

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS DA USP

**DISTRIBUIÇÃO GEOQUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DE CÁDMIO EM
SOLOS FERRALÍTICOS
(98-18)**

Valéria Guimarães

Orientador: Prof. Dr. Joel Barbujani Sígolo

Monografia de Trabalho de Formatura

São Paulo

1998

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS DA USP

DEDALUS - Acervo - IGC



30900002771

**DISTRIBUIÇÃO GEOQUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DE CÁDMIO EM
SOLOS FERRALÍTICOS
(98-18)**

Valéria Guimarães



Orientador: Prof. Dr. Joel Barbujani Sígolo

Monografia de Trabalho de Formatura

São Paulo

1998

***Dedico este trabalho à Nair
Sampaio Guimarães(em memória) e
Ernestina de S. Sampaio (em memória).***

RESUMO

Este trabalho procurou determinar a distribuição e o comportamento geoquímico do Cádmio (Cd) em amostras de solos ferralíticos originários da porção central da Jamaica. Em estudos anteriores detectou-se a existência de concentrações anômalas deste metal na área objeto desta pesquisa. Tais concentrações encontram-se distribuídas heterogeneamente sobre o solo, apresentando teores elevados na porção central (maiores que 78 mg.kg^{-1} , com máximo de 409 mg.kg^{-1}) e teores menores na porção Nordeste (entre 0,3 a 4 mg.kg^{-1}).

O objetivo deste trabalho foi detectar a forma de ocorrência, comportamento geoquímico (se em disponibilidade para o meio ou não) e em qual forma química este metal ocorre nesta área contaminada. Também teve o propósito de verificar qual associação existe entre os minerais secundários de alteração conhecidos e freqüentes neste tipo de solo com este metal e, qual associação paragenética secundária vincula-se a ocorrência de Cd. Desta forma, foram empregados métodos de investigação como proposta de responder à estas questões compreendidos por: análises em lupa binocular, caracterização micromorfológica dos diferentes fácies encontrados nas amostras da área, por microscopia óptica (M.O.) e por microscopia eletrônica de varredura (M.E.V.), além de análises químicas pontuais qualitativas e semi-quantitativas (EDS) nos diferentes fácies e plasmas detectados nas amostras.

As análises realizadas em lupa binocular forneceram dados sobre a morfologia dos fragmentos permitindo separar as quatro amostras totais iniciais em dez conjuntos de materiais distintos, baseando-se na cor, textura e consistência.

Dos materiais separados foram confeccionadas sete lâminas delgadas analisadas em microscópio óptico, permitindo a separação de fácies assim definidos: 1. Plasma ferruginoso, 2. Plasma carbonático, 3. Nódulos carbonáticos, 4. Concreções ferruginosas polimetálicas, 5. Concreções escuras (manganesíferas), 6. Concreções amareladas (ferri-aluminosas) e minerais residuais como quartzo, magnetita, ilmenita e carbonatos de cálcio (provável adição antrópica no solo para diminuir a acidez). Em dois casos distintos foram identificadas formas fossilizadas de gastrópodes.

As análises químicas qualitativas e semi-quantitativas foram executadas em dois MEV, um no Departamento de Paleontologia e Estratigrafia do IG e outro no NUPEGEL, no IAG-USP. Nos diferentes materiais separados foram encontrados as seguintes fácies: 1. Plasma ferruginoso: Fe, Al, Si, Ti, P, Mg, K, V, Zn, Cr, Ca, Mn e Na; 2. Plasma carbonático: Ca e Si; 3. Nódulos carbonáticos: Ca e Si (Cu eventualmente); 4. Concreções ferruginosas: Fe, Ti, Al, Si, Mn, Cu, Ba, Zn, V e Cr; 5. Concreções escuras: Mg, Fe, Ca, Mn e Si; 6. Concreções amareladas: Al, Fe, Si e Ti.

Com base nas análises químicas qualitativas e semi-quantitativas permitiu-se detectar a completa ausência de Cd nestas determinações. A explicação provém da capacidade de detecção dos equipamentos utilizados que é inferior aos valores encontrados nas análises químicas totais realizadas nas amostras. No entanto, em um único espectro EDS, foi obtida a indicação de Cd como elemento que ocorre na segunda raia do K. Considerando a constância e possibilidade de substituição do Cd nas vacâncias de Zn, Cr e eventualmente Al, bem como da existência frequente destes elementos no plasma ferruginoso e, da ocorrência também constante de fósforo em todas análises pontuais efetuadas neste plasma, considera-se que a presente ocorrência de Cd, deve-se a utilização de superfosfato triplo (proveniente de fostatos sedimentares, os quais são portadores de Cd), utilizados como adubo em associação com corretivos calcáreos (existência dos nódulos carbonáticos e do plasma carbonático), tal como detectado na Noruega por Mulla *et al.* (1980) *apud* Lal and Stewart (1994).

Abstract

This paper show the cadmium geochemical comportment and distribution in ferralitic soils of central Jamaica. Anomalous concentration of this metal in many places of this country are related in different papers. The distribution and concentration aren't homogeneous in the ferralitic soil. In the central plateau funded 78 mg.kg⁻¹ with maximum 409 mg.kg⁻¹.

Different scientific methods are used in this paper to understanding the occurrence, the geochemical behavior (available cadmium or not in the environment) and find the chemical common compound of this metal in the ferralitic soils to understanding the possibilities of contamination. This research do the relationship of the secondary minerals found in this kind of soils with cadmium.

The main scientific methods are: binocular microscope analyses, micromorphology of the secondary weathered minerals and their textural relationship by optical microscope use and by scanning microscope. Punctual qualitative and quantitative analyses show the most important constituents elements of the ferralitic soils end their phases (plasmic materials, iron nodules, crusts).

The four samples after opticaly analyses show different information and ten groups of different material are found with specials and particular characteristics was put together based in the hardness, color and texture. The optical microscopy permitted show the facies: 1. Iron plasmic materials, 2. Carbonate plasma, 3. Carbonate nodules, 4. Iron pollymetallic concretions, 5. Dark concretions (manganese nodules) and 6. Yellow concretions (iron-aluminous nodules) and residual mineral like quartz, magnetite, ilmenite associated with calcium carbonates (add to the soil with micronutrients elements). In two specials cases fossilized forms are found (gastropods).

Two Electronic Microscopes was used to do the qualitative and quantitative punctual analyses one in the Paleontology and Stratigraphy Department of Geoscience Institute of University of Sao Paulo and the other in the Geochemistry and Geophysics Research Lithosferic Center (NUPEGEL), in the Astronomic and Geophysics Institute of the University of Sao Paulo. In the difference facies are found: 1. Iron plasma- Fe, Al, Si, Ti, P, Mg, K, V, Zn, Cr, Ca, Mn and Na; 2. Carbonate plasma - Ca and Si; 3. Carbonate nodules - Ca and Si (eventually Cu); 4. Iron concretions - Fe, Ti, Al, Si, Mn, Cu, Ba, Zn, V, and Cr; 5. Dark concretions - Mg, Fe, Ca, Mn and Si; 6. Yellow concretions - Al, Fe, Si and Ti. This results permitted conclude that isn't possible found cadmium in this kind of sampling. The explanation is: the EDS systems haven't conditions to detect cadmium in this concentration because are bellow than the detection capacity of punctual analyses. However, cadmium are found in the total chemical analyses and only one

EDS spectrum show cadmium detection. In many cases cadmium replaced elements like Zn, Cr and eventually Al, and these elements are frequently found in the iron plasma with phosphorous. By this way cadmium are inside of mineral's Zn,Cr, Al elements.

The frequency of phosphorous in the EDS spectrum suggest the possibility that the cadmium are add in the ferralitic soils by super triple phosphate utilization in association with carbonate material to pH soil correction like Mulla *et al* (1990) *apud* Lal and Stewart (1994) are found in Norway.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Joel B. Sígolo, cuja orientação foi essencial ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao Helder, técnico do NUPEGEL, cuja experiência profissional proporcionou grande ajuda nas análises ao MEV.

Ao Issac, técnico do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IGc, cuja experiência profissional proporcionou grande ajuda nas análises ao MEV.

À Verônica, técnica do Laboratório de Geoquímica, cuja experiência profissional proporcionou grande ajuda nas análises em Lupa Binocular e Microscópio Óptico.

À todos os funcionários, alunos e professores do IG-USP, pela amizade e convivência, sem as quais a elaboração deste trabalho seria muito árdua.

Ao Elmar e aos meus familiares, pelo apoio, ajuda e paciência, durante a elaboração desta monografia.

ÍNDICE

	<i>Pág.</i>
RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	iv
AGRADECIMENTOS.....	vi
ÍNDICES.....	vii
I – INTRODUÇÃO.....	1
II – OBJETIVOS.....	1
II.1 – Justificativa do Projeto.....	1
III – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	1
III.1 – Cádmiu.....	1
III.2 – Geologia da Região de Estudo.....	3
III.3 – Técnicas Utilizadas.....	3
IV – CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA.....	4
IV.1 - Localização.....	4
IV.2 - Geologia.....	5
IV.3 - Clima.....	5
IV.4 – Solo.....	5
V - METODOLOGIA.....	7
V.1 – Métodos de Amostragem.....	7
V.2 – Métodos de Laboratório.....	8
VI – DESCRIÇÃO DAS ANÁLISES E RESULTADOS.....	9
VI.1 – Descrição Macroscópica.....	9

VI.2 – Análises em Lupa Binocular.....	10
VI.3 – Análises em Microscópio Óptico.....	15
VI.4 – Análise a em Microscópio Eletrônico de Varredura.....	21
VII - DISCUSSÃO.....	32
VIII – CONCLUSÃO.....	36
IX – DIFICULDADES ENCONTRADAS.....	37
X – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	38

ÍNDICE DE TABELAS

Tabelas	Pág.
1a Distribuição do Teor de Cádmio em Basaltos e Granitos.....	2
2a Distribuição dos Elementos Correlacionáveis com o Cádmio no Solo da Jamaica.....	3
1 Comparação Composicional entre o Plasma I e o Plasma II da Lâmina LSJ1.....	22
2 Comparação Composicional das Diferentes Fases Nodulares Ferruginosas Contidas no Interior dos Plasmas.....	25
3 Comparação Composicional entre o Plasma I e Plasma II da Lâmina LSJ4.....	26
4 Comparação Composicional das Diferentes Fases Nodulares Ferruginosas Contidas no Interior dos Plasmas.....	27
5 Composição do Plasma III da Lâmina LSJ6.....	28
6 Comparação Composicional entre o Plasma I e Plasma II da Lâmina LSJ7.....	30
7 Comparação Composicional entre as Diferentes Fases Composicionais Encontradas na Lâmina LSJ7.....	31

ÍNDICE DE QUADROS

1 Tipo de Análises Realizadas com as amostras.....	14
---	----

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
1 Jamaica. Principais Cidades e Províncias.....	4

2	Mapa Geológico da Jamaica.....	5
3	Mapa de Distribuição das Concentrações de Cádmio na Jamaica.....	6
4	Mapa de Amostragem.....	8

ÍNDICE DE DESENHOS

Desenhos		Pág.
1	Esquema da Vertente onde foram Coletadas as Amostras.....	10
2	Desenho Esquemático de Fragmento Avermelhado, Poroso e pouco Resistente.....	11
3	Desenho Esquemático, de Fragmento com Material Aglutinado que Parece ser de Origem Orgânica.....	11
4	Desenho Esquemático do Material que Constitui a SJ3. Fragmento com Crosta Porosa e Núcleo Maciço.....	12

ÍNDICE DE FOTOGRAFIAS

1	Grão Pleocróico-nicóis paralelos.....	16
2	Grão Pleocróico- nicóis paralelos.....	16
3	Plasma I- nicóis cruzados.....	16
4	Plasma I – nicóis cruzados.....	16
5	Minerais carbonáticos, inseridos no Plasma I (nicóis paralelos).....	18
6	Minerais carbonáticos, inseridos no Plasma I (nic. Par)...	18
7	Plasma II (nicóis paralelos).....	18
8	Material orgânico, esférico e serrilhado.....	18
9	Plasma III.....	20

10	Plasma III frissado (restos fosseis).....	20
11	Concreção ferruginosa corroida.....	20
12	Concreção ferruginosa tendendo a nodulação.....	20

Imagens

1	Visão geral das diferentes fácies em MEV.....	21
2	Visão geral do Plasma I em MEV.....	23
3	Visão geral do Plasma II em MEV.....	23
4	Visão feral das três fases composicionais em MEV.....	24

Carta de Repartição

1	Carta de repartição feita sobre o material orgânico.....	27
---	--	----

ÍNDICE DE HISTOGRAMAS

1	Distribuição Comparacional entre os Componentes do Plasma I e do Plasma II.....	33
2	Distribuição Comparacional entre os Plasma I e o Plasma III.....	33
3	Distribuição de Ferro nas Três Fases.....	34
4	Distribuição do Ferro no Interior das Fases.....	35
5	Distribuição do P no Interior das Fases.....	35

ÍNDICE DE ESPECTROS EDS

1	Composição do Plasma I da Lâmina LSJ1.....	23
2	Composição do Plasma II da Lâmina LSJ1.....	24
3	Composição dos Nódulos e Concreções Encontrados no Interior dos Plasmas e das Fases.....	25
4	Composição do Plasma I da Lâmina LSJ4.....	26
5	Composição do Plasma II da Lâmina LSJ4.....	26

6	Composição do Material Esférico Serrilhado.....	28
7	Composição das Fases..	29
8	Composição dos Nódulos e Concreções Encontrados no Interior dos Plasmas e das Fases.....	29
9	Composição do Plasma que Compõem a LSJ6.....	30
10	Nódulos Compostos por Ca e P.....	30
11	Nódulos Compostos por Fe, Mn, Ca, S e Si.....	31
12	Nódulos Compostos por Ca, Ce, Al e P.....	31
13	Nódulos compostos por Fe, Ba, Ca, Si, Al e P.....	32
14	Nódulos Compostos por Cu, Sn, Cl e Si.....	32

I – INTRODUÇÃO

A disponibilidade do Cádmio (Cd) em solos representa ponto importante na detecção de áreas contaminadas visto que o mesmo quando em concentrações maiores que 13 mg.kg^{-1} (tabela holandesa) é considerado poluente significativo do meio ambiente. Em princípio, o Cádmio no solo tem sua mobilidade controlada pelo pH, Eh e pela presença de matéria orgânica. Esta mobilidade é maior em solos ácidos e menor de modo gradativo quando da presença de matéria orgânica.

O Cádmio tende a se acumular na superfície do solo (Horizonte A) devido a capacidade de adsorção da matéria orgânica contida nesse horizonte. A origem desse metal pode ser tanto natural como antrópica.

Este metal ocorre naturalmente em folhelhos, rochas ígneas, arenitos, rochas calcárias, sedimentos marinhos e lacustres e no solo (Waldron, 1980). O teor natural desse metal nas rochas não ultrapassa 8 mg.kg^{-1} .

O Cádmio de origem antropogênica é gerado principalmente pelo uso de fertilizantes contaminados e pela deposição inadequada de rejeitos de pilhas e baterias. No geral, as elevadas concentrações de Cádmio no solo estão ligadas a ação antrópica.

II - OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi a realização de análises mineralógicas, petrográficas, texturais, química qualitativas e semi-quantitativas de amostras de solos ferralíticos que exibem elevados teores de Cádmio (Cd) provindas principalmente da porção central da Jamaica.

Este estudo também objetivou detectar a forma de ocorrência do Cádmio (Cd) no solo, bem como a determinação da existência de micromeios e de compostos no interior dos perfis de solo que retêm esse metal. Também pretende-se com esta pesquisa detectar, se o Cádmio (Cd) está substituindo elementos com os quais possui afinidades químicas tais como Zn, V, Cu e Cr.

II.1 - Justificativa do Projeto

A região objeto desta pesquisa foi escolhida por apresentar anomalias nas concentrações de Cádmio (Cd) em solos ferralíticos. Essas anomalias foram detectadas a partir de análises químicas totais executadas anteriormente. Os resultados obtidos a partir destas análises indicaram teores maiores que 78 mg.kg^{-1} de Cd, enquanto que o valor aceitável desse metal no solo segundo (WALDRON, 1980), é de $0,06 \text{ mg.kg}^{-1}$.

III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

III.1 – Revisão bibliográfica sobre o Cádmio

➤ Estudo de Cádmio (Cd) em solos Jamaicanos

O conteúdo de Cádmio no solo Jamaicano foi estudado por Anglin-Brown et al em 1995. Esses definiram que a distribuição da concentração de Cádmio no solo da Jamaica não se apresenta homogeneamente, sendo a porção central (principalmente as províncias de Manchester e S'Ant An) a mais contaminada (78 mg.kh^{-1}) e a porção Nordeste da ilha, a menos contaminada ($0,03 - 0,04 \text{ mg.kg}^{-1}$).

➤ Comportamento químico do Cádmio (Cd) em rochas e solos

O cádmio ocorre com frequência em folhelhos, rochas ígneas, arenitos, rochas calcárias, sedimentos marinhos, sedimentos lacustres e no solo (Waldron, 1980). Segundo este mesmo autor nas rochas ígneas e metamórficas a concentração de Cádmio varia amplamente mas, raramente ultrapassa $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$. A tabela abaixo exhibe a variação de teores entre duas variedades de ígneas.

Tabela 1 - Distribuição do teor de Cádmio em basalto e granito.

Rochas Ígneas	Teor de Cádmio Mg.kg^{-1}
Basalto	0,13
Granito	0,09

Extraído de Lal and Stewart.; (1994).

Em rochas sedimentares o teor de Cádmio médio observado é de aproximadamente $0,035 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Lal and Stewart, 1994). Rochas argilosas com altas concentrações de matéria orgânica podem conter até $2,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Adriano, 1986; Waldron, 1980; Mason and Moore, 1982), refletindo a tendência de complexação deste metal pela matéria orgânica.

No solo o nível de Cádmio varia em torno de $0,06 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Waldron, 1980). Em solos não contaminados e não cultivados as concentrações deste metal são governadas pela quantidade desse no material de origem. Em solos residuais (detríticos) a concentração máxima observada é de aproximadamente $7,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Lund *et al*, 1981), por outro lado, em solos derivados de basalto a concentração encontra-se em torno de $0,84 \text{ mg.kg}^{-1}$. No perfil de solo, o Cádmio tende a se acumular nas porções mais superficiais do perfil, em horizontes ricos em matéria orgânica.

A mobilidade do íon Cd^{+2} é afetada principalmente pelas condições de pH e potencial de oxidação (Eh). Assim sendo ele é mais móvel em solos ácidos com pH (4,5 - 5,5) e é imóvel em solos alcalinos devido ao baixo produto de solubilidade do CdHCO_3 (Slegel, 1979; Kabata-Pendias and Pendias, 1984; Filius, 1996).

A tabela abaixo exhibe os elementos de maior correlação química com o Cádmio no solo.

Tabela 2: Distribuição dos elementos correlacionáveis com o Cádmio no solo

Extraído do Lalor *et al*, 1995. (valores em percentagem)

	Zn	U	Al	Cr	Th	Hg	REE	I	Pb	Cu	Mg	Ca
Cd	69	50	42	42	37	32	43-33	11	07	00	-17	-08

➤ **Cádmio de origem antrópica**

A contaminação dos solos e das águas ocorrem principalmente devido a ação antrópica. Em relação ao Cádmio, esta contaminação ocorre principalmente através da deposição de rejeitos de pilhas e baterias e pela adubação do solo com fertilizantes contaminados.

Alguns fertilizantes usados na adubação do solo podem conter concentrações significativas de metais pesados (Swaine, 1962; Singh, 1991). Esses metais em geral estão nas rochas fosfáticas processadas e usadas como fertilizantes.

Mulla *et al.* (1980) *apud* Lal and Stewart (1994), mostram que depois do uso contínuo de alguns tipos de fertilizantes (super fosfato triplo), o solo de superfície agricultável torna-se enriquecido em Cádmio.

➤ **Efeitos causados pelas concentrações anômalas de Cádmio**

O Cádmio é tóxico ao homem quando ingerido ou inalado pois acumula-se em vários tecidos do corpo. Pode tornar-se perigoso devido à sua propriedade de combinar-se com outras substâncias tóxicas. Quando absorvido pelo homem tende a se acumular no fígado, rins, pâncreas e tireóide. Quando absorvido, permanece em grandes quantidades estocado nos rins e fígado passa a ser excretado muito lentamente. Em parte o Cádmio age bloqueando grupamentos tiol e inibindo a respiração celular em certo número de sistemas enzimáticos fundamentais.

A toxicidade desse metal pode ser inibida pela presença de outros elementos, tais como: Fe, Ca, Zn, Se, através de mecanismos ainda não totalmente esclarecidos.

III.2 – Geologia da região de estudo

➤ **O contexto Geológico da Jamaica**

A Jamaica está estruturada a partir de um arco vulcânico-plutônico de idade Cretácea, onde 70% das rochas expostas são sedimentos calcários do Cenozóico e 10% são rochas do Cretáceo inferior (suite metamórfica). A suite metamórfica é composta por xistos azuis, xistos verdes e anfibolitos (Meyerhoff, 1977).

III.2 – Revisão Bibliográfica das Técnicas a serem utilizadas

➤ **Caracterização Micromorfológica**

DELVIGNE, J (1982) define que a micromorfologia é um método moderno de estudo de amostras não perturbadas de solos e de rochas alteradas que se faz com a ajuda de técnicas microscópicas e ultramicroscópicas a fim de identificar os constituintes elementares ou as

diversas associações de minerais (esqueleto, plasmas, nódulos, etc) que os compõem e de precisar as suas relações mútuas no espaço (e se possível no tempo). O objetivo principal dessa técnica é identificar os processos responsáveis de alteração das rochas e da formação dos solos e explicar algumas das suas particularidades.

A micromorfologia é uma técnica que sucede o procedimento de campo (descrição macroscópica) e parte do procedimento de laboratório (descrição em lupa binocular e microscópio óptico) e corresponde a aplicação de técnicas pontuais sobre amostras indeformadas (microscópio eletrônico de varredura - M.E.V. e Energy Dispersive Spectrum - E.D.S.). Os estudos laboratoriais fornecem dados micromorfológicos, petrográficos e permitem a seleção de pontos a serem analisados em microscópio eletrônico de varredura.

IV - ÁREA DE ESTUDO

IV.1 - Localização

A região de estudo está situada no mar do Caribe, próximo da ilha de Cuba e do Haiti, na América Central. Essa ilha é pequena, possuindo 235 Km de extensão no sentido de leste para oeste e quase 85 Km de extensão no sentido de norte para sul.

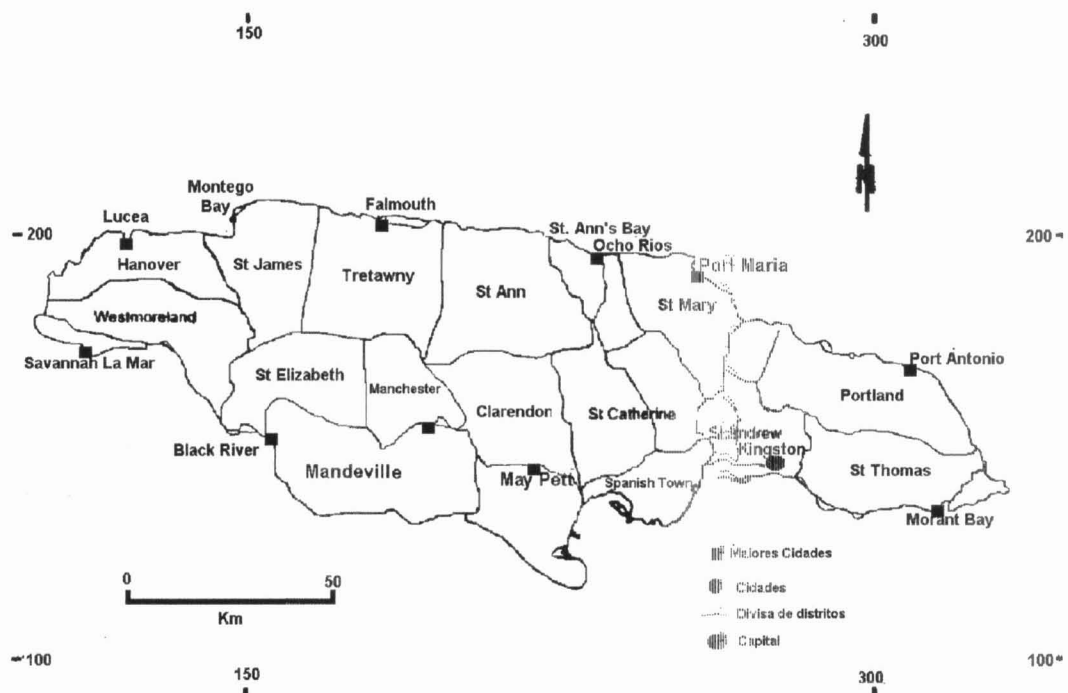


Figura 1 – Jamaica. Principais cidades e províncias.

Extraído do Lalor *et al*, 1995.

IV.2 - Geologia

A região de estudo está localizada na borda noroeste da placa do Caribe (Grippi and Bruke, 1980). A ilha é compreendida por um arco vulcanico-plutônico de idade Cretácea inferior (suite metamórfica).

As **Blue Mountains** são composta por rochas ígneas cálcio-alcálinas e vulcano-clásticas, sendo essas pertencentes ao Cretáceo Superior (Grippi and Bruke, 1980). Quanto aos sedimentos calcários, esses acumularam-se durante o fim do Eoceno e começo do Mioceno.

A morfologia da ilha é controlada por duas direções preferenciais de falhas, uma de direção NNW-SSE e outra de direção leste-oeste. As falhas de direção NNW-SSE definem a posição morfotectônica da **Blue Mountains**, estas com direções leste para oeste.

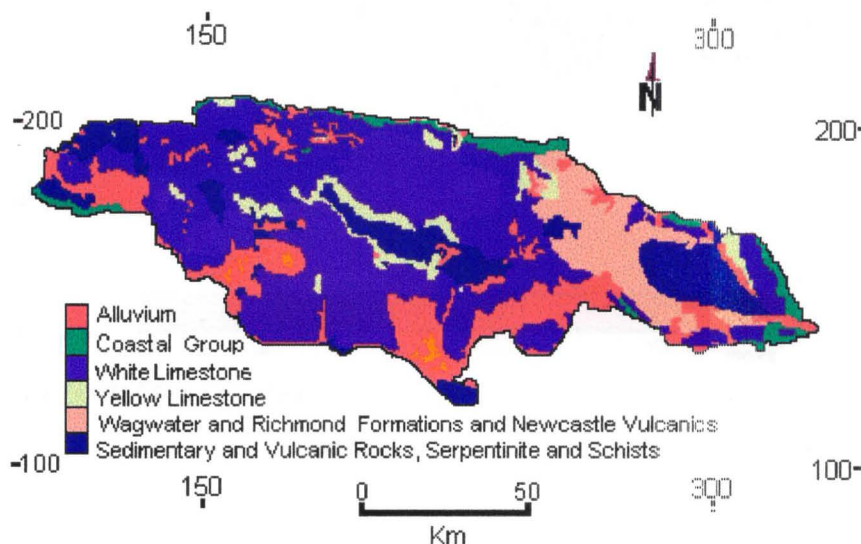


Figura 2: **Mapa geológico da Jamaica.** Extraído de Lalor *et al*, (1995).

IV.3 - Clima

O clima dessa região é tropical marinho com dois períodos chuvosos: maio-junho e setembro-novembro. A média anual pluviométrica é de 2,095 mm porém, em locais montanhosos geralmente são produzidas situações de microclimas.

IV.4 - Solo

Por haver relação direta entre os solos ferralíticos e as ocorrências de contaminação de Cádmio (Cd), as considerações acerca dos solos restringem-se aos solos do tipo ferralítico (Terra roxa estruturada, na concepção brasileira). Este tipo de solo cobre aproximadamente 60% da superfície da ilha, encontrados principalmente nas províncias de Manchester e St Ann ambas pertencem a porção central da Jamaica. As características principais desses solos são: acidez, elevado potencial de oxidação e pH baixo.

Na Jamaica, a distribuição de Cádmio (Cd) nos solos não ocorre de forma homogênea, encontrado-se as maiores concentrações na porção central (maiores que 78 mg.kg^{-1}) e as menores na porção Nordeste (entre $0,3$ a 4 mg.kg^{-1}). A figura abaixo exibe a distribuição de Cádmio nesta ilha resultado das análises químicas totais sobre 165 amostras coletadas no país.

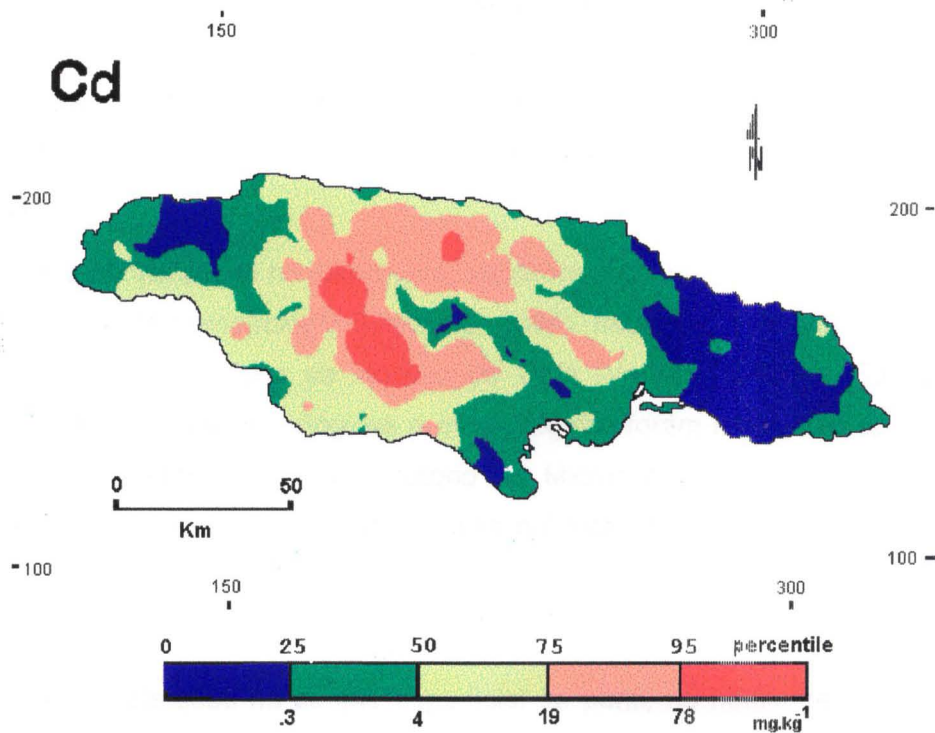


Figura 3: Mapa de distribuição das concentrações de Cádmio na Jamaica.

Extraído de Lalor *et al*, 1995.

V- METODOLOGIA

A metodologia desenvolvida neste trabalho envolveu a caracterização micromorfológica dos minerais constituintes dos solos ferralíticos da Jamaica, a distribuição espacial da concentração do Cádmio e dos sítios de concentração deste elementos nestes solos. Dentro deste propósito, as seguintes atividades foram consideradas primordiais para nortear a metodologia apresentada: separação dos grãos por diferença morfológica (cor, dureza e textura); seleção das amostras a serem laminadas e analisadas em microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura, utilização de métodos de análise químicas pontuais para determinação dos teores de Cádmio; e utilização de métodos gráficos e estatísticos para interpretação dos resultados obtidos.

As técnicas principais utilizadas no laboratório, seguiram a orientação de textos especializados, tais como: *Curso de Micromorfologia* (Delvigne, 1986), *Iniciação a Análise Microscópica dos solos* (Chauvel, 1982), *Metódos de Análise do Solo* (Verttori, 1969) e *Soil Color Charts* (Munsell, 1975). As análises morfológicas e mineralógicas foram realizadas no Laboratório de Geoquímica (IGc-DGG-USP) e no Laboratório de Microscopia Eletrônica (IGc-DPE-USP e NUPEGEL-IAG-USP), por outro lado, as análises químicas pontuais semi quantitativas foram realizadas no NUPEGEL-IAG-USP e IGc-USP.

V.1 - Métodos de Amostragem

As amostras foram coletadas na porção superficial do perfil, no horizonte A, na província de Manchester. As coordenadas em UTM de localização dessas amostras são: MC20497S 188 870 (Leste) e 166 544 (Norte), MC21997S 186 716 (Leste) e 167 144 (Norte) e MC 23197S 192 908 (Leste) e 164 354 (Oeste). O mapa abaixo, exhibe a distribuição dos pontos de coleta das amostras.

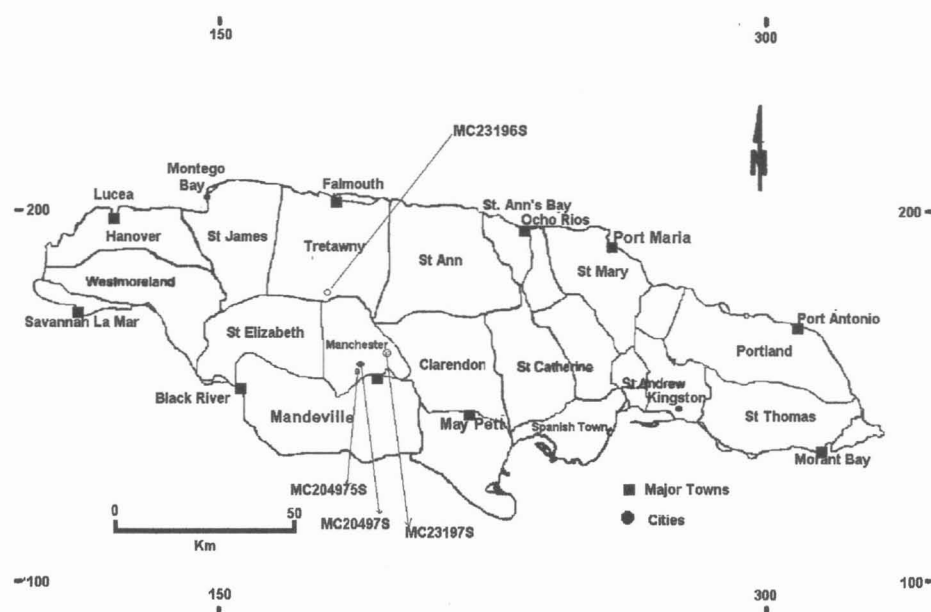


Figura 4 – Mapa de Amostragem.

V.2 – Métodos de Laboratório

A seguir, é exibida a sequência seguida para a execução dos estudos laboratoriais previstos e executados:

- coleta;
- análise macroscópica;
- análise em lupa binocular;
- escolha de material a ser examinado no microscópio óptico e no microscópio eletrônico de varredura (análise pontual e carta de repartição);
- impregnação das amostras a serem laminadas;
- preparação das lâminas;
- preparação das amostras a serem examinadas no microscópio eletrônico de varredura;
- análise microscópica (microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura);
- obtenção de Energy Dispersive Spectrum - E.D.S. e;
- interpretação dos dados.

Foram coletadas quatro amostras de solo ferralítico com anomalias de Cádmio (Cd) em diferentes porções da província de Manchester. Essas amostras em primeira instância foram descritas macroscopicamente. Através desse estudo (descrição morfológica), pôde-se

subdividir as quatro amostras de solo ferralítico, em um total de dez amostras, pois os fragmentos constituintes de cada um desses materiais, apresentavam características morfológicas distintas. As descrições morfológicas (análise macroscópica e em lupa binocular) foram realizadas com amostras secas, e basearam-se na classificação de Munsell, (1975) .

Os estudos laboratoriais, basearam-se nas análises realizadas em lupa binocular e em microscópio óptico. Através do estudo em lupa binocular, (laboratório de geoquímica - IGc-USP) pode-se separar os fragmentos a serem estudados no microscópio óptico (laboratório de microscopia óptica - DGE - IGc-USP) e no microscópio eletrônico de varredura (laboratório de Microscopia Eletrônica - DPE - IGc-USP).

No estudo realizado no microscópio óptico, procurou-se dar ênfase para a micromorfologia e a petrografia obtendo-se assim informações mineralógicas, texturais e cronológicas entre os diferentes materiais constituintes das amostras disponíveis.

No microscópio eletrônico de varredura foram realizadas análises pontuais, de áreas e cartas de repartição. Nessas análises, procurou-se determinar a composição dos plasmas, das diferentes fases e dos nódulos inseridos nos plasmas, visando detectar a presença do Cádmio associado a uma destas fases ou aos facies específicos encontrados nas amostras analisadas.

No EDS, realizaram-se análises qualitativas e semi-quantitativas, visando detectar o Cádmio, ou algum metal com afinidade a esse. Com o tratamento dos dados obtidos nessas análises, foram gerados histogramas composicionais comparativos, tabelas e diagramas geoquímicos de fases.

VI – DESCRIÇÃO DAS ANÁLISES E RESULTADOS

VI.1 – Descrição Macroscópica

Primeiramente fez-se o estudo macroscópico das amostras de solo ferralítico, coletadas na porção central da ilha. Nessa análise, nota-se a heterogeneidade dos fragmentos presentes nas quatro amostras. Devido a tal heterogeneidade, pôde-se subdividir essas amostras em um número maior de materiais a serem estudados em lupa binocular, microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura. As amostras foram subdividas da seguinte maneira:

- Amostra MC20497S –subdividida em três amostras (SJ1, SJ2 e SJ3);
- Amostra MC23197S –subdividida em três amostras (SJ4, SJ5 e SJ6);
- Amostra MC21997S – não sofreu subdivisão (SJ7);
- Amostra MC23196S –subdividida em três amostras (SJ8, SJ9 e SJ10).

Está subdivisão, leva em consideração as seguintes características morfológicas dos fragmentos: cor, porosidade e resistência. Ao fim dessa análise, obteve-se um total de dez amostras. Essas foram numeradas e denominadas pela sigla SJ (solos da Jamaica).

As amostras descritas acima, foram coletadas na porção superior do perfil de solo (horizonte "A", orgânico), cuja espessura varia entre 5 a 30 cm. Esses materiais foram amostrados, na porção inferior da vertente (washing slope) que compõem o perfil (Desenho 1).



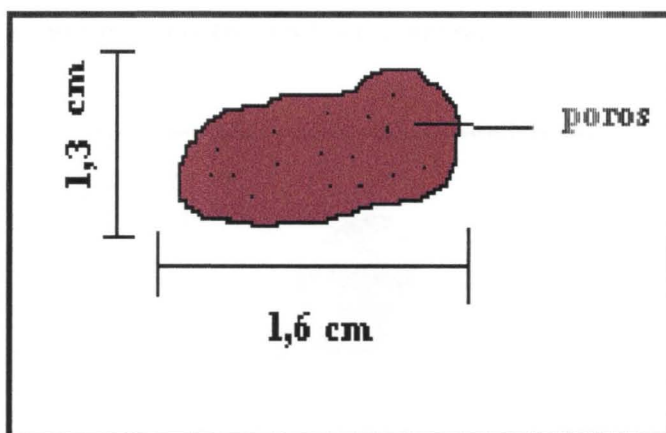
Desenho 1 - Esquema da vertente onde foram coletadas as amostras.

Através de estudos realizados no campo, verificou-se que esses materiais, apresentam pH baixo (entre 5-6), e encontram-se em vertentes que exibem boa drenagem. No geral esses solos não estão sofrendo erosão.

VI.2 – Análises em Lupa Binocular

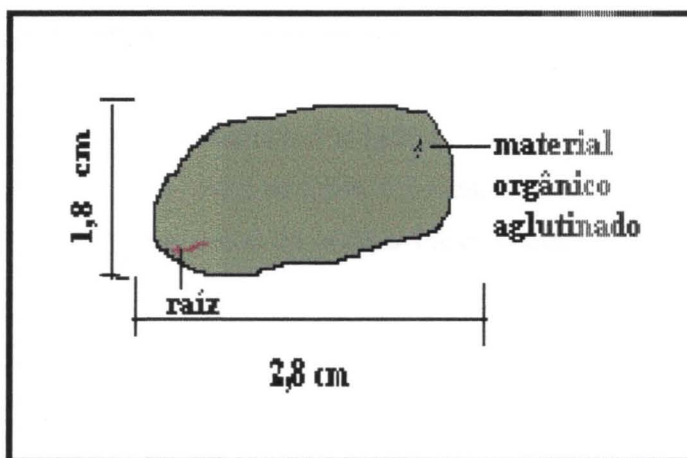
Em lupa binocular pôde-se fazer uma descrição morfológica das amostras de solo, que são apresentados a seguir:

➤ **SJ1** – Esse material provém da amostra MC 20497S, ela é composta por 60% de fragmentos avermelhados (pela classificação de cores de Munsell leva o índice 10YR7/4 seco), com porosidade média (50% de poros) e baixa resistência (Desenho 2); 30% de fragmentos beges (10YR7/4 seco, classificação de Munsell), maciços, pouco porosos (10% de poros), resistentes e com alguns grãos semelhantes ao quartzo (estes estão incrustados na matriz); 2% de material granulado (areia fina); 2% de fragmentos pretos (10YR2/2 seco, classificação de Munsell), resistentes, pouco porosos (10% de poros) e 4% de fragmentos beges (10YR7/4 seco, classificação de Munsell), com porosidade média (30% de poros), resistência baixa e matéria orgânica.



Desenho 2 – Desenho esquemático do fragmento avermelhado, poroso e pouco resistente, que compõem a maior parte dessa amostra.

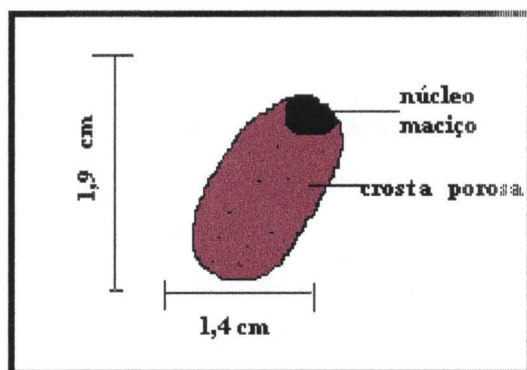
Em apenas um dos fragmentos bege com presença de matéria orgânica, observou-se o material orgânico aglutinado. O desenho abaixo exhibe este material.



Desenho 3 – Esquema, do material aglutinado que proveniente de atividade orgânica (porção direita da figura).

- **SJ2** - Pertence a amostra MC20497S, ela é constituída por 100% de fragmentos maciços, com baixa porosidade (15% a 20% de poros) e coloração bege (10YR7/4 seco, classificação de Munsell). Esses fragmentos apresentam grãos de quartzo. Tal material assemelha-se com o material bege sem matéria orgânica, encontrado na amostra SJ1.
- **SJ3** - Pertence a amostra MC 20497S, constitui-se de 100% de fragmentos com crosta porosa (35% de poros) e núcleo maciço. A crosta porosa possui coloração avermelhada (10YR7/4 seco, classificação de Munsell) e o núcleo apresenta coloração

preta (10YR2/2, classificação de Munsell). O desenho abaixo exhibe o esquema desse material.



Desenho 4 – Desenho esquemático do material constituinte da amostra SJ3. Fragmento com crosta porosa e núcleo maciço.

➤ **SJ4** - Esse material provem da amostra MC23197S, ela é semelhante ao material que foi encontrado na SJ1, diferindo apenas na proporção. A SJ4 é composta por 80% de material avermelhado (10YR7/4 seco, classificação de Munsell), bem poroso (40% de poros) e com baixa resistência (desenho 1); 15% de material vermelho escuro (10YR7/5, classificação de Munsell), com grãos escuros inclusos, baixa porosidade (15% de poros) e resistência média, 4% de granulado de areia e 1% de grãos de argila (material escuro).

Nessa amostra foram encontrados pouquíssimos fragmentos de coloração branca (5Y8/1, classificação de Munsell), com porosidade baixa (10% de poros) e maciço.

➤ **SJ5** – Provem da amostra MC23197S, essa amostra é composta por 45% de fragmentos avermelhados (10YR7/4 seco, classificação de Munsell), média porosidade (30% de poros) e pouco resistente; 45% de fragmentos beges (10YR7/4 seco, classificação de Munsell), pouco porosos (15% de poros) e resistentes e 10% de fragmentos nodulares (trabalhados por ação mecânica), cor bege (10YR7/4 seco, classificação de Munsell), e pouco poroso (20% de poros).

➤ **SJ6** – Provem da amostra MC21997S, ela é composta por 100% de fragmentos de coloração branca (5Y8/1, classificação de Munsell), com alta resistência, maciços, e com grãos pretos incrustados na matriz. Esse material é fosco, parece ser grãos de carbonato.

➤ **SJ7** – Trata-se da subdivisão da amostra MC23197S, ela é composta por fragmentos com núcleo maciço e cobertura porosa. Assemelha-se ao material encontrado na amostra SJ3. (Desenho 3). Esta amostra também possui alguns nódulos de argila em sua composição.

➤ **SJ8** – Trata-se da subdivisão da amostra MC23196S. É composta por 70% de fragmentos alaranjados (SYR6/8, classificação de Munsell), maciços, com porosidade média (20% de poros) e média resistência; 10% de torrões brancos (5Y8/1, classificação de Munsell), resistentes e pouco porosos (10% de poros) e 20% de fragmentos alaranjados (SYR5/8, classificação de Munsell) com porções escuras.

➤ **SJ9** – Provem da amostra MC23196S, compõe-se por 40% de fragmentos alaranjados (SYR5/8, classificação de Munsell), com alguns grãos brancos incrustados, 10% de fragmentos pretos (10YR2/2, classificação de Munsell), maciços e pouco porosos e 50% de fragmentos beges (10YR6/3, classificação de Munsell), com porosidade baixa (10% de poros) e resistentes.

➤ **SJ10** – Esta amostra é subdivisão da amostra MC23196S, composta por 20% de fragmentos alaranjados (SYR5/8), maciços, de média porosidade (20% de poros) e média resistência; 10% de fragmentos branco (5Y8/1, classificação de Munsell), resistentes e pouco porosos (10% de poros) e 60% de fragmentos alaranjados (SYR5/8, classificação de Munsell) com porções escuras. Assemelha-se com a amostra SJ8, com proporções diferentes.

Essa caracterização morfológica dos fragmentos, permitiu separar as amostras a serem analisadas no microscópio óptico e no microscópio eletrônico de varredura (análise pontual e carta de repartição) (Quadro 1).

Quadro 1 – Tipo de análise realizada com cada amostra.

AMOSTRAS	Amostras Laminadas	Análise em Microscópio Óptico (M.O.)	Análise Pontual (M.E.V.)	Carta de Repartição (M.E.V.)
SJ1	X	X	X	
SJ2				
SJ3				
SJ4	X	X	X	X
SJ5				
SJ6	X	X	X	
SJ7	X	X	X	
SJ8	X			
SJ9	X			
SJ10	X			

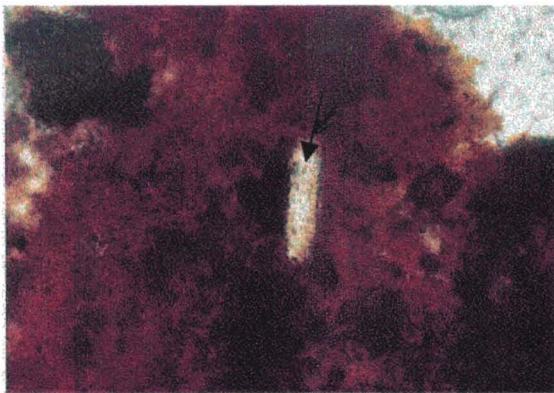
VI.3 - Análises Micromorfológicas e Petrográficas em Microscópio Óptico

A seguir apresenta-se a descrição micromorfológica e petrográfica (dados mineralógicos, texturais e morfológicos) resumidas das amostras LSJ1, LSJ4, LSJ6 e LSJ7. Essas amostras foram analisadas no microscópio óptico, modelo Olympus BX40 (laboratório de microscopia óptica - sala 108). Os estudos foram feitos a partir da emissão de luz com nicóis paralelos e cruzados.

➤ **LSJ1** - Essa lâmina provém da amostra MC20497S (horizonte "A" do perfil, 5-30 cm de espessura). Foram observados dois tipos diferentes de plasma em seu interior (material com granulometria muito fina para ser determinado opticamente, composto por materiais argilosos, orgânicos e solúveis). Estes plasmas podem ser descritos como:

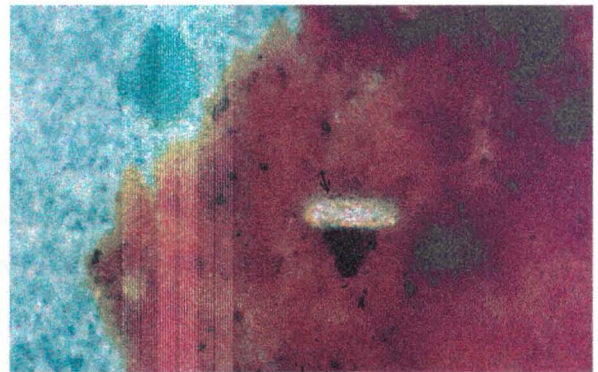
PLASMA I: Em análise feita com os nicóis paralelos, verificou-se que esse plasma apresenta cor marrom avermelhada e constitui-se principalmente de: 50% de concreções ferruginosas, 10% de concreções ferri-aluminosas, 35% de nódulos manganésíferos ; 2% de grãos com alto pleocroísmo (90^0) (Fotografia 01 e 02) e 3% de fragmentos de grãos com corrosão e coloração amarelada (carbonatos). A fotografia 03, exhibe este plasma.

Em análises feitas com os nicóis cruzados, verificou-se que o plasma I, apresenta-se mais escuro (Fotografia 04) que quando analisado com nicóis paralelos (vermelho escuro) e possui 50% de concreções ferruginosas, 10% de concreções ferri-aluminosas, 35% de nódulos manganésíferos, 2% de grãos cintilantes com alta birrefringência e 3% de grãos de quartzo.



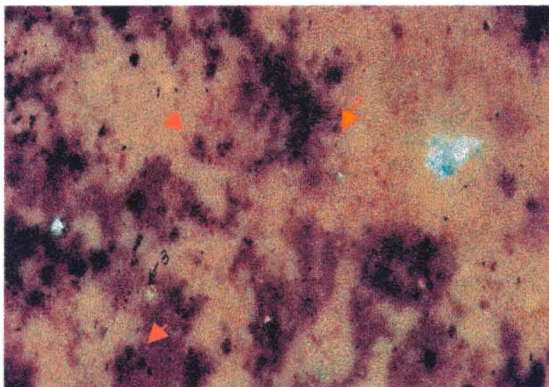
0.34 mm

Foto 1 – Na porção central observa-se o grão pleocróico coloração esverdeada. Esse está inserido no plasma I (avermelhado) da SJ1. Foto tirada com nicóis paralelos.



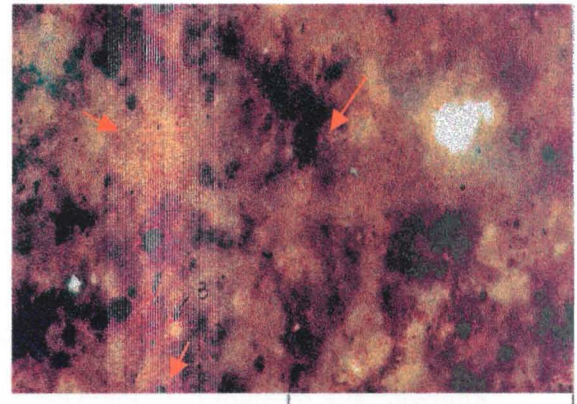
0.34 mm

Foto 2 – Essa foto exhibe o material da foto 1, sendo que sofreu uma rotação 90° , tornando-se amarelado. Foto tirada com nicóis paralelos.



0.70 mm

Foto 3 – A foto exhibe o plasma do tipo I, observado em nicóis cruzados. A seta 1, indica o nódulo preto, a 2 concreção vermelha e a 3 indica a amarela. (Foto da amostra SJ-1).



0.70 mm

Foto 4 – Foto em nicóis paralelos, plasma da foto 3. Nota-se que esse Plasma apresenta-se avermelhado. A seta 1 indica nódulo preto, a 2 a concreção vermelha e a 3 a amarela.

PLASMA II: Nos dois tipos de plasma pôde-se identificar a presença de concreções ferruginosas, ferri-aluminosas e nódulos manganésíferos (análises feitas com nicóis paralelos). As concreções são sub-arredondadas e possuem tamanhos que variam de 0,9 -1,5 mm. Os grãos pleocróicos (analisados com luz paralela), com extinção esverdeada em uma posição angular e amarelada na outra posição (mais ou menos 90°) (Fotografias 01 e 02), quando analisados com os nicóis cruzados, apresentam alta birrefringência. Devido as dimensões dos grãos, não foi possível realizar-se figura de interferência, impossibilitando a identificação dos grãos. Os grãos amarelados (nicóis paralelos), apresentam bordas de reação e corrosão (Fotografia 05 e 06), e constituem-se de grãos de minerais carbonáticos.

Em estudos feitos com nicóis paralelos, esse plasma apresenta-se amarelado e com 50% de concreções ferri-aluminosas, 40% de concreções ferruginosas e 10% de nódulos manganésíferos (Fotografia 07). Com nicóis cruzados, o plasma II é mais escuro (bege) e é constituído por: 60% de concreções ferri-aluminosas, 40% de concreções ferruginosas e 10% de nódulos manganésíferos. O plasma do tipo I possui 15% de porosidade, enquanto que o plasma II apresenta 30% de poros. Além disso esse último apresenta-se bastante fissurado. (Fotografia 07).

➤ **LSJ4** - Essa lâmina provém da amostra MC23197S (horizonte "A" do perfil de solo). Foram observados dois tipos distintos de plasma (material com granulometria muito fina para ser determinado opticamente é composto por materiais argilosos, orgânicos e solúveis). Estes plasmas podem ser descritos como:

PLASMA I: Em nicóis paralelos, esse plasma apresenta coloração marrom avermelhada, 80% de concreções ferruginosas e 20% de nódulos manganésíferos. Com nicóis cruzados, verificou-se que o plasma apresenta-se mais claro do que quando analisado com os nicóis paralelos (vermelho escuro) e é constituído de 80% de concreções ferruginosas, 20% de nódulos manganésíferos e alguns grãos de quartzo.

PLASMA II: Com nicóis paralelos, esse plasma apresenta-se amarelado, com 65% de concreções amarelas e 35% de concreções ferruginosas (esse plasma é muito parecido com o da foto 7). Com nicóis cruzados, identifica-se 65% de concreções ferri-aluminosas e 35% de marrom ferruginosas, com cor do plasma mais escura que quando observado com nicóis paralelos (bege).

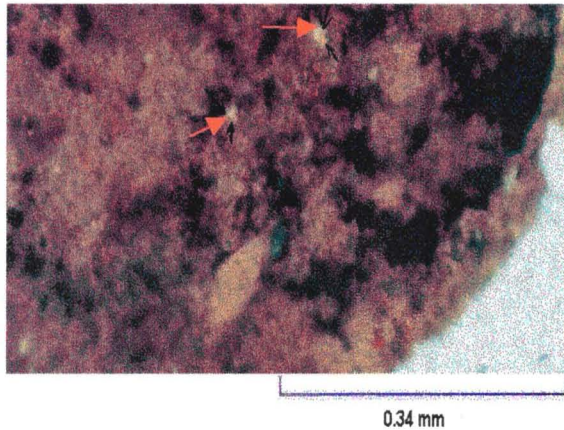


Foto 5 – As setas, indicam o plasma I coloração amarelada que aparece na SJ 1. Esses minerais apresentam corrosão e reação. Foto tirada com nicóis paralelos.

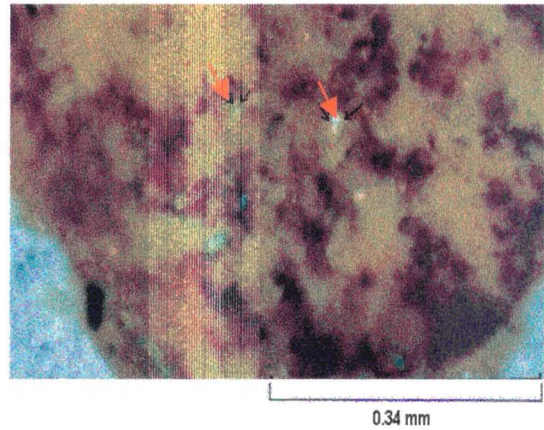


Foto 6 – Essa foto é a mesma que a 5, sendo rotacionada para NE a rotação foi necessária para exibir a birrefringência baixa dos grãos (cinza). Foto tirada com nicóis cruzados.

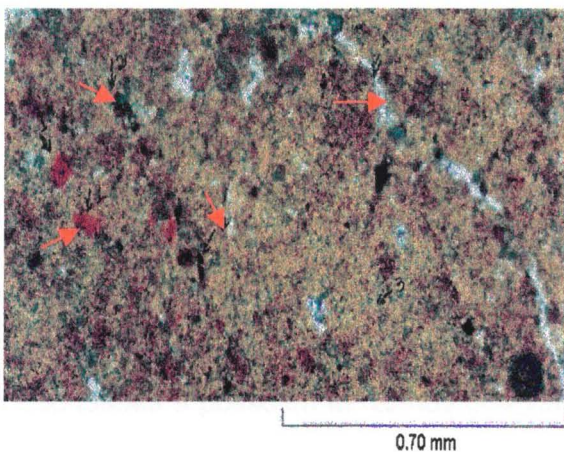


Foto 7 – Essa foto exibe o plasma II encontrado na SJ 1. A seta 1, exibe a concreção vermelha, a 2 o nódulo. A 3 a concreção amarela e a 4 exibe a fissura que corta essa plasma. Foto tirada em nicóis paralelos.

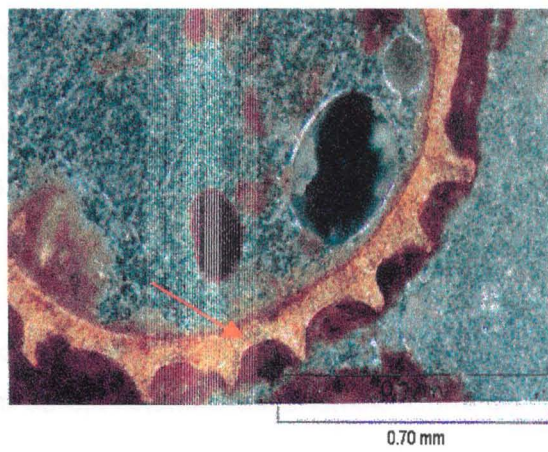


Foto 8 – A seta, exibe o material de origem orgânica (esfera amarela). Esse material está no plasma I da SJ 4. Foto tirada com nicóis paralelos.

Essa lâmina exhibe material orgânico esférico (fóssil de gastrópode). (Fotografia 08). O plasma I apresenta 10% de porosidade e o do tipo II apresenta 40% de poros.

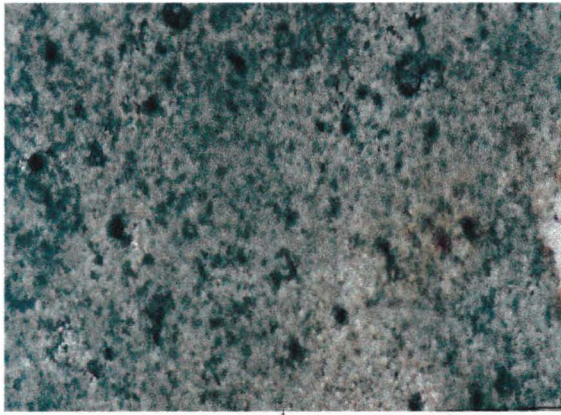
➤ **LSJ6** – Essa lâmina provém da amostra MC21997S (horizonte “A” do perfil). Ela é formada por um único plasma (plasma III) de cor acinzentada quando observado com nicóis paralelos e mais escuro (cinza escuro) quando observado com nicóis cruzados é maciço possuindo baixa porosidade (5% de poros) (Fotografia 09). Constitui-se basicamente de grãos com baixa birrefringência em sua composição, cuja coloração tende ao acinzentado quando observados com nicóis paralelos e cinza escuro quando observados com nicóis cruzados (grãos de minerais carbonáticos). Na porção central da lâmina, notou-se que o plasma apresentava-se frisado. Essas nervuras parecem com restos de fosseis, já que esse material é carbonático. (Fotografia 10).

➤ **LSJ7** - Essa lâmina provém da amostra MC23197S (horizonte “A” do perfil de solo). Foram observados dois tipos diferentes de plasma (material com granulometria muito fina para ser determinado opticamente, composto por materiais argilosos, orgânicos e solúveis), descritos a seguir:

PLASMA I: Com nicóis paralelos, esse material apresentou-se avermelhado e com 70% de concreções ferruginosas, 5% de concreções ferri-aluminosas e 25% de nódulos manganésíferos. (Fotografia 04). Com nicóis cruzados, notou-se que a cor do plasma é mais clara que quando observado com nicóis paralelos e que esse é composto por: 65% de concreções ferruginosas e 35% de nódulos manganésíferos.

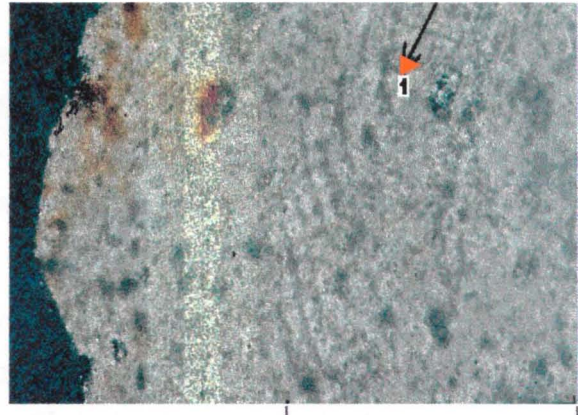
PLASMA II: Com nicóis paralelos, verificou-se 40% de concreções amareladas, 30% de concreções ferruginosas e 10% de nódulos manganésíferos, sendo o plasma amarelado. (Fotografia 07). Com nicóis cruzados, observa-se a presença de 35% de concreções ferruginosas, 10% de nódulos manganésíferos e 40% de concreções ferri-aluminosas, inseridas em material de coloração bege.

Nos dois tipos de plasma pôde-se identificar a presença de concreções ferruginosas e ferri-aluminosas e nódulos manganésíferos (nicóis paralelos). As concreções são sub-arredondadas e possuem tamanhos que variam de 0,5 -0,9mm. Essa lâmina difere das anteriores devido as concreções avermelhadas serem bem desenvolvidas, algumas tendendo a nodulação (Fotografia12). O plasma do tipo I possui 15% de poros e o do tipo II 40% de poros. O plasma II apresenta-se bastante fraturado (Fotografia 07).



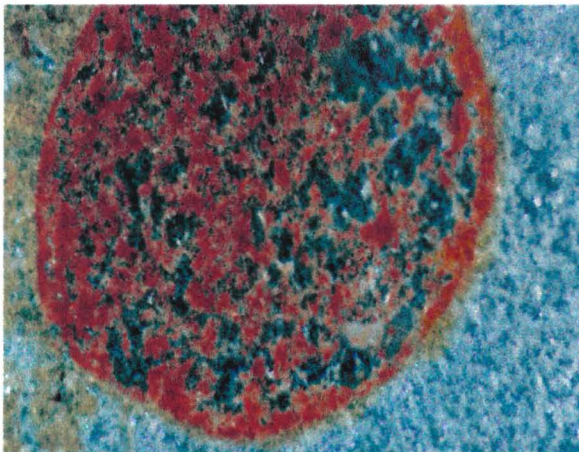
0.70 mm

Foto 9 – Essa foto exhibe o plasma cinza que compõem a lâmina SJ-7. Foto tirada em nicóis paralelos.



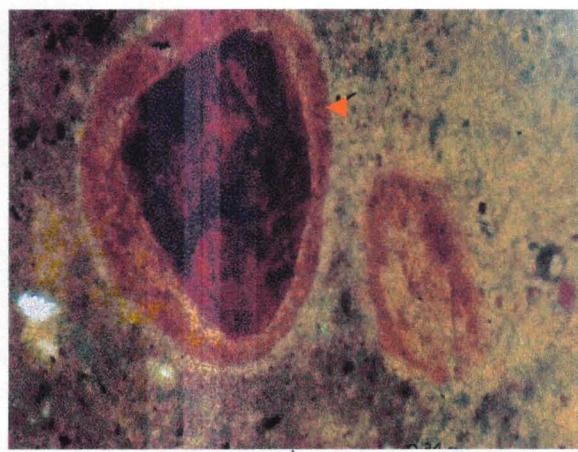
0.34 mm

Foto 10 – A seta, indica a porção frissada do plasma cinza (essas nervuras são restos de fósseis). Na porção NW da foto, notam-se manchas vermelhas (começo de ferralitização do solo). Nicóis paralelos



0.34 mm

Foto 11 – Concreção vermelha com corrosão. Esse material está inserido no plasma II (claro) da lâmina SJ 5. Foto em nicóis paralelos.



0.34 mm

Foto 12 – Concreção vermelha, tendendo a nodulação (indicado pela seta). Esse material está no plasma I da SJ 5. Foto tirada com nicóis cruzados.

VI.4 - Análises pontuais semi-qualitativas e quantitativas em Microscópio Eletrônico de Varredura

Com o emprego do microscópio eletrônico de varredura (M.E.V.), realizaram-se análises pontuais semi-quantitativas e qualitativas (sobre grãos de compostos metálicos, e sobre os nódulos e concreções) e análises de áreas específicas sobre as lâminas SJ1, SJ4, SJ6 e SJ7. Além de mapeamento (carta de repartição) dos compostos. Essas análises foram realizadas em Microscópio Eletrônico de Varredura (Análise pontual - NUPEGEL-IAG-USP e carta de repartição - IGc-USP) e análises em EDS (NUPEGEL-IAG-USP e IGc-USP).

Nesse estudo, procurou-se determinar a composição dos plasmas (material com granulometria muito fina para ser determinado opticamente, composto por materiais argilosos e orgânicos, Fotografia 03 e 07) e das diferentes fases encontradas no interior desses plasmas (porções dentro do plasma com composição diferente da encontrada na matriz, Imagem 01), bem como detectar a presença e o comportamento do Cádmio no interior do plasma.

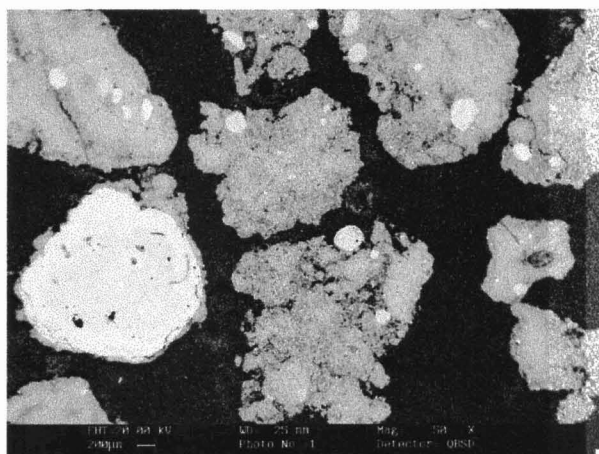


Imagem 01- Visão geral dos diferentes fácies em MEV. Concreções esbranquiçadas compostas de hidróxidos de ferro. Porções mais escuras correspondem a plasmas mais aluminosos e empobrecidos em ferro.

A seguir apresenta-se a descrição microscópica (mineralógica, composicional e textural), resumida das amostras investigadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

➤ **LSJ1** – Nos estudos realizados, verificou-se a existência de dois plasmas distintos: **plasma I** (material com coloração marrom avermelhada (nicóis paralelos) e pouco

fissurado) e **plasma II** (material amarelado (nicóis paralelos), com diversos poros e fissuras). (Fotografia 03 e 07 do anexo). Nas análises qualitativas e semi -quantitativas, o plasma I apresentou Fe, Al e Si como elementos principais e P, Ti, Ca, Na e Mn com elementos traços (espectro EDS 1 e imagem 02), o plasma II apresentou Fe, Al e Si como elementos componentes essenciais e Ca, Ti, P, Mn, Na, Mg e V como elementos traços (Espectro EDS 2 e imagem 03). A tabela 1 e os espectros EDS 1 e 2 exibem a comparação composicional desses plasmas.

Tabela 1 - Comparação entre o plasma I e o plasma II da lâmina LSJ1.

PLASMA I		PLASMA II	
Composição	Teor (%)	Composição	Teor (%)
Na	1,03%	Na	0,92%
Mg	-----	Mg	0,39%
Al	26,59%	Al	26,04%
Si	16,01%	Si	16,21%
P	2,05%	P	2,06%
Ca	1,32%	Ca	1,51%
Ti	1,67%	Ti	1,60%
V	-----	V	0,01%
Mn	0,85%	Mn	0,71%
Fe	13,40%	Fe	12,64%

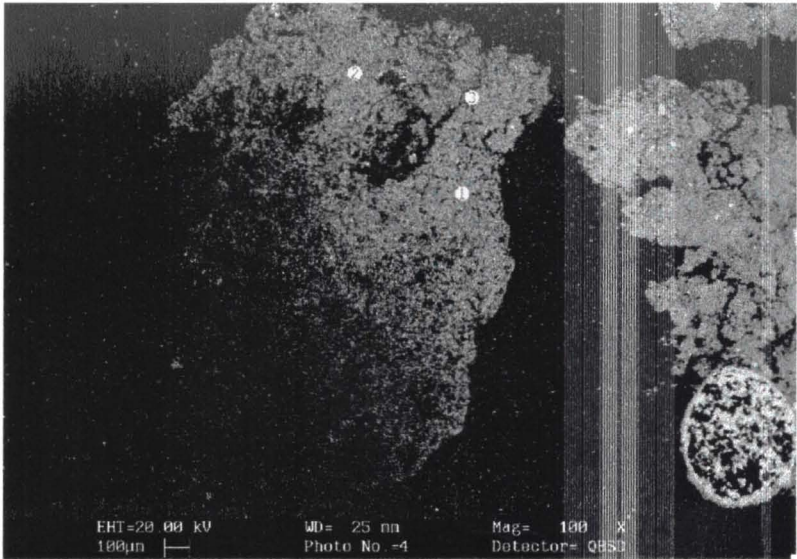
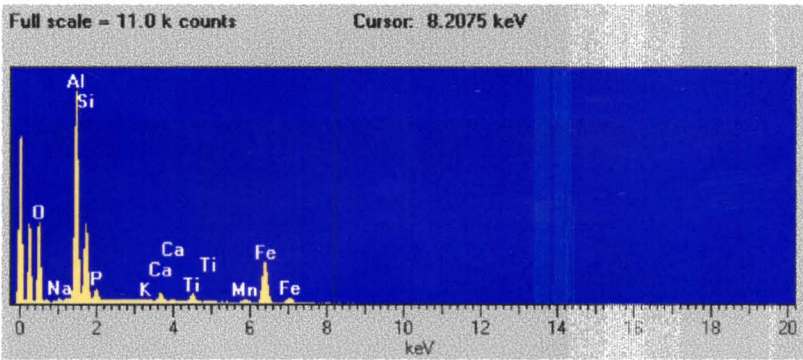


Imagem 02- Visão geral do plasma I



Espectro EDS 1 - Composição do plasma I da lâmina LSJ1.

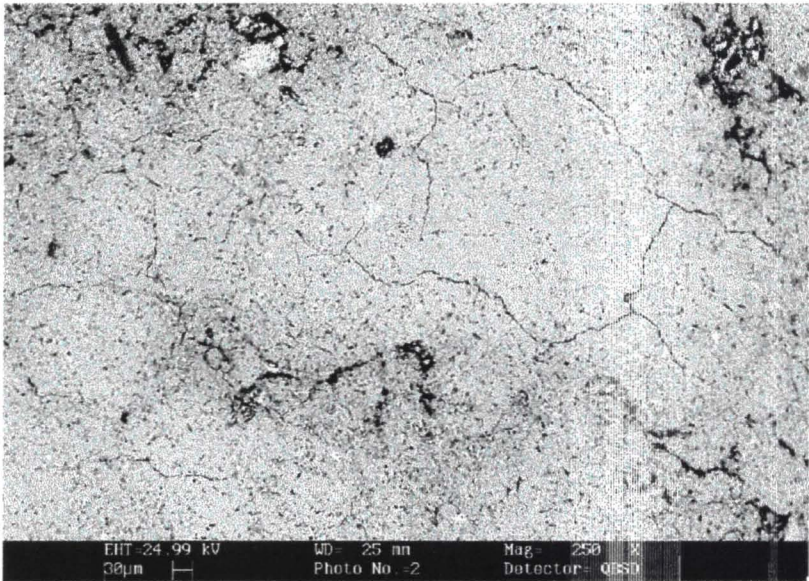
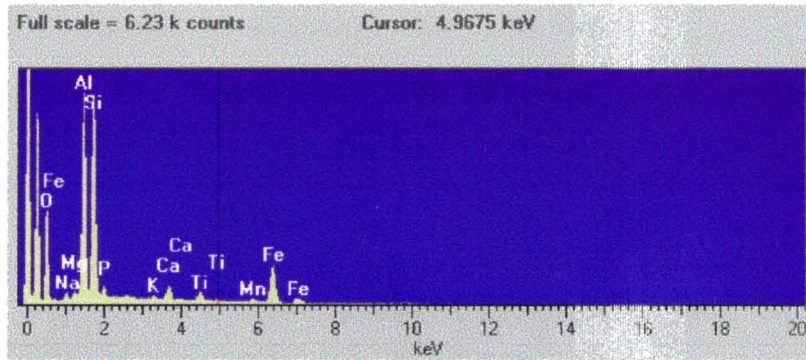


Imagem 03 - Visão global do plasma II



Espectro EDS 2 - Composição do plasma II da lâmina LSJ1

No interior dos plasmas encontrou-se diferentes fases composicionais (Imagem 01). Essas fases no geral diferem-se apenas quanto ao teor de ferro presente (Tabela 2 - Diferença composicional entre as fases). A fase I é a mais externa (Imagem 04) escura e pobre em ferro; a fase II é mais clara e mais rica em ferro e desenvolveu-se após a formação da fase I (fase I envolve a fase II). A fase III (porção central da imagem) é clara e mais pobre em ferro que a fase II.

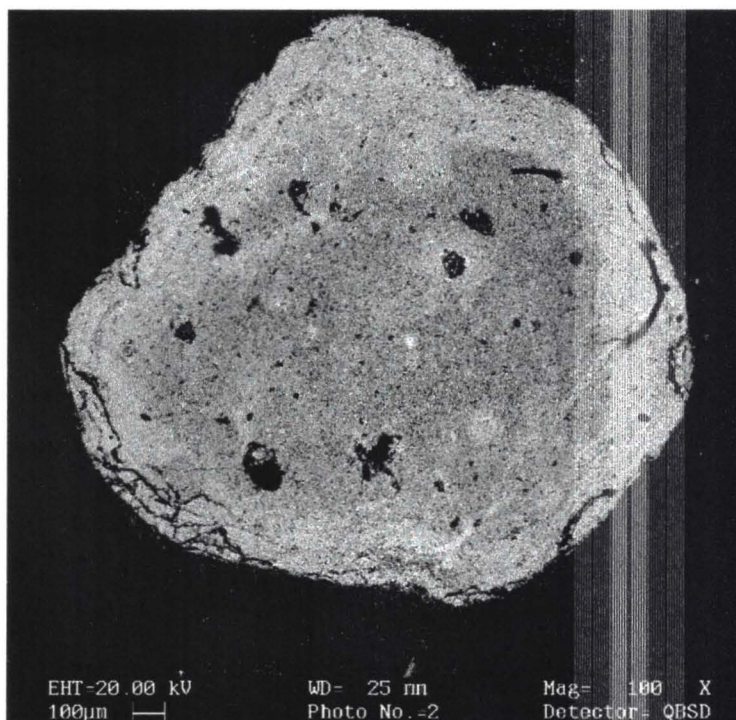


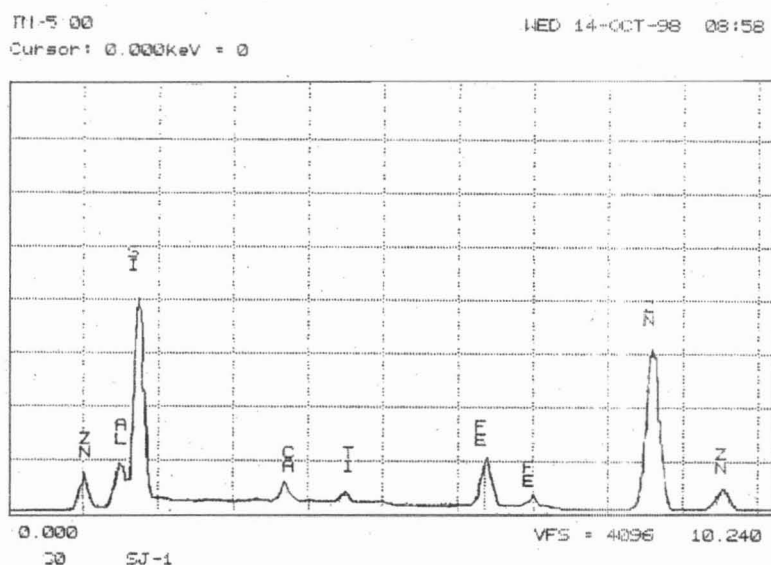
Imagem 04- Visão geral das três fases composicionais no plasma I

A tabela II exibe a comparação composicional entre essas fases.

Tabela 2 – Composição das diferentes fases nodulares ferruginosas contidas no interior dos plasmas.

FASE I	Teor(%)	FASE II	Teor(%)	FASE III	Teor(%)
Na	1,03%	Na	0,51%	Na	
Al	26,59%	Al	7,32%	Al	10,32%
Si	16,01%	Si	1,29%	Si	0,42%
P	2,05%	P	1,20%	P	1,43%
Ca	1,32%	Ca	0,21%	Ca	0,27%
Ti	1,67%	Ti	0,35%	Ti	0,57%
V	-----	V	-----	V	0,30%
Mn	0,85%	Mn	0,21%	Mn	-----
Cr	-----	Cr	-----	Cr	0,95%
Fe	13,40%	Fe	74,69%	Fe	47,54%

No interior dos plasmas e das fases, encontram-se nódulos, compostos principalmente por Ti, Ca, Si, Al, Zn, e Fe. (Espectro EDS 3).

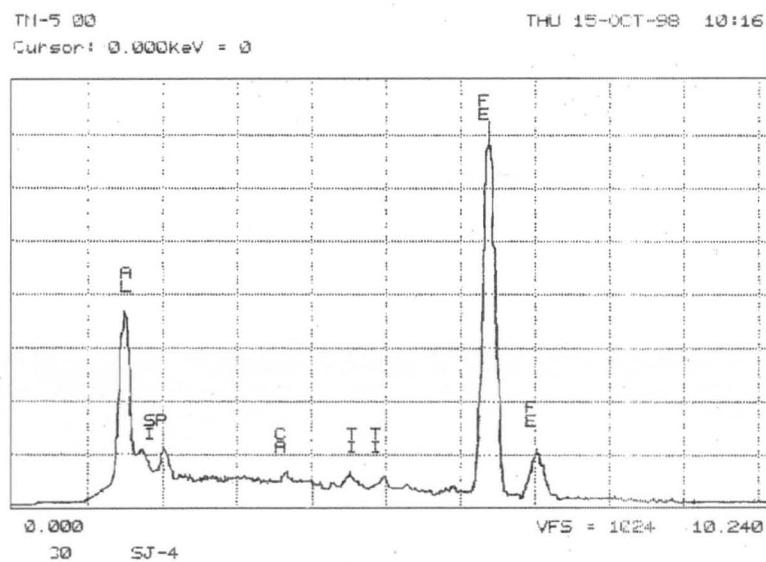


Espectro EDS 3 - Composição dos nódulos e concreções encontrados no interior dos plasmas e das fases.

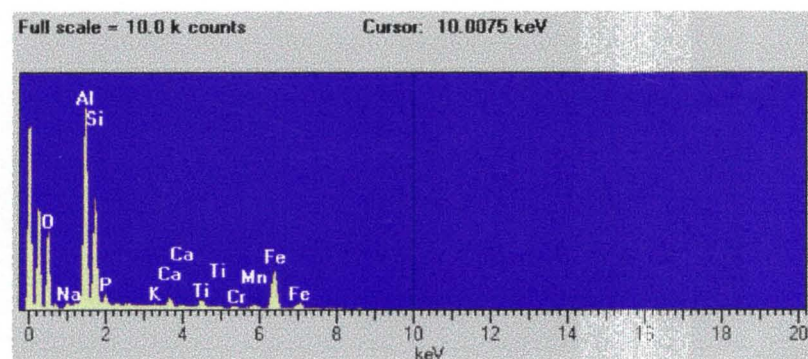
➤ **LSJ4** – Nos estudos realizados, verificou-se a existência de dois plasmas distintos: **plasma I** (material com coloração marrom avermelhada - nicóis paralelos - e pouco fissurado) e **plasma II** (material amarelado - nicóis paralelos - com diversos poros e fissuras). (Fotografias 3 e 7). Nas análises qualitativas e semi-quantitativas, o plasma I e II apresentaram Fe, Al e Si como elementos principais e P, Ti e Ca, com elementos traços (Espectros EDS 4 e 5). A tabela 3 e os Espectros EDS 4 e 5 exibem a comparação composicional desses plasmas.

Tabela 3 - Tabela comparativa entre o plasma I e o plasma II da lâmina LSJ4.

PLASMA I		PLASMA II	
Composição	Teor (%)	Composição	Teor (%)
Al	45,00%	Al	42,30%
Si	25,60%	Si	35,50%
P	1,05%	P	1,00%
Ca	1,32%	Ca	1,51%
Ti	2,00%	Ti	1,50%
Fe	20,40%	Fe	15,60%



Espectro EDS 4 - Composição do plasma I da lâmina LSJ4.



Espectro EDS 5 - Composição do plasma II da lâmina LSJ4.

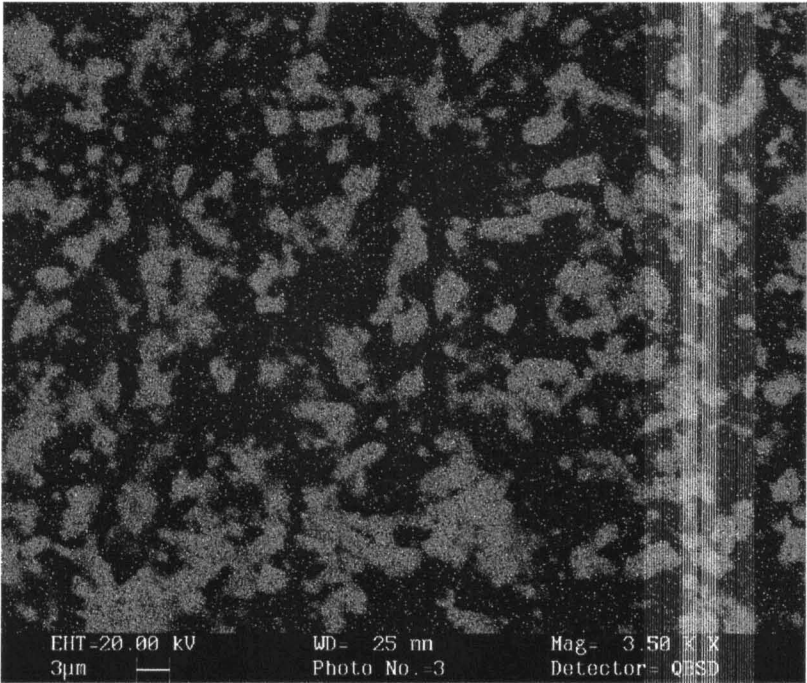
No interior dos plasmas encontrou-se apenas as fases composicionais I e III (Imagem 04), descritas na LSJ1. Essas fases no geral diferem-se apenas quanto ao teor de ferro presente (Tabela 4 - Diferença composicional entre as fases), sendo a fase I escura, pobre em ferro, e a

fase III clara, mais rica em ferro que a fase I. A tabela 4 exibe a comparação composicional entre essas fases.

Tabela 4 – Composição das diferentes fases nodulares ferruginosas contidas no interior dos plasmas

FASE I	Teor(%)	FASE III	Teor(%)
Al	37,00%	Al	25,05%
Si	26,01%	Si	5,50%
P	3,05%	P	3,00%
Ca	1,25%	Ca	1,00%
Ti	2,67%	Ti	2,50%
Fe	23,02%	Fe	52,00%
Cu	-----	Cu	2,05%

No interior da fase I encontrou-se material esférico serrilhado (Fotografia 8), cuja composição indicou ser de origem orgânica (Ca e Si). Sobre esse material foram feitas cartas de repartição de elementos visando identificar Cádmio (carta de repartição 1), essas análises não confirmaram a existência deste metal.



Carta de Repartição 1 - Os pontos amarelos representam detecção de Zinco, os verdes Vanádio e os vermelhos o Cádmio, no interior do material de origem orgânica.

No interior dos plasmas e das fases encontram-se nódulos compostos principalmente por Ni, Si, Al e Fe.

➤ **LSJ6** - Nos estudos realizados, verificou-se a existência de um único plasma (plasma III) nesta lâmina, rico em Ca e Si (Espectro EDS 6 e Imagem 05). Esse plasma não contém Fe, Al e P em sua composição. A tabela 5, exibe a composição principal deste plasma (lâmina LSJ6).

Tabela 5 - Composição do plasma da lâmina LSJ6.

PLASMA III	
Composição	Teor (%)
O	58,71%
Si	1,03%
Ca	40,80%

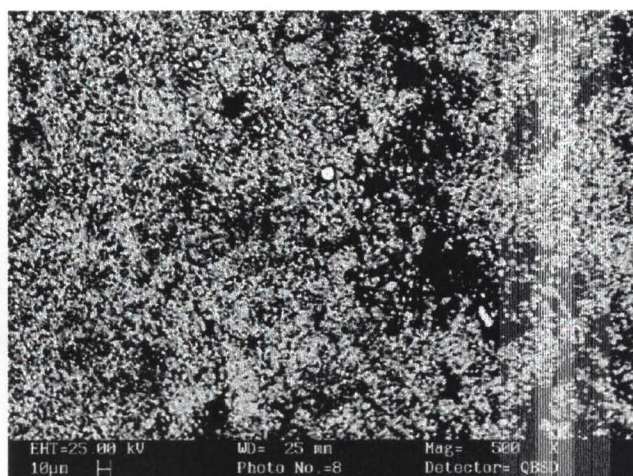
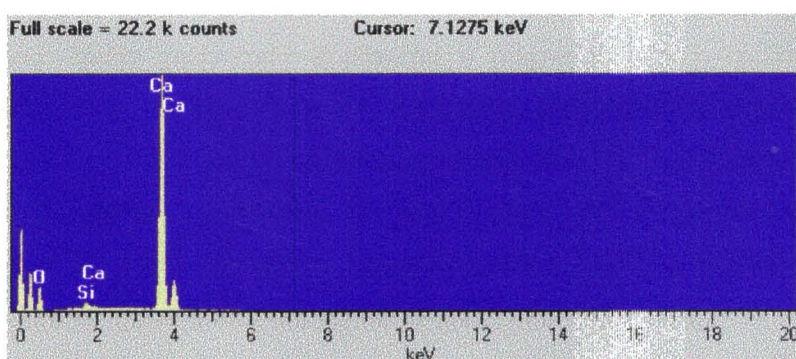
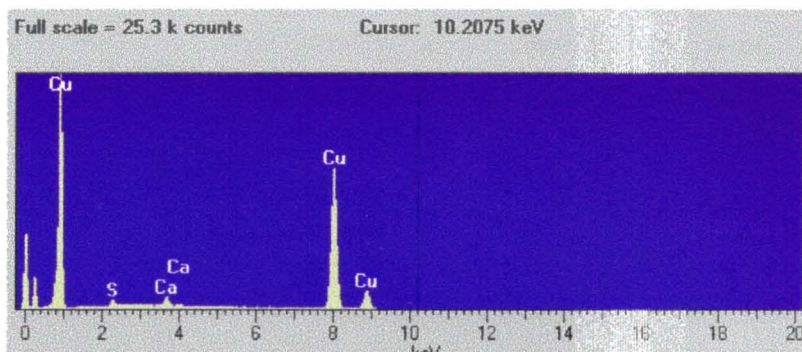


Imagem 05 - Imagem do plasma III. O ponto mais claro no centro da imagem representa composto contendo cobre.

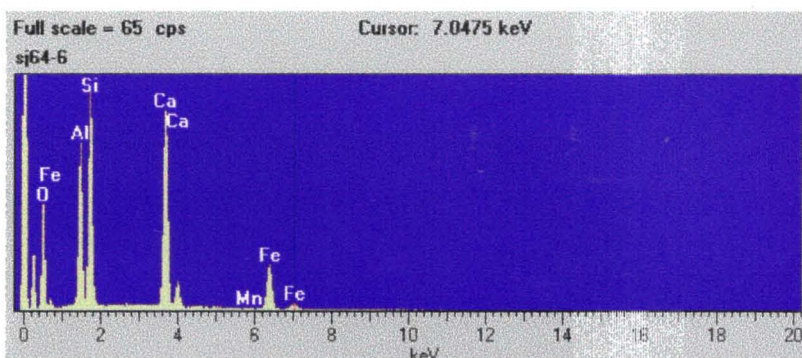


Espectro EDS 6 - Composição básica do plasma III



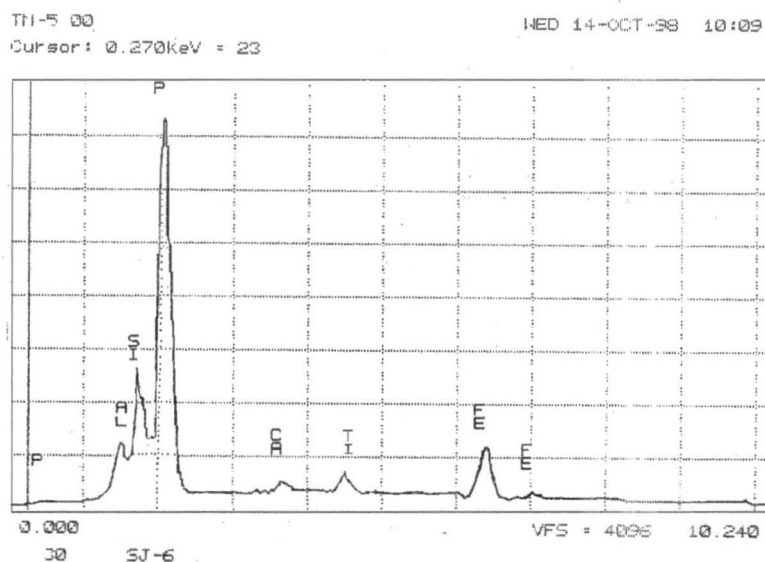
Espectro EDS 7 – Composição básica de nódulo no plasma III.

Dentro desse plasma, encontrou-se nódulos compostos por Ca, S e Cu (Espectro EDS 7 acima) e Al, Si, Ca e Mn (Espectro EDS 8).

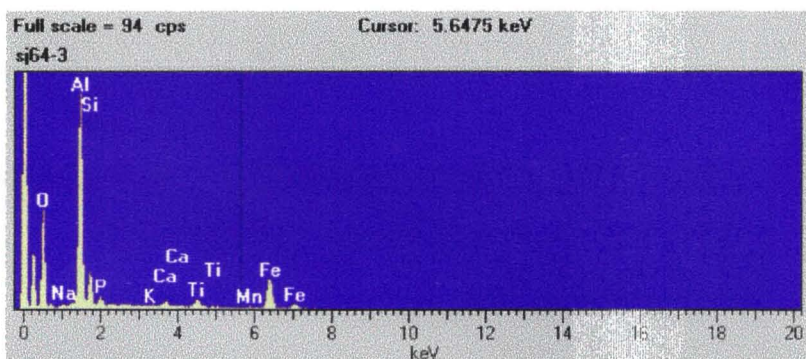


Espectro EDS 8 - Nódulo composto por Fe, Mn, Ca e Si,

➤ **LSJ7** – Nos estudos realizados verificou-se a existência de dois plasmas distintos: **plasma I** (material com coloração vermelha (nicóis paralelos), pouco fissurado e composto por inúmeros nódulos vermelhos -nicóis paralelos-) e **plasma II** (material bege - nicóis paralelos -, com diversos poros e fissuras). (Fotografias 3 e 7). Nas análises qualitativas e semi - quantitativas, o plasma I apresentou Fe, Al e Si como elementos principais e Ca, Ti e P como elementos traços (Espectro EDS 9), o plasma II apresentou Fe, Al e Si como elementos componentes essenciais e Ca, Ti, P, Na, Cr e Mn como elementos traços (Espectro EDS10). A tabela 6 e os Espectros EDS 9 e 10 exibem a comparação composicional desses plasmas.



Espectro EDS 9 - Composição do plasma I na lâmina LSJ7.



Espectro EDS 10 - Composição do plasma II na lâmina LSJ7.

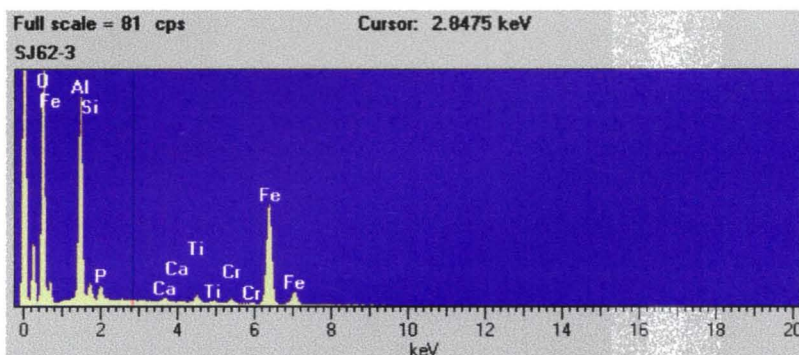
Tabela 6 - Comparação entre o plasma I e o plasma II da lâmina SJ1.

PLASMA I		PLASMA II	
Composição	Teor (%)	Composiçã o	Teor (%)
O	49,21%	O	42,18%
Al	26,49%	Al	28,17%
Si	8,76%	Si	13,08%
P	1,25%	P	1,48%
Ca	1,20%	Ca	1,50%
Ti	1,47%	Ti	1,30%
V	-----	V	-----
Cr	0,08%	Cr	0,05%
Mn	0,20%	Mn	0,07%
Fe	11,07%	Fe	11,58%
Cu	0,02%	Cu	-----

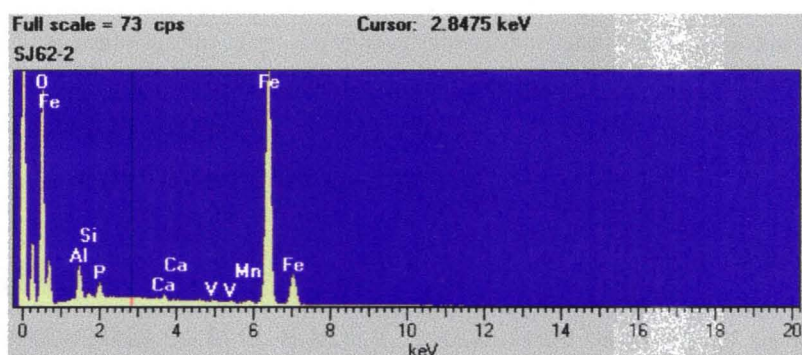
No interior dos plasmas encontrou-se diferentes fases composicionais (Imagem 01), essas fases no geral diferem-se apenas quanto ao teor de ferro presente (Tabela 7 - Diferença composicional entre as fases). Nessa lâmina observou-se as três fases que foram descritas na LSJ1 (Imagem 04). A tabela 7, juntamente com os Espectros EDS 11, 12 e 13, exibem a comparação composicional entre essas fases.

Tabela 7 - Composição das fases encontradas na lâmina LSJ7

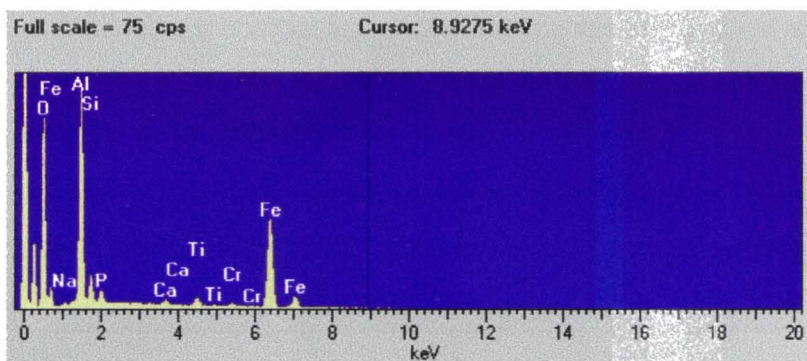
FASE I	Teor(%)	FASE II	Teor(%)	FASE III	Teor(%)
O	46,93%	O	42,25%	O	49,21%
Al	19,76%	Al	16,22%	Al	26,49%
Si	2,86%	Si	1,64%	Si	8,76%
P	1,43%	P	1,54%	P	1,25%
Ca	0,47%	Ca	0,44%	Ca	1,20%
Ti	1,16%	Ti	0,97%	Ti	1,47%
V	0,19%	V	0,20%	V	-----
Mn	0,11%	Mn	0,04%	Mn	0,20%
Fe	13,40%	Fe	74,69%	Fe	47,54%
Cu	0,11%	Cu	0,17%	Cu	0,02%



Espectro EDS 11 – Composição química da fase I



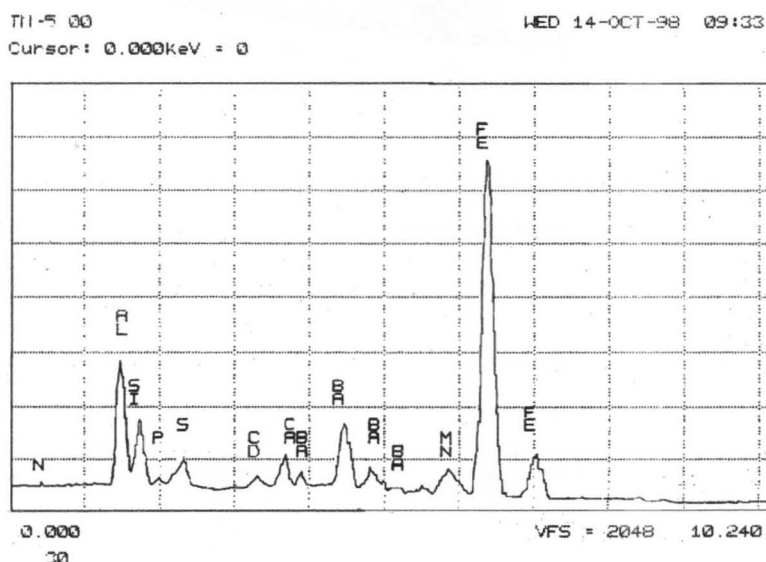
Espectro EDS 12 – Composição química da fase II



Espectro EDS 13 – Composição química da fase III.

No interior dos plasmas e das fases notou-se a presença de nódulos e concreções compostos principalmente por: Fe, Ti, Zn, Mn, Si, Al, concreções com P; Fe, S, Ti, Ca, Pb, Al e Ir, além de nódulos contendo W, Fe e Ca.

Em um único caso foi possível a identificação de Cd em associação com Ca, Ba, Mn, Fe, S, P, Si, Al e N (Espectro EDS 14).



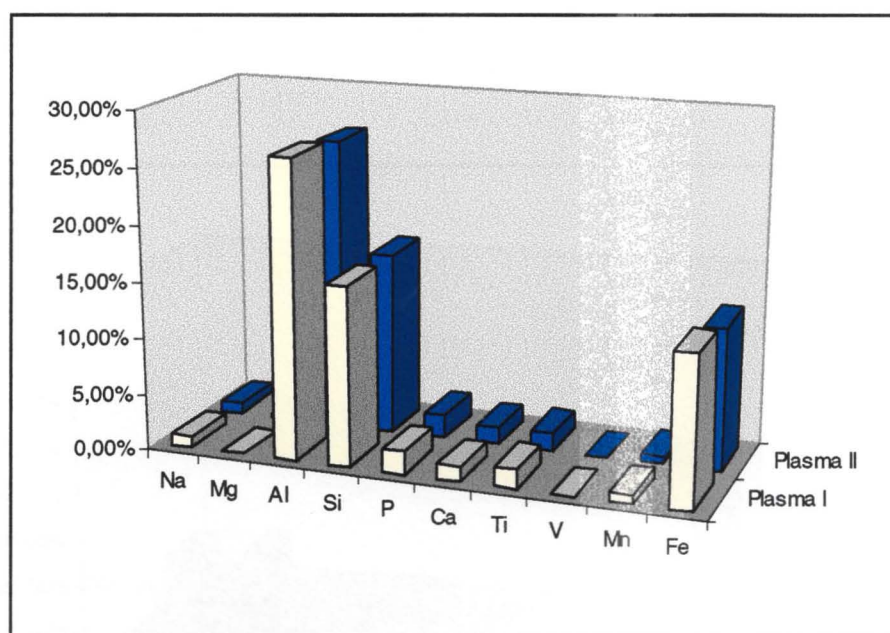
Espectro EDS 14 – Composição química de nódulo contendo Cd no interior do plasma I.

VII - DISCUSSÃO

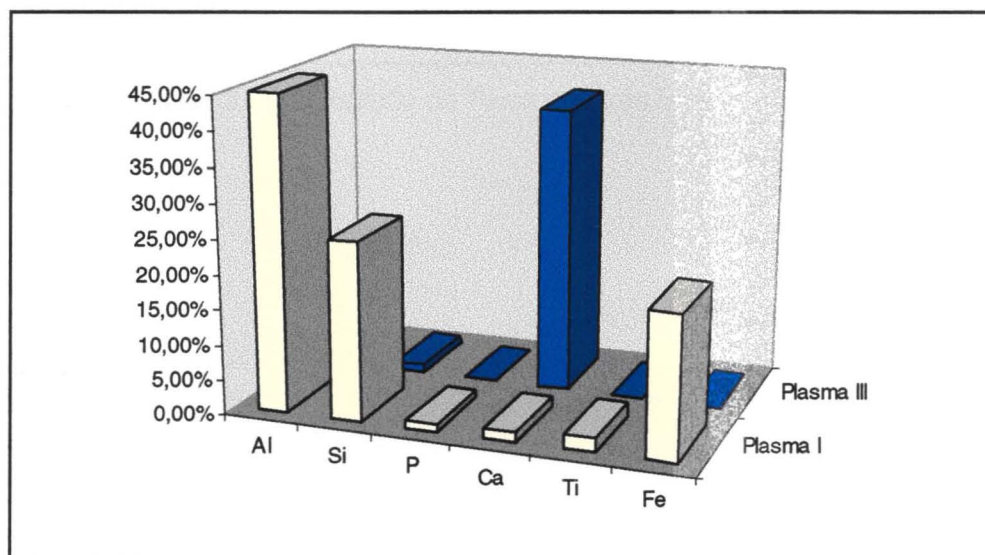
Nos estudos executados no M.O. e M.E.V., procurou-se caracterizar os diferentes plasmas e fases visando detectar a presença de Cádmio. As investigações e resultados provindos do microscópio eletrônico de varredura permitiram a detecção de Fe, Al, Si, Ca e P na composição dos plasmas I e II. O Fe, Al, Si estão representando a composição do solo ferralítico e a presença constante de P nessa amostra, deve estar associada a adubação do solo, uma vez

que o P é um dos principais componentes dos fertilizantes usados na adubação bem como este não poderia permanecer em superfície nesta frequência, em região com pluviosidade acima de 2000 mm/ano como a estudada.

A análise do histograma 1, exibe elevada similaridade composicional entre esses dois plasmas, o que permite supor tratar-se de um único plasma e não dois como havia sido suposto.



Histograma 1 - Distribuição comparacional entre os componentes do plasma I e do plasma II.

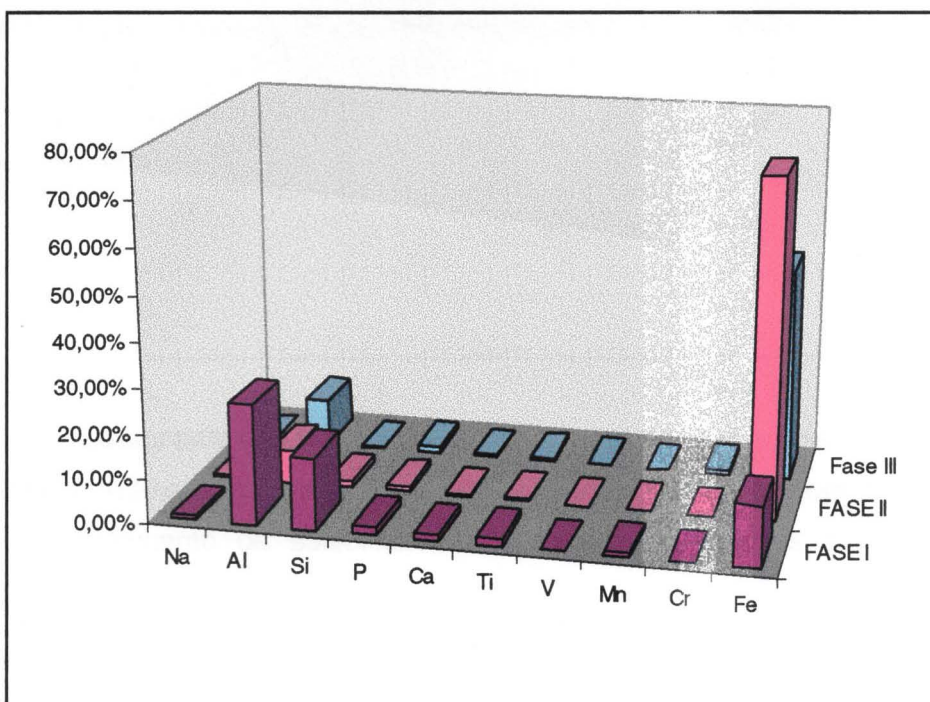


Histograma 2 - Distribuição composicional entre o plasma I e III

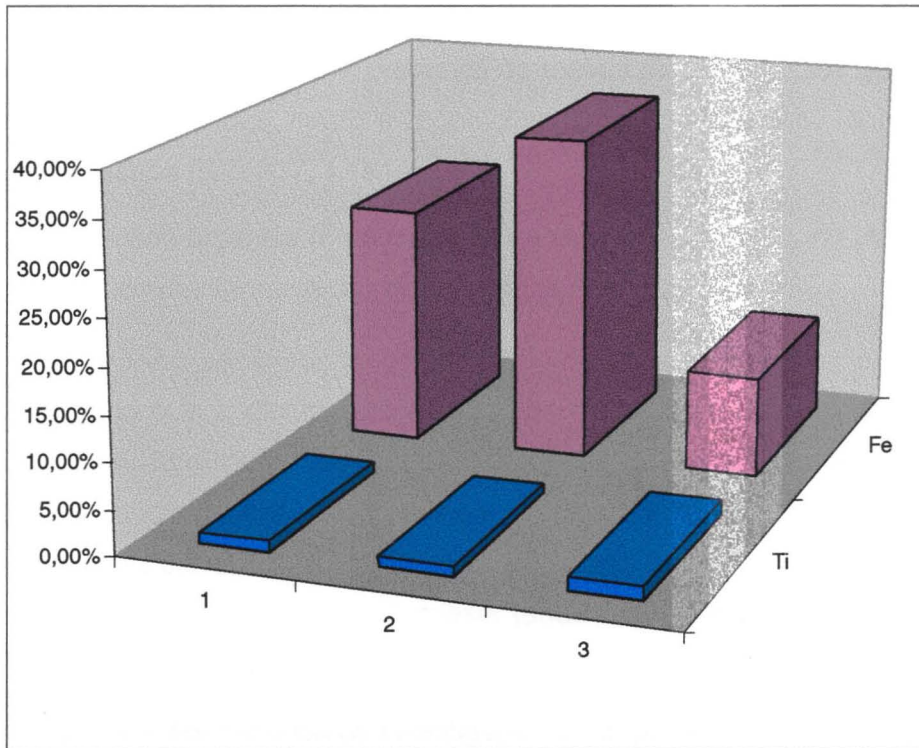
Através da observação do histograma 2 nota-se que o plasma III possui composição química distinta da do plasma I. O plasma III é formado principalmente por Ca e Si, enquanto que o

plasma I é formado basicamente por Fe, Al e Si. Essa diferença composicional indica que o plasma III, provavelmente, seja o material que originou o plasma I a partir do intemperismo das rochas carbonáticas encaixantes.

No interior dos plasmas ferralíticos (plasma I e II) foram encontradas diferentes fases composicionais, essas diferem principalmente quanto ao teor de Fe presente (histograma 3). A partir da interpretação do histograma 3 pode-se concluir que a fase 1 (porção externa) está perdendo ferro para o meio já que o teor de ferro diminui da fase central para a fase externa.

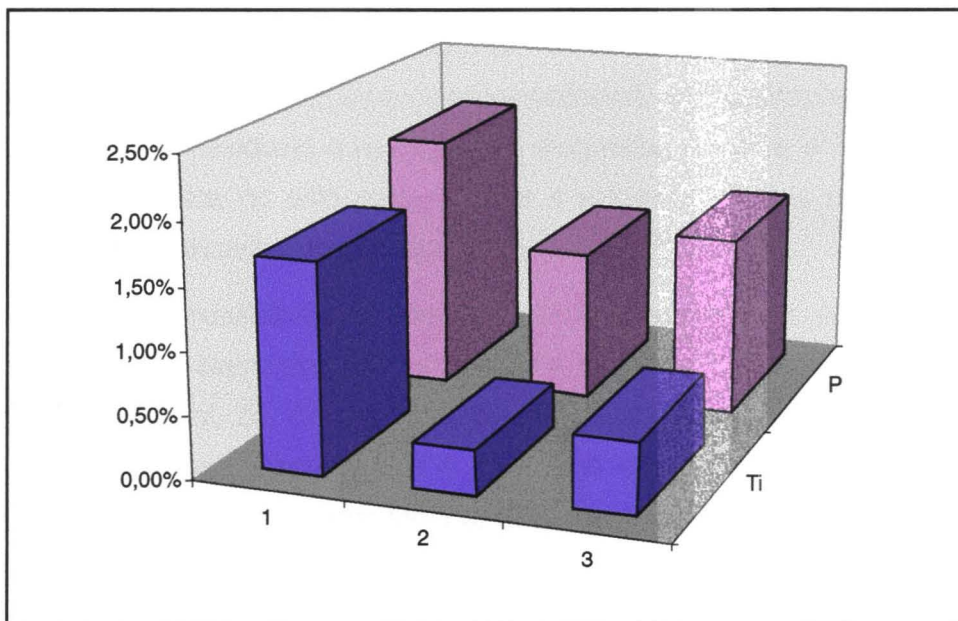


Histograma 3 - Distribuição de Ferro nas três fases.



Histograma 4 - Distribuição composicional de Fe das fases.

O histograma 4, demonstra que o Fe exibe oscilação de concentrações enquanto o Ti apresenta comportamento de estabilidade em suas concentrações nas diferentes fases comparativamente.



Histograma 5 - Distribuição de P no interior das três fases em comparação com os teores de Ti nestas mesmas fases.

Diferentemente do observado para o Fe, o P, nas diferentes fases acompanha as variações de concentrações de Ti como o demonstrado no histograma 5.

No interior das fases observou-se a presença de metais pesados, esses geralmente estão no interior de fissuras, cavidades, matriz e concreções. Esses metais estão representados por Cu, Cr, Zn e Ba (Espectros EDS 3, 7, 13 e 14).

A presença de matéria orgânica (Fotografia 8 e carta de repartição 1), no plasma III, deve-se a esse plasma ser predominantemente de composição carbonática.

VIII - CONCLUSÃO

Ficou demonstrado que a distribuição e o comportamento geoquímico do Cádmio (Cd) em amostras de solos ferralíticos, originários da porção central da Jamaica não são de fácil detecção. Tais concentrações encontram-se distribuídas heterogeneamente sobre o solo, apresentando teores elevados na porção central (maiores que 78 mg.kg^{-1} , com máximo de 409 mg.kg^{-1}) e teores menores na porção nordeste (entre $0,3$ a 4 mg.kg^{-1}) conforme detecções em amostras desta área por análises químicas totais apresentadas em Lalor *et al* (1995).

O emprego de diferentes métodos de investigação como proposta de responder à identificação da forma química e/ou mineral que o Cd ocorre, demonstraram que as análises em lupa binocular, microscopia óptica (M.O.) e microscopia eletrônica de varredura (M.E.V.); não foram suficientes para precisar com absoluta segurança as formas de ocorrência do Cd nos horizontes de solo amostrados.

A análise ao microscópio ótico, permitiu a separação de fácies assim definidos: 1. Plasma ferruginoso, 2. Plasma carbonático, 3. Nódulos carbonáticos, 4. Concreções ferruginosas polimetálicas e 5. Concreções escuras (manganesíferas), 6. Concreções amareladas (ferri-aluminosas) e minerais residuais como quartzo, magnetita, ilmenita e carbonatos de cálcio (provável adição antrópica no solo para diminuir a acidez). Em dois casos distintos foram identificadas formas fossilizadas de gastrópodes.

As análises químicas qualitativas e semi-quantitativas executadas ao MEV, permitiram a detecção dos seguintes elementos encontrados nos diferentes fácies: 1. Plasma ferruginoso: Fe, Al, Si, Ti, P, Mg, K, V, Zn, Cr, Ca, Mn e Na; 2. Plasma carbonático: Ca e Si; 3. Nódulos carbonáticos: Ca e Si (Cu eventualmente); 4. Concreções ferruginosas: Fe, Ti, Al, Si, Mn, Cu, Ba, Zn, V e Cr; 5. Concreções escuras: Mg, Fe, Ca, Mn e Si; 6. Concreções amareladas: Al, Fe, Si e Ti.

Com base nas análises químicas qualitativas e semi-quantitativas permitiu-se detectar a completa ausência de Cd nestas determinações. A explicação provém da capacidade de detecção dos equipamentos utilizados que é inferior aos valores encontrados nas análises químicas totais realizadas nas amostras. No entanto, em um único Espectro EDS, foi obtida a indicação de Cd como elemento que ocorre na segunda raia do K. Considerando a constância e possibilidade de substituição do Cd nas vacâncias de Zn, Cr e eventualmente Al, bem como da existência freqüente destes elementos no plasma ferruginoso e da ocorrência também constante do fósforo em todas as análises pontuais efetuadas neste plasma, considera-se que a presente ocorrência de Cd, deve-se a utilização de superfosfato triplo (proveniente de fostatos sedimentares, os quais são portadores de Cd), utilizados como adubo em associação com corretivos calcáreos (existência dos nódulos carbonáticos e do plasma carbonático), de modo similar ao detectado na Noruega por Mulla *et al.* (1980).

IX –Dificuldades Encontradas

O cronograma inicial sofreu pequenas alterações em função da dificuldade de agendamento no uso do microscópio eletrônico de varredura e devido ao fornecimento tardio de uma das amostras, enviada no mês de junho. Além dessas alterações ocorreram mudanças no tipo de análise empregada na detecção de Cádmio (Cd), a análise de raio X foi substituída pela carta de repartição (mapeamento da lâmina-MEV). A metodologia utilizada nesse trabalho não sofreu alterações, prevalecendo a caracterização micromorfológica e análises qualitativas e semi quantitativas em MEV/EDS. Para a execução dessa fase, foram encontradas as seguintes dificuldades:

- Devido ao fornecimento de uma das amostras em junho, foram interrompidas as atividades em microscópio óptico, para realização do estudo em lupa binocular desse material. Com isso o prazo estabelecido para esse estudo sofreu alterações.
- A amostra coletada com atraso, não pôde ser analisada no microscópio óptico. As lâminas dessa amostra após confeccionadas, apresentaram apenas a borda externa das mesmas, sendo o núcleo destruído durante a sua confecção. Isto ocorreu devido ao material ser muito friável e não ter havido aderência com o processo de embutimento de colagem empregado na laminação de forma apropriada. Desta forma, pelos menos três lâminas foram perdidas.

X - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADRIANO, D.C. (1986) - **Trace Elements in the Terrestrial Environment**, Spring - Verlag Inc., New York.
- AMACHER, M. C., SELIM, H. M.; ISKANDAR, I. K. (1988) - **Kinetics of Chromium (VI) and Cadmium Retention in Soils; a Nonlinear Multireaction Model**, Soil Sci. Soc. Am. J. 52:398-408.
- ANGLIN - BROWN, B.; AMOUR - BROWN, A.; LALOR, G.C. (1995) - **Heavy Metal Pollution in Jamaica: Survey os Cadmium, Lead and Zinc Concentrations in the Kintyre Andvhope Flat Districts**, Everion Geochem Health, **17**, 51.
- CHARDON, W. J. (1984) - **Mobiliteit van Cadmium in de Bodem**, Ph. D. Thesis. Agric. Universität, Wageningen, the Netherlands.
- CHAUVEL, A. (1982) - **Inicia  o a Análise Microsc  pica dos Solos**, Apostila de Micromorfologia, IGc-USP, 25.
- CHRISTENSEN, T. H. (1984) - **Cadmium Soil Sorption at low Concentrations: I. Effect of Time, Cadmium load, pH, and Calcium**, Water Air Soil Pollut. 21: 105-114.
- DELVIGNE, J. (1986) - **Curso de Micromorfologia**, Ap. de Micromorf. , IGc-USP, 90.
- DUDLEY, L. M., MCLEAN, J. E., SIMS, R. C.; JURINAK, J. J. (1988) - **Sorption of Copper and Cadmium from the Water-Soluble Fraction of an Acid Mine Waste by two Calcareous Soils**, Soil Sci. 145:207-214.
- FILIUS, A., STRECK, T.; RICHTER, J. (1998) - **Heavy Metals in the Environment**, J. Environ. Qual. 27:12-18
- GERTH, J.; BR  MMER, G. (1983) - **Adsorption von Ni, Zn und Cd Durch Goethit (α -FeOOH)**, Fresenius Z. Anal. Chem. 316: 616-620.
- GRIPPI, J.; BURKE, K. (1980) - **Submarine Canyon Complex Among Cretaceous Island Arc Sediments, Western Jamaica**, Geological Society of America Bulletin, **91**, 179.
- JARVIS, S. C.; JONES, L. H. P. (1980) - **The Contents and Sorption of Cadmium in some Agricultural Soils of England and Wales**, J. Soil Sci. 31:469-479.
- KABATA-PENDIAS e PENDIAS, (1984) - **Trace elements in soil and plants**. CRC Press, Fl  rida. USA.
- LAL, R.; STEWART, B. A. (1994) - **Soil Processes and Water Quality**, Lewis Publ., 233-263.

- LALOR *et al*, (1995) - **A Geochemical Atlas of Jamaica**, Centre for nuclear Science, University of the West Indies, 82.
- LUND, L.J.; BETTY,E.E.; PAGE,A.L.; ELLIOT,R.A. (1981) - **Occurrence of Naturally High Cadmium Level in Soils and Accumulation by Vegetation**, I. Everion Qual, 10, 551.
- MEYERHOFF,A.A.; KRIEG,E.A. (1977) - **Petroleum Potencial of Jamaica Special Report for the Ministry of Mining and Natural Resources**, Mines and Geology Division, Ministry and Natural Resources, Jamaica, 131.
- MONIZ, A.C. (1972) - **Elementos de Pedologia**, São Paulo, Editora Polígono/EDUSP, 495p.
- MUNSELL (1975) - **Soil Color Charts**, Macbeth Division of Kollmorgen Instruments Corporation, p7.
- NEAL, R. H.; SPOSITO, G. (1986) - **Effects of Soluble Organic Matter and Sewage Sludge Amendments on Cadmium Sorption by Soils at low Cadmium Concentrations**, Soil Sci. 142:164-172.
- SINGH, S. S. (1979) - **Sorption and Release of Cadmium in some Canadian soils**, Can. J. Soil Sci. 59:119-130.
- SILVA,C.C.A (1979) - **Critérios e Padrões para Metais Pesados**, In: I Seminário sobre Poluição por Metais Pesados, Ministério do Interior, Brasília.
- SLEGEL, F (ed). (1979) - **Review of Research on Modern Problems in Geochemistry**, Earth Sciences, vol. 16, United Nations Educational, Scientific and Cultural Organisation, N.Y.
- SOON, Y. K. (1981) - **Solubility and Sorption of Cadmium in Soils Limed with Sewage Sludge**, J. Soil Sci. 32:85-95.
- TILLER, K.G., NAYYAR, V. K.; CLAYTON, P.M. (1979) - **Specific and Nonspecific Sorption of Cadmium by Soil Clays as Influenced by Zinc and Calcium**, Austr. J. Soil Res. 17:17-23.
- THEELEN, R.M.C.; NIJHOF, A.G. (1996) - **Dutch Methodology of Risk Assessment of Contaminated Soil Human Health and Ecosystem**. In: Workshop "Padrões de Solos e Águas Subterrâneas – Qualidade e Remediação", São Paulo, CETESB .18p.
- VERTTORI, L. (1969) - **Métodos de Análise de Solo**, Boletim Técnico, 24p.
- WALDRON,H.A. (1980) - **Metal in the Environment**, Academic Press Inc., London.

DOAÇÃO Comissão
DE FOMATURA
Data: 11 / 05 / 99

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
SERVIÇO DE BIBLIOTECA

TF

G963

v.2

14522

GUIMARÃES, V.
Distribuição ...