



Valores geoquímicos de referência para solos na bacia Potiguar (Rio Grande do Norte e Ceará): estudo piloto

G. Melo Jr.¹, F.B. Carvalho², M.L.S. Nogueira¹, E.R. Carvalho Jr.³, J.C. Ribeiro Filho³, F.F. do Rosário⁴, C.E.F.S. Costa¹, C.S. Bandeira de Mello⁵ & P.R.F. Britto⁴

1 Departamento de Geologia-CCET, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, germano@geologia.ufrn.br

2 PETROBRAS/Centro de Pesquisas e Desenvolvimento/Gerência de Avaliação e Monitoramento Ambiental, Rio de Janeiro- RJ.

3 PETROBRAS/Unidade de Exploração e Produção do Rio Grande do Norte e Ceará/Gerência de Segurança, Meio Ambiente e Saúde, Natal-RN.

4 PETROBRAS/Centro de Pesquisas e Desenvolvimento/Gerência de Biotecnologia e Tratamentos Ambientais, Rio de Janeiro- RJ.

5 PETROBRAS/Centro de Pesquisas e Desenvolvimento/Gerência de Geoquímica, Rio de Janeiro- RJ.

Abstract A geochemical study is been carried out in the Potiguar Basin (Rio Grande do Norte and Ceará states, Brazil), aiming at defining reference values (background values, baseline values) for soil representative of the soil/rock domains of the referred Basin. In an orientation/pilot survey, 41 pits were dug down to 1.35 m. The pits were located in order to represent the main litologic/pedologic units prevailing in the Basin, according to the main underlying rock type (sampling units): siliciclastics and limestones. The pits were described and then sampled at four depths (0-20 cm; 35-55 cm; 70-90 cm; 105-125 cm). Samples were analyzed for metals and other related parameters, including grain size distribution and organic and inorganic carbon. Comparison of geochemical compositions between the two main sampling units indicated statistically significant differences for most of the analyzed parameters. Comparison of geochemical compositions among sampling depths for each sampling unit indicated statistical similarity between compositions along depths for most of the analytical parameters. Median and quartile (75%) values obtained in the present study were numerically lower than reference values defined by CETESB (São Paulo, Brazil) and Holland, a condition that is accounted for by possible lower concentrations in underlying rocks of the Potiguar Basin, coupled with a less vigorous chemical attack used in the present study. The outcome of this orientation/pilot study is been applied to a larger sampling program presently being carried out, aiming at defining reference values for organic and inorganic parameters in representative litologic/pedologic units of the Potiguar Basin.

Palavras-chave: solos, geoquímica, valores de referência, estatística.

INTRODUÇÃO Em qualquer de suas modalidades, as atividades antropogênicas interferem de formas diversas e em graus variados no meio ambiente, tendo desse modo o potencial de causar impactos aos compartimentos ambientais com os quais elas interagem. Dentre essas interferências, a poluição química é talvez a mais preocupante de todas elas, dado os efeitos tóxicos que ela pode produzir. Nesse sentido, torna-se imperativo o diagnóstico e monitoramento ambiental dos diferentes compartimentos naturais potencialmente alcançados pelas atividades antropogênicas em qualquer de suas formas.

Em muitos casos de avaliação ambiental, a referência aos teores considerados normais (valores de *background* ou de *baseline*) toma como base os valores estabelecidos por diversos órgãos e instituições dos Estados Unidos, Canadá, Holanda, Inglaterra, Austrália, Itália, Polônia e Noruega, dentre outros países (e.g. Swartjes 1999, VROM 2000). No

caso do Brasil, merece destaque o esforço da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), que definiu valores de referência de qualidade para solos do Estado de São Paulo, correspondentes à "concentração natural de uma substância em solos [...] que não tenham sido impactados antropogenicamente" (CETESB 2001).

Para o caso de substâncias naturalmente presentes no meio ambiente (exemplo: metais pesados), suas concentrações naturais em solos e águas variam entre diferentes locais da Terra, a depender de fatores litológicos, pedológicos e climáticos (Kabata-Pendias 2001). Por isso, valores de referência definidos para uma certa condição, um certo contexto ou mesmo para um país não podem ser diretamente transferidos para aplicação em situações diferentes daquela para a qual eles foram estabelecidos. Desse modo, o enfoque desejável é aquele em que valores de referência (de *background*, de qualidade, de *baseline*) sejam definidos para cada situação geológica, pedológica e



climática específica sob avaliação (Reimann & Garrett 2005).

No presente trabalho são sumarizados os resultados já alcançados em um Projeto em andamento, financiado pela PETROBRAS (UN-RNCE), objetivando o desenvolvimento de valores de referência (*background; baseline*) para solos e águas subterrâneas da Bacia Potiguar (Rio Grande do Norte e Ceará), incluindo a aplicação de técnicas de avaliação de risco à saúde humana. Especificamente, são abordados na presente comunicação os resultados da fase orientativa/piloto feita no compartimento solo, no âmbito do citado Projeto. Essa fase preliminar serve de base para os procedimentos amostrais, analíticos e interpretativos atualmente em curso para a definição dos citados valores de referência nos solos enfocados pelo Projeto. O estudo é conduzido por pesquisadores do Laboratório de Geoquímica Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (Departamento de Geologia), em parceria com pesquisadores da PETROBRAS (UN-RNCE e CENPES).

BACIA POTIGUAR A Bacia Potiguar abrange trechos dos Estados do Rio Grande do Norte e Ceará, tendo uma área aflorante de cerca de 24.000 km². Está inserida em clima semi-árido, com precipitações pluviométricas médias anuais que variam de 450 a 600 mm, resultando em solos rasos e pouco desenvolvidos. Nela estão instaladas atividades de extração e processamento de petróleo e gás natural, atividades agrícolas de variados portes (familiar a industrial) e atividades de mineração para materiais de construção. Hospeda ainda concentrações urbanas de variados portes, que vão de menos de 1000 habitantes até mais de 200.000 habitantes. É cortada por rodovias pavimentadas e não pavimentadas, as quais interligam as áreas urbanas e rurais e servem ao desenvolvimento das atividades industriais citadas. Geologicamente, possui unidades litológicas cretáceas, terciárias e quaternárias, dominadas por rochas siliciclásticas e calcárias.

MATERIAIS E MÉTODOS Para o desenvolvimento dos valores de referência em solos e águas subterrâneas, três áreas de estudo foram selecionadas na Bacia Potiguar, de modo a abranger de forma representativa os principais contextos litológico-pedológicos da citada Bacia. Para a fase orientativa/piloto, 41 cavas (poços de pesquisa) foram abertas, com 1,35 m de profundidade cada, distribuídas de acordo com a representatividade geográfica e complexidade dos diferentes contextos

litológico-pedológicos presentes nas três áreas. A localização das cavas foi decidida de tal maneira a contemplar cenários antropogenicamente não impactados (ou minimamente impactados).

Depois de descrita quanto ao material do perfil, cada cava era amostrado em segmentos de 20 cm, de acordo com as seguintes profundidades: 0,00 a 0,20 m, 0,35 a 0,55 m; 0,70 a 0,90 m; 1,05 a 1,25 m. Esse espaçamento resultou em quatro amostras por cava para a maioria das cavas, porém, nas cavas de menor profundidade (rocha dura/material impenetrável), as amostras foram coletadas respeitando-se esses intervalos até alcançar o fundo. O primeiro nível de coleta abrangeu a parte superficial do solo (*senso strito*), enquanto os dois níveis intermediários abrangeram níveis gradativamente mais profundos dos diferentes estágios da transformação da rocha subjacente em solo. O nível mais profundo foi em todos os casos formado pela rocha alterada (Horizonte C), mesmo nas cavas mais rasas.

A Tabela 1 mostra as porções coletadas no material de cada profundidade amostrada, bem como os respectivos parâmetros analisados em cada uma delas.

Porções amostrais	Parâmetros Medidos e Calculados	Métodos Analíticos
#1: 100 g	Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Ti, Tl, V, Zn, Zr	US EPA 3051A US EPA 6010C
#2: 100 g	pH em H ₂ O, pH em KCl, pH em CaCl ₂ , $\Delta\text{pH} = \text{pH em KCl} - \text{pH em H}_2\text{O}$ N, Al ³⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , H ⁺ + Al ³⁺ S = Ca ²⁺ + Mg ²⁺ + K ⁺ + Na ⁺ CTC = S + H ⁺ + Al ³⁺ , EC V = 100S/CTC, m = 100Al ³⁺ /S+Al ³⁺	EMBRAPA (1999)
#3: 50 g	Carbono orgânico, inorgânico e total	Combustão da alíquota antes e após destruição do carbonato
#4: 100 g	Distribuição granulométrica	Espectroscopia por difração a laser (< 2 µm a > 2000 µm)
#5: 250 g	Porção para arquivo, para eventuais reanálises (para o caso dos parâmetros estáveis durante o armazenamento da porção)	

Tabela 1. Distribuição das porções amostrais de acordo com os grupos de parâmetros a analisados e os respectivos métodos analíticos. S: soma de bases trocáveis. CTC = capacidade de troca de cátions. CE: condutividade elétrica. V: índice de saturação de bases. M: índice de saturação de alumínio trocável.

RESULTADOS E DISCUSSÕES Para a interpretação dos dados, os resultados analíticos foram agrupados em duas grandes unidades amostrais, de acordo com a natureza do material subjacente do perfil: litologias rochas siliciclásticas e calcários. Para as 41 cavas e para o máximo de quatro profundidades amostrais por cava, a primeira unidade amostral forneceu 115 amostras e a segunda forneceu 31 amostras. Com o objetivo de se comparar as características geoquímicas gerais dessas duas unidades amostrais, foi aplicado o teste estatístico U de Mann-Whitney (não paramétrico; Hollander & Wolfe 1999). A aplicação desse teste em parte dos parâmetros analisados mostrou que a maioria desses parâmetros (V, Ca, Sn, Mn, K, Mo, Li, Ni, Mg, P, Na, Al, B, Ba, Be, Cd, Co, Zr, Cu, Ti, As, Tl, N, Zn, Se, pH (H₂O), CTC, CE, C total e C inorgânico) apresenta concentrações estatisticamente distintas entre as duas unidades amostrais (H₀ rejeitada), ao passo que outros parâmetros (Cr, Pb, Ag, Fe, Hg, Sb, P e C orgânico) não distinguem as duas unidades amostrais.

A Fig. 1 mostra a distribuição de 15 elementos químicos nas quatro profundidades de coleta de cada uma das duas unidades amostrais. Esses elementos da citada figura foram selecionados por aparecerem na lista de valores de referência de qualidade para solos definida pela CETESB (CETESB 2001), sendo 11 deles pertencente à lista de valores de referência para solos definida pela Holanda (VROM 2000). A observação dessa Fig. 1 mostra que para alguns elementos não há uma diferença importante na faixa de variação entre as quatro profundidades amostradas (caso de Zn nas siliciclásticas), ao passo que para outros elementos a diferença composicional entre as diferentes profundidades é mais destacada (caso de Cr nos calcários). Sob outro ponto de vista, a Fig. 1 mostra elementos em que a variação composicional é crescente com o aumento da profundidade (caso de Cd nas siliciclásticas), enquanto outros elementos apresentam comportamento inverso (caso de Pb nos calcários).

Visando comparar a natureza composicional dos perfis entre as quatro profundidades de coleta das duas grandes unidades amostrais, foi aplicado o teste estatístico de Kruskal-Wallis (não paramétrico). A Tabela 2 sumariza a aplicação desse teste para parte dos parâmetros analisados, onde se observa que, tanto nas siliciclásticas quanto nos calcários, a maioria dos parâmetros testados não distingue as quatro profundidades amostrais como significativamente diferentes (H₀ não rejeitada). Em conjunto, a Fig. 1 e a

Tabela 2 mostram que os processos intempéricos/pedogenéticos atuam de forma diferenciada no perfil litológico pedológico, produzindo tendências divergentes no comportamento de alguns dos parâmetros analíticos ao longo do perfil.

Ainda na Fig. 1, observa-se que os valores de referência da CETESB e da Holanda são destacadamente superiores às medianas encontradas no presente estudo. Mesmo os valores do terceiro quartil (75%) do presente estudo são também inferiores aos valores da CETESB e da Holanda (exceto para Se). Esses valores composicionalmente inferiores do presente estudo podem ser explicados por concentrações geoquímicas mais baixas nas rochas subjacentes na Bacia Potiguar, mas são também atribuídos ao fato de a abertura química utilizada no presente estudo (US EPA 3051) ser menos vigorosa do que aquela usada para a derivação das duas listas citadas.

SILICICLÁSTICAS			CALCÁRIOS		
H ₀ Não Rejeitada	H ₀ Rejeitada		H ₀ Não Rejeitada	H ₀ Rejeitada	
Ag	Ca	Al	Ag	Zr	Co
B	K	Pb	Al	K	Cr
Ba	Li	V	B	Li	Fe
Be	Mg	Zr	Ba	As	Ni
Cd	Na	N	Be	Hg	P
Co	As	C total	Cd	Sb	Pb
Cr	Hg	C orgânico	Cu	Se	Zn
Cu	Sb		Mn	Sn	Ca
Fe	Se		Mo	pH(H ₂ O)	Mg
Mn	Sn		Ti	P	Na
Mo	pH(H ₂ O)		Tl	CTC	N
Ni	P		V	CE	C total
P	CTC				C orgânico
Ti	CE				C inorgânico
Tl	C inorgânico				
Zn					

Tabela 2. Sumário da aplicação do teste de Kruskal-Wallis para comparação entre as quatro profundidades de coleta das duas unidades amostrais: rochas siliciclásticas e calcários. H₀: As quatro profundidades de coleta são geoquimicamente indistintas; H₁: Pelo menos uma das quatro profundidades de coleta é geoquimicamente diferente das demais. Nível de significância (α) = 0,05.

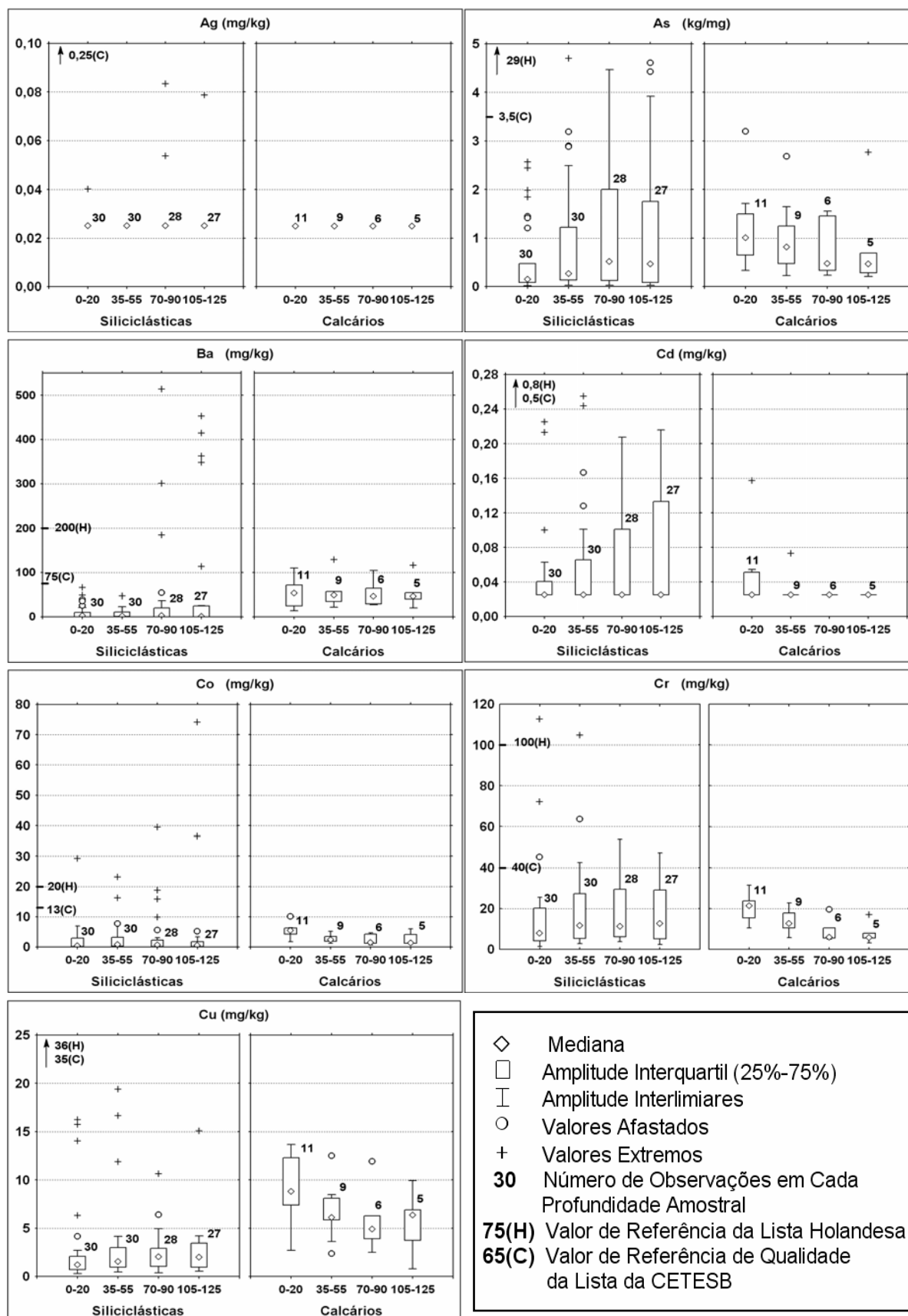


Figura 1. Distribuição de alguns elementos químicos selecionados segundo as unidades amostrais e as quatro profundidades de coleta

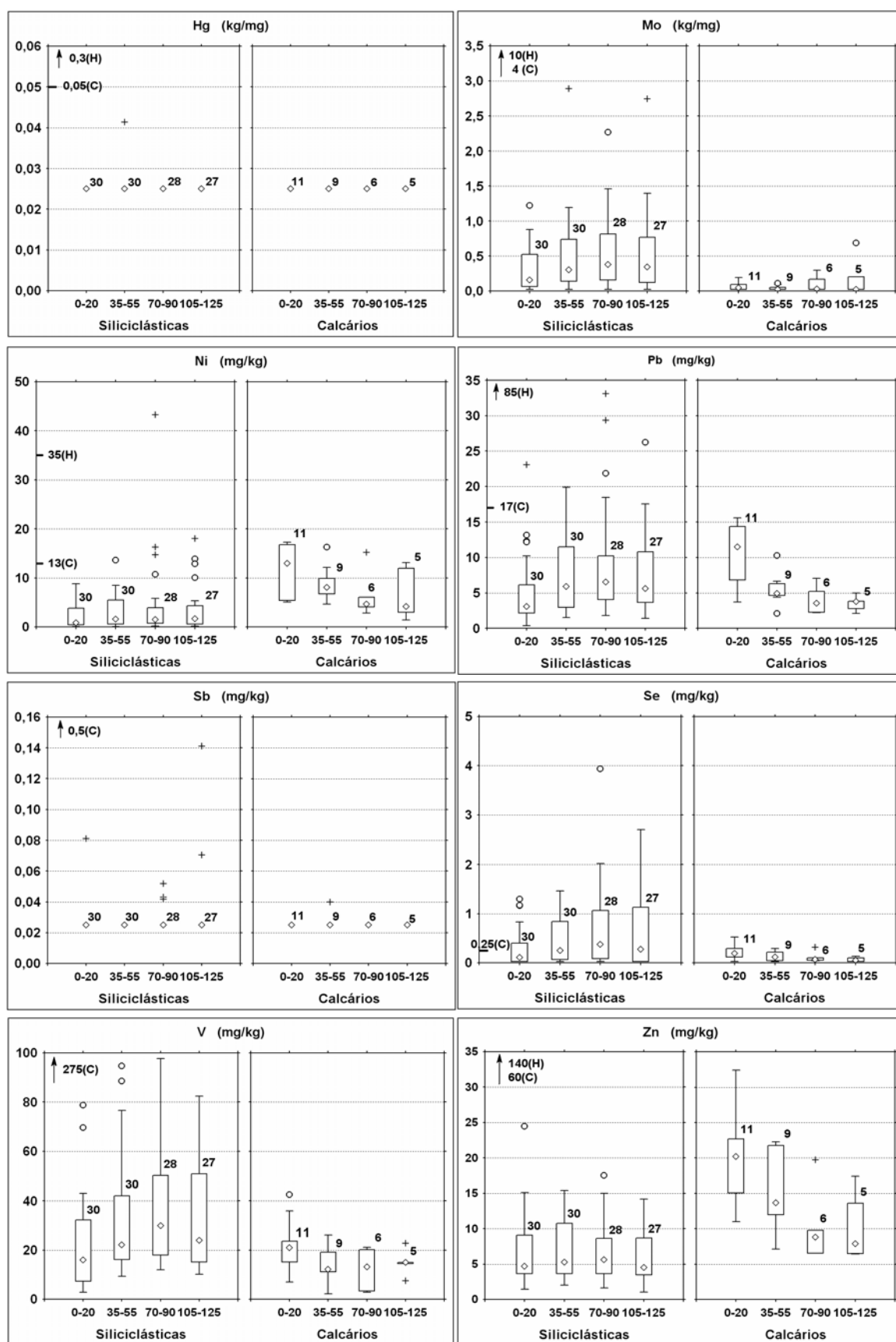


Figura 1. Continuação



CONCLUSÕES Os resultados do estudo orientativo/piloto em perfis litológico-pedológicos de áreas selecionadas da Bacia Potiguar mostram feições geoquímicas ligadas às variações composicionais entre diferentes unidades amostrais (siliciclásticas *versus* calcários), as quais são esperadas de ocorrerem dadas as diferenças químicas entre os dois tipos litológicos subjacentes. Na comparação entre diferentes profundidades de cada uma das duas unidades amostrais, observam-se variações composicionais ligadas à evolução intempérica do perfil litológico-pedológico, embora essas variações não tenham sido detectadas como estatisticamente significativas para a maioria dos parâmetros discutidos.

A continuação do presente estudo, ora em fase de detalhamento, envolve a amostragem em duas épocas

climáticas distintas (período de chuvas e período seco) e a divisão das duas grandes unidades amostras em subunidades litologicamente mais específicas (arenitos, arenitos conglomeráticos, arenitos afetados por vulcanismo basáltico, cascalheiras etc.), com um maior número de amostras por subunidade. Estão também sendo analisados hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, BTEX e fenóis. Ao final do estudo, pretende-se definir valores de referência (*background*, *baseline*) de poluentes orgânicos e inorgânicos para as principais unidades litológico-pedológicas da Bacia Potiguar, bem como compreender os fatores que levam tais valores a variar dentro de uma mesma unidade amostral e também entre unidades amostrais (equações funcionais da relação entre os diferentes parâmetros/variáveis).

Referências

- CETESB 2001. *Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas*. São Paulo, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 245 p.
- HOLLANDER M. & WOLFE D.A. 1999. *Nonparametric Statistical Methods*. 2 ed. New York, John Wiley & Sons, 787 p.
- KABATA-PENDIAS A. 2001. *Trace Elements in Soils and Plants*. 3 ed. New York, CRC Press, 413 p.
- REIMANN C. & GARRETT R.G. 2005. Geochemical background – concepts and reality. *Science of the Total Environment*, **350**:12-27.
- SWARTJES F.A. 1999. Risk-based assessment of soil and groundwater quality in the Netherlands: Standards and remediation urgencies. *Risk Analysis*, **19**:1235-1249.
- VROM 2000. *Circular on Target Values and Intervention Values for Soil Remediation*. Holanda, Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment, DBO/1999226863, 51 p.