

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

DIONATAN DANIEL GIUSTI

**USO DA TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X
POR ENERGIA DISPERSIVA NA INVESTIGAÇÃO DE CONCENTRAÇÕES DE
ELEMENTOS NO SOLO E SUAS RELAÇÕES EM LAVRAS DO SUL/RS.**

**Caçapava do Sul
2017**

DIONATAN DANIEL GIUSTI

**USO DA TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X
POR ENERGIA DISPERSIVA NA INVESTIGAÇÃO DE CONCENTRAÇÕES DE
ELEMENTOS NO SOLO E SUAS RELAÇÕES EM LAVRAS DO SUL/RS.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Bacharelado em Geologia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Geologia.

Orientador: Prof. Dra. Cristiane Herédia Gomes.

**Caçapava do Sul
2017**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

G538u Giusti, Dionatan Daniel

USO DA TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA NA INVESTIGAÇÃO DE CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS NO SOLO E SUAS RELAÇÕES EM LAVRAS DO SUL/RS. / Dionatan Daniel Giusti.

43 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Federal do Pampa, Geologia, 2017.

"Orientação: Cristiane Herédia Gomes".

1. Fluorescência de Raios-X. 2. Geoquímica. 3. Solos. 4. Geologia Médica.

I. Título.

DIONATAN DANIEL GIUSTI

**USO DA TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X
POR ENERGIA DISPERSIVA NA INVESTIGAÇÃO DE CONCENTRAÇÕES DE
ELEMENTOS NO SOLO E SUAS RELAÇÕES EM LAVRAS DO SUL/RS.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Curso de Bacharelado em Geologia da
Universidade Federal do Pampa, como
requisito parcial para obtenção do Título de
Bacharel em Geologia.

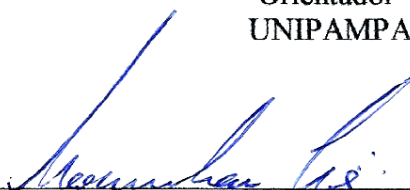
Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em 29 de junho de 2017.

Banca examinadora:



Prof. Dr. Cristiane Herédia Gomes

Orientador
UNIPAMPA



Prof. Dr. Maximilian Fries

UNIPAMPA



Prof. Dr. Pedro Daniel da Cunha Kemerich

UNIPAMPA

AGRADECIMENTO

A Deus pela dádiva da vida e todo cuidado, meu socorro bem presente em todos os momentos.

À minha mãe, mulher valorosa, pela força e coragem, que com muita luta me proporcionou esta graduação.

A esta universidade, a todos os professores, em especial à minha orientadora professora Cristiane Herédia Gomes, que com muito empenho e carisma me deu todo suporte necessário para realização deste trabalho e aos demais também por me possibilitarem o conhecimento, por tanto que se dedicaram a mim, não somente por terem me ensinado, mas por terem me feito aprender.

Aos amigos e colegas de curso, pela paciência e compreensão nesta etapa da vida.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente fizeram parte deste trabalho, minha gratidão.

“Somente o conhecimento garante sua liberdade.”

Autor Desconhecido.

RESUMO

A relação entre a geologia e a saúde é evidente, a geologia médica é um campo que abrange a relação entre fatores geológicos naturais e a saúde humana e animal, incluindo a compreensão da influência de fatores ambientais sobre a distribuição geográfica dos problemas de saúde. As rochas são as fontes da maioria dos elementos químicos encontrados na terra, entre eles os elementos metálicos, que estão distribuídos na maioria dos ambientes naturais e sua distribuição nos solos é generalizada. O conhecimento da composição química do solo oferecerá subsídios para a previsão de fitotoxicidade e da possível contaminação do lençol freático. As concentrações destes metais, nas quantidades certas, são essenciais para a manutenção da vida, em contrapartida, se presentes em quantidades baixas (deficiência) ou em altas quantidades (toxicidade), podem causar danos às plantas, animais e seres humanos. Este trabalho consiste em análise química de amostras de solos na cidade de Lavras do Sul/RS, onde há ocorrência de depósitos minerais, que até o ano de 1981 ocorriam atividades de mineração no município, onde o estéril e rejeitos eram depositados em locais impróprios, gerando passivos ambientais, contribuindo para alteração química do solo e conseqüentemente podendo afetar a saúde da população. Através do método de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (EDXRF), foram analisadas 20 amostras de solos em dois perfis circundantes ao município. Nessas é possível observar concentrações altas de Zn, Cu, Pb e Cd entre outros. Estes, possivelmente, associados às mineralizações e atividades antrópicas. A comparação dos dados entre os métodos de EDXRF e ICP-AES se mostrou eficaz. Contudo, o método de EDXRF foi eficiente na quantificação dos elementos, sendo sugerido sua utilização de forma semi-quantitativa.

Palavras-Chave: Geologia; Solo; Mineração; Geoquímica.

ABSTRACT

The relationship between geology and health is evident, medical geology is a field that encompasses the relationship between natural geological factors and human and animal health, including understanding the influence of environmental factors on the geographical distribution of health problems. Rocks are the source of most of the chemical elements found on land, including metallic elements, which are distributed in most natural environments and their distribution in soils is widespread. The knowledge of the chemical composition of the soil will provide subsidies for the prediction of phytotoxicity and possible contamination of the water table. Concentrations of these metals, in the right amounts, are essential for the maintenance of life. Otherwise, if present in low amounts (deficiency) or in high amounts (toxicity), they can cause damage to plants, animals and humans. This work consists of chemical analysis of soil samples in the city of Lavras do Sul, RS, where mineral deposits occur, which until the year 1981 occurred mining activities in the municipality. where the waste and wastes were deposited in inappropriate places, generating environmental liabilities, contributing to soil chemical alteration and consequently affecting the health of the population. Using X-Ray Fluorescence Spectroscopy (EDXRF) method, 20 soil samples were analyzed in two profiles surrounding the municipality. In these it is possible to observe concentrations high of Zn, Cu, Pb and Cd among others. These are possibly associated with mineralization and anthropogenic activities. Comparison of the data between the EDXRF and ICP-AES methods proved to be effective. However, the EDXRF method was efficient in the quantification of the elements, suggesting its use semi-quantitatively.

Keywords: Geology; Soil; Mining; Geochemistry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa de localização da área de estudo, perfis de amostragem em amarelo.	16
Figura 2 - Mapa Geológico da região de estudo.....	18
Figura 3 – Fotografia de afloramento tipo lajeado de granito da área de estudo.	19
Figura 4 - Granito com matriz feldspática moderadamente alterado.....	20
Figura 5 - Afloramento de conglomerado com clastos de rochas vulcânicas e sedimentares. 20	
Figura 6 - Fotografia do solo classificado como Neossolo Litólico em corte de estrada na área de estudo.....	21
Figura 7 - Fotografia do trado manual usado para coleta das amostras de solo.	23
Figura 8 - Fotografia do perfil de solo amostrado.	24
Figura 9 - Fotografia equipamento de EDXRF portátil S1 Turbo SD Bruker.	26
Figura 10 - Histograma de elementos maiores separados em topo e base distribuídos em ambos os perfis.	28
Figura 11 - Histograma elementos traço e ETRs de topo e base distribuídos em ambos os perfis.....	29
Figura 12 - Gráfico de linhas elementos x concentração de cada método em solos graníticos.	34
Figura 13 - Gráfico de linhas elementos x concentração de cada método em solos andesíticos.	34
Figura 14 - Diagrama de dispersão entre os métodos ICP-AES x EDXRF dados de solos graníticos.	35
Figura 15 - Diagrama de dispersão entre os métodos ICP-AES x EDXRF dados de solos andesíticos	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Localização das amostras.....	24
Tabela 2 - Dados obtidos através do método de EDXRF.	27
Tabela 3 - Correlação de Pearson para todos elementos do perfil 1.	31
Tabela 4 - Correlação de Pearson para todos elementos perfil 2.....	32
Tabela 5 - Comparação dos dados obtidos através de ICP-AES e EDXRF.....	33
Tabela 6 - Valores orientadores para solos.	36
Tabela 7 - Concentrações comparadas com valores orientadores CETESB para perfil 1.	37
Tabela 8 - Concentrações comparadas com valores orientadores CETESB para perfil 2.	38

LISTA DE ABREVIATURAS

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

E-W – Leste-Oeste

ETR – Elementos de Terras Raras

EDXRF – Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva

GPS – *Global Positioning System*

ICP-AES – Espectrômetro de Massa com fonte de Plasma Induzido

NW – Noroeste

SE – Sudeste

UTM – Universal Transversa de Mercator

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
1.1 Objetivos	14
1.2 Justificativa	14
1.3 Área de estudo.....	15
2. ASPECTOS GEOLÓGICOS	16
2.1 Regional.....	16
2.2 Local	18
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
3.1 Revisão bibliográfica.....	21
3.2 Campanha de campo para levantamentos de dados e amostragem de solos	23
3.3 Preparação das amostras.....	25
3.4 Análise química por Fluorescência de Raios-X;	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
4.1 Análise quantitativa de correlação dos elementos com a litologia da região	30
4.2 Método EDXRF e ICP-AES	33
4.3 Investigação de concentrações prejudiciais à saúde humana	36
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	38
REFERÊNCIAS.....	40

1. INTRODUÇÃO

A relação entre a saúde e o meio ambiente já é observada e estudada desde muito tempo atrás. Há 2400 anos Hipócrates e outros autores já correlacionavam os fatores ambientais com as doenças humanas, um dos registros antigos foi disponibilizado em 1275 por Marco Polo, um famoso embaixador e explorador, onde relatou em sua ida para China, que, em uma determinada região montanhosa do país, não se podiam utilizar cavalos europeus, somente os cavalos da região, pois evitavam comer uma planta que era venenosa. Hoje sabemos que a região descrita por Marco Polo possui elevados teores de selênio no solo, os quais são adsorvidos por algumas plantas e estas se tornam tóxicas, por isso os animais morriam após ingeri-las (CONY et. al. 2001).

Ao longo do século XX, geólogos e epidemiologistas dedicaram-se a estudos específicos e obtiveram maior compreensão das muitas maneiras em que o ambiente geoquímico da Terra pode afetar a saúde de seus habitantes (SELINUS, 2004). Desse modo, a relação entre a geologia e a saúde é evidente, tornando-se uma área específica, a geologia médica é um campo que abrange a relação entre fatores geológicos naturais e a saúde humana e animal, incluindo a compreensão da influência de fatores ambientais sobre a distribuição geográfica dos problemas de saúde. (DAVIES et. al., 2013).

As rochas são as fontes da maioria dos elementos químicos e metálicos encontrados no solo, muitos desses elementos, nas quantidades certas, são essenciais para a manutenção da vida, em contrapartida, se presentes em quantidades baixas (deficiência) ou em altas quantidades (toxicidade), podem causar danos às plantas, animais e seres humanos (CENTENO, 2016).

Os elementos metálicos estão distribuídos na maioria dos ambientes naturais e sua distribuição nos solos é generalizada. A maior ou menor disponibilidade desses elementos depende dos atributos físicos, químicos e mineralógicos do solo, contudo, quanto à origem, os metais ali presentes podem ter fontes litológicas e antropogênicas, ou seja, ter origem natural, que depende do material de origem dos solos e do grau de intemperismo, ou origem relacionada à atividade humana que levam a alterações nas concentrações dos mesmos, podendo comprometer a qualidade do ecossistema (IMPERATO et. al., 2003). Portanto, o conhecimento da composição química do solo oferece subsídios para a previsão de fitotoxicidade e da possível contaminação do lençol freático, uma vez que, se essa capacidade for ultrapassada, o metal ficará potencialmente disponível para ser lixiviado (BOSCOV, 1999). Dessa maneira, as concentrações destes metais, que possuem efeito cumulativo nos

organismos podem ser superiores às permitidas (BRASIL, 2009). Segundo Lake (1987) os efeitos diretos são causados pela ingestão de vegetais contaminados, uma vez que estes são absorvidos. Já o efeito indireto se dá através da ingestão de animais previamente contaminados ou de subprodutos preparados com os vegetais provenientes deste solo.

Levando em consideração todos os fatores mencionados, este trabalho consiste em análise geoquímica de amostras de solos na cidade de Lavras do Sul/RS, onde há ocorrência de depósitos minerais, entre estes, produtos de hidrotermalismo, constituídos por veios de quartzo auríferos com algum sulfeto de Fe, Cu e/ou Pb, encaixados em rochas graníticas e andesíticas (PESTANA; FORMOSO, 2003). As atividades mineiras no município datam do final do século XIX, onde até o ano de 1981, o estéril e os rejeitos eram depositados em locais impróprios, e a recuperação do ouro era feita por amalgamação com mercúrio, gerando muitos passivos ambientais. Desta forma, contribuindo para alteração química do solo e, conseqüentemente, podendo afetar a saúde da população.

O método analítico utilizado nas análises de amostras de solo foi a Espectrometria de Fluorescência de Raios-X portátil (EDXRF). O método utiliza sinais de raios-X para excitar uma amostra desconhecida, fazendo com que os elementos individuais presentes na amostra emitam seus raios-X característicos (fluorescentes), com isso, determinando qualitativamente a composição química da amostra.

1.1 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é analisar a composição geoquímica do solo em termos de metais e não metais de dois perfis em Lavras do Sul/RS.

Para tanto, sendo os objetivos específicos:

- Determinar as características geoquímicas de amostras de solo com relação aos metais e não metais;
- Correlacionar os resultados com o parâmetro para solos segundo os valores orientadores da CETESB (2016);
- Correlacionar os resultados com as análises realizadas por Espectrômetro de massa da literatura para avaliar o grau de confiabilidade do método utilizado neste estudo;

1.2 Justificativa

Embora possam estar em áreas distintas, sendo a geologia é comumente focada no

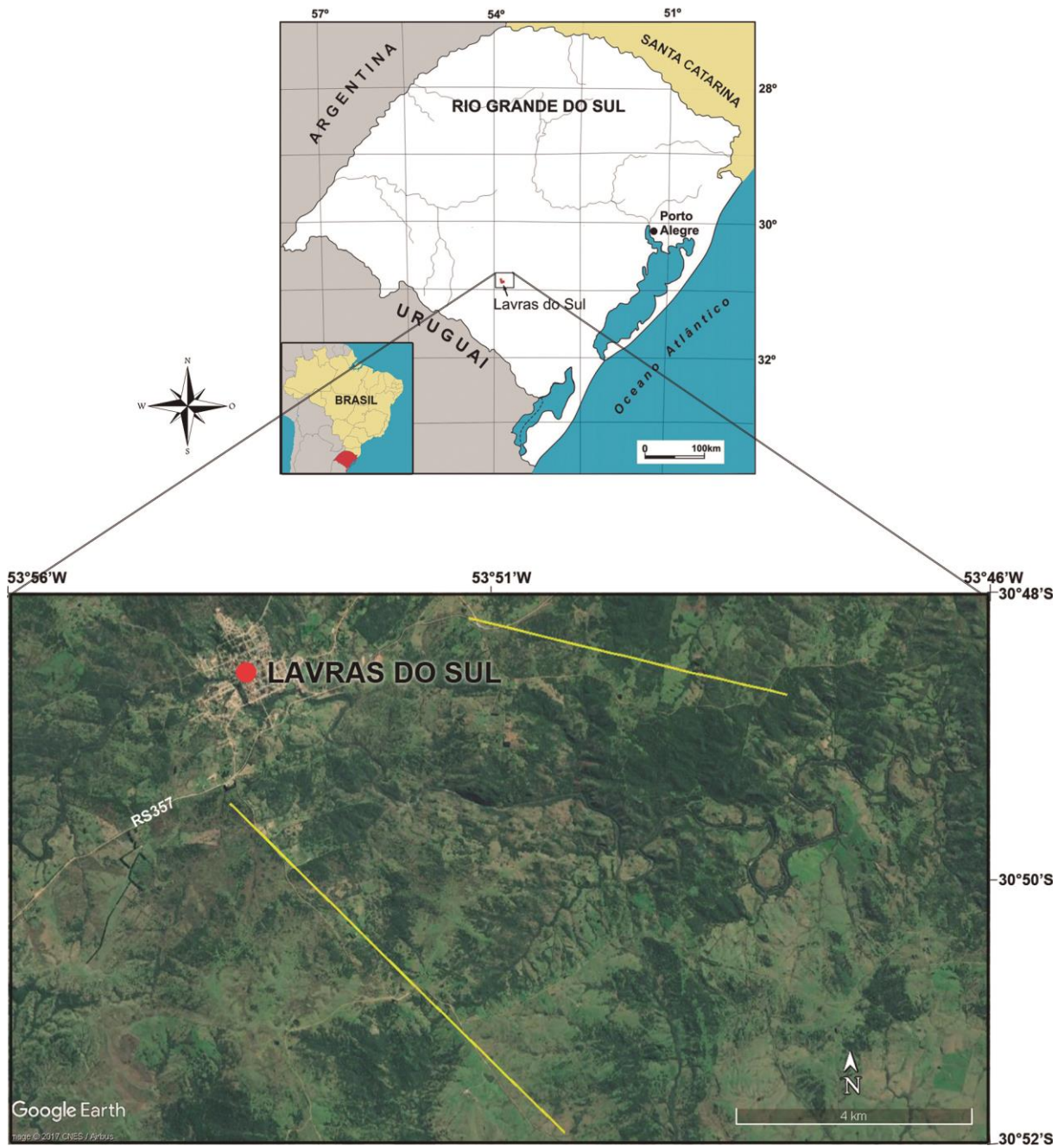
inanimado e no passado distante e a saúde geralmente referida a seres humanos e outros organismos vivos. As relações diretas entre estas duas áreas devem ser estudadas e aprofundadas. Uma vez que, a combinação dos conhecimentos de geologia e de medicina pode ajudar a compreender o complexo relacionamento do ambiente natural com a saúde.

A Geologia Médica é uma área inovadora e ainda pouco difundida no Brasil, portanto, existe uma escassez de estudos abordando esse tema. Diante disso, este trabalho de pesquisa busca contribuir para a integração de conhecimento nessa área, que pode futuramente auxiliar nas estratégias de abordagem e de questões concernentes à saúde pública.

1.3 Área de estudo

A área do presente estudo situa-se no município de Lavras do Sul no estado do Rio Grande do Sul. A cidade possui 7.679 habitantes, distribuídos em uma área de 2.600 km² (IBGE, 2010). Está localizada a 324 km a sudoeste de Porto Alegre, entre Caçapava do Sul e Bagé, através do acesso pelas rodovias BR-290, BR-392 e RS-357. O acesso, a partir de Porto Alegre, é feito pela BR-290, que se estende na direção E-W no Estado do Rio Grande do Sul, percorrendo-se cerca de 250 km até o entroncamento desta com a BR-392, seguindo-se nesta última por 31 km até Caçapava do Sul. Dessa cidade percorre-se, pela RS 357, no sentido sudoeste, mais 50 km até Lavras do Sul (Figura 1).

Figura 1 - Mapa de localização da área de estudo, perfis de amostragem em amarelo.



Fonte: Extraído e modificado de GRAZIA et. al. 2008 e Google Earth 2017.

2. ASPECTOS GEOLÓGICOS

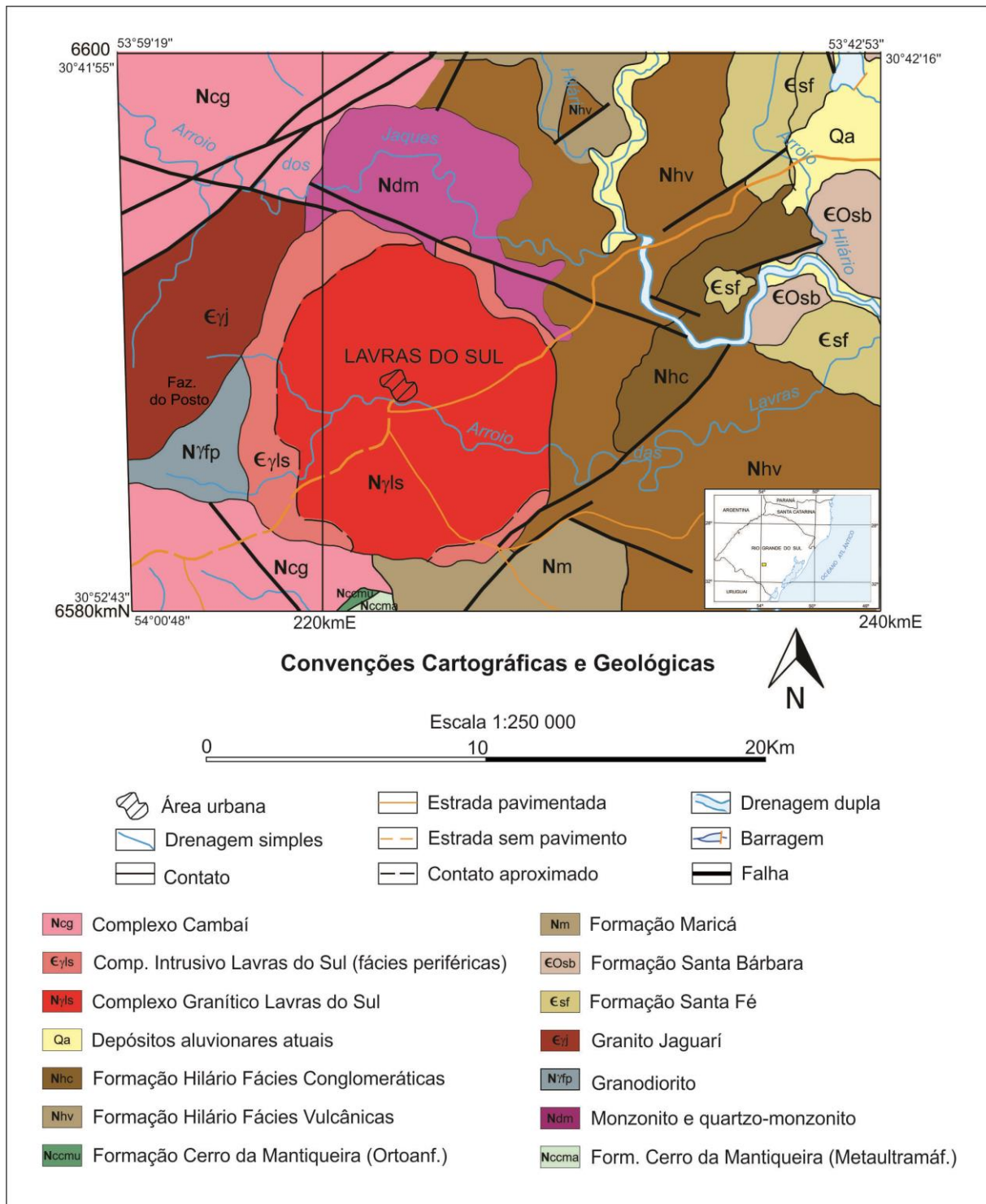
2.1 Regional

Lavras do Sul está situada no oeste do Escudo Sul-rio-grandense apresentando associações de rochas pertencentes ao Domínio Ocidental do Escudo, formado por rochas ígneas, metamórficas e sedimentares de idades que vão desde o Arqueano (2,2 Ga.) ao Cambriano

(500 Ma.) (Figura 2). A área de estudo encontra-se inserida no Complexo Intrusivo Lavras do Sul, o qual, inclui o Monzonito Tapera no Norte, que consiste em diorito e monzodiorito com foliação magmática subvertical na borda externa, e monzonito pouco foliado no centro, e o Complexo Granítico Lavras do Sul. Este sendo uma intrusão centrada com zonalidade reversa de granitos não-foliados, que incluem: biotita granodiorito e anfibólio-biotita, monzogranito híbrido no núcleo, e granitos alcalinos (biotita-anfibólio sienogranito e pertita granito) em corpos semicirculares periféricos. Grosseiramente circular em planta é intrusivo em ortognaisses e granitoides pré e sin-tectônicos a oeste-sudoeste e norte-noroeste e nas Formações Hilário (leste) e Maricá (sul-sudeste), sendo seccionado no Oeste pelo granito Jaguari (GASTAL et. al., 2006).

As Formações Maricá e Hilário representam às unidades basais da Bacia do Camaquã. A primeira inclui arenitos arcoseanos a subarcoseanos, intercalados a arenitos conglomeráticos, que estão sobrepostos em discordância angular pela Formação Hilário. A Formação Hilário é composta por rochas efusivas, vulcanoclásticas representadas por ortoconglomerados, paraconglomerados e arcóseos, e subvulcânicas subordinadas, de composição intermediária e afinidade shoshonítica (PORCHER; LOPES, 2000).

Figura 2 - Mapa Geológico da região de estudo.



Fonte: CPRM, (2010).

2.2 Local

Ao longo dos perfis de amostragem de solo, são encontrados granitos alcalinos pertencentes ao Complexo Granítico Lavras do Sul, andesitos e conglomerados da Formação

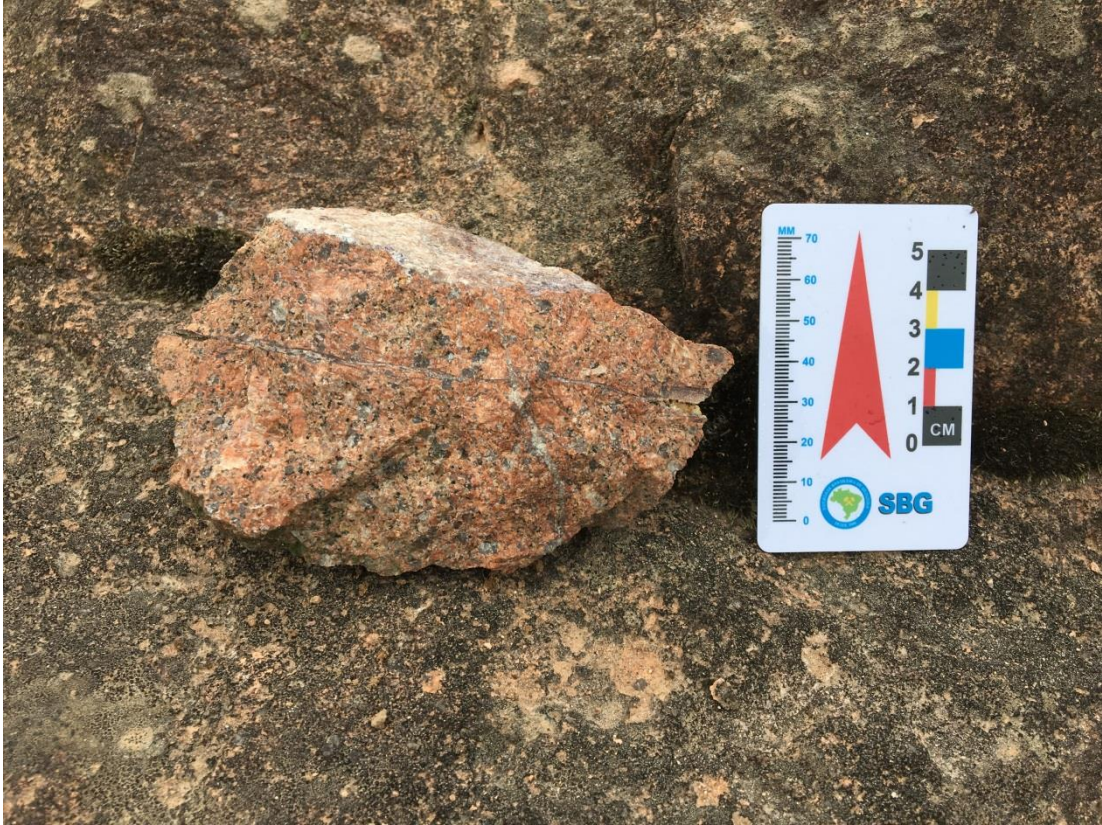
Hilário. Os granitos, em geral, aparecem em afloramentos tipo lajeado (Figura 3), leucocráticos, textura fanerítica média, arranjo equigranular, moderadamente alterados, alguns com matriz feldspática (Figura 4) e plagioclásios bem desenvolvidos. Os andesitos ocorrem localmente próximos aos conglomerados, equigranulares e grau de alteração baixa. Os conglomerados afloram também tipo lajeado (Figura 5), os clastos observados são de rochas vulcânicas e sedimentares subordinadas.

Figura 3 – Fotografia de afloramento tipo lajeado de granito da área de estudo.



Fonte: Autor.

Figura 4 - Granito com matriz feldspática moderadamente alterado.



Fonte: Autor.

Figura 5 - Afloramento de conglomerado com clastos de rochas vulcânicas e sedimentares.



Fonte: Autor.

Os solos da área de estudo são rasos (Figura 6), com horizonte A assentado sobre rocha parcialmente alterada ou inalterada e são classificados como Neossolos Litólicos Distróficos sobre os granitóides e Neossolos Litólicos Eutróficos sobre as rochas vulcânicas andesíticas (STRECK et. al., 2002). Assim, observam-se solos recentes, pouco evoluídos, apresentando porções de alta (eutróficos) e baixa (distróficos) saturação por bases, acidez e altos teores de alumínio e de sódio (EMBRAPA, 1999).

Figura 6 - Fotografia do solo classificado como Neossolo Litólico em corte de estrada na área de estudo.



Fonte: Autor.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho foram realizadas etapas distintas que envolveram a pesquisa e obtenção de informações sobre a área de estudo, desenvolvimento do trabalho em campo, e processamento e discussão dos resultados obtidos em laboratório segundo as análises realizadas com o suporte fornecido pela revisão da bibliografia.

3.1 Revisão bibliográfica

O suporte inicial fornecido pela revisão bibliográfica teve como objetivo disponibilizar informações para a compreensão e posterior interpretação dos resultados obtidos. Esta revisão buscou retratar informações importantes com respeito à área de estudo. A cidade é ímpar com

respeito à atividade mineradora devido as suas mineralizações sulfetadas, acarretando na mudança química dos solos.

O município de Lavras do Sul é bastante conhecido por sua atividade mineira, onde há ocorrência de depósitos minerais oriundos de formações vulcânicas e sedimentares. Os jazimentos do município são constituídos por mineralizações auríferas e aurocupríferas primárias, relacionadas ao Complexo Granítico Lavras do Sul e às rochas vulcânicas da Formação Hilário, respectivamente (KAUL, 1975; PORCHER; LOPES, 2000). O cobre é encontrado nos minerais calcopirita (CuFeS_2), azurita ($\text{Cu}_3(\text{OH})\text{CO}_3$) e calcosina (Cu_2S). As mineralizações encaixadas nas rochas graníticas têm mineralogia predominante à base de pirita (FeS_2) aurífera e as encaixadas em rochas andesíticas e sedimentares da Formação Hilário apresentam mineralogia cuprífera dominante (HORBACH et al., 1986). Ocorrem, também, mineralizações secundárias em coluviões, bem como em aluviões dos cursos d'água que percorrem as regiões portadoras das mineralizações primárias (KAUL, 1975).

O conhecimento oficial da existência de ouro em Lavras do Sul data oficialmente do final do século XVIII (GRAZIA; PESTANA, 2005). A princípio, o ouro era explorado nos aluviões, no arroio Camaquã das Lavras e seus afluentes, e só em 1845 a empresa The Rio Grande do Sul Gold Mining Company começou as explorações nos filões auríferos (FRIZZO, 2002), outras empresas atuaram nesse período, como a Companhia Lape, Tahourne Companhia Belga e Gold Field Mining Company. Devido às quedas de teores e precariedade tecnológica das explorações, as atividades não prosperaram por muito tempo. Nos anos 70, com técnicas mais avançadas, a Companhia Riograndense de Mineração (CRM) reiniciou os trabalhos em Lavras do Sul, essa iniciativa e a revalorização do ouro no mercado internacional na década de 80 fizeram com que novamente houvesse interesse de exploração desse minério na região (PORCHER; LOPES, 2000). Até o ano de 1981, o estéril e os rejeitos eram depositados em locais impróprios, e a recuperação do ouro era feita por amalgamação com mercúrio, gerando muitos passivos ambientais.

O aumento do preço e demanda de alguns minérios na última década reacendeu o interesse pelas reservas minerais do Rio Grande do Sul. Garimpos conhecidos e novas áreas com potencial no Escudo Sul-Rio-Grandense voltaram a ser alvo de trabalhos de pesquisa para detectar pontos propícios, ampliar reservas conhecidas e tornar rentável a exploração dos minérios que repousam no estado. Devido a possível perspectiva de implantação de novos empreendimentos mineiros na região, outros impactos ambientais poderão ser susceptíveis.

A disponibilidade dos metais no solo é determinada por seus atributos físicos, químicos e mineralógicos, estes influenciam nas reações de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução,

complexação e oxirredução que, em conjunto, determinam as formas de ocorrência dos elementos no solo (ABREU, 2002). O conhecimento da composição química destes oferece subsídios para a previsão de fitotoxicidade e da possível contaminação do lençol freático, podendo ser um agravante para futuros problemas de saúde (CASSARET; DOULL'S 1986).

Dentre os trabalhos realizados no município, o trabalho que mais abrange o assunto em questão foi o estudo realizado pela CPRM Serviço Geológico do Brasil por (GRAZIA; PESTANA, 2008) que buscou averiguar dentre outras a concentração de mercúrio nos solos, sedimentos de corrente e águas superficiais através de análises realizadas em Espectrômetro de Massa com fonte de Plasma Induzido (ICP-AES).

3.2 Campanha de campo para levantamentos de dados e amostragem de solos

O trabalho de campo foi realizado com a finalidade de aquisição de dados e amostragem de solos. As amostragens de solo foram coletadas de forma sistemática, com amostragem em dois perfis circundantes à cidade de Lavras do Sul NW e SE, respectivamente, denominados neste trabalho como “Perfil 1” e “Perfil 2”. O sistema de coleta foi realizado através do auxílio de um trado manual (Figura 7).

Figura 7 - Fotografia do trado manual usado para coleta das amostras de solo.



Fonte: Autor.

Em cada perfil foram coletadas 10 amostras, totalizando 20 amostras de solos em perfis de 30 cm de profundidade (separadas em topo e base de cada) (Figura 8), com coletas de 500 em 500 metros, perfazendo um trajeto de 13,4 km ao total, devidamente acondicionadas em sacos plásticos e identificadas para serem transportadas ao laboratório. Cada ponto amostrado e descrito foi georeferenciado com GPS portátil da universidade. Usou-se o sistema de coordenadas UTM, na zona 22 sul e datum WGS84, (Tabela1).

Figura 8 - Fotografia do perfil de solo amostrado.



Fonte: Autor.

Tabela 1 - Localização das amostras.

Perfil	Amostras	UTM X (m)	UTM Y (m)	Litologia
1	1	222742	6585183	Granito
	2	223315	6584318	Granito
	3	223816	6583753	Granito
	4	224356	6583067	Granito
	5	225204	6582281	Granito
	6	225782	6582369	Granito
	7	226275	6581892	Granito
	8	226733	6581257	Andesito
	9	227191	6580591	Andesito
	10	227742	6580048	Andesito
2	11	226538	6588520	Granito
	12	227016	6587703	Granito
	13	227573	6587737	Granito
	14	228195	6587781	Granito
	15	228750	6587653	Granito
	16	229300	6587239	Andesito
	17	229779	6587132	Andesito
	18	230246	6587260	Andesito
	19	230786	6587296	Conglomerado
	20	231467	6587515	Conglomerado

Fonte: Autor.

3.3 Preparação das amostras

Após a coleta, as amostras foram dispostas em fôrmas de polipropileno e deixadas para secar em temperatura ambiente por três dias. Após, foram quarteados 50g de cada amostra, e acondicionadas em sacos plásticos especiais para fim de análises químicas e fechadas cuidadosamente para a retirada do ar.

3.4 Análise química por Fluorescência de Raios-X;

A fluorescência de Raios-X é uma técnica rápida, não destrutiva e de adequação portátil, o que permite seu baixo custo operacional em termos de análises comparado as análises por ICP-AES. O emprego da EDXRF pode ser estendido a qualquer tipo de material e dimensão, permitindo a análise de vários elementos simultaneamente. Dentre as vantagens da EDXRF, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos, a possibilidade de análises simultâneas de óxidos e elementos presentes nas amostras. Além destas, apresenta-se como uma técnica viável para avaliação das modificações existentes nos teores de elementos químicos presentes no solo (WASTOWSKI et. al., 2010). O EDXRF portátil é um aparelho que permite sua utilização *in situ*, tendo um elevado potencial de aplicação em áreas onde existe necessidade de correlação entre metais e não metais, tóxicos ou não.

Segundo Jenkins et. al. (1981) um átomo e a sua abundância pode ser identificado e mensurado através de emissão de radiações X. Neste sentido, a radiação de fluorescência identifica o elemento, e sua intensidade é perceptível na medida de sua concentração na amostra analisada. Contudo, estudos de raios-X datam do início do século XX, quando Barckla apresentou suas descobertas sobre polarização parcial de raios-X e sugerindo, assim, a radiação eletromagnética transversa (CBPF, 2013; RIBEIRO, 2008).

A técnica de EDXRF utiliza sinais de raios-X para excitar uma amostra desconhecida, fazendo com que os elementos individuais presentes na amostra emitam seus raios-X característicos (fluorescentes), com isso, determinando quantitativamente e qualitativamente a composição química da amostra através de um detector apropriado. O equipamento é dotado de um sistema de analisador com cristais monocromadores, cujo princípio de funcionamento é a difração de raios-X e a aquisição de dados e o processamento, através do uso de uma biblioteca interna, permite obter resultados em tempo real (BRUKER, 2008).

As análises químicas foram realizadas em equipamento de Espectrometria de Fluorescência de Raios X, marca Bruker, modelo S1 Turbo SD (Figura 9), no LATRAM - Laboratório de Lavra e Tratamento de Minérios da Universidade Federal do Pampa, campus Caçapava do Sul. Cada amostra foi adicionada ao amostrador do equipamento, que permite manter uma velocidade de 100.000 contagens por segundo. O tempo de exposição de cada amostra foi de 120 segundos. Com isso se obteve uma tabela com os valores de 28 elementos (Tabela 2): sílica, titânio, alumínio, ferro, manganês, magnésio, cálcio, potássio, fósforo, cloro, cobre, níquel, zinco, cromo, chumbo, vanádio, enxofre, zircônio, nióbio, molibdênio, rubídio, estrôncio, cádmio, ródio, paládio, ítrio, cério e arsênio.

Figura 9 - Fotografia equipamento de EDXRF portátil S1 Turbo SD Bruker.



Fonte: Autor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características geoquímicas dos solos são um reflexo dos meios que os percolam e dos aspectos litológicos, a variação do comportamento geoquímico como um todo. Assim, é de se esperar que exista uma relação estreita entre a composição do solo e das rochas no entorno da área investigada. Os resultados ilustrados na Tabela 2 e Figuras 10 e 11 correspondem às análises realizadas com o EDXRF. Todas as concentrações obtidas encontram-se abaixo dos

Tabela 2 - Dados obtidos através do método de EDXRF.

Perfil	Amostra	ID	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	K	P	Cl	Cu	Ni	Zn	Cr	Pb	V	S	Zr	Nb	Mo	Rb	Sr	Cd	Rh	Pd	Y	Ce	As	
			(% base seca)								(ppm) base seca																				
1	1	TOPO	42.20	0.45	8.19	1.38	0.03	3.06	0.66	3.55	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	100	130	nd	nd	50	120	1.60	0.5	nd	nd	11	nd	
	1	BASE	44.50	0.29	8.94	1.35	0.03	2.93	0.70	3.56	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	160	nd	nd	50	120	1.50	0.3	0.6	nd	nd	nd	
	2	TOPO	42.50	0.63	10.70	2.14	0.04	0.77	0.61	3.29	nd	nd	nd	nd	500	nd	nd	nd	100	180	nd	nd	60	120	1.50	0.5	nd	nd	nd	nd	
	2	BASE	43.00	0.60	10.50	2.14	0.04	0.75	0.50	2.50	nd	nd	nd	nd	500	nd	nd	nd	100	180	nd	nd	60	120	1.50	0.5	nd	nd	nd	nd	
	3	TOPO	31.10	0.72	11.00	4.67	0.07	4.05	0.71	2.83	nd	nd	nd	nd	100	nd	nd	nd	nd	110	20	nd	60	130	1.50	0.5	nd	10	23	nd	
	3	BASE	31.10	0.72	9.99	4.14	0.06	5.24	0.64	2.73	nd	nd	nd	nd	100	nd	100	100	nd	100	20	nd	60	120	1.70	nd	nd	nd	nd	nd	
	4	TOPO	38.90	0.98	11.80	4.81	0.06	3.55	0.19	2.59	nd	nd	nd	nd	100	nd	nd	nd	nd	400	20	20	50	40	1.80	0.5	nd	10	nd	nd	
	4	BASE	37.90	1.07	12.00	4.45	0.06	2.06	0.15	2.66	nd	nd	nd	nd	100	nd	nd	100	nd	430	20	nd	50	50	1.80	0.4	nd	10	nd	nd	
	5	TOPO	39.60	0.77	15.10	5.05	0.03	2.96	0.19	4.57	nd	nd	nd	nd	100	nd	nd	nd	200	320	20	10	30	10	1.10	0.4	nd	10	10	nd	
	5	BASE	36.40	0.73	14.80	5.54	0.03	1.52	0.18	4.43	nd	nd	nd	nd	300	nd	nd	nd	nd	400	30	nd	30	30	1.20	nd	0.6	20	10	nd	
	6	TOPO	43.20	0.95	11.50	5.42	0.07	4.53	0.41	4.10	nd	nd	nd	nd	200	nd	nd	nd	100	430	30	20	30	20	1.10	0.2	nd	10	12	nd	
	6	BASE	42.30	1.25	11.20	5.34	0.08	3.16	0.36	3.75	nd	nd	nd	nd	200	nd	100	nd	nd	400	40	nd	30	20	1.40	0.0	0.5	20	12	nd	
	7	TOPO	38.70	0.83	7.12	5.29	0.13	3.68	1.90	1.43	nd	nd	nd	nd	100	nd	nd	100	300	130	10	nd	20	80	1.60	0.5	nd	nd	nd	nd	
	7	BASE	38.10	0.83	6.63	4.44	0.14	1.89	1.54	1.27	nd	nd	nd	nd	100	nd	nd	nd	100	140	nd	nd	20	90	1.70	0.4	nd	10	12	nd	
	8	TOPO	25.50	0.76	12.90	9.64	0.05	0.00	0.29	1.22	nd	nd	nd	nd	100	nd	nd	nd	200	800	nd	nd	30	20	2.10	0.4	nd	10	19	nd	
	8	BASE	26.40	0.45	11.90	9.40	0.05	0.00	0.29	1.22	nd	nd	nd	nd	100	nd	nd	nd	100	400	nd	nd	30	20	1.90	0.4	nd	10	17	nd	
	9	TOPO	29.40	0.80	8.25	5.88	0.10	3.79	1.02	1.63	nd	nd	nd	nd	200	nd	nd	nd	nd	100	nd	nd	30	90	2.10	0.5	nd	10	17	nd	
	9	BASE	35.00	0.73	9.83	5.75	0.12	3.94	0.45	1.91	nd	nd	nd	nd	100	nd	nd	100	nd	70	nd	nd	20	40	1.50	nd	nd	nd	nd	nd	
	9	TOPO	39.00	0.80	8.06	4.21	0.07	3.82	0.61	2.15	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	150	nd	nd	20	80	1.50	0.5	nd	nd	11	nd	
	9	BASE	43.30	0.76	7.81	4.14	0.07	1.93	0.44	2.06	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	200	nd	200	nd	nd	20	80	1.50	nd	0.6	nd	nd	nd	
2	11	TOPO	43.00	1.00	9.67	2.96	0.03	3.63	0.17	3.15	nd	300	nd	nd	100	nd	nd	nd	300	340	20	nd	50	30	1.50	0.4	nd	10	nd	nd	
	11	BASE	36.70	0.94	9.65	3.38	0.02	3.81	0.11	3.16	nd	100	nd	nd	100	nd	nd	nd	100	340	20	nd	50	40	1.50	0.4	nd	10	11	nd	
	12	TOPO	47.10	1.08	9.58	3.25	0.06	3.19	0.39	3.62	nd	nd	nd	nd	100	nd	nd	nd	200	300	20	10	20	50	1.30	0.3	nd	10	nd	nd	
	12	BASE	49.40	1.18	9.75	3.19	0.05	4.77	0.29	3.83	nd	100	nd	nd	100	nd	nd	nd	100	250	20	nd	20	20	1.10	nd	nd	10	6	nd	
	13	TOPO	44.20	0.94	11.10	3.19	0.08	2.01	0.24	3.84	nd	300	nd	nd	100	nd	nd	nd	200	260	30	10	60	40	1.40	0.3	nd	10	nd	nd	
	13	BASE	46.60	1.00	11.90	3.63	0.05	2.55	0.25	3.84	nd	100	nd	nd	100	nd	nd	nd	200	280	nd	nd	30	20	1.30	nd	0.5	10	nd	10	
	14	TOPO	41.80	1.39	7.44	4.77	0.16	5.54	0.73	2.59	nd	100	nd	nd	100	nd	nd	300	200	160	10	nd	30	70	1.40	0.3	nd	nd	nd	nd	
	14	BASE	44.60	1.50	8.36	5.61	0.17	3.63	0.47	2.63	nd	100	nd	nd	100	nd	10	300	200	150	10	nd	10	60	1.20	nd	nd	10	nd	nd	
	15	TOPO	43.10	1.71	9.67	8.74	0.16	4.97	0.56	1.74	nd	100	nd	nd	100	nd	nd	100	300	400	10	nd	10	20	1.30	0.3	nd	nd	9	10	
	15	BASE	43.60	1.86	11.40	7.14	0.13	2.94	0.58	1.86	nd	200	nd	nd	100	nd	nd	nd	300	120	10	nd	10	20	1.40	0.3	nd	nd	11	10	
	16	TOPO	37.70	1.38	9.98	6.41	0.11	4.03	1.90	2.03	nd	200	nd	nd	100	nd	nd	nd	300	400	800	nd	nd	10	130	1.20	0.3	nd	nd	nd	10
	16	BASE	40.10	1.52	11.30	8.29	0.15	3.12	1.89	2.20	nd	nd	nd	nd	100	nd	nd	100	200	90	10	nd	10	60	1.40	nd	nd	nd	11	10	
	17	TOPO	37.60	1.29	7.85	5.87	0.17	2.92	1.68	1.73	nd	200	nd	nd	100	nd	nd	200	400	90	nd	nd	30	140	1.60	0.5	nd	nd	nd	10	
	17	BASE	40.20	1.47	9.46	6.40	0.17	4.07	1.88	2.15	nd	100	nd	nd	100	nd	nd	nd	100	90	nd	nd	10	60	1.10	0.2	nd	10	8	10	
	18	TOPO	30.20	1.25	8.28	10.40	0.23	5.48	1.34	2.19	nd	400	200	nd	100	nd	nd	400	nd	110	10	nd	10	140	1.20	nd	nd	10	nd	10	
	18	BASE	34.50	1.27	11.60	10.80	0.23	7.35	1.02	2.26	14	200	100	nd	100	nd	nd	200	200	20	nd	nd	10	50	1.00	nd	nd	nd	8	10	
	19	TOPO	45.80	1.58	8.40	7.74	0.14	3.23	0.54	2.90	nd	100	100	nd	200	nd	200	nd	200	40	10	nd	20	20	1.00	nd	nd	nd	10	nd	10
	19	BASE	44.60	1.59	9.09	8.41	0.15	2.29	0.48	2.90	nd	300	nd	100	200	nd	100	nd	300	40	10	nd	20	20	1.10	nd	nd	nd	10	10	
	20	TOPO	44.40	1.36	8.98	8.87	0.21	4.99	0.73	2.90	nd	nd	100	100	100	100	200	nd	400	30	nd	nd	20	30	1.10	0.2	nd	nd	9	10	
	20	BASE	45.40	1.52	8.69	8.58	0.17	4.40	0.58	3.20	nd	100	100	100	100	300	100	100	200	40	nd	nd	20	30	1.20	nd	nd	nd	10	10	

nd = valor não detectado ou inferior ao limite de detecção.

Fonte: Autor.

valores máximos permissíveis de metais nos solos, incluindo o Fe ($< 3000 \text{ mg.kg}^{-1}$).

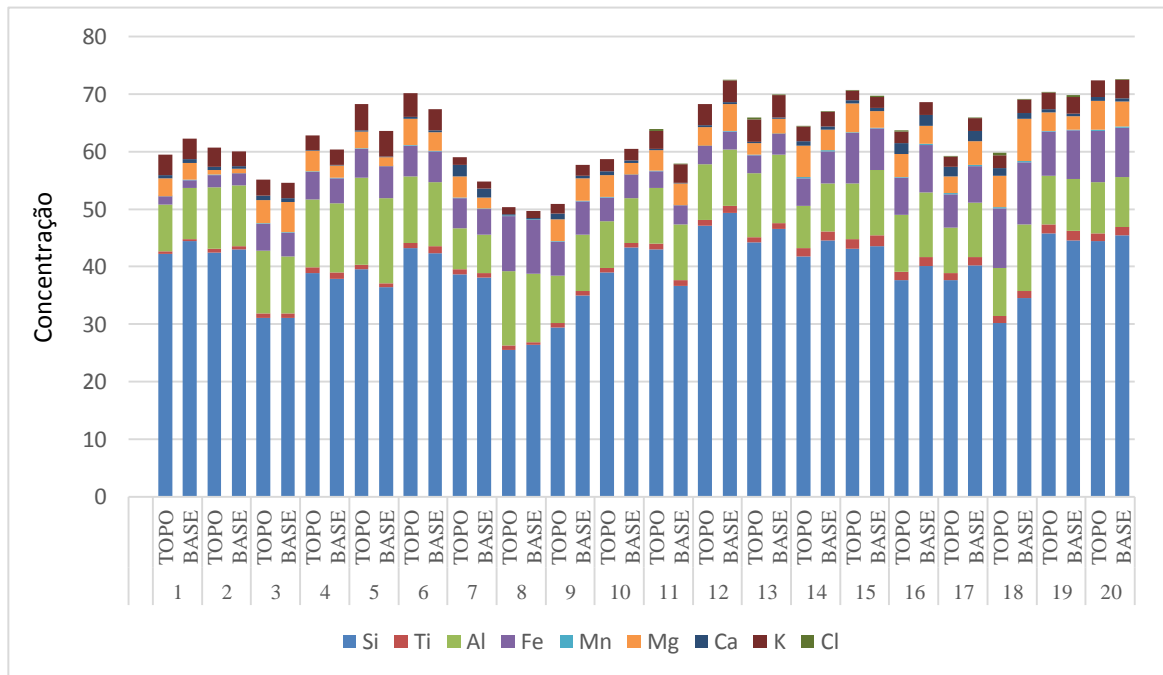
Quando os resultados da Tabela 1 são comparados entre si pode-se notar que os valores de silício são maiores no perfil 2 do que no perfil 1. E, em geral, para ambos os perfis as amostras de solo do topo apresentam quantidade de silício menores do que as amostras de solo da base (Figura 10). O titânio varia de forma semelhante ao silício, com exceção para as amostras 1, 2, 5, 8, 9, 10 e 11 (Figura 10). Nessas a quantidade de titânio é superior no topo. Os valores de alumínio, no perfil 2, sofrem queda em profundidade, sendo a amostra 20 uma exceção. Nesta o comportamento do alumínio é inverso (Figura 10). Já no perfil 1, os valores de alumínio não apresentam o mesmo comportamento homogêneo. Enquanto que nas amostras 2, 3, 5, 6, 7, 8 e 10 os valores mais elevados foram detectados na base, nas amostras 1, 4 e 9 foram detectados no topo (Figura 10). O ferro no perfil 1 apresenta valores mais elevados no topo, com exceção da amostra 5. Já no perfil 2, o ferro é detectado com valores mais elevados na base, com exceção para as amostras 12, 15 e 20 (Figura 10).

A concentração de Mn, Mg, Ca e K variam em proporção ora com valores maiores na superfície ora em subsuperfície, independentemente do perfil. Desta forma, não sendo possível uma correlação de mobilidade e constituição do material analisado (Figura 10). No perfil 1 não foi detectado concentrações de Cl. Isto significa que os valores de Cl ficaram abaixo da concentração analisada pelo equipamento. No perfil 2 a quantidade de Cl varia em proporção ora com valores mais elevados na superfície ora em subsuperfície.

O Cu foi detectado somente no perfil 2, especificamente nas amostras 18, 19 e 20 (Figura 11). O Pb foi detectado em profundidade nas amostras 3, 6 e 14. Nas amostras 19 e 20 foi detectado tanto no topo quanto na base, contudo em concentrações maiores no topo (Figura 11). O comportamento do Mo é semelhante ao do Pb, sendo detectado no topo das amostras 4, 5, 6, 12 e 13. O Zn foi detectado em quase todas as amostras com valores aproximados para topo e base, somente as amostras 1 e 10 não apresentam zinco (Figura 11).

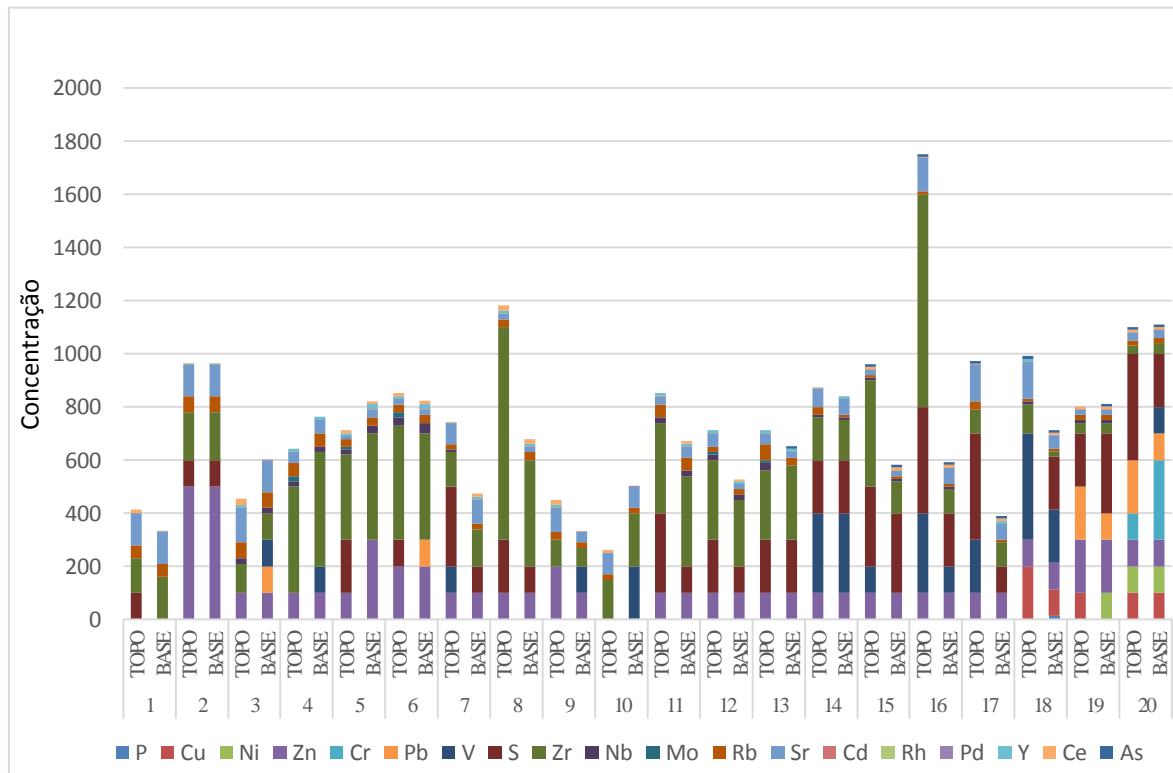
O Cd foi detectado em todas as amostras de solo analisadas, variando em proporção ora com valores mais elevados na superfície ora em subsuperfície (Figura 11). O Cd pode estar associado a fertilizantes fosfatados ($1-170 \text{ mg.kg}^{-1}$) (GUILHERME et al., 2005), sendo lixiviado pela água e depositado nos sedimentos (BELLUTA et al., 2008). Fonte antrópica que deposita inadequadamente equipamentos como pilhas e baterias também podem ser consideradas responsáveis por este contaminante (MARTIN, 2009).

Figura 10 - Histograma de elementos maiores separados em topo e base distribuídos em ambos os perfis.



Fonte: Autor

Figura 11 - Histograma elementos traço e ETRs de topo e base distribuídos em ambos os perfis.



Fonte: Autor

O Ce acompanha o Fe e o Al, tendo uma tendência negativa com o Pd. O Ce é um Elemento Terra Rara (ETR) e apresenta capacidade de substituir o Ca, devido à similaridade

de raio iônico, na estrutura cristalina de minerais. Constatou-se que o conteúdo de Ce possa estar relacionado ao aporte de ETR no solo e, conseqüentemente, estar sendo acumulado ao longo dos anos.

O Pd junto com o Rh são elementos do grupo da platina, sendo resistentes ao intemperismo. Assim, concentram-se no solo devido à lixiviação de componentes solúveis ou por agregação de minerais secundários.

4.1 Análise quantitativa de correlação dos elementos com a litologia da região

Sillanpää (1972) e Alloway (1990) sugerem que o conteúdo total e suas correlações, de qualquer elemento no material de origem refletem seu conteúdo no solo. Assim, buscou-se através do coeficiente de correlação de Pearson, relacionar os elementos com a litologia da área de estudo, possibilitando conhecer quais elementos são de fato do material de origem, e quais elementos estão presentes por intervenção antrópica.

Foram geradas tabelas de correlação para o perfil 1 (Tabela 3) e para o perfil 2 (Tabela 4). Para uma melhor análise das correlações, foram refinados e interpretados somente valores com coeficiente de correlação positiva forte e muito forte $>0,7$, evidenciados nas tabelas, (MUKAKA, 2012).

Na Tabela 3 é possível observar correlação positiva entre os elementos sílica e paládio (0.730), o paládio e o cálcio (0.802), o zircônio e o nióbio (0.764), o nióbio e o ítrio (0.704), o estrôncio e o paládio (0.932), o cádmio e o paládio (0.816).

Na Tabela 4 são correlatos positivamente os elementos manganês e ferro (0.873), potássio e nióbio (0.720), cálcio e estrôncio (0.712), níquel e cromo (0.702), zircônio e nióbio (0.825), zircônio e ítrio (0.819), ródio e cádmio (0.741), vanádio e estrôncio (0.773).

As correlações observadas em ambos os perfis são coerentes com as litologias da área de estudo (GRAZIA; PESTANA, 2005), e comuns em regiões onde ocorrem mineralizações de Cu, Pb e Zn (CAMPOS et. al., 2005).

Tabela 3 - Correlação de Pearson para todos os elementos do perfil 1.

Elementos	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	K	Zn	Pb	V	S	Zr	Nb	Mo	Rb	Sr	Cd	Rh	Pd	Y	Ce
Si	1	-0.057	-0.169	-0.679	-0.183	0.014	-0.034	0.488	0.002	-0.068	0.056	-0.029	0.443	0.098	0.249	-0.039	0.022	-0.634	-0.093	0.730	-0.181	-0.419
Ti	-0.057	1	0.227	0.504	0.365	0.092	-0.163	-0.076	0.174	0.349	0.084	-0.057	0.583	0.616	0.299	-0.279	-0.611	-0.041	-0.160	-0.684	0.590	0.005
Al	-0.169	0.227	1	0.370	-0.590	-0.241	-0.747	0.605	0.364	0.040	-0.296	0.021	0.578	0.601	0.359	0.211	-0.621	-0.376	-0.180	-0.866	0.601	0.184
Fe	-0.679	0.504	0.370	1	0.290	-0.173	-0.127	-0.369	0.051	0.018	0.002	0.260	0.027	0.193	0.108	-0.469	-0.665	0.284	-0.135	-0.806	0.478	0.377
Mn	-0.183	0.365	-0.590	0.290	1	0.260	0.688	-0.695	-0.104	0.012	0.279	0.135	-0.307	-0.175	-0.140	-0.544	0.004	0.281	-0.006	-0.110	-0.067	-0.102
Mg	0.014	0.092	-0.241	-0.173	0.260	1	0.172	0.098	-0.314	0.341	0.085	-0.243	-0.046	0.277	0.289	0.082	0.170	-0.226	-0.111	0.066	-0.195	-0.026
Ca	-0.034	-0.163	-0.747	-0.127	0.688	0.172	1	-0.535	-0.091	-0.088	0.071	0.429	-0.530	-0.377	-0.315	-0.248	0.482	0.293	0.336	0.802	-0.327	-0.043
K	0.488	-0.076	0.605	-0.369	-0.695	0.098	-0.535	1	0.284	0.161	-0.343	-0.138	0.614	0.603	0.338	0.332	-0.200	-0.767	-0.246	-0.740	0.325	0.038
Zn	0.002	0.174	0.364	0.051	-0.104	-0.314	-0.091	0.284	1	0.066	-0.296	0.049	0.254	0.256	0.044	0.208	-0.092	-0.148	-0.035	-0.962	0.326	-0.086
Pb	-0.068	0.349	0.040	0.018	0.012	0.341	-0.088	0.161	0.066	1	0.102	-0.243	0.085	0.498	-0.151	0.198	0.000	0.000	-0.529	-0.577	0.177	-0.131
V	0.056	0.084	-0.296	0.002	0.279	0.085	0.071	-0.343	-0.296	0.102	1	-0.072	-0.132	-0.148	-0.247	-0.194	0.071	0.108	-0.447	0.577	-0.433	-0.722
S	-0.029	-0.057	0.021	0.260	0.135	-0.243	0.429	-0.138	0.049	-0.243	-0.072	1	-0.157	-0.136	0.091	-0.265	-0.185	0.012	0.383	ND	-0.125	-0.011
Zr	0.443	0.583	0.578	0.027	-0.307	-0.046	-0.530	0.614	0.254	0.085	-0.132	-0.157	1	0.764	0.577	0.028	-0.611	-0.546	-0.205	-0.992	0.627	-0.076
Nb	0.098	0.616	0.601	0.193	-0.175	0.277	-0.377	0.603	0.256	0.498	-0.148	-0.136	0.764	1	0.405	0.143	-0.484	-0.519	-0.376	-0.980	0.704	0.109
Mo	0.249	0.299	0.359	0.108	-0.140	0.289	-0.315	0.338	0.044	-0.151	-0.247	0.091	0.577	0.405	1	0.038	-0.464	-0.464	0.100	ND	0.214	0.133
Rb	-0.039	-0.279	0.211	-0.469	-0.544	0.082	-0.248	0.332	0.208	0.198	-0.194	-0.265	0.028	0.143	0.038	1	0.515	0.070	0.227	0.229	-0.112	-0.003
Sr	0.022	-0.611	-0.621	-0.665	0.004	0.170	0.482	-0.200	-0.092	0.000	0.071	-0.185	-0.611	-0.484	-0.464	0.515	1	0.292	0.303	0.932	-0.596	-0.075
Cd	-0.634	-0.041	-0.376	0.284	0.281	-0.226	0.293	-0.767	-0.148	0.000	0.108	0.012	-0.546	-0.519	-0.464	0.070	0.292	1	0.320	0.816	-0.156	0.131
Rh	-0.093	-0.160	-0.180	-0.135	-0.006	-0.111	0.336	-0.246	-0.035	-0.529	-0.447	0.383	-0.205	-0.376	0.100	0.227	0.303	0.320	1	0.577	-0.174	0.341
Pd	0.730	-0.684	-0.866	-0.806	-0.110	0.066	0.802	-0.740	-0.962	-0.577	0.577	ND	-0.992	-0.980	ND	0.229	0.932	0.816	0.577	1	-1.000	-0.988
Y	-0.181	0.590	0.601	0.478	-0.067	-0.195	-0.327	0.325	0.326	0.177	-0.433	-0.125	0.627	0.704	0.214	-0.112	-0.596	-0.156	-0.174	-1.000	1	0.529
Ce	-0.419	0.005	0.184	0.377	-0.102	-0.026	-0.043	0.038	-0.086	-0.131	-0.722	-0.011	-0.076	0.109	0.133	-0.003	-0.075	0.131	0.341	-0.988	0.529	1

Fonte: Autor.

Tabela 4 - Correlação de Pearson para todos elementos perfil 2.

Elementos	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	K	P	Cl	Cu	Ni	Zn	Cr	Pb	V	S	Zr	Nb	Mo	Rb	Sr	Cd	Rh	Y	Ce	As
Si	1	0.075	0.069	-0.447	-0.438	-0.435	-0.575	0.599	-0.375	-0.448	-0.355	0.252	0.229	0.200	0.336	-0.621	0.196	0.225	0.390	0.262	0.130	-0.716	-0.128	0.005	0.344	0.226	-0.362
Ti	0.075	1	-0.157	0.625	0.569	0.066	0.304	-0.649	-0.064	-0.140	0.372	0.245	0.318	0.160	0.340	0.128	0.190	-0.769	-0.602	-0.434	-0.717	-0.098	-0.297	-0.391	-0.650	0.396	0.449
Al	0.069	-0.157	1	-0.071	-0.307	-0.156	-0.072	0.162	0.363	-0.020	-0.251	-0.229	-0.228	-0.198	-0.509	-0.399	0.056	0.205	0.373	0.194	0.039	-0.359	0.019	-0.017	0.211	0.324	0.236
Fe	-0.447	0.625	-0.071	1	0.873	0.475	0.447	-0.612	0.407	0.118	0.681	0.377	0.226	0.269	0.288	0.358	0.013	-0.887	-0.707	-0.423	-0.673	0.164	-0.501	-0.673	-0.796	0.295	0.694
Mn	-0.438	0.569	-0.307	0.873	1	0.511	0.525	-0.632	0.360	0.082	0.641	0.300	0.069	0.226	0.355	0.540	0.029	-0.863	-0.767	-0.331	-0.627	0.345	-0.426	-0.574	-0.696	-0.054	0.565
Mg	-0.435	0.066	-0.156	0.475	0.511	1	0.170	-0.292	0.617	-0.045	0.594	-0.017	-0.312	0.140	0.044	0.474	-0.284	-0.330	-0.466	-0.355	-0.373	0.162	-0.391	-0.225	-0.315	-0.084	0.142
Ca	-0.575	0.304	-0.072	0.447	0.525	0.170	1	-0.697	0.088	0.004	0.042	-0.138	-0.158	-0.086	-0.195	0.469	0.075	-0.533	-0.664	-0.268	-0.521	0.712	-0.058	-0.099	-0.436	-0.219	0.584
K	0.599	-0.649	0.162	-0.612	-0.632	-0.292	-0.697	1	-0.158	-0.125	-0.343	0.161	0.079	0.166	0.113	-0.505	-0.215	0.644	0.720	0.480	0.574	-0.500	-0.071	-0.024	0.641	0.028	-0.567
P	-0.375	-0.064	0.363	0.407	0.360	0.617	0.088	-0.158	1	0.107	0.214	-0.096	-0.076	-0.068	-0.138	0.176	-0.065	-0.264	-0.267	-0.076	-0.194	-0.015	-0.362	-0.280	-0.187	0.100	0.187
Cl	-0.448	-0.140	-0.020	0.118	0.082	-0.045	0.004	-0.125	0.107	1	0.198	-0.065	0.155	-0.206	-0.281	0.286	0.000	0.028	0.099	0.000	0.236	0.331	0.097	0.016	-0.095	-0.293	0.095
Cu	-0.355	0.372	-0.251	0.681	0.641	0.594	0.042	-0.343	0.214	0.198	1	0.154	0.028	0.275	0.307	0.390	-0.217	-0.491	-0.351	-0.254	-0.358	0.104	-0.295	-0.357	-0.623	0.061	0.277
Ni	0.252	0.245	-0.229	0.377	0.300	-0.017	-0.138	0.161	-0.096	-0.065	0.154	1	0.327	0.702	0.591	-0.215	0.279	-0.418	-0.341	-0.140	-0.071	-0.280	-0.329	-0.340	-0.343	0.349	0.343
Zn	0.229	0.318	-0.228	0.226	0.069	-0.312	-0.158	0.079	-0.076	0.155	0.028	0.327	1	-0.098	0.553	-0.256	0.063	-0.321	-0.035	-0.111	-0.056	-0.280	-0.426	-0.409	-0.272	0.302	-0.068
Cr	0.200	0.160	-0.198	0.269	0.226	0.140	-0.086	0.166	-0.068	-0.206	0.275	0.702	-0.098	1	0.378	-0.057	0.056	-0.291	-0.344	-0.098	-0.050	-0.171	-0.158	-0.268	-0.241	0.249	0.241
Pb	0.336	0.340	-0.509	0.288	0.355	0.044	-0.195	0.113	-0.138	-0.281	0.307	0.591	0.553	0.378	1	-0.058	0.186	-0.434	-0.304	-0.201	-0.102	-0.273	-0.457	-0.412	-0.339	0.163	-0.123
V	-0.621	0.128	-0.399	0.358	0.540	0.474	0.469	-0.505	0.176	0.286	0.390	-0.215	-0.256	-0.057	-0.058	1	-0.109	-0.311	-0.406	-0.256	-0.363	0.773	0.000	-0.196	-0.391	-0.714	0.157
S	0.196	0.190	0.056	0.013	0.029	-0.284	0.075	-0.215	-0.065	0.000	-0.217	0.279	0.063	0.056	0.186	-0.109	1	-0.248	-0.231	0.063	0.112	0.018	0.229	0.417	-0.329	-0.005	0.232
Zr	0.225	-0.769	0.205	-0.887	-0.863	-0.330	-0.533	0.644	-0.264	0.028	-0.491	-0.418	-0.321	-0.291	-0.434	-0.311	-0.248	1	0.825	0.424	0.690	-0.163	0.522	0.548	0.819	-0.229	-0.657
Nb	0.390	-0.602	0.373	-0.707	-0.767	-0.466	-0.664	0.720	-0.267	0.099	-0.351	-0.341	-0.035	-0.344	-0.304	-0.406	-0.231	0.825	1	0.495	0.627	-0.390	0.337	0.270	0.671	-0.087	-0.563
Mo	0.262	-0.434	0.194	-0.423	-0.331	-0.355	-0.268	0.480	-0.076	0.000	-0.254	-0.140	-0.111	-0.098	-0.201	-0.256	0.063	0.424	0.495	1	0.394	-0.065	0.168	0.222	0.408	0.0	-0.408
Rb	0.130	-0.717	0.039	-0.673	-0.627	-0.373	-0.521	0.574	-0.194	0.236	-0.358	-0.071	-0.056	-0.050	-0.102	-0.363	0.112	0.690	0.627	0.394	1	-0.177	0.558	0.538	0.483	-0.032	-0.552
Sr	-0.716	-0.098	-0.359	0.164	0.345	0.162	0.712	-0.500	-0.015	0.331	0.104	-0.280	-0.280	-0.171	-0.273	0.773	0.018	-0.163	-0.390	-0.065	-0.177	1	0.221	0.157	-0.264	-0.664	0.237
Cd	-0.128	-0.297	0.019	-0.501	-0.426	-0.391	-0.058	-0.071	-0.362	0.097	-0.295	-0.329	-0.426	-0.158	-0.457	0.000	0.229	0.522	0.337	0.168	0.558	0.221	1	0.741	0.170	-0.177	-0.170
Rh	0.005	-0.391	-0.017	-0.673	-0.574	-0.225	-0.099	-0.024	-0.280	0.016	-0.357	-0.340	-0.409	-0.268	-0.412	-0.196	0.417	0.548	0.270	0.222	0.538	0.157	0.741	1	0.304	-0.185	-0.230
Y	0.344	-0.650	0.211	-0.796	-0.696	-0.315	-0.436	0.641	-0.187	-0.095	-0.623	-0.343	-0.272	-0.241	-0.339	-0.391	-0.329	0.819	0.671	0.408	0.483	-0.264	0.170	0.304	1	-0.153	-0.583
Ce	0.226	0.396	0.324	0.295	-0.054	-0.084	-0.219	0.028	0.100	-0.293	0.061	0.349	0.302	0.249	0.163	-0.714	-0.005	-0.229	-0.087	0.0	-0.032	-0.664	-0.177	-0.185	-0.153	1	0.099
As	-0.362	0.449	0.236	0.694	0.565	0.142	0.584	-0.567	0.187	0.095	0.277	0.343	-0.068	0.241	-0.123	0.157	0.232	-0.657	-0.563	-0.408	-0.552	0.237	-0.170	-0.230	-0.583	0.099	1

Fonte: Autor.

4.2 Método EDXRF e ICP-AES

A fim de verificar a eficiência do método de EDXRF portátil em análises de solos como uma alternativa de baixo custo, os dados obtidos neste estudo foram comparados os dados de Grazia e Pestana (2008). Esses autores utilizaram um espectrômetro de massa com fonte de plasma acoplado (ICP-AES) para analisar amostras de solos e sedimentos de corrente na mesma região de estudo do presente trabalho. Para tanto, foram selecionadas as análises de solos graníticos e andesíticos que correspondiam aos mesmos pontos analisados pelo método por EDXRF (Tabela 5). Foram calculadas as médias dos dados das amostras 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 11, 12, 13, 14 e 15 obtidas em solos graníticos, e a médias dos dados das amostras 8, 9, 10, 16, 17 e 18 sobre solos andesíticos.

Tabela 5 – Média dos dados obtidos através de ICP-AES e EDXRF para solos sobre suas litologias.

Solos	Método	%		ppm												
		Ca	Fe	P	Mn	Cu	Ni	Zn	Pb	Mo	Rb	Sr	Cd	Y	Ce	As
Graníticos	ICP	0.07	1.84	0.03	131	10.3	5.2	38.7	18.9	1.25	49.4	15.5	0.03	10.7	37.9	8.2
	FRX	0.52	4.25	nd	70	nd	nd	142	12.5	2.9	37	60	1.43	11.3	11.6	10
Andesíticos	ICP	0.2	2.8	0.03	480	54.6	48.6	54.9	21.1	0.33	28.6	59.6	0.04	6.3	51.5	12.3
	FRX	1.07	6.94	1.17	120	50	nd	91.7	nd	nd	19.1	75.8	1.51	10	13.8	10

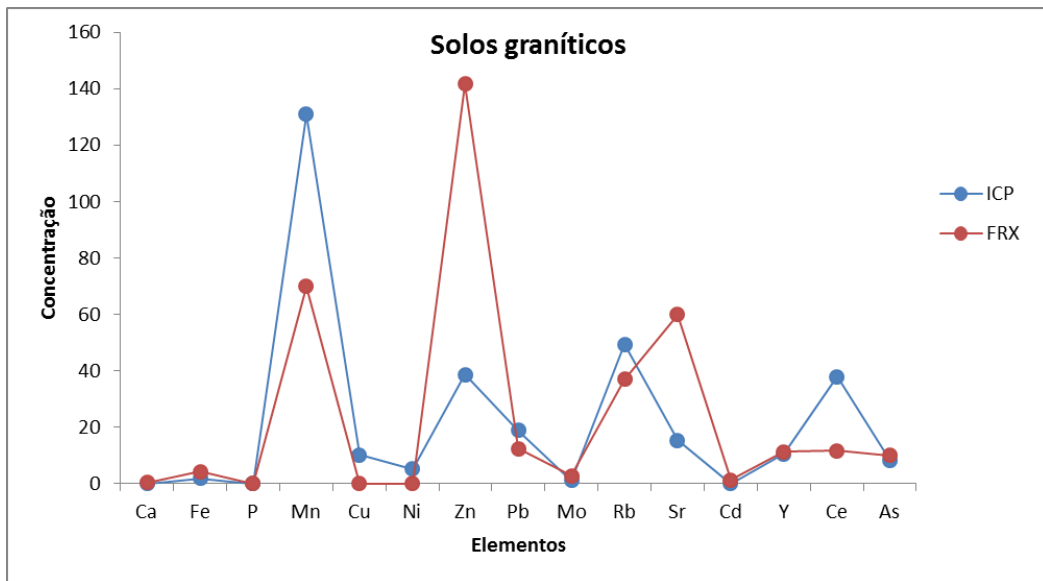
nd = valor não detectado ou inferior ao limite de detecção.

Fonte: Extraído e adaptado de Grazia e Pestana (2008).

Em uma análise comparativa de observação, em gráfico de linhas dos solos graníticos (Figura 12) e solos andesíticos (Figura 13), o método de EDXRF detectou e quantificou a maioria dos elementos presentes na análise por ICP-AES. Os resultados variaram para ambos os métodos, em casos como cálcio, ferro, fósforo, zinco, molibdênio, estrôncio, cádmio, ítrio e arsênio. O método por EDXRF detectou valores mais elevados que o ICP-AES.

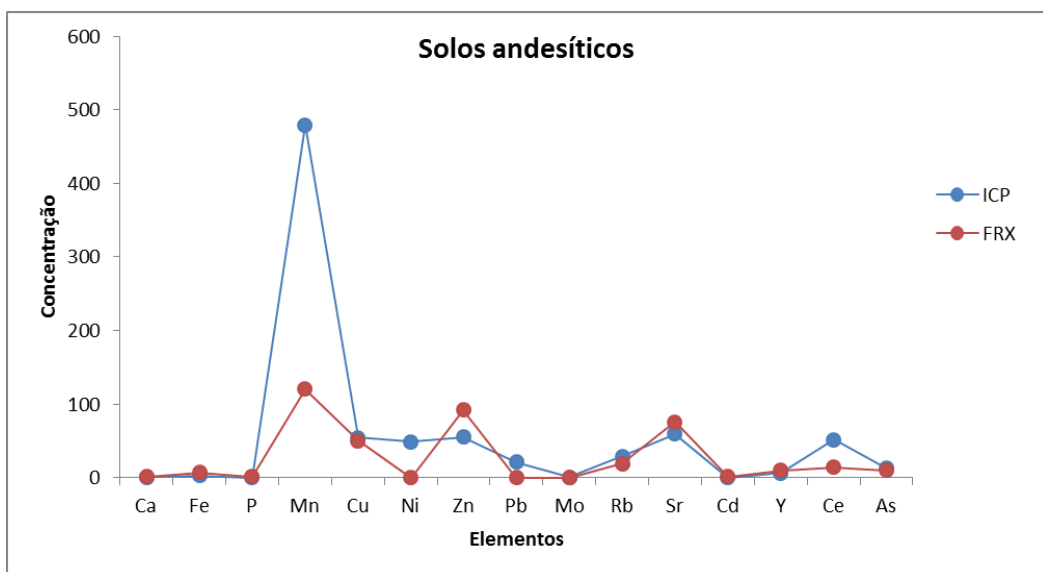
No caso de um ICP-AES, a faixa linear dinâmica se estende por 8 a 9 ordens de magnitude, enquanto a sensibilidade é da ordem de sub-ngL-1. Os limites de detecção e as incertezas estimadas para o EDXRF são muito altos (R^2 de todas as curvas foi muito inferior a 0,98), assim o método utilizado neste estudo não atende plenamente ao propósito de determinar os teores de metais. Contudo, a espectrometria de fluorescência de raios-X continua sendo uma alternativa interessante.

Figura 12 - Gráfico de linhas elementos x concentração de cada método em solos graníticos.



Fonte: Autor.

Figura 13 - Gráfico de linhas elementos x concentração de cada método em solos andesíticos.

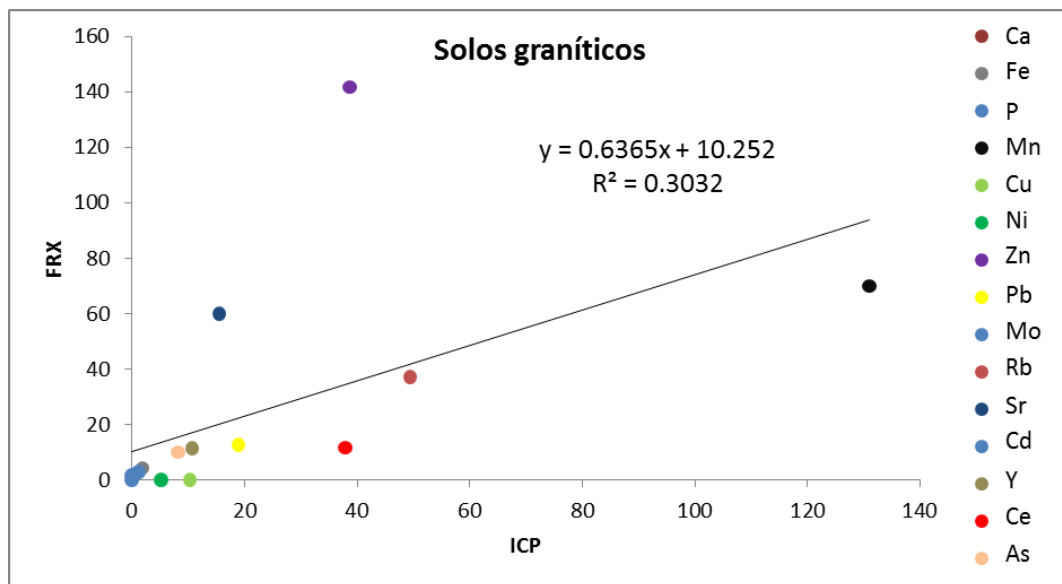


Fonte: Autor.

Para uma análise qualitativa entre os métodos, foram gerados diagramas de dispersão, para definir o coeficiente de determinação (R^2) para os dados sobre solos de rochas graníticas (Figura 14), e solos sobre rochas andesíticas (Figura 15). O coeficiente de determinação é uma medida de qualidade do modelo em relação á sua habilidade de estimar corretamente os valores da variável resposta. O R^2 varia entre 0 e 1, indicando, em porcentagem, o quanto o modelo consegue explicar os valores observados. Assim, quanto maior o R^2 , melhor o modelo se ajusta à amostra (WERKEMA; AGUIAR, 1996).

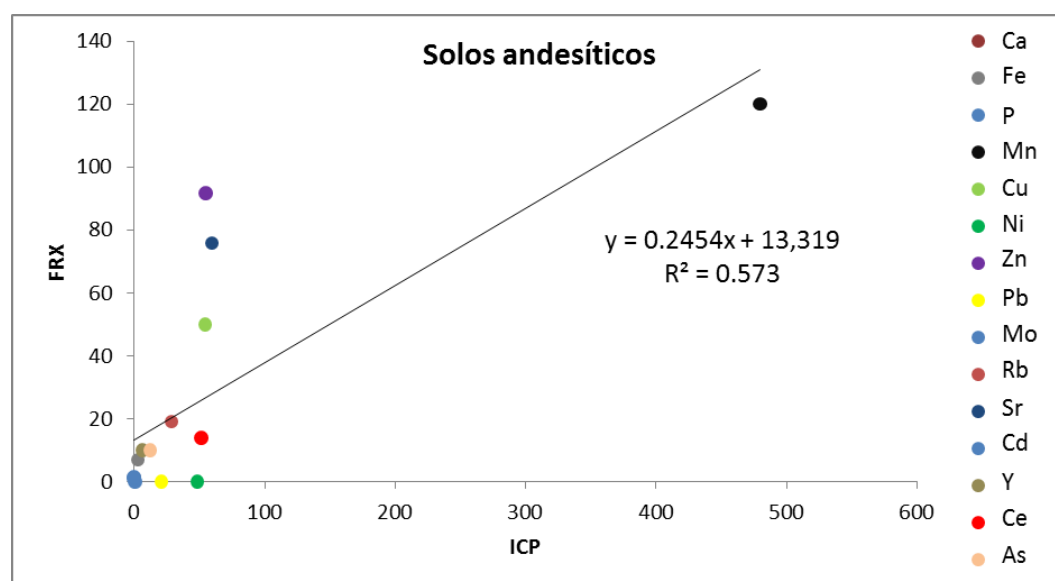
Nos solos graníticos (Figura 14), o coeficiente de determinação ficou em 30,32%, sendo relativamente baixo, indicando que o grau de similitude entre os métodos é baixo, ou seja, apresentam maior diferença entre si, mas não a tal ponto de desconsiderar o método por EDXRF. Nos solos andesíticos (Figura 15), o coeficiente de determinação ficou em 57,3%, apresentando maior similitude entre os métodos, ou seja, em quase 60% o método por EDXRF se iguala ao método por ICP-AES.

Figura 14 - Diagrama de dispersão entre os métodos ICP-AES x EDXRF dados de solos graníticos.



Fonte: Autor.

Figura 15 - Diagrama de dispersão entre os métodos ICP-AES x EDXRF dados de solos andesíticos



Fonte: Autor.

Diante disto, o método por EDXRF se mostrou eficaz para uma análise elementar geral e de baixo custo, viabilizando seu uso para análises semi-quantitativas. Para um melhor aprofundamento dos estudos o método ICP-AES ainda é mais eficaz por apresentar maior precisão e abrangência de elementos detectados.

4.3 Investigação de concentrações prejudiciais à saúde humana

Para uma investigação de possíveis concentrações prejudiciais à saúde humana, os teores das amostras de solo foram comparados com os valores orientadores de alerta, referência e intervenção em solo da CETESB (2016) (Tabela 6), que é baseada nos valores orientadores do CONAMA (BRASIL, 2009), porém mais atualizados. Estas tabelas regulamentam as concentrações dos teores químicos no solo com valores toleráveis e de risco à saúde humana. Neste trabalho, os valores de intervenção referidos nas tabelas e texto são os de agrícola e não o residencial, uma vez que a área estudada é rural, com uso do solo para fins predominantemente agropastoril.

A partir dos valores orientadores, os dados obtidos por EDXRF foram classificados de por cores denotando valores de referência (cinza), alerta (amarelo) e intervenção (vermelho), definidos de acordo com a tabela 6.

Tabela 6 - Valores orientadores para solos.

Valor	ppm							
	Cu	Ni	Zn	Cr	Pb	Cd	Mo	As
Referência	35	13	60	40	17	<0.5	<4	3.5
Alerta	60	30	86	75	72	1.3	5	15
Intervenção	760	190	1900	150	150	3.6	11	35

Fonte: CETESB (2016).

No perfil 1 (Tabela 7), os valores de referência utilizados por CETESB (2016) são ultrapassados para Zn, Pb e Cd, esses teores elevados podem ser resultados da presença de mineralizações sulfetadas (RIEUWERTS, 2006), presentes na região (GRAZIA; PESTANA, 2005). Estes valores, ainda, não apresentam risco à população, pois estão dentro dos níveis aceitáveis de concentração. Para o Mo os valores de alerta foram ultrapassados nas amostras 4 e 6, uma hipótese da alta concentração, é devido à forte retenção do Mo pelos óxidos de ferro e de alumínio (BARROW, 1970), elementos abundantes na área. Contudo, como estes valores

superiores se apresentam apenas no topo dessas amostras, podem ter migrado e concentrado nesses locais eventualmente, não sendo um fator de risco.

O teor de cádmio pode também indicar atividades antropogênicas, pois em algumas amostras apresentou maior concentração no topo das mesmas, possivelmente pelo uso de algum agrotóxico ou fertilizante, visto que a área de estudo é rural. O cádmio pode acumular-se no corpo humano e induzir disfunção renal, doenças ósseas e deficiência na função reprodutora, não podendo ser excluída a possibilidade de atuar como agente cancerígeno no ser humano. A presença de cádmio nos produtos alimentares constitui a principal fonte de ingestão de cádmio pelo homem (MARTIN, 2009), portanto, estando este elemento no solo, pode bioacumular-se nas hortaliças e/ou infiltrar-se nos corpos d'água.

Burt et al. (2003), comparando teores de Mn em solos com e sem atividade antrópica, constataram não haver diferença no teor desse elemento em função da atividade humana, considerando esse fato um reflexo da relativa abundância e intensa dinâmica do Mn, que possui diversos estados de oxidação no solo. Essas considerações podem ser estendidas para o Fe, devido às similaridades entre esses elementos. Esse fato pode explicar a inexistência de valores orientadores desses metais em solos definidos por órgãos ambientais. O conhecimento dos teores de Mn e Fe em solos é importante, pois, indiretamente indica os teores de outros metais pesados.

Tabela 7 - Concentrações comparadas com valores orientadores CETESB para perfil 1.

Perfil	Amostra	ID	Fe	Mn	Cu	Ni	Zn	Cr	Pb	Mo	Cd	As
			%		ppm							
1	1	TOPO	1.38	0.03	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.60	nd
	1	BASE	1.35	0.03	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.50	nd
	2	TOPO	2.14	0.04	nd	nd	500	nd	nd	nd	1.50	nd
	2	BASE	2.14	0.04	nd	nd	500	nd	nd	nd	1.50	nd
	3	TOPO	4.67	0.07	nd	nd	100	nd	nd	nd	1.50	nd
	3	BASE	4.14	0.06	nd	nd	100	nd	100	nd	1.70	nd
	4	TOPO	4.81	0.06	nd	nd	100	nd	nd	20	1.80	nd
	4	BASE	4.45	0.06	nd	nd	100	nd	nd	nd	1.80	nd
	5	TOPO	5.05	0.03	nd	nd	100	nd	nd	10	1.10	nd
	5	BASE	5.54	0.03	nd	nd	300	nd	nd	nd	1.20	nd
	6	TOPO	5.42	0.07	nd	nd	200	nd	nd	20	1.10	nd
	6	BASE	5.34	0.08	nd	nd	200	nd	100	nd	1.40	nd
	7	TOPO	5.29	0.13	nd	nd	100	nd	nd	nd	1.60	nd
	7	BASE	4.44	0.14	nd	nd	100	nd	nd	nd	1.70	nd
	8	TOPO	9.64	0.05	nd	nd	100	nd	nd	nd	2.10	nd
	8	BASE	9.40	0.05	nd	nd	100	nd	nd	nd	1.90	nd
	9	TOPO	5.88	0.10	nd	nd	200	nd	nd	nd	2.10	nd
	9	BASE	5.75	0.12	nd	nd	100	nd	nd	nd	1.50	nd
	10	TOPO	4.21	0.07	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.50	nd
	10	BASE	4.14	0.07	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.50	nd

nd = inferior ao limite de detecção.

Fonte: Autor

No perfil 2 (Tabela 8) os valores de referência utilizados por CETESB (2016) são ultrapassados para Cu, Zn, Pb, Cr, Mo e Cd, ainda, possivelmente, devido às mineralizações sulfetadas. Valores de alertas são observados para os elementos de Cr em uma amostra (amostra 20) e Pb em duas amostras (19 e 20).

Uma hipótese pelo elevado teor de Cr no solo é que o comportamento deste elemento é similar ao do Al podendo substituí-lo em aluminossilicatos, apesar de ter raio atômico maior (CARY et al., 1977). Vale ressaltar que a área de estudo tem concentrações consideráveis de alumínio. Por ser um fato isolado e não ao longo de todo o perfil, esta concentração não indica significativamente riscos à saúde humana.

Tabela 8 - Concentrações comparadas com valores orientadores CETESB para perfil 2.

Perfil	Amostra	ID	Fe	Mn	Cu	Ni	Zn	Cr	Pb	Mo	Cd	As
			%		ppm							
2	11	TOPO	2.96	0.03	nd	nd	100	nd	nd	nd	1.50	nd
	11	BASE	3.38	0.02	nd	nd	100	nd	nd	nd	1.50	nd
	12	TOPO	3.25	0.06	nd	nd	100	nd	nd	10	1.30	nd
	12	BASE	3.19	0.05	nd	nd	100	nd	nd	nd	1.10	nd
	13	TOPO	3.19	0.08	nd	nd	100	nd	nd	10	1.40	nd
	13	BASE	3.63	0.05	nd	nd	100	nd	nd	nd	1.30	10
	14	TOPO	4.77	0.16	nd	nd	100	nd	nd	nd	1.40	nd
	14	BASE	5.61	0.17	nd	nd	100	nd	100	nd	1.20	nd
	15	TOPO	8.74	0.16	nd	nd	100	nd	nd	nd	1.30	10
	15	BASE	7.14	0.13	nd	nd	100	nd	nd	nd	1.40	10
	16	TOPO	6.41	0.11	nd	nd	100	nd	nd	nd	1.20	10
	16	BASE	8.29	0.15	nd	nd	100	nd	nd	nd	1.40	10
	17	TOPO	5.87	0.17	nd	nd	100	nd	nd	nd	1.60	10
	17	BASE	6.40	0.17	nd	nd	100	nd	nd	nd	1.10	10
	18	TOPO	10.40	0.23	200	nd	100	nd	nd	nd	1.20	10
	18	BASE	10.80	0.23	100	nd	100	nd	nd	nd	1.00	10
	19	TOPO	7.74	0.14	100	nd	200	nd	200	nd	1.00	nd
	19	BASE	8.41	0.15	nd	100	200	nd	100	nd	1.10	10
	20	TOPO	8.87	0.21	100	100	100	100	200	nd	1.10	10
	20	BASE	8.58	0.17	100	100	100	300	100	nd	1.20	10

nd = inferior ao limite de detecção.

Fonte: Autor.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conforme observado nos resultados, os solos amostrados apresentaram valores de concentração naturalmente elevados de Cu, Pb, Zn devido às mineralizações sulfetadas da região de Lavras do Sul. A concentração elevada de Cd, pelo fato da área ser rural, pode estar relacionada com intervenção antrópica, através de fertilizantes e/ou agrotóxicos.

Com relação à geologia médica, através das concentrações obtidas e análises feitas, apesar de alguns valores elevados, não foi possível indicar se há ou não risco à saúde humana pelo

uso do solo na região. Para um estudo que possa estabelecer esses critérios, a sugestão seria analisar além do solo, como no presente trabalho, a água de poços artesianos se houver, as plantas da região e a população local. Assim, seria possível observar se existe ou não bioacumulação desses metais e o possível grau de exposição e os riscos reais. Enviesando para o meio acadêmico, o trabalho traz um aporte teórico e prático, que pode despertar o interesse de se realizar e pesquisar mais a fundo as relações geológicas com a medicina, visto que a escassez de trabalhos nessa área é bastante grande.

As vantagens do uso do método por EDXRF portátil são diversas, incluindo a variedade de elementos analisados, a rapidez do processo e o baixo custo relativo. Para uma investigação generalista de quais elementos estão presentes em determinada amostra, esta técnica se mostra bastante eficaz, tanto pela rapidez, quanto pelo baixo custo relativo, conforme mencionado acima, para um aprofundamento das concentrações e um estudo mais detalhado, a sugestão é utilizar outro método, além deste, com maior precisão e que quantifique maior variedade elementar, como por exemplo, o método por ICP-AES.

REFERÊNCIAS

ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; BERTON, R.S. **Análise química de solo para metais pesados**. In: CURI, N.; MARQUES, J.J.; GUILERME, L.R.G.; LIMA, J.M.; LOPES, A.S. e ALVAREZ, V., V.H. *Tópicos em Ciências do Solo*, Viçosa, v.2, p.645-629, 2002.

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. New Jersey: Blackie and Spa, p. 339, 1990.

BARROW, N.J. **Comparison of the adsorption of molybdate, sulfate and phosphate by soils**. *Soil Science*, Baltimore, 109:282-8, 1970.

BELLUTA, Ivalde et al. **Impactos provocados por metais potencialmente tóxicos dissolvidos em água e em sedimentos no córrego do Cintra–Botucatu–SP**. *Salusvita*, v. 27, n. 2, p. 239-258, 2008.

BOSCOV, M. E. G. et al. **Metal diffusion through a lateritic compacted clay**. In: *Proceedings 4th Brazilian Conference on Geo-Environmental Engineering (REGEO99)*, Proceedings. p. 323-330, 1999.

BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente**. Resolução CONAMA nº 420/2009. Brasília, 2009.

BURT, R.; WILSON, M.A.; MAYS, M.D. & LEE, C.W. **Major and trace elements of selected pedons in the USA**. *J. Environ. Qual.*, 32:2109-2121, 2003.

BRUKER, **Manual do fabricante**. 2008. Disponível em: <<https://www.bruker.com/pt/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/>>. Acesso em: 20 out. 2016.

CAMPOS, Mari Lucia et al. **Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha**. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 40, n. 4, p. 361-367, 2005.

CARY, E. E.; ALLOWAY, W. H.; OLSON, O. E. **Control of chromium concentrations in food plants. II. Chemistry of chromium in soils and its availability to plants**. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, Washington, v. 25, n. 2, p. 305-309, 1977.

CASSARET, A.; DOULL'S, D. **Toxicology (the basic science of poison)**. 3 ed. New York: McMillan, 820p. 1986.

CENTENO, José A.; FINKELMAN, Robert B.; SELINUS, Olle. **Medical geology: Impacts of the natural environment on public health**. Geosciences, v. 6, n. 1, p. 8, 2016.

CBPF, **Centro Brasileiro De Pesquisas Físicas**, 2013. Disponível em: <<http://www.cbpf.br/FISCUL/barkla.html>>. Acesso em: 10 out. 2016.

CETESB, 2016. **Valores orientadores para solos e águas subterrâneas**. Disponível em:<<http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/11/2014/12/DD-256-2016-E-Valores-Orientadores-Dioxinas-e-Furanos-2016-Intranet.pdf>>. Acesso em: 10 maio 2017.

CONY, C. H.; ALCURE, L.; POLO, M. **Viagens de Marco Polo**. AS. Ediouro Publicações, 2001.

DAVIES, Brian E. et al. **Medical geology: Perspectives and prospects**. In: Essentials of medical geology. Springer Netherlands, p. 1-13, 2013.

EMBRAPA, Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro, v. 412, 1999.

FRIZZO, T. C. E. **Zoneamento da vegetação e sua relação com metais pesados na mina Volta Grande, Lavras do Sul, RS**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.

GASTAL, M. C. et al. **Reinterpretação do Complexo Intrusivo Lavras do sul, RS, de acordo com os sistemas vulcano-plutônicos de subsidência**. Revista Brasileira de Geologia Maria do Carmo Gastal et al, v. 36, n. 01, p. 99-113, 2006.

GUILHERME, Luiz Roberto Guimarães et al. **Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos**. Tópicos em ciências do solo, v. 4, p. 345-390, 2005.

GRAZIA, C. A.; PESTANA, M. H. D. **Contaminação por Mercúrio Antrópico em Solos e Sedimentos de Corrente de Lavras do Sul–RS–Brasil**. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON MEDICAL GEOLOGY. 2005.

GRAZIA, C. A.; MHD, Pestana. **Mercúrio antrópico e outros elementos em drenagens associadas às minerações auríferas de Lavras do Sul**. Porto Alegre: CPRM, 2008.

HORBACH, R.; KUCK, L.; MARIMON, R. G. et al. Geologia. IBGE, **Levantamento de Recursos Naturais**. IBGE, Rio de Janeiro, v. 33, p. 29-312, 1986.

IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**, 2010. Disponível em: <<http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?codmun=431150>>. Acesso em: 15 out. 2016.

IMPERATO, M.; ADAMO, P.; NAIMO, D.; ARIENZO, M.; STANZIONE; D. VIOLANTE, P. **Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy)**, Environmental Pollution, Amsterdam, v.124, p. 247–256, 2003.

JENKINS, R.; GOULD, R.W.; GEDCKE, D. **Quantitative X-Ray Spectrometry**. New York, Marcel Dekker, 1981.

KAUL, P. F. T. **Distrito aurífero de Lavras do Sul (RS) – Histórico dos trabalhos de pesquisa e exploração**. Mineração e Metalurgia, n. 364, p. 18-22, 1975.

LAKE, D.J. Sludge disposal to land. In: LESTER, J.N. (Ed.) **Heavy metals in wastewater na sludge treatment process: Treatment and disposal**. Flórida: CRC Press, v.2. p.92-124, 1987.

MARTIN, Sabine; GRISWOLD, Wendy. **Human health effects of heavy metals**. Environ Sci Technol Brief Cit, v. 15, p. 1-6, 2009.

MUKAKA, M. M. **A guide to appropriate use of correlation coefficient in medical research**. Malawi Medical Journal, v. 24, n. 3, p. 69-71, 2012.

PESTANA, M. H. D.; FORMOSO, M. L. L. **Mercury contamination in Lavras do Sul, south Brazil: a legacy from past and recent gold mining**. Science of the total environment, v. 307, n. 1, p. 125-140, 2003.

PORCHER, C. A.; LOPES, R. da C. **Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil**. Cachoeira do Sul, Folha SH, 2000.

RIBEIRO, V. A.L.; AFONSO, J. C. **Extração líquido-líquido de urânio(VI) do colofanito de Itataia (Santa Quitéria, Ceará) por extratantes orgânicos em presença de ácido fosfórico**. Química Nova, v. 31, n. 8, p. 2159-2164, 2008.

RIEUWERTS J. S.; ASHNORE, M. R.; FARAGO, M. E.; THORNTON, I. **The influence of soil characteristics on the extractability of Cd, Pb and Zn in upland and moorland soils**. Science of the total Environment, v.366, p.64–875, 2006.

SELINUS, Olle. **Medical Geology: an emerging speciality**. Terrae, v. 1, n. 1, p. A1-A8, 2004.

SILLANPÄÄ, Mikko. **Trace elements in soils and agriculture**. Food & Agriculture Org., 1972.

STRECK, E.V.; KÄMPF, N.; DALMOLIN, R.S.D.; KLAMT, E.; NASCIMENTO, P. C.; SCHNEIDER, P. **Solos do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: EMATER / UFRGS, 127p 2002.

WASTOWSKI, Arci Dirceu et al. **Caracterização dos níveis de elementos químicos em solo, submetido a diferentes sistemas de uso e manejo, utilizando espectrometria de fluorescência de raios-x por energia dispersiva (EDXRF)**. Química Nova, v. 33, n. 7, p. 1449-1452, 2010.

WERKEMA, M. C. C.; AGUIAR, S. **Análise de regressão: como entender o relacionamento entre as variáveis de um processo**. UFMG, Escola de Engenharia, Fundação Christiano Ottoni, 1996.