressivo conteúdo de sódio, mas eles estão praticamente ausentes nos solos estudados. Desta forma a origem deste elemento deve estar relacionada à aplicação de fertilizantes no solo.

4.4 ANÁLISE DE ISÓTOPOS Pb/Pb POR TIMS

A tabela 15 apresenta as razões isotópicas obtidas nas análises de chumbo por TIMS. Não foi registrado sinal de chumbo nas amostras de folhas e raízes da videira, o que deve ter ocorrido pela pequena quantidade de chumbo nas amostras e pela pequena quantidade de amostra analisada.

Tabela 15: Razões isotópicas de Pb em amostras de solo, água subterrânea, sulfato de cobre e cal virgem.

AMOSTRA	RAZÕES					
	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	
P2	05 cm	38,340	15,593	18,600	2,0613	0,83833
	40 cm	38,197	15,593	18,463	2,0690	0,84462
	100 cm	38,542	15,610	18,723	2,0586	0,83376
P3	05 cm	38,706	15,612	18,780	2,0609	0,83130
	40 cm	38,529	15,584	18,693	2,0611	0,83369
	100 cm	38,620	15,584	18,663	2,0693	0,83501
P4	05 cm	38,285	15,620	18,480	2,0718	0,84524
	40 cm	38,453	15,616	18,609	2,0663	0,83914
Água	P1	37,398	15,502	17,748	2,1072	0,87350
	P2	36,813	15,257	17,209	2,1389	0,88646
	P3	37,475	15,523	17,806	2,1048	0,87179
CuSO ₄		37,720	15,536	17,989	2,0969	0,86363
CAL		37,130	15,516	17,997	2,0635	0,86219
Referência		36,691	15,483	16,937	2,1662	0,91411
Média Nbs981		36,562	15,448	16,903	2,1631	0,91394
% Desvio		0,351	0,226	0,203	0,142	0,018
% Desvio U.M.A		0,088	0,075	0,101	0,071	0,018

Comparando-se os valores das razões isotópicas pode-se constatar que as amostras de solo possuem assinatura isotópica mais radiogênica do que as amostras de cal virgem, sulfato de cobre e água subterrânea. As razões normalizadas para ^{204}Pb dos solos fornecem resultados mais elevados que as demais amostras, ao contrário das razões normalizadas para ^{206}Pb . Os gráficos das

figuras 19, 20 e 21 apresentam a distribuição das razões isotópicas para as amostras analisadas.

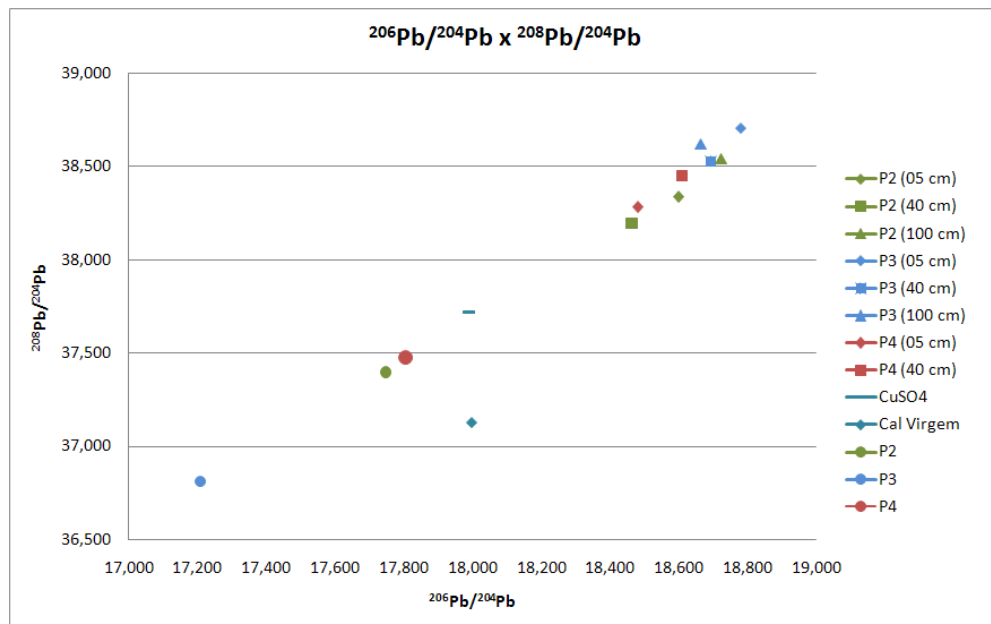


Figura 19: Razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \times ^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para as amostras analisadas. Os pontos mais distantes da origem representam amostras cujas razões são mais radiogênicas.

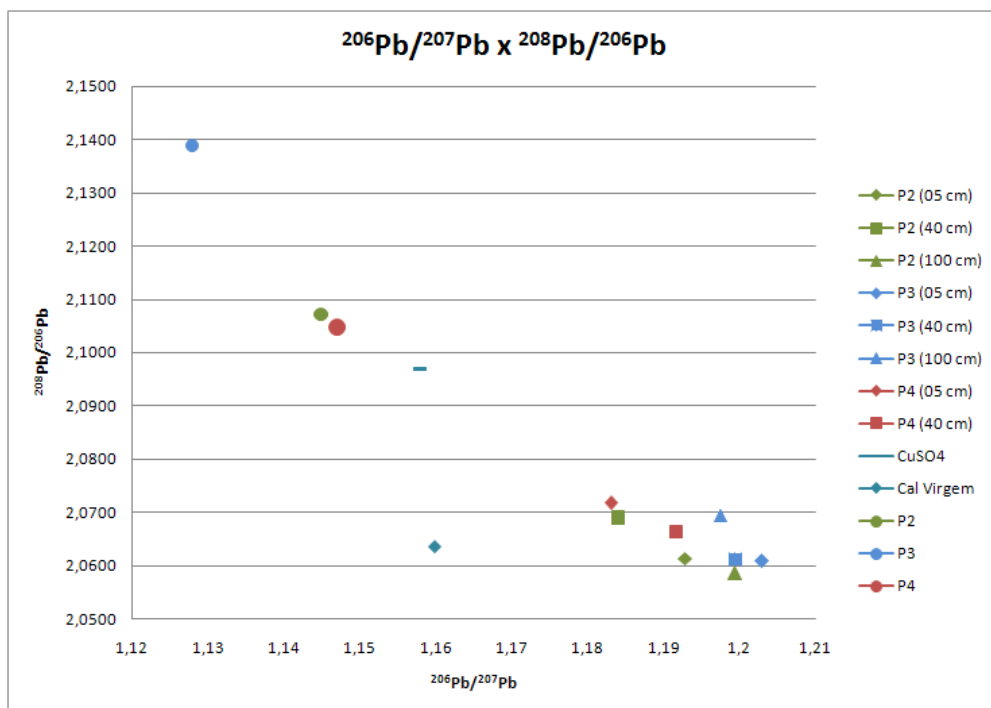


Figura 20: Razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \times ^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ para as amostras analisadas. Os pontos posicionados mais à esquerda do gráfico representam amostras com razões isotópicas mais radiogênicas.

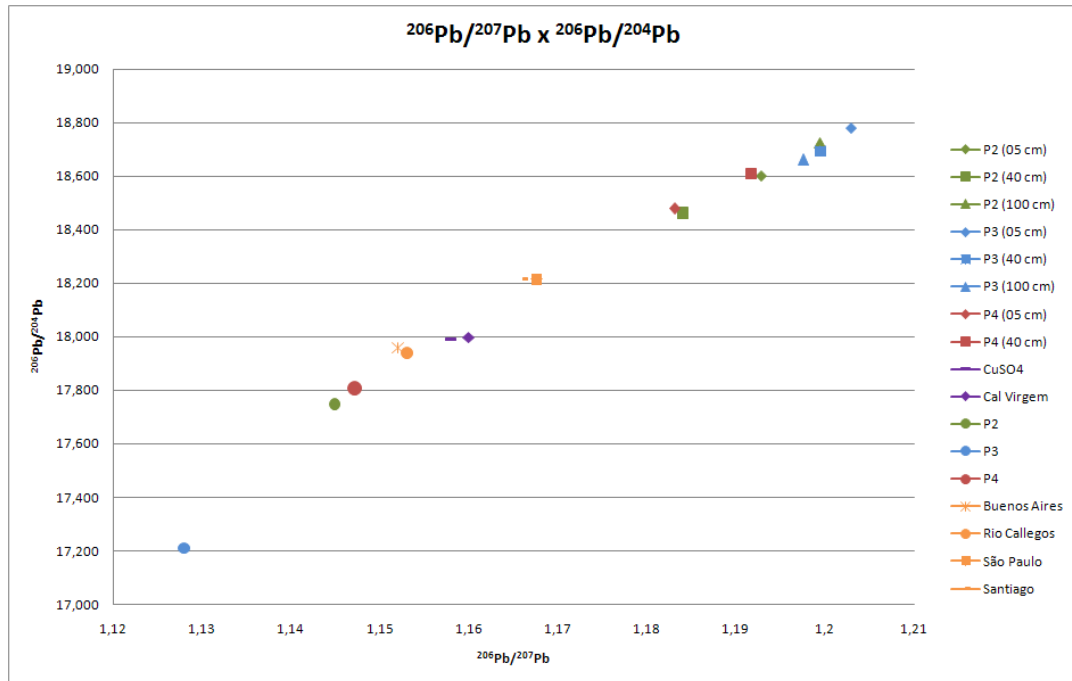


Figura 21: Razões isotópicas $^{204}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \times ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para as amostras analisadas. Os pontos em laranja representam dados das razões isotópicas de chumbo de aerossóis atmosféricos (Bollhofer e Rosman, 2000).

Pode-se observar no gráfico da figura 20 que as razões isotópicas dos solos do *background* e dos solos dos vinhedos são muito similares, estando as amostras de solo do horizonte superficial e do horizonte de 40 cm do ponto P3 e do ponto P4 (*background*) parcialmente sobrepostas.

Nas águas subterrâneas as razões isotópicas apresentaram um intervalo de variação maior do que nos solos e as razões isotópicas do poço P2 são um pouco próximas às do ponto P4, mas ambas distantes da amostra do poço P3.

Além disto, as amostras de água e de solo apresentaram razões isotópicas muito contrastantes, o que sugere que o Pb presente no solo não exerce grande influência nas águas subterrâneas.

Comparando-se as razões isotópicas das águas subterrâneas e solos com as razões da cal virgem e do sulfato de cobre, pode-se perceber que é fraca a relação entre os quatro componentes. Além disto, nos gráficos produzidos, as amostras do *background*, tanto de água quanto de solos, situaram-se mais próximas às amostras de sulfato de cobre e de cal virgem do que as amostras coletadas nos vinhedos.

Comparando-se as figuras 18 e 19 com a figura 20, também se pode perceber que a assinatura isotópica da cal virgem e do sulfato de cobre são bastante diferentes no que diz respeito ao isótopo ^{208}Pb . Isto reflete a origem distinta dos dois

produtos e permite que seja determinado um parâmetro para a distinção entre o chumbo proveniente da cal virgem e do sulfato de cobre.

Através dos dados isotópicos obtidos, conclui-se que, apesar dos solos dos vinhedos estarem contaminados por alguns metais, as razões isotópicas de Pb nos solos cultivados não foram afetadas pela aplicação de calda bordalesa, o que, igualmente, pode ser constatado para a água subterrânea. Isto deve ser explicado pelo fato de que a contaminação por chumbo em decorrência da aplicação de calda bordalesa não é muito efetiva, devido aos baixos teores de chumbo no sulfato de cobre e na cal virgem. Desta forma, o chumbo adicionado ao solo pela aplicação do fungicida não foi suficientemente elevado para alterar as características isotópicas naturais dos solos dos vinhedos.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem as seguintes considerações finais:

- Os solos da região são predominantemente arenosos, mas pôde-se constatar a presença de níveis com caráter predominantemente argiloso.
- Os principais argilominerais presentes nos solos são caolinita e illita.
- O comportamento dos metais nos dois perfis de solos analisados é contrastante. A migração dos contaminantes em perfis de solos arenosos é efetiva e pode atingir as águas do lençol freático. A presença de um nível argiloso, como registrado nos solos do vinhedo mais jovem, determina uma inibição do processo de transporte dos contaminantes, constituindo uma barreira geoquímica importante.
- Os fatores de enriquecimento dos metais analisados comprovam que o processo de contaminação do solo por metais é cumulativo, e que os fatores de enriquecimento no perfil de solo do vinhedo mais antigo são consideravelmente mais elevados do que no perfil de solo do vinhedo mais jovem.
- Os metais tendem a ficar mais concentrados no horizonte superficial do solo e no horizonte argiloso do vinhedo mais jovem.
- Os solos dos vinhedos mostram forte contaminação por cobre e cádmio.
- Os elevados teores de arsênio na cal virgem que compõe a calda bordalesa e nos solos do vinhedo mais jovem indicam que este metal deve ser incluído em estudos de contaminação ambiental causado pela aplicação de calda bordalesa.
- Cd, Cu e Zn apresentam maiores teores no horizonte superficial do solo e diminuem lentamente com a profundidade. No entanto, apenas o Zn apresentou valores significativos nas águas subterrâneas dos vinhedos, atestando sua elevada mobilidade.
- Cr e Pb apresentam teores homogêneos no perfil de solo.
- Ni somente aparece em teores mais elevados no horizonte superficial do solo, mas nos horizontes inferiores a queda da concentração é abrupta, indicando que o Ni possui mobilidade restrita nos solos da região.
- Alguns elementos químicos que apresentaram concentrações mais elevadas nos solos dos vinhedos do que no *background* podem estar relacionados à aplicação de fertilizantes do tipo NPK, além da calda bordalesa.

- Os isótopos de chumbo não apresentaram relação entre o chumbo existente nos solos e água subterrânea e a calda bordalesa. No entanto, as concentrações de metais e as suas distribuições nos perfis de solo são características de ambientes contaminados. É provável que o reduzido teor de chumbo no sulfato de cobre não seja suficiente pra alterar as razões isotópicas dos solos e das águas subterrâneas. As razões isotópicas registradas nos solos e na água subterrânea, desta forma, relacionam-se ao chumbo natural. Sugere-se que trabalhos futuros analisem o papel dos isótopos de cobre como traçadores em áreas contaminadas por calda bordalesa.

REFERÊNCIAS

- ALLOWAY, B. 1990. **Heavy Metals in Soils**. New York: John Wiley. 339 p.
- ANDREIS, R.R.; BOSSI, G.E.; MONTARDO, D.K. 1980. O Grupo Rosário do Sul (Triássico) no Rio grande do Sul. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 31, Balneário de Camboriú, 1980. Anais... Balneário de Camboriú, SBG, v. 2, p.659-673.
- ARAÚJO, L. M; FRANÇA, A. B.; POTTER, P. E. *Hidrogeology of the Mercosul aquifer system in the Paraná and Chaco-Paraná basins, South America, and comparision with Navajo-Nugget Aquifer System, USA*. **Hidrogeology Journal**. v. 7, p. 317-336. 2004
- BACKER, D. E. 1990. *Copper*. In: ALLOWAY, B. 1990. **Heavy Metals in Soils**. New York: John Wiley, 1990. p. 151-176.
- BARBERENA, M. C.; ARAÚJO, D. C.; LAVINA, E. L.; AZEVEDO, S. S. K. 1985. O Estrado Atual do Conhecimento Sobre Tetrápodes Permianos e Triássicos do Brasil Meridional. In: **Coletânea de Trabalhos Paleontológicos, Série Geologia, Coleção Estratigrafia e Paleontologia**, Brasília, v. 27, n. 2, pp. 21-28.
- BOLLHOFER, A. e ROSMAN, K.J. *Isotopic source signatures for atmospheric lead in the Southern Hemisphere*. 2000. **Geochimica et Cosmochimica Acta**.v. 64, pp. 3251–3262.
- BRADL, H. B. 2004. *Adsorption of Heavy Metal Ions on Soils and Soils Constituents*. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, p. 1-18. in *Geochemistry and the Environment*, vol. 3. National Academy of Sciences, Washington, DC, p. 17-31.
- BRUMMER, G. W. in *The importance of Chemical Speciation in Environmental Processes*. Springer-Verlag, Berlin (1986)
- CANNON, H. L.; CONNALLY, G. G.; EPSTEIN, J. B.; PARKER, J. G.; THORNTON, I.; WIXSON, B. G. *Rocks: The geologic source of most trace elements*. In: **Geochemistry and the Environment. Distribution of Trace Elements Related to the Occurrence of Certain Cancers, Cardiovascular Diseases, and Urolithiasis**. Vol. 3. Washington, DC: National Academy of Sciences, 1978. pp. 17-31
- MINISTÉRIO DO EXÉRCITO. *Carta topográfica de Palomas – Folha SH.21-Z-B- IV-3. MI – 2992/3*. Departamento de Engenharia e Comunicações. Escala 1:50000.
- MONES, A.; FIGUEIRA, A. 1980. *A geo-paleontological synthesis of the Gondwana Formations of Uruguay*. In: CRESWELL, M.M. & VIELLA, P. (eds.). **Gondwana**. Rotterdam, A.A. Balkema. pp. 47-52.
- CHOPIN, B. I. E.; MARIN, B.; MKOUNGAFOKO, R.; RIGAUX, A.; HOPGOOD, M.J.; DELANNOY, E. CANCE` S, B.; LAURAIN, E. *Factors Affecting Distribution and Mobility of Trace Elements (Cu, Pb, Zn) in a Perennial Grapevine (Vitisvinifera L.) in the Champagne Region of France*. 2008. **Environmental Pollution**, v. 156, p. 1092–1098.
- CHOW, T. J.; EARL, J. L. *Lead Aerosols in the Atmosphere: Increasing Concentrations*. **Science**, v. 169, p. 577, 1970
- CHOW T. J.; JOHNSTON, M. S. 1965. *Lead Isotope in Gasoline and Aerosols of Los Angeles Basin, California*. **Science**, v. 147, p. 502.
- COMPANHIA DE PESQUISAS E RECURSOS MINERAIS (CPRM) 2004. Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo; Carta SH-21 (Folha de Uruguaiana). Disponível em: <<http://mapoteca.cprm.gov.br/programas/template.php>>. Acesso em 20 de maio 2010

- COMPANHIA DE PESQUISAS E RECURSOS MINERAIS (CPRM) 2005. Mapa Hidrogeológico do Estado do Rio Grande do Sul. Rio de Janeiro, CPRM. Escala 1:750.000.
- COMPANHIA DE PESQUISAS E RECURSOS MINERAIS (CPRM) 2006. Mapa Geológico do Estado do Rio Grande do Sul. Rio de Janeiro, CPRM. Escala 1:750.000.
- COMPANHIA DE PESQUISAS E RECURSOS MINERAIS (CPRM) – Sistema de Informações de águas subterrâneas. No sítio www.cprm.gov.br/siagas
- CORITZAS, A; GAYOSO, E.; WEISS, D. 2002. *Peat Bog Archives of Atmospheric Metal Deposition. The Science of the Total Environment*, v. 292, n. 1-2, p. 33–44.
- COSTA, C. 2005. **Biodisponibilidade de Metais Pesados em Solos do Rio Grande do Sul**. 126 f. Tese (Doutorado em Ciências do solo) – Faculdade de Agronomia, Programa de Pós-Graduação em Ciências do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- CUNHA, P.R.C.; MELO, J.H.G.; SILVA, O.B. Boletim de Geociências da Petrobrás. v. 15, 2007.
- DAVIES, B. E. 1983. *Geoderma*. v. 29, p. 67-75.
- DAVIES, B. E. 1990. *Lead*. In: ALLOWAY, B. 1990. **Heavy Metals in Soils**. New York: John Wiley, 1990. p. 177-196.
- DESCOVI FILHO, L. L.; SILVA, J. L. S. da; FORGIARINI, F. R.; SILVEIRA, G. L. Subsídios ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas da bacia hidrográfica do rio Santa Maria – Rio Grande do Sul. In: XV CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E XVI ENCONTRO NACIONAL DE PERFURADORES DE POÇOS, 2008, Natal – RN.
- DOE, R. B. 1970. **Lead Isotopes**. Berlin: Springer-Verlag.
- DOLGOPOLOVA, A.; WEISS, D.; SELTMANN, R.; KOBER, B.; MASON, T.; COLES, B.; STANLEY, C. 2006. *Use of Isotope Ratios to Assess Sources of Pb and Zn Dispersed in the Environment During Mining and Ore Processing Within The Orlovka–Spokoinoe Mining Site (Russia)*. **Applied Geochemistry**, v. 21, n.4, p. 563–579.
- EMBRAPA. 1999. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solo**. Brasília: EMBRAPA, 412 p
- ESTADOS UNIDOS, U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – *Test methods/ EPA 3050*. No sítio http://www.epa.gov/sw-846/3_series.htm.
- ESTADOS UNIDOS, U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – *Test methods/ EPA 3052*. No sítio http://www.epa.gov/sw-846/3_series.htm.
- FAO/WHO. *Codex Alimentarius Commission. Food additives and contaminants. Joint FAO/WHO Food Standards Programme*; ALINORM 01/12A:1- 289, 2001.
- FELIX, F. 2005. **Comportamento do Cobre Aplicado no Solo por Calda Bordalesa**. 85 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba.
- FIANCO, A. C. 2008. **Contaminação de Solos e Água Subterrânea por Fungicidas à Base de Metais em Vinhedos da Região de Santana do Livramento, RS**. 78 f. Monografia (Graduação) – Instituto de Geociências, Curso de Graduação em Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

FLORES-VELES, L.M., DUCAROIR, J., JAUNET, A.M., ROBERT, M., 1996. *Study of the Distribution of Copper in an Acid Sandy Vineyard Soil by Three Different Methods*. **European Journal of Soil Science**. v. 47, pp. 523-532.

FORMOSO, M.L.L.; TRECASSES, J.J. ; DUTRA, C.V. & GOMES, C. B. (coord.) 1984. Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia. São Paulo, Editora Edgard Blücher. 218p.

FRANTZ, L. C. 2005. **Avaliação do Índice de Vulnerabilidade do Aquífero Guarani no Perímetro Urbano da Cidade de Santana do Livramento – RS**. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Centro de Tecnologia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

GIOIA, S.; PIMENTEL, M.; TESSLER, M.; DANTAS, E.; CAMPOS, J.; GUIMARÃES, E.; MARUOKA, M.; NASCIMENTO, E. 2006. *Sources of Anthropogenic Lead in Sediments from an Artificial Lake in Brasilia – Central Brazil*. **Science of the Total Environment**, v. 356, n. 1-3, p. 125– 142.

HANSMANN W.; KÖPPEL V. 2000. *Lead isotopes as tracers of pollutants in soils*. **Chemical Geology**. v. 171, pp. 123–44.

HOLZ, M.; De ROS L. F. (Editores). 2000. Geologia do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: CIGO – Centro de Investigação do Gondwana/ Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. 1984. *in Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press. Boca Raton, Florida .

KAHN, H. PMI-2201. Difração de Raios X. Apostila de aula. USP.

KIEKENS, L. 1990. *Zinc*. In: ALLOWAY, B. 1990. **Heavy Metals in Soils**. New York: John Wiley. p. 261-279.

KOMAREK, M.; ETTLER, V.; CHRASTNY, V.; MIHALJEVIC, M. 2008. *Lead Isotopes in Environmental Sciences: A Review*. **Environment International**, v. 34, n. 4, p. 562-567.

KRAUSKOPF, K. B. (1972). *Micronutrients in Agriculture*. in Mortvedt, J.J.; Giordano, P. e Lindsay, W. L. (ed). *Soil Science Society of America*, Madison.

MARTINEZ CORTIZAS, A.; GAYOSO, E.; WEISS, D. 2002. *Peat Bog Archives of Atmospheric Metal Deposition*. **The Science of the Total Environment**, v. 292, n. 1/2, p. 1– 5.

McBRIDE, M. B. 1994. **Environmental Geochemistry of Soils**. Nova York: Oxford University. 406 p.

McGRATH, S. P.; SMITH, S. 1990. *Chromium and nickel*. In: ALLOWAY, B. 1990. **Heavy Metals in Soils**. New York: John Wiley, 1990. p. 126-150.

MERTZ, W. 1981. *The Essential Trace Elements*. **Science**, v. 213, pp. 1332-1338.

MEURER, E. J. 2004. **Fundamentos de Química do Solo**. Porto Alegre: Genesis, 290 p.

MIRLEAN, N.; ROBINSON, D.; KAWASHITA, K.; VIGNOL, M.L.; CONCEIÇÃO, R.; CHEMALE, F. 2005. *Identification of Local Sources of Lead in Atmospheric Deposits in an Urban Area in Southern Brazil Using Stable Lead Isotope Ratios*. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 33, p. 6204-6212.

- MIRLEAN, N.; ROISENBERG, A.; CHIES, J. O. 2005. *Copper-Based Fungicide Contamination and Metal Distribution in Brazilian Grape Products*. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.75, n.1, p. 968-974.
- MIRLEAN, N.; ROISENBERG, A.; CHIES, J. 2007. *Metal Contamination of Vineyard Soils in Wet Subtropics (Southern Brazil)*. **Environmental Pollution**, v. 149, n. 1, p. 10-17.
- OLIVEIRA, R. C. 2002. **Avaliação do Movimento de Cádmio, Chumbo e Zinco em Solo Tratado com Resíduo-Calcário**. 94 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Departamento de Ciências do solo, Curso de Pós Graduação em Agronomia, Universidade Federal de Lavras, Lavras.
- PAGE, A.L.; BINGHAM, F.T. 1973. *Cadmium Residues in the Environment*. **Residue Review**. v. 46, p. 1-43.
- PATTERSON, C. C.; SETTLE, D. M.; GLOVER, B. 1976. *Analyses of lead in polluted coastal seawater*. **Marine Chemistry**, v. 4, p. 305-319.
- PENTEADO, S.R. 2000. Controle alternativo de pragas e doenças com as caldas bordalesa, sulfocálcica e viçosa. Campinas: Bueno Mendes Gráfica e Editora. 89p.
- PERELMAN, A. I. 1961. **Geochemistry of epigenic processes (Hypergenic zone)**. Moscou. 275p.
- PÉREZ, A.; ROCHA, L. 2002 *Aportes al Conocimiento del Acuífero Guaraní. Área Ciudad de Rivera – Uruguay*. **Groundwater and Human Development** (OSE, Obras Sanitarias del Estado, Uruguay) P. 598 – 605.
- PETRY, C. F. 2005. **Determinação de Elementos Traço em Amostras Ambientais por ICP-OES**. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Curso de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- RASHED, M. N. 2010. *Monitoring of Contaminated Toxic and Heavy Metals, from Mining Tailings Through Age Accumulation, in Soils and Some Wild Plants at Southeast Egypt*. **Journal of Hazardous Material**.v. 178, p. 739-746.
- REINERT, D.J.; REICHERT, J.M.; DALMOLIN, R.S.D.; AZEVEDO, A.C.; PEDRON, F.A. 2007. Principais Solos da Depressão Central e Campanha do Rio Grande do Sul – Guia de Excursão. Universidade Federal de Santa Maria - Centro de ciências Rurais – Departamento de solos.
- RESOLUÇÃO CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005.
No sítio: http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/praias/res_conama357_05.pdf
- ROISENBERG, A.; VIERO, A. P. (2000). O Vulcanismo Mesozóico da Bacia do Paraná no Rio Grande do Sul. In: HOLZ, M. e De ROS L.F. (Ed). *Geologia do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre: CIGO – Centro de Investigação do Gondwana/ Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- SANFORD, R.M. & LANGE, F.N. 1960. **Basin study approach oil evaluation of Parana miogeosyncline of South Brazil**. *American Association of Petroleum Geologist, Bulletin*, v. 44, n.8, p. 1316
- SANTOS, E.; SILVA, J.; CHAVES, A.; CAMPONOGARA, I. Vulnerabilidade à Contaminação das Águas Subterrâneas do Sistema Aquífero Serra Geral/Guarani no Município de Quaraí/RS. In: ENCONTRO NACIONAL DE PERFURADORES DE POÇOS, 15., 2007. Gramado, **Anais...** Gramado: ABAS.

SASMAZ, A.; OBEK, E.; HASAR, H. 2008. *The Accumulation of Heavy Metals in Typha Latifolia L. Grown in a Stream Carrying Secondary Effluent. Ecological Engineering.* 33

SECRETARIA ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE SEMA DEPARTAMENTO DE RECURSOS HÍDRICOS DRH, Mapa do Rio Grande do Sul, Divisão Municipal e Bacias Hidrográficas. SEMA/DRH: Fevereiro de 2005.

SHORROCKS, V. M.; ALLOWAY, B. J. 1987. *Copper in Plant, Animal and Human Nutrition. Copper Development Assn., Potters Bar.*

SILVA, J.L.S.; BESSOUAT, C.; CAMPONOGARA, I.; FRANTZ, L. C.; GUIMARAENS, M.; GAMAZO, P.; FAILACHE, L.; FLORES, E. L. M.; FLORES, E. M. M.; DRESSLER, V. L. 2007. Caracterização de Áreas de Recarga e Descarga do SAG em Rivera – Livramento (R-L) e Quarai – Artigas (Q-A). Estudo da Vulnerabilidade na ÁREA de Influência da Quarai – Artigas. Aquífero Guarani – Avanços no Conhecimento para sua Gestão Sustentável. Fundo das Universidades. v. 1, p. 61 – 75.

SCHERER, C. M. S.; FACCINI, U. F.; LAVINA, E. L. (2000). Arcabouço Estratigráfico do Mesozóico da Bacia do Paraná no Rio Grande do Sul. *In: HOLZ, M. e De ROS L.F. (Ed). Geologia do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: CIGO – Centro de Investigação do Gondwana/ Universidade Federal do Rio Grande do Sul.*

SCHERER, C. M. S.; LAVINA, E. 1997. Aloformação Guará: uma nova unidade estratigráfica mesozóica na porção meridional da Bacia do Paraná. *In: Simpósio de Conoestratigrafia da Bacia do Paraná, 3., 1997, Barra do Garça, MT. Boletim de Resumos, pp. 36-37.*

SCHERER C. M. S. 1998. **Análise estratigráfica e litofaciológica da Formação Botucatu (Neocomiano) no Estado do Rio Grande do Sul.** 208 f. Tese (Doutorado), Instituto de Geociências, Programa de Pós Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.

SPOSITO, G. 2008. *The Chemistry of Soils.* Nova York, *Oxford University Press.* 329p.

U.S. EPA. 1994. *Guidance Manual for the Integrated Exposure Uptake Biokinetic Model for Lead in Children.* U.S. Environmental Protection Agency, EPA/540/R-93/081, PB93-963510.

VINOGRADOV, A. P. *The Geochemistry of Rare and Dispersed Chemical Elements in Soils. Consultants Bureau Inc.,* Nova York (1959).