

EMPREGO DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA PARA O MAPEAMENTO DE TRONCOS DE ÁRVORES EM CAMPINAS, SÃO PAULO

José Augusto da Col e Maria Izabel Marette Silveira Bueno*

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13083-970 Campinas – SP, Brasil

Recebido em 5/2/09; aceito em 21/5/09; publicado na web em 6/11/09

ENERGY DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE APPLIED TO MAPPING OF TREE STEMS IN CAMPINAS, SÃO PAULO. Dendrochemistry is based on the determination of elements retained in tree rings, which can be useful to characterize environmental occurrences. This work shows elemental mappings obtained by EDXRF of the cross section of a tree stem. The tree is originated from a polluted area in Campinas, São Paulo. Some profiles, as the sulfur one, show variations that can be attributed to external contributions, whereas the silicon one can be inferred to a protection defense natural mechanism. Besides being simultaneous and multielementar, the main advantages here are its performance through a non-destructive sample treatment and the ease of operation of XRF equipments.

Keywords: tree rings; dendrochemical mapping; X-ray fluorescence.

INTRODUÇÃO

A dendrocronologia é um ramo bem estabelecido da ciência que, além de realizar a datação, ou seja, a determinação da idade das plantas, também consegue avaliar as condições do clima em tempos remotos. Isso é possível através da observação criteriosa da disposição, cor, tamanho e número de anéis formados a cada ano na seção transversal do tronco, os anéis de crescimento. Segundo a etimologia da palavra, do grego temos ologia que significa “estudo de”, crono que significa “tempo” e dendro, “usando árvores”. Esses estudos podem ser realizados com o uso de árvores mortas, que caíram naturalmente ou que foram cortadas, ou com árvores vivas, usando uma ferramenta especial que retira pequenos pedaços do interior do tronco.¹ A dendroquímica, entretanto, é uma terminologia mais recente e que, por analogia à dendrocronologia, pode ser classificada como a avaliação dos elementos químicos retidos na madeira quando do crescimento da planta. Essa retenção pode ocorrer tanto por via metabólica, pelo sistema solo-água-raiz ou por interações atmosféricas externas. Dessa forma, pode ser utilizada para a comprovação da ocorrência de históricos ambientais.²

Grande parte das árvores pode viver de 100 a 200 anos, embora alguns pinheiros americanos possam chegar a 5000 anos de idade. Assim, as árvores podem armazenar importantes registros de variações climáticas remotas ou de catástrofes ecológicas, que incluem emissões vulcânicas e terremotos. Com o crescimento, as árvores se tornam mais altas e maiores e, anualmente, formam novas células, que são dispostas na forma de anéis concêntricos relacionados com o tronco. Em geral, cada anel corresponde à quantidade de madeira produzida em um ano. A quantidade anual de madeira produzida é proporcional às variações de temperatura, das chuvas, de exposição ao sol, entre outros parâmetros. Em um determinado ano, a insuficiência de chuvas e a presença de plantas competitivas ao lado de uma árvore fazem com que ela apresente um crescimento lento, com a preponderância de anéis mais estreitos. Entretanto, a presença de chuvas abundantes e o fato da árvore estar isolada aceleram o processo, produzindo anéis de crescimento mais largos.¹ A Figura 1 mostra a seção transversal do tronco da árvore Acácia utilizada nesse estudo, onde anéis de crescimento anuais distintos podem ser observados.

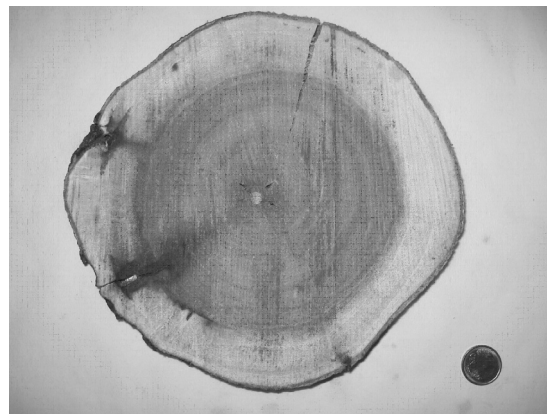


Figura 1. Seção transversal do tronco de árvore do gênero Acácia, com seus correspondentes anéis de crescimento anual (à direita, uma moeda de 5 centavos de real, com 20 mm de diâmetro)

Como mencionado anteriormente, variações na forma, cor e composição dos anéis de crescimento são causadas por alterações ambientais quando os anéis são formados. Um parâmetro ambiental que também pode influenciar é a ocorrência de emissões de NO_x e SO_x na atmosfera, que acarretam no fenômeno conhecido como chuva ácida. Pela observação dessas variações, condições remotas do clima podem ser inferidas.³

Da mesma forma, muito outros elementos podem ser encontrados e correlacionados com atividades antropogênicas do passado ou de dias atuais. Os processos de assimilação podem envolver incorporação pelas folhas, no caso da poluição atmosférica, ou pelo sistema solo-água-raiz quando da contaminação aquática. Relações entre a época da poluição e alterações de concentrações de metais pesados e enxofre (no caso de chuva ácida causada por SO_x) podem ser estabelecidas, por exemplo.

A literatura apresenta uma série de casos onde anéis de crescimento são usados para monitoramento ambiental. Pinheiros próximos a uma fundição no lago Roosevelt, Washington, EUA, foram monitorados e concentrações anormais de zinco e cádmio foram relacionadas com épocas de picos de atividades da fábrica.⁴

Altas concentrações de Cl, Br e Na foram encontradas em árvores que se desenvolveram próximas a um estuário marinho e esses resul-

*e-mail: bell@iqm.unicamp.br

tados foram apontados como a causa da diminuição no crescimento normal das plantas.⁵ Uma variação anormal nas concentrações de Ca em função do tempo foi verificada em pinheiros siberianos, devido à perturbação de processos de troca iônica causada por íons poluentes na raiz da planta.⁶ Um estudo similar foi realizado em florestas do noroeste dos EUA e sua conclusão foi de que há uma intensa correlação entre a ocorrência de chuva ácida e concentrações alteradas de Ca.⁷

Os elementos Mg, Mn e Pb foram monitorados em anéis de crescimento de áreas urbanas do Reino Unido. Foi observado um declínio acentuado nas concentrações de Pb desde 1975.⁸ Esse mesmo artigo mostra a presença de Cd, um metal muito tóxico, em árvores próximas de uma refinaria de Cu. Além dessa informação, foi observado que a 6 km de distância da refinaria, os teores foram menores. Em Portugal, Ni foi determinado em áreas industriais.⁹

Usando estudos de dendroquímica, a diminuição da produção de açúcar de borbo nos EUA foi relacionada com alterações na composição química dos anéis, causada principalmente por altas concentrações de Al.^{10,11} Deposições atmosféricas de S foram reconhecidas na Geórgia, EUA, quando foi verificado um aumento de 200% na concentração do elemento em alguns pinheiros entre 1978 e 1998.¹²

No Canadá, determinações multielementares foram realizadas em anéis de crescimento provenientes de região próxima a uma fundição. Foram verificadas alterações nos teores de Ca, Cd, Pb, Cu, Mn, Hg e Zn.¹³ Na Noruega, altos valores de concentração de Al, Fe, Ca, Ba e Sr foram medidos nas proximidades de uma fábrica de Al extinta.¹⁴ O acúmulo de Pb em árvores próximas a uma fundição também foi verificado no período de 1975 a 1995 e o decréscimo acentuado nesses valores foi observado após o fechamento da fábrica.¹⁵

Em Toronto, Canadá, um estudo muito interessante mostrou um gradiente de concentração de Pb, Cu, Zn, Cr e V ao longo de uma estrada que faz a ligação da zona urbana com a zona rural. Variações das concentrações com relação ao tempo também foram observadas nesse estudo.¹⁶ Os elementos N, P, K, Ca, Mg, Mn e Al foram determinados em anéis de árvores de uma região poluída da Bélgica, fornecendo informações relativas a 95 anos anteriores ao de 1998. Concluiu-se que as concentrações de Mg, Mn e Ca foram as que mais se alteraram nesse período.¹⁷ Na Cidade do México, uma avaliação de 100 anos pôde ser realizada e demonstrou que existe uma alta correlação entre o pH do solo, as concentrações de metais tóxicos e o aumento de urbanização.¹⁸ Uma chuva ácida sintética foi preparada e sua ação sobre a retenção de metais nos anéis de crescimento pôde ser estimada.¹⁹ Resultados muito interessantes obtidos para hidrocarbonetos clorados²⁰ e Pb²¹ em estudos desenvolvidos na Inglaterra e EUA mostram a real possibilidade de datação de contaminações ambientais através da dendroquímica. Plantas que crescem em altas montanhas são especialmente sensíveis a variações climáticas e ecológicas, sendo que a presença de metais tóxicos foi relacionada na Itália como um dos parâmetros que mais contribuíram para esse tipo de avaliação.²²

Uma grande variedade de técnicas analíticas tem sido usada para determinar a composição de anéis de crescimento de árvores. A maioria dos estudos relata o uso da espectrometria de absorção atômica (AAS), após um processo de preparo de amostras com digestão ácida.²³⁻²⁵ Outros métodos de rotina incluem a espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)^{26,27} e a emissão de Raios-X induzidos por partículas (PIXE).²⁸ A análise por ativação neutrônica instrumental (INNA) é a técnica nuclear mais utilizada.^{4,29-31}

Em 2001, o uso de radiação síncrotron e espectrometria de massa demonstrou uma distribuição não uniforme de metais no tronco de árvores, relacionada com deposições de metais por atividades de mineração, bem como pela correção do pH de lago devido à ocorrência de chuvas ácidas.³² Através da análise de troncos de sibipirunas por

SR-TXRF, foi possível observar uma diminuição nos teores de Pb na cidade de Piracicaba após 1990, quando esse elemento deixou de ser usado como aditivo na gasolina.³³ De forma semelhante, o mesmo grupo de pesquisadores quantificou os elementos P, K, Ca, Ti, Fe, Sr, Ba e Pb.³⁴ Essa técnica também foi empregada na Sibéria e demonstrou que um acúmulo de Br, Zn e Cl, com distribuição praticamente uniforme, está relacionado com o nível de precipitação atmosférica na região. Diferentemente, para os elementos K, Ca, Sr, Mn e Fe, há um maior acúmulo na parte externa do tronco.³⁵

Entre os métodos de espectroscopia atômica, a fluorescência de Raios-X (XRF) é o único método que possui um caráter multielementar, simultâneo e não-destrutivo, permitindo determinações rápidas e, ao mesmo tempo, mantendo a integridade da amostra.^{36,37} Dessa forma, o mapeamento da superfície dos anéis de árvores pode ser facilmente obtido, sem a alteração da morfologia das amostras, conforme demonstrado por Smith *et. al.* em 2008.³⁸ No estudo aqui apresentado, a amostra precisa apenas ser limpa, seca e acondicionada em um sistema de posicionamento x-y automático e preciso, denominado normalmente de bandeja r- θ .

PARTE EXPERIMENTAL

Amostras de três fatias de tronco e seus respectivos anéis de crescimento foram obtidas de uma Acácia cortada em área urbana de Campinas, SP. Essa área é considerada potencialmente poluída por emissões atmosféricas, já que há grande tráfego de veículos automotores. O procedimento de corte da árvore é o normalmente utilizado pelo Departamento de Parques e Jardins da Prefeitura de Campinas. Essa árvore é uma planta sadia, que foi cortada para permitir o acesso à garagem de um prédio recém- construído.

Os 10 discos obtidos possuíam diâmetro médio de 18 cm e espessura de 3 a 4 cm. Pela contagem do número de anéis, a idade da planta foi estimada em 6 a 8 anos. Os discos foram secos ao sol por 4 dias e, então, foram limpos com um pincel macio para a remoção de pequenos pedaços de madeira acumulados durante o corte. As irradiações foram realizadas em um equipamento EDX700, da marca Shimadzu, que é um equipamento simples e fácil de ser operado. Para acomodar a amostra no sistema de movimentação r- θ (que pode operar com amostras de diâmetro máximo de 80 mm) e para facilitar a evacuação da câmara de irradiação, os discos foram cortados em peças menores, como mostrado na Figura 2. O corte dos discos foi executado de forma a otimizar o número de anéis em cada irradiação.

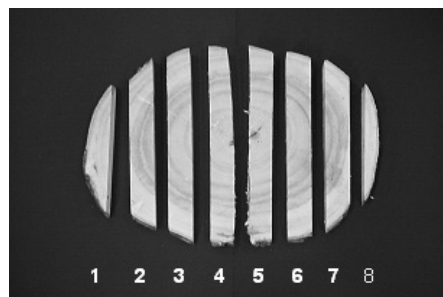


Figura 2. Amostra de número 5 de um total de 10 da árvore Acácia, dividida em fatias menores, com 20 mm de largura

A amostra 5 foi escolhida como a mais representativa do conjunto de amostras. Na irradiação utilizada para a detecção de elementos pesados (Ti a U), foi empregado um tempo de irradiação de 1000 s e 50 kV de voltagem aplicada no tubo de raios-X. Para que o tempo morto do detector fosse mantido em 25% do tempo total, um valor

médio de 676 μA também foi automaticamente aplicado ao tubo. Para elementos leves (Na a Sc), os valores correspondentes foram 300 s de irradiação, 15 kV de voltagem aplicada e 51 μA de corrente média. A pressão na câmara de irradiação foi mantida em 30 Pa por todo o tempo de análise. Na amostra 5, foram escolhidos 17 pontos para serem irradiados, sendo que esses pontos foram marcados através do monitor do software que gerencia o equipamento. Os espectros foram gerados em termos da intensidade de emissão (contagens/segundo/microampere) em função da energia (keV). As concentrações elementares foram calculadas através do método de parâmetros fundamentais, um método absoluto bem estabelecido.³⁹ Finalmente, os mapas elementares foram construídos com as concentrações (micrograma/grama) variando de acordo com a posição de amostragem (mm).

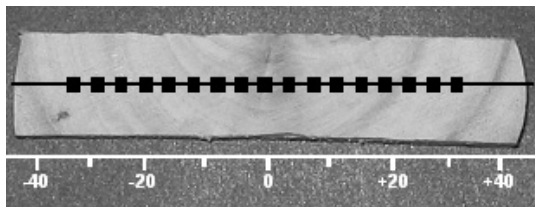


Figura 3. Marcação dos pontos irradiados na amostra 5 (17 pontos). O ponto zero representa o centro da árvore enquanto +40 e -40, os pontos mais externos

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A alta porosidade das amostras e a grande quantidade de umidade presente causaram dificuldade na evacuação da câmara de irradiação, sendo esse o primeiro problema a ser enfrentado. A secagem das amostras em estufa por 8 h não foi suficiente. A Figura 4 mostra que, após quatro etapas de evacuação consecutivas para o disco seco e inteiro, a pressão alcançada no interior da câmara foi de 243 Pa. Para iniciar a irradiação automática em condições de vácuo, a pressão na câmara deve ser igual ou inferior a 30 Pa.

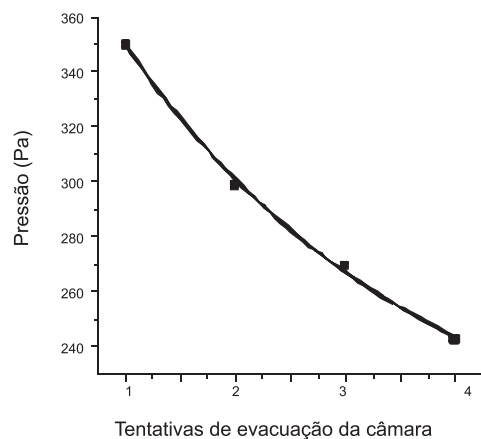


Figura 4. Gráfico de pressão na câmara de irradiação do equipamento EDX 700 após cada tentativa de evacuação para o disco inteiro de tronco de árvore

Com a diminuição das dimensões da amostra (peças com 80 mm de comprimento e 20 mm de largura), como mostrado na Figura 3, foram obtidas duas melhoras no procedimento. Em primeiro lugar, a pressão necessária foi mais facilmente obtida, como mostrado na Tabela 1.

Então, a amostra com dimensões reduzidas pode ser acoplada ao sistema de posicionamento automático do equipamento EDX700 (bandeja r- θ). Esse procedimento é mais conveniente, uma vez que

Tabela 1. Valores de pressão (Pa) na câmara de irradiação para a amostra de tronco de árvore inteira e com suas dimensões reduzidas

Tentativa	Pressão (Pa)	
	Amostra inteira	Amostra reduzida e seca
1	350	44
2	299	34
3	270	31
4	243	30*

* valor de pressão de operação do equipamento, quando solicitada a obtenção do espectro sob vácuo.

a câmara não necessita ser aberta para o posicionamento manual de cada ponto a ser irradiado e, dessa forma, não existe a necessidade de se realizar uma nova evacuação. O número de determinações por hora pode então ser aumentado de forma significativa com o novo procedimento. Para cada ponto de amostragem, foi obtido um espectro multielementar e simultâneo, como mostrado na Figura 5. Nessa figura observa-se, além dos picos dos elementos estudados, um pico $K\alpha$ do elemento Rh, material que constitui o alvo metálico no tubo gerador de raios-X do equipamento. Esse tipo de pico é característico do espalhamento da radiação quando se realizam análises de fluorescência de raios-X em amostras com matrizes orgânicas.

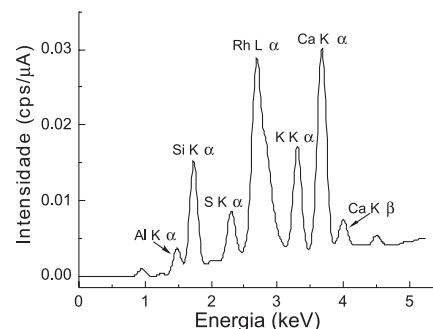


Figura 5. Espectro de fluorescência de raios X típico obtido para elementos leves (Na a Sc) em um dos pontos irradiados da amostra 5

A presença dos elementos Al, Ca, Cu, K, Na, S e Si foi verificada nas amostras e os mapas correspondentes a esses elementos são mostrados nas Figuras 6, 7 e 1S a 5S (material suplementar).

As Figuras 1S, 2S e 3S (material suplementar) representam os perfis dos elementos Na, K e Cu nos anéis das árvores, respectivamente. O elemento K é um micronutriente abundante nos vegetais, que possui alta mobilidade, não participando assim da formação estrutural ou morfogenética das plantas. Sua função principal é regular o potencial osmótico e o balanço iônico, além de ativar mais de 60 enzimas.⁴⁰

O Cu também participa como cofator em processos enzimáticos. É interessante notar que onde as concentrações são elevadas para Na, o oposto é observado para Cu e K. Um processo de competição entre esses elementos pode ser observado nesses mapas. Os elementos Cu e K são conhecidos por participar da regulação de processos metabólicos enzimáticos, enquanto que Na e K participam principalmente do balanço iônico. O Na pode ser, em altas concentrações, tóxico para as plantas, uma vez que a ação essencial do K é suprimida nessas situações.^{40,41}

A ação tóxica do Al para as plantas é bem conhecida, sendo que sua ocorrência está relacionada com a existência de um baixo pH no solo, geralmente menor que 5. Em solos com valores de pH mais elevados, a hidrólise e consequente precipitação do metal evita sua incorporação pelo vegetal^{40,42} (Figura 4S, material suplementar).

O Ca (Figura 5S, material suplementar) pode ser considerado um elemento essencial, bem como um agente da morfogênese estrutural das plantas. Ele atua na formação das paredes celulares e de membranas, o que é muito importante para processos relacionados à permeabilidade, seletividade e outros processos fisiológicos, como a bomba de Ca.⁴³

Muitas plantas acumulam sílica em suas paredes celulares, geralmente na forma de um polímero amorfo, conhecido como sílica biogênica ou fitolitos. Isso contribui para a rigidez e elasticidade da planta e explica o fato de partes jovens apresentarem maiores concentrações de silício que regiões mais antigas, como pode ser observado no mapa da Figura 6 (centro do anel).^{40,42}

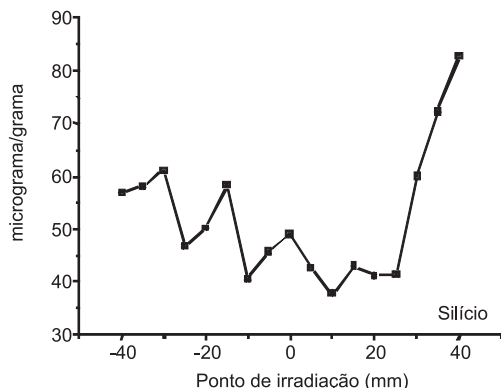


Figura 6. Perfis de concentração para o elemento Si nos anéis de crescimento –face da árvore voltada para a calçada (-40 mm); região do centro do tronco (0 mm) e região voltada para a rua (+40 mm)

Uma comparação entre os perfis do Si (Figura 6) e o Ca (Figura 5S, material suplementar) pode ser interessante se considerarmos que o lado do tronco com maiores concentrações de silício e menores concentrações de cálcio está voltado para a rua, onde os efeitos do intemperismo são mais acentuados (região à direita da figura, de 0 a 40 mm). Uma hipótese para esse comportamento é que, uma vez que Si e Ca são muitas vezes considerados elementos estruturais em plantas, existe a possibilidade de que um mecanismo natural seja desenvolvido para a proteção contra interações hostis e agressivas, algo como um “escudo de sílica”. Os valores antagonísticos para cálcio e silício podem, então, indicar que um processo morfogênico competitivo possa estar ocorrendo.

O enxofre (Figura 7) faz parte de uma série de classes de compostos importantes para os vegetais, incluindo aminoácidos (cisteína e metionina), proteínas, vitaminas (tiamina e biotina) e coenzimas (A-coenzima, relacionada com a respiração das plantas).^{40,42,44}

Como muitos solos apresentam concentrações razoáveis de S, altas concentrações desse elemento nas partes mais externas da planta indicam um aumento na retenção por mecanismos anormais.^{40,42} Um desses mecanismos pode ser iniciado pela chuva ácida ou apenas pelas emissões de SO_x, que é causada pelo intenso tráfego na região onde a árvore se encontrava.

Essas Figuras (6, 7 e 1S a 5S no material suplementar) revelam também uma variação sazonal, que pode ser um indicativo de que existem níveis mais elevados de poluição em determinadas estações.

CONCLUSÕES

O estudo permite concluir que o mapeamento elementar dos troncos de árvores por EDXRF pode ser muito útil para avaliar mecanismos ocorrendo nas partes internas ou externas das plantas. A presença de certos elementos, como K e Cu, é mais abundante

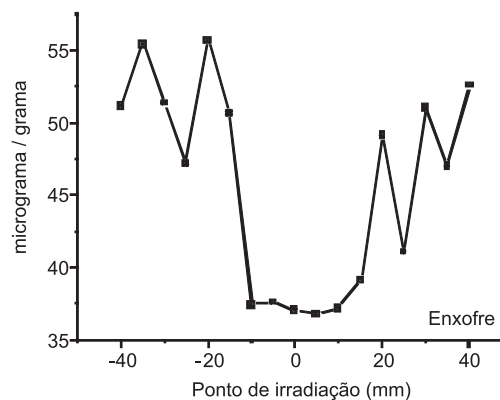


Figura 7. Perfis de concentração para o elemento S nos anéis de crescimento –face da árvore voltada para a calçada (-40 mm); região do centro do tronco (0 mm) e região voltada para a rua (+40 mm)

nas partes mais jovens das plantas, uma vez que esses elementos se relacionam com mecanismos enzimáticos e de crescimento. Outros elementos relacionados a processos estruturais, como Ca e Si, apresentam perfis antagonísticos quando das suas ocorrências. A hipótese de um “escudo de sílica”, como um vidro, é apontada aqui como um processo natural de defesa da planta contra agressões externas. As variações dos elementos podem também indicar efeitos de poluição, como o caso do S. Os anéis de crescimento podem, portanto, ser utilizados como marcadores ambientais.

MATERIAL SUPLEMENTAR

As figuras referentes aos perfis para os elementos Na (Figura 1S), K (Figura 2S), Cu (Figura 3S), Al (Figura 4S) e Ca (Figura 5S) nos anéis de crescimento da árvore estão disponíveis, com acesso livre e gratuito, na forma de arquivo PDF, em <http://quimicanova.sbq.org.br>.

AGRADECIMENTOS

J. A. Col agradece ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico (CNPq) e ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC-UNICAMP) pela bolsa de estudo concedida durante a execução desse estudo.

REFERÊNCIAS

1. <http://www.ltrr.arizona.edu/research.html>, acessada em Fevereiro 2009.
2. <http://web.utk.edu/~grissino/gallery.htm#Rings>, acessada em Fevereiro 2009.
3. Amato, I.; *Anal Chem.* **1988**, *60*, A1103.
4. Schaumloffel, J. C.; Filby, R. H.; Moore, B. C.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1996**, *207*, 425.
5. Yanosky, T. M.; Hupp, C. R.; Hackney, C. T.; *Ecol. Appl.* **1995**, *5*, 785.
6. Shortle, W. C.; Smith, K. T.; Minocha, R.; Alexeyev, V. A.; *J. Biogeogr.* **1995**, *22*, 467.
7. Shortle, W. C.; Smith, K. T.; Minocha, R.; Lawrence, G. B.; David, M. B.; *J. Environ. Qual.* **1997**, *26*, 871.
8. Watmough, S. A.; Hutchinson, T. C.; Evans, R. D.; *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 114.
9. Nabais, C.; Freitas, H.; Hagemeyer, J.; *Plant Soil* **1996**, *183*, 181.
10. Mohamed, H. K.; Pathak, S.; Roy, D. N.; Hutchinson, T. C.; McLaughlin, D. L.; Kinch, J. C.; *Water, Air, Soil Pollut.* **1997**, *96*, 321.
11. Watmough, S. A.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2002**, *136*, 165.
12. Capellato, R.; Peters, N. E.; Meyers, T. P.; *Water, Air, Soil Pollut.* **1998**, *103*, 151.

13. Watmough, S. A.; Hutchinson, T. C.; Evans, R. D.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 2185.
14. Prohaska, T.; Stadlbauer, C.; Wimmer, R.; Stingeder, G.; Latkoczy, C.; Hoffmann, E.; Stephnowitz, H.; *Sci. Total Environ.* **1998**, 219, 29.
15. Anderson, S.; Chappelka, A. H.; Flynn, K. M.; Odom, J. W.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2000**, 118, 1.
16. Watmough, S. A.; Hutchinson, T. C.; Sager, E. P. S.; *Environ Pollut.* **1998**, 101, 381.
17. Penninckx, V.; Meerts, P.; Herbauts, J.; Gruber, H.; *Forest Ecol. Manag.* **1999**, 113, 23.
18. Watmough, S. A.; Hutchinson, T. C.; *Environ. Pollut.* **1999**, 104, 79.
19. Watmough, S. A.; Hutchinson, T. C.; Sager, E. P. S.; *Water, Air, Soil Pollut.* **1999**, 111, 89.
20. Yanosky, T. M.; Hansen, B. P.; Schening, M. R.; *J. Contam. Hydrol.* **2001**, 50, 159.
21. Watmough, S. A.; Hutchinson, T. C.; *Sci. Total Environ.* **2002**, 293, 85.
22. Orlando, M.; Pelfini, M.; Pavan, M.; Santilli, M.; Colombini, M. P.; *Microchem. J.* **2002**, 73, 237.
23. Kardell, L.; Larsson, J.; *Ambio.* **1978**, 7, 84.
24. Rolfe, G. L.; *Forest Sci.* **1974**, 20, 283.
25. Ward, N. I.; Brooks, R. R.; Reeves, R. D.; *Environ. Pollut.* **1974**, 6, 149.
26. Cutter, B. E.; Guyette, R. P.; *J. Environ. Qual.* **1991**, 20, 146.
27. Hogan, G. D.; Wotton, D. L.; *J. Environ. Qual.* **1984**, 13, 377.
28. Vroblecky, D. A.; Yanosky, T. M.; *Ground Water* **1990**, 28, 677.
29. Guyette, R. P.; Cutter, B. E.; Henderson, G. S.; *J. Environm. Qual.* **1993**, 22, 611.
30. Kennedy, G.; Bergeron, S.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1991**, 151, 337.
31. Sheppard, J. C.; Funk, W. H.; *Environm. Sci. Technol.* **1975**, 9, 638.
32. Martin, R. R.; Sham, T. K.; Wong-Won, G.; Jones, K. W.; Feng, H.; *X-Ray Spectrom.* **2001**, 30, 338.
33. de-Vives, A. E. S.; Moreira, S.; Brienza, S. M. B.; Medeiros, J. G. S.; Tomazello-Filho, M.; Zucchi, O. L. A. D.; Nascimento-Filho, V. F.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2006**, 61, 1170.
34. de-Vives, A. E. S.; Moreira, S.; Brienza, S. M. B.; Medeiros, J. G. S.; Tomazello-Filho, M.; Zucchi, O. L. A. D.; Nascimento-Filho, V. F.; Barroso, R. C.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **2007**, 579, 494.
35. Goldberg, E. L.; Zolotarev, K. B.; Maksimovskaya, V. V.; Kondtyev, V. I.; Ovchinnikov, D. V.; Naurzbaev, M. M.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **2007**, 575, 196.
36. Gilfrich, J. V.; Gilfrich, N. L.; Skelton, E. F.; Kirkland, J. P.; Qadri, S. B.; *X-Ray Spectrom.* **1991**, 20, 203.
37. Selin, E.; Standzenieks, P.; Boman, J.; Teeyasoontranont, V.; *X-Ray Spectrom.* **1993**, 22, 281.
38. Smith, K.; Balouet, J. C.; Oudijk, G.; *Dendrochronologia* **2008**, 26, 157.
39. Bilbrey, D. B.; Bogart, G. R.; Leyden, D. E.; Harding, A. R.; *X-ray Spectrom.* **1988**, 17, 63.
40. Marschner, H.; *Mineral Nutrition of Higher Plants*, Academic Press: London, 1990.
41. http://www.dpi.nsw.gov.au/__data/assets/pdf_file/0003/167187/soil-ph.pdf, acessada em Janeiro 2009.
42. Mengel, K.; Kirkby, E. A.; *Principles of Plant Nutrition*, International Potash Institute: Bern, 1987.
43. <http://www.biologie.uni-hamburg.de/b-online/e22/22d.htm>, acessada em Janeiro 2009.
44. Nikiforova, V. J.; Kopka, J.; Tolstikov, V.; Fiehn, O.; Hopkins, L.; Hawkesford, M. J.; Hesse, H.; Hoefgen, R.; *Plant Physiol.* **2005**, 138, 304.