

MEUBLES BORGES JÚNIOR

**DISTRIBUIÇÃO E CONTAMINAÇÃO DE Zn, Cd e Pb EM PERFIS DE
SOLO E OBTENÇÃO DE VALORES DE REFERÊNCIA LOCAL NO
MUNICÍPIO DE VAZANTE – MG**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de “*Doctor Scientiae*”.

**Viçosa
Minas Gerais – Brasil
2002**

MEUBLES BORGES JÚNIOR

**DISTRIBUIÇÃO E CONTAMINAÇÃO DE Zn, Cd e Pb EM PERFIS DE
SOLO E OBTENÇÃO DE VALORES DE REFERÊNCIA LOCAL NO
MUNICÍPIO DE VAZANTE – MG**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de “*Doctor Scientiae*”.

APROVADA: 21 de agosto de 2002.

Prof. Carlos Ernesto G. R. Schaefer
(Conselheiro)

Prof^a. Tânia Mara Dussim
(Conselheira)

Prof. Liovando Marciano da Costa

Prof. Hermínio Arías Nalini Júnior

Prof. Jaime Wilson Vargas de Mello
(Orientador)

“O grande homem mantém o seu modo de pensar
independentemente da opinião pública.
É tranqüilo, calmo, paciente, não grita nem desespera.
Pensa com clareza, fala com inteligência, vive com simplicidade.
É do futuro e não do passado.
Sempre tem tempo.
Não despreza nenhuma criatura viva (homens, animais, vegetais, etc...).
Causa a impressão de vastos silêncios da Natureza: o Céu.
Não é vaidoso.
Como não anda atrás de aplausos, jamais se ofende.
Possui sempre mais do que julga merecer.
Está sempre disposto a aprender, mesmo das crianças.
Vive dentro do seu próprio isolamento espiritual,
aonde não chegam nem o louvor nem a censura.
Não obstante, seu isolamento não é frio: ama, sofre, pensa, compreende.
O que você possui: dinheiro ou posição social, nada significa
para ele. Só lhe importa o que você é.
Despreza a opinião própria, tão depressa verifica o seu erro.
Não respeita usos estabelecidos e venerados por espíritos tacanhos.
Respeita somente a verdade.
Tem mente de homem e coração de menino.
Conhece-se a si mesmo, tal qual é, e conhece a Deus.”

(Mensagem extraída do Livro “Mensagens de Saúde Espiritual” de Wilson Garcia e diversos autores)

Ao meu Mestre Império Juramidam
com todos os seres divinos da Corte Celestial.

À memória de meus avós
Benedito João Brito, Josefa Costa Brito e Senhorinha Borges.

Aos meus pais
Meubles Borges e Vitória Brito Borges.

A minha irmã e meu cunhado
Vitória de Fátima B. B. e Edilson Vieira de Carvalho.

A todos os meus tios, tias, primos e primas.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela minha existência e de todos os seres da corte Celestial do Mestre Império Juramidam.

Aos meus pais Meubles Borges e Vitória Brito Borges, pela orientação e cuidados desde o meu nascimento.

À minha irmã Vitória de Fátima Brito Borges e meu cunhado Edilson Vieira de Carvalho pela estima, amizade e carinho recebidos.

À Universidade Federal de Viçosa, especialmente ao Departamento de Solos, pela oportunidade, pelos ensinamentos ministrados e pelas condições oferecidas para a realização desse curso.

Ao professor Jaime Wilson Vargas de Mello pela paciência, orientação científica e maturidade transmitida, pelo apoio e atenção dispensada durante o curso.

Ao professor Walter Abraão que me ajudou a não abandonar a caminhada e enfrentar o EEA-ICP.

Ao professor Carlos Ernesto G. R. Schaefer pelo imenso apoio, pelas sugestões apresentadas e pela dedicação e competência para com o ensino.

À professora Tânia Mara Dussim pela colaboração apresentada.

Aos professores Victor Hugo Alvarez Venegas e Reinaldo Bertola Cantarutti pela oportunidade e confiança creditada na implantação do Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Plasma Acochado por Indução.

Aos estagiários Jorge e Kely (Dep. de Química) e Pacheco e Fabiano (Dep. de Engenharia Ambiental) pelo auxílio nos trabalhos de laboratório e pela convivência.

Aos laboratoristas, Geraldo Robésio (geoquímica) e Antônio Carlos (absorção atômica) que se mostraram sempre disponíveis a ajudar em qualquer trabalho.

Aos funcionários do DPS, em particular à Sônia do Carmo, Júnia, Luciana Castro, Carlos Fonseca, Carlos Henrique, Cláudio, Bené, seu Vicente, Lula, Jorge, Zélia, Renatinho, Frederico Barros e Sebastião (Tianzinho).

Aos colegas de curso Deise, Nelci, Alessandra, Janela, Mauro (mau-mau), Juscimar, Dartanhã, Fernando Cartaxo, Filipe Simas, Flávia, Ricardinho, Vinícius e Augusto.

À irmandade do Santo Daime pela motivação espiritual.

A todos que, mesmo não citados, estiveram sempre presentes, contribuindo para a realização desse trabalho, e ensinando-me a acreditar na força de vontade, na vida, no amor e na união.

BIOGRAFIA

Meubles Borges Júnior, filho de Meubles Borges e Vitória Brito Borges, nasceu em 9 de junho de 1967 em São Luís, Estado do Maranhão.

Concluiu o curso de Técnico em Química pela Escola Técnica Federal do Maranhão, em 1985.

No ano seguinte assumiu a função de auxiliar de laboratório na Companhia Vale do Rio Doce, em São Luís, passando depois para a função de laboratorista técnico.

Graduou-se em Química Industrial em agosto de 1993, pela universidade Federal do Maranhão.

Concluiu o curso de Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas em dezembro de 1996, pela Universidade Federal de Viçosa.

Iniciou o curso de Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas em agosto de 1997, na Universidade Federal de Viçosa, concluindo-o em agosto de 2002.

CONTEÚDO

	Página
RESUMO.....	xi
ABSTRACT	xiii
I. INTRODUÇÃO GERAL	1
II. DESCRIÇÃO DA ÁREA ESTUDADA	4
III. CAPÍTULO 1	
1. INTRODUÇÃO	9
2. REVISÃO DE LITERATURA	11
2.1. Metais pesados em solos e rochas	11
2.2. Avaliação da contaminação por metais pesados	12
2.3. Procedimentos de extração comumente utilizados em solos e sedimentos	14
2.3.1. Extrações simples	14
a) Soluções ácidas	14

b) Agentes quelantes	16
c) Soluções salinas	17
2.3.2. Extração seqüencial	19
3. MATERIAL E MÉTODOS	26
3.1. Coleta e caracterização das amostras de solo	26
a) Perfil 1	29
b) Perfil 2	29
c) Perfil 3	30
d) Perfil 4	30
e) Perfil 5	31
f) Perfil 6	31
g) Perfil 7	31
h) Perfil 8	32
i) Perfil 9	32
j) Perfil 10	32
k) Perfil 11	32
3.2. Determinação dos elementos traço em solos	33
3.2.1. Abertura das amostras e extratores utilizados	33
a) Análise total	33
b) Extração seqüencial.....	34
c) Determinação de Zn, Cd e Pb por DTPA e Mehlich-3	34
3.2.2. Dosagem dos elementos	36
3.3. Análise estatística	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1. Caracterização física, química e mineralógica dos solos	38
4.1.1. Características físicas	38
4.1.2. Características químicas	42
4.2.3. Caracterização mineralógica	45
4.2. Extração seqüencial de Zn, Cd e Pb	46
4.2.1. Distribuição das formas dos metais nas áreas em estudo	51
4.2.2. Abundância relativa das diferentes formas dos metais nos solos	61

a) Extração seqüencial de Zn	61
b) Extração Seqüencial de Cd	65
c) Extração seqüencial de Pb	68
4.3. Extração simples de Zn, Cd e Pb	71
5. CONCLUSÕES	78
6. BIBLIOGRAFIA	80
CAPÍTULO 2	
1. Introdução	85
2. REVISÃO DE LITERATURA	87
2.1. Avaliação da contaminação e valores de referência	87
2.1.1. Sistema adotado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – EPA	89
2.1.2. Metodologia desenvolvida pelo ministério da Habitação, Planejamento e Meio Ambiente da Holanda	90
2.1.3. Legislação na Alemanha	93
2.1.4. Metodologia adotada para o Estado de São Paulo	94
a) Estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade	96
b) Estabelecimento de Valores de Intervenção	97
c) Estabelecimento de valores de alerta	108
2.2. Área Contaminada	109
3. MATERIAL E MÉTODOS	111
3.1. Coleta e caracterização das amostras de solo	111
3.2. Determinação de Zn, Cd e Pb	112
3.3. Obtenção dos valores de referência e adoção dos valores de intervenção e alerta	112
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	115
4.1. Formas disponíveis e totais de Zn, Cd e Pb nos perfis dos solos e suas relações com a ciclagem biogeoquímica	115
4.2. Fator de acumulação	122
4.3. Obtenção de valores de referência locais	129

4.3.1. Valor de referência e a forma utilizada para a obtenção do teor de Zn, Cd e Pb	132
4.3.2. Valor de referência e os perfis representativos para a obtenção do valor de referência	133
4.3.3. Valor de referência e a profundidade da camada para obtenção do valor de referência	134
4.3.4. Comparação dos valores de referência local com valores adotados em outras regiões.....	134
4.3.5. Fator de Contaminação	137
4.3.6. Índice de Geoacumulação	139
5. CONCLUSÕES	141
6. BIBLIOGRAFIA	143
APÊNDICE	146

EXTRATO

BORGES JÚNIOR, Meubles, D.S., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2002.
Distribuição e contaminação de Zn, Cd e Pb em perfis de solo e obtenção de valores de referência local no município de Vazante-MG. Orientador: Jaime Wilson Vargas de Mello. Conselheiros: Carlos Ernesto G. R. Schaefer e Tânia Mara Dussin.

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de avaliar a distribuição e formas de ocorrência de Zn, Cd e Pb, tendo em vista identificar a origem de valores anômalos em amostras de solos, adjacentes às áreas mineradas da Companhia Mineira de Metais (CMM), no município de Vazante-MG. Objetivou-se, também, estabelecer valores de referência local (VRL) para estes metais nestas zonas mineralizadas, a fim de permitir uma avaliação da contaminação ambiental. Foram coletadas amostras de perfis de solo em remanescentes sobre a área mineralizada e a jusante e montante desta, nas profundidades de 0 a 2 cm, 2 a 5 cm, 5 a 10 cm, 10 a 20 cm, 20 a 50 cm, 50 a 100 cm e 100 a 150 cm. As concentrações de Zn, Cd e Pb foram obtidas para as formas: a) solúvel; b) trocável; c) associada a carbonatos; d) associada a óxidos amorfos; e) associada a óxidos cristalinos; f) associada a matéria orgânica; g) residual; e h) total. Foram determinadas, também, as concentrações desses elementos nas formas disponíveis (Mehlich-3 e DTPA). Os valores de referência local (VRL's) foram obtidos considerando-se a média ponderada dos teores de Zn, Cd e Pb nas camadas de 0 a 20 cm dos

perfis a montante. De posse desses valores calculou-se o fator de contaminação (F.C.) e o índice de geoacumulação (IGeo) para cada perfil. Verificou-se que os teores de Zn, Cd e Pb, de modo geral, são mais elevados nas áreas localizadas sobre a zona de mineralização, com solos mais jovens (Cambissolos e Neossolos), em relação àqueles perfis mais intemperizados (Latosolos e Argissolos), localizados à montante e a jusante do empreendimento. Os teores totais podem ser considerados extremamente elevados, principalmente para Zn e Cd. Mesmo considerando apenas os teores de Zn e Cd trocáveis e associados a matéria orgânica, obtêm-se valores superiores aos reportados, como teores totais encontrados naturalmente em solos. Há um padrão decrescente dos teores com a profundidade, principalmente para Zn e Cd, nos perfis localizados fora da área mineralizada (áreas a montante e jusante). Há um aumento dos teores de Zn em profundidade para o Cambissolo (perfil 2), e de Cd para os Cambissolos (perfis 2, 3, 4 e 5) localizados na zona de mineralização. Não há diferença significativa entre os teores médios de Zn, Cd e Pb das áreas à montante e à jusante, ao nível de 5% de significância, para todas as formas nas quais esses elementos encontram-se associados. Os valores de referência (VRL's) obtidos foram de 1.262 mg/kg para Zn; 4,75 mg/kg para Cd e 384 mg/kg para Pb. O VRL para Zn é inferior aos valores de intervenção (VI's) para as áreas industriais adotados no Estado de São Paulo, EUA e Canadá. Para o Cd o VRL é inferior aos VI's adotados em São Paulo, para a área agrícola de proteção máxima e nos EUA e Canadá, para áreas residenciais. O VRL para Pb é inferior aos VI's adotados em São Paulo, Alemanha, Canadá e EUA, para áreas residenciais. Os perfis das áreas mineralizadas apresentaram os maiores fatores de contaminação com destaque para o perfil 5 (área mineralizada em exploração). De acordo com o índice de geoacumulação (IGeo) os perfis de solo a jusante foram classificados como não poluídos a moderadamente poluídos.

ABSTRACT

BORGES Jr., Meubles, D.S., Universidade Federal de Viçosa, August of 2002.
Distribution and contamination of Zn, Cd and Pb, and establishment of local reference values for the Vazante-MG County. Adviser: Jaime Wilson Vargas de Mello. Committee Members: Carlos Ernesto G.R. Schaefer, Tânia Mara Dussim.

This work was carried out to evaluate the distribution and forms of Zn, Cd and Pb, aiming to identify the origin of abnormal values in soils associated with mining areas of the CMM company, in Vazante (MG-Brazil). Also, it aimed to establish local reference values (LRV) for these elements based on total and available levels (Melich 3 and DTPA) and offer subsidies to environmental risk assessment. Soil profiles were samples in mined areas, at both upper and downslope at depths of 0-2, 2-5, 5-10, 10-20, 20-50, 50-100 and 100-150 cm. The Zn, Cd and Pb concentrations were obtained for the following forms: (a) soluble; (b) exchangeable; (c) carbonate-associated; (d) associated with amorphous oxides; (e) associated with crystalline oxides; (f) organically bound; (g) residual and (h) total. It was also determined the concentration of available forms of these elements (Melich-3 and DTPA). The LRV's were obtained by the mean of Zn, Cd and Pb levels at 0-20 cm soils at upslope position. Based on the LRV, the contamination factor (C.F.) and the geo-accumulation index were calculated for

each profile. Overall, the levels of Zn, Cd and Pb were higher in younger soils of the mineralized zone in relation to deeply weathered soils, at both upslope and downslope from the mine plant. The total levels are extremely high, specially for Zn and Cd. Even when only the exchangeable and organically bound forms of Zn and Cd are considered, the values are much higher than those reported by Alloway, considering the naturally occurring levels in soils. There is a decreasing trend with depth, mostly for Zn and Cd, in soils outside the mineralized area (at both up and downslope positions). There is an increase in the Zn levels with depth in the Cambisol (P2), and also for Cd (P2, P3, P8, P9), in the mined area. There is no significant difference between mean values of Zn, Cd and Pb at upslope and downslope, at 5% significance. The LRV's obtained were 1.662 mg/kg for Zn; 4,75 mg/kg for Cd and 384 mg/kg for Pb. The LRV for Zn is lower than the IV's adopted in São Paulo for agricultural areas at maximum protection and lower than those adopted in the USA and in Canada for residential areas. The LRV for Pb is lower than the IV's adopted in São Paulo, USA, Canada and Germany for residential areas. The profiles of the mineralized area, specially P9 (mining area), presented higher CF's. Based on the geo-accumulation index (IGeo), the profiles positioned downslope were classified as moderately contaminated to not contaminated.

I. INTRODUÇÃO GERAL

Existem alguns elementos que mesmo em baixas concentrações ($< 1 \text{ mg/L}$) podem causar toxidez para os seres humanos. Esses elementos reagem com macromoléculas e com ligantes presentes em membranas, o que lhes confere propriedades de bioacumulação, persistência no ambiente e distorções nos processos metabólicos dos seres vivos. A persistência no ambiente faz com que esses efeitos permaneçam por longo prazo, mesmo depois de interrompida a contaminação. O grau de toxicidade dos metais depende da dose e, ou, do tempo de exposição, da forma física e química do elemento e da via de administração

A concentração dos metais pesados em solos é principalmente herdada da composição do substrato rochoso, sendo influenciada, principalmente, pelos processos intempéricos e geomorfológicos, da evolução da paisagem e dos solos. A mobilidade

desses elementos durante o intemperismo é determinada, principalmente, por suas propriedades físico-químicas e pela estabilidade do mineral hospedeiro. Outra forma de entrada de elementos traço em solos é por meio de atividades antropogênicas. As fontes de contaminação, decorrentes da atividade humana, são numerosas e diversas: rejeitos de minas e de operações de fundição, fertilizantes, defensivos agrícolas, fumaças industriais e residenciais, efluentes líquidos e resíduos sólidos variados.

O solo tem a capacidade de depuração, imobilizando grande parte das impurezas nele depositadas, atuando dessa forma como um “filtro”. Essa capacidade, entretanto, é limitada, podendo ocorrer alteração da qualidade do solo, devido ao efeito acumulativo da deposição de poluentes atmosféricos, da aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes e da disposição de rejeitos de mineração, resíduos sólidos industriais, urbanos, materiais tóxicos e radioativos (Moreira-Nodermann, 1987).

Diferente do que acontece para a poluição do ar e das águas superficiais, não existe uma abordagem internacional padronizada para a poluição do solo devido a sua natureza complexa e variável, sendo este um bem econômico de propriedade privada (CETESB, 2001).

Existe uma tendência mundial em estabelecer uma lista orientadora geral de valores de referência de qualidade, com bases em análises de amostras de solos, de valores de alerta, com caráter preventivo, e de valores de intervenção. Estes últimos são provenientes de modelos matemáticos de avaliação de risco, utilizando-se diferentes cenários de uso e ocupação dos solos previamente definidos, considerando-se diferentes vias de exposição e quantificando-se as variáveis toxicológicas (Dias & Casarini, 1996). Estes valores orientadores servem como base quantitativa no processo de avaliação de áreas contaminadas e para a tomada de decisão sobre as ações emergenciais, com vistas à proteção da saúde humana. A maioria das legislações preconiza que esta remediação deve

ser encerrada quando um determinado valor de concentração de poluente é atingido. Este pode ser igual ou menor ao valor de alerta, dependendo do cenário em que a área contaminada se insere.

Quando a concentração de um elemento ou substâncias de interesse ambiental é menor ou igual ao valor de ocorrência natural, o solo pode ser considerado “limpo”. Esta concentração é denominada como valor de referência de qualidade. Elevadas concentrações de metais podem ser encontradas naturalmente em casos específicos, representando uma anomalia natural do solo.

Apesar das limitações, os valores orientadores têm vantagens, como por exemplo: rapidez e facilidade de implantação; indicação do grau de poluição; utilização como fonte de informação facilitando e democratizando o planejamento de ações; coerência com a política de controle de poluição, através de padrões ambientais; uniformização das ações de controle e utilização como base comparativa em monitoramento para avaliar a eficiência da remediação de solos contaminados.

Assim sendo, este trabalho foi organizado em dois capítulos. No Capítulo 1 são discutidos a distribuição dos metais em estudo e a origem da contaminação: se natural ou antrópica. No Capítulo 2 são obtidos valores de referência local e de posse desses valores realizou-se uma avaliação da área em estudo utilizando-se o fator de acúmulo (FA), fator de contaminação (F.C.) e o índice de geoacumulação (IGeo).

II. DESCRIÇÃO DA ÁREA EM ESTUDO

A região de Vazante – MG é de grande interesse socioeconômico e ambiental, pois se apresenta como área anômala, com altos teores de Zn e Pb. A concessão para a extração do minério de Zn no município de Vazante, encontra-se sob domínio da Companhia Mineira de Metais (CMM), que também possui a concessão da extração dos minérios de Zn e Pb, no município de Paracatu-MG.

A mina de zinco, pertencente à Companhia Mineira de Metais (CMM), localiza-se no município de Vazante-MG, que é o maior distrito produtor de Zn do Brasil. O município de Vazante localiza-se na porção N-NW do Estado de Minas Gerais, entre as cidades de Paracatu e Patos de Minas (Figura 1). A CMM é uma empresa do grupo Votorantin, que representa a maior corporação de capital privado nacional.

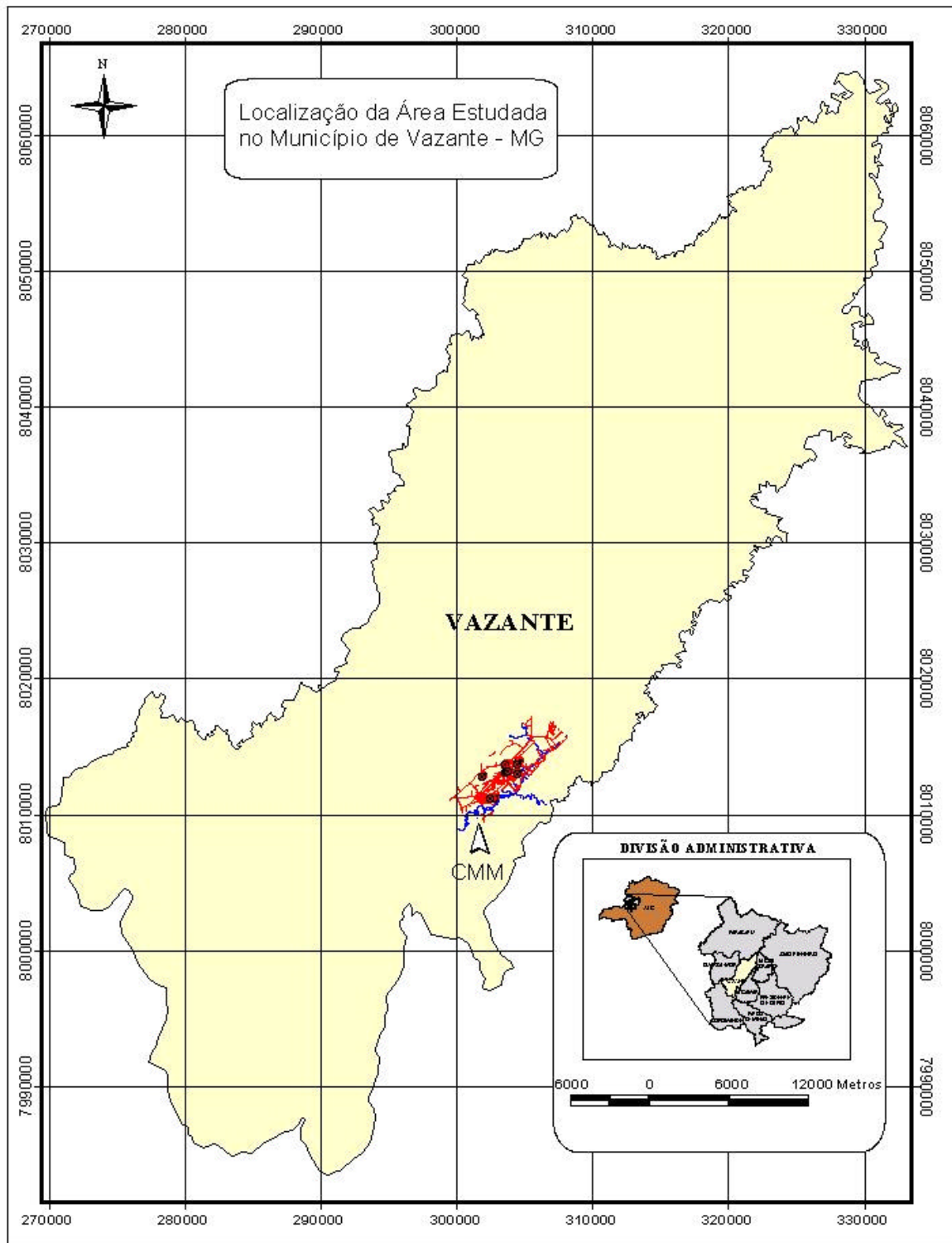


Figura 1 – Mapa de localização do Município de Vazante.

O principal produto da CMM é o zinco, comercializado na forma de: i) lingotes e esferas; ii) ligas como o Zamac (zinco, alumínio, manganês e cobre); e iii) óxido. Além do zinco a CMM também possui fazendas, na região de Vazante, dedicadas a reflorestamento e agropecuária. As fazendas produzem arroz, milho, soja, feijão, frutas e carvão para o uso doméstico.

A CMM detém 2/3 do mercado nacional de Zn e é responsável por 35% do mercado argentino, exportando, também, para os EUA e Europa. Além da mina localizada em Vazante, a CMM possui ainda minas localizadas em Paracatu (MG) e uma usina metalúrgica em Três Marias. Em Vazante é produzido o concentrado de zinco silicatado.

Dados de monitoramento de águas superficiais da CMM, situada no município de Vazante-MG, têm apresentado valores de Zn, Cd e Pb acima do estabelecido pelas normas do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 1986). Entretanto, a impossibilidade de se diferenciar anomalias de origem natural daquelas advindas de processos de contaminação, relacionados a ação antrópica, levou à realização de um programa de estudos sobre a distribuição e especiação de elementos no perfil de solos a fim de contribuir para uma melhor avaliação e estabelecimento das causas desses valores anômalos.

A mineralização de Vazante é composta principalmente de willemita¹ e calamina². A mineralização está associada a rochas carbonáticas da Formação Vazante, com corpos de minério formados por veios associados a uma falha longitudinal de direção NE. Segundo Rigobello et al. (1988), a Formação Vazante é restrita à seqüência predominantemente dolomítica.

Os depósitos de zinco do tipo silicatado têm início a 2 km a NE de Vazante até cerca de 8 km na direção NE (Figura 2). Dividido em dois segmentos principais, o sul, aflorante, e o norte, sem ocorrência em superfície, o minério willemítico apresenta

¹ Silicato de zinco cuja fórmula química é $Zn_4(Si_2O_7)$.

² Silicato de zinco, também chamado de hemimorfita, cuja fórmula química é $Zn_4(Si_2O_7)(OH).2H_2O$.

mineralogia simples ocorrendo willemita com hematita associada. Já o minério calamínico localiza-se sempre a leste e, junto ou próximo ao corpo willemítico com sua mineralização ocorrendo principalmente sob a forma de brecha de colapso em folhelhos e dolomitos enriquecidos em zinco (Rigobello et al., 1988).

O minério lavrado em Vazante é retirado de duas lavras específicas: i) a mina a céu aberto responsável pela produção de calamina e, ii) a lavra subterrânea responsável pela produção de willemita. A lavra subterrânea é responsável por 85% da produção total do minério. Após a retirada do minério, este é britado para a redução de sua granulometria, passando por um tambor lavador e peneiras classificatórias, seguindo para o pátio de homogeneização. Do pátio segue para os moinhos de bola, passando pela flotação, para a obtenção de uma polpa rica em zinco, e por filtros rotativos para a retirada do excesso de líquido do material. Dessa forma se obtém o concentrado de zinco, que segue para o pátio de estocagem. O filtrado segue para um espessador, para a decantação e então para a bacia de rejeitos. A água volta para o processo.

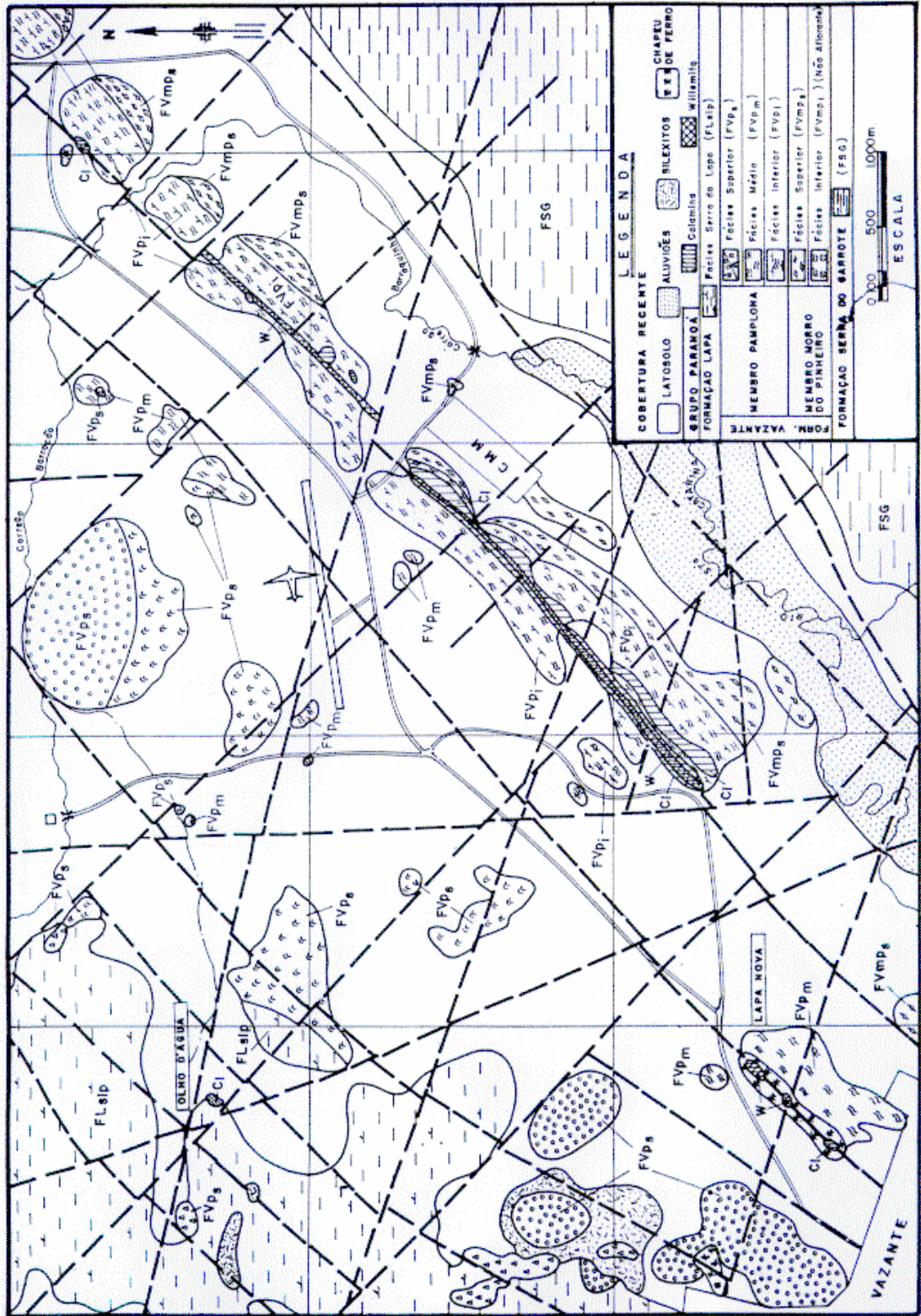


Fig. 6 – Geologia da região de Vazante – Minas Gerais

Figura 2 – Geologia da Região de Vazante (Rigobello et al., 1988)

I. CAPÍTULO 1

DISTRIBUIÇÃO E CONTAMINAÇÃO DE Zn, Cd E Pb EM PERFIS DE SOLO NO MUNICÍPIO DE VAZANTE-MG

1. INTRODUÇÃO

Os metais pesados, constituintes de rochas em concentrações da ordem de ppm ou ppb, não abundam, normalmente, em estado natural, salvo em zonas de mineralização muito localizadas, que são consideradas áreas anômalas. A anomalia é, por definição, um desvio da normalidade definida dentro dos padrões geoquímicos comumente encontrados, os quais constituem o “background” específico de uma região.

Nas anomalias de origem antropogênica, a contaminação de metais tem formas de ocorrência diferentes daquelas de origem natural. Uma característica comum da contaminação

antrópica é que sua fonte de deposição está localizada normalmente na superfície.

Uma das formas de avaliar a contaminação de solos, por metais, constitui a análise química dos teores totais; entretanto, esta é ineficiente para diagnosticar o impacto que esses metais podem causar ao meio e para definirem níveis de risco. Em Bawdwin (China), a contaminação de chumbo relacionada a antigos fornos de fundição se inicia na superfície. A contaminação que se reduz com a profundidade, pode, também, ser distinta das anomalias relacionadas à mineralização³, pela utilização de ataques químicos fracos, já que o Pb proveniente de contaminação é extraível a frio (Tooms, 1965, in Licht, 1998). Assim sendo, o estudo pedogeoquímico de perfis de solo, por meio de análises com extratores químicos de diferentes capacidades extrativas permitem diferenciar, em determinadas situações, anomalias naturais daquelas decorrentes de contaminação por ação antrópica.

Em vista do exposto, o presente trabalho objetivou:

- Obtenção do fracionamento para Zn, Cd e Pb, em amostras de solos, cobrindo a variação de litotipos adjacentes às áreas mineradas da Companhia Mineira de Metais em Vazante (MG);
- Determinar os teores de Zn, Cd e Pb disponíveis para as plantas, em amostras de solo, tendo em vista uma avaliação dos riscos ambientais;
- Avaliar a distribuição e formas de Zn, Cd e Pb nos solos, tendo em vista identificar a origem dos valores anômalos, se litogênicos ou antropogênicos.

³ O termo mineralização, aqui, referi-se à zona de concentração mineral de um dado elemento, de natureza geoquímica.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Metais pesados em solos e rochas

Apesar da concentração de metais pesados, em solos, ser primariamente herdada do material parental, com o transcurso do tempo, seus conteúdos podem variar, devido a ação de processos pedogenéticos, que são determinados, principalmente pelo relevo, clima e vegetação.

No sistema químico dinâmico de solos, a transformação dos minerais é contínua. O grau de intemperismo do material parental influencia o conteúdo do metal no solo. Outros fatores, também, afetam a disponibilidade desses elementos nesses ambientes. De modo geral, pH, capacidade de troca catiônica e potencial redox são os fatores que exercem a maior influência (Chesworth, 1991).

Os metais pesados que se encontram como constituintes dos minerais primários em rochas, podem ocorrer por substituições isomórficas nas redes cristalinas. Tais

substituições são governadas pela carga iônica, raio iônico e eletronegatividade dos elementos principais e do metal pesado substituinte. Dessa forma as rochas ultrabásicas e as básicas, por exemplo, são ricas em zinco, cobalto, cobre, cromo e níquel, e relativamente pobres em bário, cério, estrôncio, lítio e rubídio (Mason & Moore, 1982).

O conteúdo de metais pesados nas rochas sedimentares é dependente das propriedades mineralógicas e adsorptivas do material sedimentar, da matriz e das concentrações dos metais pesados na água presente no ambiente de sedimentação. O estado dos metais pesados em rochas sedimentares é controlado por processos geológicos e geoquímicos dos quais, transporte por água, adsorção e precipitação são os mais importantes. Devido às diferentes influências desses processos, a distribuição desses metais em rochas sedimentares é variável, mas existe uma tendência de acúmulo em sedimentos argilosos pela sua capacidade de adsorver metais pesados. Outra forma de acúmulo de metais pesados é a precipitação de sulfetos quando existem condições redutoras. Segundo Bloomfield (1981), os argilitos apresentam um conteúdo de metais pesados intermediário entre as rochas eruptivas básicas e ácidas, sendo, em geral, mais ricos em iodo, molibdênio e chumbo. Arenito e outros depósitos arenosos e muitas rochas calcárias usualmente contêm quantidades muito baixas de metais pesados.

2.2. Avaliação da contaminação por metais pesados

Os metais pesados em solos podem está associados a diversas formas químicas. Em solos não poluídos, esses metais estão contidos principalmente nos minerais primários ou ligados a óxidos, formando espécies relativamente imóveis; entretanto, em solos contaminados, esses metais estão em formas geralmente mais móveis e ligados a outros constituintes.

Segundo Amaral Sobrinho (1997), a contaminação por metais pesados tem sido avaliada por meio de extrações químicas simples e seqüenciais que identificam as formas químicas nas quais esses elementos se encontram ou predominam associados. Chlopecka et al. (1996), consideram que, embora existam limitações nos métodos para determinar a biodisponibilidade dos metais, a seqüência extratora de Tessier et al. (1979) é uma abordagem analítica adequada para se inferir o comportamento dos metais pesados no solo.

Procedimentos de extração simples têm sido largamente usados em ciência do solo. Estes procedimentos são idealizados para dissolver as fases nas quais a concentração do elemento no solo se correlaciona com sua disponibilidade para as plantas. Estes extratores estão bem estabelecidos para os principais elementos e nutrientes e são principalmente aplicados em estudos de fertilidade para diagnosticar problemas de deficiência ou excesso.

A aplicação de extratores para a predição da contaminação por metais pesados em solos objetiva, principalmente, averiguar a disponibilidade potencial, a mobilidade e, também, estudar sua migração em perfis de solos, comumente associada com problemas de contaminação do lençol freático.

A concentração iônica de Zn, Cd e Pb de muitos solos, extraídos com água, estão abaixo dos limites de detecção da maioria dos métodos de dosagem. Por isto são usados extratores que retiram parte do suprimento lábil adsorvido do elemento (Lopez & Graham, 1970, 1972; Tiller et al., 1972).

A extração seqüencial de metais pesados, em solos, pode ser definida como sendo a extração e a quantificação de fases do solo que são denominadas funcionalmente, como por exemplo, o conteúdo disponível para a planta. Contudo, na prática, a fase do solo pode ser indefinida e o extrator não específico para a fase.

O problema de seletividade incompleta dos extratores usados em análise seqüencial consiste no ataque adicional a outras fases e também na ineficiência em deslocar completamente a fase para a qual foram destinados.

2.3. Procedimentos de extração comumente utilizados em solos e sedimentos

Vários procedimentos de extração para metais pesados em solos e sedimentos têm sido desenvolvidos e modificados nas últimas décadas. Nesse sentido, duas formas de extração têm sido consideradas: extração simples, com o uso de apenas uma solução extratora para cada amostra, e a extração seqüencial ou fracionamento⁴, com o uso de várias soluções extratoras para cada amostra.

2.3.1. Extração simples

Diferentes extratores e procedimentos de extração têm sido usados para extrações simples. No Quadro 1 são apresentados os extratores comumente utilizados para esse tipo de extração. Pode-se observar que a extração simples comporta uma grande variedade de extratores, tais como ácidos muito fortes, agentes quelantes e soluções salinas.

a) Soluções ácidas

Ácidos diluídos dissolvem parcialmente diferentes frações concentradoras de elementos químicos distintos, como por exemplo: trocáveis, ligados a carbonatos, ligados a

óxidos de ferro e manganês e ligados à matéria orgânica. Já os ácidos concentrados, tais como água régia, não são muito utilizados por extraírem elementos não disponíveis para as plantas. O extrator Mehlich-1, também denominado duplo ácido, foi desenvolvido para avaliar a disponibilidade de fósforo em solos da Carolina do Norte (EUA), sendo amplamente utilizado no Brasil. Este extrator, também, tem sido utilizado para avaliação de Cu, Mn e Zn.

Quadro 1 – Extratores comumente utilizados em extrações simples

Grupo	Extrator	Fonte
Extração ácida	HNO ₃ 0,43 a 2 mol/L Água régia (HNO ₃ : HCl) HCl 0,1 a 1 mol/L CH ₃ COOH 0,1 mol/L Mehlich-1	Novozamski et. al. (1993) CETESB (2001) Chao & Zhou (1983) Ure et. al. (1993) Mulch (1992)
Agentes quelantes	EDTA 0,001 a 0,05 mol/L, a diferentes pH's DTPA 0,005 mol/L + TEA 0,1 mol/L Mehlich-3	Novozamski et. al. (1993) Lindsay & Norvel (1978) Mehlich (1984)
Soluções salinas	AlCl ₃ 1 mol/L BaCl ₂ 0,1 mol/L CaCl ₂ 0,01 mol/L MgCl ₂ 1 mol/L NaNO ₃ 0,1 mol/L	Ure et. al. (1993) Juste & Solda (1988) Novozamski et. al. (1993) Tiller et. al. (1993) Gupta & Atem (1993)

⁴ Outra forma também encontrada para denominar extração seqüencial ou fracionamento é especiação.

A extração dos metais pelo Mehlich-1 baseia-se no deslocamento dos metais presentes na superfície dos colóides do solo (minerais e orgânicos), principalmente em sítios com alta afinidade por prótons aos quais estariam ligados por adsorção não específica. Entretanto, em função do pH da solução em torno de 1,2, pode ocorrer destruição parcial de sítios de adsorção mais específicos na superfície dos óxidos e das argilas silicatadas e, conseqüentemente, a extração de metais que não estariam disponíveis para a absorção por plantas. Também, devido a essa elevada acidez poderá ocorrer a extração de metais ligados a hidróxidos ou carbonatos e, portanto, metais não disponíveis às plantas.

Outra possibilidade de ação do Mehlich-1 é a formação de complexos inorgânicos entre os metais extraídos e os ânions Cl^- e SO_4^{2-} fornecidos pelo extrator, principalmente cloro-complexos, com conseqüente aumento da extração dos metais. Complexos orgânicos também podem ser responsáveis pela extração de formas não disponíveis, devido à competição de íons H^+ pelos sítios de complexação e diminuição da estabilidade dos organocomplexos causada pela forte acidez do meio.

b) Agentes quelantes

Os agentes quelantes e as soluções tampão são freqüentemente utilizados devido a sua habilidade em formar complexos solúveis em água com um grande número de cátions. Segundo resultados de Lopez & Graham (1970, 1972) e Tiller et al. (1972), o DTPA pode ser usado para medir as formas lábeis de Ni, Zn e Cd em solos. Tiller et al. (1972) concluíram que tanto o EDTA quanto o MgCl_2 retiram a mesma forma (ou formas) de Zn absorvida(s) pelas plantas.

Entretanto, deve-se evitar esse termo para que não se confunda com especiação iônica (ex: Cr^{3+} e Cr^{6+}).

A partir de numerosos estudos usando agentes quelantes para a extração de micronutrientes, Lindsay & Norvel (1978) concluíram que o DTPA é o extrator mais indicado para a quelação simultânea de Cu, Fe, Mn e Zn em solos. No Brasil, mais precisamente no Estado de São Paulo, esse método tem sido adotado como padrão para análises de micronutrientes. Borges Jr. et al. (2001) encontraram que o Fe e Mn extraídos com DTPA apresentam alta correlação com o Fe e o Mn absorvidos por plantas de arroz.

Segundo Lindsay & Norvel (1978), a escolha do DTPA deve-se à complexação simultânea de micronutrientes catiônicos que ocorre em função das constantes de equilíbrio. Devido à disponibilidade desses elementos aumentar com a diminuição do pH, houve a preocupação de não disponibilizar micronutrientes precipitados com carbonatos de cálcio. Assim sendo, os autores adicionaram trietanolamina com a finalidade de tamponar o extrator em uma faixa ligeiramente alcalina e, também, CaCl_2 para manter a concentração de Ca^{2+} , evitando assim a dissolução de carbonatos.

c) Soluções salinas

Os sais neutros dissolvem principalmente a fração trocável, embora, em alguns casos, a habilidade de complexação de ânions, tais como Cl^- e SO_4^{2-} , possa agir na extração de outras formas, conforme já visto na discussão do Mehlich-1. Portanto, tem sido evitada a utilização de MgCl_2 devido à formação de clorocomplexos com metais (Doner, 1978). Em substituição, Shuman (1985) utilizou uma solução de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Com a substituição do MgCl_2 pelo $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ espera-se que apenas os metais ligados eletrostaticamente aos colóides do solo sejam deslocados pelo excesso de íons Mg^{2+} em solução.

A adoção oficial de um determinado extrator tem sido realizada através de estudos em diferentes países, baseados em diferentes propósitos. Assim sendo, são apresentados, no Quadro 2, alguns extratores e sua utilidade.

Quadro 2 – Métodos de extração padronizados para alguns países do continente Europeu

País	Método	Elemento
Alemanha	NH ₄ NO ₃ 1 mol/L	Determinação de elementos traço
França	Na ₂ -EDTA 0,01 mol/L + CH ₃ COONH ₄ 1 mol/L, a pH 7	Cu, Zn e Mn disponíveis
	DTPA 0,005 mol/L + TEA 0,1 mol/L + CaCl ₂ 0,001 mol/L a pH 7,3	Idem
Italia	Na ₂ -EDTA 0,02 mol/L + CH ₃ COONH ₄ 0,5 mol/L, a pH 4,6	Cu, Zn e Fe disponíveis em solos ácidos
	DTPA 0,005 mol/L + TEA 0,1 mol/L + CaCl ₂ 0,001 mol/L a pH 7,3	Idem
Holanda	CaCl ₂ 0,1 mol/L	Disponibilidade de metais pesados em avaliação de solos poluídos
Suécia	NaNO ₃ 0,1 mol/L	Determinação de metais pesados e avaliação e risco de ecotoxicidade
Reino Unido	EDTA 0,05 mol/L a pH 4	Avaliação da disponibilidade de cobre

Fonte: Rauret (1998)

Atualmente existem evidências de que alguns extratores apresentam seletividade limitada e que mesmo pequenas variações nos procedimentos analíticos causam mudanças significantes nos resultados.

O surgimento de novas técnicas analíticas (capazes de medir concentrações da ordem de mg/kg ou $\mu\text{g/kg}$) usadas para determinação dos elementos nos extratores, em conjunto com as evidências de melhor correlação entre as formas trocáveis e a absorção por plantas, tem levado a utilização de métodos de extração menos agressivos.

2.3.2. Extração seqüencial

Vários esquemas de extração seqüencial, usados para separar as várias formas em que se encontram os elementos nos solos, têm sido proposto por diferentes autores. Não há, entretanto, uma padronização metodológica, ficando por conta de cada pesquisador a escolha ou a criação do seu próprio esquema ou, ainda, a modificação de um já existente.

Em solos próximos a minas de Zn, Harmsen (1976) selecionou cinco frações extraíveis: solúvel, trocável, adsorvida com alta energia de ligação, ligada a óxidos de ferro e alumínio, e residual.

Tessier et al. (1979) selecionaram uma seqüência de extratores para cinco frações: trocável, ligada a carbonatos, ligada a óxidos de ferro e manganês, ligada a matéria orgânica e residual, aplicando esta seqüência a sedimentos fluviais.

Xian (1987), fazendo algumas variações de extratores na proposta de Tessier et al. (1979), assume que a mobilidade do metal diminui na ordem da extração seqüencial, concluindo que a distribuição dos elementos nas diferentes formas geoquímicas é função da espécie metálica, do tipo de solo e da forma de contaminação.

Sposito et al. (1982), em solos de zona árida tratados com lodo de esgoto, determinaram as seguintes frações: trocável, adsorvida, ligada a matéria orgânica, ligada a carbonatos e precipitada na forma de sulfetos.

Segundo Chlopecka et al. (1996), embora existam limitações nos métodos para determinar a biodisponibilidade dos metais, a seqüência extratora de Tessier et al. (1979) é uma abordagem analítica adequada para se inferir sobre o comportamento dos metais pesados nos solos.

Yong et al. (1992) realizaram uma revisão sobre o assunto indicando a seguinte seqüência: trocável ($MgCl_2$ ou $CaCl_2$ ou KNO_3); associada a carbonatos ($NaOAc$ e $HOAc$); precipitada como hidróxidos e, ou, adsorvida sobre óxidos ou hidróxidos amorfos de Fe, Al e Mn (cloridrato de hidroxilamina); associados à matéria orgânica (H_2O_2) e fração residual, que inclui os metais que formam parte das estruturas cristalinas dos silicatos, sendo somente liberados pela digestão de ácidos fortes e elevadas temperaturas.

Em solos e sedimentos tem sido adotado preferencialmente o esquema de extração seqüencial, de acordo com a seguinte ordem: soluções salinas, ácidos fracos, agentes redutores, agentes oxidantes e ácidos fortes (Rauret, 1998). No Quadro 3 são apresentados os extratores mais utilizados.

Quadro 3 – Extratores comumente utilizados em extração sequencial

Fração	Extrator	Fonte
Trocável e fracamente adsorvido	KNO ₃ 0,1 mol/L MgCl ₂ 1 mol/L Mg(NO ₃) ₂ 0,1 mol/L	Sposito et al. (1982) Tessier et. al. (1979) Shuman (1985)
Ligado a carbonatos	HOAc 0,5 mol/L	Tessier et. al. (1979)
Ligado a óxido e hidróxidos de Fe e Mn	NH ₂ OH.HCl 0,04 mol/L em ácido acético Ditionito de sódio, citrato de sódio, bicarbonato de sódio (DCB)	Tessier et. al. (1979) Coffin (1963)
Ligado organicamente	H ₂ O ₂ NaOCl	Tessier et. al. (1979) Shuman (1985)

A fração trocável usa um eletrólito (tais como, sais de ácidos fortes) para prevenir a precipitação nas fases oxihidroxi. A fração ligada a carbonato, geralmente, usa uma solução de ácido, como por exemplo, ácido acético, ou uma solução tampão (ácido acético-acetato de sódio pH 5). Esses reagentes não são hábeis para atacar todo o carbonato, extraindo também metais ligados organicamente (Rauret, 1998). Ariza et al. (2000) encontraram que o acetato amônio a pH 5 é mais seletivo para a fração carbonato, em relação ao acetato de sódio.

As frações obtidas pelo uso de soluções redutoras como extrator são, principalmente, de elementos ligados a óxidos de ferro e manganês. O cloridrato de

hidroxilamina é o agente redutor amplamente mais usado para solubilizar esses óxidos, embora, não dissolva completamente os óxidos de ferro. O oxalato de amônio parece ser mais efetivo quando usado no escuro (Rauret, 1998). Chao e Zhou (1983) avaliando a eficiência de vários extratores (oxalato de amônio-ácido oxálico; HCl a diferentes concentrações; ácido oxálico; cloridrato de hidroxilamina mais ácido acético e cloridrato de hidroxilamina mais HCl) encontraram que, em termos de eficiência e especificidade para dissolver óxidos amorfos de ferro e manganês, a combinação de hidroxilamina 0,25 mol/L com HCl 0,25 mol/L foi o melhor extrator para metais nessa fase, baseado nas seguintes considerações:

- a) O tempo necessário para a extração (30 minutos);
- b) Menor dissolução de óxidos de ferro cristalino (< 1%);
- c) Resultados em perfeita concordância com os obtidos com o oxalato de amônio-ácido oxálico, extraídos em ambiente escuro.

Para a fase ligada aos óxidos cristalinos, geralmente, é usado o ditionito de sódio/citrato/carbonato que dissolve os óxidos e hidróxidos, mas pode atacar silicatos ricos em ferro. Por fim, outras duas seqüências de extração são utilizadas: i) aquelas que oxidam a matéria orgânica e, também, oxidam sulfetos a sulfato e ii) fração residual ou silicatos. O primeiro grupo é formado por agentes oxidantes tais como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o hipoclorito de sódio. Para a fração residual são usados ácidos fortes (Rauret, 1998).

O esquema de extração seqüencial mais usado é o proposto por Tessier et al. (1979), que tem sido modificado por vários autores. Muitas dessas modificações dizem respeito mais especificamente à fase de óxidos e hidróxidos de ferro e manganês. No Quadro 4 são apresentados os esquemas de extração de Tessier et al. (1979) e as modificações de Förstner (1985) e de Meguelatti et al. (1983), citados por Rauret (1998).

Quadro 4 – Esquemas de extração seqüencial

Tessier et al.	Förstner	Meghellati
Extraível (MgCl ₂ 1 mol/L, pH 7)	Extraível + carbonato (NaOAc 1 mol/L, pH 5)	Extraível (BaCl ₂ 1 mol/L, pH 7)
Carbonato (NaOAc 1 mol/L, pH 5)	Facilmente redutível (NH ₂ OH.HCl 0,04 mol/L)	Matéria orgânica + sulfeto (H ₂ O ₂ 8,8 mol/L + HNO ₃)
Óx. de Fe e Mn (NH ₂ OH.HCl 0,04 mol/L, 25% HOAc)	Moderadamente redutível (NH ₄ Ox/ácido oxálico 0,1 mol/L, pH 3, no escuro)	Carbonato (NaOAc 1 mol/L, pH 5)
Matéria orgânica + sulfetos (HNO ₃ /H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc)	Matéria orgânica + sulfetos (H ₂ O ₂ 8,8 mol/L)	Óx. de Fe e Mn (NH ₂ OH.HCl 0,04 mol/L, 25% HOAc)
Silicatos e residual (HF/HClO ₄)	Silicato e residual (HNO ₃)	Silicatos (HF/HCl)

Vários pesquisadores têm observado problemas de readsorção de As e Cu quando é utilizada a solução de hidroxilamina 0,04 mol/L (Ariza et al., 2000), adotada no procedimento de Tessier et al. (1979) para extração de metais por redução de óxidos de ferro, em sedimentos (> 13% de Fe₂O₃). Para resolver o problema, tem sido proposto um aumento de 10 vezes na concentração da solução.

Shuman (1979), utilizando um esquema de extração seqüencial para estudo de micronutrientes em solos, encontrou que o uso de H₂O₂ para a fração ligada a matéria orgânica, também extraía as formas ligadas a óxidos de manganês. Dessa forma, solos com altos teores de Mn teriam suas concentrações de metais superestimadas, na fração correspondente à matéria orgânica, e subestimados nas frações correspondentes aos óxidos de manganês. O hipoclorito de sódio (NaOCl) também age oxidando a matéria orgânica, o

que ocasiona a liberação dos metais. Além de não interferir nos óxidos de manganês, o hipoclorito ataca menos os silicatos, em relação ao peróxido de hidrogênio.

Para a extração dos óxidos de ferro cristalinos, Shuman (1985) observa que o uso de ditionito pode ocasionar a precipitação dos metais, além do mesmo ser contaminado com Zn. Em vista disso, o autor propôs um esquema de extração seqüencial, usando NaOCl para a fração orgânica, separou as frações de óxidos de Fe e Mn e adicionou uma fração para óxidos de Fe cristalino, utilizando ácido ascórbico em conjunto com o oxalato de amônia (Quadro 5). Esse esquema de extração seqüencial demonstrou ser satisfatório para amostras de solos, tanto de camadas superficiais quanto subsuperficiais. O autor também considera que obteve dados mais precisos e melhor indicação da distribuição das várias formas dos metais no solo com a substituição do H_2O_2 por NaOCl, com a separação dos óxidos de ferro e manganês amorfos em duas frações distintas e com a introdução da fração de óxidos de ferro cristalino. Em sua conclusão considera que esse esquema de extração pode ser usado para examinar não só os metais do solo de origem natural, mas, também, metais incorporados (ação antropogênica).

Em relação ao cloridrato de hidroxilamina ($NH_2OH.HCl$), utilizado para a extração de metais ligados aos óxidos de Mn, Chao (1972) adverte que, a pH 2, o extrator apresenta alta seletividade para retirar metais oclusos em óxidos de manganês, atuando através da redução desses óxidos. O oxalato de amônio em conjunto com o ácido oxálico também age reduzindo os óxidos de ferro amorfo. Entretanto, quando adicionado em conjunto com o ácido ascórbico, ataca as formas de óxido de ferro cristalino, que são mais resistentes à redução.

Quadro 5 – Esquema de extração sequencial proposto por Shuman (1985)

Fração	Procedimento
Trocável	Mg(NO ₃) ₂ 1 mol/L, pH 7; 10 g de solo e 40 mL de solução; duas horas de agitação.
Matéria orgânica	NaOCl 0,7 mol/L, pH 8,5; 10 g de solo e 20 mL de solução; banho maria, 30 min; agitação ocasional.
Óxidos de Mn	NH ₂ OH.HCl 0,1 mol/L, pH 2; 1 g de solo e 20 mL de solução; 30 minutos de agitação.
Óxidos de Fe amorfo	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ .H ₂ O 0,2 mol/L + H ₂ C ₂ O ₄ 0,2 mol/L, pH 3; 1 g de solo e 50 mL de solução; 4 horas de agitação no escuro.
Óxidos de Fe cristalino	Mesma solução para óxidos de ferro amorfo mais ácido ascórbico 0,1 mol/L; 1 g de solo e 50 mL de solução; 30 minutos em banho maria; agitação ocasional.
Residual	HF-HClO ₄ .

A utilização conjunta dos ácidos nítrico, clorídrico e fluorídrico dissolve as fases restantes que estão em formas não disponíveis para as plantas.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Coleta e caracterização das amostras de solos

As amostras de solo foram coletadas em remanescentes sobre a área mineralizada e a jusante e montante das áreas sob influência da CMM. Os locais de coleta foram selecionados a partir de análise conjunta de mapas geológicos, geomorfológicos, hidrológicos, e em função das diferentes classes de solo que ocorrem, de montante para jusante na área mineralizada (Quadro 6). Foram consideradas áreas a montante do empreendimento, as áreas que devido sua localização não são atingidas pelas atividades da mesma. Por outro lado, as áreas a jusante são aquelas que em função da sua localização podem sofrer alteração (ex: contaminação por poeira). Todas as amostras coletadas foram georreferenciadas, obtendo-se a localização dos perfis por meio de GPS (Figura 3).

Quadro 6 – Classificação e localização dos solos coletados

Perfil	Classificação	Localização
01	Neossolo Litólico	Sobre área mineralizada não explorada.
02	Cambissolo Háptico	Sobre área mineralizada não explorada.
03	Cambissolo Háptico	Sobre área mineralizada não explorada.
04	Cambissolo Húmico	Sobre área mineralizada em exploração.
05	Cambissolo Húmico/Litólico Húmico	Sobre área mineralizada em exploração.
6	Latossolo V. Eutrófico Argissólico	Área não mineralizada situada a jusante da área mineralizada não explorada.
7	Neossolo Flúvico	Área não mineralizada situada a jusante da minerada em exploração.
8	Latossolo Vermelho	Área não mineralizada situada a jusante da área mineralizada não explorada.
9	Argissolo Vermelho	Área não mineralizada situada a montante da minerada em exploração.
10	Latossolo Vermelho	Área não mineralizada situada a montante da minerada em exploração.
11	Cambissolo	Área não mineralizada situada a montante da minerada em exploração.

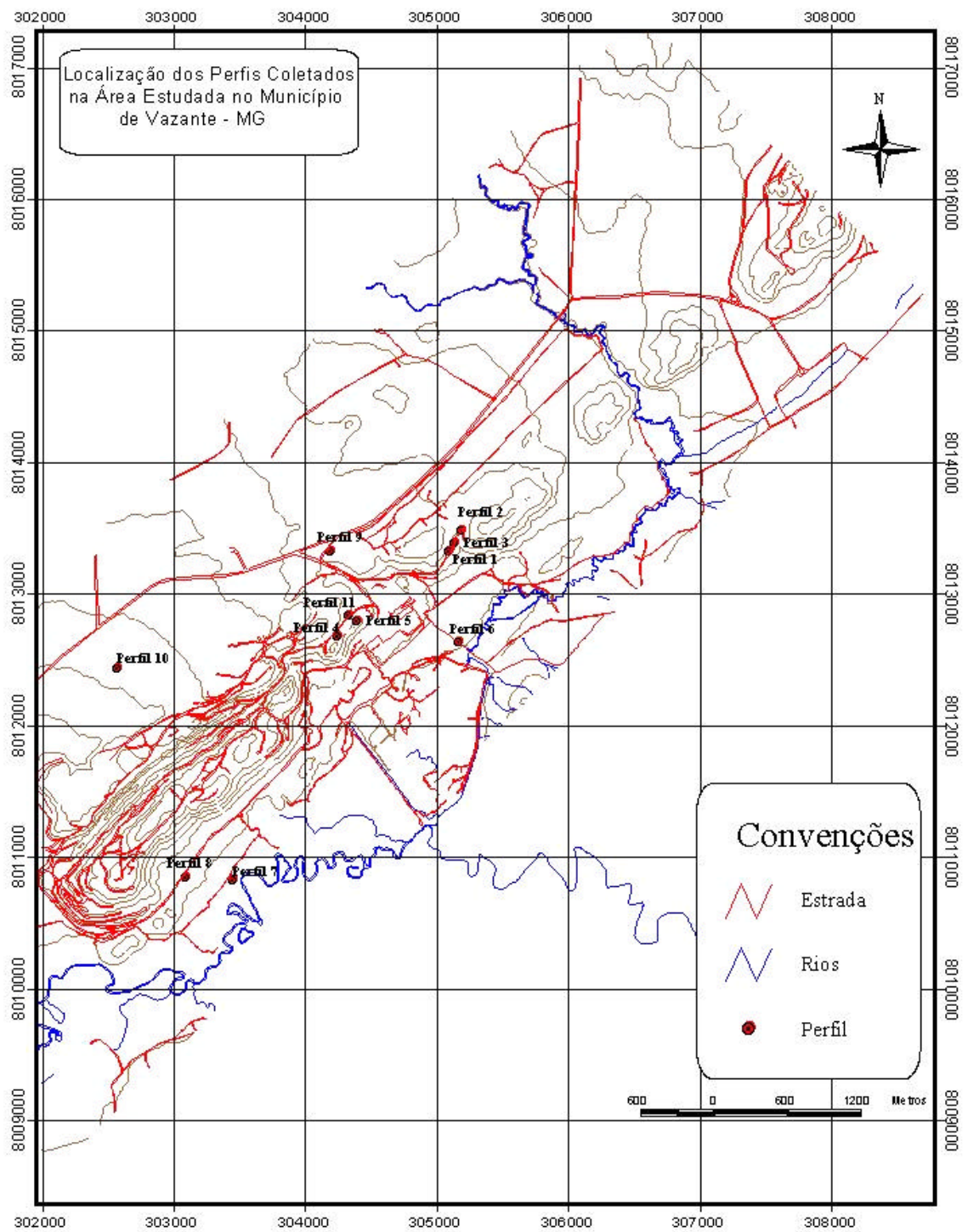


Figura 3 – Localização dos perfis dos solos coletados georreferenciados por meio de GPS.

A seguir, são apresentadas as descrições resumidas dos perfis de solos coletados:

a) Perfil 1

Área não impactada; perfil situado em terço médio de depósito de sopé de encosta e localizado na parte inferior da faixa mineralizada de willemita-calamina.

Apresenta horizonte A (0 a 23 cm) sobre Cr (23 a 68 cm) e R (68 a 145+ cm), com litologia pelítica-carbonática. No horizonte A, com estrutura granular, friável, encontram-se pedaços de material rolado de montante, fragmentos pelíticos (folhelhos), alguns hematíticos e outros esverdeados. No topo do horizonte Cr e ao longo de fraturas, observa-se concentração de películas escuras (Mn ?) até 80 cm, além de bolsões irregulares de horizonte A interpenetrados até 50 cm. A rocha apresenta cor esverdeada, laminada, com partes oliváceas e avermelhadas onde há oxidação. A vegetação local é aberta, e compõe-se de abundantes gramíneas e calamináceas, com tipologia de campo-rupestre. O perfil apresenta, ainda, bolsões de material pedogenizado até 150 cm de profundidade. A estrutura do horizonte A é forte, média, e pequena granular, cascalhenta. Transição ondulada entre A e Cr.

b) Perfil 2

Área não impactada; perfil em área da calamina, em posição de terço médio/superior, com vegetação graminosa rica em calamináceas e capim colchão. Blocos e afloramentos de calamina dispersos, formando uma couraça laterítica. A área é dominada por Cambissolo, com horizonte A moderado ou A proeminente.

Este perfil apresenta horizontes A1 (0 a 5 cm), AB (5 a 14 cm), Bi (14 a 25 cm), 2Cr₁ (25 a 50 cm), 2Cr₂ (50 a 75 cm), 2Cr₃ (75 a 150+ cm). O horizonte 2Cr₁ apresenta cores variegadas predominando acinzentado, e bolsões de material pedogenizado; o

horizonte 2Cr₂ cores vermelhas e alaranjadas (material pedogenizado); o horizonte 2Cr₃ tem cores ocre (bruno oliváceo) com bandas avermelhadas e topo acinzentado com presença de Mn. A estrutura do horizonte A é forte pequena granular.

c) Perfil 3

Área não impactada; perfil situado no terço inferior da mineralização de willemita formando patamar aplainado (terracete) com vegetação de gramíneas, ciperáceas e abundantes calamináceas (tipologia de campo rupestre, com extrato arbóreo ausente).

O perfil apresenta horizonte A₁ (0 a 18 cm) epipedregoso; BA (18 a 24 cm) e Bi (24 a 40 cm); 2Cr₁ (40 a 60 cm) e 2Cr₂ (60 a 90 cm) e, 2R (90 a 150+ cm). A estrutura em A₁ é forte pequena granular com bolsões de cor avermelhada e valor alto; o horizonte 2Cr₁ apresenta coloração acinzentada, prateada e topo escurecido com películas de Mn; o horizonte 2Cr₂ apresenta cor bruno claro oliváceo e bolsões bruno escuros, umidade no afloramento na forma de cobertura de algas e briófitas. Há forte umidade no afloramento, formando cobertura de algas e briófitas. A descontinuidade parece representar uma área de “olhos d’água”, onde há movimentação lateral de água vinda de montante.

d) Perfil 4

Crista localizada supostamente sobre corpo mineralizado em calamina. O perfil apresenta horizontes A₁ (0 a 20 cm), Bt (20 a 45 cm) e BC (45 a 60+ cm) com fragmentos de rocha. A estrutura do horizonte Bt é composta fraca pequena blocos subangulares e forte, muito pequena granular. Em A₁ a estrutura é forte pequena granular

Apresenta vegetação de tipo cerrado, com calamináceas e abundantes crostas biológicas. Situa-se no topo da paisagem, com área (supostamente mineralizada) em nível mais baixo, embutido. Material de A (0 a 2 cm) coletado entre os fragmentos de rocha

próxima ao perfil. Observa-se que o material de Bi e BC é pouco denso, sugerindo mineralogia oxídica-gibbsítica. Da crista onde foi amostrado, se avista o alinhamento do corpo mineralizado, seguindo em direção da escarpa.

e) Perfil 5

O perfil 5 está situado em área de substrato da calamina, apresentando os seguintes horizontes: A₁ (0 a 15 cm); A₂ (15 a 20 cm); Bi (20 a 40 cm) com transição ondulada; Cr (40 a 150+ cm). A estrutura é forte média granular em A₁ e A₂, e fraca média blocos subangulares em Bi.

f) Perfil 6

Área não mineralizada, a jusante da área mineralizada. O perfil apresenta horizontes A₁ (0 a 8 cm); A₂ (8 a 15 cm); BA (15 a 40 cm); Bt₁ (40 a 60 cm); Bt₂ (60 a 95 cm); 2Bw₁ (95 a 145+ cm). Em Bt₁ e Bt₂ a estrutura é moderada/forte, blocos subangulares que se desfaz em pequena/média granular, cerosidade fraca e comum. O perfil apresenta, também, presença de fragmentos de carvão até 140 cm e presença de canais biológicos abundantes até Bt₂. Há presença de material latossólico em discordância, abaixo de 75 cm de profundidade.

g) Perfil 7

Área não mineralizada, com perfil localizado na planície de inundação do rio Santa Catarina, a jusante da mina. Apresentando horizontes A₁ (0 a 2 cm) e C₁ (2 a 150+ cm). Observou-se a presença de raízes finas em todo o perfil. Registrou-se na área a presença abundante de palmeiras de babaçu e goiabeiras.

h) Perfil 8

Área não mineralizada, com perfil apresentando os horizontes Ap (0 a 18 cm) (material de cobertura na beira da estrada), 2A₁ (18 a 32 cm), BA (32 a 45 cm), Bw₁ (45 a 150+ cm). Observou-se a presença de raízes em todo o perfil. Área com vegetação de mata, a jusante da mina.

i) Perfil 9

Área não mineralizada, sob vegetação de floresta secundária e pastagem de capim colômbio, a montante da mina. Apresenta horizontes A₁ (0 a 10 cm), Bt (10 a 45 cm), BC (45 a 90 cm) e C (90 a 150+ cm).

j) Perfil 10

Área não mineralizada, com perfil obtido em área fora do alinhamento do corpo mineralizado, a montante do empreendimento. Possui horizontes A (0 a 26 cm) e Bw₁ (26 a 150+ cm). Observou-se presença de raízes finas e médias e finas em todo o perfil. A área apresenta vegetação de cerrado e pastagem.

k) Perfil 11

Área não mineralizada, com perfil apresenta horizonte A₁ (0 a 10 cm), Bi (10 a 18 cm), 2A₁ (18 a 25 cm), 2Bi (25 a 50 cm), 2C (50 a 100+ cm). Estrutura do horizonte Bi tipicamente de Cambissolo, localmente com presença de fragmentos de dolomita e quartzo substituindo a dolomita. Perfil bem drenado e raízes abundantes até 100+ cm. Área sob mata situada no terço médio de elevação ao longo da escarpa na área dolomítica, a montante da mina. Apresenta um horizonte A enterrado (2A₁) na profundidade de 18 a 25 cm.

As amostras de cada perfil foram coletadas em várias camadas (0 a 2 cm; 2 a 5 cm; 5 a 10 cm; 10 a 20 cm; 20 a 50 cm; 50 a 100 e 100 a 150 cm), com exceção do perfil 8 que não foi coletada amostra na profundidade de 100 a 150 cm. Após as coletas, as amostras foram secas ao ar, destorroadas e tamisadas em peneiras de 2,0 mm de abertura de malha, procedendo-se as análises de caracterização físico-química de rotina e fracionamento dos elementos Pb, Zn e Cd, assim como extração com DTPA e Mehlich-3, de acordo com os métodos descritos a seguir (item 3.3.).

Foram realizadas análises de caracterização físico-química de: pH (H₂O e KCl); Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺ e Al³⁺ (trocaíveis); acidez potencial (H+Al a pH 7,0); P; matéria orgânica, de acordo com EMBRAPA (1999) e textura dos solos, de acordo com EMBRAPA (1979). Os dados da mineralogia da área foram obtidos da Dissertação de Mestrado de Monteiro (1997).

3.2. Determinação dos elementos traço em solos

3.2.1. Abertura das amostras e extratores utilizados

a) Análise total

Utilizou-se uma mistura de HNO₃ (8 mL), HCl (5 mL) e HF (5 mL) com digestão em microondas modelo ETHOS PLUS, Microwave Labstation – Milestone. A digestão foi programada de forma a atingir 160 °C em 6 minutos, mais 4 minutos para atingir 210 °C, permanecendo por 20 minutos nesta temperatura. Após a digestão adicionaram-se 5 mL de H₃BO₃ a 1 %.

b) Extração seqüencial

Tendo em vista os diferentes esquemas propostos por vários autores, para fracionamento de metais pesados em solos, no presente trabalho adotou-se um esquema baseado nos métodos de Tessier et al. (1979) e Shuman (1985), em função das características das amostras, compreendendo as seguintes frações: a) solúvel, b) trocável, c) ligado a carbonatos, d) ligado a óxidos amorfos de Fe e Mn, e) ligado a óxidos de Fe cristalinos, f) ligado a matéria orgânica, e g) residual (Quadro 7).

c) Determinação de Zn, Cd e Pb por DTPA e Mehlich-3

O DTPA-TEA, como é conhecido, é formado por ácido dietilenotriaminopentacético 0,005 mol/L + trietanolamina 0,1 mol/L + cloreto de cálcio 0,01 mol/L, a pH 7,3. Foram utilizados 10 g de solo e 20 mL de extrator e duas horas de agitação em agitador horizontal (Lindsay & Norvel, 1978).

O Mehlich-3 é formado por ácido acético 0,2 mol/L + 0,2 mol/L de nitrato de amônia + 0,015 mol/L de fluoreto de amônia + 0,013 mol/L de ácido nítrico + ácido etilenodiamintetraacético (Mehlich, 1984).

Quadro 7 – Esquema de extração sequencial adotado

Fração	Extrator
Solúvel	Água deionizada; 2 g de solo e 20 mL de água; 30 min de agitação.
Trocável	Mg(NO ₃) ₂ 1 mol/L, pH 7; 2 g de solo e 20 mL de solução; 1 hora de agitação.
Ligado a carbonatos	NH ₄ OAc 1 mol/L, pH 5; 2 g de solo e 20 mL de solução; cinco horas de agitação.
Ligado a Óxidos Amorfos de Fe e Mn	Oxalato de amônio 0,2 mol/L e ácido oxálico 0,2 mol/L, pH 3; 2 g de solo e 20 mL de solução; 2 horas de agitação, no escuro.
Ligado aos Óxidos de Fe Cristalino	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ .H ₂ O 0,2 mol/L e H ₂ C ₂ O ₄ 0,2 mol/L, pH 3, com ácido ascórbico 0,1 mol/L; 2 g de solo e 20 mL de solução; banho-maria por 30 minutos a 100° C; agitação ocasional.
Ligado a Matéria Orgânica	NaOCl 0,7 mol/L, pH 8,5; 2 g de solo e 10 mL de solução; banho-maria por 30 minutos a 100 °C; agitação ocasional, com repetição do processo.
Residual	Residual = Total - Σ (Frações Anteriores)

3.2.2. Dosagem dos elementos

O método de dosagem mais utilizado para análises de metais pesados, em extratos de solo, é a espectrofotometria de absorção atômica (EAA). O fundamento analítico deste método é a medida da radiação eletromagnética que é absorvida, quando a amostra é atomizada. Para tanto a amostra é decomposta, pelo calor de uma chama obtida pela mistura de acetileno e ar, em uma nuvem de gases quentes contendo átomos e íons de diferentes elementos. A luz de uma lâmpada de cátodo oco, de um comprimento de onda característico do elemento de interesse, passa através desta nuvem. Parte da emissão desta lâmpada é absorvida pelo elemento em estudo, a qual se correlaciona com sua concentração.

O espectrofotômetro de absorção atômica utilizado foi o GBC 908 AA. Os parâmetros operacionais adotados encontram-se no Quadro 8.

Quadro 8 – Parâmetros operacionais do espectrofotômetro de absorção atômica (GBC 908 AA) adotados para a leitura de Zn, Cd e Pb

Elemento	Fenda	Corrente de lâmpada	Comprimento de onda	Chama
	Nm	mA	nm	
Zn	0,5	5,0	248,3	AR/C ₂ H ₂
Cd	0,5	3,0	324,7	AR/C ₂ H ₂
Pb	1,0	6,0	357,9	AR/C ₂ H ₂

3.3. Análise estatística

Foram realizadas análises de correlação entre os teores de Zn, Cd e Pb obtidos pelos extratores Mehlich-3, DTPA, HF-HNO₃-HCl, acetato de amônia, água, nitrato de magnésio e hipoclorito de sódio.

Realizaram-se, também, análises de contrastes para os teores de Zn, Cd e Pb. Os contrastes foram definidos, previamente no projeto do trabalho. Os contrastes adotados foram:

C1 – Perfil montante versus jusante;

C2 – Perfis montante + jusante versus área mineralizada não explorada + mineralizada em exploração;

C3 – Perfil jusante versus área mineralizada não explorada + mineralizada em exploração;

C4 – Perfil montante versus área mineralizada não explorada e mineralizada em exploração;

C5 – Perfil da área mineralizada não explorada versus área mineralizada em exploração;

Considerou-se como tratamentos as quatro áreas estudadas (montante, jusante, área mineralizada não explorada e área mineralizada em exploração). Portanto, apenas os três primeiros contrastes (C1, C2 e C3) são ortogonais, ficando um grau de liberdade para cada contraste.

Todos os resultados estatísticos foram testados ao nível de 1 e 5% de significância, utilizando-se o software SAEG.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização física, química e mineralógica dos solos

4.1.1. Características físicas

As características físicas dos solos estudados, serão agora discutidas, tendo-se por base os resultados do Quadro 9. Observa-se que as classes texturais variaram entre solos e em profundidade. De modo geral, os solos situados fora da área mineralizada, os Latossolos (perfis 6, 8 e 10) e o Argissolo (perfil 9), apresentaram os maiores teores de argila, com destaque para o Latossolo a montante (perfil 10) que apresentou classe textural muito-argilosa, em todas as camadas analisadas. Os Cambissolos (perfis 3 e 5), localizados sobre a área mineralizada apresentaram textura mais arenosa (até cascalhenta), predominando em quase todas as camadas a textura franco-arenosa. Os Cambissolos (perfis 2 e 4) sobre a área mineralizada, o Neossolo Litólico e o Neossolo Flúvico (perfis 1 e 7, respectivamente) e o Cambissolo (perfil 11) próximo à área mineralizada, à montante

do empreendimento, apresentaram textura intermediária em relação aos demais. Provavelmente, estes resultados podem ser creditados à localização na paisagem e ao menor estágio de desenvolvimento dos solos na escarpa que corresponde à zona mineralizada (Figura 4).

Quadro 9 – Análise granulométrica dos perfis de solos coletados

Profundidade (cm)	Areia		Silte ⁽¹⁾	Argila ⁽¹⁾	Classe
	Grossa	Fina			
-----dag/kg -----					
Área mineralizada não explorada					
Perfil 1 – Neossolo Litólico					
0 – 2	40	10	34	16	Franco
2 – 5	47	6	26	21	Franco-Argilo-Arenosa
5 – 10	45	5	24	26	Franco-Argilo-Arenosa
10 – 20	56	4	19	21	Franco-Argilo-Arenosa
20 – 50	37	34	18	11	Franco-Arenosa
50 – 100	26	11	32	31	Franco-Argilosa
100 – 150	30	11	39	20	Franco
Perfil 2 – Cambissolo Háplico					
0 – 2	44	6	30	20	Franco
2 – 5	29	8	36	27	Franco-Argilosa
5 – 10	38	6	28	28	Franco-Argilosa
10 – 20	49	6	24	21	Franco-Argilo-Arenosa
20 – 50	52	15	22	11	Franco-Arenosa
50 – 100	16	10	41	33	Franco-Argilosa
100 – 150	38	12	41	9	Franco
Perfil 3 – Cambissolo Háplico					
0 – 2	45	9	33	13	Franco-Arenosa
2 – 5	44	10	31	15	Franco-Arenosa
5 – 10	52	7	27	14	Franco-Arenosa
10 – 20	59	5	24	12	Franco-Arenosa
20 – 50	26	5	56	13	Franco-Siltosa
50 – 100	35	6	51	8	Franco-Siltosa
100 – 150	10	6	82	2	Silte
Área mineralizada em exploração					
Perfil 4 – Cambissolo Húmico					
0 – 2	29	15	41	15	Franco
2 – 5	15	7	52	26	Franco-Siltosa
5 – 10	11	6	54	29	Franco-Argilo-Siltosa
10 – 20	10	7	55	28	Franco-Argilo-Siltosa
20 – 50	11	7	55	27	Franco-Argilo-Siltosa
50 – 100	45	8	36	11	Franco-Arenosa
Perfil 5 – Cambissolo Húmico/Neossolo Húmico					
0 – 2	47	12	33	8	Franco-Arenosa
2 – 5	42	13	35	10	Franco-Arenosa
5 – 10	40	13	36	11	Franco-Arenosa
10 – 20	41	19	31	9	Franco-Arenosa
20 – 50	34	13	45	8	Franco
50 – 100	23	12	58	7	Franco-Siltosa
100 – 150	32	11	52	5	Franco-Siltosa

Continua...

Continuação do Quadro 9 – ...

Área a jusante do empreendimento					
Perfil 6 – Latossolo Vermelho					
0 – 2	11	9	37	43	Argila
2 – 5	13	8	33	46	Argila
5 – 10	13	9	28	50	Argila
10 – 20	10	8	24	58	Argila
20 – 50	8	9	20	63	Muito-Argilosa
50 – 100	8	8	14	70	Muito-Argilosa
100 – 150	7	8	15	70	Muito-Argilosa
Perfil 7 – Neossolo Flúvico					
0 – 2	3	7	52	38	Franco-Argilo-Siltosa
2 – 5	1	2	53	44	Argila-Siltosa
5 – 10	0	10	52	38	Franco-Argilo-Siltosa
10 – 20	1	17	48	34	Franco-Argilo-Siltosa
20 – 50	2	30	41	27	Franco-Argilosa
50 – 100	0	5	56	39	Franco-Argilo-Siltosa
100 – 150	0	1	59	40	Franco-Argilo-Siltosa
Perfil 8 – Latossolo Vermelho					
0 – 2	13	11	45	31	Franco-Argilosa
2 – 5	11	11	47	31	Franco-Argilosa
5 – 10	15	7	43	35	Franco-Argilosa
10 – 20	16	6	37	41	Argila
20 – 50	10	5	18	67	Muito-Argilosa
50 – 100	10	5	15	70	Muito-Argilosa
100 – 150	9	6	17	68	Muito-Argilosa
Área a montante do empreendimento					
Perfil 9 – Argissolo Vermelho					
0 – 2	20	12	33	35	Franco-Argilosa
2 – 5	19	12	31	38	Franco-Argilosa
5 – 10	19	10	28	43	Argila
10 – 20	17	12	25	46	Argila
20 – 50	11	12	19	58	Argila
50 – 100	16	11	21	52	Argila
100 – 150	17	12	22	49	Argila
Perfil 10 – Latossolo Vermelho					
0 – 2	14	4	15	67	Muito-Argilosa
2 – 5	7	3	22	68	Muito-Argilosa
5 – 10	8	4	20	68	Muito-Argilosa
10 – 20	7	3	21	69	Muito-Argilosa
20 – 50	5	3	16	76	Muito-Argilosa
50 – 100	8	3	15	74	Muito-Argilosa
100 – 150	8	3	16	73	Muito-Argilosa
Perfil 11 – Cambissolo Háplico					
0 – 2	35	8	37	20	Franco
2 – 5	20	8	45	27	Franco-Argilosa
5 – 10	28	6	37	29	Franco-Argilosa
10 – 20	22	7	42	29	Franco-Argilosa
20 – 50	17	6	39	38	Franco-Argilosa
50 – 100	18	6	33	43	Argila
100 – 150	26	5	30	39	Argila
18 – 23	28	6	43	23	Franco

(1) Método da pipeta (EMBRAPA, 1979).

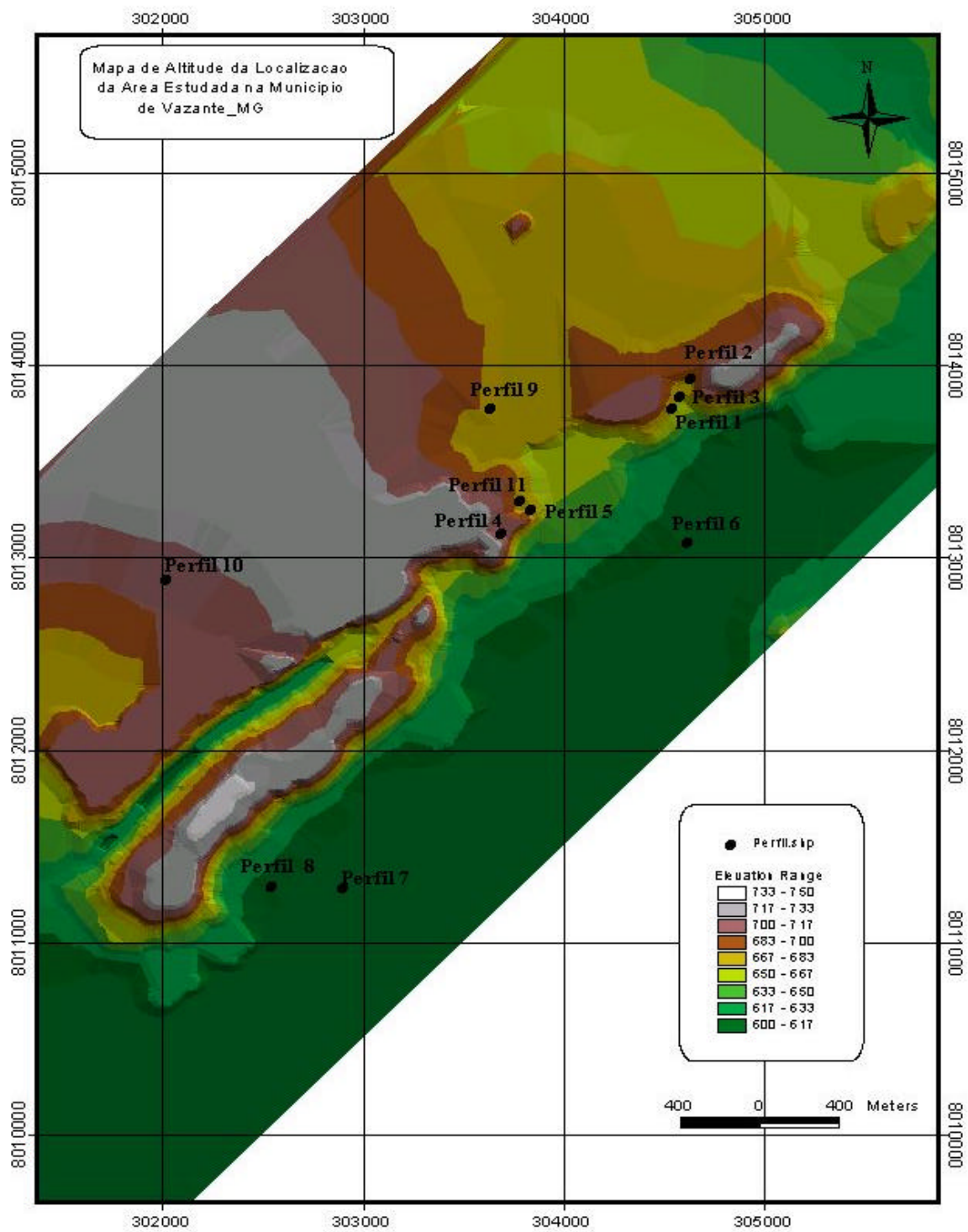


Figura 4 – Localização dos perfis coletados com referência de altitude

Portanto os solos mais desenvolvidos (Latosolos e Argissolos) são mais argilosos que os solos menos desenvolvidos. A importância da textura deve-se ao fato de que a magnitude do fenômeno de adsorção dos metais pesados nos solos, depende da superfície específica e da fração argila, quimicamente mais ativa que as demais frações granulométricas.

4.1.2. Características químicas

De modo geral os solos apresentam pH em H₂O acima de 6,0; exceção feita para o Neossolo litólico (perfil 1), sobre a área mineralizada não explorada, nas camadas de 20 a 150 cm e para o Latossolo a montante (perfil 10), nas camadas de 0 a 20 cm, que apresentou pH abaixo de 6,0 (Quadro 10). É importante destacar que os solos 3, 4 e 5, todos Cambissolos sobre a área mineralizada, apresentam os maiores valores de pH (> 7,0) em todas as camadas analisadas. O pH é uma característica do solo importante na disponibilidade dos metais, uma vez que controla a precipitação e, a dissolução de carbonatos, hidróxidos e a hidrólise de vários compostos orgânicos. Essa tendência de pH neutro/alcalino deve-se ao fato desses solos serem influenciados pela rocha hospedeira da mineralização, os dolomitos.

Os altos valores de pH em KCl, porém menores que o pH em H₂O, em conjunto com os valores de capacidade de troca catiônica, relativamente altos (Quadro 10), indicam uma predominância de cargas negativas nas argilas do solo. Esses valores de pH, em associação com os valores de CTC podem ocasionar uma menor mobilidade de metais pesados em solos (Pickering, 1981).

Quadro 10 – Caracterização química dos perfis de solos coletados

Prof. ⁽¹⁾	pH ⁽²⁾		P ⁽³⁾	S ⁽⁴⁾	Al ⁽⁵⁾	H + Al ⁽⁶⁾	T ⁽⁷⁾	C.O. ⁽⁸⁾
	H ₂ O	KCl						
cm			mg/dm ³	----- cmol _c /dm ³ -----			dag/kg	
Área mineralizada não explorada								
Perfil 1 – Neossolo Litólico								
0 – 2	6,71	6,04	36,50	7,43	0,02	2,05	9,48	4,71
2 – 5	6,62	5,76	7,70	6,10	0,02	3,04	9,14	2,64
5 – 10	6,49	5,43	1,70	5,83	0,00	3,30	9,13	2,15
10 – 20	6,18	5,11	0,83	2,93	0,00	3,76	6,69	1,47
20 – 50	5,95	5,14	0,75	0,80	0,00	1,45	2,25	0,30
50 – 100	5,51	4,74	1,10	0,82	0,00	2,05	2,87	0,30
100 – 150	5,50	4,96	0,91	0,90	0,00	1,45	2,35	0,15
Perfil 2 – Cambissolo Háplico								
0 – 2	6,31	5,86	15,50	4,25	0,05	2,90	7,15	6,04
2 – 5	6,49	5,92	7,70	3,43	0,02	3,04	6,47	4,97
5 – 10	6,30	5,58	4,70	2,92	0,02	3,23	6,15	4,36
10 – 20	6,14	5,29	1,69	2,19	0,00	2,64	4,83	2,70
20 – 50	6,09	5,36	3,39	1,08	0,00	2,51	3,59	0,79
50 – 100	6,17	5,45	10,56	0,43	0,00	1,65	2,08	0,37
100 – 150	6,72	6,53	5,25	0,29	0,00	0,00	0,29	0,10
Perfil 3 – Cambissolo Háplico								
0 – 2	7,04	6,70	41,90	10,00	0,05	2,24	12,24	8,33
2 – 5	7,14	6,50	34,50	9,66	0,04	1,45	11,11	6,30
5 – 10	7,08	6,41	25,60	7,96	0,03	1,78	9,74	5,37
10 – 20	7,01	6,39	8,02	6,32	0,02	1,58	7,90	2,69
20 – 50	7,44	7,17	5,44	3,79	0,00	0,00	3,79	1,12
50 – 100	7,77	7,49	0,49	2,52	0,00	0,00	2,52	0,53
100 – 150	7,82	7,81	0,22	1,83	0,00	0,00	1,83	0,13
Área mineralizada em exploração								
Perfil 4 – Cambissolo Húmico								
0 – 2	7,32	6,98	20,90	13,26	0,04	0,33	13,59	10,07
2 – 5	7,50	6,94	24,80	13,76	0,03	0,33	14,09	7,95
5 – 10	7,65	6,93	12,70	13,20	0,02	0,26	13,46	5,98
10 – 20	7,43	6,86	10,00	9,50	0,02	0,33	9,88	4,35
20 – 50	7,73	6,90	11,60	7,05	0,01	0,00	7,05	2,44
50 – 100	8,05	7,68	0,47	5,24	0,00	0,00	5,24	0,87
Perfil 5 – Cambissolo Húmico/Neossolo Húmico								
0 – 2	7,31	7,04	7,40	5,57	0,00	0,00	5,57	6,50
2 – 5	7,54	7,12	11,00	5,76	0,00	0,00	5,76	4,33
5 – 10	7,64	7,22	19,30	5,80	0,00	0,00	5,80	2,66
10 – 20	7,99	7,49	2,70	3,89	0,00	0,00	3,89	1,01
20 – 50	8,03	7,76	1,50	1,35	0,00	0,00	1,35	0,39
50 – 100	8,24	8,18	0,46	1,04	0,00	0,00	1,04	0,09
100 – 150	8,37	8,27	0,46	1,01	0,00	0,00	1,01	0,05

Continua...

Continuação do Quadro 10 – ...

Área a jusante do empreendimento								
Perfil 6 – Latossolo Vermelho								
0 – 2	6,60	6,03	2,70	10,29	0,01	0,00	13,29	3,40
2 – 5	6,45	5,62	1,91	10,07	0,01	3,04	13,11	3,18
5 – 10	6,34	5,45	1,29	9,74	0,00	3,63	13,37	3,04
10 – 20	6,34	5,21	0,82	8,46	0,01	4,42	12,88	2,12
20 – 50	6,38	5,07	0,51	5,91	0,01	3,76	9,67	1,50
50 – 100	6,33	5,11	0,82	3,72	0,01	2,57	6,29	0,90
100 – 150	6,31	5,35	0,85	3,43	0,00	2,11	5,54	0,69
Perfil 7 – Neossolo Flúvico								
0 – 2	7,16	6,59	21,50	10,18	0,01	0,13	10,31	2,94
2 – 5	7,02	6,48	19,30	11,40	0,00	1,19	12,59	2,32
5 – 10	6,96	6,33	8,20	7,44	0,00	1,12	8,56	2,23
10 – 20	6,88	6,14	4,49	5,80	0,00	1,12	6,92	2,73
20 – 50	6,69	5,69	3,10	4,82	0,01	1,45	6,27	1,09
50 – 100	6,38	5,20	2,15	5,61	0,00	2,18	7,75	0,86
100 – 150	6,43	5,12	2,50	4,44	0,00	2,31	6,75	0,44
Perfil 8 – Latossolo Vermelho								
0 – 2	7,97	7,40	20,90	9,54	0,00	0,00	9,54	4,43
2 – 5	7,91	7,36	54,40	9,31	0,00	0,00	9,31	3,96
5 – 10	7,86	7,33	52,70	9,49	0,00	0,00	9,49	1,55
10 – 20	7,78	7,07	12,00	10,37	0,00	0,00	10,37	1,09
20 – 50	6,56	5,47	1,31	5,13	0,01	2,31	7,44	0,95
50 – 100	6,29	5,23	0,98	2,18	0,02	4,09	6,27	1,12
100 – 150	6,13	5,23	0,96	2,96	0,01	2,05	5,01	0,99
Área a montante do empreendimento								
Perfil 9 – Argissolo Vermelho								
0 – 2	7,64	7,05	4,25	8,11	0,01	0,07	8,18	2,50
2 – 5	7,88	7,11	2,92	7,70	0,01	0,02	7,72	1,94
5 – 10	7,94	7,13	1,72	7,64	0,01	0,02	7,66	1,73
10 – 20	7,86	7,07	0,72	5,98	0,01	0,02	6,00	1,02
20 – 50	7,37	6,38	0,55	3,33	0,01	0,07	3,40	0,27
50 – 100	6,76	6,26	0,51	2,46	0,01	0,46	2,92	0,25
100 – 150	6,01	5,68	0,40	1,94	0,01	0,79	2,73	0,15
Perfil 10 – Latossolo Vermelho								
0 – 2	5,42	4,47	3,49	3,79	0,04	7,06	10,85	4,07
2 – 5	5,60	4,55	3,10	4,22	0,03	5,61	9,83	3,65
5 – 10	5,72	4,78	2,00	4,52	0,01	4,75	9,27	3,12
10 – 20	5,79	4,81	1,09	4,49	0,01	4,69	9,18	2,65
20 – 50	6,15	4,98	0,52	3,13	0,01	1,45	4,58	1,30
50 – 100	6,38	5,71	0,33	2,13	0,01	0,46	2,59	0,70
100 – 150	6,04	5,66	0,28	1,62	0,01	0,46	2,06	0,52
Perfil 11 – Cambissolo Háplico								
0 – 2	7,38	7,34	93,90	14,20	0,03	0,46	14,66	4,90
2 – 5	7,33	7,28	46,90	13,06	0,02	0,73	13,75	4,51
5 – 10	7,14	7,08	15,02	8,26	0,02	1,65	9,91	2,86
10 – 20	7,38	7,34	33,62	11,51	0,02	0,53	12,04	2,64
20 – 50	7,52	7,49	9,10	10,39	0,02	0,33	10,72	2,12
50 – 100	6,96	6,79	0,93	3,34	0,02	1,25	4,59	1,04
100 – 150	6,06	5,79	0,92	1,25	0,03	2,24	3,49	0,30
18 – 23	7,56	7,31	84,90	10,94	0,02	0,30	11,24	4,87

(¹)profundidade; (²)relação solo:água (1:2,5); (³)extrator Mehlich-1 (Alvarez V., 1985); (⁴)Soma de bases = $Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^{+} + Na^{+}$; (⁵)alúminio trocável, extrator KCl 1 mol/L EMBRAPA (1999); (⁶)extrator $Ca(CH_3COO)_2$ 1 mol/L pH 7 (EMBRAPA, 1999); (⁷)T = S + H + Al e (⁸)Walkley-Black (EMBRAPA, 1999).

Os teores de carbono orgânico, de modo geral, são elevados e decrescem com o aumento da profundidade do solo (Quadro 10). Na parte superficial do perfil existe uma maior atividade biológica e acúmulo de resíduos vegetais sendo, portanto, natural uma maior acumulação de carbono orgânico nessas camadas. A matéria orgânica do solo é responsável pela quelatação e complexação dos metais pesados, por meio de grupos carboxílicos e fenólicos presentes em substâncias húmicas. Assim sendo, espera-se que a matéria orgânica influencie na dinâmica dos metais pesados nas camadas superiores. Os altos valores de matéria orgânica na parte superficial, especialmente aqueles solos sobre a área mineralizada, indicam que a provável presença de metais pesados nesses solos (Zn, Cd e Pb) não inibiu o desenvolvimento da vegetação ao longo do processo de evolução dos solos. Por outro lado, o Zn e o Cd podem formar complexos húmicos estáveis de reduzida biodegradação pelo desbalanço químico.

4.1.3. Caracterização mineralógica

Mineralogicamente a área apresenta silicatos de zinco que devido à associação litoestatigráfica e à ausência de evidências de atividade magmática na área, estes depósitos foram considerados de origem semelhante à dos depósitos tipo Mississippi Valley (MVT) por Amaral (1968) e, posteriormente por outros autores, tais como Dardene (1976) e Rigobello et al. (1988). Os depósitos do tipo Mississippi Valley (MVT) representam um grande conjunto de depósitos epigenético, descritos há mais de 50 anos na América do Norte. Estes depósitos, em geral, apresentam teores combinados de Pb + Zn que raramente excedem 10%, e os valores de $Zn/(Zn + Pb)$ estão entre 0,5 e 1,0. A associação entre MVT e rochas dolomíticas pode ser utilizada como guia de exploração, entretanto, a relação entre

os processos de dolomitização e de mineralização pode ser bastante diversa e complexa (Monteiro, 1997).

Os silicatos de Zn encontrados na região de Vazante são a calamina e a willemita. O minério willemítico apresenta mineralogia simples, ocorrendo willemita (Zn_2SiO_4) com hematita associada, sendo cortado por pequenas concentrações de esfalerita (ZnS), galena (PbS), cerusita ($PbCO_3$) e calcosita [$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$], formados em uma fase posterior da mineralização (Rigobello et al., 1988). Já Amaral (1968) denomina esse minério de “minério hematítico”, citando ainda a coexistência de outros minerais como prata e cobre nativos, calcosina (Cu_2S), covelina (CuS), acantita (Ag_2S), zincita (ZnO), cuprita (Cu_2O), cerusita ($PbCO_3$), malaquita [$Cu_2CO_3(OH)_2$], auricalcita [$2(Zn,Cu)CO_3 \cdot 3(Zn,Cu)(OH)_2$], linarita [$PbCu(SO_4)(OH)_2$] e piromorfita [$Pb_5(PO_4)_3Cl$].

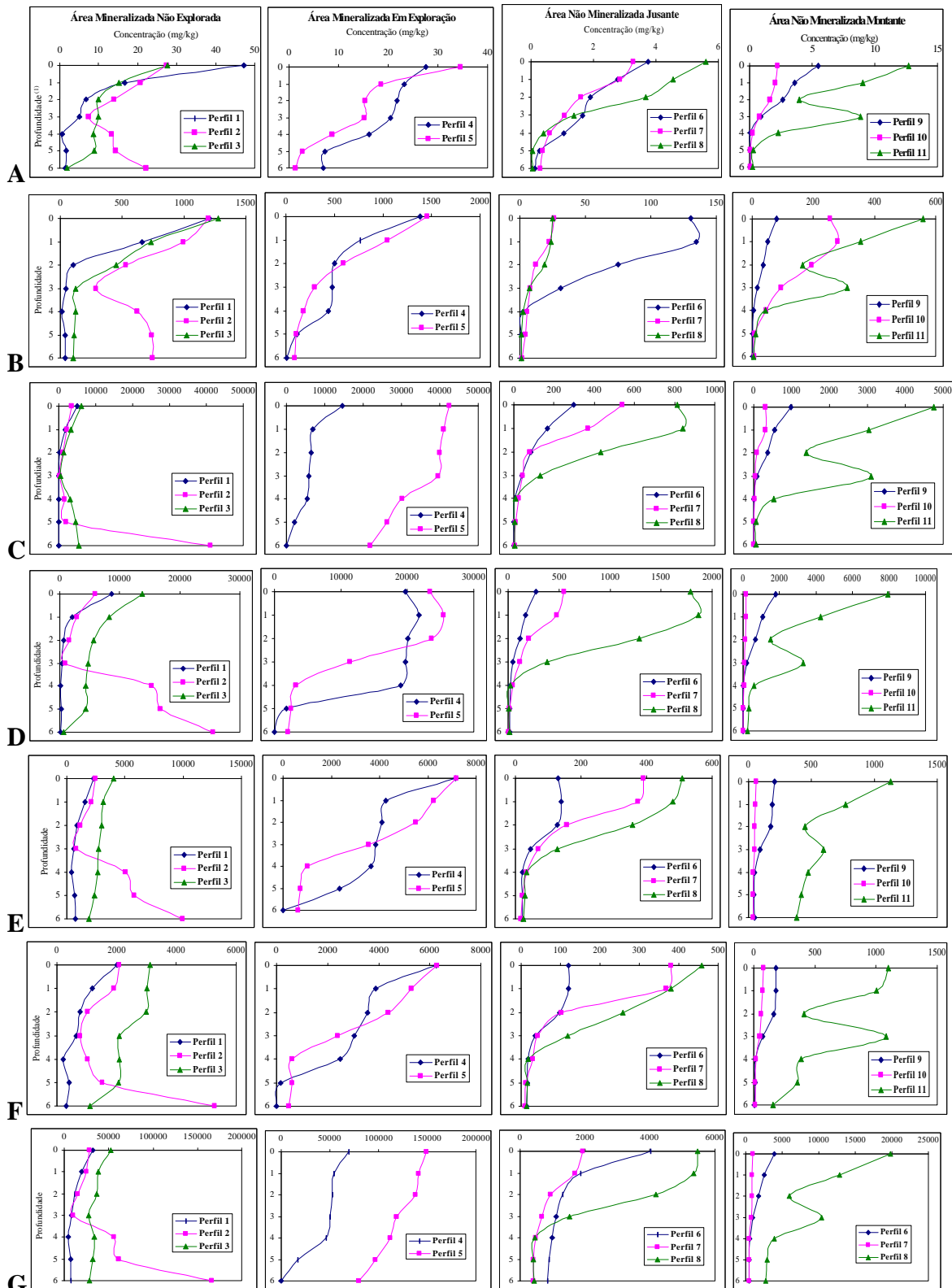
O minério calamínico é constituído por fragmentos angulares de ardósia, e dolomitos enriquecidos em zinco, constituído por material terroso originado da decomposição dos dolomitos (Dantas, 1986). Os minerais mais comuns são a hemimorfita [calamina, $Zn_4(Si_2O_7)(OH) \cdot 2H_2O$] e hidrozincita, podendo ocorrer associados a smithsonita ($ZnCO_3$) e piromorfita (Amaral, 1968).

4.2. Extração sequencial de Zn, Cd e Pb

Verifica-se que, de modo geral, os teores de Zn, Cd e Pb são elevados na área como um todo, sendo que os perfis localizados sobre a zona de mineralização apresentam teores muito superiores em relação àqueles perfis localizados à montante e à jusante da área mineralizada (Figuras 5, 6 e 7; respectivamente). Esta observação geral é válida, para todos os resultados obtidos, independentemente dos extratores utilizados nas análises desses metais. É evidente, ainda, um padrão decrescente dos teores em profundidade, principalmente para Zn e Cd, nos perfis localizados fora da área mineralizada. Para os

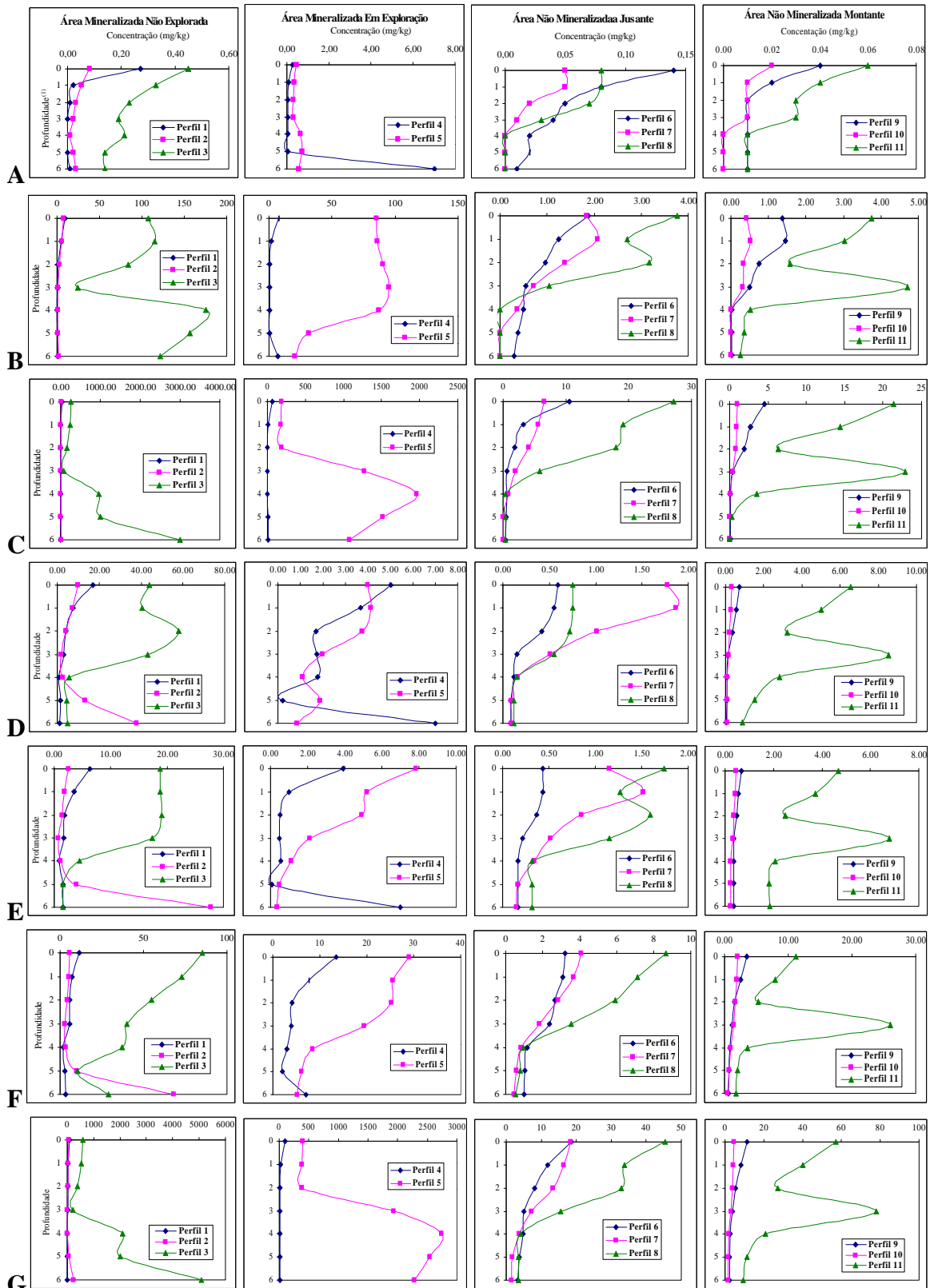
perfis de solo sobre a zona de mineralização, verifica-se, em alguns casos, o padrão contrário; ou seja, aumento dos teores com a profundidade, notadamente para Zn no perfil 2 e Cd nos perfis 2, 3, 4 e 5.

Supõe-se que estes padrões de distribuição dos metais, notadamente nas formas mais lábeis, permitam distinguir a contribuição litogênica, da contaminação natural ou antropogênica de solos adjacentes às áreas mineralizadas, caracterizadas por um decréscimo dos teores em profundidade. A distinção entre contaminação natural e antropogênica pressupõe padrões distintos de distribuição dos metais, em profundidade e em formas químicas, entre solos localizados à montante e à jusante da área minerada.



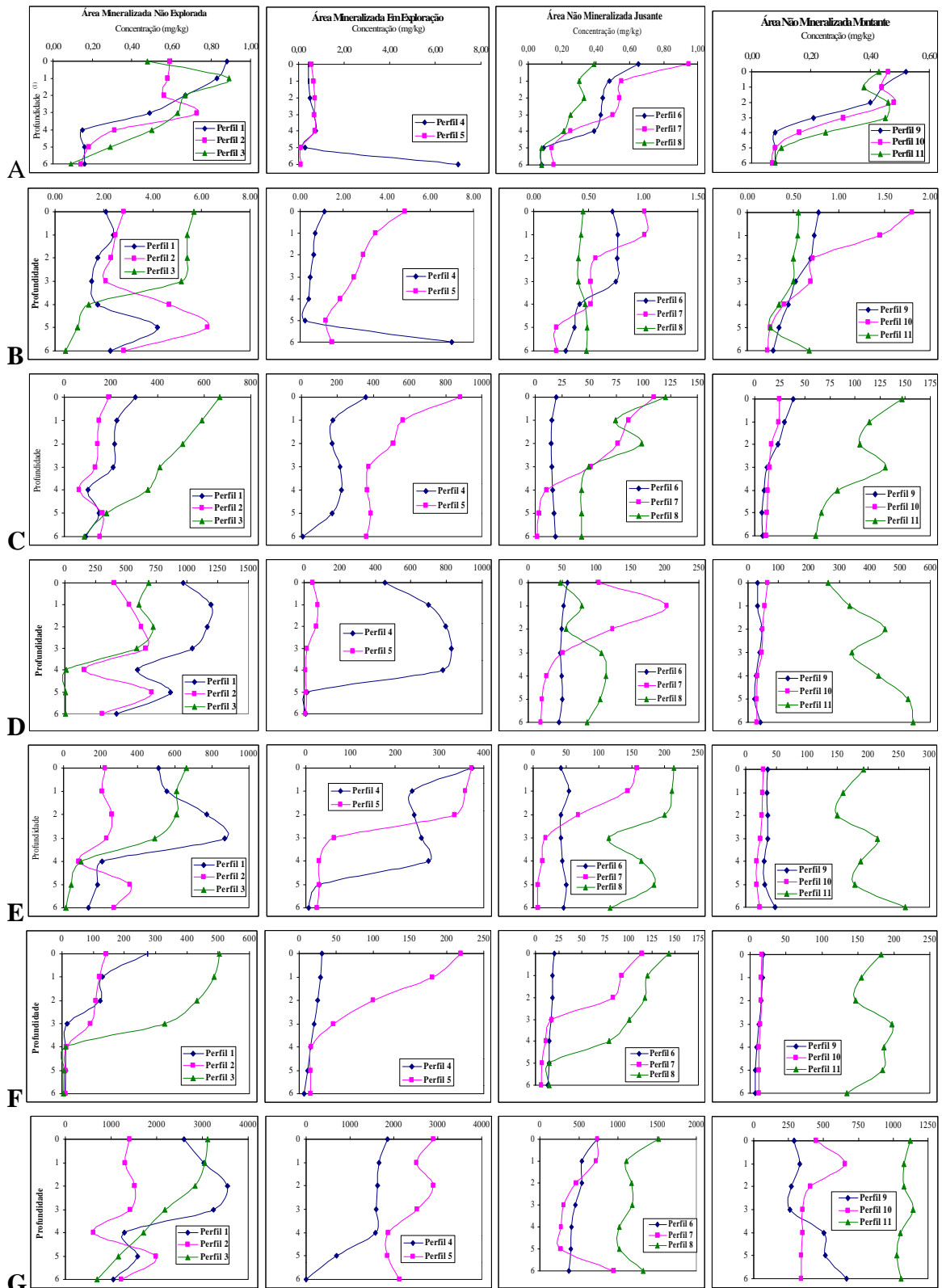
(1) As profundidades 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6 correspondem a 0 a 2 cm, 2 a 5 cm, 5 a 10 cm, 10 a 20 cm, 20 a 50 cm, 50 a 100 cm e 100 a 150 cm, respectivamente.

Figura 5 – Concentração de Zn em função da profundidade, nos perfis de solos das áreas em estudo. **A** – forma solúvel; **B** – forma trocável; **C** – forma associada a carbonato; **D** – forma associada aos óxidos amorfos; **E** – forma associada aos óxidos cristalinos; **F** – forma associada a matéria orgânica; **G** – Total.



(1) As profundidades 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6 correspondem a 0 a 2 cm, 2 a 5 cm, 5 a 10 cm 10 a 20 cm, 20 a 50 cm, 50 a 100 cm e 100 a 150 cm, respectivamente.

Figura 6 - Concentração de Cd em função da profundidade, nos perfis de solos das áreas em estudo. **A** – forma solúvel; **B** – forma trocável; **C** – forma associada a carbonato; **D** – forma associada aos óxidos amorfos; **E** – forma associada aos óxidos cristalinos; **F** – forma associada a matéria orgânica; **G** – total.



(1)As profundidades 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6 correspondem a 0 a 2 cm, 2 a 5 cm, 5 a 10 cm, 10 a 20 cm, 20 a 50 cm, 50 a 100 cm e 100 a 150 cm, respectivamente.

Figura 7 - Concentração de Pb em função da profundidade, nos perfis de solos das áreas em estudo. **A** – forma solúvel; **B** – forma trocável; **C** – forma associada a carbonato; **D** – forma associada aos óxidos amorfos; **E** – forma associada aos óxidos cristalinos; **F** – forma associada a matéria orgânica; **G** – Total.

4.2.1. Distribuição das formas dos metais nas áreas em estudo

Para simplificar a discussão sobre o processo da distribuição de Zn, Cd e Pb, nas áreas amostradas, a interpretação da extração seqüencial limitou-se à camada de 0 a 20 cm de profundidade, para cada perfil. Para tanto, foi considerada a média ponderada dos teores obtidos nas profundidades de: 0 a 2 cm, 2 a 5 cm, 5 a 10 cm e 10 a 20 cm (Quadros 11, 12 e 13). Tal procedimento decorre da observação de que a camada de 0 a 20 cm, praticamente encerra a mesma informação verificada nessas camadas isoladas. Além disso, essa é a camada normalmente utilizada em pesquisas para fins agrícolas e ambientais.

Observa-se que as concentrações de Zn, Cd e Pb nas várias frações, bem como o conteúdo desses elementos obtido pelo ataque tri-ácido (HF-HNO₃-HCl), nas amostras estudadas, variaram amplamente entre os solos, considerando-se os valores das médias ponderadas na camada de 0 a 20 cm.

Conforme se observa a seguir, as maiores amplitudes ocorreram principalmente com o Cd, provavelmente pela sua menor abundância, seguido pelo Zn; muito embora essa maior amplitude não apresente diferença significativa entre os teores médios das diversas áreas, conforme será discutido, mais adiante, nas análises de contrastes.

- a) Solúvel – Zn (1,32 a 21,95 mg/kg), Cd (0,01 a 0,35 mg/kg) e Pb (0,29 a 0,68 mg/kg);
- b) Trocável – Zn (12,95 a 614,41 mg/kg), Cd (0,36 a 91,61 mg/kg), Pb (0,42 a 5,33 mg/kg);
- c) Ligado a carbonato – Zn (95,23 a 40.247,29 mg/kg), Cd (0,63 a 727,99 mg/kg), Pb (15,56 a 487,57 mg/kg);
- d) Ligado a óxidos amorfos – Zn (107,33 a 20.129,42 mg/kg), Cd (0,22 a 46,55 mg/kg), Pb (37,34 a 1.087,97 mg/kg);
- e) Ligado a óxido cristalino – Zn (50,86 a 4.799,09 mg/kg), Cd (0,31 a 18,17 mg/kg), Pb (25,81 a 762,43 mg/kg);
- f) Ligado a carbono orgânico – Zn (58,42 a 3.722,05 mg/kg), Cd (1,63 a 53,14 mg/kg), Pb (14,17 a 396,61 mg/kg);

g) Residual – Zn (306,65 a 62.627,99 mg/kg), Cd (0,50 a 309,26 mg/kg), Pb (165,77 a 1.824,58 mg/kg); e

h) Total – Zn (832,78 a 129.768,43 mg/kg), Cd (3,70 a 1.158,79 mg/kg), Pb (275,43 a 3.224,7 mg/kg).

Quadro 11 – Médias ponderadas das concentrações de Zn (em mg/kg), obtidos por extração sequencial e ataque total

Sol. ⁽¹⁾	Tro. ⁽²⁾	Car. ⁽³⁾	Ox. Am. ⁽⁴⁾	Ox. Cr. ⁽⁵⁾	M. O. ⁽⁶⁾	Res ⁽⁷⁾	Total ⁽⁸⁾
----- mg/kg -----							
Área mineralizada não explorada							
Perfil 1 - Neossolo Litólico Eutrófico							
11,42	267,24	858,90	1.516,05	1.007,75	889,06	8.294,47	12.844,89
Perfil 2 - Cambissolo Háptico Eutrófico							
13,05	545,40	1.058,66	1.895,98	1.253,43	1.133,14	9.386,52	15.286,18
Perfil 3 – Cambissolo Háptico Eutrófico							
12,43	412,14	1.708,88	6.348,19	2.989,49	2.547,63	19.906,74	33.925,50
Área mineralizada explorada							
Perfil 4 – Cambissolo Húmico							
21,95	614,41	7.050,59	20.129,42	4.297,50	3.620,45	17.201,50	52.935,82
Perfil 5 – Cambissolo Húmico/Neossolo Litólico Húmico							
17,68	598,21	40.247,29	17.756,13	4.799,09	3.722,05	62.627,99	129.768,43
Área a jusante do empreendimento							
Perfil 6 – Latossolo Vermelho Eutrófico Argissolico							
2,09	67,57	95,23	106,80	89,06	72,56	1.125,88	1.559,19
Perfil 7 - Neossolo Flúvico Tb Eutrófico							
1,70	12,95	151,27	236,50	169,28	139,34	306,65	1.017,69
Perfil 8 - Latossolo Vermelho Eutrófico							
2,85	14,45	381,45	972,06	276,12	225,62	1.290,26	3.162,81
Área a montante do empreendimento							
Perfil 9 - Argissolo Vermelho Eutrófico							
2,22	33,06	310,95	620,08	138,25	123,27	462,54	1.690,35
Perfil 10 - Latossolo Vermelho Eutrófico							
1,32	162,73	121,30	107,33	50,86	58,42	330,83	832,78
Perfil 11 - Cambissolo Háptico Eutrófico							
8,05	306,12	2.830,74	3.449,38	638,58	904,19	2.449,29	10.586,35

⁽¹⁾Solúvel: extraído com água (Miller & Mcfee, 1983) = ; ⁽²⁾Trocável: extraído com Mg(NO₃)₂ (Shuman, 1985); ⁽³⁾Associado a carbonatos: extraído com acetato de amônia (Shuman, 1985); ⁽⁴⁾Associado a óxidos amorfos: extraído com oxalato de amônia (Shuman, 1985); ⁽⁵⁾Associado a óxidos cristalinos: extraído com oxalato de amônia + ácido ascórbico (Shuman, 1985); ⁽⁶⁾Associado a matéria orgânica: extraído com hipoclorito de sódio (Shuman, 1985); ⁽⁷⁾Residual: total menos somatório das frações; e ⁽⁸⁾Total: extraído com HF-HNO₃-HCl.

Verifica-se, ainda (Quadro 11), que as maiores concentrações entre as médias ponderadas de Zn, para a camada de 0 a 20 cm, foram obtidas para os Cambissolos (área mineralizada), predominantemente, para o perfil 5. Já as menores concentrações foram obtidas para os Latossolos a montante e jusante (perfis 6 e 10, respectivamente) e para o Neossolo Flúvico (jusante). O mesmo padrão do Zn pode ser observado para o Cd e o Pb (Quadros 12 e 13). Para o Cd as maiores concentrações foram obtidas para os Cambissolos (perfis 3 e 5) e as menores concentrações para os Latossolos (perfis 6 e 10, jusante e montante, respectivamente) e para o argissolo a montante (perfil 9). Já para o Pb, os Cambissolos da área mineralizada (perfis 1, 3 e 5) apresentaram as maiores concentrações, e os Latossolos (a jusante e montante) e o Argissolo (montante) as menores. Entretanto, mesmo ocorrendo uma diferença numérica, não se verifica diferença estatística entre os teores médios de Cd dessas áreas, ao nível de 5% de significância (Quadros 16).

Por outro lado, as menores concentrações foram obtidas nos solos mais intemperizados, independentemente se montante ou jusante. No último caso, porém, ao contrário do que se esperava, todas as médias dos teores das áreas a montante superaram as de jusante, para Zn e Cd (Quadros 15 e 17). Já para o Pb apenas nas frações associadas aos óxidos amorfos, à matéria orgânica e o teor total, esses teores foram superiores nas áreas à montante (Quadro 19).

Quadro 12 – Médias ponderadas das concentrações de Cd (em mg/kg), obtidos por extração seqüencial e ataque total

Sol.⁽¹⁾	Tro.⁽²⁾	Car.⁽³⁾	Ox. Am.⁽⁴⁾	Ox. Cr.⁽⁵⁾	M. O.⁽⁶⁾	Res⁽⁷⁾	Total⁽⁸⁾
----- mg/kg -----							
Área mineralizada não explorada							
Perfil 1 - Neossolo Litólico Eutrófico							
0,03	2,26	5,95	5,41	2,48	6,53	8,74	31,40
Perfil 2 - Cambissolo Háplico Eutrófico							
0,03	2,63	4,19	3,96	1,27	3,67	5,14	20,86
Perfil 3 – Cambissolo Háplico Eutrófico							
0,25	61,40	136,41	46,55	18,17	53,19	28,53	344,50
Área mineralizada explorada							
Perfil 4– Cambissolo Húmico							
0,06	1,76	10,13	2,34	0,80	5,52	3,54	24,27
Perfil 5 – Cambissolo Húmico/Neossolo Litólico Húmico							
0,33	91,61	727,99	2,94	3,84	22,82	309,26	1.158,79
Área a jusante do empreendimento							
Perfil 6 – Latossolo Vermelho Eutrófico Argissolico							
0,06	0,89	2,31	0,32	0,31	2,64	1,68	8,20
Perfil 7 - Neossolo Flúvico Tb Eutrófico							
0,02	1,19	3,49	0,97	0,82	2,58	2,24	11,29
Perfil 8 - Latossolo Vermelho Eutrófico							
0,05	2,10	12,96	0,64	1,34	5,19	3,27	25,55
Área a montante do empreendimento							
Perfil 9 - Argissolo Vermelho Eutrófico							
0,01	0,78	1,54	0,32	0,44	1,75	0,98	5,80
Perfil 10 - Latossolo Vermelho Eutrófico							
0,01	0,36	0,63	0,22	0,36	1,63	0,50	3,70
Perfil 11 – Cambissolo Háplico Eutrófico							
0,03	3,57	17,33	6,48	5,05	16,63	8,29	57,38

⁽¹⁾Solúvel: extraído com água (Miller & Mcfee, 1983) = ; ⁽²⁾Trocável: extraído com Mg(NO₃)₂ (Shuman, 1985); ⁽³⁾Associado a carbonatos: extraído com acetato de amônia (Shuman, 1985); ⁽⁴⁾Associado a óxidos amorfos: extraído com oxalato de amônia (Shuman, 1985); ⁽⁵⁾Associado a óxidos cristalinos: extraído com oxalato de amônia + ácido ascórbico (Shuman, 1985); ⁽⁶⁾Associado a matéria orgânica: extraído com hipoclorito de sódio (Shuman, 1985); ⁽⁷⁾Residual: total menos somatório das frações; e ⁽⁸⁾Total: extraído com HF-HNO₃-HCl.

Quadro 13 – Médias ponderadas das concentrações de Pb (em mg/kg) obtidos por extração seqüencial e ataque total

Sol.⁽¹⁾	Tro.⁽²⁾	Car.⁽³⁾	Ox. Am.⁽⁴⁾	Ox. Cr.⁽⁵⁾	M. O.⁽⁶⁾	Res⁽⁷⁾	Total⁽⁸⁾
mg/kg							
Área mineralizada não explorada							
Perfil 1 - Neossolo Litólico Eutrófico							
0,63	1,76	224,02	1.087,97	762,43	86,02	1.061,87	3.224,69
Perfil 2 - Cambissolo Háplico Eutrófico							
0,65	2,27	143,39	604,47	234,07	104,39	339,79	1.429,04
Perfil 3 – Cambissolo Háplico Eutrófico							
0,66	5,33	486,70	634,80	556,61	396,61	485,98	2.566,69
Área mineralizada em exploração							
Perfil 4 – Cambissolo Húmico							
0,58	0,62	221,34	761,58	263,73	24,00	375,11	1.637,25
Perfil 5 - Cambissolo Húmico/Neossolo Litólico Húmico							
0,68	2,98	487,57	40,30	206,44	97,11	1.824,58	2.659,66
Área a jusante do empreendimento							
Perfil 6 - Latossolo Vermelho Eutrófico Argissolico							
0,46	0,75	15,56	49,39	44,09	17,64	386,14	514,03
Perfil 7 - Neossolo Flúvico Tb Eutrófico							
0,56	0,66	68,79	96,64	63,63	54,88	165,77	450,92
Perfil 8 - Latossolo Vermelho Eutrófico							
0,29	0,42	72,46	84,03	160,15	112,18	772,85	1202,37
Área a montante do empreendimento							
Perfil 9 - Argissolo Vermelho Eutrófico							
0,32	0,63	20,32	37,34	35,47	14,17	167,19	275,43
Perfil 10 - Latossolo Vermelho Eutrófico							
0,39	0,92	17,38	48,47	25,81	14,87	311,86	419,71
Perfil 11 – Cambissolo Háplico Eutrófico							
0,44	0,51	123,37	358,98	187,98	176,94	266,94	1.115,17

⁽¹⁾Solúvel: extraído com água (Miller & Mcfee, 1983) = ; ⁽²⁾Trocável: extraído com Mg(NO₃)₂ (Shuman, 1985); ⁽³⁾Associado a carbonatos: extraído com acetato de amônia (Shuman, 1985); ⁽⁴⁾Associado a óxidos amorfos: extraído com oxalato de amônia (Shuman, 1985); ⁽⁵⁾Associado a óxidos cristalinos: extraído com oxalato de amônia + ácido ascórbico (Shuman, 1985); ⁽⁶⁾Associado a matéria orgânica: extraído com hipoclorito de sódio (Shuman, 1985); ⁽⁷⁾Residual: total menos somatório das frações; e ⁽⁸⁾Total: extraído com HF-HNO₃-HCl.

Os teores totais de metais pesados encontrados naturalmente em solos, de áreas não mineralizadas, variam na faixa de 10 a 300 mg/kg para Zn, 0,01 a 2,4 mg/kg para Cd e 2 a 300 mg/kg para Pb (Alloway, 1993). Portanto, verifica-se que os valores totais encontrados nesse trabalho podem ser considerados extremamente elevados, principalmente para Zn e Cd. Mesmo considerando apenas os teores trocáveis e ligado à matéria orgânica encontrados para Zn e Cd, obtém-se valores superiores aos teores totais reportados por Alloway (1993).

Para que se possa comprovar estatisticamente a existência ou não de padrões distintos para os teores médios de Zn, Cd e Pb, nas áreas em estudo, obtiveram-se análises de variância para os seguintes contrastes:

C1 – Perfil montante versus jusante;

C2 – Perfis montante + jusante versus área mineralizada não explorada + mineralizada em exploração;

C3 – Perfil jusante versus área mineralizada não explorada + mineralizada em exploração;

C4 – Perfil montante versus área mineralizada não explorada e mineralizada em exploração;

C5 – Perfil da área mineralizada não explorada versus área mineralizada em exploração.

Observa-se, portanto, que não há diferença entre os teores médios de Zn, das áreas a montante e jusante (contraste C1), ao nível de 5% de significância, para todas as formas nas quais esse elemento encontra-se associado (Quadros 14 e 15). Por outro lado, observa-se que, os teores médios de Zn para todas as frações da extração seqüencial, foram superiores nos perfis das áreas mineralizadas (não explorada e em exploração) em relação às áreas não mineralizadas (jusante e montante; contrastes C2, C3 e C4). Exceção feita para o zinco extraído com acetato de amônia (associado a carbonatos), no qual não há

diferença ao nível de 5% de significância (contrastes C3 e C4). Observa-se, ainda, que os teores médios de Zn nos perfis da área mineralizada em exploração foram superiores àqueles encontrados nas áreas mineralizadas não exploradas (contraste C5), aos níveis de 1 e 5% de significância.

Quadro 14 – Valores de quadrado médio da análise de variância para zinco de acordo com as extrações realizadas

F. V.	G. L.	Sol. ⁽¹⁾	Tro. ⁽²⁾	Car. ⁽³⁾	Ox. Am. ⁽⁴⁾
C1	1	4,08 ^{ns}	27.600,0 ^{ns}	1.157.239,0 ^{ns}	1.364.631,0 ^{ns}
C2	1	508,56**	498.914,8**	416.332.500,0*	311.064.200,0**
C3	1	383,37**	452.444,7**	298.635.300,0 ^{ns}	227.255.800,0**
C4	1	297,44**	231.175,1**	257.246.200,0 ^{ns}	188.406.200,0**
C5	1	84,75**	58.835,7*	755.338.800,0*	369.234.500,0**
Resíduo	8	4,73	9.761,1	69.503.390,0	3.021.192,0
C. V. (%)		22,78	32,6	127,5	28,9
F. V.	G. L.	Ox. Cr. ⁽⁵⁾	M. O. ⁽⁶⁾	Residual ⁽⁷⁾	Total ⁽⁸⁾
C1	1	14.330,6 ^{ns}	70.061,9 ^{ns}	45.044,0 ^{ns}	9.052.299,0 ^{ns}
C2	1	25.618.370,0**	16.474.050,0**	1.909.319.000,0**	8.388.027.000,0**
C3	1	17.654.950,0**	12.018.950,0**	1.281.638.000,0*	5.854.831.000,0**
C4	1	16.512.430,0**	9.993.161,0**	1.264.151.000,0*	5.335.238.000,0**
C5	1	11.743.820,0**	6.920.685,0**	1.124.949.000,0*	7.490.655.000,0**
Resíduo	8	334.799,0	257.974,5	139.674.100,0	409.797.100,0
C. V. (%)		34,3	35,6	86,9	68,4

⁽¹⁾Solúvel; ⁽²⁾Trocável; ⁽³⁾Associado a carbonatos; ⁽⁴⁾Associado a óxidos amorfos; ⁽⁵⁾Associado a óxidos cristalinos; ⁽⁶⁾Associado a matéria orgânica; ⁽⁷⁾Residual e ⁽⁸⁾Total.

Quadro 15 – Teores de Zn (média de três repetições) no solo de acordo com as extrações realizadas

Tratamento	Sol. ⁽¹⁾	Tro. ⁽²⁾	Car. ⁽³⁾	Ox. Am. ⁽⁴⁾	Ox. Cr. ⁽⁵⁾	M. O. ⁽⁶⁾	Residual ⁽⁷⁾	Total ⁽⁸⁾
	----- mg/kg -----							
Montante	3,86	167,3	1.087,66	1.392,26	275,90	361,96	1.080,89	4.369,83
Jusante	2,21	31,66	209,32	438,45	178,15	145,84	907,60	1.913,23
Á. Mineralizada não explorada	12,30	408,26	1.208,81	3.253,41	1.750,22	1.523,28	12.529,24	20.685,52
Á. Mineralizada em exploração	19,82	606,31	23.648,94	18.942,78	4548,30	3.671,25	39.914,75	91.352,13

⁽¹⁾Solúvel; ⁽²⁾Trocável; ⁽³⁾Associado a carbonatos; ⁽⁴⁾Associado a óxidos amorfos; ⁽⁵⁾Associado a óxidos cristalinos; ⁽⁶⁾Associado a matéria orgânica; ⁽⁷⁾Residual e ⁽⁸⁾Total.

Apesar de se observar diferença numérica, para os teores médios de Cd, não há diferença estatística, ao nível de 5% de significância, entre os tratamentos, para todas as formas nas quais esse elemento encontra-se associado (Quadros 16 e 17). Provavelmente isto decorre do maior coeficiente de variação (C.V.) devido sua menor abundância relativa. Os menores teores foram obtidos para as áreas não mineralizadas, com destaque para as áreas a jusante.

Quadro 16 – Valores de quadrado médio da análise de variância para cádmio de acordo com as extrações realizadas.

F. V.	G. L.	Sol. ⁽¹⁾	Tro. ⁽²⁾	Car. ⁽³⁾	Ox. Am. ⁽⁴⁾
C1	1	0,000900 ^{ns}	0,0477 ^{ns}	0,0914 ^{ns}	4,3138 ^{ns}
C2	1	0,041831 ^{ns}	3.148,8750 ^{ns}	123.114,0 ^{ns}	251,1377 ^{ns}
C3	1	0,022414 ^{ns}	2.177,6710 ^{ns}	82.176,08 ^{ns}	199,8950 ^{ns}
C4	1	0,033974 ^{ns}	2.154,196 ^{ns}	81.976,07 ^{ns}	137,8312 ^{ns}
C5	1	0,012788 ^{ns}	907,1250 ^{ns}	153.800,7 ^{ns}	383,82 ^{ns}
Resíduo	8	0,008315	795,1062	33.675,0	149,4562
C. V. (%)		99,88	157,20	170,44	201,549
F. V.	G. L.	Ox. Cr. ⁽⁵⁾	M. O. ⁽⁶⁾	Residual ⁽⁷⁾	Total ⁽⁸⁾
C1	1	1,9120 ^{ns}	15,3088 ^{ns}	1,110255 ^{ns}	79,5088 ^{ns}
C2	1	35,6411 ^{ns}	475,1027 ^{ns}	20.392,01 ^{ns}	353.423,5 ^{ns}
C3	1	32,1809 ^{ns}	402,2440 ^{ns}	13.736,90 ^{ns}	240.640,0 ^{ns}
C4	1	16,6152 ^{ns}	241,4320 ^{ns}	13.453,18 ^{ns}	230.644,2 ^{ns}
C5	1	36,3650 ^{ns}	72,7146 ^{ns}	30.359,67 ^{ns}	316.403,2 ^{ns}
Resíduo	8	24,6394	187,7087	16.917,54	223.302,1
C. V. (%)		159,78	133,86	174,81	156,93

⁽¹⁾Solúvel; ⁽²⁾Trocável; ⁽³⁾Associado a carbonatos; ⁽⁴⁾Associado a óxidos amorfos; ⁽⁵⁾Associado a óxidos cristalinos; ⁽⁶⁾Associado a matéria orgânica; ⁽⁷⁾Residual e ⁽⁸⁾Total.

Quadro 17 – Teores de Cd (média de três repetições) no solo de acordo com as extrações realizadas

Trat.	Sol. ⁽¹⁾	Tro. ⁽²⁾	Car. ⁽³⁾	Ox. Am. ⁽⁴⁾	Ox. Cr. ⁽⁵⁾	M. O. ⁽⁶⁾	Residual ⁽⁷⁾	Total ⁽⁸⁾
	----- mg/kg -----							
Montante	0,02	1,57	6,50	2,34	1,95	6,67	3,25	22,30
Jusante	0,04	1,39	6,25	0,64	0,82	3,47	2,39	15,02
Á. Mineralizada não explorada	0,10	22,10	48,85	18,64	7,29	21,13	14,14	132,25
Á. Mineralizada em exploração	0,20	46,69	369,06	2,64	2,37	14,17	156,40	591,53

⁽¹⁾Solúvel; ⁽²⁾Trocável; ⁽³⁾Associado a carbonatos; ⁽⁴⁾Associado a óxidos amorfos; ⁽⁵⁾Associado a óxidos cristalinos; ⁽⁶⁾Associado a matéria orgânica; ⁽⁷⁾Residual e ⁽⁸⁾Total.

Em relação ao chumbo, também se observa que não há diferença estatística, ao nível de 5% de significância, entre os teores médios das áreas a montante e a jusante, bem como entre os teores médios das áreas mineralizadas não explorada e mineralizadas em exploração (C1 e C5). Exceção feita, para os teores da forma associada aos óxidos cristalinos, no qual os contrastes entre os teores médios da área mineralizada não explorada versus área mineralizada em exploração foram significativos, ao nível de 5%. Observa-se ainda, que não há diferença estatística, ao nível de 5% de significância, entre os teores desse elemento, obtidos para as frações associada a matéria orgânica e residual, para todos os contrastes obtidos (Quadros 18 e 19).

Quadro 18 – Análise de variância para chumbo de acordo com as extrações realizadas.

F. V.	G. L.	Sol. ⁽¹⁾	Tro. ⁽²⁾	Car. ⁽³⁾	Ox. Am. ⁽⁴⁾
C1	1	0,0045927 ^{ns}	0,009322 ^{ns}	3,01257 ^{ns}	7.686,33 ^{ns}
C2	1	0,1530021**	9,835088**	209.244,5**	679.568,8**
C3	1	0,7854004**	6,845309 ^{ns}	140.245,9*	523.747,6*
C4	1	0,1285245**	6,274358 ^{ns}	138.748,8*	387.468,2*
C5	1	0,0005789 ^{ns}	2,597456 ^{ns}	6.288,49 ^{ns}	210.549,0 ^{ns}
Resíduo	8	0,0062738	1,304337	13.990,40	59.360,34
C. V. (%)		15,12	73,55	63,93	69,52
F. V.	G. L.	Ox. Cr. ⁽⁵⁾	M. O. ⁽⁶⁾	Residual ⁽⁷⁾	Total ⁽⁸⁾
C1	1	57,71284 ^{ns}	75,49433 ^{ns}	55.828,73 ^{ns}	21.243,93 ^{ns}
C2	1	252.653,9**	11.908,29 ^{ns}	809.336,8 ^{ns}	7.821.660,0**
C3	1	164.855,1*	8.857,96 ^{ns}	357.758,3 ^{ns}	4.837.202,0**
C4	1	172.055,3*	7.070,09 ^{ns}	758.576,4 ^{ns}	5.605.838,0**
C5	1	119.811,4*	27.385,79 ^{ns}	332.239,9 ^{ns}	100.117,7 ^{ns}
Resíduo	8	20.971,21	10.690,56	192.725,5	365.485,9
C. V. (%)		62,61	107,01	72,58	41,12

⁽¹⁾Solúvel; ⁽²⁾Trocável; ⁽³⁾Associado a carbonatos; ⁽⁴⁾Associado a óxidos amorfos; ⁽⁵⁾Associado a óxidos cristalinos; ⁽⁶⁾Associado a matéria orgânica; ⁽⁷⁾Residual e ⁽⁸⁾Total.

Quadro 19 – Teores de Pb (média de três repetições) no solo de acordo com as extrações realizadas

Tratamento	Sol. ⁽¹⁾	Tro. ⁽²⁾	Car. ⁽³⁾	Ox. Am. ⁽⁴⁾	Ox. Cr. ⁽⁵⁾	M. O. ⁽⁶⁾	Residual ⁽⁷⁾	Total ⁽⁸⁾
	----- mg/kg -----							
Montante	0,38	0,69	53,69	148,27	83,09	68,66	248,66	603,44
Jusante	0,44	0,61	52,27	76,68	89,29	61,57	441,59	722,44
Á. mineralizada não explorada	0,65	3,12	284,70	775,75	517,70	195,68	629,21	2.406,80
Á. Mineralizada em exploração	0,63	1,80	349,45	401,09	235,08	60,56	1.099,84	2.148,45

⁽¹⁾Solúvel; ⁽²⁾Trocável; ⁽³⁾Associado a carbonatos; ⁽⁴⁾Associado a óxidos amorfos; ⁽⁵⁾Associado a óxidos cristalinos; ⁽⁶⁾Associado a matéria orgânica; ⁽⁷⁾Residual e ⁽⁸⁾Total.

Nota-se, ainda, em termos numéricos, que as áreas a jusante, de modo geral, apresentam os menores teores médios de Zn, Cd e Pb. Estas áreas apresentam solos mais velhos e em cota inferior, em relação às áreas mineralizadas (não explorada e em exploração) (Figura 4), portanto mais intemperizados e com textura mais argilosa, conforme já discutido no item 4.1 deste capítulo. Portanto, os dados decorrem do fato de ser esta uma região anômala, onde existe uma faixa mineralizada com um potencial poluidor natural, na qual, águas de drenagem e materiais transportados dessa área, caso atinjam os solos das áreas não mineralizadas, as águas superficiais e o lençol freático podem ocasionar problemas ambientais.

Assim sendo, os altos teores de Zn, Cd e Pb das áreas não mineralizadas, estariam sendo ocasionados pelo derrame ou biodisponibilização dos materiais de origem dos solos, das áreas mineralizadas. Resaltando-se, novamente, que estas áreas representam o maior distrito zincífero do país e que estes solos são oriundos de rochas dolomíticas e dolareníticas com faixas mineralizadas em Zn com willemita e calamina, associados à zona de falha.

4.2.2. Abundância relativa das diferentes formas dos metais nos solos

a) Extração seqüencial de Zn

Verifica-se que, de modo geral, o Zn é encontrado predominantemente associado às formas residual, ligadas a óxidos amorfos, carbonatos e óxidos cristalinos, nessa ordem decrescente (Quadro 20). Considerando valores das médias ponderadas, na camada de 0 a 20 cm, para todos os perfis, obtém-se uma participação de 23,14 a 72,21 % de Zn na forma residual, de 6,85 a 38,03 % ligado a óxidos amorfos, de 5,04 a 31,01 % na forma de carbonatos e de 3,70 a 16,63 % ligado a óxidos cristalinos. A soma das concentrações das formas mais lábeis (solúvel e trocável), de modo geral, contribui pouco (< 5,00 %), relativamente ao conteúdo total de Zn, nas camadas superficiais dos solos. Esses resultados estão de acordo com os apresentados por Shuman (1985), indicando uma baixa disponibilidade de Zn devido a sua ligação preferencial por formas altamente estáveis; apesar disso, os valores de Zn representam parte da CTC total do solo. As maiores contribuições na retenção de Zn pelos óxidos amorfos, em relação aos cristalinos, podem ser explicadas pelos teores de matéria orgânica elevados, pela maior superfície de adsorção dos compostos amorfos e altos valores de pH. A retenção de íons metálicos pela superfície de óxidos é inversamente dependente do grau de cristalinidade. Devido às cargas variáveis dos óxidos, essa retenção é dependente do pH (Okazaki et al., 1986). Apesar da pequena contribuição em termos percentuais, das formas mais lábeis, em valores absolutos a concentração dos metais é alta.

Quadro 20 – Concentração de Zn (em %), para cada fração da extração sequencial em relação ao teor total, obtida a partir das médias ponderadas

Sol.⁽¹⁾	Tro.⁽²⁾	Car.⁽³⁾	Ox. Am.⁽⁴⁾	Ox. Cr.⁽⁵⁾	M. O.⁽⁶⁾	Res⁽⁷⁾
%						
Área mineralizada não explorada						
Perfil 1 - Neossolo Litólico Eutrófico						
0,09	2,08	6,69	11,80	7,85	6,82	64,57
Perfil 2 - Cambissolo Háplico Eutrófico						
0,09	3,57	6,93	12,40	8,20	7,41	61,41
Perfil 3 – Cambissolo Háplico Eutrófico						
0,04	1,21	5,04	18,71	8,81	7,51	58,68
Área mineralizada em exploração						
Perfil 4 – Cambissolo Húmico						
0,04	1,16	13,32	38,03	8,12	6,84	32,50
Perfil 5 – Cambissolo Húmico/Neossolo Litólico Húmico						
0,01	0,46	31,01	13,68	3,70	2,87	48,26
Área a jusante do empreendimento						
Perfil 6 - Latossolo Vermelho Eutrófico Argissolico						
0,13	4,33	6,11	6,85	5,71	4,65	72,21
Perfil 7 - Neossolo Flúvico Tb Eutrófico						
0,17	1,27	14,86	23,24	16,63	13,69	30,13
Perfil 8 - Latossolo Vermelho Eutrófico						
0,09	0,46	12,06	30,73	8,73	7,13	40,79
Área a montante do empreendimento						
Perfil 9 - Argissolo Vermelho Eutrófico						
0,13	1,96	18,40	36,68	8,18	7,29	27,36
Perfil 10 - Latossolo Vermelho Eutrófico						
0,16	19,54	14,57	12,89	6,11	7,01	39,73
Perfil 11 - Cambissolo Háplico Eutrófico						
0,08	2,89	26,74	32,58	6,03	8,54	23,14

⁽¹⁾Solúvel; ⁽²⁾Trocável; ⁽³⁾Associado a carbonatos; ⁽⁴⁾Associado a óxidos amorfos; ⁽⁵⁾Associado a óxidos cristalinos; ⁽⁶⁾Associado a matéria orgânica e ⁽⁷⁾Residual.

Incluindo a fração ligada à matéria orgânica entre as formas lábeis, esta contribuição chega a até quase 16% em relação ao conteúdo total. Neste caso, deve-se destacar que mais de 50% da soma das concentrações das formas lábeis diz respeito à fração ligada a matéria orgânica; Shuman (1986) e Sims (1986) têm mostrado o importante papel da matéria orgânica na complexação de Zn em solos com valores de pH elevado. A elevação do pH favorece as reações de hidrólise envolvendo a formação de espécies monoméricas que, por sua vez, são responsáveis pelo aumento da adsorção específica.

Além disso, altos valores de pH favorecem a ionização de grupos carboxílicos e fenólicos presentes em substâncias húmicas (Stevenson, 1981). Portanto, pode-se supor que as concentrações relativamente elevadas nas frações solúvel e trocável se devam ao acúmulo do material vegetal nas camadas superficiais que, após sua senescência, é mineralizado em função dos altos valores de pH natural do ambiente. Uma vez mineralizado o material vegetal com altas concentrações de Zn, este se torna disponível, passando a fazer parte das formas solúvel e trocável, caracterizando-se como uma contaminação natural, notadamente na superfície dos solos, pela reciclagem biológica. O material humificado, por sua vez, favorece a complexação e a manutenção dos teores relativamente elevado das formas ligadas à matéria orgânica.

Exceção deve ser feita para o perfil 10, onde se verifica uma contribuição significativa de Zn na forma trocável, em média 19,54 % nos primeiros 20 cm. Deve-se ter em mente que o perfil 10 trata-se de um Latossolo Vermelho Amarelo Eutrófico, a montante da área mineralizada. A localização desse solo (Figura 3) fora da área mineralizada é sugerida, também, pelos teores total e residual relativamente baixos nesse solo em relação aos demais, notadamente nas camadas mais profundas.

O perfil característico de diminuição da participação das formas trocável e aumento do residual em relação ao total, com decréscimo dos teores totais em profundidade, sugere contaminação do solo 10. A posição deste solo na paisagem, a montante da área minerada e o fato dessa contaminação não se restringir apenas aos primeiros centímetros do solo (Figura 5) indica que ela não é recente e, por conseguinte, não pode ser creditada apenas à ação antropogênica. Outro fator que pode estar contribuindo para a elevação da concentração de Zn, na forma trocável, nesse solo, é o pH. Este é o único perfil a apresentar pH abaixo de 6,0, nas camadas de 0 a 20 cm (Quadro 10). Xiang et al. (1995) observaram, que em solos ácidos, a forma trocável torna-se

representativa. Sims & Patrick (1978) observaram decréscimos na fração trocável quando o pH é aumentado.

Um fato que merece destaque, no perfil 11, é uma significativa elevação dos teores de Zn na camada de 10 a 20 cm (Figura 5). Esse perfil apresenta um horizonte A enterrado na profundidade de 18 a 23 cm. Considerando-se que esse horizonte apresenta uma contribuição significativa no aumento do carbono orgânico nessa profundidade e que a matéria orgânica exerce um importante papel na complexação de Zn, em solos com valores de pH elevado, supõe-se que o aumento de Zn nessa camada foi causado por bioacumulação. Não obstante, observa-se que esse acúmulo de Zn ocorre principalmente nas formas mais estáveis, seguindo a mesma tendência já discutida para os demais perfis. Esse fato, somado à localização do perfil a montante da área mineralizada é forte evidência de que existe uma contaminação natural causada pela ciclagem biológica, dado que o horizonte enterrado formou-se em épocas pretéritas, não compatíveis com a ação antropogênica.

Observa-se ainda que foram encontrados teores significativos de Zn ligado à fração carbonato em latossolos e argissolos, no presente estudo. Entretanto, não se espera encontrar mais carbonato nessas classes de solo, uma vez que, sob o clima atual, o intemperismo já teria eliminado, por lixiviação, os carbonatos destes perfis.

O extrator utilizado na extração do Zn ligado a carbonato, como visto no Quadro 7, foi o acetato de amônia. Entretanto, na prática, a seletividade de um extrator não é 100%. Portanto, na ausência, ou até mesmo na presença da fase para a qual o extrator tenha sido estabelecido, este pode adicionalmente atacar outras fases. Assim sendo, acredita-se que no caso específico destes solos, tenha ocorrido o ataque das formas ligadas aos óxidos.

b) Extração Seqüencial de Cd

O Cádmio (Quadro 21) apresentou comportamento diferenciado do Zn, encontrando-se principalmente associado à forma carbonática (17,13 a 62,82 %), ligado a matéria orgânica (1,97 a 43,95 %) e residual (8,28 a 27,84). Ahnstron & Parker (1999) também encontraram que a matéria orgânica ocupava a segunda fração mais importante da extração seqüencial utilizada.

McBride (1980) e Papadopoulus & Rowel (1988) observaram que a calcita apresenta uma elevada afinidade pelo Cd com base nas isotermas de adsorção linear a baixas concentrações de Cd ($< 1 \mu\text{mol/g} = 112,4 \text{ mg/kg}$). Em concentrações mais altas, os autores sugerem predomínio da precipitação conjunta de CdCO_3 . Acredita-se que em baixas concentrações, a quimissorção de Cd envolva a substituição de Ca por Cd na superfície dos cristais de calcita (Alloway, 1990). Entretanto, assim como no caso do Zn, não espera-se encontrar carbonatos livres em Latossolos e Argissolos. Portanto, também neste caso, acredita-se que outras fases tenham sofrido a ação do acetato de amônia.

Quadro 21 – Concentração de Cd (em %), para cada fração da extração seqüencial em relação ao teor total, obtida a partir das médias ponderadas

Sol. ⁽¹⁾	Tro. ⁽²⁾	Car. ⁽³⁾	Ox. Am. ⁽⁴⁾	Ox. Cr. ⁽⁵⁾	M. O. ⁽⁶⁾	Res ⁽⁷⁾
----- % -----						
Área mineralizada não explorada						
Perfil 1 - Neossolo Litólico Eutrófico						
0,10	7,20	18,94	17,22	7,91	20,80	27,84
Perfil 2 – Cambissolo Háplico Eutrófico						
0,16	12,60	20,07	18,99	5,91	17,61	24,64
Perfil 3 – Cambissolo Háplico Eutrófico						
0,07	17,82	39,60	13,51	5,27	15,44	8,28
Área mineralizada em exploração						
Perfil 4 – Cambissolo Húmico						
0,27	7,26	41,75	9,65	3,71	22,75	14,61
Perfil 5 – Cambissolo Húmico/Neossolo Litólico Húmico						
0,03	7,91	62,82	0,25	0,33	1,97	26,69
Área a jusante do empreendimento						
Perfil 6 – Latossolo Vermelho Eutrófico Argissolico						
0,71	10,86	28,13	3,92	3,78	32,15	20,45
Perfil 7 - Neossolo Flúvico Tb Eutrófico						
0,20	10,55	30,88	8,54	7,22	22,81	19,79
Perfil 8 - Latossolo Vermelho Eutrófico						
0,21	8,22	50,73	2,51	5,23	20,31	12,79
Área a montante do empreendimento						
Perfil 9 – Argissolo Vermelho Eutrófico						
0,25	13,52	26,51	5,48	7,57	29,81	16,86
Perfil 10 – Latossolo Vermelho Eutrófico						
0,30	9,68	17,13	5,82	9,77	43,95	13,36
Perfil 11 - Cambissolo Háplico Eutrófico						
0,06	6,23	30,19	11,30	8,80	28,98	14,44

⁽¹⁾Solúvel; ⁽²⁾Trocável; ⁽³⁾Associado a carbonatos; ⁽⁴⁾Associado a óxidos amorfos; ⁽⁵⁾Associado a óxidos cristalinos; ⁽⁶⁾Associado a matéria orgânica e ⁽⁷⁾Residual

Observa-se ainda, uma redução dos percentuais de Cd ligado aos óxidos, nos Latossolos em relação aos Cambissolos. Assim sendo, aumenta a suspeita de que o acetato estaria atacando os óxidos. Portanto, acredita-se que, apenas no caso dos Cambissolos e Neossolos, a co-precipitação de CdCO₃ e CaCO₃ possa ser o principal mecanismo envolvido na retenção do Cd.

Após as frações carbonática, ligada a matéria orgânica e residual, as frações que predominam em termos percentuais, são as trocáveis (6,23 a 17,82 %), a ligada a óxidos amorfos (0,25 a 18,94 %) e a ligada aos óxidos cristalinos (0,33 a 9,77 %), com variações

na participação destas frações nos diferentes solos. Essa competição da fração trocável com as frações ligadas aos óxidos cristalinos e amorfos é uma evidência da maior mobilidade do cádmio em relação aos demais metais analisados neste trabalho; uma vez que o Cd é considerado um dos metais pesados mais móveis nos solos (Alloway, 1990).

Observa-se, entretanto, para o perfil 3 (Quadro 21) uma significativa contribuição da forma trocável (17,82). Para este perfil a forma trocável foi a segunda fração mais importante perdendo apenas para a forma ligada a carbonatos. Verifica-se, entretanto, que este perfil apresenta um elevado aumento nas concentrações de Cd residual e na fração ligada a carbonatos, na profundidade de 20 a 150 cm (Figura 6). Tal comportamento indica, novamente, uma possível mobilização e translocação de Cd de camadas mais profundas para a superfície pela ciclagem biogeoquímica. Pode se observar, ainda, na Figura 6, que o perfil 5, também apresenta uma significativa contribuição da forma trocável, até a profundidade de 10 cm e, elevado aumento nas concentrações de Cd em profundidade. Reforça-se assim o argumento já apresentado para o perfil 3.

Muito embora a participação das formas mais lábeis, em especial a fração trocável, tenha sido maior para o Cd em relação ao Zn, verifica-se que o perfil 10, que destacou-se sugerindo contaminação natural de Zn, não mostra este mesmo comportamento para o Cd. Observa-se, entretanto, que este solo apresenta os menores teores totais de Cd em relação aos demais solos (Quadro 12). Isto sugere que, sendo os teores totais baixos e o Cd um elemento mais móvel que o Zn, ele tenha sido lixiviado, no decorrer do tempo, sendo transportado para as águas superficiais e lençol freático. Em se aceitando como válida essa hipótese, a ausência do Cd torna-se mais uma evidência que reforça a idéia de contaminação natural do perfil 10 em épocas pretéritas não compatíveis com a ação antropogênica.

O Cd é um elemento acumulativo e atua bloqueando grupamentos tiólicos, inibindo a respiração celular e sistemas enzimáticos. Pode ser etiológico para vários processos patológicos no homem, incluindo tumores nos testículos, hipertensão, problemas cardiovasculares, etc (Larini, 1987; CETEC, 1990). Assim sendo, em função das concentrações encontradas nos solos da região de Vazante, principalmente nas formas trocável e ligada a carbonato, a situação ambiental torna-se preocupante. O processo de acidificação natural dos solos, a ocorrência de chuvas ligeiramente ácidas na região ou a utilização de carbonatos da região mineralizada para fins de correção de acidez podem ser fatores de risco, uma vez que a diminuição do pH pode disponibilizar ainda mais este elemento com conseqüente comprometimento do lençol freático e águas superficiais utilizadas para o consumo humano. Entretanto, o efeito do pH nas formas de Cd varia de acordo com os teores de argila, óxidos e matéria orgânica dos solos (Mann e Ritchie, 1993).

c) Extração seqüencial de Pb

De modo geral os resultados do Quadro 22 indicam que as principais formas de distribuição de Pb são a residual (18,73 a 75,12 %) e associadas aos óxidos amorfos (1,52 a 46,53 %) que somam mais de 40% do teor total no solo, seguida das frações ligadas a óxidos cristalinos (6,15 a 23,64%) e carbonatos (3,03 a 18,96), considerando valores médios na camada de 0 a 20 cm. Esse resultado confirma as descrições da literatura de que o Pb é o elemento menos móvel, ficando quase ausente nas frações solúvel (0,02 a 0,09 %), trocável (0,03 a 0,22 %) que somam em média menos de 0,5 % em relação ao total. Já a fração ligada a matéria orgânica é responsável por 1,47 a 15,87 % de Pb, em relação ao

total. Xian (1987) reportou a afinidade do Pb pela matéria orgânica, por possuir uma elevada especificidade por ácidos húmicos, formando complexos.

A mesma consideração feita para o Zn e para o Cd deve ser feita para o Pb (Quadro 22). O acetato não está sendo específico para as formas ligadas a carbonatos, no caso dos Latossolos e Argissolos, mas possivelmente extraindo as formas ligadas aos óxidos amorfos. Entretanto, nos casos dos Cambissolos e Neossolos (solos calcários) o PbCO_3 é o responsável pelo controle da retenção de Pb (Segundo Santillan-Medrano & Jurinak, 1975).

Os resultados obtidos no presente estudo concordam com os obtidos por Mazur (1997). Segundo esse autor, existe maior afinidade do Pb pela fração óxido. Também de acordo com Araújo et al. (2002) a argila é o principal responsável pela adsorção de Pb. O pH possui um efeito indireto via argila, uma vez que o aumento deste influencia na desprotonação dos sítios de Lewis para a formação de complexos estáveis com o Pb. Esses autores observaram, também, que esse metal apresenta maior afinidade pelo grupo funcional OH^- presente na superfície da caulinita, óxidos e hidróxidos de Fe e Al e menor afinidade pelos grupos funcionais das substâncias húmicas. Por outro lado, Basta et al. (1993) observaram um efeito direto do C orgânico sobre a adsorção do Pb; porém, segundo Greenland (1971), a observância desse efeito direto deve-se à formação de complexos argila-Pb-matéria orgânica.

Quadro 22 – Concentração de Pb (em %), para cada fração da extração sequencial em relação ao teor total, obtida a partir das médias ponderadas

Sol. ⁽¹⁾	Tro. ⁽²⁾	Car. ⁽³⁾	Ox. Am. ⁽⁴⁾	Ox. Cr. ⁽⁵⁾	M. O. ⁽⁶⁾	Res ⁽⁷⁾
%						
Área mineralizada não explorada						
		Perfil 1 - Neossolo Litólico Eutrófico				
0,02	0,05	6,95	33,74	23,64	2,67	32,93
		Perfil 2 - Cambissolo Háptico Eutrófico				
0,05	0,16	10,03	42,30	16,38	7,31	23,78
		Perfil 3 – Cambissolo Háptico Eutrófico				
0,03	0,21	18,96	24,73	21,69	15,45	18,93
Área mineralizada em exploração						
		Perfil 4 – Cambissolo Húmico				
0,04	0,04	12,95	46,53	16,11	1,47	22,91
		Perfil 5 – Cambissolo Húmico/Neossolo Litólico Húmico				
0,03	0,11	18,33	1,52	7,76	3,65	68,60
Área a jusante do empreendimento						
		Perfil 6 – Latossolo Vermelho Eutrófico Argissolico				
0,09	0,15	3,03	9,61	8,58	3,43	75,12
		Perfil 7 - Neossolo Flúvico Tb Eutrófico				
0,12	0,15	15,26	21,43	14,11	12,17	36,76
		Perfil 8 - Latossolo Vermelho Eutrófico				
0,02	0,03	6,03	6,99	13,32	9,33	64,28
Área a montante do empreendimento						
		Perfil 9 – Argissolo Vermelho Eutrófico				
0,12	0,23	7,38	13,56	12,88	5,14	60,70
		Perfil 10 – Latossolo Vermelho Eutrófico				
0,09	0,22	4,14	11,55	6,15	3,54	74,30
		Perfil 11 - Cambissolo Háptico Eutrófico				
0,04	0,05	11,06	32,19	16,86	15,87	23,94

⁽¹⁾Solúvel; ⁽²⁾Trocável; ⁽³⁾Associado a carbonatos; ⁽⁴⁾Associado a óxidos amorfos; ⁽⁵⁾Associado a óxidos cristalinos; ⁽⁶⁾Associado a matéria orgânica; e ⁽⁷⁾Residual

Apesar da análise geral do comportamento do Pb para as diferentes frações geoquímicas seguir uma tendência de manter esse metal menos disponível, alterações geoquímicas como variação de pH e potencial redox, poderão desencadear a liberação desse metal das frações carbonáticas e ligadas a óxidos, tornando-o biodisponível.

O chumbo uma vez biodisponível, não apresenta efeito benéfico nem nutricional. A introdução desse elemento no organismo do homem pode ocorrer pela inalação, ingestão e por via cutânea. Depois de absorvido, o Pb é distribuído pelo sangue aos diversos órgãos do

sistema. Cerca de 90 % desse elemento, normalmente encontrado no organismo, está depositado nos ossos na forma de trifosfato. As intoxicações agudas com sais de Pb caracterizam-se por náuseas, vômitos, dores abdominais, gosto metálico na boca e fezes escuras. Como sintomas precoces aparecem anorexia, anemia e enegrecimento da gengiva. Os sintomas mais avançados e graves são vômitos intermitentes, irritabilidade, falta de coordenação motora, dores abdominais, distúrbios no ciclo menstrual, delírios, convulsões e coma.

4.3. Extração simples de Zn, Cd e Pb

O mesmo procedimento adotado para a discussão da extração seqüencial, na análise dos dados, foi adotado para a extração simples. Conforme já observado na extração seqüencial, verifica-se também uma ampla variação de concentração tanto para o Mehlich-3 quanto para o DTPA (Quadro 23). As maiores variações para o Mehlich-3 ocorreram para o Cd, seguido pelo Zn, enquanto para o DTPA ocorreram para o Cd seguido pelo Pb, conforme pode se verificar nos dados seguintes referentes às médias ponderadas de 0 a 20 cm de profundidade:

- a) Mehlich-3 – Zn (218,6 a 25.219,4 mg/kg), Cd (0,9 a 255,3 mg/kg), Pb (15,7 a 195,9 mg/kg);
- b) DTPA – Zn (95,4 a 687,9 mg/kg), Cd (0,7 a 78,6 mg/kg), Pb (2,6 a 55,5 mg/kg).

Quadro 23 – Concentração e porcentagem das médias ponderadas das concentrações de Zn, Cd e Pb (em mg/kg) obtidos por extração sequencial em relação ao ataque total

Zn		Cd				Pb					
Mehlich-3		DTPA		Mehlich-3		DTPA		Mehlich-3		DTPA	
Mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	Mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
Área mineralizada não explorada											
Perfil 1 - Neossolo Litólico Eutrófico											
2.617,1	20,4	249,8	1,9	6,2	19,7	3,0	9,5	137,7	4,3	11,4	0,4
Perfil 2 – Cambissolo Háplico Eutrófico											
3.721,9	24,4	434,5	2,8	6,2	29,8	2,8	13,6	75,6	5,3	9,1	0,6
Perfil 3 – Cambissolo Háplico Eutrófico											
8.031,8	23,7	412,8	1,2	119,7	34,8	78,6	22,8	139,1	5,4	42,8	1,7
Área mineralizada em exploração											
Perfil 4 – Cambissolo Húmico											
11.187,2	21,1	536,5	1,0	6,0	24,8	1,5	6,1	24,1	1,5	2,6	0,2
Perfil 5 - Cambissolo Húmico/Neossolo Litólico Húmico											
25.219,4	19,4	687,9	0,5	255,3	22,0	38,4	3,3	195,9	7,4	7,9	0,3
Área a jusante do empreendimento											
Perfil 6 – Latossolo Vermelho Eutrófico Argissolico											
218,6	14,0	114,2	7,3	2,4	29,0	0,8	10,0	18,4	3,6	19,1	3,7
Perfil 7 – Neossolo Flúvico Tb Eutrófico											
228,0	22,4	95,4	9,4	3,8	33,8	4,5	39,7	54,4	12,1	55,5	12,3
Perfil 8 - Latossolo Vermelho Eutrófico											
957,5	30,3	177,0	5,6	15,4	60,3	9,4	36,9	61,9	5,2	52,3	4,4
Área a montante do empreendimento											
Perfil 9 – Argissolo Vermelho Eutrófico											
892,5	52,8	160,9	9,5	2,2	37,1	1,0	17,3	15,7	5,7	12,5	4,6
Perfil 10 – Latossolo Vermelho Eutrófico											
226,9	27,3	162,3	19,5	0,9	25,4	0,7	19,2	22,7	5,4	19,7	4,7
Perfil 11 - Cambissolo Háplico Eutrófico											
4.750,8	44,9	552,5	5,2	11,9	20,7	7,5	13,0	51,9	4,7	5,1	0,5

Para a forma disponível obtida com o extrator Mehlich-3 observa-se que, com exceção dos Latossolos 6 e 10 (jusante e montante, respectivamente), as concentrações de Zn foram superiores aos valores indicados por Alloway (1993) para os teores totais. Para o Cd, apenas o Latossolo 10 (montante) apresentou valor inferior aos reportados pelo mesmo autor. O Pb por sua vez apresentou, para todos os solos estudados, valores dentro da faixa.

Em relação à extração da forma disponível com o DTPA, apenas os Cambissolos (perfis 2, 3, 4 e 5) e o Neossolo Litólico, situados na área mineralizada e, o Cambissolo (perfil 11) situado próximo a essa área a montante do empreendimento, apresentaram concentração de Zn superiores ao indicado por Alloway (1993). Para o Cd, com exceção dos Latossolos (perfis 6 e 10; jusante e montante, respectivamente) e do Argissolo (perfil 9; montante), todos os demais solos apresentaram valores superiores aos indicados. O Pb apresentou valores dentro da faixa indicada por Alloway (1993), para todos os solos.

Observa-se, para as extrações com Mehlich-3 e DTPA, que os contrastes apresentaram padrão semelhante ao da extração seqüencial (Quadro 24 e 25). Para o contraste dos teores médios, entre as áreas a montante e jusante (C1), não houve diferença ao nível de 5% de significância, exceto para os teores de Pb, extraídos com DTPA. Neste caso, pode-se considerar uma contaminação por Pb provavelmente creditável à ação antrópica, já que os teores biodisponíveis à jusante são significativamente superiores em relação à montante. Para os demais contrastes os teores médios de Zn apresentaram diferença ao nível de 1% de significância com exceção dos contrastes C4 (jusante versus área mineralizada não explorada) e C5 (área mineralizada não explorada versus área mineralizada em exploração), para a extração com DTPA, ao nível de 5% de significância. No caso do Cd, assim como já observado para o caso das extrações seqüenciais, todos os contrastes foram não significativos ao nível de 5% de significância.

Quadro 24 – Análise de variância para Zn, Cd e Pb de acordo com as extrações realizadas

Zn			
F.V.	G.L.	Mehlich-3	DTPA
C1	1	3.323.449,0 ^{ns}	39.827,4 ^{ns}
C2	1	317.300.300,0**	232.870,6**
C3	1	243.257.600,0**	259.320,0**
C4	1	182.025.000,0**	77.725,7 ^{ns}
C5	1	269.861.800,0**	91.148,3 ^{ns}
Resíduo	8	15.889.300,0	17.776,8
C.V. (%)		62,7	37,5
Cd			
F.V.	G.L.	Mehlich-3	DTPA
C1	1	7,344 ^{ns}	5,097 ^{ns}
C2	1	19.806,86 ^{ns}	1207,672 ^{ns}
C3	1	12.847,44 ^{ns}	732,852 ^{ns}
C4	1	13.566,60 ^{ns}	880,775 ^{ns}
C5	1	11.253,39 ^{ns}	100,767 ^{ns}
Resíduo	8	10.355,86	437,845
C.V. (%)		151,02	170,54
Pb			
F.V.	G.L.	Mehlich-3	DTPA
C1	1	330,405 ^{ns}	1.338,071*
C2	1	17.443,05*	606,984 ^{ns}
C3	1	9.475,449 ^{ns}	1.700,353*
C4	1	14.002,22*	1,006 ^{ns}
C5	1	83,823 ^{ns}	375,832 ^{ns}
Resíduo	8	2.398,77	205,106
C.V. (%)		64,77	70,69

Quadro 25 – Teores de Zn, Cd e Pb (média de três repetições) no solo de acordo com as extrações realizadas

Tratamento	Zn		Cd		Pb	
	Mehlich-3	DTPA	Mehlich-3	DTPA	Mehlich-3	DTPA
	----- mg/kg -----					
Montante	1956,74	291,80	4,99	3,07	30,07	12,44
Jusante	468,24	128,85	7,20	4,91	44,91	42,31
Á. mineralizada não explorada	4790,30	365,68	44,04	28,15	117,48	21,07
Á. mineralizada em exploração	18.203,28	612,19	130,70	19,95	110,00	5,23

As concentrações das formas extraídas pelo Mehlich-3 e DTPA são indicadoras do teor disponível do elemento para as plantas, enquanto a percentagem destas formas em relação ao teor total é um indicador da mobilidade relativa de cada elemento. Assim sendo, observa-se que, em termos percentuais, o Cd apresenta-se mais disponível e móvel que o Zn, e este que o Pb:

- a) Mehlich-3 – Cd (25,99 a 68,30 %), Zn (14,42 a 59,86 %), Pb (1,62 a 15,87 %);
- b) DTPA – Cd (4,02 a 49,24 %), Zn (0,53 a 23,20 %), Pb (0,10 a 16,34 %).

Observa-se, ainda, que o Mehlich-3 apresentou maior poder de extração que o DTPA. O Mehlich-3 é um extrator ácido que apresenta dentre seus vários constituintes o ácido acético 0,2 mol/L e nítrico 0,013 mol/L. Segundo Gupta e Chen (1975), o ácido acético é capaz de dissolver carbonato e algum óxido de ferro e manganês. Soluções de ácido acético 0,42 mol/L, 0,44 mol/L e 0,5 mol/L são citadas como capazes de extrair metais-traço especificamente ligados ou especificamente adsorvidos (Rappaport et al., 1986). Miller et al. (1986) reportaram que o ácido acético pode dissolver fases fracamente cristalinas de hidróxidos e carbonatos, assim como deslocar metais-traço ligados covalentemente. Foi encontrado que o ácido acético extraiu Cd, Co e Zn recentemente adsorvido em óxidos de ferro, matéria orgânica decomposta, carbonatos e óxidos de

manganês (Luoma & Jenne, 1976). Também, Stover et al. (1976) observaram que ácido acético 0,42 mol/L dissolveu carbonatos de zinco, cobre e chumbo. Por outro lado Lindsay & Norvel (1978), ao adotarem o DTPA como extrator capaz da quelatação simultânea de vários metais, se preocuparam em manter o pH do extrator levemente alcalino, adicionando trietanolamina, com a finalidade de tamponar o pH, evitando a dissolução de carbonatos. Estes pesquisadores adicionaram, também, cloreto de cálcio para manter a concentração de Ca^{2+} , auxiliando assim na reação de formação de carbonato de cálcio. Tais procedimentos evitam a dissolução dos carbonatos e, portanto, a disponibilização dos metais co-precipitados com eles.

Mazur (1997) observou que as maiores correlações entre as concentrações de Ni, Pb, Zn e Cu obtidas por vários extratores (ácido acético 0,043 mol/L; Mehlich-1; DTPA e EDTA) e as concentrações na planta ocorreram para o DTPA e o EDTA. Indicando, portanto, que dentre esses extratores, o DTPA e o EDTA, parecem ser os mais eficientes para a predição da biodisponibilidade de metais pesados. Borges Jr. et al. (2001), também encontraram ser o DTPA o extrator que melhor se correlacionou com o Fe e Mn absorvidos por plantas de arroz.

Acredita-se, entretanto, que a fração biodisponível de Zn, Cd e Pb, para os solos em estudo, seja um valor intermediário entre os encontrados com o extrator Mehlich-3 e DTPA. Isso deve-se ao fato de que o ambiente da rizosfera é acidificado por exsudatos, que podem vir a dissolver e acidificar algum carbonato presente na área em estudo, entretanto, não se pode afirmar em que grau ocorre essa acidificação e o seu poder de dissolução destes carbonatos. De fato, observam-se boas correlações (significativas ao nível de 0,01 %) do Mehlich-3 com o acetato, que é o extrator das formas associadas a carbonatos, tanto para o Zn, quanto para o Cd e o Pb (Quadro 26).

Verifica-se para o Zn, também, boas correlações com a fração orgânica extraível por hipoclorito, e total para o extrator Mehlich-3, sugerindo sua relação com formas disponíveis mais a longo prazo. Por outro lado, o extrator DTPA correlaciona-se melhor com as formas mais lábeis (extraídos com água e nitrato de magnésio), sugerindo sua melhor aptidão para extrair os metais biodisponíveis a médio e curto prazo.

Para o Cd e o Pb, extraíveis por Mehlich-3, as melhores correlações foram obtidas com o acetato, que extrai as formas associadas a carbonatos, e com o teor total significativas ao nível de 0,01 %; porém, não se observou correlação significativa entre a fração disponível de Pb extraível por DTPA e as demais formas, ao nível de 10 %.

Quadro 26 – Coeficientes de correlação linear simples (r) entre vários extratores

	Água	Nitrato	Acetato	Hipoclorito	Total	Mehlich-3
Zn						
Mehlich-3	0,6728*	0,6728*	0,9264*	0,8027*	0,9732*	1
DTPA	0,8438*	0,8365*	0,5992*	0,7386*	0,7066*	0,8034*
Cd						
Mehlich-3	0,6320*	0,5697*	0,9485*	0,2072*	0,9655*	1
DTPA	0,3795*	0,8160*	0,7867*	0,4859*	0,8351*	0,7719*
Pb						
Mehlich-3	0,6417*	0,6417*	0,8045*	0,4576*	0,7385*	1
DTPA	-0,0703 ^{ns}	-0,0703 ^{ns}	-0,0627 ^{ns}	0,1376*	-0,0957 ^{ns}	0,2348**

*significativo ao nível de 0,01 %; **significativo ao nível de 2 %; ^{ns}não significativo ao nível de 10 %.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que:

1. De modo geral, os teores dos metais estudados podem ser considerados extremamente elevados, principalmente, para Zn e Cd. Mesmo considerando apenas os teores trocáveis, associados a matéria orgânica e disponíveis, obtêm-se valores muito superiores aos reportados por Alloway (1993), como sendo os teores totais normalmente encontrados em solos.
2. Há um padrão decrescente dos teores em profundidade, principalmente para Zn e Cd, comum para os perfis de solos localizados à montante e jusante da área mineralizada. Por outro lado, verifica-se um aumento dos teores de Zn em profundidade para o Cambissolo (perfil 2) e de Cd para os Cambissolos (perfis 2, 3, 8 e 9) localizados na zona de mineralização. Estes padrões sugerem a possibilidade de distinguir anomalias litogênicas de áreas contaminadas, pela distribuição de Zn e Cd nos perfis dos solos.
3. Os teores médios de Zn e Pb nas camadas superficiais do solo, das áreas mineralizadas (intacta e minerada), foram significativamente superiores em relação às áreas não mineralizadas (montante e jusante), para todas as formas nas quais esses elementos encontram-se associados. Exceção feita para o Pb nas formas

residual, associada a matéria orgânica e extraível por DTPA. Não se verificaram diferenças significativas entre os teores médios de Zn das áreas a montante e jusante do empreendimento, de modo que não se pode sugerir contaminação por ação antrópica.

4. Não se verificaram diferenças significativas, entre os teores médios de Cd das áreas estudadas (montante, jusante, área mineralizada intacta e área minerada), nem entre os teores médios de Pb das áreas a montante e a jusante do empreendimento, para todas as formas nas quais esses elementos encontram-se associados. Exceção deve ser feita para os teores de Pb disponíveis, pelo extrator DTPA, que foram superiores à jusante, sugerindo, neste caso, contaminação creditada a ação antrópica.
5. O Zn e o Pb encontram-se principalmente associado às formas: residual e óxidos amorfos, seguidos das formas associadas a carbonatos e óxidos cristalinos. Por outro lado o Cd encontra-se principalmente associado às formas carbonáticas e à matéria orgânica, seguida da forma residual, havendo claras evidências de ser o Cd o mais móvel entre os metais analisados.
6. O extrator Mehlich-3 apresentou maior poder de extração em relação ao DTPA, obtendo-se boas correlações entre as concentrações de Zn, Cd e Pb extraíveis pelo primeiro e as concentrações obtidas com acetato de amônia. Isto sugere dissolução de carbonatos pelo extrator ácido Mehlich-3. Por outro lado, foram obtidas boas correlações entre as concentrações de Zn e Cd extraíveis por DTPA e as formas mais lábeis (água e nitrato), sugerindo melhor aptidão deste extrator para avaliar os metais biodisponíveis a médio e curto prazo.

5. BIBLIOGRAFIA

- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**, Great Britain: Black Academic, 1993. 339p.
- ALLOWAY, B. J. **The origin of heavy metals**, in Heavy mettals in soils, Alloway, B.J., Ed. Blacke & Wiley, New York, 1990, 365p.
- ALVAREZ VENEGAS, V. H. **Caracterização química de solos**. Viçosa, UFV, 1985. 77p. (Apostila).
- AMARAL, G. Contribuição ao conhecimento dos depósitos de Zn-Pb-Cu-Ag da Serra do Poço Verde, Vazante, Estado de Minas Gerais. **In: XXII Congresso Brasileiro de Geologia**, Anais. SBG, Belo Horizonte, p. 51-53, 1968.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELOSO, A. C. X. & OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **R. Bras. Ci. Solo**, **21**:9-16, 1997.
- AHNSTROM, Z. S. & PARKER, D. R. Development and assessment of a sequential extraction procedure for fractionation of soil cadmiun. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, **63**:1650-1658, 1999.
- ARAÚJO, W. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N. & GOMES, P.C. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil T AL (2002). **R. Bras. Ci. Solo**, **26**:17-27, 2002.

- ARIZA, J. L. G.; GIRÁLDEZ, I. SÁNCHEZ-RODAS & MORALES, E. Metal sequential extraction procedure optimized for heavily polluted and iron oxide rich sediments. **Analytica Chimica Acta**, **414(1-2)**: 151-164, 2000.
- BASTA, N. T.; PANTONE, D. J. & TABATABAI, M. A. Path analysis of heavy metals adsorption by soil. **Agron. J.**, **85**:1054-1057, 1993.
- BLOOMFIELD, C. The translocation of metals in soil. In: **The chemistry of soil process**. Greenland, D.Y. y Haynes, M.H.B. John Wiley & Sons. 1981.
- BORGES JÚNIOR ET, M.; MELLO, J. W. V. De; ABRAHÃO, W. A. P.; JORDÃO, C. P. & SIMAS, F. N. B. Methods for evaluation of easily-reducible iron and manganese in Paddy Soils. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, **32(19&20)**:3009-3022, 2001.
- CETEC – Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. Diagnóstico da situação de poluição na área de influencia da Ipatinga e Timóteo: Relatório Final. Belo Horizonte, 1990. 2v.
- CETESB. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001. 247p.
- CHESWORTH, W. **Geochemistry of micronutrients, in Micronutrients in agriculture**. Mortvedt, J.T; Cox, E.R., Shuman, L.M. e Welch, R.M., Eds. Soil Science Society of America, Madison, WI, 1991.
- CHAO, T. T. & ZHOU, L. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. **Soil Sci. Am. J.**, **47**: 225-231, 1983.
- CHAO, T.T. Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. **Soil Sci. Am. Proc.**, **36**: 764-768, 1972.
- CHLOPECKA, A.; BACON, J. R.; WILSON, M.J. & KAY, J. Forms of cadmium, lead and zinc in contaminated soils from Southwest Poland. **J. Environ. Qual.**, **25**: 69-79, 1996.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Brasil, SEMA.1986. 96p.
- DANTAS, M. G. S. Geologia da cava da Mina a céu aberto – CMM – Vazante – MG. **Relatório Interno da Companhia Mineira de Metais**. 1986
- DARDENE, M. A. Tipos de depósitos de chumbo e zinco no Grupo Bambuí de Minas Gerais. In: **Congresso Brasileiro de Geologia**, SBG, Resumos, p.289, 1976.
- DONER, H. E. Chloride as a factor in mobilities of Ni (II), Cu (II) e Cd (II) in soil. **Soil Sci. Am. J.**, **42**: 882-885, 1978.
- EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. **Manual de métodos de análises químicas de solo**. 1979, s.p.

- EMBRAPA. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**; organizador Fábio Cesar da Silva. – Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 1999, 370p.
- GREENLAND, D. J. Interaction between humic and fulvic acids and clay soils. **Sci.**, **111**:34-41, 1971.
- GUPTA, S. K. & ATEM, C. Comparison and evaluation of extractions media and their suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy metal concentration in contaminated soil. **Int. J. Environ. Anal. Chem.**, **51**:25-46, 1993.
- GUPTA, S. K. & CHEN, N. Partitioning of trace elements in selective fractions of nearshore sediments. **Environ. Lett.**, **10**:129-158, 1975.
- HARMSSEN, K. **Behaviour of heavy metals in soils**. Center of Agricultural Publishing and Documentation. Wageningen. 1976.
- LARINI, L. Toxicologia. São Paulo, Manole, 1987. 157p.
- LICHT, O. A. B. **Prospecção geoquímica: princípios, técnicas e métodos**. Rio de Janeiro: CPRM, 1998. 263p.
- LINDSAY, W. L. & NORVEL, W. A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Sci. Am. J.**, **49**(3):597-603, 1978.
- LOPEZ, P. L. & GRAHAM, E. R. Isotopic exchange studies of micronutrients in soils. **Soil Sci.** **110**: 24-30, 1970.
- LOPEZ, P. L. & GRAHAM, E. R. Labile pool and plant uptake of micronutrients. Part I. Determination of the labile pool of Mn, Fe, Zn, Ca and Cu in deficient soils by isotopic exchange. **Soil Sci.** **114**: 295-299, 1972.
- LUOMA, S. N. & JENNE, E. A. Estimating bio-availability of sediments-bonds trace metals with chemical extractants. **Environ. Health**, **10**:343-351, 1976.
- MACBRIDE, M. B. Chemisorption of Cd²⁺ on calcite surfaces. **Soil Sci. Soc. Am. J.** **44**:26-28, 1980.
- MANN, S. S. & RITCHIE, G. S. P. The influence of pH on the forms of cadmium in four West Australian Soils. **Aust. J. Soil Res.**, **31**:255-270, 1993.
- MASON, B. & MOORE, C. B. Principles of geochemistry. Ed. John Wiley & Sons, Inc, New York, 1982, 344p.
- MAZUR, N. **Níquel, chumbo, zinco e cobre em solos que receberam compostagem de resíduos sólidos urbanos**. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1997. 129p. (Tese de Doutorado).
- MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractante. **Commun. in Soil Sci. Plant Anal.**, **15**:1409-1416, 1984.

- MILLER, W. P. & MCFEE, W. W. Distribution of Cd, Zn, Cu and Pb in soil of industrial north western Indiana. **J. Environ. Qual.**, **12**:29-33, 1983.
- MILLER, W. P.; MARTENS, D. C.; ZELAZNY, L. W. & KORNEGAY, E. T. Forms of solid phase copper in copper enriched swine manure. **J. Environ. Qual.**, **15**:69-72, 1986.
- MONTEIRO, L. V. S. **Contribuição à gênese das mineralizações de Zn da mina de Vazante, MG.** Universidade de São Paulo, 1997.159p. (Dissertação de Mestrado)
- NOVOZAMSKI, I.; LEXMOND, T. H. & HOUBA, V. G. H. A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metal by plants. **Inter. J. Environ. Anal. Chem.**, **51**:47-58, 1993.
- OKAZAKI, M.TAKAMIDOH, K. & YAMANE, I. Adsorption of heavy metal cations on hydrated oxides of iron and aluminum with different crystallinities. **Soil Sc. Plant Nutr.**, **3**:523-533, 1986.
- PAPADOPOULUS, P. & ROWEL, D. L. the reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces. **Journal of Soil Science**, **39**:23-36, 1988.
- PICKERING, W. F. Selective chemical extraction of soil components and bound metal species. **CRC – Crit. Rev. Anal. Chem.**, **11**:233-266, 1981.
- RAPPAPORT, B. D.; MARTENS, D. C. & RENEAU, R. B. Prediction of available zinc in sewage sludge-amended soils. **J. Environ. Qual.**, **15**:133-136, 1986.
- RAURET, G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. **Talanta**, **46**: 449-455, 1998.
- RIGOBELLO, A. E.; BRANQUINHO, J. A.; DANTAS, M. G. S.; OLIVEIRA, T. F. de & NIEVES FILHO, W. Mina de zinco de Vazante, Minas Gerais. In: **Principais Depósitos Minerais do Brasil. v.II.** DNPM/CVRD. Ministério das Minas e Energia. 1988. 670p.
- SANTILLAN –MEDRANO, J. & JUNRINAK, J. J. The chemistry of lead in soil: solid phase formation. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, **39**:851-856, 1975.
- SHUMAN, L. M. Effect of liming on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc among soil fractions. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, **50**:1236-1240, 1986.
- SHUMAN, L. M. Fractionation method for soil microelements. **Soil Science**, **140 (1)**: 11-22. 1985.
- SHUMAN, L. M. Zinc, manganese, and copper in soil fractions. **Soil Science**, **127**: 10-17, 1979.
- SIMS, J. T. Soil pH effects on the distribution and plant availability of manganese, copper, iron and zinc. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, **50**:367-373, 1986.

- SIMS, J. L. & PATRICK, W. H. The distribution of micronutrient cations in soil under conditions of varying redox potential e pH. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, **42**:258-262, 1978.
- SPOSITO, G; LUND, L. J. & CHANG, A. C. Trace metal chemistry in arid-zone fields soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn e Pb in soils phases. **Soil Sci. Soc Am. J.**, **46**: 260-264,1982.
- STEVENSON, F. J. Humus chemistry. Wiley: New York. 1981.
- STOVER, R. C.; SOMMERS, L. E. & SILVEIRA, D. J. Evaluation of metal in wastewater sludge. **J. Water Poll. Control Fed.**, **48**: 2165-2175, 1976.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C. & BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Anal. Chem.** **51(7)**: 844-850, 1979.
- TILLER, K. G.; HONEYSETT, J. L. & DE VRIES, M. P. C. Soil zinc and its uptake by plants. Isotopic exchange equilibria and the application of traces techniques. **Aust. J. Soil Res.** **10**: 151-164, 1972.
- URE, A. M.; QUEVAUVILLER, P. H.; MUNTAU, H. & GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the communities. **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, **51**:135-151, 1993.
- XIAN, X. Chemical partitioning of cadmium, zinc, lead and copper in soils near smelter. **J. Environ. Sci. Health** **22(6)**: 527-541,1987.
- XIANG, H. F.; TANG, H. A. & YING, Q. H. Transformation and distribution of zinc in acid, neutral and calcareous soils of China. **Geoderma**, **66**:121-135, 1995.
- YONG, R.N.; MOHAMED, A.M.O. & WARKENTIN, B.P. **Principles of contaminant transport in soils. Developments in Geotechnical Engineering.** Elsevier, Amsterdam. p.73, 1992.

CAPÍTULO 2

AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DE SOLOS E OBTENÇÃO DE VALORES DE REFERÊNCIA LOCAL NO MUNICÍPIO DE VAZANTE-MG

1. INTRODUÇÃO

A avaliação preliminar de uma área suspeita de contaminação é realizada com base em informações disponíveis, não incluindo necessariamente amostragem e análise de solos e águas subterrâneas (CETESB, 1999). A área será considerada contaminada se as concentrações de elementos ou substâncias de interesse ambiental estiverem acima de um dado limite denominado valor de intervenção, o qual indica a existência de um risco potencial de efeito deletério sobre a saúde humana. Neste caso há necessidade de uma intervenção imediata na área, a qual inclui uma investigação detalhada e a adoção de medidas emergenciais. Estas medidas visam a minimização das vias de exposição tais

como: i) restrição do acesso de pessoas à área e ii) suspensão do consumo de água subterrânea (CETESB, 2001).

As metodologias utilizadas para tomada de decisão sobre áreas suspeitas de contaminação, por agências ambientais de diferentes países, podem ser diferenciadas em dois grupos: i) aquelas que utilizam valores orientadores pré-estabelecidos, com ou sem diferenciação do uso do solo e ii) aquelas que se baseiam na avaliação de risco caso a caso (Visser, 1994).

Ao se utilizar valores orientadores pré-estabelecidos, deve-se atentar para as dificuldades de aplicação dos mesmos nas condições específicas de cada local. Contaminações similares não resultam necessariamente em riscos similares. O risco varia com a exposição, sendo a disponibilidade do poluente um fator importante. Portanto, a aplicação destes valores não deverá ser utilizada para fornecer respostas universais às questões específicas associadas à poluição de solo.

Em vista do exposto, o presente trabalho objetivou:

- Fornecer subsídios para o estabelecimento de “valores de referência” para Zn, Cd e Pb nos solos em áreas próximas à mineração, na região de Vazante-MG;
- Comparar os valores obtidos com os encontrados na literatura, como uma orientação quantitativa no processo de avaliação de áreas contaminadas;
- Avaliar a contaminação por Zn, Cd e Pb por meio do fator de contaminação (F.C.) e índice de geoacumulação (Igeo).

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Avaliação da contaminação e valores de referência

Tem sido prática comum em vários países, o uso de valores orientadores predeterminados para a avaliação preliminar e classificação de áreas contaminadas. Os valores de intervenção são, em geral, derivados com base no risco à saúde humana e no critério de uso e ocupação do solo. Na Alemanha, Holanda e Inglaterra, são considerados também os riscos ecotoxicológicos. Já no Canadá e Inglaterra, o nível de remediação é definido diretamente por uma avaliação de risco caso a caso (CETESB, 2001).

Nos Estados Unidos um programa de avaliação de risco caso a caso, idealizado para recuperar áreas seriamente contaminadas, demonstrou ter uma relação custo/benefício desfavorável. Em função da complexidade desta forma de avaliação, o tempo decorrido entre a identificação da área contaminada e a tomada de decisão, para intervenção, é longo. Considera-se que avaliação de risco caso a caso seja indicada para áreas contaminadas

complexas em relação ao seu tamanho e ao número de contaminantes presentes, com altos custos de remediação envolvidos. Os seguintes fatores determinam a existência de incertezas associadas à avaliação de risco (Cunha, 1997):

- A ausência de dados toxicológicos para um grande número de substâncias envolvidas e para algumas vias de exposição;
- A dependência de ação entre as substâncias envolvidas (sinergismo ou antagonismo), que pode resultar na sub ou superestimativa do risco decorrente da exposição a múltiplas substâncias; e
- O emprego de dados relativos à exposição impróprios à população avaliada, quando adotados valores desenvolvidos para populações de outros países.

A adoção de listas orientadoras com valores de referência de qualidade, de alerta e de intervenção, tem sido aplicada por vários países. Constitui uma primeira etapa nas ações de monitoramento da qualidade, prevenção à poluição e diagnóstico de áreas suspeitas de contaminação, remetendo à avaliação de risco caso a caso para as áreas contaminadas. Porém o uso de padrões internacionais pode levar a avaliações inadequadas, por existirem diferenças nas condições climáticas, pedológicas e geológicas de cada país. Isto justifica o desenvolvimento de listas orientadoras próprias, compatíveis com as características de cada um deles (CETESB, 2001).

Apesar de não existir uniformidade quanto à nomenclatura utilizada (“trigger”, “threshold”, “guiding values”, “intervention”, “precaution”, “reference values”, “background”, etc.), “os valores orientadores representam a base política de proteção de solos e águas subterrâneas” (Bachmann, 2000).

2.1.1. Sistema adotado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – EPA

Nos Estados Unidos foram apresentados valores genéricos para solos, de 30 substâncias, pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) em 1993. Estes valores chamados ‘Soil Screen Levels’ (SSL’s), foram derivados a partir de modelos padronizados de exposição humana, segundo as vias: i) ingestão de solo; ii) inalação de voláteis e/ou particulados; e iii) ingestão de água subterrânea contaminada. Adotou-se para tanto um cenário de ocupação residencial do solo. O relatório fornece as equações para cálculo do risco, valores padronizados para cada variável e metodologia de amostragem de solo (USEPA, 1996). Dessa forma, foi estabelecido um procedimento de avaliação da contaminação de solos (“Soil Screening Framework”), representando uma ferramenta inicial no desenvolvimento de uma avaliação e remediação padronizada de solos, nos EUA. Esta é uma metodologia simples que calcula níveis de contaminação no solo em estudo.

Em 1994 a EPA apresentou um relatório preliminar com valores genéricos para 107 substâncias, utilizando equações para o cálculo das exposições humanas, cujas variáveis foram parametrizadas. Tais valores são utilizados como opção, em áreas norte americanas que não dispõem de dados específicos. Um relatório final foi apresentado pela EPA, em 1996, com uma lista de valores genéricos revisada e ampliada para 110 substâncias. No Quadro 27 são apresentados os valores para Zn, Cd e Pb, derivados para locais hipotéticos cujas condições foram previamente definidas de forma conservativa, no que se refere à atenuação dos poluentes. É recomendado que ao se utilizar os SSL’s sejam comparadas as condições assumidas no cenário hipotético utilizado na derivação desses valores com as condições reais da área de estudo. Caso as condições locais sejam mais complexas do que o cenário hipotético, torna-se necessário a utilização de dados locais para a avaliação de vias de exposição adicionais ou condições específicas.

Quadro 27 – Valores genéricos de SSL's para Zn, Cd e Pb

Substância	Solos – Vias de Exposição		
	Ingestão de solo		Inalação
	Residencial	Industrial	
	----- mg/kg -----		
Zinco	23.000	310.000	-
Cádmio	78	2.000	1.800
Chumbo	400	-	-

Fonte: EPA (1999).

2.1.2. Metodologia desenvolvida pelo Ministério da Habitação, Planejamento e Meio Ambiente da Holanda

Nas últimas décadas, tem-se investido seriamente no desenvolvimento de uma política ambiental para proteção de solo e água subterrânea na Holanda. Como resultado, foi formalizado um programa nacional para avaliação de contaminação e estabelecimento de níveis de intervenção, considerando a multi-funcionalidade do solo: agricultura, ecologia, transporte, suprimento de água potável (CETESB, 2001).

Uma lista de valores orientadores para servir como guia de avaliação e remediação de locais contaminados foi elaborada na Holanda, de acordo com o princípio de multi-funcionalidade. Esta lista de valores é referida como 'Lista Holandesa' ou 'Lista ABC', estabelecida em 1983.

Em 1994, o Ministério da Habitação, Planejamento e Meio Ambiente da Holanda (VROM) publicou uma proposta de novos valores orientadores, derivados com base em conhecimentos científicos, incluindo a modelagem de avaliação e risco e considerando a variação da porcentagem de matéria orgânica e argila no solo, em atendimento à Lei de Proteção de Solo (VROM, 1994). Estes valores foram denominados STI ("Streefwaarde" –

referência, “Toetsingswaarde” – alerta, “Interventiewaarde” – intervenção), estabelecendo três níveis de qualidade para os solos e as águas subterrâneas:

- Valor de Referência (S): indica o nível de qualidade para o “solo limpo”, atendendo ao conceito de multifuncionalidade;
- Valor de Alerta (T): representa a média entre o valor de referência (S) e o valor de intervenção (I). Indica uma alteração das propriedades funcionais do solo e, quando excedido, pode requerer investigações detalhadas e monitoramento;
- Valor de Intervenção (I): indica o limite de qualidade, acima do qual existe risco à saúde humana e ao ambiente. Se excedido em um volume de 25 m³ de solo/sedimento ou em 100 m³ de água subterrânea, existe uma séria contaminação e a remediação é necessária.

Na determinação dos valores de referência para metais, são empregadas relações empíricas, desenvolvidas como sendo uma função do conteúdo de argila e matéria orgânica no solo. Os valores de referência são usados para caracterizar áreas contaminadas por resíduos perigosos e restringir licenças. O Quadro 28 apresenta as equações para determinar as concentrações naturais de metais nos solos da Holanda. Estas equações consideram as porcentagens de argila e matéria orgânica e os valores obtidos para um caso hipotético.

Quadro 28 – Equações para o cálculo dos teores naturais de metais em função das porcentagens de argila (L) e de matéria orgânica (H) no solo e os valores de referência (S) obtidos para H = 10 % de matéria orgânica e L = 25 % de argila

Substância	Equação	Valor de Referência (mg/kg)
Zinco	$[50 + 1,5 (2L + H)]$	140
Cádmio	$[0,4 + 0,007 (L + 3H)]$	0,8
Chumbo	$[50 + L + H]$	85

Fonte: Visser (1994).

Foi reconhecida a necessidade de uma metodologia baseada em avaliações de risco, considerando os efeitos toxicológicos e ecotoxicológicos, para o estabelecimento dos valores de intervenção (VROM, 1994). Como primeiro estágio deste processo foram examinados os níveis de qualidade estabelecidos em outras legislações. O princípio básico da metodologia desenvolvida é: “uma contaminação de solo não é aceitável se o risco para a saúde humana ou ambiental exceder um nível de Risco Máximo Tolerável – MTR”. Esta metodologia apresenta as seguintes vias para a exposição a contaminantes:

- Direta: ingestão do solo, absorção dérmica, inalação de gases e inalação de partículas;
- Indireta: ingestão de vegetais contaminados e ingestão de água (tratada ou não).

O nível de risco máximo tolerável, considerando-se a saúde humana, é determinado pelo Ingresso Diário Tolerável (TDI). Caso o total da acumulação do contaminante ultrapasse o TDI a contaminação do solo não é aceitável e a intervenção é necessária.

Entretanto, a maioria destes índices (MTR e TDI), são determinados com base em estudos toxicológicos com animais em laboratório através de testes com: minhocas, peixes e outros organismos. Na extrapolação para seres humanos, são utilizados fatores de segurança.

A base da derivação dos valores ecotoxicológicos é o LC-50, ou seja, concentrações nas quais, 50% das espécies do ecossistema são adversamente afetadas (decréscimo do crescimento e/ou da reprodução). Por fim, integra-se os valores determinados com base nos testes toxicológicos e ecotoxicológicos adotando-se, geralmente, o menor valor entre os dois (CETESB, 2001).

Para a realização do cálculo de ingresso do contaminante no indivíduo, em cada via de exposição considerada, é utilizado o modelo C-Soil desenvolvido pelo Instituto

Nacional de Saúde Humana e Meio Ambiente da Holanda (CETESB, 2001). Este modelo simula o risco a que uma população está sujeita, quando exposta a um contaminante de interesse, presente nos solos e nas águas subterrâneas. Consiste de fórmulas que descrevem as relações entre as concentrações dos contaminantes nas fases do solo e o aporte dos mesmos nos seres humanos, viabilizando a comparação entre o ingresso total estimado e o nível de exposição máxima tolerável.

2.1.3. Legislação na Alemanha

A Legislação Federal Alemã de Proteção do Solo estabelece três tipos de valores orientadores genéricos para solos:

- Valor gatilho (trigger) – quando excedido, requer uma investigação caso a caso, considerando os usos do solo mais relevantes e identificando se existe perigo ou contaminação no local;
- Valor de ação (action) – quando excedido, é um sinal de que existe perigo ou contaminação no local, considerando os usos do solo mais relevantes, e medidas de controle são requeridas;
- Valor de precaução (precautionary) – quando excedido, indica que há uma preocupação quanto a uma alteração da qualidade do solo, considerando-se também fatores geogênicos.

Estes valores foram obtidos com base no cálculo da exposição estimada, do contato direto de crianças com o solo em parques infantis, áreas residenciais e parques públicos e para adultos no cenário industrial/comercial. As concentrações naturais dos metais no solo, foram calculados com base em análises de aproximadamente 16.000 amostras de solos

(Bachmann, 2000). No Quadro 29, são apresentados os valores gatilho para Cd e Pb. A lista não apresentava valores para zinco.

Quadro 29 – Valores Gatilho (“trigger”) utilizados na Alemanha, para via de exposição direta de Cd e Pb

Substância	Parques Infantis	Áreas Residenciais	Parque Recreacionais	Industrial e Comercial
	----- mg/kg -----			
Chumbo	200	400	1.000	2.000
Cádmio	10	20	50	60

Fonte: Bachmann (2000).

2.1.4. Metodologia adotada para o Estado de São Paulo

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) é a responsável pela prevenção e controle da poluição de solos e águas subterrâneas, do Estado de São Paulo, devendo estabelecer valores orientadores. Na falta de valores orientadores para o Estado, a CETESB utilizava-se de valores internacionais para solos e águas subterrâneas. Entretanto, a metodologia utilizada por cada país, na derivação desses valores, varia significativamente e, via de regra, não existe informações a respeito dos critérios utilizados (CETESB, 2001).

Assim sendo, concluiu-se que a melhor alternativa para o Estado de São Paulo era a adoção de uma estratégia combinada. Neste sentido, a CETESB optou pela utilização de: i) uma lista de valores orientadores genéricos para o monitoramento da qualidade do solo e da água subterrânea e para diagnóstico e apoio à decisão quanto às ações no controle das áreas suspeitas de contaminação e ii) avaliação de risco caso a caso onde se fizer necessária, em etapas posteriores.

Como base para o estabelecimento de valores orientadores para o Estado de São Paulo, optou-se pela metodologia holandesa (CETESB, 1997). A adaptação da metodologia holandesa para o Estado de São Paulo incorporou outros critérios, tais como a adoção de diferentes cenários de uso e ocupação do solo, como é feito na França, Canadá e Alemanha e o conceito de valor de alerta com base no valor de precaução introduzido em 1999, pela Lei Federal alemã de proteção dos solos. Além disso, somente dados de toxicologia humana são considerados, tal como é feito nos Estados Unidos e Alemanha (CETESB, 2001).

Como adequação das metodologias internacionais, para o Estado de São Paulo, foram propostos três níveis de valores orientadores:

- Valor de referência de qualidade (**VRQ**) – indica o nível de qualidade para um solo considerado limpo ou a qualidade natural das águas subterrâneas;
- Valor de Alerta (**VA**) – indica uma possível alteração da qualidade natural dos solos e águas subterrâneas, com caráter preventivo e, quando excedido, requer monitoramento, identificação das fontes de poluição e seu controle;
- Valor de intervenção (**VI**) – indica o limite de contaminação acima do qual, existe risco potencial de efeito deletério sobre a saúde humana, havendo necessidade de uma ação imediata na área, a qual inclui uma investigação detalhada e a adoção de medidas emergenciais, visando a minimização das vias de exposição como restrição do acesso de pessoas à área e suspensão do consumo de água subterrânea.

No Quadro 30 são apresentados os valores orientadores para solos, dos elementos Zn, Cd e Pb.

Quadro 30 – Valores orientadores para solos no Estado de São Paulo

Substância	Solos				
	Referência de Qualidade	Alerta	Intervenção		
Agrícola			Residencial	Industrial	
	----- mg/kg -----				
Zinco	60	300	500	1000	1500
Cádmio	< 0,5	3	10	15	40
Chumbo	17	100	200	350	1200

Fonte: CETESB (2001).

a) Estabelecimento de valores de referência de qualidade

O valor VRQ indica a concentração natural de uma substância em solos ou águas subterrâneas que não tenham sofrido impacto antropogênico. As principais funções deste valor são: i) fornecer subsídio para avaliação de qualidade de solos e águas subterrâneas e ii) auxiliar no estabelecimento de valores máximos permitidos. As anomalias, ou seja, as concentrações naturalmente elevadas, são avaliadas localmente.

Para calcular os valores de referência de qualidade, no método holandês, utiliza-se o critério de que a concentração natural dos metais pode ser estimada pela sua correlação com algumas propriedades físicas e químicas do solo, que influenciam as condições microambientais e são determinantes da adsorção de metais. Dessa forma, foram utilizadas correlações com a percentagem de argila e matéria orgânica. Segundo Matos et al. (1995), as propriedades do solo que mais afetam a retenção e a mobilidade, de metais pesados são: pH, CTC, teor de matéria orgânica, quantidade e tipo da fração argila e competição iônica.

Embora os valores de matéria orgânica sejam baixos em solos tropicais, sua presença, mesmo em pequenas quantidades, aumenta a superfície específica média dos solos, devido ao elevado grau de divisão dessas partículas, provocando mudanças na CTC dos solos (Nuvolari, 1996).

Assim sendo o Estado de São Paulo adotou a metodologia holandesa, para a obtenção dos valores de referência de qualidade, estabelecendo uma correlação estatística entre os parâmetros do solo e as concentrações dos metais. Entretanto, os resultados da interpretação estatística demonstraram que para o estabelecimento de equações de correlação deveriam ser realizadas pesquisas mais aprofundadas e com maior número de dados. Dessa forma, ficou estabelecido que o valor de referência de qualidade para os metais seria o quartil superior (75%) dos resultados analíticos obtidos para Al, As, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. Para os elementos Ag, Cd, Co, Hg, Mo, Sb, Se e Va, o número de resultados analíticos abaixo do limite de detecção do método analítico (espectrofotometria de absorção atômica) foi significativo. Portanto, ficou estabelecido como valor de referência de qualidade, para esses metais, o limite de detecção (LD) do método

Para a obtenção dos valores de referência de qualidade adotou-se amostragem em duas profundidade: 0 a 20 cm (superfície) e 80 a 100 cm (subsuperfície), sendo que a digestão das amostras para a análise dos metais foi realizada com Água Régia e a determinação por absorção atômica (CETESB, 2001).

b) Estabelecimento de Valores de Intervenção

Os valores de intervenção são derivados com base em risco potencial de efeitos adversos à saúde humana, indicando a necessidade de uma ação imediata com o objetivo de impedir o livre acesso de pessoas ao local e suspender o consumo de água captada no local sob possível influência da contaminação. Para o estabelecimento destes valores, no Estado de São Paulo, foi adotada a Metodologia Holandesa, utilizando o modelo matemático de avaliação de risco C-Soil (CETESB, 2001).

Na derivação de valores de intervenção, a avaliação de risco foi realizada para um local hipotético, no qual foram assumidos alguns parâmetros de caracterização, com base em dados de literatura e análises de solo realizadas pela CETESB; porém, alguns dados não disponíveis foram estimados.

- Cenários de Uso e Ocupação do Solo

O Decreto Estadual nº 32.955 de 07.02.1991, que regulamenta a lei 6.134 de 02.06.1988, define para o Estado de São Paulo um critério para o uso e ocupação da terra, originando três cenários: Industrial, residencial e agrícola/Área de Proteção Máxima. Em seu capítulo III, seção II, artigo 20, define área de proteção máxima como: Área que compreende, no todo ou em parte, zonas de recarga de aquíferos altamente vulneráveis à poluição e que se constituem em depósitos de águas essenciais para abastecimento público.

Os parâmetros para a determinação das quantidades de contaminantes absorvidos pelo ser humano em cada cenário são apresentados no Quadro 31, que representam as variáveis da população, já as variáveis do tempo de permanência são apresentadas e quantificadas no Quadro 32.

Quadro 31 – Parâmetros da população utilizados para a obtenção das concentrações máximas de contaminantes obtidas para valores de intervenção para diferentes cenários

Variável da População	Cenário					
	Industrial		Residencial		Agríc./APMax. ¹	
	Ad. ²	Cr. ³	Ad.	Cr.	Ad.	Cr.
Peso Corpóreo (kg)	60	15	60	15	60	15
Quantidade de solo Ingerido (mg)	50	100	100	200	150	300
Área descoberta da pele, Ambiente externo (m ²)	0,2	0,14	0,86	0,32	0,86	0,32
Área descoberta da pele, Ambiente interno (m ²)	0,2	0,14	0,86	0,32	0,09	0,32
Deposição dérmica, Ambiente interno (mg de solo/cm ²)	Contaminantes inorgânicos (metais) deposição dérmica igual a zero.					
Deposição dérmica, Ambiente externo (mg de solo/cm ²)	3,76	0,51	3,75	0,51	3,75	0,51
Taxa de absorção dérmica (/horas)	0,005	0,01	0,005	0,01	0,005	0,01
Volume de ar inalado (m ³ /dia) ⁴	22	15	22	15	22	15
Consumo de tubérculos da área contaminada (kg/dia) ⁵	0,004	0,0032	0,02	0,015	0,04	0,03
Consumo de folhas e frutas da área contaminada (kg/dia) ⁵	0,005	0,0038	0,02	0,015	0,04	0,03
Consumo de água (L/dia)	1	0,5	1	1	2	1
Área corpórea total (m ²)	1,66	0,95	1,66	0,95	1,66	0,95

1 – Agrícola/Área de proteção máxima; 2 – adulto; 3 – Criança; 4 – Adotado pela organização mundial da saúde; 5 – não foram encontrados dados nacionais.

Quadro 32 – Quantificação das variáveis do tempo de permanência da população nos diferentes cenários

Variável do tempo de permanência na área contaminada	Cenário					
	Industrial		Residencial		Agríc./APMax. ¹	
	Ad. ²	Cr. ³	Ad.	Cr.	Ad.	Cr.
Semanas / ano	48	5	52	52	52	52
Dias / Semana	6	1	7	7	7	7
Horas / dia de sono	0	0	8	12	8	12
Horas / dia, ambiente interno	8	3	6	8	6	6
Horas / dia, ambiente externo	2	1	2	4	10	6
Horas / dia, no final de semana, ambiente interno	0	0	8	8	8	4
Horas / dia, no final de semana, ambiente externo	0	0	4	4	4	4
Tempo (anos)	25	6	24	6	58	6

1 – Agrícola/Área de proteção máxima; 2 – adulto; 3 – Criança.

- Caracterização de uma área hipotética

A avaliação de risco, para a obtenção de valores de intervenção, utilizada pelo Estado de São Paulo, foi realizada para um local hipotético. Foram assumidos alguns parâmetros de caracterização com base em estudos da literatura e análise de solo. Os dados não encontrados na literatura foram estimados.

Segundo Dias et. al. (1998), para a obtenção destes valores, as condições do solo devem ser caracterizadas de modo a permitir a avaliação de risco potencial considerando todas as vias de exposição e os processos de fluxo e transporte de contaminante.

As características do solo não dependem apenas do material de origem, mas também, de outros parâmetros como organismos vivos e fatores climáticos que, com o tempo, imprimem características específicas a cada tipo de solo. Assim sendo, no modelo C-Soil, de avaliação de risco, são consideradas as propriedades do solo que afetam a adsorção e movimento dos contaminantes e, conseqüentemente, sua biodisponibilidade.

O modelo C-Soil, assim como todos os demais modelos, de avaliação de risco, não consideram os processos de degradação dos contaminantes, assumindo que a sua concentração total não se altera ao longo do tempo (CETESB, 2001).

Portanto, para a obtenção dos valores de intervenção para uma área hipotética, são admitidos valores médios para as propriedades físicas e químicas que afetam a disponibilidade dos contaminantes. As propriedades físicas e químicas do solo, prioritárias, neste modelo são:

➤ Porosidade Total

É definida como a relação entre o volume de espaços vazios e o volume do solo.

Para o caso hipotético a CETESB adotou o valor de 40%;

➤ Umidade do Solo

Os espaços porosos podem ser ocupados por ar ou água, influenciando a mobilidade do contaminante no solo, logo a umidade pode ser expressa como percentagem de poros preenchidos por água, sendo adotado o valor de 20%. Portanto, a mesma percentagem é preenchida por ar, totalizando 40% (porosidade total);

➤ Densidade Aparente

Diretamente relacionada com a porosidade, varia, normalmente, entre 1,0 e 1,8 kg/dm³, para solos minerais. O valor adotado pela CETESB foi de 1,3 kg/dm³;

➤ Conteúdo de Carbono Orgânico

Por meio da decomposição de tecidos vegetais e animais e, produtos da atividade microbiana origina-se o carbono orgânico do solo. Forma-se assim a fração húmica do solo que é constituída por polímeros carboxílicos e fenólicos de alto peso molecular. Segundo CETESB (2001) a camada superficial dos solos apresenta um conteúdo de 1 a 10%, apresentando valor menor para solos cultivados (1 a 4%). Entretanto, considerando a percentagem em termos de matéria orgânica adotou-se o valor de 1,5%, como sendo o mais representativo das condições do Estado de São Paulo.

Em adição às características do solo apresentadas, foram considerados fatores climáticos como temperatura do solo e velocidade do vento, uma vez que influenciam o comportamento dos contaminantes voláteis. Para a velocidade do vento adotou-se os dados originais do modelo C-Soil holandês; 3.170 m/hora a 1,5 m de altura (CETESB, 2001). Já a temperatura do solo (25° C = 298 K) foi adotada segundo dados da EMBRAPA (1985).

Em relação ao tamanho da fonte de contaminação, a simulação foi efetuada admitindo uma contaminação pontual em área de 10 m² até a profundidade de 1,5 m. O

tamanho da área adotada deve-se ao fato de que, geralmente na etapa de investigação, são coletadas amostras esparsas na área de estudo. O tamanho real da área contaminada e o risco real decorrente, são avaliados em etapas futuras do gerenciamento de áreas contaminadas.

Para as edificações admitidas nos cenários residencial e agrícola/APMax., o material admitido para o piso foi concreto, com espessura de 0,1 m; altura do pé direito igual a 2 m e a área construída de 50 m². A área destinada a banheiro de 3 m², o que significa volume de ar de 6 m³. No caso do cenário industrial, a construção, no caso a indústria, adota a mesma referência, para o piso do banheiro, entretanto, a altura do pé direito passa a ser de 2,5 m e a área construída de 200 m². Dessa forma o Quadro 33 apresenta um resumo dos valores assumidos para as variáveis utilizadas.

Quadro 33 – Valores adotados no modelo C-Soil para as condições de solo e outros fatores de caracterização da área hipotética para a derivação dos valores de intervenção (CETESB, 2001)

Características de Solo	Valor – Unidade
Temperatura	298 °K
Porosidade total	0,4 – sn ¹
Fração do volume de ar	0,2 – sn
Fração do volume da água	0,2 – sn
Fração do volume do sólido	0,6 – sn
Densidade	1,3 kg / m ³
Matéria Orgânica	1,5 %
Argila	40 %
Fração de solo nas partículas suspensas em ambiente externo	0,5
Fração de solo nas partículas suspensas em ambiente interno	0,8
Características do Ar	Valor – Unidade
Taxa de evaporação da água	0,0001 m ³ / m ² .dia
Velocidade do vento a 10 m	18.000 m/hora
Velocidade do vento a 1,5 m	3170 m/hora
Velocidade do vento a 1 m	0 m/hora
Rugosidade da área	1 – sn
Concentração de partículas suspensas em ambiente externo	0,07 mg / m ³
Características de vegetais	Valor – Unidade
Fator de interceptação da cultura	0,4
Produção	0,28 kg mat. seca / m ²
Período de crescimento	180 dias
Características da água encanada	Valor – Unidade
Período de estagnação da água	8 horas
Raio dos encanamentos	0,0098 m
Espessura dos encanamentos	0,0027 m
Comprimento dos encanamentos	14 m
Características de Banho	Valor – Unidade
Temperatura da água	318 °K
Raio da gota d'água	0,0005 m
Volume de água consumido	0,15 m ³
Volume (espaço) do banheiro	6 m ³
Tempo no banho	0,2 hora
Tempo no interior banheiro	0,4 hora
Fator de absorção relativa	1 – sn
Fator de retenção de partículas no pulmão	0,75 – sn

1 – sem unidade

- Caracterização dos contaminantes

A caracterização dos contaminantes, também, se faz necessária. De posse da concentração do contaminante na fase sólida do solo (mg/kg de solo seco), é possível calcular a concentração nas fases gasosas (mg/dm³ de ar seco), e na solução do solo ou água intersticial (mg/dm³ de solução), assumindo que há um equilíbrio entre essas três fases, baseando-se em: i) valores de coeficiente de partição solo-água (Kd); ii) na constante de Henry⁵; iii) nas propriedades químicas dos contaminantes e iv) nas condições do solo (Berg, 1994). Existe porém uma condição única para este cálculo: “A concentração na fase aquosa não deve ser maior do que a solubilidade da substância em água, demonstrando que não se aplica esta avaliação para a fase livre do contaminante.

Com base nas informações de literatura das propriedades químicas dos poluentes; no comportamento e na fisiologia da população; e nos coeficientes de partição nos vários compartimentos no modelo C-Soil; calcula-se a concentração em todas as fases, pela lei do equilíbrio, usando o submodelo MacKay (Berg, 1994). Algumas propriedades são definidas a seguir:

➤ Coeficiente de partição do contaminante entre solo-água (Kd)

É a medida do parcionamento de um composto metálico ou não orgânico, entre o solo e a água. Quanto maior o Kd, maior a tendência do contaminante ser adsorvido ao solo ou sedimento.

➤ Fator de bioconcentração (BCF)

É a medida da partição de um composto em equilíbrio entre o meio biológico e um meio externo. Quanto maior o BCF, espera-se que seja maior o acúmulo em organismos vivos. No caso de vegetais existem dois fatores de bioacumulação um para as raízes (BCFR) e outro para as folhas (BCFS).

⁵ Constante de Henry é a medida do parcionamento entre a fase volatilizada e a dissolvida na água intersticial. Quanto maior seu valor, maior a tendência de um contaminante volatilizar-se.

➤ Dose diária tolerável

É a quantidade em mg de uma substância por quilo de peso corpóreo, por dia, que pode ser absorvida pelo homem, na qual não é esperado nenhum efeito adverso à saúde humana, sendo denominado “tolerable daily intake” (TDI). Esta dose foi estabelecida, preferencialmente, com base em dados toxicológicos humanos, sendo que na ausência destes, com base na extrapolação de animais.

➤ Fator de carcinogenicidade “slope factor”

Este fator define quantitativamente a relação entre dose e efeito, sendo utilizado para estimar a probabilidade de um indivíduo desenvolver câncer, como resultado de uma exposição a uma concentração de uma substância potencialmente cancerígena, sendo determinado preferencialmente com base em dados epidemiológicos humanos (Cunha, 1997). Uma vez que esses dados para seres humanos são raros, são considerados também os estudos de carcinogenicidade crônica em animais.

A caracterização física, química e toxicológica de alguns metais, extraídos das planilhas do modelo C-Soil, são apresentados no Quadro 34 (CETESB, 2001).

- Caracterização das vias de exposição

Existem várias vias de exposição na qual o ser humano pode estar exposto. A importância relativa de cada via de exposição, depende das características físicas, químicas e toxicológicas do contaminante, das propriedades do solo e do comportamento do contaminante no solo.

Quadro 34 – Caracterização química, física e toxicológica de alguns metais e arsênio

Substância	KD ⁽¹⁾ (L/kg)	BCFR ⁽²⁾	BCFS ⁽³⁾	TDI ⁽⁴⁾ (mg/kg.dia)	Fator de Carcinogenicidade
Alumínio	1000	0,3	0,3	1,00 x 10 ⁰	ND
Arsênio	980	0,015	0,03	2,10 x 10 ⁻³	1,5
Bário	60	0,005	0,1	2,00 x 10 ⁻²	ND
Cádmio	190	0,15	0,07	1,00 x 10 ⁻³	ND
Chumbo	2400	0,001	0,03	3,60 x 10 ⁻³	ND
Cromo	14400	0,002	0,02	5,00 x 10 ⁻³	ND
Cobalto	120	0,015	0,03	1,40 x 10 ⁻³	ND
Cobre	540	0,1	0,1	1,40 x 10 ⁻¹	ND
Ferro	ND	ND	ND	ND	ND
Manganês	ND	ND	ND	ND	ND
Mercúrio	3300	0,015	0,03	6,10 x 10 ⁻⁴	ND
Molibdênio	20	0,015	0,3	1,00 x 10 ⁻²	ND
Níquel	560	0,07	0,1	5,00 x 10 ⁻²	ND
Prata	128	0,1	0,4	5,00 x 10 ⁻³	ND
Zinco	250	0,1	0,4	1,00 x 10 ⁰	ND

⁽¹⁾ Coeficiente de partição do contaminante entre solo-água; ⁽²⁾ Fator de bioconcentração para as raízes; ⁽³⁾ Fator de bioconcentração para as folhas; ⁽⁴⁾ Dose diária tolerável e ND – não disponível no modelo, ou a informação não existe ou ainda não é aplicável

Portanto, deve-se quantificar essa exposição, tanto em relação à concentração do contaminante presente em cada uma das diversas vias, quanto ao tempo em que o indivíduo está exposto ao contaminante, devendo-se considerar todas as vias possíveis. Assim sendo, as vias de exposição consideradas pelo modelo C-Soil são: i) ingestão de água, solo, tubérculos, folhas e frutos cultivados na área contaminada; ii) inalação de material particulado e vapores, originado de um solo contaminado e iv) contato dérmico com solo/poeira e com água durante o banho.

- Avaliação do modelo C-Soil

Apesar da utilização do modelo C-Soil, fica claro, no relatório de estabelecimento de valores orientadores para o Estado de São Paulo, este não avaliza, recomenda ou obriga o uso de qualquer modelo de avaliação de risco (CETESB, 2001). Portanto, observa-se por meio deste fato, que não existe uma padronização metodológica para a avaliação de risco em nível internacional, nacional, nem estadual. Dessa forma, continua em aberto não só as metodologias de análise dos contaminantes, mas também a metodologia de derivação dos valores orientadores e a análise de risco.

É importante observar-se alguns fatores não considerados no modelo C-Soil para que se possa ter uma visão crítica do método e tomar a decisão de sua adoção ou não.

Em relação às vias de exposição não são levados em consideração o consumo de peixes, carne, leite, ovos e águas superficiais. Este modelo, também não leva em consideração a degradação dos contaminantes ao longo do tempo e, não distingue subpopulações tais como: mulheres grávidas ou pessoas alérgicas.

Assim como, outros modelos de avaliação de risco, o C-Soil não considera misturas de contaminantes, calculando o risco de cada substância, individualmente. Segundo a CETESB (2001), a via por ingestão de vegetais pode, não estar corretamente estimada, por falta de estatísticas nacionais de consumo.

Como última consideração, o modelo C-Soil não leva em conta fatores ecotoxicológicos, avaliando apenas o risco à saúde humana.

c) Estabelecimento de valores de alerta

Inicialmente o Valor de Alerta foi estabelecido como sendo a média entre os valores de referência e de intervenção e indicava um limite a partir do qual, o monitoramento da área deveria ser executado. Posteriormente ficou decidido que o Valor de Alerta seria estabelecido com base em risco e no conceito de prevenção à contaminação, de modo a evitar que o solo se transforme em área contaminada. Assim sendo, optou-se por derivar os valores de alerta com base em dados de fitotoxicidade para metais, pois os contaminantes quando disponíveis em solução, podem ser absorvidos pelas plantas ou migrar para águas subterrâneas e, também, em vista do cenário agrícola/APMax., por ser a área onde ocorre disposição controlada de resíduos e insumos agrícolas (CETESB, 2001).

A função do Valor de Alerta deve ser, portanto, a de orientar a aplicação de lodo de estação de tratamento, aplicação de insumos agrícolas fabricados a partir de resíduos industriais, tratamento de resíduos no solo, avaliação da qualidade de solos utilizados em terraplanagem e avaliação de fonte de contaminação por deposição atmosférica de material particulado. O Valor de Alerta indica uma possível alteração da qualidade natural dos solos e águas subterrâneas. Quando esse valor é excedido, há um potencial poluidor devendo ser exigido um monitoramento, efetuando-se um diagnóstico de qualidade, identificando-se e controlando-se as possíveis fontes de contaminação, de modo a cessar o aporte dos poluentes. Entretanto, em caso de regiões anômalas, deve-se observar que tais áreas possuem valores naturalmente elevados (CETESB, 2001).

2.2. Área Contaminada

Existem diferentes definições para o termo **áreas contaminadas**, de acordo com o país e sua política ambiental. Assim sendo, para o desenvolvimento de uma metodologia de gerenciamento de áreas contaminadas, propõe-se uma definição ampla para esse termo, de forma a incluir a maioria das possíveis formas de ocorrência e problemas gerados pela existência de contaminantes (CETESB, 1999).

Assim define-se uma área contaminada, como sendo: “uma área, local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação, causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural. Nessa área, os poluentes ou contaminantes, podem concentrar-se em subsuperfície, nos diferentes compartimentos do ambiente como por exemplo no solo, nos sedimentos, nas rochas nos materiais utilizados para aterrar os terrenos, nas águas subterrâneas ou, de uma forma geral, nas zonas não saturada e saturada, além de poderem concentrar-se nas paredes, nos pisos e nas estruturas de construções. Os poluentes ou contaminantes podem ser transportados a partir desses meios, propagando-se por diferentes vias, como por exemplo, o ar, o próprio solo, as águas subterrâneas e superficiais, alterando suas características naturais ou qualidades e determinando impactos negativos e, ou, risco sobre os bens a proteger, localizados na própria área ou em seus arredores”.

Quando se trata de áreas mineradas e de grandes obras civis um termo que também é muito citado é “área degradada”. Com relação ao compartimento solo, o termo “degradação” é muito amplo e engloba o termo “poluição”. O termo “degradação do solo” significa a ocorrência de alterações negativas das suas propriedades físicas, tais como sua estrutura ou grau de compactidade, a perda de matéria devido à erosão e a alteração de

características químicas devido a processos como a salinização, lixiviação, deposição ácida e introdução de poluentes (Sánchez, 1998).

O Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB, 1999) define “área degradada” como uma área onde ocorrem processos de alteração das propriedades físicas e, ou, químicas de um ou mais compartimento do meio ambiente. Assim sendo, uma área contaminada pode ser considerada um caso particular de uma área degradada, onde ocorrem alterações principalmente das propriedades químicas, ou seja contaminação.

A existência de áreas contaminadas ocasiona riscos ou danos à saúde humana e ecossistemas, ocasionados por processos que se manifestam, na maioria das vezes, a longo prazo, provocando: o aumento de incidências de doenças em pessoas expostas às substâncias químicas presentes em águas subterrâneas coletadas em poços; contato com a pele e ingestão de solos contaminados (crianças ou trabalhadores); inalação de vapores e consumo de alimentos contaminados, hortas irrigadas com águas contaminadas ou cultivadas em solo contaminado e animais contaminados (Sanchez, 1998).

Como se pode observar na definição do termo área contaminada, este contempla tanto contaminação antrópica quanto natural (anomalias). Nesse sentido, o termo contaminação será utilizado no presente trabalho, independentemente se antrópica ou natural, uma vez que não ficou comprovada a contaminação antrópica nas áreas em estudo (Capítulo 1).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Coleta e caracterização das amostras de solos

As amostras de solo foram coletadas em remanescentes sobre a área mineralizada e a jusante e montante das áreas sob influência da mineração da CMM, no município de Vazante, MG. Uma descrição detalhada da área foi apresentada no Capítulo 1. A classificação e localização dos solos coletados é apresentada no Quadro 6.

A localização dos perfis dos solos coletados, georreferenciados por meio de GPS, pode ser observada na Figura 3, apresentada no Capítulo 1 (item 3.1.).

Cada perfil foi subdividido em sete níveis (0 a 2 cm; 2 a 5 cm; 5 a 10 cm; 10 a 20 cm; 20 a 50 cm; 50 a 100 cm e 100 a 150 cm), com exceção do perfil 8, em que não foi coletada amostra na profundidade de 100 a 150 cm. As amostras foram secas ao ar, destorroadas e tamisadas em peneiras de 2,0 mm de abertura de malha, procedendo-se as análises de caracterização física de acordo com EMBRAPA (1979), químicas de acordo

com EMBRAPA (1999) e a determinação e dosagem dos elementos Zn, Cd e Pb de acordo com os métodos descritos a seguir (item 3.2.).

3.2. Determinação de Zn, Cd e Pb

Para a determinação da concentração total utilizou-se uma mistura de HNO₃ (8 mL), HCl (5 mL) e HF (5 mL) com digestão em microondas modelo ETHOS PLUS, Microwave Labstation – Milestone. A digestão foi programada de forma a atingir 160 °C em 6 minutos, mais 6 minutos para atingir 210 °C, permanecendo 20 minutos a 210 °C. Após a digestão, adicionaram-se 5 mL de H₃BO₃ a 1 % e completou-se o volume para 100 mL. As determinações dos metais pesados, nos extratos, foram realizadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica modelo GBC 908 AA. Além da determinação da concentração total, foram realizadas extrações com DTPA, de acordo com Lindsay & Norvel (1978) e Mehlich-3, de acordo com Mehlich (1984), para a obtenção da forma disponível.

3.3. Obtenção dos valores de referência e adoção dos valores de intervenção e alerta

De posse dos teores de Zn, Cd e Pb das formas total e disponível, foram obtidas as médias ponderadas para as profundidades de 0 a 20 cm e 20 a 150 cm, para cada perfil. Com as médias ponderadas destas camadas foi calculado o fator de acumulação, que é dado pela razão entre a concentração de um dado elemento na camada de 0 a 20 cm e a concentração desse mesmo elemento na camada de 20 a 150 cm.

$$F.A. = C_{A(0-20\text{ cm})} / C_{A(20-150\text{ cm})}$$

onde: C_{A(0 a 20 cm)} é a concentração de um dado elemento A na camada de 0 a 20 cm e C_{A(20 a 150 cm)} é a concentração de um dado elemento A na camada de 20 a 150 cm.

Para a obtenção dos valores de referência local (VRL) foram considerados as seguintes possibilidades: i) utilização dos teores total e disponível, e também, da fórmula do método holandês que considera os teores de argila e matéria orgânica; ii) adoção das profundidades de 0 a 150 cm, 0 a 20 cm e 20 a 150 cm; iii) utilização da média ponderada com todos os perfis, somente os perfis a montante e do quartil 75%, obtido com todos os perfis.

Obtidos os teores total e disponíveis, calcularam-se as médias ponderadas para as profundidade de 0 a 150 cm, 0 a 20 cm e 20 a 150 cm, para cada perfil. Com estas médias obteve-se um valor único chamado valor de referência local (VRL), utilizando-se: i) a média de todos os perfis; ii) a média somente com os perfis 11, 19 e 22 (montante); iii) a média apenas com os perfis 11 e 19 (montante); e iv) o quartil 75% com todos os perfis; considerando cada camada em particular (0 a 20 cm; 20 a 150 cm; e 0 a 150 cm).

Para valores obtidos pelo método holandês a fórmula é a seguinte:

$$Zn = [50 + 1,5 (2L + H)]$$

$$Cd = [0,4 + 0,007 (L + 3H)]$$

$$Pb = [50 + L + H]$$

onde L = % de argila e H = % de matéria orgânica.

Com as percentagens de argila e matéria orgânica obtidas na etapa de caracterização das amostras, foram calculados valores de concentração para cada elemento, em cada camada coletada (0 – 2; 2 – 5; 5 – 10; 10 – 20; 20 – 50; 50 – 100 e 100 – 150 cm). De posse da concentração dos elementos para cada camada, calcularam-se as médias ponderadas para as profundidade de 0 a 150 cm, 0 a 20 cm e 20 a 150 cm. Obtendo-se assim, da mesma forma como já apresentado para os teores totais e disponíveis, um valor de referência local (VRL), considerando-se a fórmulas do método holandês.

Após a obtenção e escolha do valor de referência para Zn, Cd e Pb, foram calculados o fator de contaminação (F.C.) e o índice de geoacumulação (IGeo). O F.C. é a razão entre a concentração de metal no solo e seu valor de referência (Laybauer, 1995), enquanto o IGeo é definido como uma medida quantitativa da poluição por metais pesados (Solomons & Förstner, 1984). Portanto as fórmulas para o cálculo do F.C. e IGeo são:

$$F.C. = C_m / C_n$$

$$I_{Geo} = \log_2 (C_m / 1,5 \times C_n)$$

onde: C_m = concentração de um determinado elemento na área em estudo; C_n = concentração natural ou “background” geoquímico ou valor de referência de um determinado elemento na área em estudo; 1,5 = fator usado para minimizar possíveis variações de “background” causadas por diferenças litológicas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Formas disponíveis e totais de Zn, Cd e Pb nos perfis dos solos e suas relações com a ciclagem biogeoquímica

Na tentativa de prevenir e controlar a poluição dos solos e águas subterrâneas; bem como controlar áreas contaminadas, pesquisadores de vários países têm estabelecido valores orientadores. Estes valores (valor de referência, valor de alerta e valor de intervenção) são utilizados como um instrumento ágil e de fácil aplicação.

Estes valores devem, sempre que possível, ser estabelecidos com base em dados locais ou de áreas com características pedogeoquímicas semelhantes àquela em estudo. Para o estabelecimento de valores orientadores foram utilizados resultados de análises de Zn, Cd e Pb para solos da região de Vazante-MG, obtidos por vários métodos de extração: total (ataque tri-ácido) e fração disponível por meio de dois extratores (Mehlich-3 e DTPA). Deve-se ter em mente que estes resultados referem-se às médias ponderadas dos teores observados nas camadas coletadas até os 20 cm superficiais e de 20 a 150 cm de

profundidade nos perfis dos solos (os teores podem ser observados nos Quadros 1A, 2A e 3A do Apêndice).

Observa-se que, para o Zn (Quadro 35), independente da forma extraída, os solos sob áreas mineralizadas (intacta e minerada) apresentam as maiores concentrações tanto na camada de 0 a 20 cm como na de 20 a 150 cm (perfis 1, 2, 3, 4 e 5). Destaque para o perfil 5 (Total=129.768,43 mg/kg; Mehlich-3=25.219,54 mg/kg e DTPA=687,92 mg/kg), na camada de 0 a 20 cm e para o perfil 2 (Total=100.186,49 mg/kg; Mehlich-3=17.998,63 mg/kg e DTPA=518,07 mg/kg) e 5 (Total=93.956,83 mg/kg; Mehlich-3=21.082,23 mg/kg e DTPA=615,28 mg/kg) na camada de 20 a 150 cm.

Quadro 35 – Médias ponderadas das concentrações de Zn (mg/kg), obtidas para as formas disponíveis (Mehlich-3 e DTPA) e total

Perfil	Teores disponíveis				Teores Total	
	Mehlich-3		DTPA		HF-HNO ₃ -HCl	
	Camadas (cm)					
	0-20	20-150	0-20	20-150	0-20	20-150
	----- mg/kg -----					
Área mineralizada não explorada						
1	2.617,12	121,14	249,77	40,02	12.844,89	6.288,83
2	3.721,98	17.998,63	434,51	518,07	15.286,18	100.186,49
3	8.031,81	7.400,30	412,77	367,15	33.925,50	30.819,35
Área mineralizada em exploração						
4	11.187,15	9.357,04	536,48	464,70	52.935,82	27.861,00
5	25.219,54	21.082,23	687,92	615,28	129.768,43	93.956,83
Área a jusante do empreendimento						
6	218,56	35,52	114,19	1,64	1.559,19	898,77
7	228,00	52,58	95,39	8,95	1.017,69	430,37
8	957,48	36,95	176,98	2,82	3.162,81	431,70
Área a montante do empreendimento						
9	892,47	27,42	160,69	0,76	1.690,35	513,89
10	226,94	22,96	162,26	0,94	832,78	457,72
11	4.750,82	332,06	552,45	60,85	10.586,35	3.084,58

Para os demais perfis, áreas à montante e jusante do empreendimento, os teores foram relativamente baixos, com exceção do perfil 11 (à montante) cujos teores das formas disponíveis, na camada de 0 a 20 cm, superam aqueles dos perfis 1 e 2 (sobre área mineralizada intacta). A localização desse perfil relativamente próxima e em altitude imediatamente inferior aos perfis 4 e 5 (que se encontram sobre a zona mineralizada do empreendimento impactado), a superação dos valores somente na camada de 0 a 20 cm e apenas nas formas disponíveis, levam a supor que esse perfil foi contaminado pelas áreas vizinhas (perfis 4 e 5), possivelmente pelo escoamento superficial das águas de chuva e, ou por remobilização biogeoquímica.

No caso do Cd (Quadro 36), ocorre algo semelhante ao observado para o Zn. Os perfis sob áreas mineralizadas (intacta e impactada) apresentam as maiores concentrações tanto na camada de 0 a 20 cm como na de 20 a 150 cm. Neste caso, porém, os perfis 1, 2 e 4 apresentam teores de Cd relativamente baixos. O perfil 5 (Totais = 1.158,79 e 2.487,26 mg/kg; Mehlich-3 = 255,93 e 1.454,10 mg/kg; e DTPA = 38,43 e 66,86 mg/kg) e o perfil 3 (Totais = 344,50 e 3.220,03 mg/kg; Mehlich-3 = 119,71 e 1.379,44 mg/kg e DTPA = 78,62 e 374,77 mg/kg) são destaques.

Da mesma forma que para o Zn, novamente para o Cd, o perfil 11 constitui exceção. Neste caso, porém, tanto as formas trocáveis como o total superam os valores observados para os perfis 1, 2 e 4. Esse fato reforça a suposição que esse perfil tenha sido contaminado pela mineração da área vizinha (perfil 5), além de uma possível remobilização biogeoquímica (Quadro 36).

Não obstante as altas concentrações, encontradas para o perfil 11, não se pode atribuir a contribuição dos mesmos à ação antrópica da mineração. Deve-se ter em mente que na descrição deste perfil (item 3.1 Coleta e Caracterização das Amostras de Solo, Capítulo 1) foi observada a presença de um horizonte A enterrado na profundidade de 18 a

23 cm. O resultado de análise de Zn e Cd, de uma amostra em separado, desse horizonte, demonstrou que esse perfil já havia sido contaminado em época pretérita, quando não havia qualquer atividade antrópica. Tal horizonte, contribuindo para um aumento considerável das formas disponíveis em profundidade, cria condições para que as raízes da vegetação atual possam extrair e translocar esses elementos para o atual horizonte A, caracterizando assim uma ciclagem biogeoquímica.

Quadro 36 – Médias ponderadas das concentrações de Cd, obtidas para as formas disponíveis (Mehlich-3 e DTPA) e total

Perfil	Disponível				Total	
	Mehlich-3		DTPA		HF-HNO ₃ -HCl	
	Camada (cm)					
	0-20	20-150	0-20	20-150	0-20	20-150
----- mg/kg -----						
Área mineralizada não explorada						
1	6,19	0,80	2,99	0,35	31,40	10,52
2	6,22	5,26	2,83	1,00	20,86	113,04
3	119,71	1379,44	78,62	334,77	344,50	3.220,03
Área minerada em exploração						
4	6,03	4,35	1,47	0,82	24,27	10,53
5	255,29	1.454,10	38,43	66,86	1.158,79	2.487,26
Área a jusante do empreendimento						
6	2,38	0,73	0,82	0,04	8,20	3,80
7	3,82	0,38	4,48	0,26	11,29	2,08
8	15,40	0,28	9,42	0,08	25,55	3,63
Área a montante do empreendimento						
9	2,16	0,24	1,00	0,01	5,80	2,44
10	0,94	0,15	0,71	0,01	3,70	1,64
11	11,86	1,59	7,47	0,72	57,38	12,72

Outra exceção é o perfil 8 (área situada à jusante) que, para as formas disponíveis de Cd na camada de 0 a 20 cm, também, superou os perfis 1 e 2. Tanto para o Cd, como para o Zn, este perfil apresenta os teores mais elevados, das áreas a jusante. Neste caso, deve-se observar que: a) este perfil encontra-se localizado no sopé da encosta à jusante do empreendimento; e b) à beira de uma estrada; portanto, não se deve descartar uma contaminação pela atividade antrópica, seja pela lixiviação e erosão dos sedimentos colúviais, seja pela deposição de poeiras decorrente do tráfego inerente à atividade minerária.

Para o Pb observa-se, também, que as áreas mineralizadas (intactas e impactadas) apresentam, via de regra, os maiores teores totais (Quadro 37); entretanto, os perfis 8 e 11 (jusante e montante, respectivamente) apresentaram teores totais bastante elevados. Os teores totais são mais altos na superfície, exceto para os perfis 9 e 10 (montante) e 7 (jusante).

Para os teores disponíveis, considerando-se inicialmente o DTPA, o panorama muda. Na área minerada (perfis 4 e 5) os teores em profundidade (20 a 150 cm) são maiores que em superfície (0 a 20 cm) e sobre a área mineralizada intacta (perfis 1, 2 e 3) não há um padrão definido, porém os teores tendem a ser “semelhantes”, com distribuição mais “homogênea” no perfil.

Nas áreas à montante e jusante, com exceção do perfil 11, os teores disponíveis pelo DTPA na camada superficial são geralmente bastante superiores, em relação às áreas mineralizadas, sugerindo “contaminação” por Pb. Para o Mehlich-3 a situação tende a ser intermediária, entre o DTPA e o total; mas se mantém, a tendência de concentração na superfície, para áreas à montante e jusante, sugerindo contaminação.

Quadro 37 – Médias ponderadas das concentrações de Pb (mg/kg), obtidas para as formas disponíveis (Mehlich-3 e DTPA) e total

Perfil	Disponível (mg/kg)				Total (mg/kg)	
	Mehlich-3		DTPA		HF-HNO ₃ -HCl	
	0-20	20-150	0-20	20-150	0-20	20-150
	----- mg/kg -----					
	Área Mineralizada não explorada					
1	137,72	126,53	11,37	8,58	3.224,69	1.312,58
2	75,64	71,87	9,05	15,60	1.429,04	1.381,13
3	139,08	68,61	42,77	44,09	2.566,69	1.112,09
	Área Minerada em exploração					
4	24,13	38,68	2,60	38,59	1.637,25	874,32
5	195,88	142,36	7,87	16,45	2.659,66	1.966,33
	Área a jusante do empreendimento					
6	18,44	12,80	19,14	13,39	514,03	390,32
7	54,43	3,26	55,52	2,96	450,92	526,53
8	61,86	50,22	52,26	31,96	1.203,37	1.132,22
	Área a montante do empreendimento					
9	15,65	3,38	12,53	4,05	275,43	569,63
10	54,43	3,26	55,52	2,96	450,92	526,53
11	51,85	67,61	5,08	55,45	1.115,17	1.044,65

A pergunta é “por quê tal contaminação se revela apenas para o Pb e não para Cd e Zn, já que o Pb é o menos móvel dos elementos estudados e o mais influenciado pelo pH?” Além disso, o extrator DTPA não extrai as formas ligadas a carbonatos, nem as formas precipitadas em função de pH alto (Lindsay e Norvel, 1978). Outro fator a ser considerado é que esse elemento não apresenta função biogeoquímica conhecida, o que dificulta a ciclagem biológica. Portanto, o Pb (em relação ao Zn e Cd) é mais difícil de ser mobilizado da área minerada para montante ou jusante. Por outro lado, deve-se considerar que há evidências de que o Pb, apesar de ser nocivo aos animais, não apresenta grande toxicidade para os vegetais, podendo haver desenvolvimento exuberante de plantas em solos com altos teores de Pb.

Nas várias metodologias, discutidas anteriormente, para obtenção de valores orientadores são utilizados ataques ácidos fortes de forma a solubilizar a fração residual e, portanto, determina-se o teor total do elemento no solo. Entretanto, uma vez que a tendência mundial tem sido o estabelecimento de valores orientadores derivados a partir de modelos matemáticos de avaliação de risco e com diferenciação de uso de solo levanta-se um questionamento: Porque não adota-se, também, como forma de avaliação de valores de referência, os métodos de determinação que levam em consideração a fração disponível para a biota, obtida por meio de extratores que se correlacionam com a quantidade absorvida por elas? Neste sentido, a contribuição do presente trabalho é sugerir que se considerem as formas disponíveis como a contaminação ativa e o total como a contaminação potencial.

Surgem, portanto, duas novas questões: Que vantagens o acréscimo dessa nova variável, na análise de valores de referência, traz para a discussão presente? Os valores de concentração, obtidos por essas formas, levantam uma abordagem nova na visão da discussão de contaminação natural e antrópica. Segundo a visão aceita atualmente, a característica mais típica das feições de contaminação é que sua fonte está localizada invariavelmente à superfície. Assim sendo, as contaminações nos solos são mais intensas e, na maioria dos casos, restrita aos horizontes superficiais. Na região de Mufulira, Zâmbia, Tooms (1965), in Licht (1998), mostrou o efeito do uso dos resíduos da fundição do cobre como fertilizante em algumas plantações, com fortíssima contaminação limitada quase totalmente à superfície do solo.

O que se pode observar é que no caso de áreas naturalmente anômalas, não se pode concluir simplesmente que a contaminação é natural ou antrópica pela simples observação de uma maior ou menor concentração na camada superficial em relação às camadas subsuperficiais. Sabe-se, no entanto, que as formas mais lábeis (ou disponíveis) tendem a se

converter, com o tempo, em formas mais estáveis, diminuindo os teores disponíveis em relação ao total. A maior participação das formas lábeis, em relação ao total, na parte superficial do solo pode ser um indício de contaminação recente, mais compatível com a ação antrópica. Deve-se, no entanto, observar todo um cenário onde a paisagem e a distribuição das formas disponíveis e totais nos perfis dos solos são aspectos importantes para as conclusões, principalmente em regiões de relevo montanhoso.

Portanto, os teores de Zn, Cd e Pb e suas relações com a altitude e localização dos perfis são informações que se complementam no estudo de caracterização e diagnóstico da poluição.

4. 2. Fator de acumulação

A seguir é apresentada a razão entre os teores dos metais na camada de 0 a 20 cm e na camada de 20 a 150 cm (Quadro 38), para cada perfil. Essa relação, aqui denominada de Fator de Acumulação (F.A.), indica quantas vezes a camada superficial (0 a 20 cm) está mais concentrada que a camada subsuperficial (20 a 150 cm), para um dado elemento. Portanto, este valor pode fornecer subsídios, quanto à distribuição de qualquer substância no perfil, de forma a se avaliar, num primeiro momento, se está havendo uma contaminação por deposição de material, independentemente se por ação natural ou antrópica. Não obstante, valores para o fator de acumulação menores que um ($F.A. < 1,0$), para perfis que apresentarem, na camada superficial (0 a 20 cm), concentração maior que o valor de referência local, confirmará que a área é naturalmente anômala. Neste caso, não cabe suspeitar de contaminação antrópica.

De todos os perfis estudados, para o caso do Zn, o perfil 2 (área mineralizada intocada), é o único a apresentar fator menor que um (Quadro 38), tanto para a extração

total, como para as formas disponíveis, Mehlich-3 e DTPA, (0,15; 0,21 e 0,84, respectivamente). Isto indica ser este o único perfil a não apresentar nenhum tipo de acúmulo de Zn na camada superficial (0 a 20 cm). Confirmando que esta área é naturalmente anômala. De fato este solo, em função da sua localização na paisagem (Figura 4, Capítulo 1, item 4.1.1.), além de não sofrer influência recente de nenhuma outra área, pode influenciar as demais áreas ao seu redor e todas as áreas que possam ser atingidas pelo arraste de materiais sólidos e águas na época das chuvas.

Quadro 38 – Fator de acumulação (Camada superficial/Camada subsuperficial)

Fator de Acumulação									
Perfil	Zn (0-20/20-150)			Cd (0-20/20-150)			Pb (0-20/20-150)		
	Total	Mehlich-3	DTPA	Total	Mehlich-3	DTPA	Total	Mehlich-3	DTPA
Área mineralizada não explorada									
1	2,04	21,60	6,24	2,98	7,74	8,54	2,46	1,09	1,33
2	0,15	0,21	0,84	0,18	1,18	2,83	1,03	1,19	0,58
3	1,10	1,09	1,12	0,11	0,09	0,23	2,31	2,03	0,97
Área minerada em exploração									
4	1,90	1,20	1,15	2,30	1,39	1,79	1,87	0,62	0,07
5	1,38	1,20	1,12	0,47	0,18	0,57	1,35	1,38	0,48
Área a jusante do empreendimento									
6	1,73	6,15	69,63	2,16	3,26	20,50	1,32	1,44	1,43
7	2,36	4,34	10,66	5,43	10,05	17,23	0,86	16,70	18,76
8	7,33	25,91	62,76	7,04	55,00	117,75	1,06	1,23	1,64
Área a montante do empreendimento									
9	3,29	32,55	211,43	2,38	9,00	100,00	0,48	4,63	3,09
10	1,82	9,88	172,62	2,26	6,27	71,00	1,23	1,58	2,40
11	3,43	14,31	9,08	4,51	7,46	10,38	1,07	0,77	0,09

A exceção do perfil 1 (Quadro 38), os perfis das áreas mineralizadas intocada e impactada (2, 3, 4 e 5) apresentam um baixo fator de acúmulo, em relação às áreas à montante e à jusante (Perfis 6, 7, 8, 9, 10 e 11). O fato do perfil 1 se destacar em termos do fator de acumulação, no que diz respeito às áreas mineralizadas intacta, pode ser explicado em função da sua localização (Figura 4, Capítulo 1, item 4.1.1), próximo e imediatamente abaixo dos perfis 2 e 3.

Para as áreas à montante e jusante, esse mesmo fator aumenta consideravelmente, para os extratores Mehlich-3 e DTPA, indicando que a camada de 0 a 20 cm, nessas áreas, apresenta um acúmulo de metais na fração disponível muito maior que as demais áreas. Neste sentido, o DTPA se destaca como o extrator mais sensível para distinguir as áreas anômalas das áreas contaminadas. Verifica-se, inclusive, que os perfis 1, sobre a área mineralizada intacta, e 11, que apresenta um horizonte A enterrado e localizado à montante da área minerada, foram os únicos solos em que os valores do fator de acumulação, mesmo sendo superior a 1,0, foram consideravelmente menores para o DTPA em relação ao Mehlich-3.

Para o Cd os perfis 3 (0,11; 0,09 e 0,23) e 5 (0,47; 0,18 e 0,57) destacaram-se apresentando fator de acumulação menor que um, tanto para a extração total como para as formas disponíveis. Já o perfil 2 (0,18; 1,18 e 2,83) apresentou índice menor que um apenas para a extração total, apresentando um pequeno acúmulo para a forma disponível extraída com DTPA. Em relação às áreas a montante e jusante, tanto para as formas disponíveis quanto para o teor total o fator foi alto. Observa-se, portanto, a mesma tendência já vista para o Zn. O fator de acumulação aumenta consideravelmente, para os extratores das formas mais lábeis, com o DTPA, novamente se destacando como extrator mais sensível para discriminar áreas anômalas de áreas contaminadas.

No caso do Pb, observa-se uma maior homogeneidade nos resultados, com uma tendência de maior fator para a extração total em relação às formas disponíveis, diferente do observado para Zn e Cd, sendo que os menores valores foram obtidos para o DTPA. De modo geral os fatores de acúmulo para Pb foram menores do que para o Zn e Cd. Nota-se, portanto, que os resultados obtidos para o Pb condizem com suas características de pouco móvel e de elemento não essencial para as plantas. Destaca-se, entretanto, o perfil 20 que apresentou os maiores fatores de acumulação para as formas disponíveis (Mehlich-3 =

16,70 e DTPA = 18,76). O perfil 20 é um Neossolo Flúvico (solo Aluvial) às margens do Rio Santa Catarina, possuindo assim um lençol freático elevado e portanto recebendo toda a influência de suas águas. Os solos aluviais por definição se desenvolvem apenas nas planícies aluvionais, no presente caso em depósitos recentes de origem fluvial. Portanto, sendo este perfil formado por depósitos recentes e estando à jusante do empreendimento existe a possibilidade de contaminação de Pb por ação antrópica, o que não se reflete para Zn e Cd.

É interessante se fazer um retrospecto para que se possa observar a evolução da análise da área à medida que a discussão avança. Tem-se, inicialmente, a concentração total dos elementos em estudo, como único valor para análise das concentrações. Introduz-se a questão da contaminação potencial como sendo a concentração para a extração total e da contaminação ativa como sendo a concentração para a extração das formas disponíveis. De posse das observações feitas em relação às concentrações de metais em cada perfil, passa-se a considerar a paisagem, envolvendo a localização e altitude dos perfis e, por fim, adota-se um fator indicador de acumulação dos elementos em estudo na camada superficial. Entretanto, a observação única e exclusiva deste fator (F.A.) não é suficiente para garantir se a contaminação é antrópica ou natural.

Assim sendo, postula-se que caso a contaminação das áreas em estudo e o acúmulo desses elementos, na camada superficial (0 a 20 cm), seja natural, é necessário que se tenha as seguintes condições: (1) A percentagem das formas menos lábeis (residuais, óxidos e carbonatos) em relação ao teor total deve ser muito superior à percentagem das formas mais lábeis (solúvel, trocável e disponíveis), na camada de 20 a 150 cm; (2) algum tipo de vegetação e Zn, Cd e Pb disponíveis para as raízes na zona radicular; (3) absorção desses elementos pelas raízes; (4) translocação dos elementos para as partes aéreas e (5) deposição do material contaminado sobre o solo. Sendo que, independente desses 5 fatores, a simples

observação de um F.A. < 1 , em perfis onde a camada de 0 a 20 cm apresente concentração do elemento em estudo superior ao valor de referência local, caracteriza a área como anômala e naturalmente contaminada. Não se pode garantir, nos casos de F.A. > 1 , que a contaminação seja antrópica, mesmo em perfis onde a camada de 0 a 20 cm apresente concentração superior ao valor de referência local, para o elemento em estudo.

A primeira condição pode ser verificada no Capítulo 1, item 4.2.2. Abundância relativa das formas dos metais no solo. De modo geral, o Zn é encontrado predominantemente associado às formas residual, ligadas a óxidos amorfos, carbonatos e óxidos cristalinos, nessa ordem decrescente (Quadro 20, capítulo 1). O Cd (Quadro 21, capítulo 1) apresentou comportamento diferenciado do Zn, encontrando-se principalmente associado à forma carbonática, ligado a matéria orgânica e residual. Já para o Pb (Quadro 22, capítulo 1) foi encontrado que as principais formas são a residual e associadas aos óxidos amorfos que somam mais de 40% do teor total no solo, seguida das frações ligadas a óxidos cristalinos e carbonatos, considerando valores médios na camada de 0 a 20 cm.

A segunda condição é satisfeita, uma vez que no item 3. Material e Métodos, na descrição dos perfis, descreve-se a presença de vegetação para todas as áreas estudadas. Em relação à disponibilidade desses elementos para o sistema radicular, observa-se (Quadros 35, 36 e 37) que existe uma concentração significativa desses elementos em todo o perfil. Também como visto no Capítulo 1 (item 4. Resultados e Discussão), as formas lábeis (solúvel, trocável e ligada a matéria orgânica) apresentam concentração relativamente alta, em relação a solos agricultáveis, sendo ainda que as formas ligadas à matéria orgânica destacam-se em relação às formas solúvel e trocável.

No caso da absorção de metais pesados pelas raízes e sua translocação para a parte aérea, as plantas vasculares podem absorver metais pesados e elementos tóxicos por meio das raízes, em concentrações variáveis, e com transporte limitado. Algumas vezes a

absorção ocorre por similaridade química entre o metal pesado e o elemento benéfico. Algumas plantas utilizam mecanismo de exclusão, mas existem plantas hiperacumuladoras e concentradoras de metais tanto nas raízes como nas folhas (ANRCCO, 1998).

A absorção em excesso, de metais pesados, por raízes de plantas e seu transporte para a parte aérea, tem sido constatada por vários pesquisadores. Plantas hiperacumuladoras de metais têm sido identificadas em todos os continentes, tanto em ambientes de clima temperado como tropical. Algumas famílias e gêneros são, particularmente, bem documentadas para Ni (*Brassicaceae* – *Alyssum* e *Thlaspi*; *Euphorbiaceae* – *Phyllanthus* e *Leucocroton*; *Asterceae* – *Seeio* e *Pentacalia*), Zn (*Brassicaceae* – *Thlaspi*) e Cu e Co (*Lamiaceae*, *Scrophulariaceae*) (Baker e Brooks, 1989).

O termo “hyperaccumulator” foi introduzido por Brooks et al. (1977) para plantas, crescidas em solos contendo serpentina, que são capazes de acumular Ni em concentrações maiores que 1000 µg/g (0,1%) na matéria seca de suas folhas. Uma concentração acima de 1000 µg/g (0,1%), também tem sido usada para a absorção de Cu, Co e Pb. Para Zn e Mn esse limite é estendido para 10.000 µg/g (1,0%) devido ao maior “background” desses metais no solo.

Têm-se, ainda, que a habilidade de uma planta para hiperacumular um dado metal pode interferir na sua habilidade para acumular outros metais (Reeves e Baker, 1984; Baker et al., 1994). Alguns metais podem interagir competitivamente para acumulação, como por exemplo o Zn e Ni em solos contendo calamina e serpentina, respectivamente.

Gabbrielli et al. (1991) demonstraram que raízes de *Alyssum bertolonii* não apresentaram seletividade para a absorção de um metal específico, em experimento controlado. As raízes tendem a acumular Ni, Co e Zn, sem discriminação entre eles, e com a mesma tendência de saturação, demonstrando a ausência de uma ação competitiva entre

esses elementos. Clones de *Salix viminalis*, também, apresentaram alta concentração de metais pesados (Cd, Cu e Zn) em suas raízes.

Plantas naturalmente crescidas em solos calcários são hábeis em absorver vários outros elementos além do Ni. Essa observação foi realizada após análises de uma população de *Thlaspi goesingense* com concentrações extremamente elevadas de Zn, Ni, Co e Mn acumuladas nas folhas (Reeves e Baker, 1984). É importante lembrar que a área em estudo é uma área calcárea.

Face ao exposto, observa-se que é possível o acúmulo de metais pesados por parte de determinadas espécies de plantas e, portanto, caso essas plantas não sejam retiradas da área em que se encontram, passam a depositar, sobre o solo, a concentração acumulada dos metais transportados da região radicular para a camada superficial do solo, contemplando assim o quinto requisito para a ciclagem biogeoquímica. Assim sendo, o material vegetal, após mineralizado, terá contribuído com o acúmulo do(s) elemento(s) absorvido(s), para as camadas superficiais.

É observado na descrição detalhada dos perfis da área em estudo (Capítulo 1) a presença de plantas denominadas pelos geólogos de calamináceas. Esse nome é dado para algumas plantas que são consideradas indicadoras de zonas que apresentam calamina. Uma análise das concentrações de Zn, Cd e Pb, nessas plantas presentes na área em estudo, pode vir a comprovar que o acúmulo desses elementos na camada de 0 a 20 cm ocorre devido a uma contaminação natural por meio de plantas hiperacumuladoras que, após sua senescência, retornariam ao solo, fazendo parte das formas mais lábeis ou disponíveis. Ao mesmo tempo, poder-se-ia comprovar a existência de plantas hiperacumuladoras na região, ou quem sabe a descoberta de novas espécies hiperacumuladoras ainda não estudadas. A montagem de um experimento com plantas nativas e os solos estudados, em ambiente

controlado de casa de vegetação, será de grande interesse, para que se possa melhor compreender as áreas em estudo.

4.3. Obtenção de valores de referência locais

O Quadro 39 apresenta uma lista de valores visando discutir qual a média mais adequada para a obtenção de valores de referência orientadores para a região de Vazante-MG. Essa região apresenta como principal atividade a mineração de zinco e, portanto, é natural que apresente elevada concentração deste elemento e de outros elementos acompanhantes, em relação a áreas destinadas para fins agrícolas. Deve-se ter em mente que a aplicação de valores numéricos não devem ser utilizados de forma universal, devendo-se levar em conta questões específicas associadas à poluição do solo.

A obtenção de um valor único que represente o valor de referência, “background” ou linha de base de uma área específica, como no caso em estudo, requer a adoção de critérios que justifiquem o valor adotado. Portanto, deve se ter bem claro o que esse valor indica e qual a sua função.

O valor de referência local indica a concentração natural de uma substância em solos que não tenham sofrido impacto antropogênico. Tendo como principais funções, fornecer subsídios para a avaliação da qualidade de solos e auxiliar no estabelecimento de valores máximos permitidos. Sendo que, as anomalias (concentrações naturalmente elevadas) devem ser analisadas localmente.

Quadro 39 – Valores de referência para Zn, Cd e Pb, obtidos por diferentes métodos e considerando-se várias profundidades

Elemento	Profundidade	Média Total	Média Montante 1	Média Montante 2	Quartil 75 %
	Cm	----- Total (mg/kg) -----			
Zn	0 – 20	23.964,55	4.369,83	1.261,57	24.887,89
	20 – 150	24.112,61	1.352,06	485,81	27.401,75
	0 – 150	24.092,87	1.754,43	589,24	27.066,57
Cd	0 – 20	153,79	22,30	4,75	48,02
	20 – 150	560,02	5,60	2,04	86,31
	0 – 150	505,85	7,83	2,41	81,21
Pb	0 – 20	1.410,54	603,44	347,57	2.036,22
	20 – 150	936,79	652,24	456,03	1.317,83
	0 – 150	999,96	645,73	441,57	1.413,61
		----- Mehlich-3 (mg/kg) -----			
Zn	0 – 20	5.100,43	1.956,74	559,71	7.021,98
	20 – 150	5.062,64	127,48	25,19	7.172,16
	0 – 150	5.067,67	371,38	96,46	7.152,13
Cd	0 – 20	39,09	4,99	1,55	14,44
	20 – 150	272,46	0,66	0,19	5,29
	0 – 150	241,34	1,24	0,37	6,51
Pb	0 – 20	70,22	30,07	19,18	104,87
	20 – 150	54,31	28,45	8,88	76,35
	0 – 150	56,43	28,67	10,25	80,15
		----- DTPA (mg/kg) -----			
Zn	0 – 20	325,77	291,80	161,48	487,61
	20 – 150	178,75	20,85	1,48	360,14
	0 – 150	198,35	56,98	22,81	377,14
Cd	0 – 20	13,48	3,06	0,86	8,48
	20 – 150	38,65	0,22	0,03	1,18
	0 – 150	35,29	0,60	0,14	2,15
Pb	0 – 20	21,63	12,44	16,12	21,91
	20 – 150	20,95	20,00	6,13	30,69
	0 – 150	21,04	21,04	7,46	29,52
		----- Fórmula da Holanda (mg/kg) -----			
Zn	0 – 20	162,03	214,33	237,57	224,03
	20 – 150	152,85	193,02	220,44	172,97
	0 – 150	163,19	217,61	240,20	231,81
Cd	0 – 20	0,68	0,80	0,86	0,82
	20 – 150	0,69	0,78	0,84	0,72
	0 – 150	0,68	0,80	0,85	0,84
Pb	0 – 20	87,85	105,24	112,89	108,36
	20 – 150	85,81	98,96	107,95	92,00
	0 – 150	88,07	106,20	113,65	110,87

Verificou-se que as concentrações de Zn, Cd e Pb são, em geral, bastante elevadas, significativas principalmente na área mineralizada, indicando uma anomalia natural. Portanto, o valor de referência desses metais para a área em estudo deve ser obtido a partir de dados locais. Sendo assim, são sugeridas várias alternativas metodológicas para a obtenção de “valores de referência”, “nível de base natural” ou “background”. Dessa forma pode-se escolher um valor que seja o mais isento possível de poluição antrópica e que represente a variabilidade de litotipos do local.

No que diz respeito aos litotipos, a área não apresenta muita variação sendo bastante homogênea. Entretanto, por ser uma área de mineração e apresentar locais cujo material é caracterizado tipicamente como minério, em cota superior às áreas a montante e jusante, tais características tornam-se um problema particular da região em estudo.

Observa-se que, dependendo do extrator utilizado e da escolha dos perfis que farão parte da representatividade da área na obtenção de um valor único de referência, obtêm-se valores diferentes (Quadro 39). Outro ponto a ser observado é até que profundidade do perfil considerar-se-ia para obtenção desse valor.

Os valores obtidos com a fórmula da Holanda incluem a modelagem de avaliação e risco e consideram a variação da porcentagem de matéria orgânica e argila no solo; entretanto, essa fórmula é obtida com dados locais da Holanda. Os valores obtidos com base na extração das formas disponíveis serão considerados, no presente trabalho, como sendo indicativos da contaminação ativa; já os valores obtidos com base na extração total (ácidos fortes) como sendo indicativo da contaminação potencial. Estes valores, porém, foram obtidos das análises de solo coletadas na área em estudo.

Para a obtenção de um único valor de referência para a área calculou-se a média aritmética utilizando-se: i) todos os perfis (média total), ii) apenas os perfis a montante (9, 10 e 11), chamados **média montante 1** e iii) apenas os perfis à montante, excluindo o

perfil 11, chamado **média montante 2** e iv) o quartil 75%. Uma vez que o perfil foi subdividido em várias camadas (0 a 2, 2 a 5, 5 a 10, 10 a 20, 20 a 50, 50 a 100 e 100 a 150 cm), para que se pudesse melhor estudar a questão de contaminação antrópica e natural, optou-se por discutir valores de referência considerando-se todo o perfil estudado (0 a 150 cm), somente a camada superficial (0 a 20 cm) e somente a camada subsuperficial (20 a 150 cm). Essas médias foram calculadas a partir das médias ponderadas para cada perfil para as profundidades de 0 a 20 cm, 20 a 150 cm e 0 a 150 cm.

4.3.1. Escolha do método para a obtenção dos teores de Zn, Cd e Pb utilizados no cálculo dos valores de referência

Das quatro formas utilizados (total, Mehlich-3, DTPA e fórmula da Holanda), observa-se que os valores de referência local obtido pelo método que utiliza o ataque total (Quadro 39), apresenta os maiores valores, tanto para Zn, quanto para Cd e Pb, independente da profundidade da camada a ser utilizada e, também, da escolha dos perfis que participam da composição desse valor. É natural esse resultado uma vez que, independente dos perfis e da profundidade adotada, os valores obtidos pelo DTPA e Mehlich-3 consideram apenas o conteúdo das formas lábeis desses elementos no solo. No caso do método baseado na fórmula da Holanda, que considera um nível de risco máximo tolerável, tendo em vista a saúde humana, obviamente foram obtidos os menores valores de referência. Portanto, observa-se que, com exceção dos valores obtidos utilizando-se os teores totais, os demais valores não consideram a potencialidade de suprimento de Zn, Cd e Pb que esses solos apresentam.

O que se pretende com a adoção de um valor de referência para a área em estudo é a obtenção de um valor que caracterize a concentração local natural de Zn, Cd e Pb, independente, se este valor causa risco à saúde humana ou não. Logo, sendo a área

naturalmente anômala (área de depósito mineral) já era de se esperar valores elevados de concentração. Portanto, uma vez que os valores obtidos com a fórmula da Holanda são estabelecidos visando evitar problemas de risco para a saúde humana e que as metodologias utilizadas para a obtenção de valores de referência têm sido desenvolvidas utilizando-se a extração com água régia, acredita-se que o valor de referência obtido pelo ataque total é o que melhor traduz o objetivo deste trabalho. Desde que esse valor reflita a condição natural da área e não a ação antropogênica, ele atende aos objetivos do trabalho e pode ser comparado com outras tabelas de valores de referência.

Outro ponto a ser observado é que os valores de referência adotados para o Estado de São Paulo, são denominados “valores de referência de qualidade” e, não se referem a regiões anômalas. Já no caso de áreas anômalas, o que se pretende é caracterizar a área em relação a um valor de referência que represente teores naturais do local e não alterações antropogênicas.

4.3.2. Escolha dos perfis representativos para a obtenção dos valores de referência

No que diz respeito à escolha dos perfis a serem utilizados, tanto o quartil 75%, quanto a simples média de todos os perfis, apresentaram os valores mais elevados, seguidos pela média montante 1 e 2. Uma vez que os perfis sobre as áreas mineralizadas apresentaram elevada concentração de Zn, Cd e Pb, em relação às áreas a montante, é natural que a participação dessas áreas influenciem na elevação desses valores. Por outro lado, a exclusão do perfil 11 (montante), com indícios de contaminação, reduz consideravelmente, os valores da média montante 2. Assim sendo, acredita-se que a adoção da média montante 2, seja a adoção mais coerente, pois que as demais são influenciadas pela área mineralizada natural. A área de minério se limita aos depósitos de zinco com

início a 2 km a NE de Vazante até cerca de 8 km na direção NE e, portanto, esta área é restrita, considerando-se toda a área em estudo.

4.3.3. Escolha da profundidade da camada para obtenção de valores de referência

Pode-se observar pelo índice de acumulação que, em áreas anômalas, como a estudada, pode haver uma concentração na camada de 0 a 20 cm causada por ciclagem biogeoquímica. Portanto, a distribuição de um dado elemento no perfil, pode adquirir configuração semelhante, em áreas naturalmente anômalas e em áreas contaminadas por ação antrópica. Assim sendo, uma vez que existe, em alguns casos, diferença entre a adoção das camadas de 0 a 20 cm, 20 a 150 cm e 0 a 150 cm e, de forma geral, as amostras para estudos de contaminação e de fertilidade dos solos são obtidas na profundidade de 0 a 20 cm, acredita-se que as médias obtidas para esta profundidade sejam as mais adequadas. Acredita-se, também, que a adoção dessa camada favoreça a comparação com as tabelas existentes de valores de referência.

4.3.4. Comparação dos valores de referência local com valores adotados em outras regiões

Definido o método de extração total, os perfis 9 e 10 (montante) e a camada de 0 a 20 cm, como as condições que melhor representam a área, no sentido de determinar os valores de referência comparáveis com a literatura obtêm-se: 1.262 mg/kg para Zn; 4,75 mg/kg para Cd e 348 mg/kg para Pb como valores de referência local (VRL).

No Quadro 40 são apresentados os valores de referência para a região em estudo em comparação com os valores obtidos para o Estado de São Paulo, e de outros países. Uma nova questão surge agora: Qual o significado de se comparar VRL de uma região anômala com VR's de outras localidades? Acredita-se que tais considerações sejam úteis para indicar o grau

de poluição da área em estudo com outras áreas e auxiliar na discussão e interpretação dos valores, de forma que se possa decidir, dentre outras questões, sobre a necessidade de monitoramento, avaliação de risco, ou de intervenção imediata.

Inicialmente, deve-se comparar a concentração do elemento em estudo com os valores orientadores, observando o quão próximo este encontra-se do valor de referência de qualidade (VRQ) ou do valor de intervenção (VI). Quando a concentração de um elemento ultrapassar os valores de intervenção, a área deve ser declarada contaminada. Neste caso, deve-se efetuar a investigação detalhada incluindo modelagem de fluxo, transporte e avaliação de risco com objetivos de intervenção na área, executando-se medidas emergenciais de contenção da pluma, restrição de acesso a pessoas, restrição da utilização das águas locais e remediação (CETESB, 2001).

Para o Zn, observa-se que o VRL obtido para a área de Vazante, é muito superior ao VRQ ($VR \cong 21 \times VRQ$) e ao VA obtidos para o Estado de São Paulo (Quadro 40). Entretanto, apresenta-se abaixo do valor de intervenção (VI) para áreas industriais, tanto em relação ao valor adotado no Estado de São Paulo, quanto nos EUA e Canadá. Essa discrepância entre VRQ e VI, deve-se ao fato do Zn apresentar baixa toxicidade humana.

No caso do Cd, pode-se observar que a diferença entre o VRL obtido para a área em estudo e o VRQ adotado para o Estado de São Paulo é menor ($VRL \cong 10 \times VRQ$). Observa-se, ainda, que o VRL para o Cd é inferior ao VI adotado para o Estado de São Paulo até mesmo para área agrícola de proteção máxima e para áreas residenciais, segundo critério canadense e norte americano.

Quadro 40 – Comparação dos valores de referência para Zn, Cd e Pb para a região de Vazante com os valores do Estado de São Paulo e Internacionais

Ele. ¹	Vazante	Estado de São Paulo					Alemanha				Canadá			EUA	
	Valor de Referência Local	VRQ ²	VA ³	VI ⁴			Valores Gatilho (Ingestão direta de solo)				Federal			SSL ⁵ (Ingestão de solo)	
				Ag./A P M	Residencial	Industrial	Parque Infantil	Residencial	Parque	Industrial	Agrícola	Residencial	Industrial	Residencial	Industrial
Zn	1.262	60	300	500	1.000	1.500	-	-	-	-	600	500	1.500	23.000	310.000
Cd	4,8	<0,5	3	10	15	40	10	20	50	60	3	5	20	78	2.000
Pb	347,6	17	100	200	350	1.200	200	400	1.000	2.000	375	500	1.000	400	-

¹Elemento; ²Valor de Referência de Qualidade; ³Valor de Alerta; ⁴Valor de Intervenção; ⁵Soil Screen Levels.

O Pb, apesar de apresentar uma diferença de aproximadamente 20 vezes entre VRL e VRQ, apresenta também VRL inferior aos VI's, para áreas residenciais segundo os critérios adotados em São Paulo, Alemanha, Canadá e EUA.

Com relação às comparações realizadas entre os valores de referência obtidos para a região de Vazante e os demais valores orientadores, é importante esclarecer que existe diferença analítica na obtenção desses valores. A metodologia de extração (água régia) adotada no Estado de São Paulo e pela nova legislação alemã (Lei e Decreto Federal de Proteção ao Solo, de 17.03.1998), apesar de solubilizar a maior parte dos metais não solubiliza completamente as formas ligadas a silicatos. Porém, a extração adotada para a obtenção dos VRL para a região de Vazante, utilizou o ataque triácido (HF-HNO₃-HCl) em forno microondas, capaz de solubilizar, também, os silicatos. Assim sendo, visando aprimorar a discussão sobre os valores de referência e a possibilidade de uma correta comparação com dados de outras áreas, torna-se necessário a padronização dos métodos de extração e análise.

4.3.5. Fator de contaminação

O Fator de Contaminação (F.C.) é a razão entre a concentração do metal no solo e seu VR (Laybauer, 1995). Portanto, o F.C. indica quantas vezes a concentração do metal ultrapassa o valor de referência.

Observa-se para o Zn (Quadro 41), que os perfis 1, 2, 3, 4 e 5 (sob a área mineralizada) apresentaram os F.C.'s mais elevado, com destaque para o perfil 9 que apresentou um F.C. \cong 103. No caso das áreas a jusante (perfis 10, 20 e 21), observa-se valor alto para o perfil 8 (F.C. = 2,51), enquanto o perfil 7 apresentou F.C. menor que 1. Como já discutido (item 4.1.), o perfil 8 encontra-se localizado a jusante do empreendimento à beira da estrada e portanto

não se deve descartar uma contaminação pela atividade antrópica. Por outro lado, o perfil 7, conforme discutido no item 4.2., trata-se de um solo aluvial (Neossolo Flúvico) às margens do Rio Santa Catarina, formado por depósitos recentes e, mesmo estando a jusante do empreendimento, não apresenta sinais de contaminação (F.C. < 1). Assim sendo, seria importante o levantamento de outros dados tais como: Existe passagem de veículos transportando minério pela estrada onde se localiza o perfil 8? Caso a resposta seja afirmativo, essa contaminação poderia estar ocorrendo em função da atividade de transporte do minério e, portanto uma vez identificada o meio pelo qual está havendo contaminação, medidas mitigadoras desse impacto poderiam ser adotadas.

Em relação ao perfil 11, apesar deste representar área a montante do empreendimento, foi excluído da média para obtenção do VRL, devido a indícios de contaminação natural, conforme discutido anteriormente (item 4.3.2.). Assim sendo, confirma-se a suspeita de contaminação deste perfil, cujo F.C. foi de 8,39, valor este maior que as áreas a jusante do empreendimento.

Quadro 41 – Fator de contaminação (F.C.) de Zn, Cd e Pb em área da Companhia Mineira de Metais (CMM), na região de Vazante

Fator de Contaminação									
Elemento	Perfil								
	1	2	3	4	5	6	7	8	11
Zn	10,18	12,12	26,89	41,96	102,86	1,24	0,81	2,51	8,39
Cd	6,61	4,39	72,53	5,11	244,00	1,73	2,38	5,38	12,08
Pb	9,28	4,11	7,38	4,71	7,65	1,48	1,30	3,46	3,21

O cádmio apresentou comportamento semelhante ao Zn, com os perfis sobre área mineralizada apresentando os maiores F.C. com destaque para o perfil 5 (F.C. = 244). Para as áreas a jusante, observa-se valor alto no perfis 8 (F.C. = 5,38) e 7 (F.C. = 2,38). Assim sendo o F.C. para o Cd, também, deixa a suspeita de uma possível contaminação pela atividade antrópica, tanto no caso do perfil 8 como no perfil 7. Para o Cd, o perfil 9, também, mesmo sendo área a montante do empreendimento, apresenta F.C. superior aos das áreas a jusante.

O Pb apresentou comportamento um pouco diferenciado, entretanto, manteve a mesma tendência que o Zn e o Cd: os perfis sob a área mineralizada, apresentaram os maiores F.C's. em relação aos perfis a jusante do empreendimento. Neste caso, porém, o perfil 8 apresentou F.C. superior ao perfil 11 (montante), embora, sem muita diferença.

4.3.6. Índice de geoacumulação

O índice de geoacumulação foi introduzido por Muller em 1979 (Solomons & Forstner, 1984) como sendo uma medida da poluição do metal em sedimentos aquáticos e calculado a partir da fórmula:

$$IGeo = \log_2(Cn/1,5.Bn)$$

onde: Cn = concentração de um determinado elemento na área em estudo; Bn = concentração natural ou “background” geoquímico ou valor de referência de um determinado elemento na área em estudo; 1,5 = fator usado para minimizar possíveis variações de “background” causadas por diferenças litológicas.

De forma geral os solos das áreas a jusante do empreendimento apresentam IGeo pertencente às classes 0 (não poluído) a 2 (moderadamente poluído) (Quadro 41). Por outro

lado, no que se refere às áreas mineralizadas, estas apresentaram classes de 2 a 6 (moderadamente poluído a exageradamente poluído), para Zn e Cd e classes 2 (moderadamente poluído) e 3 (moderadamente a fortemente poluído) para Pb. Destacam-se para o Zn os perfis 3 e 4 na classe 5 (fortemente a exageradamente poluído) e o perfil 5 (exageradamente poluído). Para o Cd destacam-se os perfis 3 e 5 apresentando classe 6 (exageradamente poluído).

Estes resultados, novamente confirmam que os solos a jusante do empreendimento não se encontram poluídos ou contaminados por ação antrópica, com exceção do perfil 8, o qual pode ser considerado moderadamente poluído.

Quadro 42 – Índice de Geoacumulação de Zn, Cd e Pb em área da Companhia Mineira de Metais, na região de Vazante

Elemento	Perfil									
	1	2	3	4	5	6	7	8	11	
Zn	2,8	3,0	4,2	4,8	6,1	-0,3	-0,9	0,7	2,5	
Cd	2,1	1,6	5,6	1,8	7,4	0,2	0,7	1,8	3,0	
Pb	2,6	1,4	2,3	1,7	2,4	-0,0	-0,2	1,2	1,1	

Quadro 43 – Classificação do Índice de Geoacumulação de acordo com a acumulação de metais pesados no sedimento segundo Förstner e Müller (1981)

Classes IGeo	Intensidade da Poluição	Acúmulo no Sedimento	Perfis		
			Zn	Cd	Pb
0	Não poluído	< 0	6 e 7	-	6 e 7
1	Não poluído a moderadamente poluído	> 0 – 1	8	6 e 7	-
2	Moderadamente poluído	> 1 – 2	-	2, 4 e 8	2, 4, 8 e 11
3	Moderadamente a fortemente poluído	> 2 – 3	1, 2 e 11	1 e 11	1, 3 e 5
4	Fortemente poluído	> 3 – 4	-	-	-
5	Fortemente a exageradamente poluído	> 4 – 5	3 e 4	-	-
6	Exageradamente poluído	> 5	5	3 e 5	-

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que:

1. Os perfis das áreas mineralizadas apresentaram, de modo geral, baixo fator de acumulação, para Zn e Cd, em relação às áreas não mineralizadas. Para as áreas a montante e jusante, o fator de acumulação aumenta consideravelmente, principalmente para os extratores das formas disponíveis. Neste sentido o DTPA se destaca como extrator mais sensível para distinguir áreas anômalas de áreas contaminadas.
2. O Pb apresentou uma maior homogeneidade em relação ao fator de acumulação nas diferentes áreas, com uma tendência de maior fator para a extração total em relação às formas disponíveis, diferente do observado para Zn e Cd.
3. O VRL obtido para o Zn é, aproximadamente 21 vezes maior que o valor de referência de qualidade adotado para o Estado de São Paulo. No entanto, é menor

- que os valores de intervenção (VI) para áreas industriais, adotados no Estado de São Paulo, EUA e Canadá.
4. O VRL obtido para o Cd é, aproximadamente, 10 vezes maior que o valor de referência de qualidade adotado para o Estado de São Paulo. No entanto é inferior ao VI para áreas agrícolas de proteção máxima, no Estado de São Paulo e para áreas residenciais, segundo o critério canadense e americano.
 5. O VRL obtido para o Pb é, aproximadamente, 200 vezes maior que o valor de referência de qualidade adotado para o Estado de São Paulo. No entanto, é inferior ao VI para áreas residenciais, segundo o critério adotado em São Paulo, Alemanha, Canadá e EUA.
 6. Os solos da área mineralizada apresentaram os maiores fatores de contaminação para Zn e Cd, com destaque para o perfil 5 (Cambissolo Húmico da área minerada). Nos solos das áreas a jusante, os valores mais altos foram obtidos para o Latossolo Vermelho Escuro (perfil 8) e o mais baixo para o Neossolo Flúvico (perfil 7).
 7. O Pb apresentou comportamento um pouco diferenciado, entretanto manteve a mesma tendência que o Zn e o Cd. Os perfis da área mineralizada apresentaram os maiores fatores de contaminação em relação em relação aos perfis a jusante e montante.
 8. Os solos a jusante podem ser considerados não poluídos a moderadamente poluídos, segundo o IGeo. Neste sentido, destaca-se o perfil 8 como sendo o único no qual se pode suspeitar de contaminação antrópica.

6. BIBLIOGRAFIA

- ANRSCO. **Literature review: phytoaccumulation of chromium, uranium, and plutonium in plant systems.** Amarillo, TX. Amarillo National Resource Center for Plutonium. 1998. 51p.
- BACHMANN, G. Soil Protection Policy in Germany. In II Seminário Internacional sobre Qualidade de Solos e Águas Subterrâneas. São Paulo-SP. Março de 2000. **Anais.**
- BAKER, A. J. M.; REEVES, H. D. & HAJAR, A. S. M. Heavy metal accumulation and tolerance in British populations of the metallophyte *Thlaspi careulescens* J. & C. Presl (Brassicaceae). **New Phytol.** 127:61-68. 1994.
- BAKER, A. J. M. & BROOKS, R. R. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements: a review of their distribution, ecology and phytochemistry. **Biorecovery** 1:81-126. 1989.
- BERG, R. van den. **Human exposure to soil contamination a qualitative and quantitative analyses towards proposals for human toxicological intervention values.** Netherlands: RIVM, 1994. 93p. (Report 725201011).
- BROOKS, R. R.; LEE, J.; REEVES, R. D. & JAFFRE, T. Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants. **J. Geochem. Explor.** 7:49-57. 1977.
- CETESB. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo.** São Paulo: CETESB, 2001. 247p.

- CETESB. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. Projeto CETESB-GTZ. Cooperação Técnica Brasil-Alemanha. 2ª edição. São Paulo: CETESB, 1999. 389p.
- CETESB. **Relatório de padrões de referência de qualidade e valores de intervenção para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. Relatório Parcial. São Paulo: CETESB, 1997. 110p.
- CONAMA – **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Brasil, SEMA.1986. 96p.
- CUNHA, R. C. A. **Análise de risco em áreas contaminadas por fontes industriais desativadas: estudo de caso**. São Paulo, SP. 1997p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociência, Universidade de São Paulo, 1997.
- DIAS, C. L. & CASARINI, D.C.P. **Gerenciamento da qualidade de solos e águas subterrâneas**. Relatório técnico de viagem à Holanda. São Paulo: CETESB, 1996. 50p.
- DIAS, C. L.; LEMOS, M. M. G.; CAPELETI, A. R.; CASARINI, D. C. P. Derivação de valores de intervenção para chumbo, benzeno e tetracloroetileno, utilizando o modelo de avaliação de risco C-soil, para controle da contaminação de solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS. 10, São Paulo, SP. **Anais...** ABAS: São Paulo, 1998.
- EMBRAPA. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**; organizador Fábio Cesar da Silva. – Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 1999, 370p.
- EMBRAPA. **Boletim agrometeorológico**. Campo Grande, MS: CNPGC, 1985, 42p.
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análises de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro, 1979. 212 p.
- GABBRIELLI, R.; MATTIONI, C. & VERGANO, O. Accumulation mechanisms and heavy metal tolerance of a nickel hiperaccumulator. **J. Plant Nutr.** 14:1067-1080. 1991.
- LICHT, O.A.B. **Prospecção geoquímica: princípios, técnicas e métodos**. Rio de Janeiro: CPRM, 1998. 263p.
- LAYBAUER, L. **Análise de transferência de metais pesados em águas e sedimentos fluviais na região das minas de camaquã**. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio grande do Sul, 1995. 146p. (Dissertação de Mestrado)
- LINDSAY, W.L. & NORVEL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Sci. Am. J.**, v.49, n.3, p.597-603, 1978.
- MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant: a modification of mehlich 2 extractant. **Commun. in Soil Sci. Plant Anal.**, 15(12) : 1409-1416, 1984.
- MATOS, A. T.; COSTA, L. M.; FONTES, M. P. F.; MARTINEZ, J. A.; FERREIRA, P. A. Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão dos metais zinco,

cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa-MG: I. Curvas de eluição dos metais; II. Correlação com algumas propriedades físicas do solo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO. 25, Viçosa, MG, 1995. **Resumos expandidos...** Viçosa: SBCS,. 1995. p.2333-2338.

MOREIRA-NODERMANN, L. M. A geoquímica e o meio ambiente. **Geochimica Brasiliensis**, v.1, n.1, p.89-107, 1987.

NUVOLARI, A. **Aplicação de lodos de esgotos municipais no solo: ensaios de respirometria para avaliar a estabilização do lodo**. Campinas, SP, 1996. Dissertação (Mestrado) Universidade de Campinas, 1996.

REEVES, R. D. & BAKER, A. J. Studies on metal uptake by plants from serpentine and non-serpentine populations of *Thlaspi goesingense* Halacsy (Cruciferae). **New Phytologist**. 98:191-204. 1984.

SÁNCHEZ, L.E. **A desativação de empreendimentos industriais: um estudo sobre o passivo ambiental**. São Paulo, 1998. 178p. Tese (Livre-Docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

SOLOMONS, W. & FÖRSTNER, U. **Metals in the hydrocycle**. Springer – Verlag Berlin Heidelberg, Germany. 1984.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Soil Screening Guidance: User's Guide – EPA 540/R-96/018**. Washington, DC, Office of Solid Waste and Emergency Response, 1996.

VISSER, W. J. F. **Contaminated land policies in some industrialized countries**. 2 ed. The Hague: Technical Soil Protection Committee, 1994. 149p.

VROM. **Intervention values and target values: soil quality standards**. The hague: VROM, 1994, 19p. (DBO/07494013).

V. APÊNDICE

Quadro 1A – Concentrações de Zn obtidos por extração sequencial, ataque total, Mehlich-3 e DTPA

Prof.	Solúvel		Trocável		Lig. Carbonato		Ox. Amorfo		Ox. Cristalino		Mat. Orgânica		Residual		Total		DTPA		Mehlich-3		
	Cm	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	Mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
Perfil 1 - Neossolo Litólico																					
0 – 2	47,16	0,15	1205,59	3,78	4951,07	15,52	8684,66	27,22	2287,32	7,17	2017,02	6,32	12715,02	39,85	31907,84	873,20	2,74	11580,11	36,29		
2 – 5	16,71	0,09	660,82	3,44	1737,14	9,03	2082,67	10,83	1572,16	8,17	1182,10	6,15	11981,44	62,30	19233,04	718,60	3,74	8569,72	44,56		
5 – 10	6,72	0,06	102,22	0,92	230,02	2,07	633,85	5,70	880,83	7,92	770,02	6,92	8500,36	76,41	11124,02	122,55	1,10	381,09	3,43		
10 – 20	5,03	0,06	44,00	0,55	91,44	1,15	353,45	4,43	645,97	8,10	635,07	7,96	6201,32	77,75	7976,28	48,05	0,60	156,75	1,97		
20 – 50	0,67	0,02	16,11	0,39	28,16	0,69	145,33	3,54	407,83	9,94	207,83	5,07	3296,81	80,36	4102,74	13,88	0,34	72,50	1,77		
50 – 100	1,65	0,02	39,06	0,58	52,57	0,78	200,65	2,99	663,87	9,90	420,65	6,27	5326,26	79,44	6704,71	50,13	0,75	136,59	2,04		
100 – 150	1,50	0,02	37,50	0,52	49,23	0,69	157,64	2,19	716,45	9,97	303,33	4,22	5918,96	82,32	7184,61	45,60	0,63	134,87	1,88		
Perfil 2 - Cambissolo Háplico																					
0 – 2	27,34	0,10	1199,07	4,26	3458,98	12,29	5911,52	21,00	2471,82	8,78	2091,72	7,43	12989,72	46,14	28150,17	768,30	2,73	9930,82	35,28		
2 – 5	20,70	0,08	997,06	4,04	2190,69	8,87	2922,14	11,83	2081,88	8,43	1901,00	7,69	14595,56	59,07	24709,03	739,50	2,99	4938,74	19,99		
5 – 10	13,92	0,09	532,23	3,54	1032,90	6,87	1612,44	10,73	1178,62	7,84	1018,02	6,77	9642,16	64,15	15030,29	540,70	3,60	4575,99	30,45		
10 – 20	7,46	0,07	285,76	2,85	251,86	2,51	926,79	9,25	798,63	7,97	768,63	7,68	6975,34	69,65	10014,47	223,15	2,23	1688,18	16,86		
20 – 50	13,22	0,02	619,12	1,11	1442,00	2,59	15269,84	27,39	5014,73	8,99	1032,31	1,85	32367,79	58,05	55759,01	448,70	0,80	8219,31	14,74		
50 – 100	14,44	0,02	743,31	1,22	1875,08	3,07	16796,64	27,47	5798,66	9,48	1515,23	2,48	34407,15	56,27	61150,51	471,70	0,77	9834,72	16,08		
100 – 150	22,23	0,01	744,41	0,45	41050,26	24,75	25490,75	15,37	9949,01	6,00	5288,64	3,19	83333,66	50,24	165878,96	606,05	0,37	32030,14	19,31		
Perfil 3 - Cambissolo Háplico																					
0 – 2	27,70	0,05	1274,59	2,44	6077,09	11,64	13720,94	26,27	4004,29	7,67	3114,23	5,96	24007,58	45,97	52226,42	723,95	1,39	15336,29	29,37		
2 – 5	15,11	0,04	736,37	1,92	3366,28	8,77	8210,10	21,38	3124,09	8,14	3024,19	7,88	19924,11	51,89	38400,25	575,00	1,50	10605,73	27,62		
5 – 10	9,90	0,03	453,94	1,26	1367,74	3,79	5581,78	15,45	2998,65	8,30	2978,15	8,24	22743,38	62,94	36133,54	468,80	1,30	5652,89	15,64		
10 – 20	9,84	0,04	121,49	0,44	508,58	1,83	4698,28	16,89	2741,56	9,86	2076,08	7,46	17663,05	63,49	27818,88	273,85	0,98	3093,81	11,12		
20 – 50	8,74	0,03	126,48	0,38	3015,49	9,03	4386,59	13,14	2632,52	7,88	2077,84	6,22	21143,76	63,32	33391,42	344,75	1,03	6441,68	19,29		
50 – 100	8,84	0,03	111,54	0,35	4543,97	14,33	4270,34	13,46	2367,84	7,47	2069,63	6,53	18345,45	57,84	31717,61	378,45	1,19	8467,12	26,70		
100 – 150	1,96	0,01	102,35	0,36	5501,89	19,39	671,38	2,37	1876,08	6,61	1098,28	3,87	19125,90	67,40	28377,84	369,30	1,30	8381,93	29,54		
Perfil 4 - Cambissolo Húmico																					
0 – 2	27,50	0,04	1379,18	2,00	14544,82	21,09	19668,85	28,52	7153,26	10,37	6243,46	9,05	19939,96	28,92	68957,03	754,70	1,09	18068,24	26,20		
2 – 5	23,27	0,04	766,16	1,42	6902,46	12,82	21703,25	40,32	4245,14	7,89	3902,46	7,25	16285,96	30,26	53828,70	660,50	1,23	13112,68	24,36		
5 – 10	21,80	0,04	498,82	0,95	6547,20	12,48	20076,46	38,28	4106,61	7,83	3547,20	6,76	17648,99	33,65	52447,08	521,45	0,99	10472,41	19,97		
10 – 20	20,52	0,04	473,72	0,95	5847,87	11,76	19775,87	39,78	3837,50	7,72	3047,87	6,13	16704,73	33,61	49708,08	463,15	0,93	9590,65	19,29		
20 – 50	16,08	0,04	435,04	0,95	5478,14	12,00	19057,17	41,75	3633,45	7,96	2478,14	5,43	14547,27	31,87	45645,29	503,45	1,10	9761,37	21,39		
50 – 100	7,30	0,04	118,02	0,69	2079,90	12,10	1805,18	10,50	2345,39	13,64	175,22	1,02	10659,41	62,01	17190,42	441,45	2,57	9114,44	53,02		
Perfil 5 - Cambissolo Húmico/Neossolo Litólico																					
0 – 2	34,55	0,02	1453,85	0,98	42553,30	28,59	23461,49	15,76	7191,88	4,83	6291,77	4,23	67875,12	45,60	148861,96	876,95	0,59	30542,86	20,52		
2 – 5	18,57	0,01	1045,32	0,74	40995,74	29,05	25512,55	18,08	6247,53	4,43	5285,52	3,75	62020,32	43,95	141125,55	728,00	0,52	29165,93	20,67		
5 – 10	15,29	0,01	589,87	0,43	39999,28	29,00	23622,03	17,13	5490,09	3,98	4380,19	3,18	63834,88	46,28	137931,63	659,50	0,48	23930,81	17,35		
10 – 20	15,23	0,01	297,11	0,25	39685,55	33,50	11355,18	9,59	3540,50	2,99	2410,00	2,03	61157,42	51,63	118460,99	652,30	0,55	23615,32	19,94		
20 – 50	8,66	0,01	180,44	0,16	30210,73	26,88	3239,80	2,88	1020,24	0,91	626,25	0,56	77123,26	68,61	112409,38	627,20	0,56	23822,73	21,19		
50 – 100	2,68	0,00	103,29	0,11	26331,92	27,14	2483,37	2,56	711,30	0,73	602,11	0,62	66778,78	68,83	97013,45	604,55	0,62	22685,90	23,38		
100 – 150	1,37	0,00	93,80	0,12	21822,53	27,34	2003,54	2,51	603,44	0,76	499,04	0,63	54804,96	68,65	79828,68	618,85	0,78	17834,25	22,34		

Continuação do Quadro 1A - ...

Perfil 6 - Latossolo Vermelho																			
0 - 2	3,75	0,09	130,30	3,25	298,53	7,44	277,85	6,92	130,82	3,26	120,82	3,01	3052,06	76,03	4014,13	228,05	5,68	486,88	12,13
2 - 5	2,78	0,15	134,86	7,28	167,26	9,03	173,00	9,34	139,06	7,50	119,06	6,43	1116,90	60,28	1852,92	227,80	12,29	331,24	17,88
5 - 10	1,91	0,15	75,10	5,77	84,05	6,46	117,35	9,02	128,49	9,87	98,49	7,57	796,08	61,17	1301,47	137,75	10,58	269,53	20,71
10 - 20	1,65	0,15	31,07	2,80	38,55	3,48	47,46	4,28	45,99	4,15	35,99	3,25	908,24	81,90	1108,95	45,55	4,11	105,61	9,52
20 - 50	1,05	0,11	2,70	0,27	3,98	0,40	27,37	2,75	22,88	2,30	17,37	1,74	920,54	92,43	995,89	4,83	0,48	41,32	4,15
50 - 100	0,27	0,03	1,36	0,15	1,62	0,18	16,09	1,78	20,74	2,30	15,19	1,68	846,81	93,87	902,08	0,79	0,09	33,85	3,75
100 - 150	0,13	0,02	0,99	0,12	1,49	0,18	14,34	1,71	21,44	2,56	13,24	1,58	785,57	93,83	837,20	0,57	0,07	33,72	4,03
Perfil 7 - Neossolo Flúvico																			
0 - 2	3,28	0,17	25,97	1,35	538,99	28,00	547,41	28,44	390,81	20,31	380,89	19,79	37,22	1,94	1924,67	200,35	10,41	599,22	31,13
2 - 5	2,86	0,17	22,55	1,34	367,11	21,83	474,99	28,24	373,00	22,18	367,32	21,84	74,20	4,41	1682,03	174,05	10,35	390,96	23,24
5 - 10	1,61	0,17	12,15	1,28	78,30	8,23	204,09	21,46	155,70	16,37	101,97	10,72	397,25	41,47	951,07	83,50	8,78	196,87	20,70
10 - 20	1,08	0,16	7,87	1,17	45,46	6,78	118,98	17,75	70,64	10,54	41,32	6,16	384,96	57,83	670,31	56,75	8,47	120,43	17,97
20 - 50	0,59	0,12	5,34	1,08	23,17	4,69	50,67	10,26	34,21	6,93	30,12	6,10	349,79	70,82	493,89	16,89	3,42	68,40	13,85
50 - 100	0,37	0,09	4,55	1,08	8,36	1,99	17,46	4,16	20,82	4,96	11,53	2,75	356,72	84,97	419,81	9,35	2,23	55,12	13,13
100 - 150	0,29	0,07	2,04	0,51	3,74	0,93	9,46	2,35	16,15	4,01	9,46	2,35	361,67	89,79	402,81	3,79	0,94	40,55	10,07
Perfil 8 - Latossolo Vermelho																			
0 - 2	5,60	0,10	25,11	0,46	814,75	14,90	1790,76	32,76	508,25	9,30	458,25	8,38	1864,33	34,10	5467,05	216,25	3,96	1650,35	30,19
2 - 5	4,56	0,09	23,92	0,45	842,44	15,77	1866,33	34,95	479,27	8,97	379,27	7,10	1744,79	32,67	5340,58	309,55	5,80	2021,68	37,86
5 - 10	3,68	0,09	19,19	0,46	432,71	10,33	1288,51	30,76	357,29	8,53	257,29	6,14	1830,22	43,69	4188,89	224,70	5,36	1303,48	31,12
10 - 20	1,38	0,09	7,10	0,46	130,86	8,52	381,81	24,86	128,17	8,35	117,17	7,63	769,11	50,09	1535,60	105,50	6,87	326,65	21,27
20 - 50	0,41	0,09	2,15	0,46	8,98	1,91	20,37	4,33	34,82	7,40	18,98	4,02	385,07	81,80	470,72	6,94	1,47	46,70	9,92
50 - 100	0,06	0,01	1,17	0,29	3,72	0,91	10,24	2,51	28,32	6,93	15,24	3,73	349,94	85,62	408,69	1,21	0,30	27,99	6,85
100 - 150	0,05	0,01	1,23	0,29	4,91	1,14	13,92	3,23	25,10	5,82	14,98	3,47	371,12	86,04	431,31	1,96	0,45	40,05	9,29
Perfil 9 - Argissolo Vermelho																			
0 - 2	5,47	0,14	79,20	2,00	980,64	24,79	1772,80	44,82	209,18	5,29	179,18	4,53	729,19	18,43	3955,66	288,25	7,29	2564,94	64,84
2 - 5	3,63	0,14	49,81	1,96	555,94	21,92	1087,74	42,88	190,07	7,49	180,06	7,10	469,35	18,50	2536,60	193,95	7,65	1610,95	63,51
5 - 10	2,68	0,15	37,36	2,10	358,94	20,14	694,30	38,96	176,21	9,89	163,96	9,20	348,62	19,56	1782,07	160,00	8,98	1100,15	61,73
10 - 20	0,92	0,10	16,65	1,78	79,52	8,48	212,12	22,62	89,53	9,55	74,70	7,97	464,12	49,50	937,56	125,55	13,39	238,59	25,45
20 - 50	0,09	0,02	4,68	0,85	7,33	1,33	7,55	1,37	48,13	8,72	10,55	1,91	473,68	85,81	552,01	1,44	0,26	30,13	5,46
50 - 100	0,05	0,01	2,42	0,47	4,84	0,95	6,02	1,18	45,03	8,81	10,02	1,96	443,00	86,63	511,38	0,57	0,11	27,75	5,43
100 - 150	0,04	0,01	1,83	0,37	5,07	1,03	5,05	1,02	46,28	9,38	9,05	1,83	426,20	86,36	493,52	0,53	0,11	25,46	5,16
Perfil 10 - Latossolo Vermelho																			
0 - 2	2,24	0,24	255,50	26,83	305,77	32,11	161,56	16,97	59,68	6,27	79,68	8,37	87,82	9,22	952,25	259,55	27,26	412,31	43,30
2 - 5	2,05	0,23	280,56	31,37	305,77	34,18	148,89	16,65	55,74	6,23	71,74	8,02	29,74	3,32	894,49	256,55	28,68	408,35	45,65
5 - 10	1,65	0,19	193,32	22,34	85,09	9,83	129,87	15,01	51,35	5,94	58,35	6,74	345,55	39,94	865,18	194,1	22,43	241,36	27,90
10 - 20	0,76	0,10	93,54	12,08	47,17	6,09	72,74	9,40	47,38	6,12	50,20	6,48	462,39	59,73	774,18	98,6	12,74	128,24	16,56
20 - 50	0,26	0,06	46,09	9,87	15,76	3,38	42,26	9,05	38,14	8,17	15,76	3,38	308,67	66,10	466,94	2,51	0,54	26,54	5,68
50 - 100	0,08	0,02	8,03	1,75	4,08	0,89	5,04	1,10	37,25	8,14	13,04	2,85	390,28	85,25	457,80	0,53	0,12	22,18	4,84
100 - 150	0,06	0,01	7,02	1,55	3,09	0,68	4,89	1,08	37,08	8,20	11,89	2,63	388,09	85,84	452,12	0,41	0,09	21,59	4,78
Perfil 11 - Cambissolo Háptico																			
0 - 2	12,70	0,06	558,21	2,81	4759,40	23,99	7937,87	40,01	1130,52	5,70	1101,28	5,55	4341,85	21,88	19841,83	707,40	3,57	9800,39	49,39
2 - 5	9,01	0,07	355,48	2,78	3050,73	23,82	4250,70	33,19	770,45	6,02	1006,31	7,86	3364,80	26,27	12807,48	633,05	4,94	5410,17	42,24
5 - 10	3,98	0,07	164,71	2,77	1387,67	23,35	1497,39	25,20	451,39	7,60	413,07	6,95	2023,76	34,06	5941,97	379,40	6,39	2138,33	35,99
10 - 20	8,86	0,09	311,60	3,00	3100,55	29,84	3287,29	31,64	594,22	5,72	1079,70	10,39	2008,89	19,33	10391,11	583,80	5,62	4849,35	46,67
20 - 50	2,29	0,06	44,46	1,15	523,75	13,52	600,12	15,49	475,29	12,27	389,92	10,06	1838,23	47,45	3874,06	213,20	5,50	1178,59	30,42
50 - 100	0,31	0,01	11,08	0,38	67,22	2,29	324,23	11,05	420,58	14,34	354,23	12,07	1755,99	59,86	2933,64	18,37	0,63	83,62	2,85
100 - 150	0,22	0,01	5,94	0,22	59,52	2,16	257,19	9,31	380,01	13,76	157,19	5,69	1901,75	68,86	2761,82	11,93	0,43	72,58	2,63
18 - 25	10,72	0,03	343,59	0,93	9794,40	26,39	17784,00	47,92	1201,34	3,24	1736,04	4,68	6244,11	16,82	37114,20	655,65	1,77	16050,00	43,24

Quadro 2A – Concentrações de Cd obtidos por extração sequencial, ataque total, Mehlich-3 e DTPA

Prof.	Solúvel		Trocável		Lig. Carbonato		Ox. Amorfo		Ox. Cristalino		Mat. Orgânica		Residual		Total	DTPA			Mehlich-3	
Cm	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	Mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	%	mg/kg	%	
Perfil 1 - Neossolo Litólico																				
0 – 2	0,27	0,28	9,85	10,09	31,83	32,60	16,98	17,39	6,31	6,46	11,31	11,58	21,08	21,59	97,63	11,77	12,06	32,44	33,23	
2 – 5	0,02	0,05	4,40	10,03	9,80	22,33	7,47	17,02	3,54	8,07	7,04	16,04	11,62	26,48	43,89	7,72	17,59	10,81	24,63	
5 – 10	0,01	0,04	0,96	4,26	2,87	12,74	4,09	18,16	1,84	8,17	5,93	26,33	6,82	30,28	22,52	1,42	6,31	2,51	11,15	
10 – 20	0,00	0,00	0,75	3,98	1,15	6,10	3,13	16,61	1,72	9,13	5,72	30,36	6,37	33,81	18,84	0,59	3,13	1,40	7,43	
20 – 50	0,00	0,00	0,34	4,78	0,41	5,76	0,84	11,80	0,90	12,64	1,90	26,69	2,73	38,34	7,12	0,23	3,23	0,67	9,41	
50 – 100	0,00	0,00	0,65	6,14	0,53	5,00	1,35	12,75	1,57	14,83	2,97	28,05	3,52	33,24	10,59	0,35	3,31	0,81	7,65	
100 – 150	0,01	0,08	0,67	5,36	0,56	4,48	1,25	10,01	1,50	12,01	3,26	26,10	5,24	41,95	12,49	0,42	3,36	0,88	7,05	
Perfil 2 - Cambissolo Háplico																				
0 – 2	0,08	0,16	7,29	14,69	13,74	27,69	9,74	19,63	2,58	5,20	5,54	11,16	10,65	21,46	49,62	8,04	16,20	19,07	38,43	
2 – 5	0,05	0,13	5,62	14,46	9,23	23,75	7,23	18,61	1,88	4,84	5,17	13,30	9,68	24,91	38,86	6,74	17,34	13,67	35,18	
5 – 10	0,03	0,13	3,06	13,54	4,63	20,49	4,13	18,27	1,37	6,06	4,11	18,19	5,27	23,32	22,60	3,31	14,65	5,94	26,28	
10 – 20	0,02	0,23	0,58	6,57	0,55	6,23	1,74	19,71	0,70	7,93	2,63	29,78	2,61	29,56	8,83	0,34	3,85	1,55	17,55	
20 – 50	0,01	0,08	0,74	5,79	0,81	6,33	2,73	21,34	1,06	8,29	3,12	24,39	4,32	33,78	12,79	0,38	2,97	1,55	12,12	
50 – 100	0,02	0,04	0,90	1,99	0,99	2,19	13,28	29,36	3,91	8,64	10,23	22,62	15,90	33,15	45,23	0,78	1,72	2,59	5,73	
100 – 150	0,03	0,01	1,82	0,76	10,32	4,28	37,94	15,74	27,73	11,51	67,93	28,19	95,24	39,52	241,01	1,61	0,67	10,15	4,21	
Perfil 3 - Cambissolo Háplico																				
0 – 2	0,45	0,08	107,27	18,16	254,34	43,06	43,92	7,44	18,79	3,18	85,13	14,41	80,80	13,68	590,70	175,52	29,71	278,78	47,19	
2 – 5	0,33	0,06	115,04	21,04	230,43	42,15	40,61	7,43	18,84	3,45	72,63	13,29	68,82	12,59	546,70	138,96	25,42	243,02	44,45	
5 – 10	0,23	0,06	84,13	21,95	150,32	39,21	57,94	15,11	19,07	4,97	54,95	14,33	16,70	4,36	383,34	104,96	27,38	126,65	33,04	
10 – 20	0,19	0,09	24,77	11,51	77,67	36,10	43,16	20,06	17,39	8,08	40,09	18,63	11,90	5,53	215,17	27,97	13,00	47,43	22,04	
20 – 50	0,21	0,01	175,87	8,43	955,43	45,80	5,53	0,27	4,49	0,22	37,17	1,78	907,53	43,50	2086,23	250,11	11,99	738,37	35,39	
50 – 100	0,14	0,01	156,55	7,73	995,20	49,17	4,59	0,23	1,57	0,08	10,50	0,52	855,65	42,27	2024,20	264,40	13,06	717,69	35,46	
100 – 150	0,14	0,00	121,77	2,39	3007,79	59,02	5,04	0,10	1,53	0,03	29,28	0,57	1930,58	37,88	5096,13	455,93	8,90	2425,84	47,60	
Perfil 4 - Cambissolo Húmico																				
0 – 2	0,26	0,25	7,99	7,69	67,22	64,72	5,04	4,85	3,92	3,77	13,46	12,96	5,98	5,76	103,87	6,09	5,86	36,51	35,15	
2 – 5	0,09	0,32	2,07	7,41	10,53	37,69	3,67	13,14	0,99	3,54	7,75	27,74	2,84	10,16	27,94	3,18	11,38	7,18	25,70	
5 – 10	0,04	0,29	0,95	6,80	3,06	21,90	1,71	12,24	0,52	3,72	4,13	29,56	3,56	25,48	13,97	0,69	4,94	1,79	12,81	
10 – 20	0,03	0,24	0,83	6,70	2,13	17,19	1,72	13,88	0,46	3,71	3,96	31,96	3,26	26,31	12,39	0,43	3,47	1,70	13,72	
20 – 50	0,02	0,17	0,70	6,01	1,87	16,05	1,77	15,19	0,56	4,81	3,04	26,09	3,69	31,67	11,65	0,28	2,40	1,57	13,48	
50 – 100	0,02	0,13	0,73	4,64	6,48	41,17	0,21	1,33	0,07	0,44	2,06	13,09	6,17	39,20	15,74	1,15	7,31	6,02	38,25	
Perfil 5 – Cambissolo Húmico/Neossolo Litólico																				
0 – 2	0,45	0,11	85,24	21,66	187,18	47,55	3,99	1,01	7,83	1,99	29,08	7,39	79,85	20,29	393,62	20,87	5,30	153,65	39,04	
2 – 5	0,34	0,09	85,96	22,45	180,14	47,04	4,14	1,08	5,18	1,35	25,58	6,68	81,61	21,31	382,95	23,33	6,09	160,70	41,96	
5 – 10	0,29	0,08	90,24	23,43	181,97	47,25	3,75	0,97	4,90	1,27	25,28	6,56	78,68	20,43	385,11	29,12	7,56	175,24	45,50	
10 – 20	0,32	0,02	95,27	4,93	1273,51	65,94	1,97	0,10	2,11	0,11	19,50	1,01	538,73	27,89	1931,41	51,12	2,65	344,01	17,81	
20 – 50	0,64	0,02	87,15	3,18	1957,11	71,38	1,10	0,04	1,12	0,04	8,46	0,31	686,16	25,03	2741,74	76,67	2,80	1128,31	41,15	
50 – 100	0,73	0,03	31,73	1,25	1512,31	59,50	1,86	0,07	0,49	0,02	6,16	0,24	988,52	38,89	2541,80	51,68	2,03	1606,30	63,20	
100 – 150	0,56	0,02	20,41	0,90	1079,35	47,34	0,85	0,04	0,37	0,02	5,25	0,23	1173,23	51,46	2280,02	76,16	3,34	1497,37	65,67	

Continuação do Quadro 2A -

Perfil 6 - Latossolo Vermelho																			
0 - 2	0,14	0,75	1,87	10,07	10,59	57,03	0,59	3,18	0,43	2,32	3,20	17,23	1,75	9,42	18,57	1,98	10,66	6,39	34,41
2 - 5	0,08	0,67	1,24	10,38	3,22	26,95	0,55	4,60	0,43	3,60	3,08	25,77	3,35	28,03	11,95	1,45	12,13	3,40	28,45
5 - 10	0,05	0,61	0,97	11,84	1,82	22,22	0,42	5,13	0,37	4,52	2,68	32,72	1,88	22,95	8,19	0,96	11,72	2,25	27,47
10 - 20	0,04	0,80	0,55	10,98	0,62	12,38	0,15	2,99	0,22	4,39	2,37	47,31	1,06	21,16	5,01	0,33	6,59	1,33	26,55
20 - 50	0,02	0,42	0,49	10,34	0,59	12,45	0,12	2,53	0,17	3,59	1,16	24,47	2,19	46,20	4,74	0,06	1,27	1,00	21,10
50 - 100	0,02	0,53	0,38	10,13	0,44	11,73	0,08	2,13	0,17	4,53	1,04	27,73	1,62	43,20	3,75	0,03	0,80	0,72	19,20
100 - 150	0,01	0,30	0,30	9,15	0,38	11,59	0,08	2,44	0,17	5,18	1,00	30,49	1,34	40,85	3,28	0,03	0,91	0,57	17,38
Perfil 7 - Neossolo Flúvico																			
0 - 2	0,05	0,27	1,84	10,02	6,53	35,57	1,77	9,64	1,15	6,26	4,09	22,28	2,93	15,96	18,36	11,15	60,73	8,55	46,57
2 - 5	0,05	0,30	2,07	12,59	5,60	34,06	1,87	11,37	1,52	9,25	3,65	22,20	1,68	10,22	16,44	10,67	64,90	8,28	50,36
5 - 10	0,02	0,15	1,37	10,25	4,04	30,22	1,01	7,55	0,85	6,36	2,82	21,09	3,26	24,38	13,37	3,90	29,17	3,56	26,63
10 - 20	0,01	0,14	0,71	9,73	1,97	26,99	0,51	6,99	0,52	7,12	1,83	25,07	1,75	23,97	7,30	1,58	21,64	1,67	22,88
20 - 50	0,00	0,00	0,37	9,92	0,89	23,86	0,16	4,29	0,34	9,12	0,83	22,25	1,14	30,56	3,73	0,54	14,48	0,70	18,77
50 - 100	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	5,23	0,17	9,88	0,57	33,14	0,89	51,74	1,72	0,22	12,79	0,29	16,86
100 - 150	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	6,21	0,15	10,34	0,45	31,03	0,76	52,41	1,45	0,12	8,28	0,27	18,62
Perfil 8 - Latossolo Vermelho																			
0 - 2	0,08	0,18	3,76	8,27	27,15	59,70	0,75	1,65	1,74	3,83	8,65	19,02	3,35	7,37	45,48	17,25	37,93	38,00	83,55
2 - 5	0,08	0,24	2,71	8,02	19,07	56,44	0,75	2,22	1,27	3,76	7,11	21,04	2,80	8,29	33,79	12,11	35,84	22,38	66,23
5 - 10	0,07	0,21	3,17	9,66	17,93	54,66	0,72	2,20	1,59	4,85	5,91	18,02	3,51	10,70	32,80	11,92	36,34	20,47	62,41
10 - 20	0,03	0,19	1,05	6,79	5,81	37,56	0,55	3,56	1,15	7,43	3,56	23,01	2,22	20,81	15,47	5,79	37,43	6,25	40,40
20 - 50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,41	10,07	0,15	3,69	0,32	7,86	0,97	23,83	1,92	47,17	4,07	0,25	6,14	0,57	14,00
50 - 100	0,00	0,00	0,00	0,00	0,39	10,99	0,12	3,38	0,32	9,01	0,81	22,82	1,81	50,99	3,55	0,03	0,85	0,17	4,79
100 - 150	0,00	0,00	0,00	0,00	0,39	11,30	0,12	3,48	0,32	9,28	0,55	15,94	2,07	60,00	3,45	0,04	1,16	0,21	6,09
Perfil 9 - Argissolo Vermelho																			
0 - 2	0,04	0,35	1,37	11,99	4,53	39,63	0,73	6,39	0,67	5,86	3,45	30,18	0,64	5,60	11,43	3,47	30,36	5,43	47,51
2 - 5	0,02	0,24	1,45	17,73	2,75	33,62	0,55	6,72	0,53	6,48	2,50	30,56	0,38	4,65	8,18	1,43	17,48	3,53	43,15
5 - 10	0,01	0,18	0,74	13,01	1,87	32,86	0,37	6,50	0,47	8,26	1,58	27,77	0,65	11,42	5,69	1,13	19,86	2,35	41,30
10 - 20	0,01	0,25	0,49	12,19	0,41	10,20	0,14	3,48	0,35	8,71	1,23	30,60	1,39	34,58	4,02	0,32	7,96	0,99	24,63
20 - 50	0,01	0,37	0,02	0,74	0,10	3,68	0,09	3,31	0,34	12,50	0,84	30,88	1,32	48,53	2,72	0,01	0,37	0,28	10,29
50 - 100	0,01	0,41	0,02	0,82	0,09	3,67	0,07	2,86	0,34	13,88	0,75	30,61	1,17	47,76	2,45	0,01	0,41	0,25	10,20
100 - 150	0,01	0,44	0,02	0,88	0,09	3,96	0,05	2,20	0,34	14,98	0,64	28,19	1,12	49,34	2,27	0,01	0,44	0,20	8,81
Perfil 10 - Latossolo Vermelho																			
0 - 2	0,02	0,42	0,42	8,82	0,99	20,80	0,33	6,93	0,45	9,45	2,02	42,44	0,53	11,13	4,76	1,24	26,05	1,70	35,71
2 - 5	0,01	0,22	0,51	11,36	0,92	20,49	0,30	6,68	0,43	9,58	1,94	43,21	0,38	8,46	4,49	1,44	32,07	1,82	40,53
5 - 10	0,01	0,26	0,34	8,81	0,81	20,98	0,21	5,44	0,35	9,07	1,70	44,04	0,44	11,40	3,86	0,81	20,98	0,95	24,61
10 - 20	0,01	0,31	0,31	9,75	0,39	12,26	0,17	5,35	0,33	10,38	1,42	44,65	0,55	17,30	3,18	0,34	10,69	0,52	16,35
20 - 50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	3,79	0,10	4,74	0,22	10,43	0,98	46,45	0,73	34,60	2,11	0,01	0,47	0,17	8,06
50 - 100	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	1,49	0,08	5,10	0,22	14,01	0,70	44,59	0,55	34,82	1,57	0,01	0,64	0,13	8,28
100 - 150	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	5,56	0,22	15,28	0,50	34,72	0,64	44,44	1,44	0,00	0,00	0,15	10,42
Perfil 11 - Cambissolo Háplico																			
0 - 2	0,06	0,11	3,75	6,58	21,39	37,53	6,57	11,53	4,70	8,25	11,20	19,65	9,33	16,37	57,00	11,13	19,53	20,51	35,98
2 - 5	0,04	0,10	3,03	7,57	14,43	36,04	5,04	12,58	3,74	9,34	7,94	19,83	5,83	14,56	40,05	10,64	26,57	13,59	33,93
5 - 10	0,03	0,11	1,58	5,84	6,31	23,32	3,22	11,91	2,49	9,21	5,29	19,56	8,12	30,03	27,04	3,91	14,46	6,12	22,63
10 - 20	0,03	0,04	4,70	6,04	22,89	29,41	8,53	10,96	6,79	8,72	25,99	33,39	8,90	11,44	77,83	7,57	9,73	12,49	16,05
20 - 50	0,01	0,05	0,51	2,46	3,49	16,87	2,84	13,73	2,07	10,00	3,63	17,54	8,14	39,34	20,69	2,09	10,10	3,85	18,61
50 - 100	0,01	0,09	0,36	3,16	0,32	2,81	1,54	13,52	1,83	16,07	2,07	18,17	5,26	46,18	11,39	0,35	3,07	0,99	8,69
100 - 150	0,01	0,11	0,25	2,70	0,02	0,22	0,89	9,61	1,84	19,87	1,75	18,90	4,50	48,60	9,26	0,26	2,81	0,84	9,06
18 - 25	0,01	0,01	7,78	4,99	72,92	46,79	15,48	9,93	9,00	5,78	29,99	19,24	20,66	13,26	155,84	13,75	8,82	59,17	37,97

Quadro 3A – Concentrações de Pb obtidos por extração sequencial, ataque total, Mehlich-3 e DTPA

Prof.	Solúvel		Trocável		Lig. Carbonato		Ox. Amorfo		Ox. Cristalino		Mat. Orgânica		Residual		Total	DTPA		Mehlich-3	
Cm	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	Mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	%	mg/kg	%
Perfil 1 - Neossolo Litólico																			
0 – 2	0,88	0,03	2,09	0,08	306,25	11,82	969,17	37,40	511,23	19,73	273,23	10,54	528,43	20,39	2591,27	14,37	0,55	62,76	2,42
2 – 5	0,83	0,03	2,39	0,08	224,59	7,39	1192,42	39,26	558,86	18,40	128,62	4,23	929,44	30,60	3037,14	12,21	0,40	49,51	1,63
5 – 10	0,67	0,02	1,74	0,05	216,90	6,11	1165,93	32,83	771,60	21,73	123,19	3,47	1271,23	35,80	3551,25	10,69	0,30	122,99	3,46
10 – 20	0,49	0,02	1,49	0,05	210,97	6,50	1041,41	32,10	869,17	26,79	17,22	0,53	1103,61	34,02	3244,35	10,85	0,33	136,54	4,21
20 – 50	0,15	0,01	1,74	0,13	102,32	7,89	596,01	45,98	207,24	15,99	11,35	0,88	377,41	29,12	1296,22	6,21	0,48	110,42	8,52
50 – 100	0,16	0,01	4,21	0,27	149,78	9,48	861,06	54,51	182,97	11,58	11,07	0,70	370,50	23,45	1579,75	10,80	0,68	143,17	9,06
100 – 150	0,16	0,02	2,26	0,21	92,81	8,80	422,01	39,99	133,64	12,66	9,02	0,85	395,34	37,46	1055,23	7,77	0,74	119,56	11,33
Perfil 2 - Cambissolo Háplico																			
0 – 2	0,59	0,04	2,83	0,20	191,30	13,57	404,16	28,67	224,60	15,93	142,16	10,09	443,85	31,49	1409,51	14,52	1,03	62,57	4,44
2 – 5	0,58	0,04	2,49	0,19	149,91	11,43	524,59	40,00	208,61	15,91	119,49	9,11	305,84	23,32	1311,50	12,43	0,95	58,65	4,47
5 – 10	0,56	0,04	2,30	0,15	141,92	9,34	622,00	40,92	259,49	17,07	107,07	7,04	386,52	25,43	1519,86	10,69	0,70	63,82	4,20
10 – 20	0,73	0,05	2,08	0,15	132,58	9,32	659,74	46,37	230,89	16,23	90,97	6,39	305,80	21,49	1422,79	6,13	0,43	89,26	6,27
20 – 50	0,31	0,05	4,68	0,76	62,34	10,10	161,83	26,22	82,39	13,25	13,61	2,21	291,95	47,31	617,11	20,57	3,33	37,46	6,07
50 – 100	0,18	0,01	6,26	0,31	162,42	8,16	713,18	35,84	356,46	17,91	12,34	0,62	738,91	37,14	1989,74	13,92	0,70	88,04	4,42
100 – 150	0,14	0,01	2,81	0,23	153,59	12,46	307,23	24,92	274,23	22,25	11,44	0,93	483,32	39,21	1232,76	14,30	1,16	54,41	4,41
Perfil 3 - Cambissolo Háplico																			
0 – 2	0,48	0,02	5,69	0,18	666,36	21,46	685,44	22,07	663,69	21,37	504,63	16,25	579,35	18,65	3105,63	4,37	0,14	160,01	5,15
2 – 5	0,89	0,03	5,42	0,18	590,17	19,38	607,19	19,94	610,67	20,06	487,90	16,02	742,39	24,38	3044,62	9,75	0,32	137,28	4,51
5 – 10	0,67	0,02	5,41	0,19	507,74	17,93	723,98	25,56	609,51	21,52	432,30	15,26	552,55	19,51	2832,16	57,24	2,02	138,44	4,89
10 – 20	0,63	0,03	5,19	0,24	409,21	18,75	588,36	26,95	492,53	22,56	329,77	15,11	357,10	16,36	2182,78	53,12	2,43	135,75	6,22
20 – 50	0,50	0,03	1,38	0,08	357,52	20,91	11,75	0,69	93,21	5,45	11,16	0,65	1234,61	72,19	1710,12	75,16	4,40	114,16	6,68
50 – 100	0,29	0,02	0,93	0,08	181,63	15,58	8,51	0,73	41,83	3,59	7,21	0,62	925,14	79,37	1165,53	56,99	4,89	63,74	5,47
100 – 150	0,09	0,01	0,42	0,06	84,84	12,12	7,19	1,03	11,67	1,67	5,23	0,75	590,40	84,36	699,84	12,56	1,79	46,16	6,60
Perfil 4 - Cambissolo Húmico																			
0 – 2	0,45	0,02	1,13	0,06	356,05	19,18	455,73	24,55	373,95	20,14	30,56	1,65	638,78	34,41	1856,64	0,51	0,03	50,85	2,74
2 – 5	0,43	0,03	0,71	0,04	176,23	10,56	698,26	41,85	239,20	14,34	28,66	1,72	525,08	31,47	1668,56	0,53	0,03	17,60	1,05
5 – 10	0,49	0,03	0,63	0,04	172,23	10,61	793,54	48,89	243,38	14,99	25,31	1,56	387,54	23,88	1623,12	2,12	0,13	15,93	0,98
10 – 20	0,69	0,04	0,48	0,03	212,48	13,35	826,37	51,94	259,22	16,29	20,64	1,30	271,16	17,04	1591,04	3,87	0,24	24,85	1,56
20 – 50	0,74	0,05	0,41	0,03	223,83	14,10	778,04	49,02	276,32	17,41	15,02	0,95	292,83	18,45	1587,19	5,55	0,35	37,64	2,37
50 – 100	0,27	0,04	0,23	0,03	171,18	24,95	16,23	2,37	31,04	4,52	11,32	1,65	455,78	66,44	686,05	58,42	8,52	39,31	5,73
Perfil 5 – Cambissolo Húmico/Neossolo Litólico																			
0 – 2	0,57	0,02	4,83	0,17	881,95	30,35	47,46	1,63	372,85	12,83	218,75	7,53	1379,68	47,48	2906,09	2,05	0,07	255,35	8,79
2 – 5	0,65	0,03	3,47	0,14	565,08	22,50	75,89	3,02	359,15	14,30	180,43	7,19	1326,24	52,82	2510,91	3,07	0,12	199,05	7,93
5 – 10	0,71	0,02	2,92	0,10	509,72	17,59	68,49	2,36	335,17	11,57	99,96	3,45	1880,89	64,91	2897,86	6,57	0,23	185,65	6,41
10 – 20	0,69	0,03	2,50	0,10	374,36	14,76	14,10	0,56	62,98	2,48	46,36	1,83	2034,90	80,24	2535,89	11,13	0,44	188,14	7,42
20 – 50	0,73	0,04	1,85	0,10	364,05	19,46	9,88	0,53	30,90	1,65	15,98	0,85	1447,55	77,37	1870,94	12,13	0,65	114,01	6,09
50 – 100	0,10	0,01	1,18	0,06	386,24	20,78	10,11	0,54	29,52	1,59	15,43	0,83	1416,28	76,19	1858,86	17,27	0,93	117,22	6,31
100 – 150	0,08	0,00	1,45	0,07	360,12	16,90	8,00	0,38	25,09	1,18	15,61	0,73	1720,69	80,74	2131,04	18,22	0,85	184,51	8,66

Continuação do Quadro 3A...

Perfil 6 - Latossolo Vermelho																			
0 - 2	0,65	0,09	0,72	0,10	19,17	2,60	57,18	7,76	42,14	5,72	20,27	2,74	597,01	81,00	737,14	16,41	2,23	21,44	2,91
2 - 5	0,48	0,09	0,77	0,14	15,20	2,82	51,90	9,64	53,96	10,02	18,45	3,43	397,50	73,85	538,26	14,36	2,67	15,09	2,80
5 - 10	0,44	0,08	0,76	0,14	15,06	2,80	48,89	9,10	42,66	7,94	18,10	3,37	411,12	76,55	537,03	18,59	3,46	17,91	3,34
10 - 20	0,43	0,10	0,75	0,17	15,20	3,37	47,32	10,50	42,23	9,37	16,64	3,69	328,07	72,80	450,64	21,39	4,75	19,10	4,24
20 - 50	0,39	0,10	0,42	0,10	16,12	4,01	48,77	12,13	44,41	11,05	15,04	3,74	276,85	68,87	402,00	21,37	5,32	16,30	4,05
50 - 100	0,09	0,02	0,37	0,09	17,72	4,44	50,14	12,56	50,66	12,69	14,65	3,67	265,50	66,52	399,13	12,15	3,04	13,27	3,32
100 - 150	0,08	0,02	0,29	0,08	18,94	5,06	45,00	12,02	46,83	12,50	13,63	3,64	249,73	66,68	374,50	9,85	2,63	10,24	2,73
Perfil 7 - Neossolo Flúvico																			
0 - 2	0,95	0,13	1,01	0,14	109,95	14,92	103,66	14,07	157,05	21,31	114,01	15,47	250,31	33,97	736,93	169,92	23,06	148,68	20,18
2 - 5	0,55	0,08	1,01	0,14	86,28	11,99	202,70	28,17	142,76	19,84	92,24	12,82	193,98	26,96	719,52	149,03	20,71	148,30	20,61
5 - 10	0,54	0,12	0,57	0,12	76,21	16,45	123,38	26,63	68,38	14,76	83,10	17,94	111,09	23,98	463,26	38,41	8,29	43,36	9,36
10 - 20	0,50	0,16	0,52	0,17	51,61	16,81	50,04	16,30	18,84	6,14	17,73	5,78	167,74	54,64	306,97	13,15	4,28	12,96	4,22
20 - 50	0,25	0,09	0,52	0,19	10,90	4,02	26,72	9,85	13,96	5,15	11,52	4,25	207,40	76,46	271,27	5,03	1,85	8,71	3,21
50 - 100	0,14	0,05	0,21	0,08	3,22	1,24	20,31	7,80	7,50	2,88	7,32	2,81	221,82	85,15	260,52	2,75	1,06	2,25	0,86
100 - 150	0,15	0,02	0,21	0,02	2,23	0,24	18,28	1,93	6,71	0,71	6,29	0,67	911,83	96,42	945,70	1,94	0,21	1,00	0,11
Perfil 8 - Latossolo Vermelho																			
0 - 2	0,39	0,03	0,45	0,03	120,61	7,93	46,85	3,08	213,90	14,07	143,40	9,43	994,67	65,43	1520,26	57,74	3,80	53,10	3,49
2 - 5	0,30	0,03	0,43	0,04	74,46	6,73	78,57	7,10	210,38	19,01	120,34	10,88	622,10	56,22	1106,57	44,66	4,04	43,32	3,91
5 - 10	0,33	0,03	0,41	0,04	98,14	8,38	55,87	4,77	199,60	17,04	117,71	10,05	698,94	59,69	1170,99	53,84	4,60	60,28	5,15
10 - 20	0,25	0,02	0,41	0,03	49,38	4,17	107,18	9,06	114,62	9,69	100,72	8,51	810,67	68,51	1183,23	52,65	4,45	69,97	5,91
20 - 50	0,21	0,02	0,47	0,05	42,99	4,25	114,13	11,27	164,44	16,24	78,98	7,80	611,41	60,38	1012,62	43,59	4,30	55,78	5,51
50 - 100	0,08	0,01	0,49	0,05	43,14	4,25	105,11	10,35	183,81	18,10	14,45	1,42	668,40	65,82	1015,48	29,14	2,87	50,68	4,99
100 - 150	0,08	0,01	0,48	0,04	42,72	3,23	86,65	6,56	116,71	8,84	14,54	1,10	1059,54	80,22	1320,72	27,80	2,10	46,42	3,51
Perfil 9 - Argissolo Vermelho																			
0 - 2	0,52	0,18	0,78	0,27	38,51	13,20	31,13	10,67	35,36	12,12	18,25	6,26	167,11	57,30	291,65	16,67	5,72	18,87	6,47
2 - 5	0,44	0,13	0,73	0,22	29,63	8,98	30,09	9,11	34,95	10,59	16,96	5,14	217,32	65,83	330,12	12,93	3,92	16,27	4,93
5 - 10	0,40	0,15	0,69	0,26	23,28	8,63	44,33	16,42	35,77	13,25	15,36	5,69	150,07	55,60	269,90	12,14	4,50	17,75	6,58
10 - 20	0,21	0,08	0,53	0,20	12,40	4,80	37,27	14,42	35,50	13,73	11,92	4,61	160,73	62,16	258,55	11,77	4,55	13,77	5,33
20 - 50	0,08	0,02	0,45	0,09	9,29	1,85	25,66	5,11	30,18	6,01	9,29	1,85	427,52	85,08	502,47	4,20	0,84	5,43	1,08
50 - 100	0,08	0,02	0,35	0,07	7,42	1,45	22,40	4,38	31,31	6,12	7,13	1,39	443,04	86,58	511,72	4,00	0,78	2,79	0,55
100 - 150	0,08	0,01	0,28	0,04	8,24	1,23	39,57	5,93	48,40	7,25	6,74	1,01	564,53	84,53	667,83	4,02	0,60	2,75	0,41
Perfil 10 - Latossolo Vermelho																			
0 - 2	0,46	0,10	1,80	0,40	24,88	5,56	63,29	14,15	29,18	6,53	15,88	3,55	311,71	69,70	447,20	22,10	4,94	30,10	6,73
2 - 5	0,44	0,07	1,45	0,22	23,89	3,63	53,68	8,17	27,22	4,14	15,59	2,37	535,15	81,40	657,42	20,09	3,06	28,18	4,29
5 - 10	0,48	0,12	0,72	0,18	16,34	4,01	46,63	11,45	26,78	6,57	15,34	3,77	301,12	73,91	407,41	19,10	4,69	21,31	5,23
10 - 20	0,31	0,09	0,69	0,20	14,44	4,14	44,87	12,86	24,24	6,94	14,22	4,07	250,28	71,70	349,04	19,42	5,56	20,28	5,81
20 - 50	0,16	0,05	0,40	0,11	13,03	3,70	31,77	9,01	18,02	5,11	12,64	3,59	276,44	78,43	352,45	12,02	3,41	18,29	5,19
50 - 100	0,08	0,02	0,25	0,07	12,19	3,60	29,33	8,65	17,77	5,24	11,85	3,50	267,51	78,92	338,98	7,57	2,23	14,69	4,33
100 - 150	0,07	0,02	0,22	0,06	10,92	3,21	28,06	8,26	22,93	6,75	11,78	3,47	265,90	78,23	339,88	6,55	1,93	11,69	3,44
Perfil 11 - Cambissolo Háptico																			
0 - 2	0,43	0,04	0,56	0,05	146,98	13,11	262,32	23,40	192,46	17,17	181,70	16,21	336,51	30,02	1120,96	0,75	0,07	28,02	2,50
2 - 5	0,38	0,04	0,55	0,05	114,37	10,62	334,14	31,02	158,85	14,75	154,50	14,34	314,48	29,19	1077,27	1,82	0,17	24,90	2,31
5 - 10	0,46	0,04	0,50	0,05	105,21	9,76	449,72	41,71	149,93	13,91	146,77	13,61	225,60	20,92	1078,18	3,12	0,29	32,84	3,05
10 - 20	0,45	0,04	0,50	0,04	130,43	11,40	340,40	29,76	214,86	18,78	197,80	17,29	259,44	22,68	1143,87	7,91	0,69	74,21	6,49
20 - 50	0,25	0,02	0,35	0,03	82,70	7,86	429,86	40,84	187,30	17,79	186,13	17,68	166,00	15,77	1052,58	58,12	5,52	47,69	4,53
50 - 100	0,10	0,01	0,25	0,02	66,29	6,45	525,50	51,11	178,56	17,37	184,37	17,93	73,03	7,10	1028,10	58,15	5,66	77,35	7,52
100 - 150	0,08	0,01	0,68	0,06	60,69	5,74	542,97	51,40	260,62	24,67	134,67	12,75	56,75	5,37	1056,45	51,15	4,84	69,81	6,61
18 - 25	0,45	0,03	0,54	0,03	275,16	15,69	360,61	20,56	284,96	16,25	226,18	12,90	605,85	34,55	1753,74	1,73	0,10	78,14	4,46