

Comissão 2.3 - Mineralogia do solo

VARIÁVEIS MINERALÓGICAS PREDITORAS DE FONTES DE PRODUÇÃO DE SEDIMENTOS, EM UMA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO GRANDE DO SUL⁽¹⁾

Pablo Miguel⁽²⁾, Ricardo Simão Diniz Dalmolin⁽³⁾, Fabrício de Araújo Pedron⁽⁴⁾ & Jean Michel Moura-Bueno⁽⁵⁾

RESUMO

O uso da mineralogia como ferramenta para a avaliação das propriedades dos minerais que compõem o solo é extremamente importante para o entendimento das diferentes relações químicas e físicas que ocorrem nele. Essas propriedades/variáveis, na identificação das fontes de sedimentos em suspensão, podem ajudar a elucidar os fatores e processos que regem a transferência de sedimentos e poluentes dos sistemas terrestres para os sistemas aquáticos. Os objetivos deste estudo foram caracterizar quantitativamente a mineralogia do solo das fontes e dos sedimentos em suspensão, em uma bacia hidrográfica, e identificar quais variáveis mineralógicas possuem propriedades traçadoras. Para a identificação das fontes, foi utilizado o método *fingerprinting*, que compara os solos de diferentes fontes e os sedimentos que são encontrados em suspensão no canal de drenagem, usando elementos traçadores. Os principais minerais que compõem o solo das fontes e do sedimento foram caulinita, minerais de camada 2:1 e hematita e goethita. Entre os óxidos, a hematita foi o que predominou entre as amostras. As variáveis mineralógicas, teor de caulinita e de goethita apresentaram capacidade discriminante e puderam ser usados como traçadores na identificação das fontes de produção de sedimentos e na estimativa da contribuição de cada uma das fontes, aumentando assim a capacidade preditiva do modelo. A maior contribuição na produção de sedimentos foi dos canais fluviais, seguidos pela malha e, por último, pelas estradas.

Termos para indexação: *fingerprinting*, elementos traçadores, mineralogia.

⁽¹⁾ Recebido para publicação em 19 de abril de 2013 e aprovado em 25 de março de 2014.

⁽²⁾ Professor Auxiliar, Departamento de Solos, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas - UFPel. Campus Universitário, s/n. Caixa Postal 354. CEP 96010-900 Pelotas (RS). E-mail: pablo.ufsm@gmail.com

⁽³⁾ Professor Associado, Departamento de Solos, Universidade Federal de Santa Maria - UFSM. Campus Universitário. Av. Roraima, 1000, Bairro Camobi. CEP 97105-900 Santa Maria (RS). Bolsista PQ CNPQ. E-mail: dalmolin@ufsm.br

⁽⁴⁾ Professor Adjunto, Departamento de Solos, UFSM. E-mail: fapedron@ufsm.br

⁽⁵⁾ Mestrando em Ciência do Solo, Departamento de Solos, UFSM. Bolsista CAPES. E-mail: bueno.jean1@gmail.com

SUMMARY: USE OF QUANTITATIVE MINERALOGICAL VARIABLES IN IDENTIFYING SOURCES OF SEDIMENT IN A WATERSHED DO RIO GRANDE DO SUL

The use of mineralogy as a tool for assessment of soil mineral properties is extremely important for understanding the different chemical and physical relationships in the soil. These variables/properties in the identification of sources of suspended sediments may help elucidate the factors and processes that govern the transfer of sediments and pollutants from terrestrial to aquatic systems. The aim of this study was to quantitatively characterize the mineralogy of the soil of the sources and suspended sediments in a watershed and to identify which mineralogical variables have tracer properties. For identification of sources, the fingerprinting method was used, which compares soils from different sources and the suspended sediments found in the drainage channel, using tracer elements. The soil and sediment sources are mainly composed of kaolinite, 2:1 layer minerals, and hematite and goethite. Among the oxides, hematite was predominant in the samples. The mineralogical variables, kaolinite and hematite contents showed discriminating capacity and were able to be used as tracers in identification of sediment production sources and in estimation of the contribution of each one, increasing the predictive power of the model. The greatest contribution to sediment production was from river channels, followed by the sampling grid and unpaved roads.

Index terms: fingerprinting, tracer elements, mineralogy.

INTRODUÇÃO

O uso da mineralogia como ferramenta para a avaliação das propriedades dos minerais que compõem o solo é extremamente importante para o entendimento das diferentes relações químicas e físicas que ocorrem nele. A utilização dessas propriedades na identificação das fontes de sedimentos em suspensão pode ajudar a elucidar os fatores e processos que regem a transferência de sedimentos e poluentes dos sistemas terrestres para os sistemas aquáticos. No entanto, não é comum o uso da mineralogia aliada a modelos de previsão de erosão do solo, tampouco na identificação de fontes de produção de sedimentos.

Trabalhos encontrados na literatura têm usado alguns minerais, principalmente óxidos de Fe como marcadores ou traçadores de erosão do solo. O magnetismo de alguns minerais faz com que esses possam ser usados como traçadores (Yu & Oldfield, 1989; Caitcheon, 1993; Grimley, 2000; Ventura et al., 2002; Guzmán et al., 2010). Também, características relacionadas com a presença de minerais distintos nos solos, como a cor, podem ser usadas para identificar os processos erosivos (Martínez-Carreras et al., 2010) e a variabilidade espacial de materiais de origem em uma mesma área (Walling & Woodward, 1995; Kasanin-Grubin, 2012).

Ainda há pouca difusão de trabalhos que buscam usar variáveis mineralógicas quantitativas em modelos de previsão de erosão do solo ou identificar fontes de produção de sedimentos. Estudos que se apoiam em técnicas de análise de difratometria de raios-X (DRX), análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (TG) têm demonstrado que

é possível a obtenção de variáveis mineralógicas quantitativas que podem ser usadas em tais modelos (Melo et al., 2008; He et al., 2012; Kim et al., 2013). Em estudo realizado no rio Yangtze, na China, He et al. (2012), usando análise de DRX, identificaram que os principais minerais que compunham os sedimentos do rio eram illita, esmectita, clorita e caulinita; entretanto, o sedimento dos tributários desse rio não era o mesmo.

A avaliação quantitativa das propriedades do solo e dos sedimentos é mais útil na estimativa da produção de contribuição das fontes (Minella & Merten, 2011), do que basicamente a avaliação qualitativa. A resolução quantitativa de múltiplas fontes de sedimentos pode ser alcançada utilizando assinaturas compostas (*fingerprints*), envolvendo vários traçadores considerados estatisticamente diferentes (Yu & Oldfield 1989). O método *fingerprinting* para identificação de fontes de sedimentos tem sido utilizado amplamente no mundo todo (Walling et al., 2008; Ballantine et al., 2009; Martínez-Carreras et al., 2010; Bird et al., 2010; Collins et al., 2010a,b,c; Collins et al., 2012). No Brasil, os estudos de identificação de fontes de produção de sedimentos ainda se encontram em caráter incipiente, sendo desenvolvidos em bacias hidrográficas de pequeno porte (Minella et al., 2007; Minella et al., 2009a,b), usando apenas variáveis geoquímicas como traçadores, sem testar variáveis mineralógicas.

Os objetivos deste estudo foram caracterizar quantitativamente a mineralogia do solo das fontes e dos sedimentos em suspensão, em uma bacia hidrográfica de encosta, e verificar quais variáveis mineralógicas possuem propriedades traçadoras para serem usadas no método *fingerprinting*.

MATERIAL E MÉTODOS

Caracterização da área em estudo

A área de estudo abrange aproximadamente 20 km² da bacia hidrográfica do rio Vacacaí-Mirim, localizada no Rebordo do Planalto Meridional do Rio Grande do Sul (W 53° 35' / W 54° 00' e S 29° 32' / S 29° 40'). A bacia ocupa parte dos municípios de Santa Maria e Itaara, localizados na região central do Estado, onde o regime pluvial anual médio é de 1.500 a 1.750 mm, com temperatura média anual de 19,4 °C. Ao norte da área, em altitudes mais elevadas, estão localizadas as nascentes dos rios que correm para a Depressão Central gaúcha, onde predominam rochas vulcânicas e solos mais desenvolvidos. Nas cotas mais baixas, ocorrem predominantemente rochas sedimentares e com topografia que varia de suave ondulada a ondulada, com a ocorrência de solos de textura média a arenosa. A vegetação é formada por floresta subtropical, latifoliada, com espécies semicaducifólias encontradas nas áreas de maior declividade; por formações campestres, constituída de campos cobertos por Poaceas contínuas, entremeadas de subarbustos isolados nas áreas de relevo ondulado e suave ondulado; e por formações especiais, correspondentes às matas de galeria e vegetação ribeirinha, próximas às redes de drenagem e rios. De acordo com levantamento de solos realizado por Miguel et al. (2011), mais de 50 % da área é ocupada por Neossolos Litólicos, geralmente em locais de maior declividade. Nas extensões localizadas mais ao norte da bacia, são encontrados solos mais profundos, como Argissolos Vermelhos na proporção de 12 %, e, em locais com características de hifromorfismo, Planossolos Háplicos, pouco expressivos, com participação de 1,6 % da área. Em fases de relevo mais planos, são encontrados Argissolos Bruno-Acinzentados, na proporção de 14 %, e Neossolos Flúvicos, perfazendo cerca de 1 % da área. As associações Cambissolos Háplicos-Neossolos Litólicos e Neossolos Litólicos-Neossolos Regolíticos ocupam 14 e 5,5 % da área total, respectivamente, e os Neossolos Regolíticos, 1,9 % da área.

A geologia da área apresenta-se de forma complexa, sendo constituída por três formações geológicas, além de depósitos coluvionares e de aluvião do Quaternário (Sartori, 2009). Na base da sequência estratigráfica, em elevações abaixo de ±200 m, ocorre a Formação Caturrita, constituída por material sedimentar depositado em ambiente aluvial constituído por siltito argiloso vermelho e por arenito avermelhado de granulometria fina à média. Em elevações entre ±200 e ±350 m afloram rochas magmáticas da sequência inferior da formação Serra Geral (basaltos e andesitos tholéiticos). Essas rochas básicas são de coloração cinza-escura e são constituídas por plagioclásio cálcico, clinopiroxênio e magnetita. Em elevações superiores a ±350 m afloram rochas da sequência superior da Formação Serra Geral (vitrófiros, riólitos e riodacitos granofíricos). Essas rochas ácidas ou intermediárias

apresentam cor cinza-clara, constituídas de plagioclásio, clinopiroxênios, hornblenda uralítica e magnetita. O arenito eólico constituinte da Formação Botucatu ocorre tanto assentado sobre a Formação Caturrita como intercalado na Formação Serra Geral (arenito intertrap), possuindo característica de um arenito quartzoso de granulometria fina à média, contendo também feldspato alterado e cimentado por sílica ou por óxido de Fe, conferindo a esse a coloração rosa-avermelhada (Sartori, 2009).

Coleta das amostras de solos das fontes e de sedimentos em suspensão.

As fontes de produção de sedimentos analisadas na área foram estradas, canais fluviais e amostras de solo dos primeiros 20 cm do horizonte A (Figura 1a). Para a amostragem de solos, foram considerados as situações de variação de declividade (Figura 1b) e os diferentes usos da terra encontrados na área (Samuel-Rosa et al., 2011). As amostras das estradas e dos canais fluviais foram coletadas em locais com evidências de erosão hídrica. Nas estradas, bem como nos canais, onde o rio imprime maior energia para retirada de material das margens, as amostras coletadas apresentavam evidências morfológicas e físicas mais similares às dos horizontes subsuperficiais dos solos adjacentes. O coletor de sedimentos foi instalado no exutório da bacia (Ponto T4), na drenagem principal, do rio Vacacaí-Mirim. O equipamento consiste em um cano de PVC “cap” de 75 mm/80 cm, fechado em ambas as extremidades e com pequenos orifícios em cada ponta para a entrada de material, colocado dentro da calha do rio.

Análises físicas e químicas

Após coletadas, as amostras das fontes de produção de sedimentos (estradas, canais e malha) e do sedimento em suspensão foram secas ao ar e, posteriormente, foi determinada a granulometria. Após isso, as amostras utilizadas nos procedimentos de análises químicas e mineralógicas foram submetidas a uma correção do diâmetro das partículas, com base em Horowitz (1991), para 150 µm, pelo fato de mais de 90 % das partículas do sedimento estarem abaixo desse diâmetro. Sendo assim, todas as análises foram realizadas apenas na fração inferior a 150 µm. Esse limite foi usado para diminuir as incertezas relacionadas com o efeito de diluição das partículas de areia e considerar os agregados de argila que estão em suspensão (Minella et al., 2007). Os resultados da granulometria foram obtidos pela análise no granulômetro a laser, marca Beckman Coulter LS 13 320, após dispersão química com 12 h de agitação em agitador horizontal, e posteriormente, aplicou-se a fórmula de Horowitz (1991), utilizando a porcentagem de areia fina (F_{ars}), ou seja, o valor encontrado entre as frações 63 e 150 µm.

As amostras das fontes e o sedimento em suspensão, depois de passarem por peneira com abertura de 150 µm, foram submetidos à digestão com

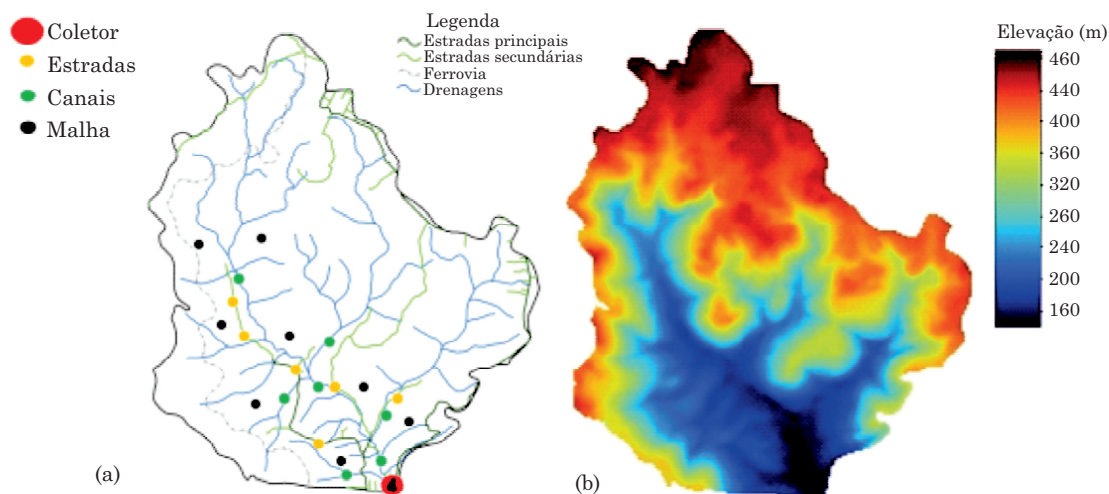


Figura 1. Indicação dos locais das coletas das fontes de produção de sedimentos e instalação do coletor (4) de sedimentos em suspensão (a). Modelo digital de elevação da área (b).

ácido nítrico (HNO_3) + ácido clorídrico (HCl), segundo o método nº 3050B (EPA, 1996). Os teores de Al, Sb, Ba, Be, Cd, Ca, Cl, Co, Cu, P, Fe, Pb, Mg, Mn, Mo, Ni, K, Ag, Na, Zn, Tl, e V nesses extratos foram determinados por espectrofotometria de plasma indutivamente acoplado (ICP).

Para determinar os teores e a composição química dos óxidos de baixa e alta cristalinidade, foram utilizados os métodos do oxalato de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,0 (OAA) e ditionito-citrato-bicarbonato (DCB). Após as extrações, os teores de Fe, Mn e Al foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica. O teor de carbono orgânico total (COT) foi definido pelo método Mébius, em bloco de digestão (Yeomans & Bremner, 1988).

Análises mineralógicas

A difratometria de raios-X (DRX) foi realizada em amostras da fração argila. As amostras de terra fina seca ao ar (TFSA) foram tratadas com H_2O_2 a 30 %, para remoção de matéria orgânica, e com NaOH 1 mol L^{-1} , para dispersão das partículas. Os óxidos de Fe da fração argila foram concentrados, utilizando-se NaOH 5 mol L^{-1} a quente (Norrish & Taylor, 1961). Foi adicionado silício, na forma de metassilicato de sódio ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), de modo que a concentração de Si na solução fosse de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, evitando, assim, a dissolução de óxidos de Fe com alta substituição isomórfica em Al (Kämpf & Schwertmann, 1982). A sodalita [$\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$], artefato formado durante o tratamento com NaOH 5 mol L^{-1} , foi removida por lavagens com HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (Norrish & Taylor, 1961). A fração de óxidos de Fe concentrada foi analisada por DRX no intervalo angular de 10 a $40^\circ 2\theta$, na forma de pó.

Para determinação da perda de massa dos óxidos de Fe cristalinos foi utilizado o mesmo procedimento de extração com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB).

Após a extração, foram realizadas lavagens do resíduo das extrações de DCB com solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1 mol L^{-1} e água deionizada para remover o excesso de sais; determinou-se a quantidade de material extraído pela diferença entre a massa seca (24 h em estufa a 60°C), antes e após os tratamentos.

A relação (R) entre goethita (Gt) e hematita (Hm) foi estimada com base na área dos picos dos minerais por DRX [$R = \text{AGt}/(\text{AGt} + \text{AHm})$], segundo Torrent & Cabedo (1986), em amostra previamente tratada com NaOH 5 mol L^{-1} (fração óxido de Fe concentrada). A substituição isomórfica de Fe por Al (SI) na estrutura da Hm e da Gt foi estimada pela posição dos picos desses minerais. Em cada amostra, foi adicionado quartzo como padrão interno para corrigir os valores das posições dos picos da Hm e Gt.

A SI na goethita foi calculada, segundo Schulze (1984), onde o grau de substituição de Fe por Al na Gt é avaliado pela posição dos reflexos 111 e 110, segundo a fórmula: $\text{Al} (\text{cmol}_c \text{ mol}^{-1}) = 1730 - 572c$, em que $c = 1/(1/d_{111}^2 - 1/d_{110}^2)^{1/2}$, sendo d_{111} e d_{110} os espaçamentos (Å) da Gt nos planos considerados. Na hematita (Schwertmann et al., 1979), a substituição isomórfica foi avaliada pela posição dos reflexos 110, segundo a fórmula: $\text{Al} (\text{cmol}_c \text{ mol}^{-1}) = 3109 - 617,14a_0$, em que $a_0 = d_{110} \times 2$, sendo d_{110} o espaçamento (Å) da Hm no plano considerado.

As estimativas das proporções relativas de Gt e Hm foram realizadas por meio do cálculo da área dos reflexos da Gt no plano 110 (Gt 110) e da Hm no plano 012 (Hm 012), multiplicando-se a área do reflexo da Gt 110 (100 %) por 0,3, já que a intensidade do reflexo da Hm 012 é de 30 % (Kämpf & Schwertmann, 1998). Essa estimativa foi expressa pela relação $\text{Gt}/(\text{Gt} + \text{Hm})$. Os teores de Hm e Gt foram estimados alocando-se os teores de Fe_2O_3 -DCB de cada amostra, considerando-se a relação $\text{Gt}/(\text{Gt} + \text{Hm})$, a fórmula mínima desses

minerais e a substituição isomórfica de Fe por Al (Melo et al., 2001), conforme as seguintes equações:

$$[\text{Gt}/(\text{Gt}+\text{Hm})] \times \text{Fed}\% = \text{FeGt}\%$$

$$\text{FeGt}\% \times 1,59 = \text{FeOOH} = \text{Gt}\%$$

$$\text{Fed}\% - \text{FeGt}\% = \text{FeHm}\%$$

$$\text{FeHm}\% \times 1,43 = \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Hm}\%$$

Análise termodiferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG)

A análise térmica das amostras de argila previamente tratadas com DCB foi realizada em um derivatógrafo com módulo de Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (ATD) ShimadzuDTG-60, Simultâneo DTA-TG Apparatus. Foram utilizados 15±1 mg de argila dispostos em cadinhos de platina e analisados de 30 até 800 °C com taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ até alcançar a temperatura de 800 °C, sob atmosfera de gás N₂, com fluxo de 40 mL min⁻¹. Foi utilizado um cadinho de platina vazio como material termicamente inerte de referência.

A quantificação dos minerais foi realizada com base na perda de massa evidenciada pela TG, com intervalos aferidos pelos eventos térmicos produzidos pela ATD. Os minerais 2:1 foram quantificados pela perda de massa nos intervalos de 130 °C ao primeiro evento térmico de desidroxilação. A gibbsita foi quantificada pela perda de massa entre 230 e 300 °C; e a caulinita, pela perda de massa entre 270 e 730 °C.

A quantidade dos minerais foi calculada por:

$$\text{Mineral \%} = (\text{PM}_{\text{amostra}}/\text{PM}_{\text{mineral puro}}) \times 100$$

em que PM é a perda de massa em %. As perdas de massa de minerais puros são: 2:1 (água nas entrecamadas) = 18 %; Gibbsita (desidroxilação) = 34,6 %; e Caulinita (desidroxilação) = 13,9 % (Jackson, 1979).

Para a avaliação da perda de massa tanto da caulinita como da dos minerais 2:1, foi considerada a perda de massa das amostras desferrificadas (tratadas com DCB), usadas para as leituras no ATD, fazendo assim uma correção dos cálculos.

Discriminação das fontes de sedimentos

Após as determinações das características físicas, químicas e mineralógicas, dois procedimentos de análise estatística foram realizados. O primeiro consistiu em estabelecer o conjunto de variáveis com capacidade de discriminar as fontes, ou seja, as variáveis precisam apresentar diferenças significativas na sua concentração entre as fontes a serem identificadas para que haja manutenção dessa propriedade durante a remoção e o transporte dos materiais das fontes, até a calha do rio.

Para isso, foram utilizados dois testes estatísticos: o teste não paramétrico *Kruskal-Wallis* (*H*) e uma função discriminante multivariada. O teste *H* permitiu testar a hipótese nula de que as fontes são

provenientes de uma mesma população. Nesse teste, foram definidos quais elementos químicos ou mineralógicos apresentaram diferença estatística entre as fontes de sedimentos, os quais puderam ser utilizados como variáveis traçadoras. O teste foi aplicado para cada variável, verificando sua capacidade individual em discriminar as fontes (Equação 1).

$$H = \frac{12}{n(n+1)} \sum_{s=1}^k \frac{R_s^2}{n_s} - 3(n+1) \quad (1)$$

em que *R_s* se refere à soma dos *ranks* ocupados pela fonte *s*, sendo *n_i* o número de observações da fonte *s*; *n*, a soma dos *n_i*'s; e *k*, o número de fontes.

O segundo teste foi uma função discriminante multivariada que determina o número mínimo de variáveis que maximiza a discriminação das fontes. O método é com base no parâmetro *Lambda de Wilks* (*Λ**), da análise de variância multivariada; o critério utilizado pelo modelo estatístico é a minimização de *Λ** (Equação 2). Não existe capacidade discriminante (as fontes são consideradas iguais) do conjunto de variáveis selecionadas quando *Λ** é próximo de 1. Valores próximos de 0 ocorrem quando a variabilidade dentro do grupo é pequena, em comparação com a variabilidade total, isto é, a maior parte da variabilidade total pode ser atribuída à diferença entre os grupos.

$$\Lambda^* = \frac{|W|}{|B+W|} \quad (2)$$

em que *|W|* é o determinante da matriz da soma dos quadrados em razão do erro, enquanto *|B + W|* representa o determinante da matriz da soma dos quadrados totais.

Na equação 3, está descrita a relação matemática entre as proporções das fontes e as variáveis das fontes e dos sedimentos em suspensão (Walling & Woodward, 1995).

$$y_i = \sum_{s=1}^n a_{is} P_s (s = 1, 2, \dots, n) e (i = 1, 2, \dots, m) \quad (3)$$

em que *y_i* é o valor da variável *i* obtida no sedimento em suspensão; *a_{is}* são os coeficientes do modelo linear (concentração do elemento químico *i* na fonte *s*); e *P_s* é a proporção da massa da fonte *s*, que podem ser apresentados como um conjunto de funções lineares de *m* variáveis e *n* fontes.

Para determinar os valores de *P*, foi utilizada uma função objetivo (Walling & Woodward, 1995). A solução é encontrada por meio de um processo iterativo, objetivando minimizar o valor de *R* (*f mincon*) (Equação 4). No processo de minimização, os valores de *P* ficam sujeitos a duas restrições: ser maiores ou iguais a zero e menores ou iguais a 1 (Equação 5); e a soma dos *P* deve ser igual a 1 (Equação 6).

$$R = \sum_{i=1}^m \left\{ \frac{C_i - \left(\sum_{s=1}^n P_s C_{si} Z_s \right)}{C_j} \right\}^2 \quad (4)$$

$$0 \leq P_s \leq 1 \quad (5)$$

$$\sum_{s=1}^g P_s = 1 \quad (6)$$

em que m é o número de elementos químicos selecionados como variáveis traçadoras; n , o número de fontes; C_i , a concentração da variável traçadora i na amostra de sedimento em suspensão; P_s , a proporção de contribuição da fonte s ; C_{si} , o valor médio da variável traçadora i obtido na fonte s ; e Z_s , o fator de correção granulométrica da amostra da fonte s .

Para confirmar que o processo de otimização da equação 4 forneceu resultados aceitáveis, foram comparados os resultados da concentração química dos elementos utilizados (variáveis traçadoras) nos sedimentos em suspensão e o valor predito pelo modelo, com base na proporção calculada para cada fonte. Com os valores do erro relativo de cada variável, foi calculada uma média (ERM) para providenciar um valor único associado a cada amostra de sedimentos em suspensão (Equação 7):

$$ERM = \sum_{i=1}^m \left\{ \frac{C_i - \left(\sum_{s=1}^n P_s C_{si} \right)}{m} \right\} \quad (7)$$

De acordo com (Walling & Collins, 2000), quando o resultado da equação 7 apresentar valores menores que 15 %, evidencia-se que o modelo encontrou uma solução viável dos valores de P_s (contribuições relativas de cada fonte), provenientes do procedimento de minimização da equação 4.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise térmica diferencial e termogravimétrica

Na análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG), todas as amostras, tanto das fontes como do sedimento em suspensão, seguem um padrão semelhante, sendo, portanto, plotadas amostras de cada fonte para fins de exemplificação do procedimento conforme figura 2. As amostras apresentam reflexos de reação endotérmica em razão da presença de água ligada à superfície das partículas coloidais, com endotermas entre 30 e 130 °C. A partir da endoterma 130 °C e do primeiro evento de desidroxilação, a 230 °C foi verificada a presença de argilominerais de camada 2:1 em todas as amostras. Os termogramas apresentados, como ocorrido nas demais amostras, não apresentaram presença de gibbsita.

A desidroxilação da caulinita ocorre na reação endotérmica em 480 °C e é completada em aproximadamente 600 °C, sendo esse argilomineral encontrado em todas as amostras analisadas. Esse

pico endotérmico de reação da caulinita é por causa da transformação das hidroxilas internas. O pico endotérmico que ocorre na temperatura de 700 °C não faz parte da reação da caulinita e, por não se apresentar em todas as amostras, esse evento não foi caracterizado.

Ocorreu uma variação entre a temperatura dos picos de reação para cada uma das amostras (Quadro 1). Isso é em razão da diferença no grau de cristalinidade dos minerais (Kitagawa & Moller, 1979). Como a cristalinidade não se comporta como uma variável contínua e sim como uma variável discreta, o valor de temperatura do pico de reação não foi testado como variável traçadora.

A perda de massa após o tratamento com DCB teve variação significativa. Esse fato está atrelado à remoção dos óxidos de Fe com alta cristalinidade, os quais apresentam uma variação evidente em seus teores. Já a perda de massa, específica de cada mineral (2:1 e Kt), segue a dinâmica do grau de cristalinidade, que pode variar em cada amostra, visto que essa é proveniente de diferentes fontes e tipos de solos, bem como diferentes materiais de origem. A caulinita (Kt) é o mineral que predomina em todas as amostras, justamente por ser o mineral mais abundante em todos os solos brasileiros, mesmo nos menos intemperizados. De acordo com Clemente & Azevedo (2007), a formação

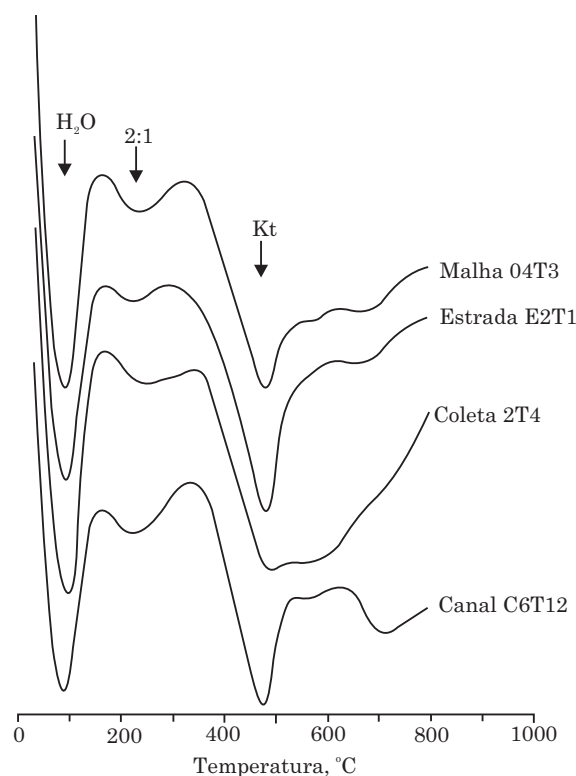


Figura 2. Termogramas representativos referentes à análise térmica diferencial (ATD) das amostras estudadas. H₂O: água adsorvida na superfície dos minerais. 2:1: argilominerais de camada 2:1. Kt: caulinita.

Quadro 1. Valores de perda de massa, pico da reação e quantidade dos minerais das análises realizadas no ATD em amostras de argila desferrificada

Amostra ⁽¹⁾	PM 2:1 ⁽²⁾	PM Kt	Kt ⁽³⁾	2:1	Pico Kt ⁽⁴⁾	Pico 2:1	PM DCB ⁽⁵⁾
	mg		% do mineral		°C		%
T1 227	0,365	1,531	65	50	484,60	210,07	13
T1 268	0,650	2,076	87	67	492,91	194,85	14
T1 C 6	0,498	1,681	77	59	486,88	220,56	16
T1 E 2	0,241	1,787	74	57	482,61	222,90	14
T1 E 3	0,237	1,714	73	57	485,49	253,71	12
T2 139	0,405	1,611	67	52	485,46	231,25	10
T2 169	0,244	1,538	67	52	482,56	240,50	11
T2 C 6	0,559	1,757	80	62	477,71	223,72	9
T2 C 7	0,155	1,375	65	50	477,25	247,60	16
T2 E 6	0,182	1,974	87	68	487,67	242,15	14
T2 E 7	0,324	1,732	72	56	484,20	234,07	12
T3 4	0,314	1,512	72	55	478,93	235,02	16
T3 12	0,344	1,430	66	51	480,85	213,23	13
T3 C 5	0,533	1,757	78	60	484,33	217,05	14
T3 C 6	0,122	1,580	77	60	479,75	157,45	3
T3 E 2	0,165	1,390	65	50	480,23	233,34	12
T3 E 4	0,168	1,387	67	52	489,33	145,87	9
T3 E 7	0,308	1,156	55	43	484,58	260,72	2
T4 44	0,121	1,449	64	49	478,83	235,80	11
T4 60	0,245	1,361	61	47	482,85	316,99	10
T4 C 2	0,486	1,653	72	56	482,46	229,04	7
T4 C 4	0,762	1,574	76	59	495,61	231,91	12
T 4_1 ⁽⁶⁾	0,611	1,164	54	41	496,95	216,76	7
T 4_2	0,237	1,300	63	49	489,02	240,84	5

⁽¹⁾ As amostras com números inteiros (227), letras C e E, correspondem às amostras das fontes malha, canal e estradas, respectivamente. ⁽²⁾ PM 2:1 é a perda de massa dos minerais 2:1; e PM Kt é a perda de massa da caulinita. ⁽³⁾ Valor correspondente à quantidade do mineral encontrado na amostra. ⁽⁴⁾ Temperatura do pico da reação de cada mineral. ⁽⁵⁾ Perda de massa das amostras após tratamento com DCB. ⁽⁶⁾ Amostras de sedimento da primeira coleta (T4_1) e da segunda (T4_2).

da caulinita se dá a partir de vários minerais como, micas, plagioclásios e feldspatos alcalinos.

Análise mineralógica

Os difratogramas de raios-X para argilas com óxidos de Fe concentrados das amostras de sedimento e de solo das fontes apresentam a presença de Hm e Gt, indicadas pelos reflexos nos planos Gt(111), Gt(110), Hm(110) e Hm(012) desses óxidos (Figura 3). Nas amostras de solos das fontes e dos sedimentos analisadas (Quadro 2), o mineral Hm predominou sobre a Gt. O maior teor de Hm (Quadro 2) é resultado da influência do material de origem predominante (basalto da Formação Serra Geral) e do clima da região central do Estado do RS, que favorecem mais a formação da Hm em detrimento da Gt (Pedron et al., 2012).

Mesmo com essas características, algumas amostras (T1 227, T3 C5 e T3 C6) apresentaram maior teor de Gt. Esse fato deve-se ao alto teor de matéria orgânica já que as amostras são provenientes dos

primeiros 20 cm do solo, ocorrendo a complexação do Fe, baixando a atividade do Fe³⁺ na solução, favorecendo assim a precipitação da Gt. Outra hipótese está relacionada à gênese de óxidos de Fe, que é fortemente influenciada pelo fator relevo, principalmente em áreas de encosta. A drenagem da água para as partes mais baixas da paisagem promove a concentração de ácidos húmicos, principalmente daqueles de baixo peso molecular, o que favorece a formação da Gt (Ghidin et al., 2006). Nas cotas mais altas do relevo, com menor umidade e maior temperatura, a formação preferencial é da Hm, em razão da facilidade de desidratação da ferriidrita (Kämpf & Schwertmann, 1983).

A substituição isomórfica (SI) do Fe³⁺ por Al³⁺ na estrutura interfere na cristalinidade do mineral, causando a contração na cela unitária em razão do menor raio iônico do Al³⁺ em relação ao Fe³⁺ (Inda et al., 2005), determinando maior estabilidade dos cristais a reações redutivas por causa do estado de oxidação constante do Al. A estimativa da SI na Hm

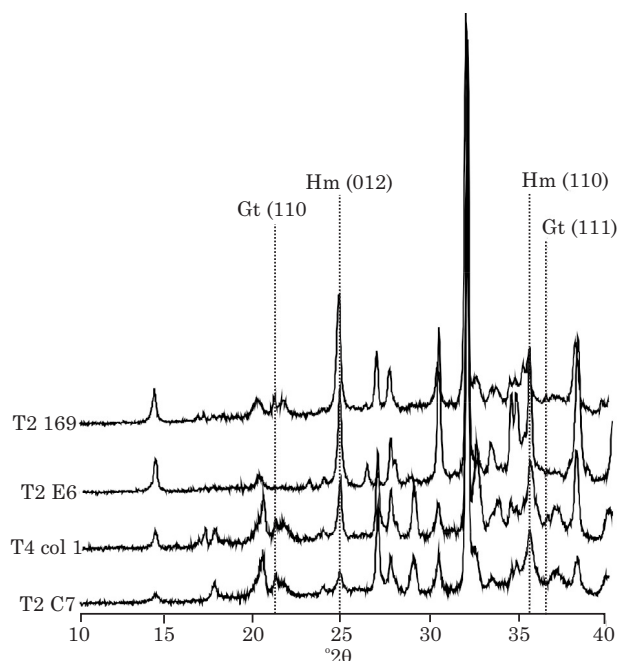


Figura 3. Difratoogramas de raios-X de argila tratada com soluções de NaOH 5,0 mol L⁻¹ para concentração de óxidos de Fe.

evidenciou uma variação de 11,7 a 3,6 cmol_c mol Al³⁺ e na Gt de 33,4 a 13,2 cmol_c mol Al³⁺, estando esses valores dentro do intervalo geralmente esperado tanto para a Hm como para a Gt (Inda et al., 2005). Valores de SI na Gt acima de 15 cmol_c mol Al³⁺ podem ser considerados altos, já que o provável limite tolerado pela estrutura da Gt é de 33 cmol_c mol Al³⁺ (Schwertmann & Taylor, 1989; Correa et al., 2008).

Potencial discriminante das fontes

A aplicação do teste estatístico não paramétrico, denominado teste-*H* ou *Kruskal-Wallis* em nível de significância de 90 % ($H_{\text{crítico}} = 4,60$), selecionou 11 variáveis das 36 analisadas (Quadro 3). Da análise dos elementos geoquímicos e da dissolução seletiva das formas cristalinas e mal cristalizadas dos óxidos, foram selecionadas nove variáveis: Ba, La, Mn, Sr, Ti, Na, P, Mn_{dc} e COT. As variáveis mineralógicas selecionadas foram Kt e Gt.

Variáveis relacionadas à dissolução seletiva de Fe e Mn, sejam esses cristalinos ou amorfos, evidenciam fatores de intemperismo e reações de oxidação-redução. O COT, apesar de ser uma variável que pode apresentar problemas na análise pela sua instabilidade no sistema e pelo grande enriquecimento que pode ser encontrado no sedimento em suspensão (Minella et al., 2009a), foi utilizado como variável-traço, por se encontrar dentro dos limites em que os fatores de correção puderam corrigir, estando associado a fatores de manejo do solo. Esse estudo chama atenção para o elemento Na, o qual foi selecionado como variável com capacidade discriminante, porém, deve se levar em

consideração a sua instabilidade no ambiente como fácil lixiviação e enriquecimento de seus teores no sedimento em suspensão.

A capacidade discriminante das variáveis Kt e Gt pode estar relacionada com a questão de estabilidade de complexos organominerais. A Gt apresenta menor tamanho de cristal e maior área superficial específica do que a Hm, e maior concentração de grupos funcionais (-OH) na superfície (Dick & Schwertmann, 1996; Inda & Kämpf, 2005; Inda et al., 2007). Assim, a Gt possui maior efetividade na estabilidade de complexos organominerais que a Hm, podendo, assim, se tornar mais estável no sistema, apresentando uma capacidade traçadora mais significativa.

Foi realizada a determinação do parâmetro *Lambda de Wilks* (Λ^*) para avaliar os resultados da análise de variância multivariada e determinar o grupo de variáveis que otimiza a discriminação das fontes (Quadro 4). O parâmetro Λ^* demonstra a capacidade discriminante do conjunto de variáveis em cada passo (*step*). Quando o valor é igual a 1, não existe capacidade discriminante (as fontes são consideradas iguais) do conjunto de variáveis selecionadas. Já quanto mais próximos os valores forem de 0, indica que a variabilidade dentro do grupo é pequena em comparação com a variabilidade total, ou seja, a maior parte da variabilidade total do conjunto de amostras pode ser atribuída à diferença entre os grupos, ou, nesse caso, fontes.

As variáveis foram testadas na análise de variância e aquelas que apresentaram menores valores de Λ^* foram selecionadas para o modelo de classificação. Esse conjunto de quatro variáveis é o melhor que explica a alternância que existe entre as fontes. Dessa forma, essas são estatisticamente suficientes para fazer a previsão da origem do sedimento. O valor 0,617 demonstra que o COT elucidava 32,3 % da variação entre as fontes. Posteriormente, o valor cai para 0,303 com a adição do La. Isso evidencia que, adicionando o La ao conjunto de variáveis, o COT e o La explicam 69,7 % da variação entre as fontes. Com a adição do Na e Gt, o valor de Λ^* cai para 0,176, ou seja, as quatro variáveis esclarecem juntas 82,4 % da variação existente entre as fontes.

Classificação das amostras de sedimento em suspensão

Para correção dos efeitos de diluição do material grosseiro das fontes, foi realizado o cálculo do fator de correção, sendo possível assim a comparação dos teores dos elementos químicos das fontes com os dos sedimentos em suspensão. Neste estudo, foi considerado como material não reativo a fração maior que 150 μm . Para o fator de correção, foi utilizada a porcentagem de diferença entre as frações 150 e 63 μm , que, segundo Horowitz (1991), seriam as partículas primárias, corrigindo assim as concentrações químicas das fontes por meio dessa proporção. A análise de classificação das fontes foi realizada

Quadro 2. Teores de ferro encontrados na Goethita (FeGt) e Hematita (FeHm), teores de Goethita (Gt) e Hematita (Hm) nas amostras, relação (Gt/Gt+Hm) e substituição isomórfica de Fe por Al na hematita e na goethita

Amostra ⁽¹⁾	Gt/(Gt+Hm) ⁽²⁾	Substituição Isomórfica ⁽³⁾		FeGt	Gt	FeHm	Hm
		Gt	Hm				
		DRX					
cmol _c mol ⁻¹ Al		%					
T1 227	0,521	17,3	11,0	1,28	2,03	1,17	1,67
T1 268	0,056	13,2	11,0	0,27	0,44	4,61	6,59
T1 C 6	0,274	28,2	11,0	0,67	1,06	1,77	2,53
T1 E 2	0,028	21,7	7,3	0,16	0,25	5,55	7,94
T1 E 3	0,052	33,4	11,0	0,15	0,24	2,72	3,89
T2 139	0,459	10,9	11,0	0,28	0,44	0,33	0,47
T2 169	0,039	17,3	11,0	0,04	0,06	0,91	1,30
T2 C 6	0,170	32,4	6,0	0,38	0,60	1,84	2,63
T2 C 7	0,331	23,8	4,8	0,60	0,95	1,21	1,73
T2 E 6	0,057	30,2	8,5	0,18	0,29	3,03	4,33
T2 E 7	0,213	19,4	11,0	0,16	0,25	0,58	0,83
T3 4	0,037	19,4	11,0	0,05	0,07	1,20	1,72
T3 12	0,315	30,4	3,6	0,58	0,92	1,26	1,80
T3 C 5	0,499	21,4	11,0	1,08	1,71	1,08	1,55
T3 C 6	0,582	14,9	11,0	1,68	2,67	1,21	1,73
T3 E 2	0,320	23,4	11,0	0,43	0,68	0,91	1,30
T3 E 4	0,077	25,8	11,0	0,24	0,38	2,87	4,11
T3 E 7	0,213	28,2	11,0	0,07	0,11	0,25	0,36
T4 44	0,438	15,3	11,0	0,03	0,05	0,04	0,06
T4 60	0,270	23,8	8,5	0,46	0,73	1,24	1,77
T4 C 2	0,238	25,8	11,0	0,82	1,31	2,64	3,77
T4 C 4	0,238	31,9	9,7	0,31	0,49	1,00	1,42
T 4_1 ⁽⁵⁾	0,182	13,2	11,7	0,53	0,83	2,36	3,37
T 4_2	0,203	14,9	11,7	0,49	0,77	1,91	2,74

⁽¹⁾ As amostras com números inteiros (227), letras C e E, correspondem às amostras das fontes malha, canal e estradas, respectivamente. ⁽²⁾ Relação obtida pelas análises de DRX. ⁽³⁾ Substituição isomórfica na hematita, segundo Schwertmann et al. (1979), e na goethita, segundo Schulze (1984). ⁽⁴⁾ Porcentagens de Fe na hematita (FeHm), na goethita (FeGt) e dos minerais Hm e Gt na amostra. ⁽⁵⁾ Amostras de sedimento da primeira coleta (T4_1) e da segunda (T4_2).

comparando as variáveis com seus teores normais e após serem corrigidas pelo fator de correção. Já para as análises mineralógicas não houve o problema relacionado à correção de granulometria pelo fato de que todas as análises, tanto das fontes como do sedimento em suspensão, foram realizadas na fração argila.

O modelo de classificação das amostras de sedimentos em suspensão foi testado com todas as variáveis do teste *Kruskal-Wallis* (teste *H*) e com o procedimento padrão, por meio das variáveis selecionadas na análise discriminante (Quadro 5) para as duas coletas de sedimentos. Os dois procedimentos diferiram muito em relação aos seus resultados, principalmente em relação aos valores do ERM. Isso se deve ao fato de que algumas variáveis contribuíam consideravelmente com grande parcela de erro como

Mn DCB (49,9 %) e P (36,2 %), por exemplo. Sendo assim, a hipótese de que usando todas as variáveis selecionadas pelo teste *H* traria melhoria aos resultados, não foi aceita. A partir disso, as variáveis usadas para o modelo de predição da porcentagem de contribuição de cada fonte de produção de sedimentos foram as selecionadas pelo parâmetro *Wilk's Lambda* (Λ^*).

A inclusão das variáveis mineralógicas se apresentou eficiente para o modelo de predição. Não somente pela diminuição do ERM, mas também pela maior coerência dos resultados obtidos, quando foi testada a composição geoquímica + composição mineralógica. A partir da análise do erro atribuído a cada variável, pode ser observado que ao suprimir a variável mineralógica Gt da análise, usando somente a composição geoquímica, ocorreu aumento no ERM e

Quadro 3. Resultados do teste de *Kruskal-Wallis* para cada variável (geoquímica, dissolução seletiva e mineralogia) e teor de cada variável no solo das fontes

Variável	Teste <i>Kruskal-Wallis</i>		Concentração média na fonte		
	$H^{(1)}$	$p^{(2)}$	Estrada	Canal	Malha
			g kg ⁻¹		
Al	1,971	0,3731	37,737	23,138	23,737
Fe	2,969	0,2266	30,549	28,663	22,926
Ca	2,988	0,2245	1,722	2,562	1,613
Ba	5,316	0,0701*	0,096	0,184	0,141
Mg	2,054	0,3580	0,096	0,184	0,141
La	8,416	0,0149*	0,021	0,027	0,018
Li	1,646	0,4390	0,000	0,001	0,001
Mn	6,037	0,0489*	0,019	0,017	0,013
Ni	1,590	0,4515	0,016	0,009	0,008
Sr	7,315	0,0258*	0,024	0,057	0,035
Zn	3,626	0,1631	0,017	0,024	0,021
K	2,759	0,2517	2,078	1,690	1,917
Ti	6,516	0,0385*	2,938	4,441	3,686
Pb	1,901	0,3864	0,007	0,010	0,009
Cu	1,809	0,4047	0,047	0,045	0,034
Cr	1,397	0,4972	0,016	0,011	0,011
Na	8,264	0,0160*	0,194	0,202	0,105
Be	3,384	0,1847	0,002	0,002	0,001
Co	3,448	0,1783	0,015	0,021	0,019
P	6,269	0,0435*	0,156	0,266	0,293
Si	0,936	0,6261	0,156	0,135	0,138
V	2,568	0,2769	0,130	0,150	0,112
COT	7,394	0,0248*	9,011	15,622	18,287
Dissolução seletiva ⁽³⁾					
Fe (DCB)	2,081	0,3532	24,694	23,233	17,167
Fe (oxa)	1,660	0,4360	2,014	3,860	2,316
Mn (DCB)	7,857	0,0197*	0,234	0,802	0,714
Mn (oxa)	1,050	0,5913	0,076	0,542	0,258
Al (DCB)	1,377	0,5021	4,107	2,392	2,606
Al (oxa)	3,972	0,1372	2,397	1,160	1,696
Mineralogia ⁽⁴⁾					
PM 2:1	3,909	0,1416	0,0002	0,0004	0,0003
PM Kt	1,157	0,5607	0,0016	0,0016	0,0016
2:1	3,504	0,1734	71,671	139,375	98,852
Kt	4,724	0,0942*	627,893	666,979	600,734
PM DCB	0,116	0,9432	106,934	111,675	122,873
Gt	6,620	0,0134*	3,134	12,568	5,925
Hm	1,234	0,5393	32,493	21,920	19,220

⁽¹⁾ Valor do teste de discriminação que se aproxima dos valores da distribuição qui-quadrado - $H_{\text{crítico}}$ (90 %; e 2 gl) = 4,60. ⁽²⁾ Probabilidade de que as fontes diferiram entre si, segundo a distribuição qui-quadrado; e * valores de $p < 0,10$. ⁽³⁾ Teores de elementos extraídos com DCB e teores dos elementos extraídos com Oxalato de Amônio. ⁽⁴⁾ PM 2:1, perda de massa dos minerais 2:1; PM Kt, perda de massa da caulinita; 2:1, valor correspondente à quantidade de minerais 2:1 encontrados na amostra; Kt, valor correspondente à quantidade de caulinita (Kt) encontrada na amostra; PM DCB, perda de massa das amostras após tratamento com DCB; e Gt e Hm, quantidade dos minerais Goethita (Gt) e Hematita (Hm) encontrados nas amostras das fontes.

Quadro 4. Resultado da análise da função discriminante com acréscimo gradual de cada variável e os valores correspondentes da minimização do *Lambda de Wilk's* (Λ^*)

Step	1	2	3	4
Variável	COT	La	Na	Gt
Λ^* acumulado ⁽¹⁾	0,617	0,303	0,217	0,176

⁽¹⁾ Valores acumulados com a adição de cada variável.

resultado pouco coerente com a situação da bacia, visto que o modelo não detectou as estradas como fonte de produção de sedimentos. Com a composição geoquímica, a contribuição da malha foi 24,4 e 20,9 % e dos canais 75,6 e 79,1 %, para a primeira e a segunda coleta de sedimentos, respectivamente. O baixo número de variáveis selecionadas pela análise discriminante (La, Na, COT e Gt) e a retirada de uma variável (Gt) que contribui pouco para o ERM podem ser as causas para as distorções nos resultados entre as comparações

Quadro 5. Contribuição relativa das áreas de estrada, canal e malha de amostragem na produção de sedimentos na bacia hidrográfica do rio Vacacaí-Mirim

Fonte	Teste <i>Kruskal-Wallis</i> (<i>H</i>) ⁽¹⁾				<i>Wilk's Lambda</i> (Λ^*) ⁽²⁾				
	Sem correção ⁽³⁾		Com correção ⁽⁴⁾		Sem correção		Com correção		
	Coleta								
	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	
Composição geoquímica + composição mineralógica									
Malha		29,3	40,3	69,2	67,7	14,6	24,2	33,7	33,5
Canal		70,7	59,7	30,8	32,3	62,6	52,1	36,0	35,5
Estrada		0,0	0,0	0,0	0,0	22,8	23,8	30,3	30,9
ERM		17,7	9,0	15,8	7,4	16,3	11,3	12,3	8,7
Erro relativo por variável	Ba	5,3	0,3	2,5	0,0				
	La	1,4	0,7	0,7	0,5	1,6	0,8	0,1	0,1
	Mn	18,9	0,0	11,3	0,7				
	Sr	4,9	6,9	5,0	7,6				
	Ti	1,7	0,0	8,1	0,8				
	Na	23,4	24,8	26,9	28,4	20,0	20,8	15,9	17,7
	P	36,2	15,0	23,9	7,9				
	Mn DCB	49,9	27,4	43,2	22,6				
	COT	36,1	15,6	22,6	7,6	42,1	22,0	32,8	16,7
	Kt	9,0	0,4	27,8	3,1				
	Gt	7,4	7,8	2,0	2,5	1,7	1,6	0,3	0,3
Composição geoquímica									
Malha		0,0	0,0	44,2	24,1	0,0	0,0	24,4	20,9
Canal		100,0	100,0	55,8	75,9	100,0	100,0	75,6	79,1
Estrada		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ERM		14,7	6,6	12,3	6,1	18,2	11,1	15,2	10,4
Erro relativo por variável	Ba	3,0	0,2	1,7	0,2				
	La	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,1
	Mn	17,4	0,1	11,8	0,4				
	Sr	1,5	1,6	2,4	2,7				
	Ti	3,7	0,7	8,7	1,1				
	Na	15,9	14,3	20,5	17,8	15,9	14,3	16,1	17,2
	P	37,6	17,0	27,0	12,6				
	COT	38,4	18,8	26,3	13,6	38,4	18,8	29,5	14,1

⁽¹⁾ Resultado das contribuições das fontes usando todas as variáveis selecionadas no teste de *Kruskal-Wallis* (*H*). ⁽²⁾ Resultado das contribuições das fontes usando somente as variáveis obtidas da análise discriminante *Wilk's Lambda* (Λ^*). ⁽³⁾ Porcentagens das contribuições das fontes sem aplicação do fator de correção (Horowitz, 1989). ⁽⁴⁾ Porcentagens das contribuições das fontes após correção.

da composição geoquímica e composição geoquímica + composição mineralógica.

Este trabalho testou diferentes grupos de variáveis com o auxílio de procedimentos estatísticos, porém, assume como discussão o padrão para o método *fingerprinting*, que é a proporção de cada fonte por meio de variáveis oriundas da análise discriminante, de acordo com trabalhos anteriormente realizados (Yu & Oldfield, 1989; Walling & Collins, 2000; Minella et al., 2009 a,b; Collins et al., 2012). O modelo de classificação foi eficiente na minimização da função objetiva, usando as variáveis da análise discriminante para ambas as coletas de sedimento em suspensão. Os erros ficaram abaixo de 15 %, que é o limite aceitável para tal verificação (Walling & Collins, 2000). Para a composição geoquímica + composição mineralógica, verificou-se o predomínio da contribuição da fonte canal (36,0 e 35,5 %), seguido da malha (33,7 e 33,5 %) e estradas (30,3 e 30,9 %), para a primeira e a segunda coletas de sedimento, respectivamente. O local de coleta de amostras de sedimento em suspensão foi instalado no exutório da bacia, portanto, a análise engloba toda a dinâmica de transporte de sedimentos da área. Os resultados condizem com a situação da área onde são evidentes os processos de assoreamento do rio Vacacaí-Mirim, como desestabilização de margens e mudança no curso do seu leito.

CONCLUSÕES

1. As variáveis mineralógicas, teor de caulinita e goethita, apresentaram capacidade discriminante e puderam ser usados como traçadores na identificação das fontes de produção de sedimentos e na avaliação da proporção de contribuição de cada uma das fontes, aumentando assim a capacidade de estimativa do método *fingerprint*.

2. A maior contribuição na produção de sedimentos foi dos canais fluviais, seguido da malha e por último das estradas.

LITERATURA CITADA

- BALLANTINE, D.J.; WALLING, D.E.; COLLINS, A.L. & LEEKS, G.J.L. The content and storage of phosphorus in fine-grained channel bed sediment in contrasting low land agricultural catchments in the UK. *Geoderma*, 151:141-149, 2009.
- BIRD, G.; BREWER, P.A.; MACKLIN, M.G.; NIKOLOVA, M.; KOTSEV, T.; MOLLOV, M. & SWAIN, C. Quantifying sediment-associated metal dispersal using Pb isotopes: Application of binary and multivariate mixing models at the catchment-scale. *Environ. Pollut.*, 158:2158-2169, 2010.
- CAITCHEON, G.G. Applying environmental magnetism to sediment tracing: Tracers in hydrology. IAHS Public., 215:285-292, 1993.
- CLEMENTE, C.A. & AZEVEDO, A.C. Mineral weathering in acid saprolites from subtropical, Southern Brazil. *Sci. Agric.*, 64:601-607, 2007.
- COLLINS, A.L.; ZHANG, Y.; McCHESNEY, D.; WALLING, D.E.; HALEY, S.M. & SMITH, P. Sediment source tracing in a lowland agricultural catchment in southern England using a modified procedure combining statistical analysis and numerical modeling. *Sci. Total. Environ.*, 414:301-317, 2012.
- COLLINS, A.L.; WALLING, D.E.; McMELLIN, G.K.; ZHANG, Y.; GRAY, J.; McGONIGLE, D. & CHERRINGTON, R. A preliminary investigation of the efficacy of riparian fencing schemes for reducing contributions from eroding channel banks to the siltation of salmonid spawning gravels across the south west UK. *J. Environ. Manage.*, 91:1341-1349, 2010a.
- COLLINS, A.L.; WALLING, D.E.; WEBB, L. & KING, P. Apportioning catchment scale sediment sources using a modified composite fingerprinting technique incorporating property weightings and prior information. *Geoderma*, 155:249-261, 2010b.
- COLLINS, A.L.; ZHANG, Y.; WALLING, D.E.; GRENFELL, S.E. & SMITH, P. Tracing sediment loss from eroding farm tracks using a geochemical fingerprinting procedure combining local and genetic algorithm optimization. *Sci. Total Environ.*, 408:5461-5471, 2010c.
- CORREA, M.M.; KER, J.C.; BARRÓN, V.; FONTES, M.P.F.; TORRENT, J. & CURI, N. Caracterização de óxidos de ferro de solos do ambiente tabuleiros costeiros. *R. Bras. Ci. Solo*, 32:1017-1031, 2008.
- DICK, D.P. & SCHWERTMANN, U. Microaggregates from Oxisols and Inceptisols: Dispersion through selective dissolutions and physicochemical treatments. *Geoderma*, 74:49-63, 1996.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. Method 3050B. Acid digestion of sediments, sludges, and soils. 1996.
- GHIDIN, A.A.; MELO, V.F.; LIMA, V.C. & LIMA, J.M.J.C. Toposequências de Latossolos originados de rochas basálticas no Paraná. II - Relação entre mineralogia da fração argila e propriedades físicas dos solos. *R. Bras. Ci. Solo*, 30:307-319, 2006.
- GRIMLEY, D.A. Glacial and nonglacial sediment contributions to Wisconsin Episode loess in the central United States. *Geo. Soc. Am. Bull.*, 112:1475-1495, 2000.
- GUZMÁN, G.; BARRÓN, V. & GÓMEZ, J.A. Evaluation of magnetic iron oxides as sediment tracers in water erosion experiments. *Catena*, 82:126-133, 2010.
- HE, M.; ZHENG, H.; HUANG, X.; JIA, J. & LI, L. Yangtze river sediments from source to sink traced with clay mineralogy. *J. Asi. Earth Sci.*, 2012. (article in press). Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jseas.2012.10.001>>. Acesso em: 15 mar. 2013.

- HOROWITZ, A.J. A primer on sediment trace element chemistry. 2.ed. Chelsea, Lewis, 1991. 136p.
- INDA, A.V.; KÄMPF, N.; GIASSON, E. & SILVA, J.A.L. Cinética da dissolução redutiva da goethita e hematita em solos poligenéticos. *Ci. Rural*, 35:553-561, 2005.
- INDA, A.V. & KÄMPF, N. Variabilidade de goethita e hematita via dissolução redutiva em solos de região tropical e subtropical. *R. Bras. Ci. Solo*, 29:851-866, 2005.
- INDA, A.V.; BAYER, C.; CONCEIÇÃO, P.C.; BOENI, M.; SALTON, J.C. & TONIN, A.T. Variáveis relacionadas à estabilidade de complexos organominerais em solos tropicais e subtropicais brasileiros. *Ci. Rural*, 37:1301-1307, 2007.
- JACKSON, M.L. Soil chemical analysis - Advanced course. Madison, Prentice-Hall, 1979. 895p.
- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. The 5 M NaOH concentration treatment for iron oxides in solis. *Clays Clay Miner.*, 30:40-408, 1982.
- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climosequence in southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils. *Geoderma*, 29:27-39, 1983.
- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. Avaliação da estimativa de substituição de Fe por Al em hematitas de solos. *R. Bras. Ci. Solo*, 22:209-213, 1998.
- KASANIN-GRUBIN, M. Clay mineralogy as a crucial factor in badland hillslope processes. *Catena*, 2012. (article in press). Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2012.08.008>>. Acesso em: 15 mar. 2013.
- KIM, W.; DOH, S.J.; YU, Y. & LEE, Y.I. Magnetic evaluation of sediment provenance in the northern East China Sea using fuzzy c-means cluster analysis. *Mar. Geol.*, 2013. (article in press). Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.margeo.2013.01.001>>. Acesso em: 15 mar. 2013.
- KITAGAWA, Y. & MOLLER, M.R.F. Clay mineralogy of some typical soils in the Brazilian Amazon region. *Pesq. Agropec. Bras.*, 14:201:228, 1979.
- MARTÍNEZ-CARRERAS, N.; KREIN, A.; GALLART, F.; IFFLY, J.F.; PFISTER, L.; HOFFMANN, L. & OWENS, P.N. Assessment of different colour parameters for discriminating potential suspended sediment sources and provenance: A multi-scale study in Luxembourg. *Geomorphology*, 118:118-129, 2010.
- MELO, V.F.; FONTES, M.P.F.; NOVAIS, R.F.; SINGH, B. & SCHAEFER, C.E.G.R. Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos. *R. Bras. Ci. Solo*, 25:19-32, 2001.
- MELO, V.F.; TOLEDO, F.H.; MOURA, R.; LIMA, V.C. & GHIDIN, A.A. Caracterização química e mineralógica de agregados de diferentes classes de tamanho de Latossolos Bruno e Vermelho localizados no estado do paraná. *R. Bras. Ci. Solo*, 32:67-83, 2008.
- MIGUEL, P.; DALMOLIN, R.S.D.; PEDRON, F.A.; SAMUEL-ROSA, A.; MEDEIROS, P.S.C.; MOURA-BUENO, J.M. & BALBINOT, A. Solo e dinâmica de ocupação das terras em áreas do rebordo do planalto do Rio Grande do Sul. *R. Bras. Agron.*, 17:447-455, 2011.
- MINELLA, J.P.G. & MERTEN, G.H. Monitoramento de bacias hidrográficas para identificar fontes de sedimentos em suspensão. *Ci. Rural*, 41:424-432, 2011.
- MINELLA, J.P.G.; MERTEN, G.H. & CLARKE, R.T. Método *fingerprinting* para identificação de fontes de sedimentos em bacia rural. *R. Bras. Eng. Agric. Amb.*, 13:633-638, 2009a.
- MINELLA, J.P.G.; MERTEN, G.H.; WALLING, D.E. & REICHERT, J.M. Changing sediment yield as an indicator of improved soil management practices in southern Brazil. *Catena*, 79:228-236, 2009b.
- MINELLA, J.P.G.; MERTEN, G.H.; REICHERT, J.M. & SANTOS, D.R. Identificação e implicações para a conservação do solo das fontes de sedimentos em bacias hidrográficas. *R. Bras. Ci. Solo*, 31:1637-1646, 2007.
- NORRISH, K. & TAYLOR, M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. *J. Soil Sci.*, 12:294-306, 1961.
- PEDRON, F.A.; AZEVEDO, A.C. & DALMOLIN, R.S.D. Alteração mineralógica de Neossolos em uma climotossossequência no Planalto do Rio Grande do Sul. *Ci. Rural*, 42:451-458, 2012.
- SAMUEL-ROSA, A.; MIGUEL, P.; DALMOLIN, R.S.D. & PEDRON, F.A. Uso da terra no Rebordo do Planalto do Rio Grande do Sul. *Ci. Natura*, 33:161-173, 2011.
- SARTORI, P.L.P. Geologia e geomorfologia de Santa Maria. *Ci. Amb.*, 38:19-42, 2009.
- SCHULZE, D.G. The influence of aluminium on iron oxides. VIII - Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. *Clays Clay Miner.*, 32:36-44, 1984.
- SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R.W.; TAYLOR, R.M. & LEWIS, D.G. The influence of aluminium on iron oxides: Preparation and properties of Al-substituted hematites. *Clays Clay Miner.*, 29:269-276, 1979.
- SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. *Minerals in soil environments*. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.379-438.
- TORRENT, J. & CABEDO, A. Sources of iron oxides in reddish brown soil profiles from calcarenites in Southern Spain. *Geoderma*, 37:57-66, 1986.
- VENTURA, E.; NEARING, M.A.; AMORE, E. & NORTON, L.D. The study of detachment and deposition on a hillslope using a magnetic tracer. *Catena*, 48:149-161, 2002.
- WALLING, D.E. & COLLINS, A.L. *Integrated assessment of catchment sediment budgets: A technical manual*. Exeter, University of Exeter, 2000. 168p.
- WALLING, D.E.; COLLINS, A.L. & STROUND, RW. Tracing suspended sediment and particulate phosphorus sources in catchments. *J. Hydrol.*, 350:274-289, 2008.
- WALLING, D.E. & WOODWARD, J.C. Tracing sources of suspended sediment in river basins: A case study of the River Culm, Devon, UK. *Mar. Freshw. Res.*, 46:327-336, 1995.

YEOMANS, J.C. & BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 19:1467-1476, 1988.

YU, L. & OLDFIELD, F. A multivariate mixing model for identifying sediment source from magnetic measurements. *Quater. Res.*, 32:168-181, 1989.