



ISSN:1984-2295

# Revista Brasileira de Geografia Física



Homepage: [www.ufpe.br/rbgfe](http://www.ufpe.br/rbgfe)

## Composição total elementar do solo de um experimento de longa duração usando espectroscopia total de fluorescência de raios-X<sup>1</sup>

Viviane Capoane<sup>2</sup>; Ivan Renato Cardoso Krolow<sup>3</sup>; Danilo Rheinheimer dos Santos<sup>4</sup>; Lutécia Beatriz Canalli<sup>5</sup>.

<sup>2</sup>Pesquisadora no Centro Regional Sul de Pesquisas Espaciais - INPE, E-mail do Autor correspondente: [capoane@gmail.com](mailto:capoane@gmail.com); <sup>3</sup>Pesquisador no Departamento de Solos da Universidade Federal de Santa Maria. E-mail: [ikrolow55@gmail.com](mailto:ikrolow55@gmail.com); <sup>4</sup>Professor Titular do Departamento de Solos da Universidade Federal de Santa Maria. E-mail: [danilonesaf@gmail.com](mailto:danilonesaf@gmail.com); <sup>5</sup>Pesquisadora do Instituto Agrônomo do Paraná. E-mail: [lutecia@iapar.br](mailto:lutecia@iapar.br)

Artigo recebido em 04/05/2016 e aceito em 29/07/2016.

### RESUMO

Neste trabalho, determinaram-se os teores totais das substâncias químicas presentes em um Latossolo Vermelho aluminoférrico utilizando a técnica de espectroscopia total de fluorescência de raios-X. A pesquisa teve como objetivo criar uma base de dados geoquímica para os solos da região sudoeste do Paraná; comparar os resultados com valores de referência nacional e internacional; avaliar o efeito dos sistemas plantio direto *versus* convencional de cultivo e; de plantas de cobertura de inverno, na geoquímica do solo de um experimento de longa duração. As coletas de solo se deram em três locais distintos, em três camadas (0-10, 10-20 e 20-40 cm). A técnica utilizada forneceu de maneira rápida e limpa a impressão digital química do solo e os mesmos servem de *background* para o sudoeste do Paraná. Os teores de elementos químicos preconizados por organizações nacionais e internacionais não estão alinhados com os teores observados em áreas não antropizadas do estado do Paraná. Os resultados obtidos também mostraram que 29 anos após a implantação do experimento, a fertilidade natural foi alterada e que, a substituição da vegetação nativa por sistemas cultivados levou a exportação de algumas substâncias químicas do solo como SO<sub>3</sub>, MnO, Co e, ao acúmulo de outras como CaO, K<sub>2</sub>O e MgO. No sistema plantio direto (0-10 cm) concentraram-se os maiores teores de substâncias de origem antropogênica. O sistema convencional de cultivo apresentou diferenciação significativa nos teores entre as plantas de cobertura e não significativa entre as camadas de solo.

Palavras-chave: manejo do solo, plantas de cobertura, plantio direto, plantio convencional, geoquímica.

### Total elemental composition of a soil in a long term experiment using X-Ray fluorescence spectroscopy

### ABSTRACT

In this work, the total chemical element levels in a Rhodic Hapludox were determined using total X-ray fluorescence spectroscopy. The research aimed to create a geochemical database of soils in the southwestern region of Paraná; compare the values obtained with national and international reference values; evaluate the effect of no-tillage versus conventional tillage systems and; coverage plants on the soil geochemistry in a long term experiment. Soil collections were made in three different locations, each in three layers (0-10, 10-20 and 20-40 cm). The technique gave a quick, clean chemical digital impression of the soil which also can be used as a background for the southwestern Paraná. The levels of chemicals recommended by national and international organizations are not aligned with the levels observed in non-disturbed areas of Paraná State. The results also showed that twenty nine years after the beginning of the experiment, the natural fertility changed and that, with the substitution of native vegetation for cultivation systems, levels of some components such as SO<sub>3</sub>, MnO and Co decreased and those of others such as CaO, K<sub>2</sub>O and MgO increased. In soils for which no-tillage systems (0-10 cm) is the largest concentrations of anthropogenic substances. The conventional tillage systems gave levels very different from those found in soils under coverage plants and not significantly different between the soil layers.

Keywords: soil management, cover crops, no tillage, conventional tillage, geochemistry.

<sup>1</sup> Trabalho que integra o projeto intitulado: Efeito de longo prazo de práticas de uso e manejo do solo na fertilidade do solo: alterações na mineralogia e disponibilidade de fósforo e potássio. Processo nº 400887/2014-2/CNPq.

<sup>2,3</sup> Pós-doutoramento, financiado pelo CNPq.

## Introdução

As propriedades do solo são intrinsecamente variáveis na natureza, principalmente devido a fatores pedogenéticos, a exemplo do material de origem, do clima, da topografia, dos organismos e dos fluxos de matéria e energia ao longo do tempo que, modificam a composição geoquímica básica e redistribuem o teor de minerais no perfil do solo (Bini et al., 2011; Rawlins et al., 2012). A heterogeneidade vertical e espacial também pode ser fortemente modificada pela gestão das terras pelos agricultores (Giller et al., 2006; Wei et al., 2008) e, esta variabilidade pode ocorrer em múltiplas escalas, desde o micronível (milímetros), no nível de parcela (metros), até de paisagem (quilômetros) (Garten et al., 2007).

Apesar de o solo ser um recurso extremamente importante para a manutenção dos organismos vivos, informações sobre a composição geoquímica dos solos brasileiros são escassas, e concentram-se em algumas regiões do país, notadamente no Estado de São Paulo. Da mesma forma, a maioria dos trabalhos concentra-se na composição mineral destinada a nutrição de plantas, o que não raras vezes, se detém em pouco mais do que quatro ou cinco elementos químicos, como nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio e magnésio; raros são os trabalhos que exploram *stands* maiores de elementos.

De acordo com Kabata-Pendias e Mukherjee (2007), informações geoquímicas constituem-se numa base útil para avaliar as propriedades funcionais inerentes do solo, por exemplo, a quantidade e intensidade de nutrientes, o pH e a capacidade de tamponamento, a capacidade de troca de cátions e ânions, a estabilidade de agregados, a proteção e dispersão do carbono no solo, a resistência à erosão, dentre outras. Além disso, a quantificação de elementos químicos no solo pode ser utilizada no estabelecimento de valores de referência, tornando possível a avaliação da extensão da contaminação e/ou poluição de uma determinada área.

Fadigas et al. (2006) expõem que diferentes metodologias têm sido utilizadas para se estabelecer os valores de referência de elementos químicos em solos, em que as mais comuns são o uso de valores considerados normais citados na literatura; o estabelecimento de faixas de referência obtidas a partir de amostras controle, tomadas em áreas sem atividade antrópica, o mais longe possível de fontes de poluição (Crock et al., 1992) e; pela separação entre valores normais e anômalos, obtidos de uma coleção de dados que inclui solos contaminados e

não contaminados (Wang, 1994; Tobias et al., 1997).

Há também, uma grande variedade de técnicas de laboratório para extração de elementos químicos do solo, sendo os extratores ácidos mais utilizados o  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ , Mehlich 1, USEPA 3050B, USEPA 3051A, entre outros. Agentes quelantes e soluções salinas também são bastante utilizadas como EDTA, DTPA + TEA,  $\text{CaCl}_2$ , Mehlich 3,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  (Rauret, 1998). Para a determinação do teor total dos elementos químicos em solos é realizada a abertura das amostras com ácido fluorídrico juntamente com outros ácidos fortes. Porém, conforme Anjos e Mattiazzo (2001), tal procedimento não é recomendado em rotinas de laboratório, devido ao manuseio difícil desse ácido. A utilização de diferentes metodologias na determinação dos elementos traços ou não, evidenciam as dificuldades de se estabelecer valores de referência, bem como considerar limiares de contaminação ou faixas limites de contaminação dos solos.

Nesse sentido, técnicas espectroscópicas têm se mostrado promissoras, pois consistem em métodos rápidos e altamente reprodutíveis para caracterizar a constituição elementar e as propriedades químicas do solo (Towett et al., 2013; 2015). A espectroscopia total de fluorescência de raios-X (TFRX) é uma técnica relativamente nova que pode determinar rápida e simultaneamente a concentração de muitos elementos da tabela periódica (de flúor a urânio) (Stosnach, 2005). Entre as vantagens relacionadas ao uso da espectroscopia TFRX na determinação da composição elementar de uma matriz se destacam a versatilidade, simplicidade operacional e rapidez no preparo das amostras (Stosnach, 2005; Marguí et al., 2010; Tsuji et al., 2012; Towett et al., 2013; 2015). Comparada a outras técnicas, ainda tem a vantagem de possuir maior sensibilidade analítica, menor espalhamento da radiação, menores ruídos de fundo (*background*) (Stosnach, 2005), bem como menor geração de resíduos e custo operacional. Apesar das inúmeras vantagens, no Brasil, a espectroscopia TFRX tem sido pouquíssimo utilizada como técnica analítica para a determinação dos teores totais de elementos químicos do solo devido, principalmente, ao baixo número de laboratórios que dispõem de tal equipamento.

Diante do exposto, o objetivo do presente trabalho foi determinar os teores totais de elementos químicos no solo utilizando a técnica

de espectroscopia total de fluorescência de raios-X por comprimento de onda, a fim de (i) criar uma base de dados geoquímica que sirva de referência para os solos derivados da formação Serra Geral na região sudoeste do Paraná; (ii) comparar os dados obtidos com valores de referência nacional e internacional; (iii) avaliar o efeito dos sistemas de manejo do solo - sistema plantio direto *versus* sistema convencional de cultivo e; (iv) das plantas de cobertura de inverno (ervilhaca peluda e aveia-preta), sobre as propriedades geoquímicas do solo de um experimento de longa duração.

### Material e métodos

#### Histórico da área experimental

O experimento de longa duração onde foram coletadas as amostras de solo está instalado na Estação Experimental do Instituto Agrônomo do Paraná (52°39'07" W, 26°07'23" S e 700 m de altitude), no município de Pato Branco, região sudoeste do Paraná (Figura 1). A classificação do clima da região é o subtropical úmido, Cfb, classificação de Köppen, com precipitação média anual de 1200 a 1500 mm. O relevo é suave ondulado com pendentes entre 4-7% de declividade, com clima caracterizado por verão fresco, com média do mês mais quente <22 °C e a

do mês mais frio <18 °C, sem estação seca definida (Calegari, 2006). O solo do local é o Latossolo Vermelho aluminoférrico (Embrapa, 2013) muito argiloso, cujo material de origem são rochas ígneas da formação Serra Geral.

Até 1976 a área experimental era coberta por Mata Atlântica (Floresta Ombrófila Mista), quando esta foi derrubada, passando-se a cultivar o solo com milho (*Zea mays* L.) e feijão (*Phaseolus vulgaris* L.), sob o sistema de cultivo convencional (SCC), com aração e gradagens. A partir do inverno de 1986 os tratamentos combinados por diferentes plantas de cobertura do solo, passaram a ser cultivados sob o SCC e sistema de plantio direto (SPD). Os tratamentos de inverno foram o tremoço azul (*Lupinus angustifolius* L.) e tremoço branco (*Lupinus alba* L.); ervilhaca peluda (*Vicia villosa* Roth) e ervilhaca comum (*Vicia sativa* L.); aveia preta (*Avena strigosa* Schreb) e aveia branca (*Avena sativa* L.); nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.); trigo (*Triticum aestivum* L.); Centeio (*Secale cereale* L.); azevém (*Lolium multiflorum* L.); ervilhaca peluda + aveia IA61 e tremoço branco + aveia IA61 e; pousio nos dois sistemas de manejo do solo (SCC e SPD). A adubação vem sendo realizada sucessivamente nos cultivos de verão.

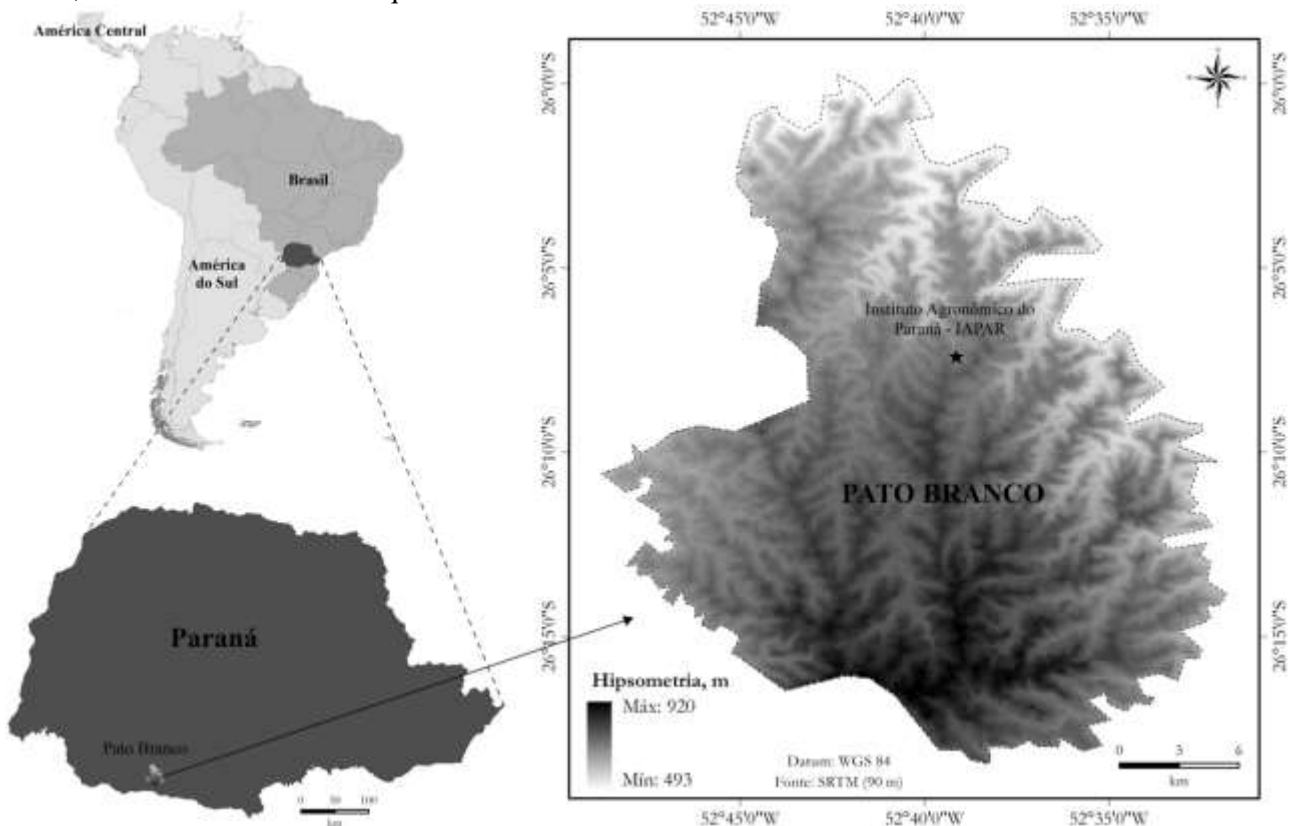


Figura 1. Localização da Estação Experimental do Instituto Agrônomo do Paraná. Paraná/PR, 2016.

#### Amostragem de solo

Amostras compostas de solo foram coletadas em área sob SPD e SCC cultivados com

ervilhaca peluda (ER) e aveia preta (AV), uma leguminosa e uma gramínea, respectivamente. As amostras de solo foram coletadas 29 anos após a implantação do experimento no mês de março de 2015, após a colheita do milho. Em cada parcela foram abertas trincheiras com pá de corte onde foi coletado o solo nas camadas de 0-10, 10-20 e 20-40 cm. Também, foram coletadas amostras de solo sob mata nativa (MN), em área contígua a área experimental, a fim de estabelecer o *background* geoquímico, bem como analisar os efeitos dos cultivos e das plantas de cobertura de inverno nos teores totais de elementos químicos no solo. Logo após a coleta, as amostras foram acondicionadas em caixas e transportadas até o Laboratório de Química e Fertilidade do Solo da Universidade Federal de Santa Maria, onde foram secas em estufa de circulação forçada de ar a  $\pm 50$  °C, peneiradas em malha de 2 mm e moídas em moinho de batelada, modelo IKA M20.

Preparo das amostras para medidas no espectrômetro

As medições dos teores totais das substâncias simples e substâncias compostas nas amostras de solo foram realizadas no Laboratório de Materiais Inorgânicos do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria, utilizando um espectrômetro sequencial de fluorescência de raios-X por comprimento de onda, modelo *Bruker S8 Tiger*.

As amostras de solo foram preparadas utilizando o método *Geoquant*®. O pacote *Geoquant* determina o teor de 27 elementos até sub-ppm na amostra original sendo eles o urânio (U), tório (Th), chumbo (Pb), cério (Ce), lantânio (La), bário (Ba), césio (Cs), antimônio (Sb), estanho (Sn), molibdênio (Mo), nióbio (Nb), zircônio (Zr), ítrio (Y), estrôncio (Sr), rubídio (Rb), arsênio (As), gálio (Ga), zinco (Zn), cobre (Cu), níquel (Ni), cobalto (Co), cromo (Cr), vanádio (V), escândio (Sc), óxido férrico (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e óxido de manganês (MnO).

O protocolo de preparo das amostras foi o seguinte: 9,0 g de solo, previamente seco e moído,  $\leq 50$   $\mu$ m, foi misturado com 2,7 g de celulose ultrapura (*Polysius Porlife Mahlhilfe*®). Uma vez obtida uma mistura homogênea, 10 g foram retiradas e transferidas para uma forma de alumínio de 40 mm de diâmetro e procedeu-se a prensagem por dois minutos a 15 Mg. As pastilhas individuais foram fixadas em suportes com mola de aço inoxidável com janelas de 32 mm de diâmetro e colocadas no aparelho, equipado com um tubo de raios-X com radiação Rh K $\alpha$ , tubo de

4 kW, cristais Li200, Li220 e PET com trocador automático.

A rotina automática *Quantxpress* (de flúor a urânio) foi utilizada com a opção *Best Detection*, sob vácuo, para a quantificação das demais substâncias químicas. A rotina *Quantxpress* realiza três varreduras cobrindo 56-0.5 keV com filtro automático, colimador, cristal (LIF (200) ou cristais de PET) ao longo de 17 minutos.

A análise dos espectros e quantificação dos teores totais de metais, metalóides e ametais foi realizada manualmente usando o programa *SPECTRA<sup>Plus</sup>* com o método de calibração *Elemental* e *Oxides* com o padrão *Geoquant*. As rotinas *SPECTRA<sup>Plus</sup>* foram realizadas na matriz e a correção de interferência interelemento, com seleção automática de linha.

Análise estatística

O *stand* inicial de metais, metalóides e ametais detectados no solo dos diferentes tratamentos (MN, SPD e SCC) e camadas de solo foram submetidos à análise de variância ANOVA *Two-way without replication* ( $p < 0,05$ ). Em seguida os valores de cada variável foram tratados com base em Log<sub>10</sub> buscando-se a linearização dos dados. Esse procedimento visa reduzir os efeitos de valores elevados e discrepantes. A análise, padronização e plotagem dos dados foram realizadas com base na interpretação matemática e nos critérios definidos pelo programa estatístico PAST (Hammer et al., 2013). Posteriormente os dados foram submetidos à análise de componentes principais (ACP).

A técnica da ACP visa a diminuição do *stand* inicial e a disposição em um sistema de eixos ortogonais. Uma das possibilidades de análise dos escores plotados se dá na discussão dos valores constituídos nas duas primeiras componentes. Essas detêm a maior variação dos dados observados. Na segunda componente, a segunda maior variação dos dados e, assim, sucessivamente até a última componente. A variância total quando plotada em um gráfico de CP1 *versus* CP2 pode revelar um padrão e uma distribuição multidimensional, essas capazes de auxiliar na interpretação das correlações realizadas pela ferramenta matemática supracitada, associando causas e efeitos protagonizados pela ação antrópica e pela intensidade dos fatores pedogenéticos em um dado local.

Considerando que o estado do Paraná, área de estudo da presente pesquisa, ainda não possui valores de referência de qualidade do solo (VRQs) preconizados na Resolução do Conselho

Nacional do Meio Ambiente (Conama) nº 420, buscou-se a comparação dos resultados obtidos com os valores orientadores desta Resolução, anexo II (Brasil, 2009) e, a literatura internacional, o *Soil Quality Guideline for Environmental Health* (SQGE).

**Resultados e discussão**

Background geoquímico

Tabela 1. Variação dos dados. IAPAR, Pato Branco/PR, 2016.

Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>Valor-p</i>	<i>F crítico</i>
Substância Composta	673148	9	74794.22	5.311.176	1.91E-53	2.152.607
Local amostrado	1.632.812	4	408.203	2.898.671	0.035366	2.633.532
Erro	5.069.672	36	1.408.242			
Total	673818.2	49				
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>Valor-p</i>	<i>F crítico</i>
Substância simples	3371880	23	146603.5	7.732.204	4.16E-95	1.647.282
Local amostrado	1.211.719	4	3.029.296	1.597.721	0.181576	2.470.681
Erro	17443.3	92	1.896.011			
Total	3390535	119				

A quantificação dos teores totais de substâncias químicas nas amostras de solo coletadas na mata nativa (MN), no sistema de plantio direto (SPD) e no sistema de cultivo convencional (SCC) com as diferentes plantas de cobertura de inverno [ervilhaca (ER) e aveia (AV)] é apresentada na Tabela 2. Pelo método *geoquant* os 27 elementos foram quantificados, a exceção do Sb que ficou abaixo do limite de detecção e, do Sn que apresentou valores capazes de serem detectados em apenas 26,7% das amostras. Pela rotina *geoexpress* foram quantificados o dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>), óxido de alumínio (III) (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), pentóxido de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), óxido de magnésio (MgO), óxido sulfúrico (SO<sub>3</sub>), óxido de potássio (K<sub>2</sub>O), óxido de cálcio (CaO), bromo (Br) e cloro (Cl). Também foram detectados o sódio (Na) em uma das amostras de solo da MN e prata (Ag) em uma das amostras do SPD.

Na MN, os teores totais das substâncias químicas obtidas por espectrometria TFRX são considerados os naturais/normais e decorrem do tipo de rocha matriz e dos processos pedogenéticos atuantes. Os solos da região onde o experimento está instalado são extremamente intemperizados, profundos, com alto teor de argila (predomínio de argilas 1:1) e, fração argila rica em óxidos de ferro, baixos valores de pH (mata nativa ≤ 5), elevada acidez potencial, saturação por alumínio e baixos teores disponíveis de K, Ca e Mg (Calegari et al., 2013).

Na Tabela 1 denota-se os valores obtidos em ANOVA que mostraram diferenças significativas (p< 0,05) para substância química composta [F= (5311.176); p= (1.91E-53)]; local amostrado [F= (2.898671); p= (0.035366)]; substância simples [F= (773.2204); p= (4.16E-95)] e, não significativas para o local amostrado [F= 1.597721); p= (0.181576)].

Nos solos cultivados os maiores teores de macronutrientes em comparação a MN são apresentados em ordem decrescente para P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no SPD-AV > SPD-ER > SCC-ER e SCC-AV; para K<sub>2</sub>O no SPD-ER, SPD-AV e SCC-ER > SCC-AV; para CaO no SPD-AV > SPD-ER e SCC-ER > SCC-AV e para o MgO no SPD-AV > SCC-ER > SPD-ER e SCC-AV (Tabela 2).

Entre os diferentes sistemas de manejo do solo, constatou-se que os maiores teores de SO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO e MgO foram obtidos no SPD (0-10). No SPD-ER os teores de SO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e CaO detiveram 41,94; 42,27 e 45,45% do total encontrado nas três camadas, e no SPD-AV, os percentuais foram 40; 45,3 e 53,97%, respectivamente. Esses resultados obtidos no SPD se devem as adubações sucessivas e, na superfície ou linha de semeadura, de calcário e fertilizante. No caso do calcário, além da aplicação feita na instalação da área experimental em 1989, foram realizadas mais oito aplicações superficiais, que totalizaram até o ano de 2015, 17,5 Mg ha<sup>-1</sup>.

A alta energia de ligação dos íons fosfato, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> com os grupos funcionais dos argilominerais, óxidos e matéria orgânica faz com que eles permaneçam no solo onde foram aplicados, com baixíssima migração no perfil do solo (Rheinheimer et al., 2008; Leite et al., 2010; Lima et al., 2013). Como era esperado, no SCC o revolvimento do solo, e as sucessivas gradagens homogeneizaram a distribuição dos elementos químicos na camada de solo revolvida (0-40 cm).

Dentre os tratamentos avaliados, os maiores teores de micronutrientes essenciais as plantas foram encontrados na MN, a exceção dos teores de  $Fe_2O_3$ , Ni, e Mo encontrados nos solos amostrados do SPD-ER. Nos sistemas de manejo do solo, os teores de micronutrientes se deram em ordem decrescente para  $Fe_2O_3$  no SPD-ER > SCC-ER > SCC-AV > SPD-AV; para MnO no SPD-AV > SPD-ER, SCC-ER e SCC-AV; para o Cu no SPD-ER > SPD-AV > SCC-AV > SCC-ER; para o Zn no SPD-ER > SCC-ER; para o Ni no SPD-ER > SCC-ER > SCC-AV > SPD-AV; para o Mo no SCC-ER e SCC-AV > SPD-ER e SPD-AV. Os teores de Zn, Cu, Fe, e Ni encontrados nas áreas de produção não mostraram diferenças discrepantes entre os teores encontrados na MN. Isso se deve, provavelmente, a adição de fertilizantes minerais como os fosfatos, nitrogenados e potássicos que trazem em sua matéria prima, resíduos ricos em micronutrientes, não inertizados na sua industrialização. Conforme Carvalho et al. (2012), a disponibilidade de micronutrientes como Zn, Cu, Fe, Mn e Ni na matéria prima de fertilizantes pode se dar em função de sua origem e partem de teores entre 3,20 a 164,59; 1,41 a 4.196,08; 42,52 a 5.147,5; 3,49 a 214,39 e 0,31 a 52,02 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Por outro lado, os teores de MnO encontrados nas camadas de solo da MN [1,40 (0-10 cm), 1,73 (10-20 cm) e 1,62 (20-40 cm) g kg<sup>-1</sup>] mostraram-se superiores as áreas de produção que ficaram à 26,43, 43,93 e 40,13% no SPD-AV, respectivamente, mais um indicativo de que o material de origem é rico em manganês.

De maneira geral, as espécies vegetais retiram do solo todos os elementos químicos para completarem seu ciclo fenológico, a exceção do carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O). Contudo, a exportação não se dá somente pelos elementos considerados essenciais, muitos outros são exportados pelas colheitas o que pode justificar em parte os teores de  $SO_3$ , Br, Cl, Co, Cu, Sr e La (Tabela 2). Dessa forma, as espécies de interesse agrônomo acabam por transferir elementos químicos do solo, além daqueles consideradas essenciais ao seu crescimento e desenvolvimento, embora ainda atuem como barreira natural a uma grande quantidade de substâncias, sendo capazes de restringir a absorção da maioria dos elementos do solo (Silva et al., 2007; Nachtigall et al., 2009; Lima et al., 2015).

De maneira geral, as espécies vegetais retiram do solo todos os elementos químicos para completarem seu ciclo fenológico, a exceção do carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O). Contudo, a exportação não se dá somente pelos elementos considerados essenciais, muitos outros são exportados pelas colheitas o que pode justificar em parte os teores de  $SO_3$ , Br, Cl, Co, Cu, Sr e La (Tabela 2). Dessa forma, as espécies de interesse agrônomo acabam por transferir elementos químicos do solo, além daqueles consideradas essenciais ao seu crescimento e desenvolvimento, embora ainda atuem como barreira natural a uma grande quantidade de substâncias, sendo capazes de restringir a absorção da maioria dos elementos do solo (Silva et al., 2007; Nachtigall et al., 2009; Lima et al., 2015).

No SPD fica mais evidente o acúmulo de elementos químicos diante da ação antropogênica na camada superficial (0-10 cm). Em relação MN, os cultivos sucessivos vêm promovendo o aumento dos teores de  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $P_2O_5$ , CaO,  $K_2O$ , Br, V, Cr, Co, Rb, Zr, Ba e Nb. Por outro lado, no SCC, a distribuição de metais, não metais e ametais nas camadas de solo tendem a homogeneização da fertilidade, ou diluição das concentrações dos nutrientes não exportados pelas culturas.

Esses resultados, (Tabelas 1 e 2), mostram que 29 anos após a implantação do experimento, a fertilidade natural do solo foi alterada e que, a substituição da vegetação nativa por sistemas cultivados leva a exportação de alguns elementos químicos do solo pelas plantas e perdas por erosão e, acúmulo de outros, principalmente os de origem antropogênica. Por outro lado, as práticas de adubação e calagem afiguram a retomada da fertilidade natural do solo, assim como a correção de *déficits* naturais, bem como a inativação de elementos não essenciais a produção de alimentos.

#### Comparação com valores de referência

A avaliação da extensão da poluição de uma área é comumente realizada comparando-se os teores totais de metais num dado solo, com aqueles encontrados em condições naturais (não poluídos) ou com valor de referência (VR) (padrão).

Tabela 2. Teores totais de elementos químicos do solo obtidos por espectrometria total de fluorescência de raios-X. IAPAR, Pato Branco/PR, 2016.

EQ <sup>1</sup>	LD <sup>2</sup>	Mata Nativa			Sistema Plantio Direto						Sistema Convencional de Cultivo					
					Ervilhaca			Aveia			Ervilhaca			Aveia		
Prof. cm.		0-10	10-20	20-40	0-10	10-20	20-40	0-10	10-20	20-40	0-10	10-20	20-40	0-10	10-20	20-40
	%↓	g kg <sup>-1</sup>														
SiO <sub>2</sub>	-	271,9	281,8	267,0	280,8	281,8	273,2	271,9	272,3	260,6	282,9	280,1	283,7	273,1	273,8	271,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	271,3	275,9	258,0	286,1	284,0	283,9	296,0	259,5	262,2	282,3	285,1	293,0	263,6	276,1	277,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,42	224,6	224,3	239,8	231,2	236,5	237,7	212,8	219,3	223,4	224,0	223,0	226,6	216,4	218,1	219,7
TiO <sub>2</sub>	0,05	57,8	59,5	57,7	69,1	68,4	68,0	64,8	64,6	64,1	68,5	68,7	67,4	65,4	64,4	64,8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	3,6	3,5	3,8	4,1	3,0	2,6	5,3	3,5	2,9	3,4	3,5	3,0	3,4	3,4	3,1
MgO	-	2,1	2,3	1,7	2,1	2,1	2,0	2,5	2,3	2,0	2,2	2,2	2,3	2,1	2,1	2,1
MnO	0,02	1,4	1,7	1,6	1,0	1,0	0,8	1,0	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
SO <sub>3</sub>	-	1,3	1,3	1,4	1,3	1,0	0,8	1,2	0,9	0,9	1,0	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9
K <sub>2</sub> O	-	1,2	1,2	1,0	1,5	1,4	1,2	1,6	1,4	1,3	1,5	1,4	1,3	1,3	1,3	1,2
CaO	-	0,9	0,6	0,4	2,0	1,4	1,0	3,4	1,8	1,1	1,4	1,5	1,5	1,3	1,4	1,3
	ppm↓	mg kg <sup>-1</sup>														
V	1,4	679	683	697	738	735	744	702	700	710	732	731	729	704	706	708
Zr	4,9	490	496	502	521	535	531	486	498	499	508	505	512	495	502	498
Cu	4,7	299	294	336	269	273	280	255	267	275	261	259	266	260	260	268
Ce	5,2	226	228	233	223	218	222	232	224	228	226	221	232	250	228	230
Ba	4,7	141	154	145	161	142	134	175	133	137	152	143	141	143	138	136
Zn	3,8	103	106	108	104	103	104	96	97	95	98	96	99	95	97	96
Cl	-	100	200	200	nd <sup>3</sup>	100	nd	80	nd	ald <sup>4</sup>	71	85	89	nd	95	65
Ni	1,5	97	100	107	112	102	100	90	94	96	92	95	105	94	96	99
Sc	1,6	76	73	80	80	81	84	74	79	79	80	83	81	79	80	79
La	5,0	56	65	63	38	33	31	46	40	42	29	33	29	39	46	43
Ga	0,7	49	50	50	50	51	51	47	48	49	49	49	49	48	49	49
Nb	0,6	47	47	48	53	53	53	48	48	49	50	51	51	50	50	48
Co	2,2	39	46	51	24	24	25	24	22	21	22	24	23	24	23	23
Cr	3,3	37	35	38	42	40	33	48	30	37	35	39	35	39	34	42
Pb	4,0	37	37	35	40	40	40	37	36	39	38	39	39	38	38	39
Br	-	34	34	25	27	34	31	23	32	39	28	27	33	37	34	35
Sr	0,9	34	34	36	31	29	28	33	28	25	28	27	29	27	26	26
As	2,9	32	32	26	33	34	31	32	31	33	33	37	31	31	31	34
Y	6,5	23	22	21	21	21	21	21	20	20	21	20	21	20	21	20
Cs	3,1	13	10	11	11	13	14	13	16	14	13	11	6	16	13	10
Th	1,5	7	7	6	8	8	7	7	7	8	7	8	8	7	7	7
Rb	0,9	7	9	6	8	9	8	10	9	7	7	7	8	8	8	8
Mo	1,0	2	1	2	2	1	1	1	1	2	1	2	2	2	2	1
U	12,6	2	4	3	4	2	4	4	3	3	3	3	4	4	3	3

<sup>1</sup>Elementos Químicos; <sup>2</sup>Limite de detecção do método *geoquant*; <sup>3</sup>nd: Não detectado; <sup>4</sup>ald: Abaixo do limite de detecção.

No Brasil, a Resolução nº 420/2009 do Conama em seu Art. 7º "trata dos critérios e valores orientadores de qualidade do solo, de prevenção e de investigação quanto à presença de elementos químicos [...]", discorre também em seu Art. 8º "sobre prazos aos Estados e ao Distrito Federal, [...]" alterado pela Resolução Conama nº 460/2013, cujo prazo foi prorrogado para dezembro de 2014.

A Resolução do Conama estabelece valores orientadores para 20 elementos químicos

da tabela periódica. Neste trabalho foram identificados 37 e quantificados 34. Destes 34, apenas nove constam na Resolução Conama nº 420. Por essas razões, e a exemplo do V, os teores encontrados também foram comparados com parâmetros internacionais. Ainda, os teores obtidos nos sistemas cultivados foram comparados com os da mata nativa, considerada como o *background*.

Para o elemento químico Cu, em todas as amostras de solo avaliadas os teores ficaram acima do valor de prevenção (VP) (60 mg kg<sup>-1</sup>) e

investigação (VI) ( $200 \text{ mg kg}^{-1}$ ) para solos agrícolas (Brasil, 2009) e, do  $SQG_E$  (CCME, 2007) cujo valor é  $63 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cu para manutenção da saúde ambiental do solo (Tabela 3). No solo da MN os teores de Cu mostraram uma amplitude entre 294 e  $336 \text{ mg kg}^{-1}$  e foram maiores que as encontradas nas áreas cultivadas (SPD e SCC). Nas amostras sob SPD os teores de Cu mostraram um comportamento diretamente proporcional a profundidade, ou seja, a medida que a profundidade aumentou os teores de Cu também aumentaram. De outra maneira, os maiores teores totais de Cu foram obtidos na camada de 20 a 40 cm e acumularam 34,06; 34,5; 33,84 e 34,01% no SPD-ER, SPD-AV, SCC-ER e SCC-AV, respectivamente. Diante disso, é possível inferir ainda que a sucessão de culturas empregadas nos seus 29 anos de experimento não foram eficientes no processo de translocação do Cu para as camadas superficiais do solo, o que pode estar associado a maior concentração do elemento no sistema radicular das plantas empregadas. Segundo Zancheta et al (2011), a maior concentração de Cu no sistema radicular das plantas pode ser considerado como uma estratégia para aumentar a tolerância ao metal, o que acaba por limitar seu emprego em processos de fitorremediação.

As concentrações de Zn obtidas em todas as amostras de solo ficaram abaixo do VP ( $300 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e do VI ( $450 \text{ mg kg}^{-1}$ ) para solos agrícolas conforme a Resolução Conama nº 420/2009 (Tabela 3). Os teores obtidos também ficaram abaixo do estabelecido para manutenção da saúde ambiental de solos agrícolas pelo  $SQG_E$  (CCME, 2007) que é de  $200 \text{ mg kg}^{-1}$  de Zn. Na

MN o teor médio de Zn no solo das três camadas foi de  $105,7 \text{ mg kg}^{-1}$  e nas áreas cultivadas a média foi de  $98,3 \text{ mg kg}^{-1}$ . O decréscimo nas concentrações desse elemento nos solos cultivados deve-se a exportação pelas plantas e à erosão do solo. Nos solos cultivados em SPD-AV (0-10) e em SCC-AV (0-10) foram obtidos os menores valores de Zn (Tabela 2) em comparação a MN. Independentemente do sistema de cultivo, os teores de Zn foram semelhantes no solo cultivado com a aveia. Diferentemente da área manejada com a ervilhaca que conferiu ao SPD os maiores teores de Zn (Tabela 2).

Os teores de As nos diferentes locais e camadas amostradas foram superiores ao VP ( $15 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e  $SQG_E$  ( $17 \text{ mg kg}^{-1}$ ) em 100% das amostras (Tabela 3), esses valores encontrados, podem provocar interferências na capacidade do solo em cumprir com suas funções, e manutenção da diversidade biológica e dos ciclos biogênicos, reduzindo a capacidade de filtro e tampão ambiental. Diante disso, percebe-se que os solos avaliados, superiores ao VP, ainda aproximam-se do VI ( $35 \text{ mg kg}^{-1}$ ), esse, que já foi superado no solo SCC-ER (10-20) com teor de As de  $37 \text{ mg kg}^{-1}$ . Os valores elevados de As provavelmente se devem a utilização de herbicidas e fungicidas, assim como, de fertilizantes fosfatados (Alonso et al., 2014; Roy et al., 2015). Por outro lado, nos locais de MN também são observados altos valores e semelhantes aos das áreas antropizadas, o que permite inferir e reportar-se a origem dos solos da região avaliada, que é de rochas ígneas ricas em óxidos de ferro e como o As tem alta afinidade com os óxidos, favorece a adsorção do mesmo.

Tabela 3. Valores de referência para alguns metais presentes no solo.

Elemento	Prevenção de prevenção VP <sup>(1)</sup>	Valores de Investigação VI <sup>(1)</sup>	$SQG_E$ <sup>(2)</sup>	Referência
	.....mg kg <sup>-1</sup> .....			
Cu	60	200	63	CCME <sup>(3)</sup> 2007
Zn	300	450	200	CCME 2007
As	15	35	17	CCME 2007
Ba	150	300	750	AENV <sup>(4)</sup> 2010
Ni	30	70	45	CCME 2015
Cr	75	150	64	CCME 2007
V	-	-	130	CCME 2007
Mo	30	50	40	AENV, 2010
Pb	72	180	300	CCME 2007
Co	25	35	20	AENV 2010

<sup>1</sup>Resolução nº 420/2009 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA); <sup>2</sup>Soil Quality Guideline for Environmental Health ( $SQG_E$ ); <sup>3</sup>Canadian Environmental Quality Guidelines (CCME); <sup>4</sup>Alberta Tier Soil and Groundwater Remediation Guidelines (AENV).

Os valores médios de Ba encontrados no solo da MN e nas áreas cultivadas

corresponderam respectivamente a 146,7 e  $144,6 \text{ mg kg}^{-1}$ , sendo que 26,6% das amostras estão



acima do VP ( $150 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Contudo, os teores estabelecidos pelo  $\text{SGQ}_E$  (AENV, 2010) estão muito acima ( $750 \text{ mg kg}^{-1}$ ) daqueles estabelecidos na Resolução Conama nº 420/2009 (Tabela 3). Os teores de Ba superiores ao VP são observados na camada de solo de 0-10 cm do SPD-ER, SPD-AV e SCC-ER correspondendo a 161; 175;  $152 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente. Na MN, apenas na camada de 10-20 cm os teores de Ba ( $154 \text{ mg kg}^{-1}$ ) superaram o VP. A maior concentração Ba na camada de 0-10 cm das áreas antropizadas se justificam em função dos teores de CaO e  $\text{P}_2\text{O}_5$  que podem estar contribuindo para a obtenção de valores superiores, principalmente no SPD-AV (0-10 cm).

Todas as amostras apresentaram concentrações de Ni acima do VP ( $30 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e VI ( $70 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Brasil, 2009) e do  $\text{SQG}_E$  (CCME, 2015) que é de  $45 \text{ mg kg}^{-1}$  (Tabela 3). A comparação feita entre os tratamentos mostra que os maiores teores de Ni foram observados no solo da MN a partir da camada de 10-20 cm, sendo a média das três camadas  $101,3 \text{ mg kg}^{-1}$ . Nas áreas cultivadas a média foi de  $97,9 \text{ mg kg}^{-1}$ . Nas três camadas do solo do SPD-ER e, na camada de 20-40 cm do SCC-ER os teores foram superiores a  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  (Tabela 2). De maneira geral, a menor presença do Ni nas áreas cultivadas, pode estar associada a aplicação de fertilizantes fosfatados, assim como, das ações de correção do pH (Malavolta e Moraes, 2005; Shriver et al., 2008).

Os teores de Cr verificados nos locais amostrados perfizeram de média geral valor igual a  $37,6 \text{ mg kg}^{-1}$ , mostrando-se distante dos valores preconizados pelo Conama [VP ( $75 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e de VI ( $150 \text{ mg kg}^{-1}$ )] (Tabela 2), assim como do valor preconizado por  $\text{SQG}_E$  (CCME, 2007) que é de  $64 \text{ mg kg}^{-1}$  para a manutenção da saúde ambiental de solos agrícolas (Tabela 3). Entre os locais amostrados os teores de Cr nas camadas de 0-10 cm do solo das áreas antropizadas, SPD-ER, SPD-AV, SCC-AV, mostraram-se superiores aos teores encontrados no solo da MN em 13,51; 29,73; 5,40%, respectivamente. O menor valor de Cr foi observado nos solos manejados em SPD-AV (10-20 cm) com  $30 \text{ mg kg}^{-1}$  e o maior valor no SPD-AV (0-10 cm) com  $48 \text{ mg kg}^{-1}$ . Os valores observados chamam a atenção em função de apresentarem uma amplitude entre 30 e  $48 \text{ mg kg}^{-1}$ , ambos valores, obtidos da mesma espécie de cobertura em SPD (Tabela 2). Esse resultado, se deve a maior capacidade de fitorremediação da cultura da aveia em relação a cultura da ervilhaca, que pode ser percebido principalmente na camada de 10-20 cm, cujos valores ficaram a 60% do valor de VP no SPD-AV (10-20 cm) e a 54,66% de VP no SCC-AV (10-20 cm). A maior

concentração do Cr no SPD-AV (0-10 cm), possivelmente esta relacionada a não retirada da cultura ao término do seu ciclo, permanecendo sobre o solo a vegetação senescente, assim como seus grãos. Esse desempenho justifica em parte o menor teor na camada subsequente ( $30 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Diferentemente, no SCC-AV a maior concentração do Cr esta na camada mais profunda, isso se deve a inversão de camadas pela ação da aração (Tabela 2).

Na Resolução Conama nº 420 não foram estabelecidos valores de referência para os teores de V. Já o  $\text{SQG}_E$  estabelece o valor de  $130 \text{ mg kg}^{-1}$  (CCME, 2007) para a manutenção da saúde ambiental de solos agrícolas (Tabela 3). Em todas as amostras de solo avaliadas os teores de V ficaram muito acima do valor estabelecido pelo  $\text{SQG}_E$ . Entre os locais amostrados, o solo da MN apresentou os menores teores de V, média de  $668,3 \text{ mg kg}^{-1}$ , quando comparado aos solos cultivados, média de  $719,9 \text{ mg kg}^{-1}$ , entre eles, os maiores valores de V foram observados no cultivo da ervilhaca. O maior teor de V foi encontrado no SPD-ER (20-40 cm) e o menor no SPD-AV (0-10 cm). As altas concentrações de V são atribuídas ao material de origem e, as maiores concentrações obtidas no sistema cultivado são atribuídas as fontes orgânicas e inorgânicas aplicadas durante os cultivos.

Os teores de Mo ficaram bem abaixo dos limites propostos em VP ( $30 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e VI ( $50 \text{ mg kg}^{-1}$ ) pela Resolução Conama nº 420/2009 e  $\text{SQG}_E$  (AENV, 2010) que estabeleceu o valor de  $40 \text{ mg kg}^{-1}$  para a manutenção da saúde ambiental de solos agrícolas (Tabela 3). Entre os locais amostrados, o solo da MN apresentou a maior média  $1,67 \text{ mg kg}^{-1}$ . Os solos cultivados apresentaram teor médio de Mo de  $1,50 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Os teores de Pb encontram-se abaixo do VP ( $72 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e VI ( $180 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e do  $\text{SQG}_E$  (CCME, 2007) que é de  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  (Tabela 3). Embora os valores de Pb, estejam distantes de VP, percebe-se uma pequena diferença em relação aos teores médios encontrados na MN ( $36,3 \text{ mg kg}^{-1}$ ) daqueles encontrados nas áreas antropizadas ( $38,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Na MN os menores teores possivelmente se devem a ação da matéria orgânica na formação de complexos. Enquanto nas áreas antropizadas se devem as práticas da fertilização e da calagem (Tabela 2). Em relação às práticas de manejo adotadas, essas, contribuem para a elevação ou redução dos teores naturais no solo. A ação antrópica, principalmente pela adição de fertilizantes fosfatados, pode reduzir os teores de Pb ao formarem precipitados de baixa solubilidade, assim como pela adição de calcário.

Com a elevação do pH há tendência do Pb precipitar como hidróxido, entre outros.

Nas áreas cultivadas todas as amostras apresentaram teores de  $\text{Co} \leq 25 \text{ mg kg}^{-1}$ , valor de alerta do Conama (2009), e um pouco acima do  $\text{SQG}_E$  de  $20 \text{ mg kg}^{-1}$  (AENV, 2010). O teor médio de Co nas três camadas de solo da MN foi de  $45,3 \text{ mg kg}^{-1}$  e nas áreas cultivadas a média foi de  $23,3 \text{ mg kg}^{-1}$ . As menores concentrações de Co obtidas nos solos cultivados em comparação ao solo da MN se devem a exportação desse elemento químico em função das culturas que antecedem as forrageiras de inverno, uma vez que, normalmente se pratica o cultivo de cereais nas áreas investigadas na estação quente, a exemplo do milho e da soja. Na MN as concentrações obtidas refletem a composição do material de origem.

A comparação dos resultados obtidos com os valores orientadores da Resolução Conama nº 420/2009 e com valores de referência internacional ( $\text{SGQ}_E$ ), mostra o quanto equivocada é esta prática, pois, os valores estabelecidos desconsideram as peculiaridades regionais como a origem e a gênese dos solos. Isso ressalta a importância do estabelecimento de valores de referência com premissas e critérios ao material de origem, relevo e clima. O Brasil possui uma diversidade de nichos edafoclimáticos que partem de diferentes materiais de origem (rochas ígneas, metamórficas e sedimentares) com composições químicas distintas que por sua vez, sofrem a ação do intemperismo de maneira variada, o que não raras vezes acelera e/ou retarda os processos pedogenéticos. Os fatores supracitados parecem ser as principais razões da divergência de valores preconizados pelos órgãos e instituições citados nesse manuscrito.

Com relação ao método analítico para a obtenção dos teores totais dos elementos químicos mencionados, exceto mercúrio, o estabelecimento do VRQs, da Resolução Conama nº 420 considera os da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), nomeados 3050 ( $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ ) e 3051 ( $\text{HNO}_3$ ) e respectivas atualizações, que por si só já mostram diferenças significativas na quantidade recuperada de elementos químicos, conforme constatado por Caires (2009). Diante disso, constata-se que é necessária a normatização das agências reguladoras em relação aos métodos utilizados na extração dos teores naturalmente encontrados nos solos.

No caso da técnica utilizada no presente inquérito, a mesma é relativamente nova no Brasil. Contudo, mostra-se adequada, uma vez que a formação de gradientes químicos identificados por outras técnicas restritivas à

nutrição de plantas é evidenciada nas diferentes camadas estudadas em diferentes sistemas de produção. A técnica empregada tem a vantagem de permitir que seja fornecida a identidade digital do local amostrado, ou seja, a quantificação de um *stand* químico superior ao conjunto de procedimentos empregados na rotina laboratorial de maneira, ágil e eficiente.

#### *Sistema natural versus sistema antropizado*

As amostras de solo coletadas na MN e nas áreas cultivadas (SPD e SCC) foram submetidas a análise por componentes principais a fim de reduzir o *stand* de dados inicial. O comprimento dos vetores do eixo à variável avaliada representa a proporção das variâncias e os ângulos formados entre os vetores e o eixo representam as correlações formadas. Quanto menor o ângulo maior é a correlação observada e as posições dos pontos no gráfico indicam a semelhança e ou a dessemelhança entre a MN, SPD e SCC associado às diferentes espécies de cobertura do solo nos sistemas cultivados. Assim como para a interpretação do modelo estatístico ANOVA, o Sb, o Na e a Ag, que ficaram abaixo do limite de detecção ou não foram detectados pelo método de espectrometria TFRX na maioria das amostras, não foram incluídos na análise por componentes principais. Utilizando os dados das amostras de solo coletadas na MN e no sistema antropizado (SPD e SCC) observou-se que das 34 variáveis (Figura 2) utilizadas na análise de CP, 18 combinações químicas + elementos químicos correlacionaram-se positivamente e foram responsáveis por 32,68% da variação dos dados. A correlação entre eles (CP1) é apresentada em ordem decrescente para: [ $\text{TiO}_2$  (0,96), Pb (0,78), V (0,78), CaO (0,73), Th (0,71), Nb (0,70),  $\text{K}_2\text{O}$  (0,69), As (0,66), Sc (0,53),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,51), Zr (0,47), MgO (0,43),  $\text{SiO}_2$  (0,34), Rb (0,34), U (0,15), Br (0,12), Cs (0,03) e Cr (0,03)].

Na segunda componente (CP2) foram dispostos 16 escores que acumularam 20,78% da variação dos dados: [MnO (-0,94), Co (-0,93), La (-0,89), Cu (-0,86), Sr (-0,75),  $\text{SO}_3$  (-0,67), Zn (-0,58), Y (-0,53), Cl (-0,39),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (-0,30), Ce (-0,25), Ni (-0,19),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (-0,18), Mo (-0,16), Ba (-0,11), e Ga (-0,06)] (Figuras 2a ). Na terceira e quarta componente, não plotadas, foram acumulados 15,31 e 7,12%, o que conferiu às quatro primeiras componentes principais 75,88% da variação dos dados levantados, sendo que os demais, 24,12% da variação, foram dispostos em mais dez componentes (Figura 2b).

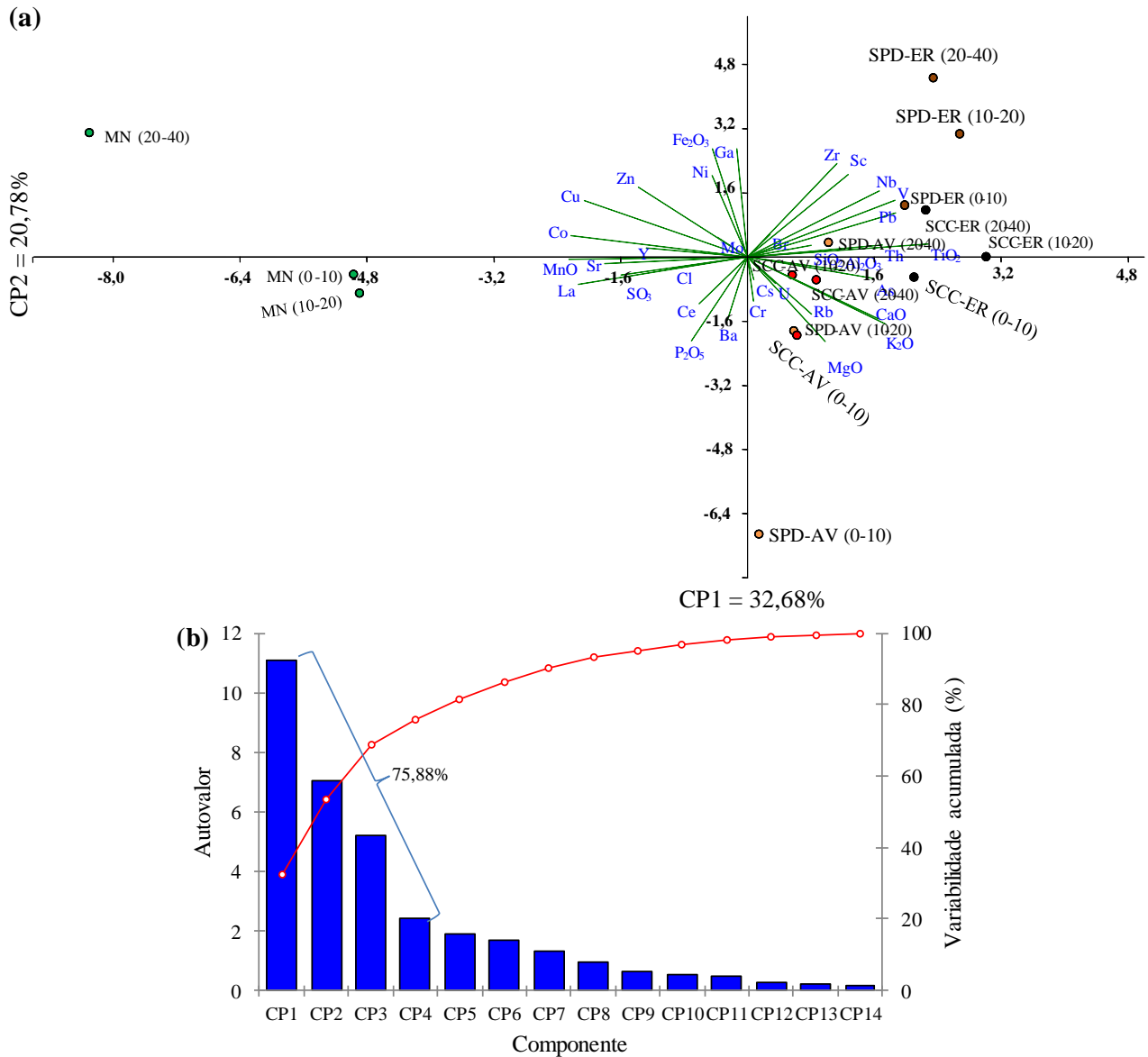


Figura 2. *Biplot* com a dispersão dos escores das duas primeiras componentes (a) e *Scree plot*, com os componentes retidos, autovalor e variabilidade acumulada (b).

Como pode ser observado na Figura 2, o arranjo de variáveis que modela a maior variação dos dados se dá junto aos espaços ambientais antropizados, a exemplo do TiO<sub>2</sub>, Pb, V, CaO, Th, Nb, enquanto na MN se dá por MnO, Co, La, Cu e o Sr. Como a ACP não é uma ferramenta de classificação, e sim de reconhecimento de padrões, ela confirma a maior presença de elementos químicos de interesse agrônomo, como já discutido, e os agrupa nos locais de maior ação antrópica como seria esperado.

De maneira geral, o ambiente antropizado (SCC e SPD) manteve-se afastado da MN apresentando características geoquímicas

particulares, ditadas principalmente pelo manejo do solo (SPD e SPC), pelas plantas de cobertura de inverno (ER e AV), pela adição de fertilizantes e, provavelmente, devido a erosão do solo. Os teores obtidos na MN são considerados naturais e refletem a composição geoquímica do material de origem e dos processos pedogenéticos atuantes.

#### *Efeito do sistema de manejo e das plantas de cobertura de inverno*

Dos 34 elementos químicos quantificados, afiguraram-se 19 escores no primeiro eixo (CP1) que representam 34,37% da variação dos dados (Figura 3a).

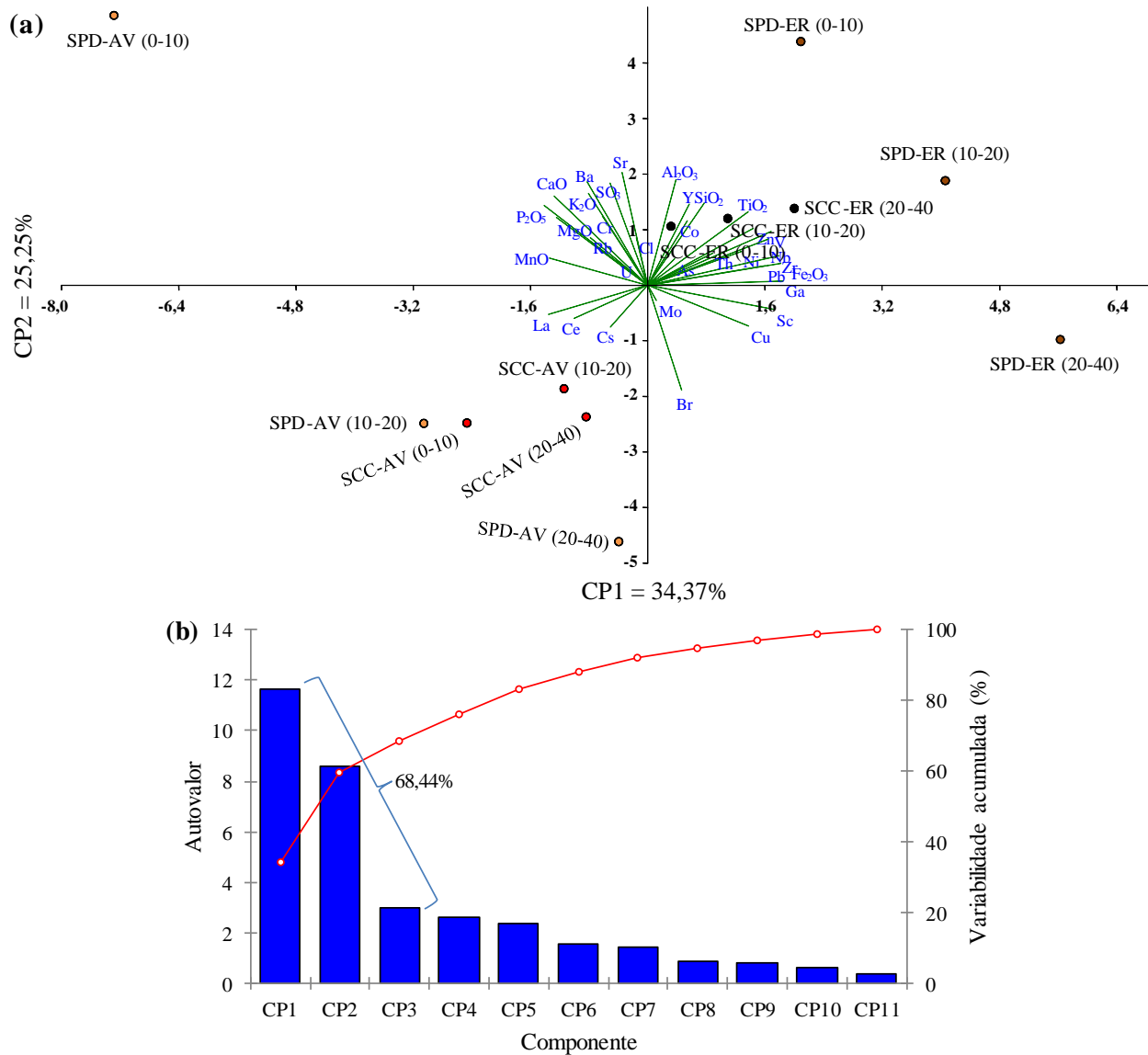


Figura 3. *Biplot* com a dispersão dos escores das duas primeiras componentes (a) e *Scree plot*, com os componentes retidos, autovalor e variabilidade acumulada (b).

A correlação entre eles é apresentada em ordem decrescente seguidos por [Ga (0,95), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,94), Zr (0,92), Sc (0,89), V (0,87), Nb (0,85), Pb (0,83), Zn (0,74), TiO<sub>2</sub> (0,71), Cu (0,71), Ni (0,66), Th (0,46), SiO<sub>2</sub> (0,40), Y (0,29), Co (0,28), Br (0,24), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,20), As (0,19) e Mo (0,06)]. No segundo eixo (CP2) foram dispostos 15 escores que acumularam 25,25% da variação dos dados e são apresentados em ordem decrescente seguidos pelo P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (-0,73), La (-0,70), MnO (-0,69), CaO (-0,66), MgO (-0,64), Ce (-0,52), Ba (-0,43), K<sub>2</sub>O (-0,42), Rb (-0,40), Cr (-0,32), SO<sub>3</sub> (-0,27), Cs (-0,26), U (-0,21), Sr (-0,18) e Cl (-0,08)]. Nas três primeiras componentes principais acumulou-se 68,44% da variação dos dados levantados e os demais 31,56% foram dispostos em mais oito componentes (Figura 3b).

Nos sistemas cultivados a diferenciação na composição geoquímica deu-se, principalmente, em função do manejo do solo

(SPD e SCC) e das plantas de cobertura de inverno (AV e ER). Para o SPD o comportamento foi inverso entre as plantas e a diferenciação deu-se em todas as camadas avaliadas, sendo que no SPD-AV a camada 10-20 cm apresentou comportamento similar ao SCC-AV nas três camadas avaliadas. Também se observa o forte gradiente formado em profundidade, comportamento típico de solos manejados sob SPD. O SCC também apresentou diferenciação significativa entre as plantas de cobertura (ER e AV), porém a diferenciação entre as camadas foi pequena, resultante do revolvimento do solo que homogeneiza e dilui os teores de elementos químicos no perfil.

Sob outra perspectiva, os teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO, MgO, K<sub>2</sub>O, MnO e SO<sub>3</sub>, se amodelaram de maneira mais significativa ao SPD-AV (0-10 cm), porém inversamente proporcional daqueles que se ajustaram a ER. Ainda, é possível observar que as

variáveis mencionadas se distanciaram na camada mais superficial estudada.

### Conclusões

1. Os dados obtidos forneceram a identidade digital da área não antropizada e podem ser utilizados como *background* para solos da região sudoeste do Paraná.

2. Os resultados mostraram que os teores de elementos químicos preconizados por organizações nacionais e internacionais não estão alinhados com os teores observados em áreas não antropizadas do estado do Paraná, a exemplo dos teores de cobre, arsênio, bário, níquel, vanádio e chumbo.

3. Após 29 anos da implantação do experimento, a fertilidade natural do solo foi alterada e a substituição da vegetação nativa por sistemas de cultivo levou a exportação de óxido sulfúrico, óxido de manganês, cobalto e ao acúmulo de outras como óxido de cálcio, óxido de potássio e óxido de magnésio.

4. No sistema plantio direto (0-10 cm) concentraram-se os maiores teores de óxido de cálcio, óxido de potássio, óxido de magnésio, pentóxido de fósforo, bário e estrôncio. O sistema convencional de cultivo apresentou diferenciação significativa nos teores entre as plantas de cobertura e não significativa entre as camadas de solo.

### Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa de estudo da primeira autora.

Ao Departamento de Solos da Universidade Federal de Santa Maria pelo apoio.

Aos funcionários do Instituto Agrônomo do Paraná por manterem o experimento desde 1986.

### Referências

Alonso, D.L., Latorre, S., Castillo, E., Brandão, P.F.B. 2014. Environmental occurrence of arsenic in Colombia: A review. *Environmental Pollution* 186, 272-281.

Anjos, A.R.M., Mattiazzo, M.E. 2001. Extratores para Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em Latossolos tratados com bio-sólido e cultivados com milho. *Scientia Agricola* 58(2), 337-344.

Bini, C., Sartori, G., Wahsha, M., Fontana, S. 2011. Background levels of trace elements and soil geochemistry at regional level in NE Italy. *Journal of Geochemical Exploration* 109, 125-133.

Bolliger, A., Magid, J., Amado, T.J.C., Neto, F.S., Santos Ribeiro, M.F., Calegari A., Ralisch, R., Neergaard, A. 2006. Taking stock of the Brazilian "Zero Till Revolution": A review of landmark research and farmers' practice. *Advances in Agronomy* 91, 47-110.

Brasil. Resolução CONAMA nº 420 de 28 de dezembro de 2009. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF 31 de dezembro de 2009.

Brasil. Resolução CONAMA nº 460 de 30 de dezembro de 2013. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF 31 de dezembro de 2013.

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

Calegari, A. 2006. Sequestro de carbono, atributos físicos e químicos em diferentes sistemas de manejo em um Latossolo argiloso do sul do Brasil. Tese (Doutorado). Londrina: Universidade de Londrina.

Calegari, A., Santos, D.R., Tiecher, T. 2013. Long-term effect of different soil management systems and winter crops on soil acidity and vertical distribution of nutrients in a Brazilian. *Oxisol Soil & Tillage Research* 133, 32-39.

Carvalho, V.G.B.; Nascimento, C.W.A., Biondi, C.M. 2012. Potencial de Fertilizantes e Corretivos no Aporte de Micronutrientes ao Solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 36, 931-938.

Costa, A.C.S. 1996. Iron oxide mineralogy of soils derived from volcanic rocks in the Paraná River Basin, Brazil. Tese (Doutorado). Columbus, The Ohio State University.

Crock, J.G., Severson, R.C., Gough, L.P. 1992. Determining baselines and variability of elements in plants and soils near the Kenai National Wildlife Refuge. *Water, Air, & Soil Pollution* 63(3/4), 253-271.

Fadigas, F.S., Amaral Sobrinho, N.M.B., Mazur, N., Anjos, L.H.C., Freixo, A.A. 2006. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 10(3), 699-705.

Garten, J.R.C.T., Kanga, S., Brice, D.J., Schadt, C.W., Zhou, J. 2007. Variability in soil properties at different spatial scales (1 m–1

- km) in a deciduous forest ecosystem. *Soil Biology & Biochemistry* 39, 2621-2262.
- Giller, K.E., Rowe, E.C., De Ridder, N., Van Keulen, H. 2006. Resource use dynamics and interactions in the tropics: scaling up in space and time. *Agricultural Systems* 88, 8-27.
- Hammer, O. Harper, D.A, Ryan, P.D. 2013. PAST - *Paleontological Statistics* ver.1.12 Disponível em: <<http://www.folk.uio.no/ohammer/past>>. Acesso em: 20 fev. 2016.
- Horst, W.J., Kamh, M., Jibrin, J.M., Chude, V.O. 2001. Agronomic measures for increasing P availability to crops. *Plant and Soil* 237, 211-223.
- Leite, L.F.C., Galvão, S.R.S., Holanda Neto, M.R., Araújo, F.S., Iwata, B.F. 2010. Atributos químicos e estoques de carbono em Latossolo sob plantio direto no cerrado do Piauí. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 14, 1273-1280.
- Lima, C.V.S., Hoehne, L., Meurer, E.J. 2015. Cádmio, cromo e chumbo em arroz comercializado no Rio Grande do Sul. *Ciência Rural* 45(12), 1-4.
- Lima, J.S.S., Silva, A.S., Silva, J.M. 2013. Variabilidade espacial de atributos químicos de um Latossolo Vermelho-Amarelo cultivado em plantio direto. *Revista Ciência Agrônômica* 44, 16-23.
- Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A.B. 2007. *Trace Elements from Soil to Human*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Malavolta, E., Moraes, M.F. 2005. Orelha de rato. *Informações Agrônomicas* 112, 8.
- Marguí, E., Floor, G.H., Hidalgo, M., Kregsmer, P., Román-Ross, G. Strolí, C., Queralt, I. 2010. Analytical possibilities of Total Reflection X-Ray Spectrometry (TXRT) for trace selenium determination in soils. *Analytical Chemistry* 82, 7744-7751.
- Nachtigall, G.R., Nogueirol, R.C., Alleoni, L.R.F. 2009. Extração sequencial de Mn e Zn em solos em função do pH e adição de cama-de-frango. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental* 13(3), 240-249.
- Pérez, D.V., Saldanha, M.F.C., Meneguelli, N.A., Moreira, J.C., Vaitsman, D.S. 1997. *Geoquímica de alguns solos brasileiros*. Rio de Janeiro, CNPS.
- Towett, E.K., Shepherd, K.D., Cadisch, G. 2013. Quantification of total element concentrations in soils using total X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF). *Science of the Total Environment* 463-464, 374-388.
- Tsuji, K., Nakano, K., Takahashi, Y., Nayashi, K., Chul-Un, R. 2012. X-ray spectrometry: Rauret, G. 1998. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, Amsterdam 46(3), 449-455.
- Rawlins, B.G., Mcgrath, S.P., Scheib, A.J., Breward, N., Cave, M., Lister, T.R., Ingham, M., Gowing, C., Carter, S. 2012. *The Advanced Soil Geochemical Atlas of England and Wales*. British Geological Survey.
- Roy, M., Giri, A.K., Dutta, S., Mukherjee, P. 2015. Integrated phytobial remediation for sustainable management of arsenic in soil and water. *Environment International* 75, 180-198.
- Santos, D.R., Gatiboni, L.C., Kaminski, J. 2008. Fatores que afetam a disponibilidade do fósforo e o manejo da adubação fosfatada em solos sob sistema plantio direto. *Ciência Rural* 38(2), 576-586.
- Silva, M.L.S., Vitti, G.C. 2007. Trevizam, A.R. Concentração de metais pesados em grãos de plantas cultivadas em solo com diferentes níveis de contaminação. *Pesquisa Agropecuária Brasileira* 42(4), 527-535.
- Shriver, D.F., Atkins, P.W. 2008. *Química Inorgânica*, 4a. ed. Porto Alegre: Bookman Companhia Editora.
- Smith, J.A., Kilburn, J.E. 2009. Pilot studies for the North American soil geochemical landscapes project - site selection, sampling protocols, analytical methods, and quality control protocols. *Applied Geochemistry* 24, 1357-1368.
- Stosnach, H. 2005. Environmental trace-element analysis using a benchtop total reflection X-Ray fluorescence spectrometer. *Analytical Sciences* 21, 873-876.
- Tobias, F.J., Bech, J., Algarra, P.S. 1997. Establishment of the background levels of some trace elements in soils of NE Spain with probability plots. *Science of the Total Environment* 206, 255-265.
- Towett, E.K., Shepherd, K.D., Tondoh, J.E., Winowiecki, L.A., Lulseged, T., Nyambura, M., Sila, A., Vågen, T.-G., Cadisch, G. 2015. Total elemental composition of soils in Sub-Saharan Africa and relationship with soil forming factors. *Geoderma Regional* 5, 157-168. fundamental and applied. *Analytical Chemistry* 84, 636-68.
- Wang, H.K. 1994. Research methodology for determining background levels of trace elements in Chinese soils. *Environmental Geochemistry and Health* 1, 397-413.

- Wei, J.-B., Xiao, D.-N., Zeng, H., Fu, Y.-K. 2008. Spatial variability of soil properties in relation to land use and topography in a typical small watershed of the black soil region, northeastern China. *Environmental Geology* 53, 1663–1672.
- Welch, R.M., Graham, R.D. 2005. Agriculture: the real nexus for enhancing bioavailable micronutrients in food crops. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 18(4), 299-307.
- White, J.G., Zasoski, R.J. 1999. Mapping soil micronutrients. *Field Crops Research*, Amsterdam 60(1), 11-26.
- Yamada, T., Lopes, A.S. 1998. Balanço de nutrientes na agricultura brasileira. *Informações Agrônomicas* 84, 1-8.
- Zancheta, A. C. F.; Abreu, C. A.; Zambrosi, F. C. B.; Erismann, N. M.; Lagôa, A. M. M. A. 2011. Fitoextração de cobre por espécies de plantas cultivadas em solução nutritiva. *Bragantia*, Campinas 70, 737-744.