



Scientia Agraria

ISSN: 1519-1125

sciagr@ufpr.br

Universidade Federal do Paraná

Brasil

KUMMER, Larissa; Freitas MELO, Vander de; BARROS, Yara Jurema; Rodrigues AZEVEDO, Julio César

USO DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS PARA AGRUPAMENTO DE AMOSTRAS DE SOLOS COM BASE NA GRANULOMETRIA E EM CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E MINERALÓGICAS

Scientia Agraria, vol. 11, núm. 6, noviembre-diciembre, 2010, pp. 469-480

Universidade Federal do Paraná

Paraná, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=99517255007>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

 redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

USO DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS PARA AGRUPAMENTO DE AMOSTRAS DE SOLOS COM BASE NA GRANULOMETRIA E EM CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E MINERALÓGICAS

USE OF PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS FOR GROUPING SOIL SAMPLES BASED ON PARTICLE SIZE AND CHEMICAL AND MINERALOGICAL CHARACTERISTICS

Larissa KUMMER¹

Vander de Freitas MELO²

Yara Jurema BARROS³

Julio César Rodrigues AZEVEDO⁴

RESUMO

São vários fatores que determinam as variações horizontais e verticais nos atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos. Assim, objetivou-se aplicar a técnica de análise por componentes principais (ACP) para verificar a similaridade de amostras de solos em uma área, com base na granulometria e em seus atributos químicos e mineralógicos, e estabelecer relações com o material de origem, profundidade do solo e interferências antrópicas. Coletaram-se amostras em três profundidades (0-10 cm; 10-20 cm e 20-40 cm) de 8 locais distintos dentro de uma área de extração e beneficiamento de metais pesados, no município de Adrianópolis-PR. Foram determinados a granulometria e os atributos da fertilidade dos solos. A fração argila foi estudada por difratometria de raios X, análises térmicas e extrações químicas com oxalato de amônio e ditionito-citrato-bicarbonato. Com base nos resultados geraram-se duas ACP, uma com a granulometria e os dados químicos e outra com os mineralógicos. A primeira demonstrou que o material de origem associado à incorporação de resíduos da metalurgia de metais pesados aos perfis de solo foram determinantes para o agrupamento das amostras. Já a segunda, discriminou as amostras do solo alóctone (sedimentos coluvionares), mas, devido à similaridade da mineralogia da fração argila, não separou solos com diferentes graus de desenvolvimento (Neossolos e Cambissolos). Os teores de hematita, se contrapondo aos teores de goethita, mais os teores de gibbsita, foram preponderantes para o agrupamento das amostras. Desta forma, recomenda-se a utilização da ACP para discriminar solos nas condições do presente estudo.

Palavras-chave: mineralogia; análise multivariada; mineração de metais pesados.

ABSTRACT

There are several factors that determine the horizontal and vertical variation in the chemical, physical and mineralogical soil attributes. The objective was to apply the technique of principal component analysis (PCA) to verify the similarity of soil samples in an area, based on particle size and their chemical and mineralogical characteristics, and establish relations with the source material, soil's depth and antropic interferences. Samples were collected at three depths (0-10 cm, 10-20 cm and 20-40 cm) from eight different locations within an area of extraction and processing of heavy metals in the city of Adrianópolis-PR. Texture and the attributes of soil fertility were determined. The clay fraction was studied by X-ray diffraction, thermal and chemical extractions with ammonium oxalate and dithionite-citrate-bicarbonate. Based on the results, two PCA were generated, one with particle size and chemical data and another with mineralogic data. The first showed that the parent materials associated with the incorporation of heavy metal metallurgy wastes in soil profiles were determinant in grouping the samples. The second PCA separated allochthonous soil samples (colluvium sediments), but given the similarity of clay mineralogy, couldn't not separated soils with different degrees of development (Entisols and Inceptisol). The concentration of hematite, contrasting to the contents of goethite, in addition to gibbsite levels, were predominant in the grouping of the samples. Thus, the use of PCA was recommend to discriminate soils in the conditions of the present study.

Key-words: mineralogy; multivariate analysis; heavy metal mining.

¹Professora do Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR. Linha Santa Bárbara, s/n, CEP 85601-971, Francisco Beltrão, PR, Brasil. E-mail: lkummer@utfpr.edu.br

²Professor do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, Universidade Federal do Paraná - UFPR. Rua dos Funcionários, 1540, CEP 80035-050, Curitiba, PR, Brasil. Bolsista CNPq. E-mail: vanderfm@ufpr.br. Autor para correspondência.

³Mestre em Ciência do Solo, Universidade Federal do Paraná - UFPR. Rua dos Funcionários, 1540, CEP 80035-050, Curitiba, PR, Brasil. E-mail: yara.jurema@gmail.com

⁴Professor do Departamento de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR. Curitiba, PR, Brasil. E-mail: jcrazevedo.utfpr@gmail.com

INTRODUÇÃO

As alterações, transformações e neoformações de minerais que ocorrem no ambiente do solo no decurso da intemperização são condicionadas por numerosos fatores físicos, químicos e biológicos, como mudanças locais de umidade, absorção, lixiviação, atividade biológica e pH (White & Brantley, 1995). Como resultado, o solo pode ser bastante heterogêneo, mesmo em locais considerados próximos (Barbar & Melo, 2008). Diversos estudos mostraram a existência de grandes variações nos atributos químicos do solo em uma curta distância horizontal (Kitchen et al., 1990; Wollenhaupt et al., 1994). Em contraste com os diversos trabalhos na área de fertilidade do solo, são poucos os estudos de variações de características mais estáveis no solo, como a mineralogia das frações areia, silte e argila, para uma mesma área, em função do local de amostragem (variação horizontal). Barbar & Melo (2008) estudaram as variações nos teores totais de elementos e na mineralogia das frações mais finas do solo em curtas distâncias horizontais dos horizontes A e B de Cambissolos (amostragem composta por quadrante) em cinco áreas na Região Metropolitana de Curitiba. Os valores dos coeficientes de variação (CV) entre as repetições tomadas a curtas distâncias horizontais foram inversamente proporcionais à estabilidade da característica do solo analisada. Menores valores de CV foram encontrados para os teores totais de Fe_2O_3 e Al_2O_3 (CV entre 0,9 a 14,2%) e teores de minerais de alta cristalinidade (caulinita e gibbsita) (CV entre 1,8 a 17,5%); comportamento oposto foi verificado para os óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade (CV entre 6 a 109,7%).

Nesse contexto, as análises de distribuição espacial, considerando as diferentes paisagens dos solos pelo uso da estatística multivariada, têm sido amplamente utilizadas por poder contribuir no melhor entendimento do ambiente (Boruvka & Kozak, 2001). A análise de componentes principais (ACP) pode ser usada para identificar e quantificar a variação do solo associada a diferentes processos pedogenéticos (Carvalho Junior et al., 2008).

Este tipo de análise é usado para transformar os dados para duas dimensões e, assim, fazer uma estimativa da similaridade dos dados (Goloboeanin et al., 2004). A ACP é uma técnica que indica as associações entre variáveis reduzindo, assim, a dimensão do número de dados e agrupando aquelas com maior similaridade (Santos et al., 2008; Valladares et al., 2008).

Splechtna & Klinka (2001) estudaram solos florestais em uma região montanhosa do Canadá e utilizaram a análise de componentes principais para examinar as relações entre regimes de nutrientes do solo identificados qualitativamente no campo e atributos de fertilidade do solo medidos em laboratório. Os resultados obtidos mostraram que os três primeiros componentes principais de todos

os atributos da fertilidade explicaram 60% da variância total entre todas as parcelas consideradas. Carvalho Júnior et al. (2008) utilizaram a ACP e a análise discriminante na avaliação de atributos físicos e químicos de perfis de Argissolos, da faixa atlântica entre os Estados da Bahia e São Paulo, buscando aprofundar o conhecimento sobre as relações pedogeomorfológicas desses solos, com o intuito de permitir melhor separação das diferentes pedopaisagens. Os autores concluíram que as análises realizadas ampliaram o entendimento das relações geomoropedológicas dos Argissolos dos diferentes domínios geomorfológicos estudados: os Argissolos dos Planaltos Soerguidos são mais rasos e de maior fertilidade natural que os Argissolos dos Tabuleiros Costeiros.

Este trabalho teve como objetivo aplicar a análise dos componentes principais para verificar as similaridades (agrupamentos) ou diferenças de amostras de solos de uma área, com base na granulometria e em seus atributos químicos e mineralógicos, e estabelecer relações com o material de origem, profundidade do solo e interferências antrópicas decorrentes de atividades de mineração e metalurgia de metais pesados.

MATERIAL E MÉTODOS

Características gerais da área e amostragem dos solos

O estudo foi desenvolvido a partir de 8 perfis de solos, próximos ao Rio Ribeira, em área desativada de mineração e metalurgia de metais pesados, no município de Adrianópolis, PR. O clima da região é subtropical úmido mesotérmico, com verões quentes e tendência de concentração das chuvas (temperatura média superior a 22 °C) e invernos com geadas pouco freqüentes (temperatura média inferior a 18 °C), sem estação de seca definida (Ipardes-PR, 2005).

A quadricula de Adrianópolis apresenta geologia complexa, com as seguintes formações e litologias em ordem decrescente de ocorrência (Oliveira et al., 2002): 1) complexos granitóides (Três Córregos e Cunhaporanga); 2) dolomitos e carbonatos com baixo grau metamórfico; 3) rochas vulcânicas-sedimentares, com domínio de rochas psamotípicas; 4) carbonatos e rochas psamotípicas; 5) gnaisses variados, xistos e quartzitos de baixo a médio grau metamórfico e; 6) metabrechas, metaconglomerados e metapelitos.

A classificação da maioria dos solos como Neossolos Litólicos e Cambissolos (Tabela 1) refletiu a grande declividade da área (Figura 1). De acordo com Ureniuk (1992) a bacia do rio Ribeira apresenta relevo forte ondulado/montanhoso, com declividades acima de 15% e encostas com amplitudes locais de 100 a 300 m (relevos de morros isolados) ou superiores a 300 m (relevo montanhoso). A diferença de cota entre os pontos 1 e 8 (Figura 1) foi de 389 m (Tabela 1).

TABELA 1 - Localização, classificação dos solos e características dos locais de amostragem identificadas a campo, em Adrianópolis (PR).

| Solo | UTM (22J) | | | Classe de Solo | Observações |
|------|-----------|----------|----------|---|--|
| | N-S (m) | E-W (m) | Altitude | | |
| 1 | 7267313 S | 711502 W | 546 m | Neossolo Litólico | Solo de referência sob mata nativa. Graças a grande altitude do local em relação à fábrica (diferença de cota de 380 m), não havia evidências da influência direta das atividades de mineração no solo. Material de origem: rochas carbonáticas/complexos granítóides. |
| 2 | 7268164 | 711513 | 326 m | Cambissolo Háplico | Posição intermediária da encosta, com evidência de deposição de colúvio vindo das partes mais altas. Material de origem: rochas carbonáticas/complexos granítóides. |
| 3 | 7268555 | 711287 | 165 m | Neossolo Litólico | Próximo à fábrica (Figura 1), com os horizontes do solo preservados e sem incorporação de rejeitos sólidos. Perfil na base da encosta. Material de origem: rochas carbonáticas/complexos granítóides. |
| 4 | 7267907 | 711187 | 327 m | Mistura de sedimento mais rejeito fino ⁽¹⁾ | Vale soterrado com pilhas de rejeitos, misturados ao solo. Como resultado, a camada de coleta de amostra (0 a 40 cm) não apresentava estrutura e horizontes pedogenéticos. Material de origem: mistura de sedimentos argilosos mais rejeitos da metalurgia. |
| 5 | 7268070 | 711360 | 316 m | Mistura de solo mais rejeito grosso ⁽¹⁾ | Grande ocorrência de rejeito na superfície incorporado ao solo. Como resultado, a camada de coleta de amostra (0 a 40 cm) não apresentava estrutura e horizontes pedogenéticos. Material de origem: mistura de solo mais rejeitos da metalurgia. |
| 6 | 7268671 | 711572 | 202 m | Neossolo Quartzarênico | Próximo à fábrica, com os horizontes do solo preservados e sem incorporação de rejeitos sólidos. Perfil na base da encosta. Material de origem: quartzito. |
| 7 | 7268499 | 711158 | 194 m | Cambissolo Háplico | Terço inferior da encosta, com os horizontes do solo preservados e sem incorporação de rejeitos sólidos. Material de origem: rochas carbonáticas/complexos granítóides. |
| 8 | 7268701 | 711331 | 157 m | Neossolo Flúvico | Faixa entre a fábrica e o rio Ribeira e relevo praticamente plano. Material de origem: sedimentos arenosos (fluviais). |

⁽¹⁾ resíduo de mineração e metalurgia de chumbo intimamente misturados ao solo; devido a falta de horizontes pedogenéticos, não foi possível classificar os perfis de solos.

Os perfis foram localizados em diferentes ambientes de contaminação (solos 2 a 8) (Tabela 1), com o propósito de verificar o efeito da interferência antrópica no agrupamento dos solos por meio da análise por componentes principais (ACP). O solo 1 foi coletado a montante da área de mineração e metalurgia de Pb (380 m acima da cota da fábrica desativada) e com vegetação de mata nativa para representar os locais preservados da área. Foram coletadas amostras nas profundidades de 0-10, 10-20 e 20-40 cm, que corresponderam

aos seguintes horizontes pedogenéticos (observar características dos perfis na Tabela 1): solos 1, 2, 3 e 7 - A1, A2 e A2; solos 4 e 5 - mistura de sedimento/solo mais rejeitos de mineração; solo 6 - A, C1 e C2; solo 8 - A1, A2 e C1. Para se ter maior homogeneidade de horizontes e facilitar as comparações na ACP, não foram tomadas amostras no horizonte B dos Cambissolos (amostragem apenas mais superficial - até 40 cm) pela ausência desse horizonte diagnóstico nos Neossolos. Outro fator determinante para coleta de

amostras de 0 a 40 cm é o maior efeito das atividades de mineração na superfície dos solos. As amostras foram secas ao ar e passados em peneira

com malha de 2 mm, para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA).



FIGURA 1 - Foto aérea com a localização da fábrica desativada (F) e os pontos de amostragem em Adrianópolis (PR) (1 a 8 - coordenadas geográficas apresentadas na Tabela 1).

Análises químicas e granulométricas

Para a caracterização química de rotina (fertilidade) das amostras de TFSA foram utilizados os métodos descritos em Embrapa (1997) e UFPR (2003): pH (em H_2O); carbono orgânico (dicromato de Na); acidez potencial não-trocável (H) (Acetato de Ca 0,5 mol dm^{-3} pH 7,0); Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ trocáveis (KCl 1 mol dm^{-3}); K^+ trocável (Mehlich 1). A análise textural foi conduzida pelo método da pipeta (Embrapa, 1997).

Análises mineralógicas da fração argila

As amostras foram tratadas com H_2O_2 a 30% para remoção de matéria orgânica, e com NaOH 0,2 mol dm^{-3} para dispersão das partículas por agitação em agitador tipo orbital a 150 rpm. Após esses tratamentos prévios, a fração areia foi retida em peneira de 0,05 mm e as frações argila e silte foram recolhidas em provetas de 1.000 cm^3 e separadas por sedimentação com base na lei de Stokes (Melo et al., 2001a).

As amostras de argila foram moídas em almofariz e montadas em placas perfuradas (amostras não orientadas) para a identificação dos minerais por difratometria de raios X (DRX). Os difratogramas foram obtidos em goniômetro vertical Philips, modelo PW1050/70, com velocidade de 1 $^{\circ}20$ min $^{-1}$ e amplitude de 4 a 65 $^{\circ}20$. O difratômetro,

equipado com filtro de Ni e utilizando radiação CuK α , foi operado a 20 mA e 40 kV. Foram realizados tratamentos adicionais para diferenciar os minerais secundários do tipo 2:1 da fração de argila (Ghidin et al., 2006): saturação com Mg, saturação com Mg e solvatação com glicerol e saturação com K e secagem ao ar. Após os tratamentos, as amostras foram montadas em lâminas de vidro, utilizando-se a técnica do esfregaço (amostras orientadas), e analisadas por DRX, numa amplitude de 3 a 15 $^{\circ}20$. Aproveitou-se a amostra saturada com K, e, após aquecimento a 550 °C em mufla, analisou-se novamente a lâmina por DRX nas mesmas condições.

Os óxidos de Fe da fração argila foram concentrados utilizando-se NaOH 5 mol dm^{-3} a quente (Norrish & Taylor, 1961). Foi adicionado silício, na forma de metassilicato de sódio ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$), de modo que a concentração de Si na solução fosse de 0,2 mol dm^{-3} , evitando, assim, a dissolução de óxidos de ferro com alta substituição isomórfica em Al (Kämpf & Schwertmann, 1982). A sodalita [$Na_4Al_3Si_3O_{12}(OH)$] formada durante o tratamento com NaOH 5 mol dm^{-3} foi removida por lavagens com HCl 0,5 mol dm^{-3} (Norrish & Taylor, 1961), empregando-se duas lavagens de 10 min com 50 cm^3 de solução, sendo a suspensão continuamente agitada com bastão de

vidro (Singh & Gilkes, 1991). A fração de óxidos de Fe concentrada foi analisada por DRX. A lâmina montada em pó foi analisada numa amplitude de 10 a 40 °2θ. Utilizou-se NaCl como padrão interno para correção das distorções instrumentais (posição e largura a meia altura dos picos). A mistura (em torno de 50 mg g⁻¹) foi feita triturando-se a amostra em almofariz na presença de NaCl. Para facilitar a medição da posição e da largura a meia altura dos picos, os difratogramas foram obtidos numa velocidade angular lenta do goniômetro (0,1 °2θ min⁻¹).

Para determinar os teores e a composição química dos óxidos de Fe de baixa cristalinidade e óxidos de Fe mais cristalinos, foram utilizadas extrações com oxalato de amônio 0,2 mol dm⁻³, pH 3,0 (OA) (McKeague, 1978) e ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) (Mehra & Jackson, 1960), respectivamente, conforme detalhes apresentados por Melo et al. (2001a). Os teores de Fe foram determinados por espectrometria de absorção atômica (EAA). Após a lavagem do resíduo das extrações com OA e DCB com solução de (NH₄)₂CO₃ 1 mol dm⁻³ e água deionizada para remover o excesso de sais, foi determinada a quantidade de material extraído pela diferença entre a massa seca (24 h em estufa a 60 °C) antes e após os tratamentos.

A relação (R) entre goethita (Gt) e hematita (Hm) ($R = Gt/Gt + Hm$) foi estimada com base na área dos picos dos minerais por DRX, segundo Torrent & Cabedo (1986), em amostra previamente tratada com NaOH 5 mol dm⁻³ (fração óxido de Fe concentrada). A substituição isomórfica (SI) de Fe por Al na estrutura da Hm e Gt foi estimada pela posição dos picos destes minerais, usando NaCl como padrão interno (Melo et al., 2001a): na Gt foi calculada segundo Schulze (1984) e na Hm segundo Schwertmann et al., (1979).

Os teores de Hm e Gt da fração argila foram estimados alocando-se os teores de Fe₂O₃-DCB de cada amostra, considerando-se a relação Gt/(Gt+Hm), fórmula mínima desses minerais e substituição isomórfica de Fe por Al (Melo et al., 2001a).

As amostras da fração de argila, tratadas com DCB, foram analisadas em derivatógrafo SHIMADZU DTG-60, utilizando-se atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A interpretação qualitativa foi feita pelas características dos picos endotérmico e exotérmico dos minerais em análise termodiferencial e a quantificação da caulinita (Ct) e gibbsita (Gb) foi realizada de acordo com a magnitude de redução da massa da amostra, em decorrência da desidroxilação dos minerais (Melo et al., 2001b). Para transformação dos teores de Gb e Ct da fração argila desferrificada para a fração argila natural, levou-se em conta a perda de massa da amostra com o tratamento com DCB.

Análise de componentes principais

Os dados foram submetidos à análise por componentes principais (ACP), com o objetivo de

verificar quais os parâmetros químicos e mineralógicos poderiam ser utilizados para diferenciar ou para indicar similaridades entre as amostras de solos coletadas em diferentes locais (efeito do material de origem e interferência antrópica) e profundidades. O conjunto de métodos analíticos, cujos resultados configuram-se em uma matriz multidimensional, foi submetido à análise de ACP, que consiste de um conjunto de ferramentas estatísticas orientadas a comprimir a matriz original, sem perda de informação relevante (Geladi et al., 1989). Para a apresentação dos resultados optou-se pelo ordenamento das amostras ("Scores") e das variáveis ("Loadings") no mesmo gráfico da ACP, ou seja, adotou-se a utilização de vetores identificando os principais fatores (variáveis) responsáveis pelos agrupamentos das amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise textural e química

Os solos 4, 5, 6 e 8 apresentaram textura variando de média a arenosa (Tabela 2). O solo 5, por conter grande quantidade de rejeitos de siderurgia sobre a superfície, apresentou no horizonte A1 o predomínio de fração areia. A ocorrência de rejeitos no solo 4 também reduziu o seu teor de argila. Já no caso dos solos 6 e 8 o maior teor de areia foi atribuído ao material de origem: quartzito e deposição de sedimentos provenientes do rio, respectivamente (Tabela 1). Os demais solos, originados de rochas carbonáticas/complexos granítóides e sem a incorporação de rejeitos de mineração, apresentaram textura argilosa.

Com exceção do solo 6 (quartzito), os teores de Ca²⁺ foram elevados (Tabela 2), resultados compatíveis com a ocorrência de rochas carbonáticas na região. Esse solo foi o único a ter valores de pH inferiores a 6,5 (variação de 4,6 a 4,9) e possuir acidez potencial trocável (Al³⁺ maior que 1 cmol_c dm⁻³).

Os menores teores de carbono orgânico (CO) foram encontrados nas camadas de 10-20 e de 20-40 cm nos solos 4 e 6 em consequência da mistura de rejeitos e dos menores teores de argila, respectivamente. A combinação de baixos teores de CO e de argila determinou reduzidos valores de CTC nas amostras do solo 6 (Tabela 2). A baixa CTC da amostra 5 (0-10 cm) é justificada pela grande diluição dos componentes coloidais com a intensa mistura de rejeitos grosseiros da siderurgia.

Os resultados das análises químicas e os teores de argila e areia, referentes aos oito solos e as três diferentes profundidades, foram ordenados através da ACP (Figura 2), onde os componentes principais 1 e 2 (PCA-1 e PCA-2) explicaram 84,6%, sendo que a PCA-1 explicou 71,5% e a PCA-2 13,2% da variabilidade total dos dados. Os escores do componente principal 1 correlacionaram-se positivamente com o Ca²⁺ ($r = 0,99$), CTC ($r = 0,98$), pH ($r = 0,70$), e argila ($r = 0,82$); negativamente, com os teores de areia ($r = -0,81$) e Al³⁺ ($r = 0,93$). A componente principal 2 correlacionou-se negativamente com o pH ($r = -0,70$).

TABELA 2 - Análise granulométrica e atributos químicos das amostras de solos de Adrianópolis (PR).

| Solo/ Prof. (cm)/ Horizonte | pH H ₂ O | Al ³⁺ | H + Al ³⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | K ⁺ | Na ⁺ | SB (2) | CTC (2) | T (2) | C.O. (2) | V ⁽²⁾ | Areia | Silte | Argila |
|-----------------------------------|------------------------|---|-------------------------|------------------|------------------|----------------|-----------------|-----------|------------|----------|-------------|--------------------|-------|-------------------------------|--------|
| | | -----cmol _c dm ⁻³ ----- | | | | | | | | | | g dm ⁻³ | % | -----g kg ⁻¹ ----- | |
| 1(0-10) (A1) | 6,7 | 0,0 | 4,5 | 23,7 | 3,2 | 0,19 | 0,09 | 27,2 | 31,7 | 66,5 | 45,0 | 86 | 162 | 362 | 477 |
| 1(10-20) (A2) | 6,4 | 0,0 | 6,3 | 19,4 | 3,4 | 0,10 | 0,08 | 23,0 | 29,3 | 57,8 | 29,3 | 79 | 169 | 324 | 507 |
| 1 (20-40) (A2) | 6,8 | 0,0 | 4,0 | 24,2 | 2,8 | 0,09 | 0,08 | 27,2 | 31,2 | 60,4 | 26,9 | 87 | 170 | 314 | 516 |
| 2 (0-10) (A1) | 6,6 | 0,0 | 4,6 | 26,4 | 3,5 | 0,13 | 0,06 | 30,1 | 34,7 | 78,7 | 37,7 | 87 | 98 | 461 | 441 |
| 2 (10-20) (A2) | 7,3 | 0,0 | 1,3 | 30,4 | 2,5 | 0,11 | 0,07 | 33,0 | 34,4 | 75,9 | 28,1 | 96 | 106 | 442 | 453 |
| 2 (20-40) (A2) | 7,7 | 0,0 | 0,2 | 26,8 | 3,4 | 0,07 | 0,07 | 30,3 | 30,5 | 69,3 | 19,0 | 100 | 89 | 471 | 440 |
| 3 (0-10) (A1) | 6,9 | 0,0 | 1,3 | 25,5 | 1,8 | 0,48 | 0,09 | 27,8 | 29,2 | 67,3 | 45,6 | 96 | 204 | 363 | 434 |
| 3 (10-20) (A2) | 6,8 | 0,0 | 0,8 | 25,5 | 2,3 | 0,44 | 0,08 | 28,3 | 29,1 | 62,8 | 37,7 | 97 | 204 | 332 | 464 |
| 3 (20-40) (A2) | 6,8 | 0,0 | 1,3 | 25,5 | 1,7 | 0,30 | 0,08 | 27,6 | 28,9 | 68,2 | 37,7 | 95 | 188 | 388 | 424 |
| 4 (0-10) ⁽¹⁾ | 8,4 | 0,0 | 0,0 | 23,8 | 1,2 | 0,47 | 0,10 | 25,5 | 25,5 | 96,1 | 26,3 | 100 | 179 | 556 | 266 |
| 4 (10-20) | 8,3 | 0,0 | 0,0 | 32,5 | 2,6 | 0,26 | 0,09 | 35,5 | 35,5 | 167,3 | 6,3 | 100 | 120 | 668 | 212 |
| 4 (20-40) | 8,4 | 0,0 | 0,0 | 28,9 | 2,0 | 0,25 | 0,20 | 31,3 | 31,3 | 123,1 | 6,3 | 100 | 99 | 646 | 255 |
| 5 (0-10) ⁽¹⁾ | 8,3 | 0,0 | 0,0 | 10,1 | 0,5 | 0,45 | 0,28 | 11,3 | 11,3 | 235,0 | 28,1 | 100 | 807 | 145 | 48 |
| 5 (10-20) | 8,3 | 0,0 | 0,0 | 24,3 | 1,5 | 0,33 | 0,20 | 26,4 | 26,4 | 75,6 | 20,8 | 100 | 336 | 315 | 349 |
| 5 (20-40) | 8,0 | 0,0 | 0,0 | 27,8 | 2,3 | 0,19 | 0,20 | 30,5 | 30,5 | 97,3 | 13,0 | 100 | 184 | 503 | 313 |
| 6 (0-10) (A) | 4,9 | 1,0 | 4,9 | 1,8 | 0,5 | 0,24 | 0,06 | 2,6 | 7,5 | 60,9 | 11,8 | 34 | 730 | 147 | 124 |
| 6 (10-20) (C1) | 4,6 | 1,3 | 4,1 | 0,0 | 0,0 | 0,12 | 0,04 | 0,2 | 4,3 | 45,3 | 6,9 | 4 | 747 | 158 | 95 |
| 6 (20-40) (C2) | 4,6 | 1,2 | 3,0 | 0,4 | 0,0 | 0,11 | 0,04 | 0,5 | 3,5 | 54,5 | 6,3 | 15 | 777 | 159 | 64 |
| 7 (0-10) (A1) | 8,3 | 0,0 | 0,0 | 24,9 | 1,4 | 0,68 | 0,15 | 27,1 | 27,1 | 56,1 | 30,5 | 100 | 151 | 365 | 483 |
| 7 (10-20) (A2) | 8,3 | 0,0 | 0,0 | 28,1 | 0,7 | 0,60 | 0,11 | 29,5 | 29,5 | 57,4 | 18,4 | 100 | 125 | 361 | 515 |
| 7 (20-40) (A2) | 8,2 | 0,0 | 0,0 | 29,2 | 1,0 | 0,50 | 0,09 | 30,7 | 30,7 | 55,9 | 17,8 | 100 | 117 | 334 | 549 |
| 8 (0-10) (A1) | 8,3 | 0,0 | 0,0 | 12,2 | 0,6 | 0,30 | 0,19 | 13,3 | 13,3 | 89,2 | 20,8 | 100 | 586 | 265 | 149 |
| 8 (10-20) (A2) | 8,3 | 0,0 | 0,0 | 12,4 | 1,2 | 0,22 | 0,20 | 14,0 | 14,0 | 67,9 | 19,8 | 100 | 553 | 241 | 206 |
| 8 (20-40) (C1) | 8,2 | 0,0 | 0,0 | 19,5 | 2,0 | 0,23 | 0,16 | 21,9 | 21,9 | 69,0 | 17,8 | 100 | 353 | 329 | 318 |

⁽¹⁾ Ausência de horizontes pedogenéticos - mistura de sedimento/solo e rejeitos da metalurgia de Pb; ⁽²⁾ SB - soma de bases, CTC - capacidade de troca catiônica a pH 7,0, C.O. - carbono orgânico, T - Atividade da fração argila, V - saturação por bases (Embrapa, 2006).

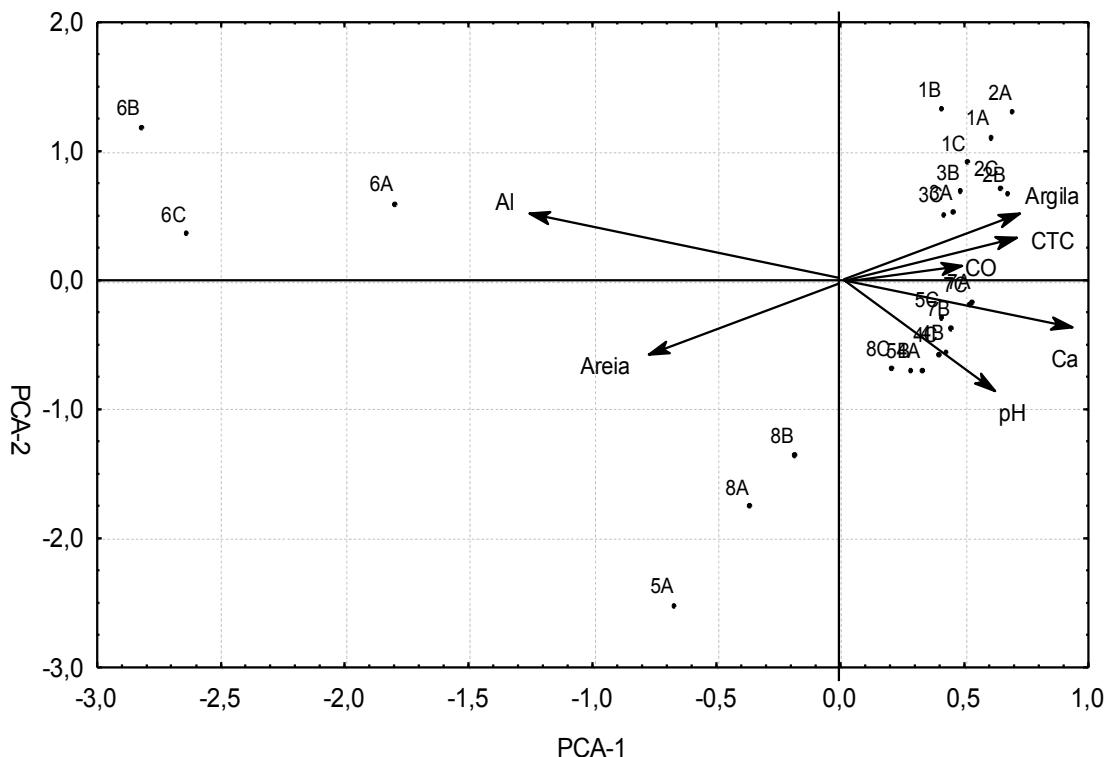


FIGURA 2 - Componentes principais (PCA-1 e PCA-2) dos resultados químicos e teores de argila e areia de amostras de solos de Adrianópolis (PR): os pontos representam o ordenamento das amostras [solos (1 a 8) e profundidade (A -0 - 10 cm, B - 10 - 20 cm, C - 20 - 40 cm)] e as setas o ordenamento das variáveis.

A ACP demonstrou que o agrupamento ocorreu mais em função do local de coleta, do que das profundidades de amostragem (camadas e horizontes). As amostras dos horizontes do solo 6 (A, C1 e C2) e do solo 8 (A1 e A2) e da camada 0-10 cm do solo 5 foram agrupadas no lado esquerdo da ACP (Figura 2), em função da textura mais grosseira; a separação do solo 6 no eixo superior deveu-se a presença de Al^{3+} apenas nesse solo (Tabela 2). Com isso, com base no material de origem, os solos foram divididos em dois ambientes: arenosos e argilosos, sendo que os últimos apresentaram maiores teores de Ca^{2+} e valores de CTC (vetores direcionados para o lado esquerdo do gráfico). Contudo, o efeito do material de origem foi anulado pela atividade antrópica na camada mais superficial do solo 5 (incorporação de rejeitos de siderurgia do tamanho areia), que possui o mesmo material de origem dos solos 1, 2, 3 e 7 (rochas carbonáticas/complexos granítoides). A textura mais fina da amostra 8C (solo 8, horizonte C1), característica responsável por sua dispersão para o lado direito do gráfico, provavelmente, foi decorrente da deposição de sedimentos mais argilosos no horizonte C1 pelo rio; esses sedimentos determinaram maiores valores de CTC e teores de Ca^{2+} em relação aos horizontes superiores. Em Neossolos Flúvicos, devido à maior

heterogeneidade do material de origem, tem-se efeito expressivo do horizonte amostrado (Lages, 2005; Embrapa, 2006). Além disso, a separação entre o eixo superior e inferior foi fortemente influenciada pelos valores de pH: eixo superior pH menor que 7,0 e inferior maior que 8,0.

menor que 7,0 e inferior maior que 8,0. O grupo formado no quadrante superior direito pelas amostras dos solos 1, 2 e 3 (delimitados por uma elipse na figura 2) refletiu os maiores teores de CO₂, além das maiores quantidades de argila e teores de Ca²⁺. Esses três solos foram formados de rochas carbonáticas/complexos granítoides, o que reforça a importância do material de origem nas características químicas e texturais dos solos. A presença de colúvio no solo 2, favorecida por sua posição de meia encosta (Tabela 1 e Figura 1), não ocasionou sua diferenciação em relação aos solos 1 e 3 (autóctones) na ACP; a fonte dos sedimentos a montante do ponto 2 também foi o intemperismo das mesmas rochas (carbonáticas/complexos granítoides). Não houve dispersão das amostras desses solos tomadas em diferentes horizontes no gráfico da ACP, evidenciando a homogeneidade dos perfis até 40 cm.

As amostras do solo 7 ficaram na porção inferior do gráfico da ACP (Figura 2). Mesmo próximo geograficamente ao solo 3 (parte mais

baixa da área - Figura 1), possivelmente, a formação do solo 7 foi mais influenciada por rochas carbonáticas, o que elevou seus valores de pH acima de 8,0 nos horizontes A1 e A2 (Tabela 2).

As amostras do solo 4 formaram um grupo bastante homogêneo no quadrante inferior direito (Figura 2) devido ao pH básico (8,3 - 8,4) e aos menores teores de CO. O rejeito fino misturado ao solo 4 foi proveniente do processo de metalurgia do Pb, o que, provavelmente, levou à formação de óxidos (CaO e MgO) com alta capacidade corretiva. Já as amostras do ponto 5 ficaram mais dispersas em função das diferentes quantidades de rejeitos grosseiros incorporados em cada profundidade: amostra 0-10 cm no quadrante esquerdo e amostras 10-20 cm e 20-40 cm no direito em consequência da menor participação dos resíduos na fração areia e dos maiores teores de Ca^{2+} . Dessa forma, a interferência antrópica decorrente

da mineração definiu características diferenciadas das camadas e, por consequência, a dispersão das amostras do solo 5.

O posicionamento de todas as amostras do solo 8 no eixo inferior do gráfico da ACP deveu-se, principalmente, aos elevados valores de pH (8,2 - 8,3).

Análise mineralógica

Os teores de óxidos de Fe extraídos com oxalato de amônio (OA) e com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) (Tabela 3) foram baixos, o que está relacionado à pobreza dos materiais de origem da região em minerais primários ferromagnesianos. Os teores de Fe_2O_3 -DCB da fração argila de solos originados de rochas básicas, por exemplo, ultrapassam 250 g kg^{-1} (Melo et al., 2001a; Ghidin et al., 2006).

TABELA 3 - Teores de óxidos de ferro de baixa (extração com oxalato de amônio - OA) e alta cristalinidade (extração com ditionito-citrato-bicarbonato - DCB) e relação goethita/(goethita+hematita) [Gt/(Gt+Hm)] nas amostras da fração argila de solos de Adrianópolis (PR)

| Solo/ Prof. (cm)/ Horizonte | Oxalato (OA) | | Ditionito (DCB) | Fe ₂ O ₃ Total (AO + DCB) | Relação FeOA/FeDCB | Gt/ (Gt + Hm) |
|-----------------------------------|--------------------------------|--|--------------------|--|-----------------------|------------------|
| | Fe ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ g kg ⁻¹ | | | | |
| 1(0-10) (A1) | 12,4 | 24,3 | | 36,7 | 0,51 | 0,29 |
| 1(10-20) (A2) | 10,2 | 31,2 | | 41,4 | 0,33 | 0,19 |
| 1 (20-40) (A2) | 19,1 | 20,1 | | 39,2 | 0,95 | 0,18 |
| 2 (0-10) (A1) | 2,4 | 26,9 | | 29,2 | 0,09 | 0,69 |
| 2 (10-20) (A2) | 1,6 | 39,7 | | 41,3 | 0,04 | 0,61 |
| 2 (20-40) (A2) | 2,9 | 37,6 | | 40,5 | 0,08 | 0,75 |
| 3 (0-10) (A1) | 10,4 | 24,5 | | 34,9 | 0,42 | 0,46 |
| 3 (10-20) (A2) | 5,3 | 36,0 | | 41,3 | 0,15 | 0,43 |
| 3 (20-40) (A2) | 5,7 | 35,3 | | 41,0 | 0,16 | 0,46 |
| 4 (0-10) ⁽¹⁾ | 10,4 | 33,0 | | 43,5 | 0,32 | 1,00 |
| 4 (10-20) | 8,2 | 20,8 | | 29,0 | 0,39 | 1,00 |
| 4 (20-40) | 8,7 | 36,3 | | 44,9 | 0,24 | 0,93 |
| 5 (0-10) ⁽¹⁾ | 1,0 | 36,9 | | 37,9 | 0,03 | 0,92 |
| 5 (10-20) | 4,0 | 35,7 | | 39,6 | 0,11 | 0,98 |
| 5 (20-40) | 11,8 | 27,4 | | 39,2 | 0,43 | 0,85 |
| 6 (0-10) (A) | 10,3 | 34,3 | | 44,5 | 0,30 | 1,00 |
| 6 (10-20) (C1) | 10,2 | 24,0 | | 34,2 | 0,43 | 1,00 |
| 6 (20-40) (C2) | 10,3 | 33,1 | | 43,4 | 0,31 | 1,00 |
| 7 (0-10) (A1) | 8,4 | 35,9 | | 44,4 | 0,24 | 0,54 |
| 7 (10-20) (A2) | 6,6 | 34,1 | | 40,7 | 0,19 | 0,68 |
| 7 (20-40) (A2) | 7,4 | 31,6 | | 38,9 | 0,23 | 0,72 |
| 8 (0-10) (A1) | 9,4 | 32,7 | | 42,1 | 0,29 | 1,00 |
| 8 (10-20) (A2) | 9,7 | 36,9 | | 46,6 | 0,26 | 1,00 |
| 8 (20-40) (C1) | 9,9 | 35,9 | | 45,8 | 0,27 | 0,82 |

⁽¹⁾ Ausência de horizontes pedogenéticos - mistura de sedimento/solo e rejeitos da metalurgia de Pb.

Mesmo com predomínio de óxidos de Fe mais cristalinos, os valores da relação FeOA/FeDCB foram relativamente altos, compatíveis com o menor grau de intemperismo dos solos (Neossolos e Cambissolos) e elevados teores de CO das amostras (Tabela 2). A fração húmica tem efeito inibidor na cristalização dos óxidos de Fe (Schwertmann, 1991; Ghidin et al., 2006). Em latossolos é comum encontrar valores para essa relação inferiores a 0,01 (Melo et al., 2001a).

De maneira geral, os valores da relação [Gt/(Gt+Hm)] nos solos decresceram em profundidade (Tabela 3). Estes resultados podem

ser creditados à maior quantidade de matéria orgânica na camada superficial, uma vez que esta favorece a formação da Gt, por complexar o Fe retirando-o da solução do solo (Schwertmann, 1991).

Verificou-se a ocorrência de esmectita em todas as amostras, com exceção do ponto 6. Estima-se expressiva ocorrência desse mineral nos solos, dada a grande diferença entre a soma de minerais em relação ao conteúdo total de argila (Tabela 4), o que é coerente com o alto valor de atividade da fração argila (T) das amostras (maior que 27 cmol_c kg⁻¹ - Embrapa, 2006) (Tabela 2).

TABELA 4 - Composição mineralógica da fração argila das amostras de solos de Adrianópolis (PR)⁽¹⁾

| Solo/ Prof. (cm)/ Horizonte | Ct | Gb | Hm | Gt | Material amorfo | Total | Esmectita | EHE | Mica | Fd | Qz | Calcita | Talco |
|-----------------------------------|--------------------|------|------|------|--------------------|-------|-----------|-----|------|----|----|---------|-------|
| | g kg ⁻¹ | | | | | | | | | | | | |
| 1(0-10) (A1) | 537,4 | 35,9 | 19,7 | 7,8 | 55,6 | 656,4 | nq | nq | - | - | nq | - | nq |
| 1(10-20) (A2) | 541,6 | 34,4 | 33,1 | 7,7 | 75,3 | 692,2 | nq | - | - | - | nq | - | nq |
| 1 (20-40) (A2) | 534,2 | 33,4 | 19,0 | 4,1 | 50,0 | 640,8 | nq | nq | - | - | nq | - | nq |
| 2 (0-10) (A1) | 438,6 | 51,3 | 9,7 | 21,4 | 57,8 | 578,8 | nq | nq | - | - | nq | - | nq |
| 2 (10-20) (A2) | 423,3 | 50,0 | 19,4 | 30,4 | 54,6 | 577,8 | nq | nq | - | - | nq | - | nq |
| 2 (20-40) (A2) | 441,6 | 40,0 | 10,6 | 31,8 | 44,6 | 568,6 | nq | nq | - | - | nq | - | nq |
| 3 (0-10) (A1) | 534,4 | 43,7 | 14,1 | 11,8 | 54,1 | 658,1 | nq | - | - | nq | nq | - | - |
| 3 (10-20) (A2) | 535,5 | 36,2 | 23,0 | 17,1 | 42,6 | 654,4 | nq | - | - | nq | nq | - | - |
| 3 (20-40) (A2) | 518,5 | 41,2 | 21,5 | 18,4 | 26,4 | 626,1 | nq | - | - | nq | nq | - | - |
| 4 (0-10) ⁽²⁾ | 494,8 | 39,5 | 0,0 | 36,8 | 60,6 | 631,6 | nq | nq | nq | nq | nq | - | nq |
| 4 (10-20) | 441,3 | 29,3 | 0,1 | 27,6 | 86,2 | 584,4 | nq | - | - | nq | nq | - | nq |
| 4 (20-40) | 497,8 | 39,9 | 3,1 | 41,8 | 34,7 | 617,4 | nq | - | - | nq | nq | - | nq |
| 5 (0-10) ⁽²⁾ | 443,4 | 35,1 | 3,2 | 37,9 | 96,9 | 616,4 | nq | - | - | - | nq | - | - |
| 5 (10-20) | 532,4 | 45,4 | 0,8 | 41,4 | 26,0 | 646,0 | nq | - | nq | - | nq | - | - |
| 5 (20-40) | 445,0 | 46,1 | 4,8 | 27,3 | 19,9 | 543,0 | nq | - | - | - | nq | nq | - |
| 6 (0-10) (A) | 525,6 | 21,2 | 0,0 | 41,1 | 58,4 | 646,3 | - | - | nq | nq | nq | nq | - |
| 6 (10-20) (C1) | 505,8 | 16,2 | 0,0 | 27,4 | 102,4 | 651,8 | - | - | nq | nq | nq | nq | - |
| 6 (20-40) (C2) | 494,0 | 24,4 | 0,0 | 41,2 | 75,2 | 634,8 | - | - | nq | nq | nq | nq | - |
| 7 (0-10) (A1) | 595,2 | 34,8 | 19,2 | 22,2 | 69,4 | 740,9 | nq | - | - | nq | nq | - | - |
| 7 (10-20) (A2) | 601,8 | 32,7 | 13,6 | 28,6 | 61,7 | 738,4 | nq | - | - | nq | nq | - | - |
| 7 (20-40) (A2) | 674,5 | 45,5 | 10,5 | 26,9 | 61,1 | 818,6 | nq | - | - | nq | nq | - | nq |
| 8 (0-10) (A1) | 501,8 | 32,2 | 0,0 | 38,5 | 71,9 | 644,4 | nq | nq | nq | nq | nq | - | - |
| 8 (10-20) (A2) | 509,1 | 40,2 | 0,0 | 45,4 | 91,1 | 685,8 | nq | nq | - | nq | nq | - | nq |
| 8 (20-40) (C1) | 538,3 | 21,5 | 7,6 | 35,1 | 79,8 | 682,2 | nq | nq | - | nq | nq | - | - |

⁽¹⁾ Ct - caulinita, Gb - gibbsita, Hm - hematita, Gt - goethita, Material amorfo - quantidade de material extraído pelo oxalato de amônio, EHE - esmectita com hidroxi-Al entrecamadas, Fd - feldspato, Qz - quartzo. nq - mineral apenas identificado por DRX (análise qualitativa). - ausência de reflexão por DRX. ⁽²⁾ Ausência de horizontes pedogenéticos - mistura de sedimento/solo e rejeitos da metalurgia de Pb.

Praticamente metade da fração argila é composta por Ct (Tabela 4). Tal fato é devido ao clima tropical úmido da região, o que favorece a remoção de Si e formação de mineral 1:1, mesmo em solos jovens associados a relevo acidentado. Diversos autores encontraram a Ct como o principal componente da fração argila de diferentes classes de solos tropicais e subtropicais (Melo et al., 2001b; Wowk & Melo, 2005; Barros et al., 2008).

Os teores de Gb, Gt e Hm foram muito baixos. A coexistência de altos teores de Gb e esmectita na fração argila não é favorecida, pois a formação do primeiro mineral é expressiva apenas em ambientes com remoção quase total de Si solúvel (concentrações próximas a zero na solução do solo) e solos com elevado grau de intemperismo (Latossolos) (Melo et al., 2001a).

Verificou-se a presença de quartzo na fração argila de todas as amostras, que mesmo sendo um mineral solúvel com tamanho menor que 0,002 mm, também já foi observado em outros estudos (Melo et al., 2001a; Ghidin et al., 2006). A calcita na fração argila foi devido à litologia da região (materiais calcíticos e carbonáticos), em conjunto com mica, talco e feldspato advindos do substrato granítico (Oliveira et al., 2002).

Os resultados mineralógicos foram ordenados através de ACP, onde os componentes principais 1 e 2 (PCA-1 e PCA-2) explicaram 70,5%, sendo que a PCA-1 explicou 42,1% e a PCA-2 28,4% da variabilidade total dos dados (Figura 3). Os escores do componente principal 1 (PCA-1) correlacionaram-se positivamente com o teor de Gt ($r = 0,70$); negativamente, com a Hm ($r = -0,88$) e com a concentração de Gb ($r = -0,70$). A componente principal 2, correlacionou-se positivamente com a Ct ($r = 0,70$).

O posicionamento das amostras nos quadrantes do gráfico da ACP (Figura 3) foi determinado, principalmente, pelas seguintes variáveis (teores de minerais): direita – Gt; esquerda – Hm; inferior – Gb. Observou-se correlação negativa entre os teores de Hm e Gt nas amostras ($r = -0,81$, $p < 0,001$). As amostras com mais Hm e menos Gt deslocaram-se para a esquerda (Figura 3). Esses solos também apresentaram os maiores teores de Ct (534 a 674 g kg⁻¹), o que resultou na formação de três grupos homogêneos no quadrante superior esquerdo (amostras do solo 1; amostras do solo 7; horizontes A1 e A2 (10-20 cm) do solo 3). Além disso, o que contribuiu para esses agrupamentos foram os menores teores de Gb nesses solos. Esse comportamento evidencia a homogeneidade mineralógica dos diferentes sub horizontes do horizonte superficial dos solos e pequena dispersão mineralógica entre Neossolos (1 e 3) e Cambissolo (7) em relevo forte ondulado/montanhoso, quando se compara o mesmo horizonte pedogenético (horizonte A).

Os menores teores de Ct e material amorfos induziram o afastamento da amostra 3C do grupo de amostras do solo 3. Em relação às características químicas (Figura 2), houve dispersão

das amostras do solo 2, afastando-se do quadrante dos solos 1 e 3 (solos com mesmo material de origem) (Figura 3). Os maiores teores de Gb do solo 2, que foram responsáveis por seu posicionamento no quadrante inferior esquerdo, pode ser atribuído ao retrabalhamento dos sedimentos incorporados ao perfil (solo alóctone), o que favoreceu a remoção de Si e a formação desse mineral. Não há evidências morfológicas de sedimentação nos solos 1 e 3 (autóctones).

A intensa interferência das atividades de mineração e metalurgia de Pb nos solos 4 e 5 também promoveram diferenças mineralógicas nas camadas amostradas: grande dispersão das amostras 0-10, 10-20 e 20-40 cm de um mesmo solo. As amostras dos solos 4 e 5 agruparam-se na porção inferior devido aos maiores teores de Gb e Gt (Tabela 4 - Figura 3). A dispersão da amostra 4C (20 a 40 cm) em relação às demais amostras desse solo para o quadrante esquerdo foi a ocorrência de Hm apenas na camada mais profunda. Já as amostras mais profundas do local 5 apresentaram deslocamento para a esquerda devido aos maiores teores de Gb (cerca de 10 g kg⁻¹ maior do que o da amostra mais superficial - Tabela 4).

O horizonte C2 do solo 8, além de apresentar maior teor de argila (Tabela 2 e Figura 2), também se diferenciou das amostras mais superficiais desse solo, por apresentar resíduo de hematita (deslocamento para a parte superior do gráfico - Figura 3).

O efeito do material de origem na mineralogia da fração argila ficou evidente na separação das amostras do solo 6 (quartzito), que se distanciou dos solos formados de rochas carbonáticas/complexos granítóides.

Nos solos 4, 5 e 8 os horizontes mais superficiais apresentaram tendência ao agrupamento (Figura 3), devido aos maiores teores de Gt (Tabela 4), favorecidos pelos maiores teores de CO (Tabela 2) (Schwertmann, 1991).

CONCLUSÕES

1) Na área de estudo, a análise por componentes principais (ACP) foi eficiente para verificar as similaridades (agrupamento) ou as diferenças, com base na granulometria e características químicas e mineralógicas, de amostras de solos de ambientes próximos e formados de diferentes materiais de origem e submetidos a variados graus de interferência antrópica.

2) ACP da granulometria e das características químicas: devido à homogeneidade dos perfis, a profundidade de amostragem (horizonte e camadas até 40 cm) não foi importante no agrupamento das amostras. O material de origem definiu a divisão das amostras em dois grandes grupos, por sua forte influência nos teores de argila e nos valores de pH. Apenas nos solos com maior interferência antrópica a intensa incorporação de rejeitos da metalurgia de metais pesados nos perfis superou o efeito do material de

origem na ACP. Com relação aos processos pedogenéticos, os diferentes níveis de adição natural de matéria orgânica foram mais importante que a incorporação de sedimentos via colúvio nos perfis na separação de grupos homogêneos de amostras.

3) ACP dos atributos mineralógicos da fração argila: os teores de hematita, se contrapondo aos teores de goethita, mais os teores gibbsita, foram preponderantes para o agrupamento das amostras. Apenas dentro do quadrante de amostras com maiores teores de hematita, a variação nos teores de caulinita foi importante para a subdivisão

de grupos de amostras mais homogêneos. Solos com diferentes graus de desenvolvimento (Neossolos e Cambissolos) apresentaram mineralogia similar e não foram separados pela ACP. A intensa interferência antrópica também influenciou a mineralogia das amostras de solos. Diferente da ACP para a granulometria e características químicas, as amostras do solo alóctone (incorporação de sedimentos de colúvio) foram separadas em um grupo homogêneo e distinto por apresentarem maiores teores de gibbsita.

REFERÊNCIAS

1. BARBAR, L. C.; MELO, V. F. Variabilidade das características químicas e mineralógicas de solos da região metropolitana de Curitiba (PR). *Scientia Agraria*, v. 9, n. 2, p. 187-197, 2008.
2. BARROS, Y. J. et al. Teores de metais pesados e caracterização mineralógica de solos do cemitério municipal de Santa Cândida, Curitiba (PR). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 32, n. 4, p. 1763-1773, 2008.
3. BORUVKA, L.; KOZAK, J. Geostatistical investigation of a reclaimed dumpsite soil with emphasis on aluminum. *Soil and Tillage Research*, v. 59, n. 3-4, p. 115-126, 2001.
4. CARVALHO JUNIOR, W. C. et al. Análise multivariada de Argissolos da faixa Atlântica Brasileira. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 32, n. 5, p. 2081-2090, 2008.
5. EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. *Manual de métodos de análise de solo*. 2. ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212 p.
6. EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. *Sistema brasileiro de classificação de solos*. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2006. 306 p.
7. GELADI, P. et al. Principal component analysis on multivariate images. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 5, n. 3, p. 209-220, 1989.
8. GHIDIN, A. A. et al. Toposequências de Latossolos originados de rochas basálticas no Paraná. I-Mineralogia da fração de argila. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 30, n. 2, p. 293-306, 2006.
9. GOLOBOÉANIN, D. D. et al. Principal component analysis for soil contamination with PAHs. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 72, n. 2, p. 219-223, 2004.
10. IPARDES - INSTITUTO PARANAENSE DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL. *Anuário estatístico do Estado do Paraná 2005*. Disponível em: <http://www.pr.gov.br/ipardes/publicacoes/anuario/anuario_2005/index.html>. Acesso em 05 fev. 2008.
11. KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. The 5M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. *Clays and Clay Minerals*, v. 30, n. 6, p. 401-408, 1982.
12. KITCHEN, N. R.; HAVLIN, J. L.; WESTFALL, D. G. Soil sampling under no-till banded phosphorus. *Soil Science Society of America Journal*, v. 54, n. 8, p. 1661-1665, 1990.
13. LAGES, S. G. Análise pedológica aplicada à identificação de descontinuidades estratigráficas: vertentes do córrego do Quebra, Depressão de Gouveia, MG. 2005. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.
14. MCKEAGUE, J. A. *Manual on soil sampling and methods of analysis*. Ottawa: Canadian Society of Soil Science, 1978. 212 p.
15. MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, v. 7, n. 2, p. 317-327, 1960.
16. MELO, V. F. et al. Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 25, n. 1, p. 19-32, 2001a.
17. MELO, V. F. et al. Chemical and mineralogical properties of kaolinite-rich Brazilian soils. *Soil Science Society of America Journal*, v. 65, n. 4, p. 1324-1333, 2001b.
18. NORRISH, K.; TAYLOR, M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. *Journal of Soil Science*, v. 12, n. 12, p. 294-306, 1961.
19. OLIVEIRA, M. A. F et al. Caracterização isotópica de metabasitos e anfibolitos dos grupos Açuengui e Setuba na porção sul da faixa Ribeira. *Geologia USP Série Científica*, v. 2, p. 161-170, 2002.
20. SANTOS, J. S. et al. Estudo da mobilização de metais e elementos traços em ambientes aquáticos do semiárido brasileiro aplicando análises de componentes principais. *Química Nova*, v. 31, n.5, p. 1107-1111, 2008.
21. SCHULZE, D. G. The influence of aluminium on iron oxides VIII. Unit-cell dimension of Al-substituted of goethites and estimation of Al from them. *Clays and Clay Minerals*, v. 32, n. 1, p. 36-44, 1984.
22. SCHWERTMANN, U. et al. The influence of aluminium on iron oxides. Part II. Preparation and properties of Al-substituted hematites. *Clays and Clay Minerals*, v. 27, n. 2, p. 105-112, 1979.
23. SCHWERTMANN, U. Solubility and dissolution of iron oxides. *Plant and Soil*, v. 130, n.1, p. 1-25, 1991.
24. SINGH, B.; GILKES, R. J. Concentration of iron oxides from soil clays by 5 M NaOH treatment: The complete removal of sodalite and kaolin. *Clay Minerals*, v. 26, n. 4, p. 463-472, 1991.
25. SPLECHTNIA, B. E.; KLINKA, K. Quantitative characterization of nutrient regimes of high-elevation forest soils in the Southern coastal region of British Columbia, Canada. *Geoderma*, v. 102, n. 1, p. 153-174, 2001.
26. TORRENT, J.; CABEDO, A. Sources of iron oxides in reddish brown soil profiles from calcarenites in Southern Spain. *Geoderma*, v. 37, n. 1, p. 57-66, 1986.

KUMMER, L. et al. Uso da análise de componentes principais...

27. UFPR - UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. **Manual de diagnóstico da fertilidade e manejo dos solos agrícolas**. 2. ed. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2003. 143 p.
28. URENIUK, G. Os recursos hídricos da Bacia do Rio Ribeira de Iguape e do Litoral Sul. In: SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE DE SÃO PAULO (Ed.). **Programa de educação ambiental do Vale do Ribeira**. São Paulo, 1992, p. 119-145.
29. VALLADARES, G. S. et al. Análise dos componentes principais e métodos multicritério ordinais no estudo de organossolos e solos afins. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 1, p. 285-296, 2008.
30. WHITE, A. F.; BRANTLEY, S. L. Chemical weathering rates of silicate minerals: An overview. **Reviews in Mineralogy**, v. 31, n. 1, p. 1-22, 1995.
31. WOLLENHAUPT, N. C. et al. Mapping soil test phosphorus and potassium for variable-rate fertilizer application. **Journal of Production Agriculture**, v. 7, n. 4, p. 441-448, 1994.
32. WOWK, G. I. T.; MELO, V. F. Avaliação do nível de chumbo, em solo de várzea, proveniente da reciclagem de bactérias. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 9, n. 4, p. 613-622, 2005.

Recebido em 18/05/2010
Aceito em 14/12/2010