

Pesquisas em Geociências

<http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias>

Diagnose de Microbiólitos Metálicos em Espécies Vegetais Endêmicas em Solos de Rochas Ultramáficas por Microscopia Eletrônica de Varredura

Maria do Carmo Lima e Cunha, Jorge Ernesto de Araujo Mariath, Egydio Menegotto,

Milton Luiz Laquintinie Formoso

Pesquisas em Geociências, 31 (1): 17-28, jan./abr., 2004.

Versão online disponível em:

<http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/article/view/19563>

Publicado por

Instituto de Geociências



Portal de Periódicos UFRGS

UNIVERSIDADE FEDERAL
DO RIO GRANDE DO SUL

Informações Adicionais

Email: pesquisas@ufrgs.br

Políticas: <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/editorialPolicies#openAccessPolicy>

Submissão: <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/submissions#onlineSubmissions>

Diretrizes: <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/submissions#authorGuidelines>

Data de publicação - jan./abr., 2004.

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil

Diagnose de Microbiólitos Metálicos em Espécies Vegetais Endêmicas em Solos de Rochas Ultramáficas por Microscopia Eletrônica de Varredura

MARIA DO CARMO LIMA E CUNHA¹, JORGE ERNESTO DE ARAUJO MARIATH², EGYDIO MENEGOTTO¹
& MILTON LUIZ LAQUINTINIE FORMOSO¹

¹ Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Caixa Postal 15001, CEP 91509-900, Porto Alegre, RS, Brasil. maria.cunha@ufrgs.br

² Departamento de Botânica, Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, CEP 91509-900, Porto Alegre, RS, Brasil.

(Recebido em 01/04. Aceito para publicação em 04/04)

Abstract - The aim of this paper is to investigate by SEM the presence of crystalline forms of noble metals in dehydrated tissues of *Scutia buxifolia* (Rhamnaceae), *Scoparia montevidensis* (Scrophulariaceae) and *Adiantopsis cf. chlorophylla* (Pteridaceae), a endemic vegetation on ultramafic soils from Pedras Pretas, São Sepé, southernmost Brazil. Chemical composition of rocks, soils and ash plants were also determined by ICP-MS. The rocks and soils from Pedras Pretas show the expected geochemical pattern of ultramafic ones. Despite the low concentrations of some trace elements and noble metals in ash plants, the BSE images obtained by electron microprobe reveal the presence of semicrystals of Au, Pt, and Ag, besides Ni, Cr, Fe and Ca in xilem parenchyma cells from the species concerned. These preliminary data show the necessity of combination of mineralogical with biogeochemical and physiological investigations in order to demonstrate the importance of these plants in forming biominerals. Moreover, studies about metallic concentrations in plant tissues can contribute to the comprehension of detoxication mechanisms of plants that can be applied for phytoremediation purposes.

Keywords - image analysis, microcrystalline forms, noble metals, endemic vegetation, ultramafic soils.

INTRODUÇÃO

Algumas espécies vegetais podem acumular elementos metálicos que são tóxicos às plantas em geral organismos, mesmo em pequenas concentrações. Esta peculiaridade permite que determinadas espécies sejam usadas em programas de prospecção mineral ou em programas de fitoremediação de solos contaminados. Além disso, o acúmulo de elementos metálicos nas plantas define não só o conteúdo de micronutrientes como o conteúdo de metais tóxicos na alimentação humana.

As complexas interações no transporte destes elementos, do meio externo para o interior do vegetal, e sua distribuição e acúmulo, como aglomerados amorfos ou como semicristais, em estruturas celulares ou subcelulares, decorrem de processos específicos para cada espécie. No entanto, as causas da variação de forma e de localização dos precipitados metálicos (microbiólitos) em diferentes compartimentos internos da planta são ainda pouco conhecidas.

Neste trabalho descrevem-se os aspectos concernentes à absorção de elementos metálicos por espécies vegetais endêmicas em solos formados a partir de rochas ultramáficas, em relação aos teores do solo e da rocha subjacente, e à precipitação dos mesmos na forma de cristalóides em determinados tecidos das plantas.

Por ser o foco principal deste estudo centrado em *Scutia buxifolia* (Rhamnaceae), *Scoparia montevidensis* (Scrophulariaceae) e *Adiantopsis cf. chlorophylla* (Pteridaceae), plantas ocorrentes em solos derivados de rochas ultramáficas serpentinizadas da área de Pedras Pretas, Rio Grande do Sul, buscou-se identificar por microscopia eletrônica de varredura as diferentes espécies químicas de elementos como o Ni e Cr, platinóides associados como Pt e Pd, além do Au, concentradas nestes vegetais. Elementos de significativa relevância ambiental, como Cu, Pb, além de Fe, Zn e Ca também são abordados. Por sua vez, a composição química das fases minerais inclusas nos tecidos vegetais é relacionada com os teores dos

elementos obtidos nas cinzas de folhas das espécies estudadas, por ICP-MS, os quais são relacionados com os teores do solo e da rocha subjacente.

Neste estudo, busca-se também um maior entendimento dos padrões de absorção, translocação e acúmulo dos íons metálicos nas plantas, que leve ao conhecimento dos limites de tolerância e dos sintomas de fitotoxicidade de espécies com potencial para áreas contaminadas. Pesquisas relativas à fitotoxicidade dos metais pesados e à tolerância das espécies ao estresse geoquímico têm dado à biogeoquímica um papel de destaque em programas de fitorrecuperação de solos poluídos ou de biomineralização de cultivos, através do uso de plantas acumuladoras, ou em programas de prospecção geoquímica, por meio de plantas indicadoras.

CARACTERÍSTICAS GEOBOTÂNICAS DE TERRENOS ULTRAMÁFICOS

Sobre seqüências ultramáficas de diferentes regiões do mundo, em geral, se desenvolvem solos cuja composição química propicia o desenvolvimento de uma vegetação endêmica, especialmente sobre serpentinitos (Brooks, 1987). Os solos derivados destas rochas têm alto teor de Mg, Ni, Cr e Co, e baixas concentrações de importantes nutrientes como Ca, P e K.

Uma característica de terrenos ultramáficos é a baixa densidade de vegetação que contrasta fortemente, e, em geral de modo abrupto, com a vegetação que recobre os solos de rochas adjacentes.

As associações vegetais dos substratos ultramáficos podem apresentar variações de acordo com a localização, topografia, profundidade do solo e outros fatores ambientais, mas, em geral, as espécies vegetais associadas às rochas ultramáficas tendem ao nanismo e são restritas a este tipo de habitat.

Muitas espécies encontradas adjacentes aos solos sobre serpentinitos não ocorrem sobre estes, e outras se desenvolvem sobre os mesmos, mas com diferentes aspectos morfológicos. Algumas poucas espécies ocorrem em ambos os habitats. Estas diferenças de vegetação são usadas para delinear descontinuidades geológicas, sendo muitas vezes visíveis a um observador casual.

No Brasil, embora sejam poucos os registros relativos a estudos da chamada flora ultramáfica, destacam-se o trabalho de Lima e Cunha (1985) que distingue gabros de peridotitos serpentinizados por meio da concentração de Ni, Cr e Co em espécies

vegetais ocorrentes na região de Pedras Pretas, São Sepé, RS; o trabalho de Brooks *et al.* (1990) sobre a ocorrência de numerosas espécies endêmicas nos complexos ultramáficos do sul e oeste de Goiás, identificando pela primeira vez na América do Sul a presença de hiperacumuladoras de níquel (>1000 µg/g de Ni em peso seco) nos solos desses complexos; o estudo de Filgueiras *et al.* (1993) que descrevem uma nova espécie de gramínea endêmica (*Ophiochola hydrolithica*), com limitada distribuição ao longo do Cinturão Ultramáfico de Goiás, e os estudos geobotânicos/biogeoquímicos de Lima e Cunha *et al.* (1997) na seqüência máfica/ultramáfica de Cerro Mantiqueira, Lavras do Sul, RS, que mostram que em termos de composição, densidade e freqüência, o padrão da vegetação é distintamente diferente nos serpentinitos. Além disso, análises biogeoquímicas revelaram altos teores de Ni, Cr, Co e Mg nas cinzas vegetais de espécies endêmicas nos solos ultramáficos dessa seqüência.

CARACTERÍSTICAS DA ÁREA DE PEDRAS PRETAS

Geologia

As litologias máfico-ultramáficas de Pedras Pretas, área objeto deste estudo, em termos regionais correspondem a um maciço proterozóico, com idade de cerca de 1000 m.a. (Sartori, 1978). Este maciço consiste em um fragmento de um complexo estratiforme, circundado na parte sul por rochas metamórficas que fazem contato com as unidades básicas por meio de falhas com orientação NE-SW e NW-SE. Rochas sedimentares representadas por arenitos, folhelhos e siltitos avermelhados constituem a cobertura na parte sul.

Nas partes norte, leste e oeste o maciço faz contato com o Granito Periférico do Complexo Granítico de São Sepé através de complexo sistemas de falhas aproximadamente N-S e E-W. Na margem oeste, ocorre forte fragmentação das rochas ultramáficas, em decorrência dos esforços que geraram os falhamentos. Nestes locais, as rochas ultramáficas encontram-se mais intensamente serpentinizadas, indicando a facilidade maior de migração dos fluidos que geraram tal alteração, provavelmente provenientes da intrusão do granito. (Fig.1)

As relações entre as rochas máficas e ultramáficas também se dá através de falhamentos, na maior parte da área. A unidade ultramáfica apresenta estratificação rítmica e forma um conjunto

côncavo sobreposto à unidade máfica. Sua estrutura bandada apresenta-se sob forma de repetidos níveis composicionais, representados por dunito (parcial ou totalmente serpentinizado), peridotito, piroxenito e gabro com espessuras que variam de milímetros a

centímetros. Em campo, a variação litológica das rochas ultramáficas igualmente permite diferenciá-las em: dunito bandado com harzburgito fortemente serpentinizado, dunito/harzburgito serpentinizados e peridotitos com menor grau de serpentinização.

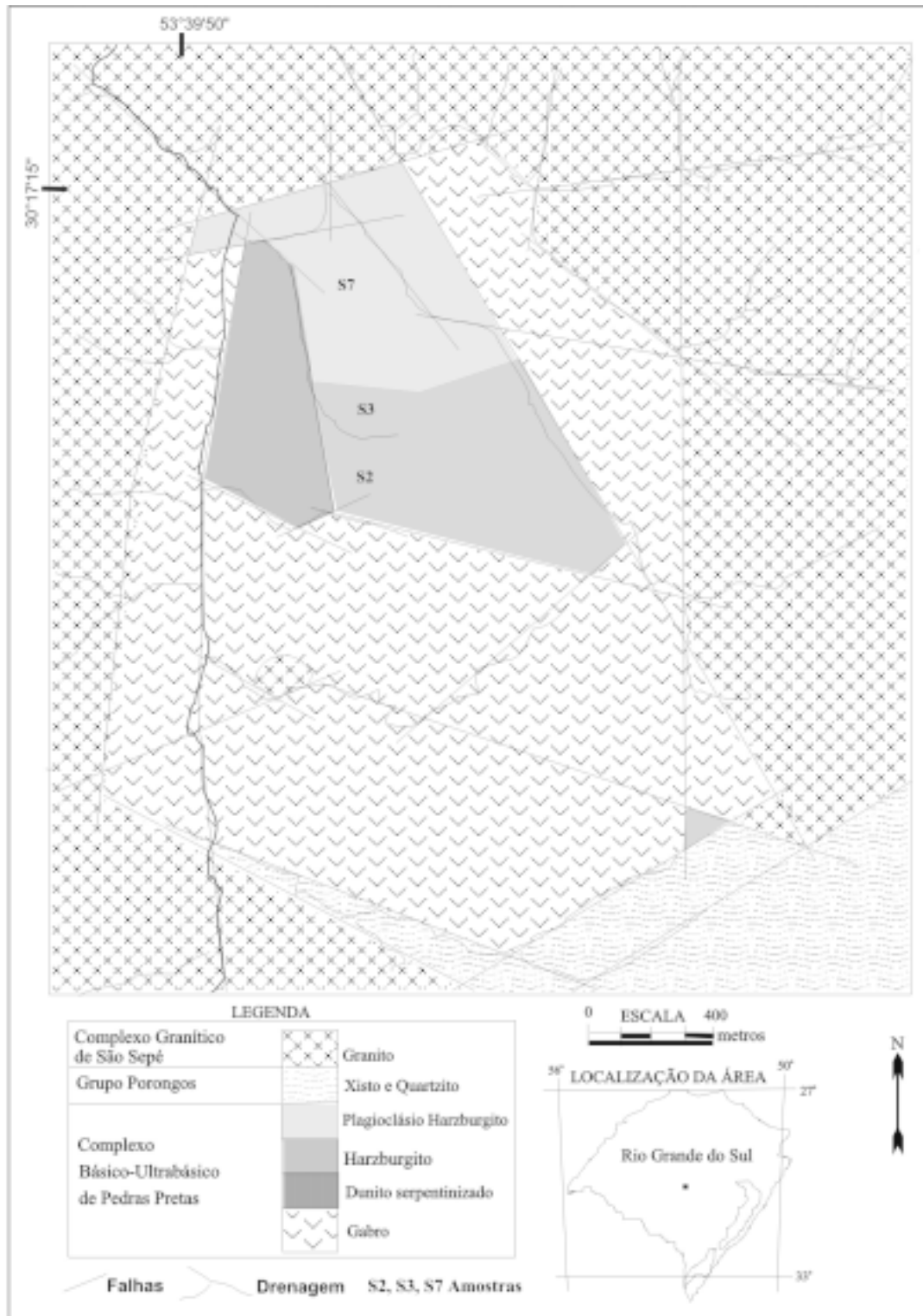


Figura 1 - Geologia da Área de Pedras Pretas (Menegotto, 2001 inédito), com indicação das estações de amostragem.

Solos

Na área de Pedras Pretas, em locais ocupados pelas rochas ultramáficas, predominam solos pouco desenvolvidos, embora ocorram também solos com horizonte B incipiente e solos com horizonte B textural.

Como solos pouco desenvolvidos, destacam-se os litossolos, predominantes e representados pelo horizonte A, com espessura entre 10 e 55 cm e cor bruno-avermelhada, que transiciona para um horizonte C constituído por saprólito amarelo-esverdeado ou amarelo-avermelhado. Nas baixadas, junto as drenagens, ocorrem também solos hidromórficos (*Gley Humico*) pouco desenvolvidos, com horizonte A argilo-síltico e de cor escura, horizonte B ausente e horizonte C espesso (mais de 2,5m), argiloso e de coloração cinzenta.

Na categoria de solo com horizonte B incipiente, ocorre Cambissolo, restrito ao sopé das elevações maiores. Caracteriza-se por um horizonte A entre 30 e 60 cm e cor vermelha muito escura. O horizonte B, câmbico, representa uma mistura das características de A e de C (materiais muito intemperizados e materiais com baixa intemperização) para os quais transiciona de modo gradual. O Horizonte C é um saprólito amarelo-esverdeado.

Solos com horizonte B textural apresentam na área perfil completo (horizontes A, B e C bem diferenciados), sendo classificado como Brunizem avermelhado raso. O horizonte A (30 a 60 cm) tem coloração bruno-avermelhada escura e textura síltica, transicionando para o horizonte B de modo plano e claro. O horizonte B (20 a 40 cm) é bruno-avermelhado e tem textura argilosa, transiciona para o horizonte C (saprólito amarelo esverdeado) também de modo plano e claro (Menegotto 1982).

Vegetação

A vegetação natural predominante na área é herbácea, subarbustiva e arbustiva, destacando-se as famílias: Asclepiadaceae, Asteraceae, Rhamnaceae, Anacardiaceae, Celastraceae, Caryophyllaceae, Commelinaceae, Poaceae, Pteridaceae, Scrophulariaceae, Solanaceae e Verbenaceae.

Nas coberturas ultramáficas serpentinizadas, a vegetação é representada por exemplares arbustivos de *Scutia buxifolia* e pela associação herbácea de alta frequência e baixa densidade composta por *Scoparia montevidensis* (Scrophulariaceae), *Verbena thymoides*

(Verbenaceae) e *Adiantopsis cf. chlorophylla* (Pteridaceae), espécies endêmicas também presentes nos solos de rochas ultramáficas de Passo do Ivo e Ibaré (municípios de São Gabriel) e Cerro Mantiqueira (Lavras do Sul) (Lima e Cunha *et al.* 1997).

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de vegetais foram coletadas na área de Pedras Pretas em superfícies de alteração sobre o peridotito, que em afloramento é bandado e apresenta grãos intersticiais de sulfetos. Teores dos elementos Mg, Ca, Fe, Mn, Ni, Cr, Co, Cu, Zn, Ag, Au, Pt e Pd foram dosados nas cinzas de folhas de *S. montevidensis* e de *A. cf. chlorophylla* (Tab.1). Estes elementos foram também analisados em amostras de solo (Tab.2) e de rocha (Tab.3), coletadas nos mesmos locais amostrados para as plantas. Em laboratório, a preparação inicial das amostras de plantas, solo e rocha foi feita conforme os procedimentos analíticos usuais em geoquímica e biogeoquímica (Brooks 1987), para posterior análise por ICP-MS no Activation Laboratories LTd (Canadá).

Por microscopia eletrônica de varredura foram feitas análises em caules, rizomas, raquis ou raízes, conforme as espécies vegetais coletadas. As amostras inicialmente foram seccionadas *in vivo*, desidratadas em série etílica ascendente, transferidas para dimetoximetano e dessecadas em ponto crítico, Balzers CPD 030. O material resultante foi metalizado com carbono, em equipamento com sistema "sputtering", Balzers SCD 050.

As análises para identificação de elementos metálicos foram realizadas no Microscópio Eletrônico de Varredura, JEOL JSM 5800, do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS (CME/UFRGS). Nas observações, foram utilizadas as técnicas de elétrons retroespalhados (BSE) e de elétrons secundários (EDS).

RESULTADOS

Aspectos geoquímicos e biogeoquímicos

Nas tabelas 1, 2 e 3, encontram-se os valores obtidos para os elementos considerados nas cinzas de folhas de *Scoparia montevidensis* e de *Adiantopsis cf. chlorophylla*, no solo e nas rochas da área de Pedras Pretas.

Os valores médios de Ni, Cr, Co, Fe, Mn e Pd são maiores em *S.montevicensis*. Por sua vez, *A.cf.chlorophylla* apresenta valores médios mais elevados em Au. Ambas concentram a Pt de modo semelhante, apresentam baixos teores de Ag e, assim como no solo, baixa razão Ca/Mg.

Os teores de Cu e Zn nas duas espécies não diferem dos valores comumente encontrados em cinzas vegetais (Markert,1995). Para os elementos típicos de solos ultramáficos (Ni, Cr e Co), considerando-se o background em cinzas vegetais de 20ppm para o Cr e Ni, e 2,8 ppm para o Co (Market,1995), as espécies acima refletem bem as condições de

enriquecimento dos mesmos no solo e na rocha, conforme os dados apresentados nas tabelas 2 e 3.

Pela tabela 4, nota-se que a *S.montevicensis* reproduz melhor a paragênese mineral do ambiente ultramáfico no que se refere ao Ni, Cr, Co, Fe e Mn, além do Pd, este concentrado de modo proporcional aos teores do solo. Estudos biogeoquímicos realizados na área (Lima e Cunha 1985) em amostras de *S.buxifolia* corroboram esta afirmativa. A *A.cf.chlorophylla*, por sua vez, tem maior concentração de Zn e Ag e de Au e Pt, sugerindo, pela semelhança química desses elementos entre si, que os mesmos são absorvidos de modo similar pelo vegetal.

Tabela 1 - Concentração nas cinzas de folhas de *Scoparia montevidensis* (V-2A e V-3A) e de *Adiantopsis cf.chlorophylla* (V-2B e V-3B).

Am	Mg	Ca	Fe	Pd	Pt	Au	Mn	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ag
V-2A	7,20	5,3	5,09	12	45	30	1590	716	66,4	779	296	716	0,2
V-2B	7,51	4,8	2,89	3	49	68	1090	74	47,8	485	340	884	0,3
V-3A	2,61	2,0	10,4	10	24	31	1750	1.430	103	892	167	284	0,2
V-3B	5,07	3,3	2,60	-3	31	31	890	109	49,9	506	209	627	0,5

Nota: Mg, Ca, Fe em %; Pd, Pt, Au em ppb; demais elementos em ppm

Tabela 2 - Teores dos elementos em amostras de solo da área de Pedras Pretas.

Am	Mg	Ca	Fe	Pd	Pt	Au	Mn	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ag
S7	5,2	0,3	13	23	2	7	1580	256	185	1520	199	53	<0,2
S2	4,7	0,3	12	14	10	18	2260	1280	160	1020	83	27	<0,2
S3	4,0	0,5	9,7	9	8	36	1010	225	144	1960	1660	49	0,2

Nota: Mg, Ca, Fe em %; Pd, Pt, Au em ppb; demais elementos em ppm

Tabela 3 - Teores dos elementos em amostras de rocha da área de Pedras Pretas.

Am	Mg	Ca	Fe	Pd	Pt	Au	Mn	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ag
R7	17	1,45	9,0	1,0	1,0	5	0,13	1340	139	1240	406	84	1,0
R2	23	0,18	8,7	1,0	1,0	1,0	0,11	429	107	530	52	65	1,0
R3	21	0,43	9,2	1,0	1,0	5	0,21	455	103	554	112	27	1,0

Nota: Mg, Ca, Fe e Mn em %; Pd, Pt e Au em ppb; demais elementos em ppm.

Tabela 4 - Valores médios dos elementos considerados em *Scoparia montevidensis* (Sco) e em *Adiantopsis cf.chlorophylla* (Ad) e teores médios do solo e da rocha da área de Pedras Pretas, RS.

Am	Mg	Ca	Fe	Pd	Pt	Au	Mn	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ag
Sco	5	3,7	7,8	11	34	30	1670	1073	857	835	230	500	0,2
Ad	6,3	4,0	2,8	2,3	40	50	990	90	50	495	274	755	0,4
Solo	4,3	0,4	11	15	6	20	1620	588	160	1500	650	40	0,1
Rocha	20	0,68	9,0	1,0	1,0	3,5	0,15	740	115	775	190	60	1,0

Nota: Mg, Ca, Fe, Mn em % (com exceção do Mn no solo, em ppm); Pd, Pt, Au em ppb; demais elementos em ppm

A distribuição dos elementos nas diferentes matrizes está representada nos diagramas de barra da figura 2. Para o Ca e o Mg, percebe-se que as espécies vegetais reproduzem o comportamento destes na rocha e no solo, cuja baixa razão Ca/Mg é típica de ambiente ultramáfico. Para o Mn, as

plantas acompanham os altos valores do solo em contraste com a baixa concentração na rocha. O Fe nas quatro matrizes tem concentração semelhante.

Para os elementos menores, tanto a rocha como o solo mostram-se enriquecidos em Ni, Cr e Co, o mesmo acontecendo com a espécie *S. montevidensis*,

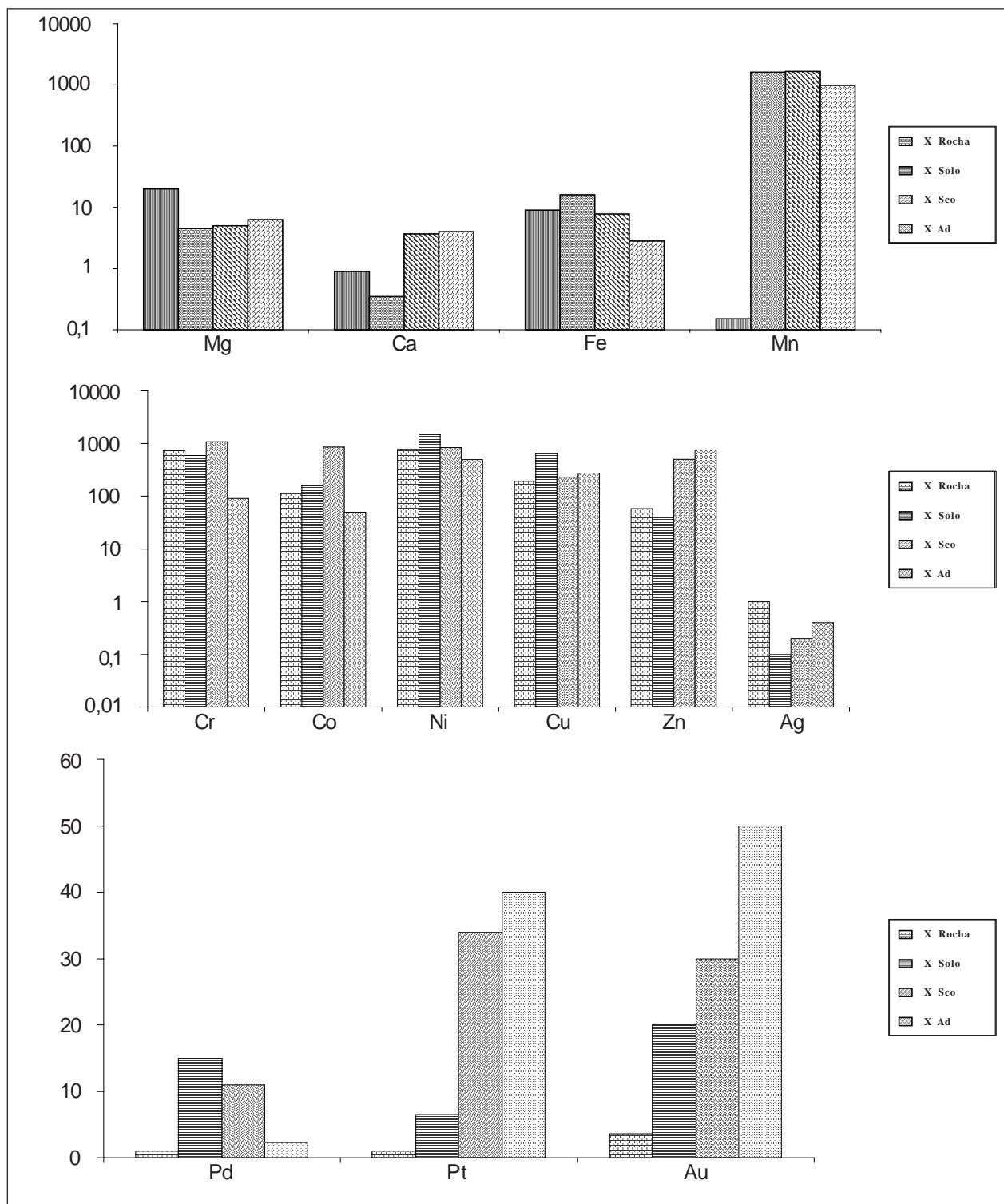


Figura 2 - Distribuição, da esquerda para direita, dos elementos maiores (%), menores (ppm) e traços (ppb) em rocha, solo e plantas da área de Pedras Pretas. (Sco = *S. montevidensis*; Ad = *A .cf. chlorophylla*).

ao contrário de *Adiantopsis cf. chlorophylla* que está levemente mais enriquecida em Cu e Zn. A Ag, em ambos os vegetais, tem valores mais elevados que o solo, apesar de seu potencial tóxico.

No caso dos elementos traço nota-se que os vegetais concentram Au e Pt de modo significativamente mais elevado que o solo e a rocha, evidenciando a analogia química desses elementos, sua mobilidade e também sua especiação, quando da absorção pela planta. Além disso, é notável a concentração de Au em *A. cf. chlorophylla*, considerando-se que o *background* em plantas de áreas não mineralizadas é < 0,5ppb (Dunn,1995).

Uma estimativa da concentração dos elementos analisados em duas das espécies de plantas amostradas, em relação aos teores obtidos para os solos e rochas da área de Pedras Pretas, é apresentada no quadro abaixo na forma de razão planta/solo/rocha.

	<i>S.montevicensis</i>	<i>A.cf.chlorophylla</i>
Mg	1,2 /1/4,6	1,5 /1/4,6
Ca	9,0 /1/1,7	12,5/ 1/ 1,7
Fe	1/1,4 /1,2	1 /3,9 /3,2
Pd	11/15/1	2,3/ 6,5/1
Pt	34 /6 /1	40 /6,0/1
Au	8,6 /5,7 /1	14/ 5,7/1
Mn	1,1/1/1	1/1,6/1,5
Cr	1,8/ 1/1,2	1/6,5/8,2
Co	7,5/1,4/1	1/3,2 /2,3
Ni	1,1/1,9/1	1/3,0 /1,5
Cu	1,2/3,4/1	1,4 /3,4/1
Zn	12,5/1/1,5	18,8/1/1,5
Ag	2,0/1/10	4,0/1/10

1) embora a baixa razão Ca/Mg seja uma característica dos terrenos ultramáficos, ambas as espécies são mais enriquecidas em Ca que o solo e a rocha. Isto porque este elemento é largamente absorvido pelas plantas, dada sua função protetora das membranas celulares. O Ca mantém a integridade destas membranas, dificultando assim absorção de elementos tóxi-

cos (Epstein 1975), constituindo um elemento importante da parede celular;

- 2) o Mn é absorvido de modo proporcional aos teores do solo e da rocha;
- 3) as razões obtidas para o Fe, Cr e Ni em *A. cf. chlorophylla* retratam a mobilidade destes elementos em ambiente serpentínico (pH médio de 6,8), embora neste ambiente o Fe e o Cr sejam menos disponíveis que o Ni e o Co. O valor da razão para este último elemento em *S.montevicensis* não somente comprova isto como atesta sua menor toxicidade;
- 4) o Zn, elemento essencial assim como o Cu, concentra-se 12 a 18 vezes mais nas plantas. Visto que tanto o solo como a rocha têm valores muito baixos em Zn, é possível que esta maior concentração (juntamente com a Ag), nas espécies analisadas, seja decorrente da alteração de sulfetos que, ao entrarem em solução, tornam-se mais disponíveis às plantas;
- 5) as altas razões obtidas para Pt e Pd, juntamente com o Au, mostram que as plantas, em especial a *S.montevicensis*, refletem a afinidade química destes elementos com o ambiente ultramáfico. Para o Au nota-se inclusive que as duas plantas analisadas acompanham o enriquecimento do solo, comparativamente aos baixos teores na rocha.

Estruturas microcristalinas

As imagens obtidas pelo método de retro-espalhamento (BSE) associadas a análise semiquantitativa (EDS) revelaram a presença de cristalóides na forma de elementos metálicos ou de compostos químicos, nos tecidos vegetais das espécies estudadas.

A imagem da figura 3A corresponde a precipitados de Zn na forma de grão com contorno irregular, com tamanho aproximado de 18x8mm, disposto em elementos traqueais no parênquima de caule de *Scutia buxifolia*. O espectro do EDS (Fig.3A') mostra o elemento em sua forma metálica.

Partículas de Au (1µm) como inclusões na parede celular do parênquima de caule de *Scutia buxifolia* são observadas na figura 3B, cujo EDS (Fig.3B') mostra o Au predominando como forma nativa.

Na figura 3C, a análise semiquantitativa por EDS (Fig.3C') indica tratar-se de um composto de Cr e Fe (Ni) precipitado no parênquima da raquis de *Adiantopsis cf. chlorophylla*, com tamanho aproximado de 4 x 0,5µm.

A figura 4A (4A'), em célula de parênquima da raiz de *Scoparia montevidensis*, mostra uma concentração de Pt na forma de pequeno grão com tamanho de 0,5µm.

Precipitação de Ni com tamanho 8x3µm, disposta como aglomerados de micropartículas planares (em branco brilhante) e de Ca (12 x 7µm), como uma massa cinza clara, de contorno difuso, em elementos traqueais da raiz de *Scoparia montevidensis* é retratada na figura 4B. A análise por EDS (Fig.4B') revela também nesta amostra a presença de cátions de Pb, Cu e Zn associados.

Cristalóides compostos de sulfeto de prata (0,5µm), na forma de grão com contorno nítido, foram identificados em elementos traqueais da raiz de *Scoparia montevidensis*, conforme a figura 4C, cuja análise semiquantitativa (Fig.4C') sugere tratar-se de argentita ou Ag nativa mais argentita.

Na figura 5A, a imagem obtida por BSE corresponde a deposição de Ni (+S) como micropartículas planares com tamanho aproximado de 4µm, no parênquima do cilindro central da raiz de *Scoparia montevidensis*. Como picos secundários observa-se no EDS a presença de Ca, Si e Zn, conforme figura 5A'.

Aglomerados de Au (Al, Fe, Ta), com tamanhos variando entre 12 e 13µm por 3 e 4µm, depositados ao longo dos feixes no parênquima do cilindro central de caule de *Scutia buxifolia* são observados na figura 5B (B').

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Na busca das soluções nutritivas, as raízes estão em constante processo de interação com o meio químico definido pelo solo, rocha e água subterrânea. Por outro lado, mecanismos complexos, intrínsecos à planta, levam os elementos para os diferentes tecidos vegetais, onde, por vezes, podem nuclear ou cristalizar na forma de diversas espécies químicas. Microcristais de ouro nativo (1µ x 0,5µ), aderidos à superfície de células de *Tsuga mertensiana*, foram identificados por MEV (Dunn 1995). Da mesma forma, cristais de cinábrio foram detectados por MET em briófitas aquáticas (Satake *et al.* 1990).

Neste estudo, análises por MEV revelaram a presença de acúmulos de metais nobres como Au, Ag, Pt, além de microcristalóides de Ni, Fe, Cr, Zn e Ca em tecidos lenhosos das espécies *Adiantopsis cf. chlorophylla*, *Scoparia montevidensis* e *Scutia buxifolia*. A forma e disposição de alguns destes

precipitados por vezes sugerem artefatos originados pela preparação das amostras. No entanto, conforme observa-se na figura 5, a deformação causada pela inclusão da partícula de Au na parede celular denota que a deposição se deu *in situ*.

Krämer *et al.* (1997), por meio de análise de Micro-PIXE, percebem ser os tricomas das folhas o sítio preferencial de acúmulo de Ni em *Alyssum lesbiacum*, espécie comum em terrenos ultramáficos serpentinizados ricos em Ni. Seus estudos mostram notável similaridade com os resultados obtidos em duas outras espécies acumuladoras, nas quais o Ni se encontrava concentrado em tecidos periféricos das folhas. Microanálises (EDAX) igualmente comprovam a deposição de Zn na epiderme das folhas de *Thlaspi caerulescens*, espécie acumuladora de Zn. Estas constatações levam Krämer *et al.* (*op.cit.*) a deduzir que o acúmulo de metais em estruturas epidérmicas da folhas pode ser uma feição comum às plantas acumuladoras de metais.

Outros autores também relatam a presença de precipitados minerais em tecidos foliares, tais como Satake (2000) que constata a presença de cristalitos de Fe na parede celular de musgos aquáticos; Motomura *et al.* (2000) observam a presença de sílica amorfa hidratada, absorvida como ácido silícico, em células foliares epidérmicas, e Psaras *et al.* (2000) encontram concentrações de Ni em células fisiologicamente inertes da epiderme foliar.

Neste trabalho as análises por MEV foram realizadas somente em tecidos lenhosos, não sendo portanto possível concordar ou não com a afirmativa de Kramer *et al.* (*op.cit.*). Entretanto, observou-se que a maior parte dos semicristais imageados localiza-se no parênquima do xilema, principal tecido condutor de água e solutos, sugerindo que os elementos absorvidos pelas plantas têm mobilidade no interior do mesmo. O fato de sua deposição, como aglomerados amorfos ou semicristais, ocorrer em tecido parenquimático, sugere absorção excessiva, levando os sais a precipitar como produto excedente em células cuja função vital seria ligada em parte à armazenagem de substâncias de reserva e, em parte, à condução horizontal.

Kovalesvkii e Kovalevskaya (2000) encontraram em tecidos suberizados de espécies vegetais formas minerais por eles definidas como marcassita, pirita, calcopirita, arsenopirita, galena, esfalerita e cinábrio, além de elementos nativos como Fe, Cu, Au, Hg, Ag, Pt, Pd, Ir, Os, Rh e Ru. Para esses autores, o fato de a maioria dos agregados acumular-se em tecidos suberizados demonstra que a plan-

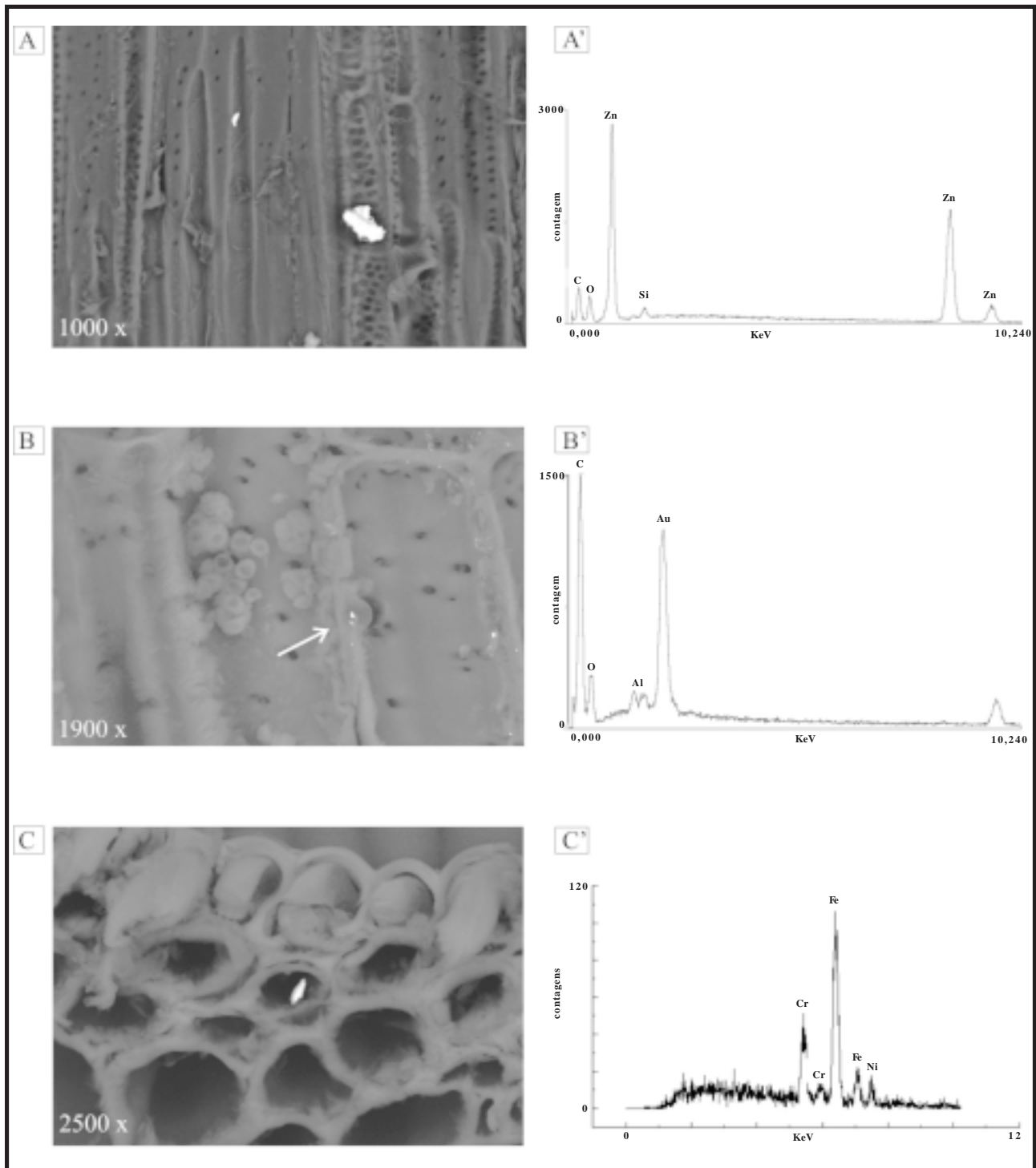


Figura 3 - Em A (A') - Zinco em elementos traqueais no parênquima do caule de *Scutia buxifolia*.1000x. Em B (B') - Caule de *Scutia buxifolia* com inclusão de Au na parede de célula do parênquima.1900x. Em C (C') - Cr e Fe (Ni) em corte transversal do raquis evidenciando o parênquima cortical, relativamente espesso, de *Adiantopsis cf. chlorophylla*. 2500x.

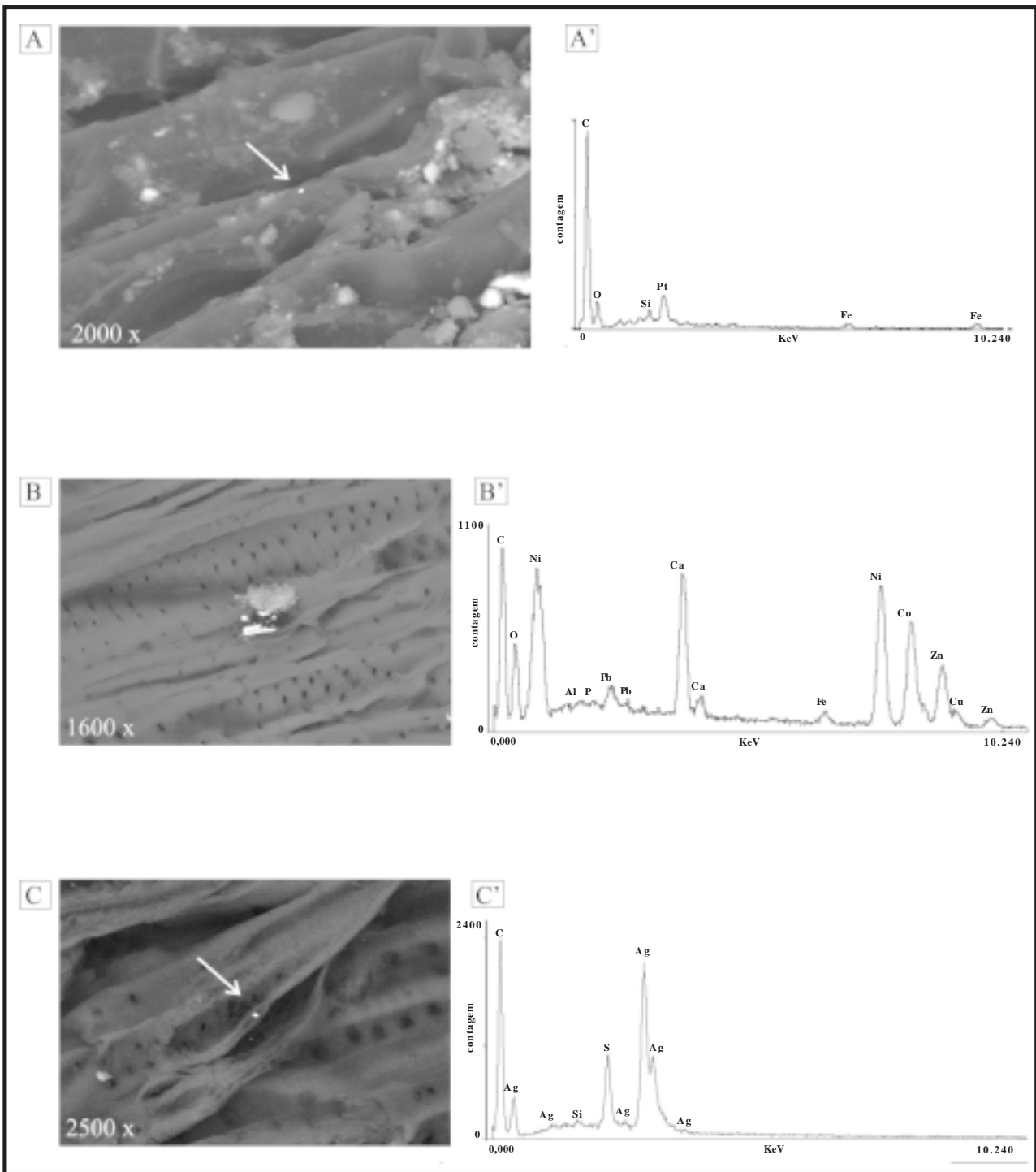


Figura 4 - Em A (A') - Raiz de *Scoparia montevidensis* mostrando um grão de platina em célula de parênquima. 2000x. Em B (B') - Ni associado a picos de Pb, Cu e Zn (em branco) e Ca (cinza claro) em elementos traqueais da raiz de *Scoparia montevidensis*. 1600x. Em C (C') - sulfeto de prata em elementos traqueais da raiz de *Scoparia montevidensis*. 2500x.

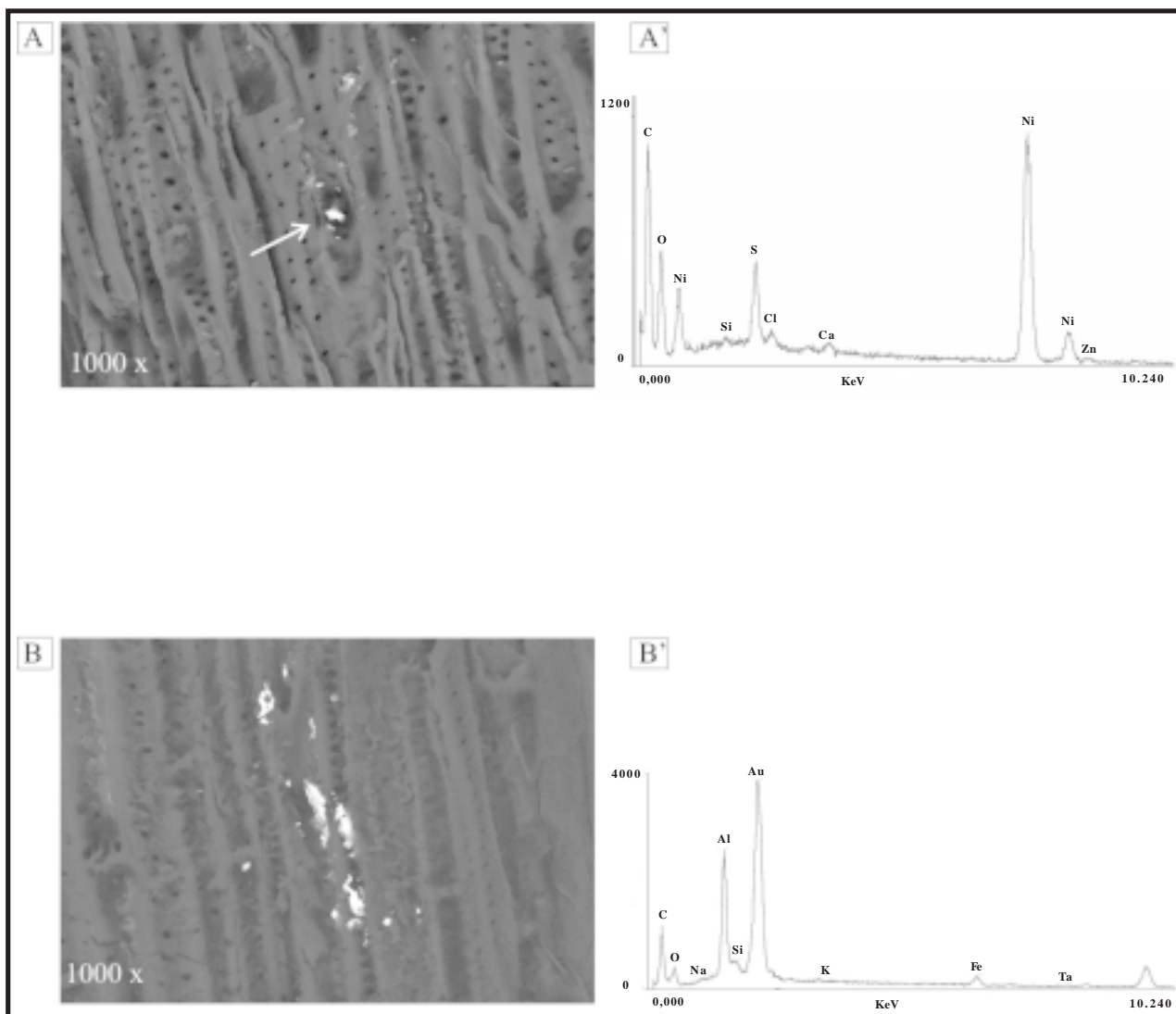


Figura 5 - Em A (A') - Ni (+S) no parênquima do cilindro central da raiz de *Scopia montevidensis*.1000x. Em B (B') - Caule de *Scutia buxifolia* com precipitados de Au (Al+Fe) no parênquima do cilindro central.1000x.

ta tem a capacidade, por mecanismos de exclusão, de secretar o excesso dos elementos químicos da seiva e dos tecidos ativos para tecidos “mortos”, na forma de partículas minerais -biólitos.

Pelo exposto conclui-se que o princípio que rege o mecanismo de exclusão quando da absorção dos elementos, do meio externo para a raiz do vegetal, em plantas metalófitas ou acumuladoras, atua também no meio interno da planta, ou seja, determinadas funções fisiológicas destas espécies excluem dos centros ativos do metabolismo os elementos indesejados ou absorvidos em excesso, acumulando-os em tecidos, células e estruturas subcelulares, gerando os biólitos. Estudos recentes (Clemens *et al.*2002) demonstram que o tráfego dos elementos metálicos ocorre dentro de cada célula do vegetal, sendo as concentrações mantidas de acordo com as

especificidades fisiológicas em cada organela e a liberação do elemento feita conforme a exigência das moléculas quelantes. Não se descarta também a possibilidade de que os elementos absorvidos, seja por processos bióticos ou abióticos, fiquem estocados na forma de precipitados, em períodos de relativa inércia fisiológica do vegetal, conforme Kovalevskii (2000).

Estudos biogeoquímicos focando a variação dos teores dos elementos nas cinzas vegetais, aliados à identificação de fases metálicas precipitadas em diferentes tecidos da planta, podem contribuir de modo significativo para o melhor entendimento dos mecanismos de desintoxicação atuantes em determinadas espécies, fato que proporciona a estas uma capacidade de fitorecuperação de ambientes poluídos. Por outro lado, tais espécies, embora por vezes não concentrem teores significativos de elementos metálicos, comuns

em ambientes geológicos propícios à prospecção mineral, têm sua ocorrência condicionada às características de ambientes geoquimicamente anômalos, o que lhes confere um caráter de plantas indicadoras.

Agradecimentos - Agradecemos à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul – FAPERGS –, por ter financiado parte desta pesquisa. (Processo nº 02/1354.1).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Brooks, R.R. 1987. **Serpentine and its Vegetation**. Discorides Press, Portland 454p.
- Brooks, R.R.; Reeves, R.D.; Baker, A.J.M.; Rizzo, J.A. & Ferreira, H.D. 1990. The Brazilian serpentine plant expedition (BRASPEX) 1988. **National Geographic Research**, **6**: 205-219.
- Clemens, S.; Palmgren, M.G. & Kramer U. 2002. A long way ahead: understanding and engineering plant metal accumulation. **TRENDS in Plant Science**, **7**(7): 309-315.
- Dunn, C. E. 1992. **Biogeochemical Exploration for Deposits of the Noble Metals**. Reprinted from NOBLE METALS AND BIOLOGICAL SYSTEMS, CRC Press, Florida, p.47-89.
- Dunn, C. E. 1995. Mineral Exploration Beneath Temperate Forests: The Information Supplied by Trees. **Exploration Mining Geology**, **4** (3):197-204
- Epstein E. 1972. **Nutrição Mineral das Plantas. Princípios e Perspectivas**. Editora da Universidade de São Paulo, 341p.
- Filgueiras, S.; Davidse, G. & Zuloaga, F.º 1993. *Ophiochloa*, a new endemic serpentine grass genus (Poaceae:Paniceae) from Brazilian cerrado vegetation. **Novon**, **3**:360-366.
- Kramer, U.; Grime, G.W.; Smith, J.A.C.; Hawes, C.R. & Baker, A.J.M. 1997. Micro Pixe as a technique for studying nickel localization in leaves of the hyperaccumulate plant *Alyssum lesbiacum*. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, **130**:346-350.
- Kovalevskii, A. L. & Kovalevskaya, O. M. 2000 **Native and sulphide mineral-forming in living organisms**. Goldschmidt 2000. Oxford, UK. Poster Session A17-2, p.175.
- Kovalevskii, A. 2000. **The Biogenic Mineralization in Plants**. Goldschmidt 2000. Oxford, UK. Journal of Conference Abstracts, v.5 (2):604.
- Lima e Cunha, M.C. 1985 Estudos biogeoquímicos no Complexo Básico-Ultrabásico de Pedras Pretas, São Sepé, RS. **Revista Brasileira de Geologia**, **15**:147-153.
- Lima e Cunha, M.C.; Saldanha, D.L. Brooks, R.R. & Dunn, C.E. 1997. A preliminary survey of the vegetation and biogeochemistry of the mafic/ultramafic sequences of the Cerro mantiqueira, Lavras do Sul, Rio Grande do Sul, Brazil. **Ofioliti**, **22** (2): 201-206.
- Markert, B. 1995. **Instrumental multielement analysis in Plant Materials**. Serie Tecnologia Ambiental, CETEM/CNPq, 8. 32p.
- Menegotto, E. 1982. **Alteração intempérica de rochas ultrabásicas em clima tropical. Evolução mineralógica e geoquímica em alguns maciços ultrabásicos do Rio Grande do Sul**. 356p. Tese de Doutorado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.
- Motomura, H.; Fujii, T. & Suzuki, M. 2000. Distribution of Silicified Cells in the Leaf Blades of *Pleoblastus chino* (Franchet et Savatier) Makino (Bambusoideae). **Annals of Botany**, **85**:751-757.
- Psaras, G.K.; Constantinidis, TH.; Cotsopoulos, B. & Manetas, Y. 2000. Relative Abundance of Nickel in the Leaf Epidermis of Eight Hyperaccumulators Evidence that the Metal is Excluded from both Guard Cells and Trichomes. **Annals of Botany**, **86**: 73-78
- Sartori, P.I. 1978. **Petrologia do Complexo Granítico São Sepé. Modelo evolucionar de granitos do sul do Brasil**. 195p. Tese de Doutorado em Geociências. Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Satake, K.; Shibata, K. & Bando, Y. 1990. Mercury Sulphide (HgS) Crystals in the Cell Walls of the Aquatic Bryophytes, *Jungermannia vulcanicola* Steph. and *Scapania undulata* (L.) **Aquatic Botany**, **36**:325-341
- Satake, K. 2000. Iron accumulation on the cell wall of the aquatic moss *Drepanocladus fluitans* in an acid lake at pH 3.4-3.8. **Hydrobiologia**, **433**:25-30
- Yoshimura, E.; Satoh, N.; Kaneko, M.; Nishizawa, N.; Satake, K. & Mori, S. 1997. **Cellular distribution and chemical forms of aluminum in Scapania undulosa**. In: T. ANDO; K. FIGITA; T. MAE; H. MATSUMOTO; S. MORI & J. SEKIYA (Eds.) Plant Nutrition for Sustainable Food Production and Environment. Kluwer Academic Publishers, Japan, p.457-458