

DISPONIBILIDADE DE Cr, Fe, Mn e Ni EM SOLOS DE UMA TOPO-LITOSSEQÜÊNCIA DO TRIÂNGULO MINEIRO, ESTADO DE MINAS GERAIS¹

Teógenes Senna de Oliveira²
Liovando Marciano da Costa³

RESUMO

Avaliaram-se os teores de metais pesados, obtidos por extração ácida, em concentrações crescentes, em solos de formação típica e de transição dos materiais de origem da topo-litosseqüência do Triângulo Mineiro, para verificar a hipótese de que solos com diferentes origens apresentam potencial de disponibilidade diferenciado com relação aos elementos estudados. Para a primeira parte deste estudo, coletaram-se solos nas áreas consideradas típicas dos materiais de origem da topo-litosseqüência, ou seja, gnaisse, basalto e arenito + sedimentos do Terciário, e nas áreas de transição, nas profundidades de 0-10 e 50-60 cm, num total de 12 pontos de amostragem. Os teores de Cr, Fe, Mn e Ni foram determinados na TFSA e argila por dois diferentes procedimentos de ataque ácido e espectrofotometria de absorção atômica. Na TFSA, extraíram-se os metais pesados, utilizando HNO₃/HClO₄ (4:1) e HF/HNO₃/HClO₄ (20:6:3), todos concentrados, enquanto na argila somente foi utilizado o último procedimento. Foram utilizados, também, 10 g de TFSA, triturados em almofariz de ágata, submetidos a duas horas de agitação com solução 100 mL de 0; 0,3; 0,6; 0,9 e 1,2 mol/L, sendo os teores de Cr, Fe, Mn e Ni determinados por espectrofotometria de absorção atômica. Modelos de regressão foram ajustados até o terceiro grau e, posteriormente, testados em sua similaridade, visando, além da redução do número de equações, à identificação da semelhança da distribuição dos elementos nas diferentes profundidades e solos. Os resultados permitem concluir que os solos originários de basalto apresentam maior potencial de disponibilidade de metais pesados para as plantas, comparativamente aos solos desenvolvidos de gnaisse e arenito + sedimentos do Terciário.

Palavras-chave: material de origem, disponibilidade, metais pesados.

¹ Aceito para publicação em 30/10/2003.

² Departamento de Ciências do Solo, Universidade Federal do Ceará, 60455-760 Fortaleza-CE. E-mail: teo@ufc.br. Bolsista do CNPq.

³ Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa, 36570-000 Viçosa-MG. E-mail: liovando@solos.ufv.br. Bolsista do CNPq.

ABSTRACT

HEAVY METALS AVAILABILITY IN SOILS OF A TOPOLITHOSEQUENCE FROM TRIÂNGULO MINEIRO, STATE OF MINAS GERAIS, BRAZIL

This study aimed to evaluate the contents of heavy metals, obtained through acid extraction, at increasing concentrations, in soils of typical formation and transition of the parent materials of topo-lithosequence from the "Triângulo Mineiro". The hypothesis is that the soils with different origins present potential of differentiated availability regarding the studied elements. Samples of soil were collected, determining in the air dried soil samples (< 2 mm) the contents of Cr, Fe, Mn and Ni. The samples were attacked by concentrated acid: HNO₃/HClO₄ (4:1) and one at increasing concentrations (0; 0,3; 0,6; 0,9 and 1,2 mol/L), determined by spectrophotometry of atomic absorption. Procedures of univariate analysis were used for statistical evaluation of the data. The results allowed to conclude that, according to the simulation performed, the soils originated from basalt presented a higher potential of availability of heavy metals for the plants than the soils developed from gneiss and sandstone + tertiary sediments.

Key words: parent rock, availability, heavy metals.

INTRODUÇÃO

Por serem muito estáveis na natureza, conseqüentemente possíveis de serem acumulados no solo e/ou nos sistemas biológicos (3, 16), nos últimos anos, o estudo dos metais pesados tem-se concentrado na avaliação dos efeitos da acumulação nos organismos nos diferentes ecossistemas, principalmente pela adição antrópica ao meio ambiente, a transferência na cadeia alimentar e os meios alternativos de convivência com os problemas gerados pelos excessos. Neste último caso, parece ser a destinação adequada dos resíduos sólidos produzidos pelas diferentes atividades urbano-industriais, atualmente a principal área de atuação dos pesquisadores, com grande número de trabalhos desenvolvidos nas mais diferentes situações (4, 10, 13, 19, 20, 26).

Vários autores atribuem ao material de origem o componente principal na distribuição dos metais pesados no solo (6, 9, 24), devendo-se esperar que, mesmo em intemperismo severo (pedogênese), como os dos trópicos, o material de origem ainda possa exercer papel importante no conteúdo de grande parte dos metais pesados nos solos, definindo níveis característicos e representativos dos materiais que deram origem ao solo. Ross (31) apresentou uma síntese das observações de vários autores a respeito da afinidade de metais pesados em relação a alguns constituintes do solo. Pode-se inferir que o produto de todas as interações possíveis de ocorrer deve conduzir à expressão de teores característicos dos materiais de origem, pois, conforme a constituição predominante do solo, pode-se esperar um ou outro elemento em maior ou menor intensidade, intimamente associado ao

material de origem e aos processos de formação do solo. Não se trata de uma regra geral, mas serve como referência para a discussão a respeito do que se pode esperar em diferentes situações, principalmente quando alguns dos componentes do solo citados representam, na verdade, produtos estáveis de processos de intemperismo bastante acentuados, comuns em solos tropicais.

A caracterização de diferentes classes de solo e a inter-relação com o material que lhe deu origem torna-se possível, pelas próprias características e/ou propriedades dos metais pesados. Jing-Sheng et al. (15) avaliaram as tendências geográficas dos conteúdos de metais pesados em solos chineses derivados de basalto, granito e siltito, identificando, nessa ordem, a seqüência decrescente de seu conteúdo, com variações, conforme a localização geográfica, especificamente no basalto e siltito, sendo essa tendência similar às variações do conteúdo de óxidos férricos do solo. Resende et al. (29) e Curi e Franzmeier (5) também fizeram comentários a respeito dessas tendências nos solos brasileiros, estando de acordo com os resultados de Jing-Sheng et al. (15). Todavia, a avaliação e definição da intensidade de influência de um ou outro material de origem nos solos formados parece ser a maior dificuldade, principalmente quando se considera em uma mesma área mais de uma formação geológica, uma vez que há uma interposição das contribuições no material intemperizado formador do solo.

Os objetivos deste trabalho são avaliar os teores de metais pesados, obtidos com extração ácida em concentrações crescentes, em solos de formação típica e de transição dos materiais de origem em topolitosseqüência do Triângulo Mineiro, para verificar a hipótese de que solos com diferentes origens apresentam potencial de disponibilidade diferenciado, com relação aos elementos estudados.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de estudo, seleção e coleta de solos

A área de estudo da topo-litosseqüência situa-se na zona fisiográfica do Triângulo Mineiro, Estado de Minas Gerais, pertencendo à bacia do rio Paranaíba, componente da grande bacia hidrográfica do rio Paraná. Os solos foram coletados em pontos ao longo da rodovia BR-050, entre os municípios de Uberlândia e Araguari, no trecho entre o rio Araguari e a sede do primeiro município.

A seleção dos pontos de amostragem na topo-litosseqüência considerou as variações na paisagem que refletissem os diferentes materiais de origem típicos (gnaisse-basalto-arenito + sedimentos) da área em estudo, principalmente no que se refere a mudanças no relevo, altitude, afloramentos de rochas, cor dos solos etc. Foram coletados 24 solos, procurando-se amostrar pontos em áreas representativas dos diferentes materiais litológicos e suas áreas de transição. Neste último caso, com maior intensidade, ou seja, a intervalos de distância menores, de acordo

com as observações de campo e a expectativa de amostragem detalhada dessas transições, visando ao atendimento dos objetivos deste trabalho.

Foram coletadas amostras de solos nas profundidades de 0 a 10 (1) e 50 a 60 cm (2), correspondentes aos horizontes A e B, aproveitando-se cortes ao longo do leito da estrada, ou com a abertura de uma pequena trincheira, considerando uma distância mínima de 50 m do leito da estrada.

Foi feita a descrição dos perfis nas profundidades de coleta, de acordo com Lemos e Santos (17), à exceção do transecto. O posicionamento geográfico foi determinado com o equipamento de posicionamento geográfico global (GPS), e a altitude, com o altímetro de mão.

Características e/ou propriedades físicas e químicas dos solos coletados

Na análise granulométrica foi utilizado o método da pipeta para a determinação da argila e silte, com dispersão efetuada química (NaOH, 0,1 mol/L) e mecanicamente (agitação rápida), e areia grossa e fina, por tamisação. Na classificação textural, usaram-se o triângulo textural e os valores da análise granulométrica (8). As cores de solos foram determinadas por comparação com padrões contidos na Carta de Cores de Munsell (25), em amostras de TFSA secas e ligeiramente umedecidas.

O pH em água e em KCl 1 mol/L foram determinados potenciométricamente em suspensão, empregando-se a relação 1:2,5 de solo:água e solo:KCl, após 1 hora, no mínimo, de repouso e agitação da suspensão antes da leitura, conforme a Embrapa (8). Al^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis foram extraídos com KCl 1 mol/L, na proporção de 1:20, sendo Al^{3+} determinado por titulação com NaOH 0,25 mol/L, e Ca^{2+} e Mg^{2+} por espectrofotometria de absorção atômica, segundo Defelipo e Ribeiro (7). Extraíram-se K e P disponíveis com a solução HCl 0,05 mol/L e H_2SO_4 0,0125 mol/L (Mehlich-1), na proporção de 1:10. O K foi dosado por fotometria de chama, e o P determinado por colorimetria com ácido ascórbico, conforme Defelipo e Ribeiro (7). A acidez potencial ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$) foi determinada com $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ 0,5 mol/L, ajustado para pH 7,0, na proporção de 1:15, e titulação com NaOH 0,0606 mol/L, segundo a Embrapa (8).

A determinação de Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 e P_2O_5 consistiu de pré-tratamento da argila para a extração de Fe, Al, Ti e Si, após contato com H_2SO_4 1:1 (volume), aquecendo até a fervura, sob refluxo, com posterior resfriamento, diluição e filtração. No resíduo, determinou-se SiO_2 e, no filtrado, Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 e P_2O_5 , conforme a Embrapa (8). As relações moleculares K_i , K_r e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ foram calculadas.

No Quadro 1 são apresentadas a identificação e as características e/ou propriedades dos solos coletados.

QUADRO 1 - Identificação, características e/ou propriedades químicas, físicas e morfológicas dos solos coletados, na profundidade de 50-60 cm

Solos	pH (1:2,5)	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺ +Al ³⁺	K ⁺ P		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ki	Kr	Al ₂ O ₃	Composição granulométrica (g/kg)				Cor do solo		
					disp.	disp.							Fe ₂ O ₃	Areia grossa	Areia fina	Silte		Argila	
N	Classe	Água	(cmol./dm ³)		(mg/dm ³)		(g/kg)						(Úmido)						
1	C/L	5,4	1,6	0,5	0,3	3,9	59	1,3	273	249	115	1,86	1,44	3,40	230	260	130	380	2,5YR 3/6
2	PV	5,4	1,1	0,5	0,0	2,7	62	0,8	273	262	104	1,77	1,41	3,95	280	210	70	440	2,5YR 4/6
3	PV	4,9	0,6	0,8	0,4	3,9	80	1,5	313	246	91	2,16	1,75	4,24	220	220	150	410	5YR 3/4
6	PE/TE	5,5	1,9	0,9	0,0	3,6	31	0,2	233	238	190	1,66	1,10	1,97	210	140	170	480	2,5YR 3/4
8	LR/TE	6,0	4,4	2,5	0,0	3,6	397	0,5	239	214	174	1,90	1,25	1,93	30	100	250	620	2,5YR 3/4
11	L	5,3	1,2	0,7	0,9	9,6	37	0,8	237	202	224	1,99	1,17	1,41	40	40	320	600	2,5YR 3/4
12	LE	5,3	1,2	0,2	0,0	7,8	13	0,2	123	234	258	0,89	0,52	1,42	140	120	290	450	10R 3/2
13	LR	5,6	1,3	0,2	0,0	7,2	10	0,2	92	245	258	0,64	0,38	1,49	140	100	290	470	10R 3/2
17	LE	5,4	1,4	0,7	1,3	5,4	51	0,2	242	235	186	1,75	1,16	1,98	70	80	260	590	10R 3/4
20	LE	4,8	0,1	0,1	0,0	1,8	5	1,8	152	261	167	0,99	0,70	2,45	290	290	90	330	10YR 3/6
22	LE	4,7	0,1	0,0	0,0	1,8	9	0,2	165	279	142	1,00	0,76	3,08	330	220	50	400	2,5YR 3/6
23	LE	4,9	0,4	0,1	0,0	2,7	11	0,2	202	283	136	1,21	0,93	3,27	320	160	50	470	2,5YR 4/6

Determinação dos teores de metais pesados

A determinação de Cr, Fe, Mn e Ni foi feita por ataque ácido, visando à obtenção dos teores totais. No primeiro, foram utilizados 25 mL de ácidos nítrico (HNO_3) e perclórico (HClO_4) concentrados, na proporção de 4:1 (volume), em erlemeyers de 125 mL e chapa quente, com aumento gradual da temperatura. Foram usados 2 g de TFSA, triturados em almofariz de ágata e tempo de contato prévio de 12 horas. Após secagem, adicionaram-se 3 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado, transferindo-se para balão de 25 mL com água destilada e filtragem, utilizando papel-filtro quantitativo lento. Como não houve dissolução completa, o resíduo foi recolhido, seco e armazenado para análise. Foram determinados os elementos por espectrofotometria de absorção atômica, sendo realizadas 10 repetições.

Para a determinação dos elementos na forma solúvel em ácido, utilizaram-se 10 g de TFSA, trituradas em almofariz de ágata, e 100 mL de solução ácida em frasco de 150 mL, agitados durante 2 horas por 10 dias, com cinco repetições. Foram utilizadas concentrações crescentes de HNO_3 e HClO_4 , na proporção de 4:1, sendo: 0; 0,3; 0,6; 0,9 e 1,2 mol/L, uma modificação da proposição original de Amaral Sobrinho et al. (1). Ao término do período de agitação/repouso, procedeu-se a filtragem, utilizando papel-filtro quantitativo lento, e a determinação dos elementos, com a espectrofotometria de absorção atômica.

Análises estatísticas

Para execução dos procedimentos estatísticos foi utilizado o programa Sistema de Análises Estatísticas e Genéticas-SAEG, desenvolvido na UFV.

A análise de regressão foi efetuada após a análise de variância (ANOVA), de acordo com a técnica de polinômios ortogonais, na avaliação dos teores de Cr, Fe, Mn e Ni solúveis, extraídos com $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ (4:1), de acordo as concentrações de 0; 0,3; 0,6; 0,9 e 1,2 mol/L, nos diferentes solos e profundidades estudados.

Na seleção da equação consideraram-se o teste F para regressão, a significância dos coeficientes de regressão, pelo teste t, e os coeficientes de determinação R^2 ajustados, a 5% de probabilidade.

Aplicou-se o teste de identidade de modelos para verificar a identidade das equações de regressão dos teores de Cr, Fe, Mn e Ni solúveis, extraídos com $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ (4:1) nas concentrações de 0; 0,3; 0,6; 0,9 e 1,2 mol/L, individualmente, nos diferentes solos e profundidades estudadas. Os procedimentos para aplicação deste teste estão apresentados em detalhes por Regazzi (27). O objetivo principal, além da redução do

número de equações, foi avaliar a possibilidade de representação das diferentes distribuições observadas por uma única equação (equação comum), possibilitando-se, assim, a identificação qualitativa da semelhança existente.

Das equações ajustadas para cada profundidade em um mesmo solo, as de mesmo grau foram submetidas a teste para verificar a identidade de modelos. Nos casos em que se concluiu por uma equação comum no item anterior, procedeu-se o teste para verificar a identidade dos modelos entre diferentes solos, tentando identificar os que apresentavam distribuições semelhantes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pode-se constatar, inicialmente, que a aplicação do teste de identidade de modelos (27) apresentou-se como uma excelente ferramenta para não só a redução do número de equações como também a possibilidade de identificação estatística da similaridade ou dissimilaridade entre os diferentes solos e profundidades, quanto à distribuição dos elementos estudados. De acordo com os modelos ajustados (Quadros 2 a 5), alguns solos e profundidades puderam ser agrupados em um único modelo. Todavia, não foram testadas todas as combinações possíveis, pois, à medida que os primeiros testes foram realizados, observaram-se diferenças estatísticas significativas entre coeficientes de modelos ajustados por profundidade e solos aparentemente similares, tanto nas observações de campo quanto na avaliação de outras características e/ou propriedades. Diante desse fato, e da não-identidade dos modelos ajustados para cada profundidade em um único solo, além da variação do tipo de modelo nas duas situações, adotou-se, portanto, a aplicação de testes em modelos ajustados individualmente por profundidade, como estabelecido inicialmente, em todos os solos estudados e, posteriormente, nos típicos, como é o caso de 2 e 3, 11, 12 e 13 e 22 e 23. Modelos ajustados com R^2 muito próximo de 1, em alguns casos, não puderam ser reduzidos a uma única equação com o teste de identidade, a não ser quando os valores eram muito próximos e houvesse uma interposição de distribuições, sendo o Fe um bom exemplo.

A falta de ajuste de modelos para a distribuição do Cr pode ser atribuída à pouca abundância nas frações atacadas pelas concentrações de ácidos, mesmo quando solos com teores totais semelhantes apresentam ajustes, como o 2 e 3, com 23,78 e 23,48 mg/kg na profundidade 2 (Quadro 2). A variação espacial dos solos também assume papel relevante, principalmente no 1, possivelmente bastante descaracterizado como material originário de gnaiss, e 17 e 20, situados em áreas de transição. Há uma tendência de elevação dos teores, à medida que a concentração se eleva, porém atingindo um máximo, o qual poderá ser modificado se

fossem utilizadas concentrações mais altas, além das deste trabalho. Isso pode ser confirmado pelos modelos lineares simples ascendentes ajustados para outros solos, principalmente os de maior abundância, 12 e 13.

QUADRO 2 - Teor total e equações ajustadas dos teores de Cr, em função das concentrações (C) 0,0; 0,3; 0,6; 0,9 e 1,2 mol/L de HNO₃/HClO₄ (4:1), em alguns solos da topolitossequência do Triângulo Mineiro, nas profundidades de 0-10 cm (1) e 50-60 cm (2)

Solos	Prof.	Cr total ^{1/} (mg/kg)	Equações ajustadas	R ²
1	1	32,84	$\hat{Y} = 1,0820 + 9,6570C - 6,9525C^2$	0,65
	2	28,45		
2	1	13,98	$\hat{Y} = \bar{Y} = 1,22$	-
	2	23,78	$\hat{Y} = \bar{Y} = 2,40$	-
3	1	18,60	$\hat{Y} = 0,0704 + 18,463C - 11,079C^2$	0,91
	2	23,48		
6	1	18,12	$\hat{Y} = 0,1101 + 6,7818C - 5,3048C^2$	0,86
	2	19,15		
8	1	16,00	$\hat{Y} = 2,9538 + 9,6797C - 4,8398C^2$	0,87
	2	14,14		
11	1	12,94	$\hat{Y} = 0,5038 + 19,543C - 10,867C^2$	0,97
	2	9,70		
12	1	90,56	$\hat{Y} = 2,6754 + 20,974C$	0,96
	2	74,89		
13	1	66,58	$\hat{Y} = 3,6156 + 13,815C$	0,87
	2	67,65		
17	1	32,92	$\hat{Y} = \bar{Y} = 1,77$	-
	2	27,15	$\hat{Y} = 0,2767 + 6,3473C - 5,1428C^2$	0,75
20	1	37,04	$\hat{Y} = \bar{Y} = 0,83$	-
	2	49,62	$\hat{Y} = \bar{Y} = 1,48$	-
22	1	55,78	$\hat{Y} = 3,9000 + 7,428C$	0,80
	2	51,94		
23	1	45,51	$\hat{Y} = 3,9000 + 7,428C$	0,80
	2	58,96		

1/ - Dados referentes aos teores totais de Cr, em mg/kg, obtidos por ataque ácido concentrado, utilizando HNO₃/HClO₄ (4:1).

A distribuição dos teores de Fe (Quadro 3) nos solos estudados é o que mais se aproxima do esperado, ou seja, a tendência linear simples, com exceção dos solos formados a partir do arenito + sedimentos do Terciário. Todos os modelos lineares simples ajustados apresentam coeficiente angular positivo e um R² bastante alto, o que levou à rejeição pelo teste de identidade dos modelos ajustados para alguns solos nas duas profundidades, mesmo naquelas condições em que a diferença entre teores

não era muito elevada. A abundância do elemento contribuiu efetivamente para a sua distribuição, nos casos dos solos formados a partir de gnaiss e basalto. Nos solos 20 e 22, teoricamente originários de arenito + sedimentos do Terciário, os modelos ajustados não refletem a mesma distribuição dos teores de Fe, como os demais solos. Pode-se atribuir como razão o fato de o arenito + sedimentos do Terciário não ser um material uniforme, pela sua própria origem, conseqüentemente proporcionando acentuada variação dos teores, o que dificultou o ajuste de modelos. Ressalte-se, também, o fato de esses solos estarem situados próximo à transição com o basalto, especificamente o 20, o que pode interferir mais ainda. O solo 22, na profundidade 2, com características mais influenciadas pelo arenito + sedimentos do Terciário, já começa a mostrar esse efeito de transição, pois, na profundidade 2, ajustou-se um modelo linear simples, o que não aconteceu na profundidade 1. Os valores de R^2 nos modelos dos solos 20 e 22 são baixos, comparativamente aos demais, o que também pode ser mais um indicativo da pouca uniformidade do arenito + sedimentos do Terciário. Apesar disso, os solos sobre este material apresentam cores avermelhadas bastante fortes, indicando forte influência do Fe nas suas diferentes formas, principalmente hematita (28).

Em relação ao Mn, observa-se a ocorrência generalizada dos modelos linear simples e quadrático nos solos originados do gnaiss e basalto; os coeficientes do termo quadrático indicam um teor máximo, acima do qual os aumentos na concentração de ácido não implicam aumentos significativos dos teores de Mn (Quadro 4). Uma das possíveis explicações pode estar relacionada a maior solubilização inicial do Mn, certamente de acordo com a forma de ocorrência desse elemento, associada a minerais do solo pouco cristalizados, principalmente se forem considerados os solos estudados e sua origem, conforme Lindsay (18); formas mais estruturais devem ter tendência de maior necessidade de ácido. Avaliando o modelo cúbico, ajustado para os solos 6 e 17, pode-se constatar a coincidência deste com áreas de transição entre materiais, no caso gnaiss-basalto e basalto-arenito + sedimentos do Terciário, um ambiente mais desuniforme, fato que por si só justifica maior variabilidade das condições nessas áreas e o ajuste deste modelo. Porém, com relação ao solo 1, a justificativa mais condizente para o modelo ajustado, principalmente no que se refere à profundidade 1 (cúbico) e mesmo a 2 (quadrático), estaria relacionada à maior variabilidade desta área de coleta, visto ser, certamente, bastante alterada por materiais carreados, a montante da área coletada, pelo rio Araguari. No caso específico do Mn, outro fator relacionado à proximidade do rio é a variação dos movimentos do lençol freático, em relação aos períodos chuvosos. A redução e oxidação inerentes podem levar a aumento da variabilidade espacial, dificultando o ajuste dos modelos linear simples e quadrático, este último ajustado para a profundidade 2, porém com um R^2 bem menor. Com relação aos solos 17 e 20 e 22 e 23, situados em áreas de transição e originários de arenito +

sedimentos do Terciário, respectivamente, a falta de ajuste de modelos pode ser atribuída, mais uma vez, à desuniformidade do material de origem desses solos. No caso específico das áreas desenvolvidas de arenito + sedimentos do Terciário, deve-se salientar que, de acordo com observações de campo, não se constatou nenhum afloramento de tal rocha, o que leva a crer que esta área foi muito trabalhada com relação ao intemperismo, além de forte presença de material esverdeado próximo, não identificado. Tal fato pode ser um fator de desuniformidade de interferência nos resultados.

QUADRO 3 - Teor total e equações ajustadas dos teores de Fe em função das concentrações (C) 0,0; 0,3; 0,6; 0,9 e 1,2 mol/L de HNO ₃ /HClO ₄ (4:1), em alguns solos da topolitosseqüência do Triângulo Mineiro, nas profundidades de 0-10 cm (1) e 50-60 cm (2)				
Solos	Prof	Fe total ^{1/} (mg/kg)	Equações ajustadas	R ²
1	1	34.895,00	$\hat{Y} = 274,63+4411,9C$	0,95
	2	35.738,28	$\hat{Y} = 257,43+2774,1C$	0,99
2	1	17.252,20	$\hat{Y} = 618,51+2525,5C$	0,82
	2	31.670,28	$\hat{Y} = 99,123+1961,6C$	0,99
3	1	24.953,85/	$\hat{Y} = 446,89+5463,9C$	0,99
	2	30.070,63		
6	1	66.170,16	$\hat{Y} = 1084,2+6033,1C$	0,99
	2	81.381,05	$\hat{Y} = 135,42+6489,0C$	0,99
8	1	92.454,70	$\hat{Y} = 33,231+12740,1C$	0,99
	2	87.686,88	$\hat{Y} = 24,625+11149,5C$	0,99
11	1	89.840,35	$\hat{Y} = -60,316+15961,8C$	0,99
	2	107.773,10		
12	1	113.434,61	$\hat{Y} = -869,14+12255,5C$	0,97
	2	115.219,51		
13	1	128.871,72	$\hat{Y} = -941,87+11993,4C$	0,97
	2	141.013,91		
17	1	101.107,58	$\hat{Y} = 180,15+5067,0C$	0,99
	2	118.594,10	$\hat{Y} = 65,011+5971,6C$	0,99
20	1	36.281,32	$\hat{Y} = 644,58+6900,6C-4752,3C^2+8246,7C^3$	0,81
	2	46.200,66	$\hat{Y} = 226,43+1508,4C$	0,67
22	1	38.737,54	$\hat{Y} = 142,70-1381,5C+13133,4C^2-8538,8C^3$	0,74
	2	40.815,88	$\hat{Y} = \bar{Y} = 2082,2$	-
23	1	45.048,13	$\hat{Y} = 173,49+1619,4C$	0,95
	2	45.822,78		

1/ - Dados referentes aos teores totais de Fe, em mg/kg obtidos por ataque ácido concentrado, utilizando HNO₃/HClO₄ (4:1).

QUADRO 4 - Teor total e equações ajustadas dos teores de Mn, em função das concentrações (C) 0,0; 0,3; 0,6; 0,9 e 1,2 mol/L de HNO₃/HClO₄ (4:1), em alguns solos da topolitosseqüência do Triângulo Mineiro, nas profundidades de 0-10 cm (1) e 50-60 cm (2)

Solos	Prof.	Fe total ^{1/} (mg/kg)	Equações ajustadas	R ²
1	1	901,67	$\hat{Y} = -9,1526+5655,5C-0058,7C^2+4760,8C^3$	0,95
	2	428,62	$\hat{Y} = 13,297+409,58C-239,11C^2$	0,85
2	1	190,81	$\hat{Y} = 8,2735+237,94C-152,45C^2$	0,76
	2	110,01	$\hat{Y} = \bar{Y} = 13,764$	-
3	1	439,67	$\hat{Y} = 18,196+657,31C-380,68C^2$	0,86
	2	404,03		
6	1	610,51	$\hat{Y} = 1,8524+709,64C-140,70C^2+556,83C^3$	0,94
	2	695,3		
8	1	981,55	$\hat{Y} = 77,150+1858,1C-1068,1C^2$	0,78
	2	575,89	$\hat{Y} = 86,408+276,51C$	0,71
11	1	1.408,91	$\hat{Y} = 139,71+3061,2C-1752,6C^2$	0,74
	2	919,35	$\hat{Y} = 100,72+500,47C$	0,85
12	1	994,88	$\hat{Y} = 68,207+1483,7C-881,65C^2$	0,73
	2	898,74	$\hat{Y} = 80,810+404,51C$	0,87
13	1	847,08	$\hat{Y} = 64,510+1482,4C-806,3C^2$	0,79
	2	671,05	$\hat{Y} = 26,720+711,66C-372,67C^2$	0,85
17	1	632,27	$\hat{Y} = 4,7574+758,92C-1318,9C^2+663,66C^3$	0,75
	2	344,56	$\hat{Y} = \bar{Y} = 27,27$	-
20	1	71,02	$\hat{Y} = \bar{Y} = 7,59$	-
	2	81,06	$\hat{Y} = \bar{Y} = 5,86$	-
22	1	42,97	$\hat{Y} = \bar{Y} = 4,72$	-
	2	44,83	$\hat{Y} = \bar{Y} = 4,68$	-
23	1	30,66	$\hat{Y} = \bar{Y} = 3,10$	-
	2	30,08	$\hat{Y} = \bar{Y} = 3,61$	-

1/ - Dados referentes aos teores totais de Mn, em mg/kg, obtidos por ataque ácido concentrado, utilizando HNO₃/HClO₄ (4:1).

Outro aspecto refere-se à abundância desse elemento. Smith (33) indicou os arenito + sedimentos do Terciário como as rochas de menores conteúdos de Mn.

O Ni foi o que mais se destacou, com relação à tendência linear simples e coeficiente angular positivo nos modelos ajustados (Quadro 5).

Porém, alguns solos não apresentaram teores detectáveis pelo método, salientando a diferenciação entre solos e realçando a importância das diferenças entre as características e propriedades destes, pois observam-se solos com teores totais semelhantes, mas sem ajuste de modelos e nível zero do elemento: 3 e 6, respectivamente. De acordo com McGrath e Smith (22), extrações sequenciais de Ni indicam, em alguns casos, que mais de 50% do Ni do solo está relacionado à fração residual do solo, aquela extraída com um ataque total forte, utilizando ácidos como o HF. Óxidos de Fe e Mn ficariam com 20%, e pequena parte estaria ligada às frações orgânica e trocável. Assim, pode-se explicar por que as concentrações de ácido não foram suficientes para se obter Ni, principalmente nos solos originários de arenito + sedimentos do Terciário e gnaisse, relativamente mais pobres nesse elemento que o basalto. Isso pode ser uma explicação plausível para os resultados relativos à falta de ajuste e mesmo os teores nulos de alguns elementos, discutidos até o presente, mas que não são referidos na literatura. Vários solos puderam ser representados por um único modelo, de acordo com o teste de identidade de modelos, indicando certa uniformidade no perfil, principalmente daqueles materiais de solo tipicamente representativos dos materiais de origem estudados. Os solos 22 e 23, citados como pouco uniformes, em virtude do material de origem, não tiveram distribuição similar aos outros elementos.

O método, proposto por Amaral Sobrinho et al. (1), modificado com o uso de HNO_3 e HClO_4 em concentrações de ácidos relativamente mais altas e conseqüentemente com capacidade extrativa muito maior, em comparação a outros tipos de extratores como o EDTA e o HCl diluído (2,11), de certa forma foi proposital. Objetivava-se não só avaliar a fração solúvel desses elementos como também aquelas ligadas a outros constituintes do solo e que, de certa forma, seriam fornecedores potenciais para a fração prontamente absorvida pelas plantas, constituindo, assim, a reserva mineral desses elementos.

Foi possível avaliar, dessa forma, quantitativamente, e com perspectivas de modelagem, a contribuição dos diferentes constituintes do solo como fonte desses elementos ao sistema solo-planta, à semelhança do estudo conduzido por Melo et al. (23). Estes autores avaliaram qualitativamente a reserva mineral de alguns solos do Rio Grande do Sul, quanto a macroelementos como o K, Mg e Ca. Outra opção seria usar alguns dos métodos de extração sequencial disponíveis na literatura, discutidos e comparados por Hirner (14), detalhando-se mais ainda as frações do solo a que estariam ligados esses elementos, o que caracterizaria por ser mais uma avaliação semi-qualitativa que quantitativa. Todavia, tais métodos também apresentam limitações, de acordo com o autor, sendo indicados, pela sua eficiência, em estudos comparativos de áreas

contaminadas, auxiliando na avaliação da estabilidade de resíduos a longo prazo e em diferentes ambientes.

QUADRO 5 - Teor total e equações ajustadas dos teores de Ni, em função das concentrações (C) 0,0; 0,3; 0,6; 0,9 e 1,2 mol/L de HNO ₃ /HClO ₄ (4:1), em alguns solos da topossequência do Triângulo Mineiro, nas profundidades de 0-10 cm (1) e 50-60 cm (2)				
Solos	Prof.	Ni total ^{1/} (mg/kg)	Equações ajustadas	R ²
1	1	23,96	$\hat{Y} = 0,0976 + 1,2773C$	0,74
	2	18,50	$\hat{Y} = \bar{Y} = 0,00$	-
2	1	4,87	$\hat{Y} = \bar{Y} = 0,00$	-
	2	12,79		
3	1	11,79	$\hat{Y} = -0,1314 + 2,504C$	0,97
	2	13,99		
6	1	14,38	$\hat{Y} = \bar{Y} = 0,00$	-
	2	17,19	$\hat{Y} = \bar{Y} = 0,08$	-
8	1	28,59	$\hat{Y} = -0,0332 + 3,3373C$	0,99
	2	31,23	$\hat{Y} = 0,0732 + 3,7180C$	0,99
11	1	36,82	$\hat{Y} = 0,3012 + 4,2093C$	0,97
	2	39,58	$\hat{Y} = 0,7520 + 5,5707C$	0,94
12	1	121,67	$\hat{Y} = 2,1074 + 13,392C$	0,93
	2	119,77		
13	1	83,10	$\hat{Y} = 2,2426 + 14,278C$	0,92
	2	85,16		
17	1	25,26	$\hat{Y} = \bar{Y} = 0,00$	-
	2	32,39		
20	1	14,05	$\hat{Y} = \bar{Y} = 0,00$	-
	2	20,07		
22	1	18,35	$\hat{Y} = 0,0102 + 0,9258C$	0,87
	2	18,35		
23	1	17,68		
	2	16,53		

1/ - Dados referentes aos teores totais de Ni, em mg/kg, obtidos por ataque ácido concentrado, utilizando HNO₃/HClO₄ (4:1).

O tempo a ser dedicado e o custo final dessas análises levaram à definição do método utilizado, uma vez que a informação relativa à diferenciação quantitativa da influência dos diferentes materiais de origem na distribuição de Cr, Fe, Mn e Ni era mais relevante do que o detalhamento de frações a que estariam ligadas esses elementos. Os resultados indicaram o acerto do uso deste procedimento, tornando

evidente as tendências, a distribuição e os conteúdos dos diferentes solos e a influência do material de origem.

Os materiais de origem, como fonte de formação dos diferentes solos pelos processos pedogenéticos, podem imprimir características bastante diferenciadoras quanto aos metais pesados. Constatou-se, no geral, a diferença evidente nos solos formados a partir do gnaisse, basalto e arenito + sedimentos do Terciário, destacando principalmente o basalto, por sua abundância, e o arenito + sedimentos do Terciário, pelo conteúdo relativamente baixo. O gnaisse pode ser situado em posição intermediária. Mesmo entre solos de um mesmo material de origem, verificaram-se distribuições distintas.

Com relação à expectativa de distribuição dos metais pesados no ambiente, mudanças no pH da rizosfera podem diferir do pH do solo em mais de duas unidades, sendo máximas a um pH de solo entre 5 e 6, em uma mesma capacidade-tampão. É de se esperar, portanto, que a mudança natural ou induzida do pH da rizosfera implique maior solubilidade no solo de alguns dos elementos estudados e, conseqüentemente, maior absorção destes pelas plantas, conforme Riley e Barber (30), Sakar e Jones (32), Grinsted et. al. (12) e Römheld (1984), citado por Marschner (21). Pode-se fazer a simulação relativa à maior solubilidade do solo, a partir das informações anteriores e as equações dos Quadros 2 a 5, calculando-se as quantidades de Cr, Fe, Mn e Ni solubilizadas quando o pH na rizosfera varia de 6 para 4. Esses resultados são apresentados no Quadro 6, para cada elemento e em mg/ha, considerando uma camada de solo de 0,20 m, a densidade do solo (D_s), determinada para cada solo e profundidade, e à igualdade estequiométrica entre concentrações de H^+ , HNO_3 e $HClO_4$. Pela falta de ajuste de modelos, em alguns solos ou profundidades não foi possível o cálculo dos teores solubilizados; nos casos em que os cálculos foram realizados com a equação originária do teste de identidade de modelos, aplicado conforme Regazzi (27), obteve-se um único valor calculado, o qual pode representar as duas profundidades estudadas, ou mesmo, mais de um solo.

Inicialmente, ao avaliar o pH do solo, à exceção dos solos desenvolvidos a partir de arenito + sedimentos do Terciário, os demais possuem pH próximo da faixa considerada ótima, em relação às mudanças provocadas pela rizosfera, ou seja, entre 5 e 6, conforme Marschner (21) (Quadro 1), o que já permite inferir que esses solos estão muito mais sujeitos às mudanças de pH na rizosfera das plantas. Quando se avaliam os teores calculados dos elementos estudados, potencialmente solubilizados pela rizosfera com a mudança do pH, os solos desenvolvidos de basalto apresentam, de modo geral, quantidades de Cr, Fe, Mn e Ni solubilizadas maiores que o gnaisse e arenito + sedimentos do Terciário, na seqüência.

Um aspecto interessante refere-se aos solos situados naqueles pontos de transição entre um material de origem e outro. As proporções de cascalho tendem a ser maiores nestas situações, também coincidentes com

as mudanças de relevo mais acentuadas (Quadro 2). Reflexos nos teores dos elementos estudados podem ser constatados pela discrepância com os solos típicos desenvolvidos dos materiais de origem (principalmente os solos 6 e 17), o que pode ser atribuído ao efeito concentrador desses representantes diretos da rocha de origem. Os teores de Mn e Fe no solo 1 novamente chamam a atenção para a sua maior desuniformidade, em relação a materiais transportados a montante e às variações dos ambientes de oxidação e redução, em virtude do lençol freático.

A partir da literatura e de comparações das características e/ou propriedades dos solos desenvolvidos nos diferentes materiais de origem, quanto aos aspectos físicos e, principalmente, químicos, e os resultados obtidos pela extração dos elementos estudados a concentrações crescentes de ácidos, podem ser feitas algumas inferências.

Os estudos de Riley e Barber (30), Sakar e Jones (32), Grinsted et al. (12), os comentários de Marschner (21) e os resultados levam a crer que as plantas desenvolvidas em solos originários de basalto, comparativamente aos de gnaiss e arenito + sedimentos do Terciário, estão muito mais sujeitas a uma disponibilidade maior de elementos e, conseqüentemente, a um *status* nutricional desses elementos muito mais elevado, principalmente aqueles de maior abundância, como Fe, Mn, Cu e Zn, relativamente. A solubilidade natural dos solos, predominantemente Latossolos, e a capacidade de sobrevivência de plantas nativas desta região, em condições tão adversas quimicamente, levam a crer que os teores desses elementos nos seus tecidos sejam maiores do que as mesmas plantas em áreas de arenito + sedimentos do Terciário ou até mesmo gnaiss, como pode ser observado pelos dados de solubilização modelados e apresentados no Quadro 6.

Outros aspectos contribuem e devem ser considerados. Vários dos solos utilizados neste estudo encontram-se em estádios pedogenéticos de desenvolvimento diferenciados, ou seja, com potencial de suprimento bastante variável, acentuado ainda pela presença de grande quantidade de calhaus e cascalhos em alguns desses solos, representantes naturais das rochas que lhe deram origem. A diversidade genética das espécies nativas ocorrentes e adaptadas às condições adversas dos solos da região dos cerrados, salientado por Marschner (21), é outro fator contribuidor, pois há certa possibilidade de transferência na cadeia trófica quando se consideram grandes áreas de pastagens com espécies nativas na região dos cerrados, por exemplo. Esta transferência pode também acontecer mesmo em condições alteradas de solo, como correção de pH, adubações e revolvimento das camadas superficiais, pois é de se esperar que as plantas cultivadas tenham o mesmo comportamento com relação aos teores de elementos. Ainda, segundo a literatura (12, 30, 32), espécies cultivadas também têm capacidade de alterar as condições de meio da rizosfera, solubilizando elementos químicos e absorvendo-os. Tal fato torna-se mais crítico ainda quando se tem a

informação da existência de teores consideráveis de metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos utilizados nessas áreas.

QUADRO 6 - Simulação das quantidades solubilizadas de Cr, Fe, Mn e Ni, em mg/ha, pela mudança do pH da rizosfera em duas unidades, estimadas pelas equações ajustadas em função de extração ácida a concentrações (C) de 0,0; 0,3; 0,6; 0,9 e 1,2 mol/L de HNO₃/HClO₄ (4:1), em alguns dos solos da topo-litossequência do Triângulo Mineiro, nas profundidades de 0-10 cm (1) e 50-60 cm (2)

Solos	Prof.	Cr	Fe	Mn	Ni
		mg/ha			
1	1		987,11	1.265,13	0,29
	2	2,16			
2	1	-	620,67	91,64	-
	2		625,05	58,89	-
3	1	-	477,72	-	-
	2				
6	1	4,65	124,41	165,28	0,63
	2				
8	1	1,69	1.421,51		-
	2		1.695,97	177,01	-
11	1	2,34	3.329,75	485,61	0,87
	2		2.450,44	161,21	0,82
12	1			509,10	0,70
	2	3,27	2.654,77		
13	1			84,23	0,94
	2			234,99	
17	1	3,20	1.868,43		2,04
	2			58,47	
22	1	2,57	2.232,21	252,21	2,66
	2			142,31	
23	1	-	1.384,51	207,33	-
	2	1,73	1.631,67	-	-
23	1	-	1.680,21	-	-
	2	-	1.466,82	-	-
23	1	0,15	0,00	-	
	2		-	-	0,21
23	1		362,33	-	
	2			-	

CONCLUSÃO

Os solos originários de basalto apresentam maior potencial de disponibilidade de metais pesados para as plantas, comparativamente aos solos desenvolvidos de gnaiss e arenito + sedimentos do Terciário.

REFERÊNCIAS

1. AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C. & VELLOSO, A.C.X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. *R.Bras.Ci.Solo*, 16:271-6, 1992.
2. ANGELONE, M.; VASELLI, O.; BINI, C. & CORADOSSI, N. Pedogeochemical evolution and trace elements availability to plants in ophiolitic soils. *The Sci. of the Total Envir.*, 119:291-309, 1993.
3. BITTEL, J. & MILLER, R.J. Lead, cadmium and calcium selectivity coefficients on a montmorillonite, illite and kaolinite. *J. Env. Qual.*, 3: 250-3, 1974.
4. CIAVATTA, C.; GOVI, M.; SIMONI, A. & SEQUI, P. Evaluation of heavy metals during stabilization of organic matter in compost produced with municipal solid wastes. *Bioresource Tech.*, 43: 147-53, 1993.
5. CURI, N. & FRANZMEIER, D. P. Effect of parent rocks on chemical and mineralogical properties of some Oxisols in Brazil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51:153-8, 1987.
6. CURI, N. Lithosequence and toposequence of oxisols from Goiás and Minas Gerais States, Brazil. West Lafayette, Purdue University, 1983. 158p. (Ph.D. thesis).
7. DEFELIPO, B.V. & RIBEIRO, A.C. Análise química do solo. Viçosa, UFV, 1981. 17p. (Boletim de Extensão, 29)
8. EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, 1979. n.p.
9. FERREIRA, S.A.D.; SANTANA, D.P.; FABRIS, J.D.; CURI, C.; NUNES FILHO, E. & COEY, J. M. D. Relações entre magnetização, elementos traços e litologia de duas seqüências de solos do estado de Minas Gerais. *R. Bras. Ci. Solo*, 18:167-74, 1994.
10. GAMBRELL, R.P.; WIESEPAPE, J.B.; PATRICK JUNIOR, W. H. & DUFF, M. C. The effects of pH, redox and salinity on metal release from a contaminated sediment. *Water, Air and Soil Pollution*, 57-58:359-67, 1991.
11. GATTI, M.; ANGUSSOLA SCOTTI, I.; LUCCHI, M. & SILVA, S. Influence of soil properties on the distribution and availability of Zn, Cu, Mn and Fe. *Agr. Med.*, 121:272-81, 1991.
12. GRINSTED, M.J.; HEDLEY, M.J.; WHITE, R.E. & NYE, P.H. Plant-induced changes in the rhizosphere of rape (*Brassica napus* var. Emerald) seedlings. I. pH change and increase in P concentration in the soils solution. *New Phytol.*, 19:19-29, 1982.
13. GUPTA, S. K. & STADELMANN, F. X. Effect of sewage sludge on the biorelevant cadmium concentration. In: *International Symposium Processing and Use of Sewage Sludge*, 3, 1983, Brighton. Proceedings, Brighton, Commission of the European Communities, 1983. p.435-45.
14. HIRNER, A.V. Trace element speciation in soils and sediments using sequential chemical extraction methods. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 46:77-85, 1992.
15. JING-SHENG, C.; BAO-SHAN, D.; MAO, P.; XUE-JUN, W.; SHUI-QUAN, Z. & QUN, HE. Geographical tendencies of trace element contents in soils derived from granite, basalt and limestone of Eastern China. *Pedosphere*, 3:45-55, 1993.
16. LAGERWERFF, J.V. Lead, mercury and cadmium as environmental contaminants. In: *Dinauer, R.C. (ed.). Micronutrients in agriculture*. Madison, Soil Science Society of America, 1972. p.7-40.

17. LEMOS, R. C. & SANTOS, R. D. Manual de descrição e coleta de solo no campo. Campinas, SBCS, SNLCS, 1984. 45p.
18. LINDSAY, W.L. Chemical equilibria in soils. New York, John Wiley & Sons, 1979. 449p.
19. MALMER, N.; HORTON, D.G. & VITT, D.H. Element concentrations in mosses and surface waters of western Canadian mires to precipitation chemistry and hydrology. *Ecography*, 15:114-28, 1992.
20. MARÍÑO, F.; LIGERO, A. & DIAZ COSIN, D.J. Heavy metals and earthworms on the border of a road next to Santiago (Galicia, northwest of Spain). Initial results. *Soil Biol. Biochem.*, 24:1705-9, 1992.
21. MARSCHNER, H. Root-induced changes in the availability of micronutrients in the rhizosphere. In : Waisel, Y.; Eshel, A. & Kafkafi, U. (eds.). *Plant roots: the hidden half*. New York, Marcel Dekker, 1991. p.503-28.
22. McGRATH, S. P. & SMITH, S. Chromium and nickel. In: Alloway, B.J. (ed.). *Heavy metals in soils*, New York, John Wiley & Sons, 1990. p.125-150.
23. MELO, V. F.; COSTA, L. M.; BARROS, N. F.; FONTES, M. P.F. & NOVAIS, R.F. Reserva mineral e caracterização mineralógica de alguns solos do Rio Grande do Sul. *R. Bras. Ci. Solo*, 19:159-64, 1995.
24. MITCHELL, R.L. Trace elements in soils. In: Bear, F.E. (ed.). *Chemistry of the soil*. New York, Reinhold, 1964. p.320-68.
25. MUNSELL COLOR COMPANY. Munsell soil color charts. Baltimore, Macbeth Division of Kollmorgen Corporation, 1975. n.p.
26. PASCOE, G.A.; BLANCHET, R. J. & LINDER, G. Bioavailability of metals and arsenic to small mammals at a mining waste-contaminated wetland. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 27:44-50, 1994.
27. REGAZZI, A.J. Teste para verificar a identidade de modelos de regressão e a igualdade de alguns parâmetros num modelo polinomial ortogonal. *Rev. Ceres*, 40:176-95, 1993.
28. RESENDE, M. Mineralogy, chemistry, morphology and geomorphology of some soils of the central plateau of Brazil. West Lafayette, Purdue University, 1976. 327p. (Ph.D. thesis).
29. RESENDE, M.; ALLAN, J. & COEY, J.M.D. The magnetic soils of Brazil. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 78:322-6, 1986.
30. RILEY, D. & BARBER, S. A. Effect of ammonium and nitrate fertilization on phosphorus uptake as related to root-induced pH changes at the root-soil interface. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 35:301-6, 1971.
31. ROSS, S. M. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In: Ross, S.M. (ed.). *Toxic metals in soil-plant systems*. New York, John Wiley & Sons, 1994. p.63-151.
32. SAKAR, A. N. & JONES, R.G.W. Effect of rhizosphere pH on availability and uptake of Fe, Mn and Zn. *Plant Soil*, 66:361-72, 1982.
33. SMITH, K.A. Manganese and cobalt. In: Alloway, B.J. (ed.). *Heavy metals in soils*. New York, John Wiley & Sons, 1994, p.197-221.