

Atributos dos solos e riscos de lixiviação de metais pesados em solos tropicais

Soil attributes and risk of leaching of heavy metals in tropical soils

Milton César Costa Campos¹

Resumo

A influência nociva dos íons metálicos no ecossistema via contaminação das águas, dos solos e conseqüentemente dos organismos vivos nos últimos anos têm despertado grande interesse na compreensão do comportamento e dos mecanismos de transporte dos metais no solo e em outros compartimentos do ambiente. Sendo assim, o objetivo desta revisão foi discutir aspectos do solo e suas relações com o comportamento dos metais pesados e seus possíveis riscos de lixiviação. É sabido que de maneira geral, os metais pesados comportam-se no solo dependendo dos seguintes atributos, pH, quantidade de matéria orgânica, potencial redox, tipologia e quantidade da argila. Por outro lado, em ecossistemas tropicais, onde predominam solos altamente intemperizados, a movimentação dos metais pesados no perfil do solo é governada principalmente pelo regime hídrico, capacidade de retenção do solo e posição do solo na paisagem. Apesar da importância do tema, os estudos ainda são bastante incipientes e preliminares, necessitando de investigações mais aprofundadas que enfatize as particularidades de cada elemento e suas interações no solo em ecossistemas tropicais, possibilitando o estabelecimento de ações preventivas para evitar a contaminação dos recursos naturais.

Palavras-chave: metais pesados; ecossistemas tropicais; intemperização.

Abstract

The influence of metal ions in the ecosystem through contamination of water, soil and consequently of organisms in recent years have attracted great interest in understanding the behavior and the mechanisms of transportation of metals in soil and other environmental compartments. Thus, the aim of this review was to discuss aspects of soil and its relations with the behavior of heavy metals and possible risks of leaching. It is known that, in general, heavy metals act in the soil depending on the following attributes: pH, amount of organic matter, redox

¹ Dr.; Engenheiro Agrônomo; Professor Adjunto, Instituto de Educação, Agricultura e Ambiente da Universidade Federal do Amazonas, UFAM; Rua: 29 de agosto, 786, 69.800-000, Humaitá, Amazonas, Brasil; E-mail: mcesarsolos@gmail.com

potential, type and quantity of clay. On the hand, in tropical ecosystems, where there is a predominance of highly weathered soils, the movement of heavy metals in the soil profile is governed mainly by the regional water, soil retention capacity of soil and position in the landscape. Despite the importance of the subject, the studies are still quite young and preliminary, requiring more in-depth investigations that emphasize the particularities of each element and their interactions in soil in tropical ecosystems, enabling the establishment of preventive measures to avoid contamination of natural resources.

Key words: heavy metal; tropical ecosystems; weathering.

Introdução

Em função da influência nociva dos íons metálicos no ecossistema, como por exemplo, contaminação das águas, dos solos e consequentemente dos organismos vivos (KOWALKOWSKI; BUSZEWSKI, 2002), nos últimos anos têm-se despertado grande interesse na compreensão do comportamento e dos mecanismos de transporte dos metais no solo e em outros compartimentos do ambiente.

No caso do solo, que representa um importante compartimento de acúmulo, é primordial conhecer seus materiais originários, processos pedogenéticos dominantes, disposição de seus horizontes e finalmente as relações entre seus atributos (principalmente a matéria orgânica, pH e conteúdo e tipo de argila), assim como as concentrações dos metais pesados no sistema.

As duas principais fontes potenciais de metais pesados no solo são: 1) contaminações naturais ou litogênicas, que são provenientes dos processos geoquímicos, sendo representada pelas concentrações dos metais pesados advindos das rochas (HORCKMANS et al., 2005); e 2) contaminação antropogênica, que pode envolver deposições industriais direta no solo e uso de insumos agrícolas (XUE et al., 2003), ou contaminação difusa via deposição de aerossóis na superfície do solo.

Um aspecto fundamental na determinação das quantidades de metais pesados nos solos refere-se a sua movimentação no perfil, que não depende apenas das propriedades físico-químicas do íon metálico, mas também das propriedades físicas e químicas de cada tipo de solo. De acordo com Dube et al. (2001), a complexidade de cada solo dificulta a determinação das interações de adsorção característica de cada metal, e isso dificulta o processo de formulação efetiva dos modelos para predição do transporte de metais no solo.

Por outro lado, apesar das inúmeras vias de entrada dos metais pesados no solo, apenas uma parte está disponível para os organismos vivos. A disponibilidade e a mobilidade dos metais pesados são controladas por processos químicos e bioquímicos, tais como precipitação-dissolução, adsorção-dessorção, complexação-dissociação e oxidação-redução (HE et al., 2005). Entretanto, deve-se ressaltar que estes processos são grandemente afetados pelo pH e pelos processos biológicos, além disso, a própria toxicidade química do elemento e o ambiente têm papel determinante.

Rieuwerts et al. (2006) enfatizam a necessidade do entendimento das propriedades do solo para que se possa compreender a adsorção e a migração dos metais pesados na matriz do solo,

esclarecendo assim a interferência dos atributos no comportamento dos metais pesados e nas reações que podem desencadear no solo. Diante disso, esta revisão tem como objetivos gerais conceituar e discutir aspectos dos atributos do solo e suas relações com o comportamento dos metais e, principalmente, inferir sobre os riscos de lixiviação dos metais em solos tropicais.

Generalidades sobre os metais pesados e suas relações com o solo

Apesar de não haver um consenso no meio científico quanto aos nomes dados aos elementos nocivos aos organismos vivos, adotando-se muitas vezes “elementos traços”, “metais pesados” ou “metal tóxico”, aqui se optou em utilizar o termo metal pesado, que conceitualmente, segundo Alloway (1995), refere-se aos elementos que apresentam massa específica maior que 6 g cm^{-3} ou possuem número atômico maior que 20. Neste grupo encontram-se os íons metálicos Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn, alguns semi-metais e outros ametais como As e Se. Estes elementos normalmente estão associados à poluição, à contaminação e à toxidez a seres vivos, incluindo alguns elementos essenciais (Ni, Zn e Cu) aos seres vivos, quando em concentrações adequadas.

Bockheim (2005) enfatiza a íntima relação entre os componentes do sistema solo, sendo assim os metais pesados podem ser encontrados em diversas formas, LU et al. (2005) destacam algumas a saber: forma iônica em solução, adsorvidos à fase sólida, podendo ser trocável ou não (ligação iônica ou ligação covalente), formando quelatos insolúveis, oclusos em óxidos de ferro e alumínio, ligados aos microrganismos e incorporados às redes cristalinas dos minerais silicatados.

O comportamento e a distribuição dos metais pesados nos solos estão associados às diferentes fontes de poluentes (SICHOROVA et al., 2004), o que representa um dos maiores problemas ambientais, ou potencialmente um dos maiores. Pesquisas realizadas por Nowack et al. (2001) destacam que as elevadas concentrações de metais pesados no solo podem resultar não apenas de processos naturais remotos, mas também de intensas atividades humanas. Sua movimentação no solo pode ocorrer tanto no sentido vertical como no horizontal, podendo provocar contaminação em diferentes compartimentos do solo, obviamente dependendo das características ambientais, geoquímica e a fonte do contaminante, que é fator determinante na biodisponibilidade (SCHULIN et al., 2007).

De acordo com He et al. (2000), as saídas dos elementos dos ecossistemas incluem absorção pelas plantas, perdas por lixiviação, escoamento superficial e emissão de gases. Para cada uma destas situações existem fatores que interferem nesse comportamento, no caso da absorção pelas plantas vai depender do tipo de solo, variedade e condições climáticas. A lixiviação de metais pesados e cátions trocáveis são limitados pela textura mais fina, quando comparada à textura arenosa, especialmente em condições de acidez do solo (HE et al., 2005).

Origem dos elementos metálicos no solo

Os elementos metálicos estão distribuídos nos ambientes naturais desde a formação do planeta, fato que vem se intensificado via deposições antrópicas. Assim sendo, os metais pesados podem

ter origens litogênicas, quando os metais existentes nos solos são provenientes do intemperismo do material de origem (BAIZE; STERCKEMAN, 2001). Os diferentes tipos de materiais de origem poderão formar solos com teores distintos de metais pesados, por exemplo, rochas ígneas ultramáficas (basaltos e andesitos) dão origens a solos com maiores níveis de metais pesados quando comparados a solos desenvolvidos de rochas sedimentares (ALLOWAY, 1995).

As fontes antropogênicas de contaminação constituem os incrementos de metais pesados por qualquer atividade humana (industriais e agrícolas) que levam a alterações nas concentrações dos mesmos, podendo comprometer a qualidade do ecossistema (IMPERATO et al., 2003). De acordo com Al-Khashman (2004), essas fontes são bastante variáveis, podendo ser proveniente de atividade de mineração, beneficiamento de metais, assim como da produção de defensivos agrícolas e fertilizantes, biossólidos, resíduos industriais, queima de combustíveis, entre outras.

Biodisponibilidade de metais pesados no solo

Vários autores comentam sobre o conceito de biodisponibilidade, de acordo com Nolan et al. (2003) pode ser definida como a expressão quantitativa que indica de que a concentração total do contaminante de interesse, ainda acrescenta como não sendo um bom indicador da toxicidade aos organismos. Ehlken e Kirchner (2002), por sua vez, afirmam que o termo biodisponibilidade refere-se à fração de um contaminante que poderia ser absorvido diretamente da água ou da solução do solo por um organismo vivo. Finalmente, Peijnenburg et al. (1997)

comentam que a biodisponibilidade deve ser vista como um mecanismo dinâmico, composto por duas fases distintas: processos de dessorção, físico-quimicamente mediados; e um processo de absorção, fisiologicamente governado.

Segundo Vig et al. (2003), a biodisponibilidade é governada por alguns fatores, tais como: tipo de solo e a quantidade de componentes químicos; especiação química e concentração dos metais; pH do solo; intemperismo; a relação solo: solução e o tempo de contato do contaminante entre as fases líquida e sólida do solo; fonte do elemento e natureza dos microrganismos. Este conjunto de fatores governa a toxicidade e mobilidade dos íons metálicos na solução do solo.

Joner e Leyval (2001) salientam que o tempo de contato dos elementos metálicos com os componentes do solo tem relação direta com a sua biodisponibilidade, geralmente a biodisponibilidade dos metais pesados decresce com o aumento do tempo de contato.

Influência dos atributos do solo no comportamento dos metais

De uma maneira geral, a movimentação dos metais pesados é condicionada pelos atributos do solo e pela natureza química dos metais, que interferem nas reações de sorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação, quelatação e oxirredução (OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001). Dentre os atributos do solo, que podem interferir na mobilidade dos metais, pode-se destacar o pH, quantidade de matéria orgânica, potencial redox, tipologia e quantidade da argila, textura do solo, condições redox e ação dos exsudatos liberados pelas raízes, que

facilita a biodisponibilidade (RIEUWERTS et al. 2006). Covelo et al. (2007) vão mais além, quando afirmam que os óxidos de Fe da fração argila e o ácido fúlvico da matéria orgânica são mais efetivos na adsorção dos metais.

Quanto à natureza dos metais pesados, Schreiber et al. (2005) afirmam que as formas químicas e tipos de ligantes podem aumentar ou diminuir a mobilidade desses elementos nos solos. De acordo com Kashem et al. (2007), a distribuição de metais pesados e o transporte de solutos no perfil do solo são influenciados pelas diversas características diferenciais dos horizontes pedogenéticos e de seus respectivos processos formadores.

pH do solo

O pH refere-se à concentração do próton H^+ na solução do solo, o qual está em equilíbrio dinâmico com as superfícies das partículas do solo, predominantemente com cargas negativas. Em função dos íons H^+ serem fortemente atraídos para as superfícies carregadas negativamente, podem substituir a maioria dos cátions, entre eles os metais (PAGNANELLI et al., 2003). De forma geral, o pH dos solos aumenta com a profundidade, pois os processos pedogenéticos são menos intensos, principalmente a lixiviação de bases no interior do perfil do solo.

As reações do solo são responsáveis pela regulação do comportamento dos metais, assim como muitos outros processos no solo. Alterações no pH poderão afetar as propriedades dos argilominerais 1:1 (carga gerada por protonação e desprotonação da superfície), dos oxi-hidróxidos de ferro e alumínio e dos componentes orgânicos, pois todos apresentam cargas dependentes do pH, que determina a reação dos seus grupos

funcionais de superfície, que originarão as cargas positivas ou negativas responsáveis pela adsorção e dessorção no solo (LAIR et al., 2007).

O pH exerce forte influência na dinâmica dos íons metálicos catiônicos (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+}), sendo estes mais móveis em condições de pH baixo, ou seja, em ambiente de maior acidez, principalmente em solos com elevado grau de intemperização, onde os grupos funcionais de superfície dos componentes coloidais são, na sua maioria, pH-dependentes, especialmente os oxi-hidróxidos de ferro e alumínio (RIEUWERTS et al., 2006). Por outro lado, condições de pH acima de seis favorecem a dissociação de H^+ de grupos OH da matéria orgânica e dos óxidos de Fe e Al, aumentando a adsorção dos metais e posterior precipitação (OLIVEIRA et al., 2002), reduzindo a sua biodisponibilidade. Exceção feita ao ânion molibdênio, que aumenta a sua disponibilidade com o incremento do pH (ALLOWAY, 1995).

Embora haja uma relação entre o pH do solo e as frações solúveis e disponíveis, esta é diferente para cada um dos metais. Geralmente as condições de acidez favorecem o aumento do potencial de lixiviação das formas solúveis dos compostos metálicos, principalmente em áreas com predominância de textura grosseira e material com baixa capacidade de adsorção (FERNANDEZ et al., 2007).

Matéria orgânica do solo

De acordo com Ashagrie et al. (2007), a matéria orgânica do solo é uma mistura de compostos em vários estágios de decomposição, resultantes da degradação biológica de resíduos de plantas e animais.

Carter (2002) inclui todos os constituintes orgânicos do solo, inclusive tecidos de plantas e animais e plantas não decompostas, seus produtos de decomposição e a biomassa do solo.

Em razão, principalmente de sua configuração e profusão de grupos fenólicos e carboxílicos, a matéria orgânica apresenta grande afinidade por metais pesados presentes no solo. Esse comportamento é capaz de gerar sítios de adsorção, atuando via ligação iônica (troca de elétrons) e/ou como agente quelante na solução do solo (GARCIA-MINA, 2006). Segundo Stevenson (1994), a quelação poderá manter o metal em solução, favorecer o transporte ou torná-lo indisponível pela precipitação e envelhecimento do complexo formado.

A matéria orgânica em condições naturais consiste em uma complexa mistura de substâncias de baixo peso molecular e macromoléculas que contêm diferentes grupos funcionais. Os compostos ligados ao oxigênio, como carboxilas (RCOOH) e fenóis (ROH) são os mais abundantes, mas ocorrem outros grupos ligados aos tióis (RSH) e aminas (RNH₂), que podem ser largamente complexados aos metais (SMITH et al., 2002).

O comportamento da matéria orgânica do solo em relação aos metais pesados depende de características de tamanho molecular, massa molar, estrutura e características de solubilidade (WALKER et al., 2004). A matéria orgânica, também depende das condições de pH, podendo solubilizar ou imobilizar metais pesados, sua eficiência depende principalmente de sua forma coloidal (DENAIX et al., 2001). A natureza do colóide, os grupos funcionais em suas superfícies determinam uma maior ou menor adsorção do metal (CALA et al., 2005). Na matéria

orgânica do solo, estes grupos são, principalmente, unidades funcionais carboxílicas e fenólicas que, geralmente, formam estruturas negativamente carregadas (CALACE et al., 2001).

De acordo com Croueã et al. (2003), a caracterização química das substâncias húmicas é motivada pelo seu efeito marcante sobre a solubilidade e mobilidade de metais pesados e na complexação de nutrientes. Isto ocorre em função das substâncias húmicas gerarem carga elétrica líquida negativa, originada a partir da dissociação de íons H⁺ de certos grupos funcionais orgânicos, particularmente dos grupos carboxílicos e OH-fenólicos (KYZIOL et al., 2006). Segundo Croueã et al. (2003), a presença de grupamentos funcionais da matéria orgânica do solo pode complexar metais pesados presentes na solução do solo, e desta forma diminuir a toxicidade de poluentes. Dumat et al. (2006) afirmam que o carbono orgânico dissolvido interage com os metais via compostos de baixo peso molecular (polifenóis, ácidos alifáticos, aminoácidos, ácidos cítrico, oxálico e málico) e também os de alto peso molecular (ácidos fúlvicos e húmicos), sendo alguns mais efetivos que outros na adsorção.

Kyziol et al. (2006) afirmam que o alto grau de seletividade das substâncias húmicas por certos metais sugere que eles coordenam diretamente com aqueles grupos funcionais, formando complexos de esfera interna, embora a ligação entre metal e matéria orgânica normalmente seja considerada como troca iônica entre H⁺ de grupos funcionais e os íons metálicos.

Com relação à adsorção ou complexação de metais por substâncias húmicas dois aspectos merecem destaque: a) interação metal-ligante ocorre principalmente por

meio de reações de sorção entre o metal e os ácidos orgânicos com baixo peso molecular, como resultado de uma íntima associação, ao nível molecular, entre o metal e um ou mais grupos funcionais das substâncias húmicas ou ligante (JEONG et al., 2007); b) constante de estabilidade dos complexos formados, que relaciona as substâncias orgânicas com os metais, permitindo o entendimento da afinidade entre ambos e uma percepção sobre o destino do metal no ambiente (SCHWAB et al., 2005).

Minerais de argila do solo

Os minerais de argila são produtos do intemperismo das rochas, esses minerais interferem nos atributos químicos do solo, resultante de sua maior área superficial exposta e presença permanente de cargas negativas (ALLOWAY, 1995). De acordo com Dube et al. (2001), a mineralogia da fração argila dos solos tropicais é constituída basicamente por argilominerais 1:1, como a caulinita, óxidos de ferro (hematita, goethita e maghemita), óxidos de manganês, hidróxidos de alumínio (gibbsita) e menores teores de argilominerais 2:1, como as micas, vermiculita e esmectitas.

A adsorção dos metais pesados aos minerais de argila poderá ocorrer de várias maneiras, dependendo da natureza do mineral, por exemplo, nos oxi-hidróxidos de ferro, alumínio e manganês ocorrem nas periferias das argilas, podendo formar ligações covalentes ou eletrostáticas com os grupos funcionais da superfície dos óxidos (TRIVEDI; AXÉ, 2000). Estes mesmos autores ainda afirmam que os minerais expansivos, que apresentam os grupos funcionais nos espaços octaedrais das estruturas cristalinas, podem adsorver

fortemente nesses sítios alguns metais, tornando-os complexos de esfera interna.

Covelo et al. (2007), estudando a sorção de alguns metais pesados, afirmam que o crômio tem preferência em ser adsorvido pela caulinita e mica, enquanto a vermiculita adsorve preferencialmente Cu e Zn e os óxidos de ferro e manganês adsorvem o chumbo. Srivastava et al. (2005), estudando a adsorção da caulinita, afirmam que as superfícies deste mineral são o principal responsável pelos sítios de adsorção dos metais. Mustafá et al. (2004) afirmam que as superfícies químicas das goethitas são as principais responsáveis pela adsorção, remobilização e distribuição dos metais potencialmente tóxicos no solo, especialmente o Cd.

De acordo com Kabata-Pendias e Pendias (2001), os óxidos que mais interferem no comportamento dos metais pesados são os de Fe e Mn, além dos hidróxidos de Al, que podem adsorver uma variedade de metais e, em alguns solos, sua importância pode ser até maior que a dos óxidos de Fe na retenção de metais já que os mesmos controlam a retenção dos metais pesados. O grau de cristalinidade é um importante fator na adsorção, embora tanto na forma mal cristalizada, como na forma cristalina, estes elementos têm grande capacidade de sorção (TACK et al., 2006). De acordo com Fujikawa et al. (2000), os óxidos mal cristalizados apresentam maior capacidade de adsorção de metais, pois possuem grande superfície específica, quando comparadas à atividade de substâncias bem cristalizadas.

Oxidação e redução no solo

O estado de oxidação e redução (potencial redox) varia bastante no solo, sendo influenciado naturalmente pelo teor

de carbono, nitrogênio, oxigênio, enxofre, manganês e ferro, podendo ser afetados também por metais pesados como arsênio, prata, cobre, crômio, mercúrio e chumbo (ALLOWAY, 1995).

Os processos de oxi-redução podem influenciar diretamente na especiação química dos metais pesados no solo, via mudança de estado de oxidação do metal (HU et al., 2006) ou, indiretamente, através da alteração no estado de oxidação de um elemento constituinte de um ligante orgânico ou inorgânico e que forma uma ligação química com o metal (BANKS et al., 2006). Tack et al. (2006) ressaltam que os eventos de umedecimento e secagem alteram os estados de hidratação, oxidação e cristalinidade dos óxidos de ferro e manganês do solo, podendo adsorver mais fortemente ou liberar os metais pesados.

As condições de oxi-redução são parâmetros críticos no controle do comportamento dos poluentes no ambiente. De acordo com Alloway (1995), a especiação dos íons metálicos diz respeito a suas formas físico-químicas e associação com os constituintes do solo, quando afetados pelas condições ambientais, poderá ter efeito na sua mobilidade e toxicidade. Alguns autores, tais como Charlatchka e Cambier (2000), sugerem que o pH e as condições de redução são os principais fatores que afetam a química dos metais no solo e absorção por organismos.

As reações de oxidação e redução são importantes fatores que influenciam no transporte e toxicidade dos íons metálicos em solos alagados (BARCELONA; HOLM, 1991). Segundo Banks et al. (2006), as reações redox são governadas por fatores como aeração, conteúdo de umidade, umedecimento e secagem, “*status*” dos óxidos

de ferro e manganês, atividade microbiana, matéria orgânica, pH e disponibilidade de doadores e receptores de elétrons.

De acordo com Alloway (1995), as reações de redução que ocorrem no solo são frequentemente catalisadas por microrganismos em determinadas condições de pH (3-10) e Eh (+ 12,7 a - 6,0), nestas condições ocorre escassez do oxigênio, com predominância de uma microbiota anóxica. Este mesmo autor ainda acrescenta que em condições redutoras a ferridrita co-precipita com outros íons, incluindo o Cu, Mn, Mo, Ni, V e Zn; outro aspecto importante é o papel anfótero dos íons metálicos (ânions e cátions). De acordo com He et al. (2005), sob condições de redução, os óxidos de Fe e Mn são dissolvidos, passando da forma de Fe^{3+} para Fe^{2+} e Mn^{4+} para Mn^{2+} , e sulfetos são formados com enxofre disponível.

CTC do solo

A fase inorgânica do solo é constituída por minerais de argila que se modificam estruturalmente durante o processo de intemperismo, favorecendo o surgimento de cargas negativas. Essas cargas são provenientes da substituição isomórfica, quebras nas extremidades dos minerais e dissociação dos grupos OH (AL-QUNAIBIT et al., 2004). Além dos minerais silicatados (flossilicatos), outro grupo importante de minerais são os óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês.

Os cátions metálicos podem estar adsorvidos às superfícies das argilas por forças eletrostáticas ou não específicas, haja vista que as forças que ligam esses íons não são tão intensas, favorecendo assim a reversão da forma adsorvida em forma solúvel no solo (LACKOVIC et al., 2003). White e

Dixon (2000) destacam que esse fenômeno tem algumas características importantes, tais como: ser reversível, controlada pela difusão iônica, ser estequiométrico e, na maioria dos casos, há uma seletividade ou preferência de um íon pelo outro, que está relacionada com o raio iônico hidratado e com a energia de hidratação dos cátions de mesma valência.

A matéria orgânica do solo também contribui com a capacidade de troca de cátions metálicos no solo, haja vista que os compostos orgânicos têm ação na complexação (metal-ligante-metal) e ligação superficial com os metais (SCHWAB et al., 2004). Schwab et al. (2005) observaram a influência dos ligantes orgânicos na formação de complexo chumbo-ligante orgânico, com isso aumentando a retenção e evitando a lixiviação do Pb. Sastre et al. (2006) verificaram que a solubilidade e a mobilidade dos metais esta relacionada diretamente com a parte sólida e a solução do solo, a estimativa da capacidade de sorção do solo trás informações importantes sobre a vulnerabilidade dos solos à contaminação por metais pesados.

A baixa capacidade de troca de cátion condicionada pela mineralogia oxidica (óxidos de Fe e Al) ou silicática 1:1 (caulinita) comum nos ambientes tropicais, quando associada a condições de baixo pH favorecem a lixiviação e a disponibilidade dos metais pesados nos solos. Por outro lado, o aumento do pH no solo elevará os níveis de CTC, além de favorecer a formação de complexos e quelatos, obtidos pela matéria orgânica, fato que minimiza a disponibilidade dos metais pesados às plantas e diminui sua mobilidade no solo (SILVEIRA et al., 2003). Finalmente, Udom et al. (2004) destacam que a CTC e o conteúdo de matéria orgânica podem ser bons indicadores para a predição da mobilidade de metais pesados no solo.

Riscos de lixiviação de metais em solos tropicais

Em primeira análise as diversas classes de solo, e os diferentes processos pedogenéticos atuantes, favorecem a predição do comportamento dos metais pesados nos solos. De acordo com Kashem et al. (2007), o movimento descendente dos metais pesados no perfil do solo, em regiões tropicais, é governado normalmente pelo regime hídrico e pela capacidade de retenção do solo, além disso, Salvador-Blanes et al. (2006) afirmam que a própria posição do solo na paisagem poderá favorecer a distribuição vertical e horizontal dos poluentes no ambiente.

Para a compreensão e a predição do comportamento dos elementos metálicos nos solos faz-se necessário investigar a distribuição natural do elemento nos perfis do solo e sua pedogênese (FUJIKAWA et al., 2000), pois os metais pesados são distribuídos dentro do perfil do solo, por ação dos processos pedogenéticos (principalmente eluviação e iluviação), sendo governados pelos fatores de formação do solo (clima, relevo, material de origem e organismos vivos) (PALUMBO et al., 2000) e processos biogeoquímicos. Além disso, a própria idade geológica do material pode interferir na distribuição e lixiviação dos metais pesados, fato que foi observado por Prohaska et al. (2005), que estudou a distribuição do Cr, Cu, Mn e Fe no perfil do solo, refletindo o transporte de solutos, provocado pelo intemperismo, ao longo do tempo no período Pleistoceno e Holoceno.

A lixiviação e mobilidade de metais pesados no solo são dependentes dos processos bioquímicos (adsorção e dissolução), sendo afetadas pelo pH, força iônica, composição da solução do solo, teor e

tipo de argila, conteúdo de matéria orgânica (SUKREEYAPONGSE et al., 2002). Além desses fatores, Palumbo et al. (2000) destacam que o próprio comportamento químico do elemento e suas relações de afinidades com a matriz do solo interferem neste processo. Chen et al. (2006) observaram que elevadas concentrações de determinado elemento metálico poderá favorecer a sua lixiviação.

Os processos de adsorção e dessorção têm papel importante na mobilidade e lixiviação dos metais pesados para as águas superficiais e subterrâneas, sendo estes processos influenciados pelas propriedades do solo, pH e composição da solução do solo. De acordo com Naidu et al. (1998), em solos tropicais as variações da solução do solo influenciam no surgimento das cargas elétricas da superfície das argilas, ou nas reações de sorção específica, que envolve os ânions entre as camadas das argilas.

Para Latrille et al. (2001), a presença de substâncias inorgânicas e ligações orgânicas pode ter impacto direto na sorção e transporte dos metais, este é um aspecto importante do solo, haja vista que há uma grande quantidade de solos enriquecidos por composto orgânicos. Em muitos solos a lixiviação de metais resulta de reações de competição entre o solo e o ligante orgânico, podendo provocar aumento na mobilidade do metal, embora esta competição seja depende do tipo de solo.

Solos bastantes intemperizados, como é o caso dos solos das regiões tropicais, onde predomina mineralogia oxidica (principalmente Fe, Al e Mn) e caulínica na fração argila, apresenta grande potencial na adsorção de íons metálicos. Outro aspecto importante na mobilidade dos metais pesados é o grau de cristalinidade dos óxidos, pois óxidos menos cristalizados têm maior potencial de adsorção dos metais. No

tocante a este ponto, Alleoni et al. (2005) encontraram altas correlações positivas para o Cu e Cd com os óxidos de Fe e Al em horizontes B de Latossolos, indicando assim a baixa mobilidade dos metais nestes solos. Entretanto, Degryse e Smolders (2006), que estudaram a mobilidade de Cd e Zn em Espodossolos poluídos e não poluídos no norte da Bélgica, afirmam que solos ácidos e de textura arenosa apresentam maior vulnerabilidade à lixiviação e contaminação por metais pesados.

Hu et al. (2006), estudando distribuição e a mobilidade de metais em uma área agricultável próximo a mineradora de cobre no Sul da China, afirmam que a mobilidade dos metais pesados é maior em solos não contaminados, porém potencialmente mais nocivos ao ambiente em solos contaminados. Por outro lado, Xiaorong et al. (2007) afirmam que a aplicação prolongada de fertilizante contendo Cu representa um risco potencial de contaminação ambiental, principalmente por escoamento superficial, podendo ocorrer também por lixiviação.

Por outro lado, a distribuição dos metais pesados no perfil do solo depende também das fontes de contaminação, pois em solos que são afetados por ações antropogênicas, são encontrados valores mais elevados de metais pesados nos horizontes superficiais, conforme constata Li (2006), que estudou a mobilidade e distribuição de chumbo nos horizontes em vários transectos, em áreas contaminadas por este elemento.

Xiaorong et al. (2007), estudando solos intensamente cultivados e afetados pelas práticas de fertilização mineral, verificaram teores mais elevados de metais pesados nos horizontes superficiais. Por outro lado, Fujikawa et al. (2000), estudando a distribuição dos metais pesados em perfis

de solos naturais, ou seja, não utilizados pelo homem, no Japão, observaram que os teores dos íons metálicos variaram nos horizontes, mas refletindo o material de origem. Sipos et al. (2005), por sua vez, estudando o efeito da composição do solo na mobilidade do chumbo, em perfis de florestas naturais, afirmam que esse comportamento depende principalmente dos atributos do solo.

Oliveira et al. (2002), estudando a mobilidade de metais pesados em Latossolo adubado com resíduos sólidos, afirmam que, mesmo em condições tropicais, onde dominam solos altamente intemperizados, não há evidências de movimentação no perfil do solo de cobre e cromo, entretanto, o zinco apresenta-se móvel, representando um risco potencial na contaminação das águas subterrâneas.

Outro fator bastante interessante e que não deve ser abstraído é que mesmo em regiões tropicais há bastante diferenciação quanto aos atributos dos solos, e conseqüentemente, variações nas classes de solos. Características ambientais devem ser consideradas, Salvador-Blanes et al. (2006) destaca o importante papel das formas do relevo no comportamento do Cr, segundo ele as condições geomórficas regulam as concentrações de Cr nos horizontes do solo, haja vista que as formas do relevo condicionam os fluxos de água e com isso governam a ação do intemperismo.

Em condições naturais, outro aspecto bastante relevante e também válido para as regiões tropicais, quanto aos riscos de lixiviação de elementos metálicos, é a própria diferenciação significativa dos materiais que deram origem aos solos, pois nestas regiões encontram-se desde materiais provenientes de erupções vulcânicas, assim como materiais retrabalhados e depositados, que sofreram processos de diagênese de sedimentos, neste

sentido vários autores, incluindo Oliveira e Costa (2004), destacam que mesmo em condições de intenso intemperismo, o material de origem exerce papel importante no conteúdo dos metais pesados nos solos.

A mobilidade dos metais não depende apenas da concentração total, mas também das propriedades do solo, propriedades do metal e fatores ambientais. Os metais pesados acumulam-se no solo de várias formas: solúveis em água, trocável, associados a carbonatos e óxidos, ligados às frações orgânicas e residuais (HE et al. 2005). Lamy et al. (2006), estudando migração de metais pesados em Luvisolos irrigados com água de esgoto, observaram que houve alterações nas características micromorfológicas, havendo também migração de Zn, Pb, Cu e Cd para horizontes subsuperficiais dos perfis dos solos estudados.

Algumas pesquisas realizadas em regiões tropicais têm avaliado a mobilidade dos metais pesados nestes solos. Dentre estas pesquisas Oliveira e Mattiazzo (2001) destacam que os metais pesados ficam retidos nas camadas superiores do solo em Latossolo Amarelo Distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. Oliveira et al. (2002), por sua vez, destaca que após duas aplicações em anos sucessivos de composto de lixo urbano, não há evidências de movimentação no perfil do solo dos metais cobre e cromo, já o zinco se apresenta como um elemento móvel no perfil do solo, com grande potencial para atingir as águas subterrâneas.

Amaral Sobrinho et al. (1999), estudando a lixiviação de Pb, Zn, Cd e Ni em Argissolo Vermelho Amarelo tratado com resíduos siderúrgicos, verificaram que o pH elevado do resíduo siderúrgico resultou na menor mobilização do Zn, Ni e Cd, resultando em baixo risco de contaminação

de aquíferos. Alcântara e Camargo (2001) observaram que mesmo com o aumento do pH provocado pela calagem do solo, houve pouca ou nenhuma influência na eluviação do crômio.

Fadigas et al. (2006) propõem valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros, indicando que as concentrações de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn definidas em cada grupo de solos (solos com características pedogenéticas similares) poderiam ser utilizadas para a avaliação preliminar de áreas com suspeita de contaminação ou com uso agrícola, cujos solos possuam características similares às do estudo.

Considerando que o Brasil encontra-se em região de baixa latitude, apresenta grande extensão territorial e diversidade de regiões fisiográficas, que refletem as mais variadas classes de solos, a abordagem do tema, nestas condições, deve ser mais abrangente e ao mesmo tempo mais detalhada, respeitando as características e as condições ambientais em que cada solo se encontra. Dessa forma, o conhecimento detalhado dos atributos físicos, químicos, morfológicos, mineralógicos de cada solo deverá ser considerado, seguindo esse raciocínio, Gomes e Spadotto (2004), embora em um trabalho preliminar, afirmam que deve-se observar as seguintes características físico-químicas: pH em água e KCl, Δ pH, teor de matéria orgânica, teor de argila, densidade e capacidade de campo, acrescenta-se a estas características tipologia da fração argila, textura e morfologia (especialmente a estrutura).

Conclusões

A exploração e/ou o uso indevido dos recursos minerais tem provocado

alterações ao ambiente, principalmente com a geração de resíduos, estes por sua vez, tem afetado os diversos compartimentos do ecossistema, devido principalmente à heterogeneidade de seus componentes e seus efeitos deletérios aos organismos vivos, representando assim um risco potencial de poluição. Dentre os componentes destes resíduos, os metais pesados figuram como um dos mais importantes, principalmente por sua ação de magnificação nos seres vivos, justificando assim, o interesse crescente em estudar o comportamento e a dinâmica desses elementos com o meio, especialmente em ambientes terrestres.

Nos solos de maneira, os metais pesados comportam-se dependendo dos seguintes atributos: pH, quantidade e natureza da matéria orgânica, potencial redox, tipologia e quantidade da argila e CTC. Nos ecossistemas tropicais, onde predominam solos altamente intemperizados, a movimentação dos metais pesados no perfil do solo é governada principalmente pelo regime hídrico, capacidade de retenção do solo e posição do solo na paisagem.

O entendimento da dinâmica dos metais nos solos tropicais ainda depende de esclarecimento de diversas questões, como a relação entre o pH e a capacidade de adsorção dos óxidos de Fe e Al, a afinidade desses óxidos com as diversas espécies de íons metálicos, assim como a afinidade dessas espécies com a caulinita, o argilomineral mais presente, e muitas vezes predominante em solos mais desenvolvidos. A relação entre a mobilidade dos metais e o teor e natureza da matéria orgânica do solo também deve ser corretamente entendida ou esclarecida para as condições tropicais, pois nesses ambientes essas condições são bastante diferentes do que ocorre em regiões de clima temperado.

A influência de atributos físicos e morfológicos também deve ser estudada, pois aspectos importantes como a estrutura, o arranjo dos horizontes, a presença de horizontes endurecidos (fragipan, duripan), a profundidade do solo ou mesmo do horizonte endurecido, são bastante comuns em solos tropicais. Apesar da importância do tema, os estudos ainda são bastante incipientes e preliminares, necessitando de investigações mais aprofundadas que enfatize as particularidades de cada elemento e suas interações no solo em ecossistemas tropicais.

Referências

- ALCÂNTARA, M. A. K.; CAMARGO, O. A. Transporte de cromo trivalente influenciado pelo pH, horizonte do solo e fontes do cromo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.5, n.3, p.497-501, 2001.
- ALLEONI, L. R. F.; IGLESIAS, C. S. M.; MELLO, S. C.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C.; LAVORENTI, N. A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum. Agronomy**, Maringá, v. 27, n. 4, p.729-737, 2005.
- ALLOWAY, B. J. The origins of heavy metals in soils. In: B. J. Alloway (Ed.). **Heavy Metals in Soils**. Blackie Academic and Professional Publ., New York, 1995. p. 38-57.
- AL-KHASHMAN, O. A. Heavy metal distribution in dust, street dust and soils from the work place in Karak Industrial Estate, Jordan. **Atmospheric Environment**, Amsterdam, v.38, n. 39, p.6803-6812, 2004.
- AL-QUNAIBIT, M. H.; MEKHEMER, W. K.; ZAGHLOUL, A. A. The adsorption of Cu (II) ions on bentonite—a kinetic study. **Journal Colloid Interface Science**, v. 283, p.316-321, 2004.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X.; COSTA, L. M. Lixiviação de Pb, Zn, Cd e Ni em solo Podzólico Vermelho Amarelo tratado com resíduos siderúrgicos. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, v. 6, p. 65-75, 1999.
- ASHAGRIE, Y.; ZECH, W.; GUGGENBERGER, G.; MAMO, T. Soil aggregation, and total and particulate organic matter following conversion of native forests to continuous cultivation in Ethiopia. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v. 94, p.101-108, 2007.
- BAIZE, D., STERCKEMAN, T. Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. **Science of the total Environment**, v. 264, p.127- 139. 2001.
- BANKS, M. K.; SCHWAB, A. P.; HENDERSON, C. Leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil organic content and plants. **Chemosphere**, Oxford, v.62, p.255-264, 2006.

- BARCELONA, M. J.; HOLM, T. R. Oxidation–reduction capacities of aquifer solids. **Environmental Science & Technology**, Washington, v.25, p.1565–1571, 1991.
- BOCKHEIM, J. G. Soil endemism and its relation to soil formation theory. **Geoderma**, Amsterdam, v.129, p.109-124, 2005.
- CALA, V.; CASES, M.A.; WALTER, I. Biomass production and heavy metal content of *Rosmarinus officinalis* grown on organic waste-amended soil. **Journal Arid Environments**, v.62, p.401-412, 2005.
- CALACE, N.; LIBERATORI, A.; PETRONIO, B.M.; PIETROLETTI, M. Characteristics of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate in their role in soil sorption of heavy metal. **Environmental Pollution**, Amsterdam, v.113, p.331–339. 2001.
- CARTER M. R. Soil quality for sustainable land management: organic matter and aggregation interactions that maintain soil functions. **Agronomy Journal**, Madison, v.94, p.38–47, 2002.
- CHARLATCHKA, R.; CAMBIER, P. Influence of reducing conditions on solubility of trace metals in contaminated soils. **Water, Air, and Soil Pollution**, Amsterdam, v.118, p.143–167, 2000.
- CHEN, G. C.; HE, Z. L.; STOFFELLA, P.J.; YANG, X. E.; YU, S.; YANG, J. Y.; CALVERT, D. V. Leaching potential of heavy metals (Cd, Ni, Pb, Cu and Zn) from acidic sandy soil amended with dolomite phosphate rock (DPR) fertilizers. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v.20, 127–133, 2006.
- COVELO, E. F.; VEGA, F. A.; ANDRADE, M. L. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. **Journal of Hazardous Materials**, v.140, n.1-2, p.308–315, 2007.
- CROUÉ, J. P.; BENEDETTI, M. F.; VIOLLEAU, D.; LEENHEER, J. A. Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the South Platte River: Evidence for the presence of nitrogenous binding site. **Environmental Science & Technology**, Washington, v.37, n.2, p.328-336, 2003
- DEGRYSE, F. E.; SMOLDERS, E. Mobility of Cd and Zn in polluted and unpolluted Spodosols. **European Journal of Soil Science**, v.57, p.122–133, 2006.
- DENAIX, L.; SEMLALI, R. M.; DOUAY, F. Dissolved and colloidal transport of Cd, Pb, and Zn in a silt loam soil affected by atmospheric industrial deposition, **Environmental Pollution**, Amsterdam, v.113, p. 29-38, 2001.
- DUBE, A.; ZBYTNIEWSKI, R.; KOWALKOWSKI, T.; CUKROWSKA, E.; BUSZEWSKI, B. Adsorption and migration of heavy metals in soil. **Polish Journal of Environmental Studies**, v.10, n.1, p.1-10, 2001.

DUMAT, C.; QUENEA, K.; BERMOND, A.; TOINEN, S.; BENEDETTI, M. F. Study of the trace metal ion influence on the turnover of soil organic matter in cultivated contaminated soils. **Environmental Pollution**, Amsterdam, v.142, p.521-529, 2006.

EHLKEN, S.; KIRCHNER, G. Environmental processes affecting plant root uptake of radioactive trace elements and variability of transfer factor data: a review. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.58, p.97-112, 2002.

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, ANJOS, N. L. H. C.; FREIXO, A. A. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.10, n.3, p.699-705, 2006.

FERNANDEZ, R. O.; CERVERA, J. V. G.; VANDERLINDEN, K.; BOJOLLO, R. C.; FERNÁNDEZ, P. G. Temporal and spatial monitoring of the pH and heavy metals in a soil polluted by mine spill. Post cleaning effects. **Water Air Soil Pollution**, Amsterdam, v.178, p.229-243, 2007.

FUJIKAWA, Y.; FUKUI, M.; KUDO, A. Vertical distributions of trace metals in natural soil horizons from Japan. Part 1. effect of soil types. **Water, Air, and Soil Pollution**, Amsterdam, v.124, p.1-21, 2000.

GARCIA-MINA, J. M. Stability, solubility and maximum metal binding capacity in metal-humic complexes involving humic substances extracted from peat and organic compost. **Organic Geochemistry**, v.37, n.12, p. 1960-1972, 2006

GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A. **Subsídio à avaliação de risco ambiental de agrotóxicos em solos agrícolas brasileiros**. Jaguariúna, EMBRAPA, 2004. 5 p. (Comunicado Técnico 11).

HE, Z. L.; ALVA, A. K.; CALVERT, D. V.; BANKS, D. J. Effects of leaching solution properties and volume on transport of metals and cations from a Riviera fine sand. **Journal Environmental Science Health**, Amsterdam, v.35, p.981-998. 2000.

HE, Z. L.; ZHANG, M. K.; CALVERT, D. V.; STOFFELLA, P. J.; YANG, X. E.; YU, S. Transport of heavy metals in surface runoff from vegetable and citrus fields in Florida, USA. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.68, n. 5, p.1662-1669, 2004.

HE, Z. L.; YANG, X. E.; STOFFELLA, P. J. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v.19, n. 2-3, p.125-140, 2005.

HORCKMANS, L.; SWENNEN, R.; DECKERS, J.; MAQUIL, R. Local background concentrations of trace elements in soils: a case study in the Grand Duchy of Luxembourg. **Catena**, Amsterdam, v.59, n.3, p.279-304, 2005.

HU, N.; LI, Z.; HUANG, P.; TAO, C. Distribution and mobility of metals in agricultural soils near a copper smelter in South China. **Environmental Geochemistry and Health**, Amsterdam, v.28, p.19–26, 2006.

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

JEONG, C. Y.; YOUNG, S. D.; MARSHALL, S. J. Competitive adsorption of heavy metals in humic substances by a simple ligand model. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.71, n.2, p.515–528, 2007.

JONER, E. J., LEYVAL, C. Time-course of heavy metal uptake in maize and clover as affected by root density and different mycorrhizal inoculation regimes. **Biology Fertility Soils**, Amsterdam, v.33, p.351–357, 2001.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 4. ed. Boca Raton, CRC Press, 2001. 413p.

KASHEM, M. A.; SINGH, B. R.; KAWAI, S. Mobility and distribution of cadmium, nickel and zinc in contaminated soil profiles from Bangladesh. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v.77, n.2, p.187–198, 2007.

KOWALKOWSKI, T.; BUSZEWSKI, B. Sorption and migration of selected heavy metals in different soil matrices. **Pollution Journal Environmental Stud**, 11, 135–139. 2002.

KYZIOL, J. TWARDOWSKA, I.; SCHMITT-KOPPLIN, P. The role of humic substances in chromium sorption onto natural organic matter (peat). *Chemosphere*, v.63, n.11, p.1974–1982, 2006.

LACKOVIC, K.; ANGOVE, M. J.; WELLS, J. D.; JOHNSON, B. B. Modeling the adsorption of Cd(II) onto Mulloorina illite and related clay minerals. **Journal Colloid Interface Science**, Amsterdam, v.257, p.31–40, 2003.

LAIR, G. J.; GERZABEK, M. H.; HABERHAUER, G. Sorption of heavy metals on organic and inorganic soil constituents. **Environmental Chemistry Letters**, v.5, n.1, p.23–27, 2007.

LAMY, I.; OORT, F.; DERÉ, C.; BAIZE, D. Use of major- and trace-element correlations to assess metal migration in sandy Luvisols irrigated with wastewater. **European Journal of Soil Science**, Paris, v.57, p.731–740, 2006.

LATRILLE, C.; ELSASS, F.; OORT, F.; DENAIX, L. Physical speciation of trace metals in Fe–Mn concretions from a rendzic lithosol developed on Sinemurian limestones (France). **Geoderma**, Amsterdam, v.100, p.127–146, 2001.

LI, L. Y. Retention capacity and environmental mobility of Pb in soils along highway corridor. **Water, Air, and Soil Pollution**, Amsterdam, v.170, p.211–227, 2006.

LU, A.; ZHANG, S.; SHAN, X. Time effect on the fractionation of heavy metals in soils. **Geoderma**, Amsterdam, v.125, p.225–234, 2005.

MUSTAFA, G., SINGH, B., KOOKANA, R. S., Cadmium adsorption and desorption behavior on goethite at low equilibrium concentrations: effects of pH and index cations. **Chemosphere**, Amsterdam, v.57, p.1325–1333, 2004.

NAIDU, R.; SUMNER, M. E.; HARTE, R. D. Sorption of heavy metals in strongly weathered soils: an overview. **Environmental Geochemistry and Health**, Amsterdam, v.20, p.5–9, 1998.

NOLAN, A. L.; LOMBI, E.; McLAUGHLIN, M. J. Metal bioaccumulation and toxicity in soils: why bother with speciation? **Australian Journal of Chemistry**, v.56, p.77–91, 2003.

NOWACK, B., OBRECHT, J. M., SCHLUEP, M., SCHULIN, R., HANSMANN, W., KÖPPEL, V. Elevated lead and zinc contents in remote alpine soils of the Swiss National Park. **Journal Environmental Quality**, v.30, p.919–926. 2001.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. Mobilidade de metais pesados em um Latossolo Amarelo Distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.58, n.4, p.807–812, 2001.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E.; MARCIANO, C. R.; ABREU JUNIOR, C. H. Alterações em atributos químicos de um Latossolo pela aplicação de composto de lixo urbano. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 4, p. 529–538, 2002.

OLIVEIRA, T. S.; COSTA, L. M. Metais pesados em solos de uma topolitosequência do Triângulo Mineiro, Estado de Minas Gerais. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, Viçosa, v.28, p.785–796, 2004.

PAGNANELLI, F.; ESPOSITO, A.; L. TORO, L.; VEGLIO, F. Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir-type empirical model. **Water Research**, Amsterdam, v. 37, p. 627–633, 2003.

PALUMBO, B.; ANGELONE, M.; BELLANCA, A.; DAZZI, C.; HAUSER, S.; NERI, R.; WILSON, J. Influence of inheritance and pedogenesis on heavy metal distribution in soils of Sicily, Italy. **Geoderma**, Amsterdam, v.95, p.247–266, 2000.

PEIJNENBURG, W. J. G. M.; POSTHUMA, L.; EIJSACKERS, H. J. P.; ALLEN, H. E. A conceptual framework for implementation of bioavailability of metais for environmental management purposes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.37, p.163–172, 1997.

PROHASKA, T.; WENZEL, W. W.; STINGEDER, G. ICP-MS-based tracing of metal sources and mobility in a soil depth profile via the isotopic variation of Sr and Pb. **International Journal of Mass Spectrometry**, v.242, p.243–250, 2005.

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

SALVADOR-BLANES, S.; CORNU, S.; BOURENNANE, H.; KING, D. Controls of the spatial variability of Cr concentration in topsoils of a central French landscape. **Geoderma**, Amsterdam, v.132, p.143–157, 2006.

SASTRE, J.; RAURET, G.; VIDAL, M. Effect of the cationic composition of sorption solution on the quantification of sorption e desorption parameters of heavy metals in soils. **Environmental Pollution**, Amsterdam, v.140, p.322–339, 2006.

SCHREIBER, M.; OTTO, M.; FEDOTOV, P. S.; WENNRICH, R. Dynamic studies on the mobility of trace elements in soil and sediment samples influenced by dumping of residues of the flood in the Mulde River region in 2002. **Chemosphere**, Amsterdam, v.61, p.107–115, 2005.

SCHULIN, R.; CURCHOD, F.; MONDESHKA, M.; DASKALOVA, A.; KELLER, A. Heavy metal contamination along a soil transect in the vicinity of the iron smelter of Kremikovtzi (Bulgaria). **Geoderma**, Amsterdam, v.140, p.52–61, 2007.

SCHWAB, A. P.; HE, Y.; BANKS, M. K. The influence of citrate on adsorption of zinc in soils. **Journal of Environment Engineering**, v.130, n. 10, p.1180–1187, 2004.

SCHWAB, A. P.; HE, Y.; BANKS, M. K. The influence of organic ligands on the retention of lead in soil. **Chemosphere**, Amsterdam, v.61, p.856–866, 2005.

SICHOROVA, K.; TLUSTOS, P.; SZAKOVA, J.; KORINEK, K.; BALIK, J. Horizontal and vertical variability of heavy metals in the soil of a polluted area. **Plant, Soil Environmental**, Amsterdam, v.50, p.525–534, 2004.

SILVEIRA, M. L. A.; ALLEONI, L. R. F.; GUILHERME, L. R. G. Biosolids and heavy metal in soils. **Scientia Agricola**, v.60, p.793–806, 2003.

SIPOS, P.; NEMETH, T.; MOHAI, I.; DODONY, I. Effect of soil composition on adsorption of lead as reflected by a study on a natural forest soil profile. **Geoderma**, Amsterdam, v.124, p. 363–374, 2005.

SMITH, D. S.; BELL, R.A.; KRAMER, J. R. Metal speciation in natural waters with emphasis on reduced sulfur groups as strong metal binding sites. **Comparative Biochemistry and Physiology**, v.133, n. 1-2, p.65–74, 2002.

SRIVASTAVA, P.; SINGH, B.; ANGOVE, M. Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite. **Journal Colloid Interface Science**, Amsterdam, v.290, p.28–38, 2005.

STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry**: genesis, composition, reactions. 2 ed. New York: John Wiley, 1994. 496p.

- SUKREEYAPONGSE, O.; HOLM, P. E.; STROBEL, B. W.; PANICHSAKPATANA, S.; MAGID, J.; HANSEN, H. C. B. pH-dependent release of cadmium, copper, and lead from natural and sludgeamended soils. **Journal Environmental Quality**, v.31, p.1901–1909, 2002.
- TACK, F. M. G.; RANST, E.; LIEVENS, C.; VANDENBERGHE, R. E. Soil solution Cd, Cu and Zn concentrations as affected by short-time drying or wetting: The role of hydrous oxides of Fe and Mn. **Geoderma**, Amsterdam, v.137, p.83–89, 2006.
- TRIVEDI, P.; AXE, L. A. Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides. **Environmental Science & Technology**, v.34, p.2215–2223, 2000.
- UDOM B. E.; MBAGWU, J. S. C.; ADESODUN, J. K.; AGBIM, N. N. Distribution of zinc, copper, cadmium and lead in a tropical Ultisol after long-term disposal of sewage sludge. **Environmental International**, v.30, p.467–470, 2004.
- VIG, K.; MEGHARAJ, M.; SETHUNATHAN, N.; NAIDU, R. Bioavailability and toxicity of cadmium to microorganisms and their activities in soil: a review. **Advances in Environmental Research**, v.8, p.121–135, 2003.
- WALKER, D. J.; CLEMENTE, R.; BERNAL, M. P. Contrasting effects of manure and compost on soil pH, heavy metal availability and growth of *Chenopodium album* L. in a soil contaminated by pyritic mine waste, **Chemosphere**, Amsterdam, v.57, p.215–224. 2004.
- WHITE, G. N.; DIXON, J. B. **Soil mineralogy with environmental applications**. In: DIXON, J. B.; SCHULZE, D. G. (eds) Soil Science Society of America, Madison. 2000.
- XIAORONG, W.; MINGDE, H.; MINGAN, S. Copper fertilizer effects on copper distribution and vertical transport in soils. **Geoderma**, Amsterdam, v.138, p. 213–220, 2007.
- XUE, H.; NHAT, P. H.; GACHTER, R.; HOODA, P. S. The transport of Cu and Zn from agricultural soils to surface water in a small catchment. **Advances in Environmental Research**, v.8, p.69– 76, 2003.