

DIEGO LANG BURAK

**GEOQUÍMICA E DISTRIBUIÇÃO DE METAIS PESADOS EM
SOLOS NA REGIÃO DE UNAÍ, PARACATU E VAZANTE, MG**

Tese apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Solos e Nutrição
de Plantas, para obtenção do
título de *Doctor Scientiae*

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL

2008

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

B945g
2008

Burak, Diego Lang, 1977-

Geoquímica e distribuição de metais pesados em
solos na região de Unaí, Paracatu, Vazante, MG /
Diego Lang Burak. – Viçosa, MG, 2008.
xiv, 173f.: il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Maurício Paulo Ferreira Fontes.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 144-157.

1. Solos. 2. Metais pesados - Contaminação.
3. Geoquímica ambiental. 4. Geoquímica - Análise
estatística. 5. Granulometria. I. Universidade Federal de
Viçosa. II. Título.

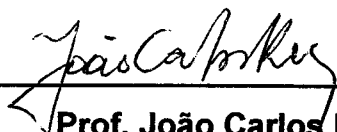
CDD 22.ed. 631.41

DIEGO LANG BURAK

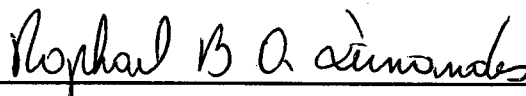
GEOQUÍMICA E DISTRIBUIÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLOS NA REGIÃO DE UNAÍ, PARACATU E VAZANTE, MG

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*.

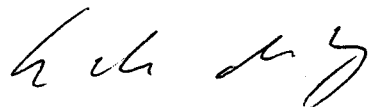
APROVADA: 21 de maio de 2008.



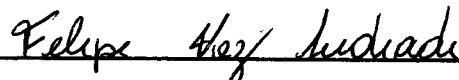
Prof. João Carlos Ker
(Co-Orientador)



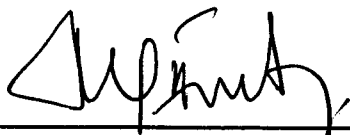
Prof. Raphael Bragança Alves
Fernandes
(Co-Orientador)



Pesq. Éder de Souza Martins



Prof. Felipe Vaz Andrade



Prof. Maurício Paulo Ferreira Fontes
(Orientador)

*À Diana e à Suzana,
grandes amores da minha vida.*

*Aos meus pais, Gilberto e Cely, e às
minhas irmãs Claudyne e Caroline.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, acima de todas as coisas.

Ao Prof. Maurício Paulo Ferreira Fontes pela orientação, pela confiança, pelas oportunidades e pelo apoio durante os anos de convivência desde a graduação.

Ao Pesq. Dr. Thierry Becquer, pela grande contribuição no desenvolvimento da tese, pelas grandes sugestões e idéias e pelos ensinamentos, fundamentais para conclusão deste trabalho.

Ao Pesq. Dr. Folkert van Oort pela acolhida e orientação durante meu estágio “Sandwich”.

A toda unidade PESSAC, em especial a Amélie Trouvé, Philippe Cambier e Ane Jaulin pela amizade cultivada.

Aos Profs. João Carlos Ker e Raphael Bragança Alves Fernandes, pelas sugestões e contribuições para este trabalho.

Ao Prof. Nerilson Terra Santos pelo auxílio nas análises geoestatísticas.

A todos os professores do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas pelos valiosos ensinamentos que adquiri durante minha formação

Aos colegas de curso por todos os momentos compartilhados nesta trajetória.

Aos funcionários do Departamento de Solos, em especial ao Chico, pela ajuda, apoio e amizade.

Aos estudantes de graduação Sérgio e Leonardo, sem os quais teria sido difícil a realização deste trabalho.

E a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

DIEGO LANG BURAK, filho de Gilberto Burak e de Cely Aparecida Lang Burak, nasceu em Cascavel, Paraná, em 21 de janeiro de 1977.

Em março de 1996, iniciou o Curso de Agronomia na Universidade Federal de Viçosa, colando grau em março de 2001. No mesmo mês, ingressou no Curso de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, na Universidade Federal de Viçosa, concluindo o mestrado no início de setembro de 2003. Ainda no mês de setembro de 2003, iniciou um estágio como bolsista recém-mestre na EMBRAPA Cerrados até março de 2004.

Em março de 2004, iniciou o Curso de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, nível de doutorado, na Universidade Federal de Viçosa. Durante o período de dezembro de 2006 a agosto de 2007, realizou estágio “Doutorado Sandwich” na Unidade PESSAC de Ciência do Solo, Versailles, França com auxílio financeiro da CAPES.

Em maio de 2008, submeteu-se à defesa de tese de doutorado do Curso de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, na Universidade Federal de Viçosa.

SUMÁRIO

RESUMO	IX
ABSTRACT	XII
INTRODUÇÃO GERAL	1
CAPITULO 1 - REFERENCIAL TEÓRICO	
1.1. Metais pesados no solo.....	4
1.1.1. Origem antrópica x origem natural.....	4
1.1.2. Material de origem.....	5
1.1.3. Intemperismo e dispersão	7
1.1.4. Distribuição e comportamento químico no solo.....	8
1.1.5. Biodisponibilidade e efeito tóxico.....	11
1.1.6. Escalas de estudo dos metais pesados no solo.....	12
1.2. Região de estudo.....	14
1.3. Métodos de estudo.....	17
1.3.1. Geoestatística.....	17
1.3.1.1. Dependência espacial.....	17
1.3.1.2. Semivariogramas.....	19
1.3.1.3. Krigagem.....	21
1.3.2. Fracionamento físico.....	23
1.3.3. Análise de Componentes Principais.....	24
CAPÍTULO 2 - DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE METAIS PESADOS DE ORIGEM NATURAL EM SOLOS DA REGIÃO DE UNAÍ, PARACATU E VAZANTE, MG	
RESUMO	26
ABSTRACT	28
1. Introdução	30
2. Materiais e Métodos	33
2.1. Área de estudo.....	33
2.2. Amostragem.....	36
2.3. Análises químicas.....	36
2.4. Análises estatística e geoestatísticas.....	37

3.	Resultados	39
3.1.	Análise descritiva dos teores de metais no solo.....	39
3.2.	Correlações.....	42
3.3.	Análise de Componentes Principais.....	43
3.4.	Caracterização da variabilidade espacial.....	45
3.5.	Distribuição espacial dos teores de metais no solo.....	48
3.5.1.	Pb, Zn, Cu, Ni e Co	48
3.5.2.	Fe, Al, Ti, Mg e Mn.....	50
4.	Discussão	53
4.1.	Fontes de Pb e Zn e sua relação com a geologia da região.....	53
4.2.	Dispersão dos metais na paisagem	56
5.	Conclusões	60
CAPÍTULO 3 - DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE Pb E Zn EXTRAÍDOS PELO DTPA E		
RELAÇÃO COM A GEOLOGIA, GEOMORFOLOGIA E SOLOS DA REGIÃO DE UNAÍ,		
PARACATU E VAZANTE, MG		
	RESUMO	62
	ABSTRACT	64
1.	Introdução	65
2.	Materiais e Métodos	68
2.1.	Área de estudo.....	68
2.1.1.	Geologia.....	68
2.1.2.	Geomorfologia.....	69
2.1.3.	Solos.....	71
2.2.	Amostragem.....	72
2.3.	Análises dos metais: extrações com água-régia e DTPA.....	72
2.4.	Análises estatísticas e geoestatísticas.....	73
3.	Resultados	74
3.1.	Caracterização estatística dos teores de metais.....	74
3.1.1.	Análise Descritiva.....	74
3.1.2.	Comparação dos teores em camada superficiais e subsuperficial.....	77
3.1.3.	Correlações.....	80
3.2.	Distribuição espacial dos metais pesados.....	81
3.2.1.	Caracterização da variabilidade espacial.....	81
3.2.2.	Mapas geoestatísticos da distribuição dos teores de metais.....	83
3.3.	Relação da disponibilidade de Pb e Zn e características químicas, físicas e mineralógicas em solos selecionados da região de estudo.....	87

3.3.1.	Seleção de solos.....	87
3.3.2.	Caracterização física, química e mineralógica dos solos selecionados.....	89
3.3.3.	Análise de Componentes Principais nos solos selecionados da região	93
4.	Discussão	96
4.1.	Teores de metais em função da geologia e geomorfologia.....	96
4.2.	Disponibilidade de Pb e Zn e relação com atributos pedológicos.....	99
4.3.	Riscos ambientais.....	102
5.	Conclusões	103

CAPÍTULO 4 - FRACIONAMENTO FÍSICO NO ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO DO Pb E Zn E RELAÇÃO COM A PEDOGÊNESE EM SOLOS DA REGIÃO DE PARACATU, MG

	RESUMO	104
	ABSTRACT	106
1.	Introdução	107
2.	Materiais e Métodos	110
2.1.	Região de estudo.....	110
2.2.	Solos coletados.....	110
2.3.	Caracterização das amostras.....	111
2.3.1.	Caracterização físico-química.....	111
2.3.2.	Micromorfologia.....	111
2.4.	Fracionamento físico.....	112
2.4.1.	Separação das frações.....	112
2.4.2.	Análises totais.....	114
2.4.3.	Caracterização das frações.....	114
3.1.	Resultados	116
3.1.	Solos estudados.....	116
3.1.1	Caracterização física e química.....	116
3.1.2.	Micromorfologia.....	118
3.2.	Fracionamento físico.....	120
3.2.1.	Distribuição das frações no solo.....	120
3.2.2.	Caracterização mineralógica.....	121
3.2.3.	Teores e conteúdos de Pb e Zn nas frações do solo.....	121
3.2.4.	Teores de Al, Fe, Mg e Mn nas frações.....	128
3.2.5.	Caracterização das frações grosseiras.....	130
3.2.5.1.	Caracterização das frações de 2000 a 1000 μ m.....	130
3.2.5.2.	Caracterização das frações de 50-20 μ m.....	132

3.2.6.	Relação dos teores de Pb e Zn com outros elementos.....	134
4.	Discussão	136
4.1.	Caracterização dos compartimentos portadores de metais separados fisicamente.....	136
4.2.	Evolução da toposseqüência, pedogênese e dispersão de Pb e Zn.....	137
4.3.	Potencial de dispersão de Pb e Zn na região.....	141
5.1.	Conclusões	142
	CONCLUSÕES GERAIS	143
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA	146
	ANEXOS	160

RESUMO

BURAK, Diego Lang. D.Sc. Universidade Federal de Viçosa, maio de 2008.
Geoquímica e distribuição de metais pesados em solos na região de Unaí, Paracatu e Vazante. Orientador: Maurício Paulo Ferreira Fontes.
Co-orientadores: Nerilson Terra Santos, Raphael Bragança Alves Fernandes e João Carlos Ker.

O estudo da dinâmica dos metais pesados na região Unaí, Paracatu e Vazante foi feito abordando diferentes escalas de estudo, enfocando a distribuição dos metais pesados na paisagem, em solos de uma toposseqüência da representativa da paisagem e em frações granulométricas nos solos dessa toposseqüência. Para isso foram utilizadas ferramentas de análise geoestatística e fracionamento físico, além de extrações químicas totais e parciais. O objetivo do Capítulo 2 foi avaliar e interpretar os padrões espaciais de distribuição geoquímica de metais pesados (Co, Cu, Ni, Pb e Zn) e elementos maiores (Al, Fe, Ti, Mg e Mn) de origem natural nos solos da região de Unaí-Paracatu-Vazante, Minas Gerais e relação com a geologia e geomorfologia. Amostras georreferenciadas coletadas em duas profundidades (0-20 e 60-80 cm) foram trituradas e submetidas à extração com água-régia e as médias entre as duas profundidades foram utilizadas. As altitudes das regiões amostradas variaram de 1040 a 480 m de altitude. Foram feitas análises estatísticas descritivas, correlações de Pearson e Análise de Componentes Principais dos teores de todos os metais. Posteriormente, mapas geoestatísticos foram gerados utilizando-se a krigagem ordinária como interpolador. O Pb, Zn e Mn estão fortemente associados na região, assim

como o Cu e Fe. O Al, predominantemente encontrado em maiores altitudes (>900 m), não apresenta nenhuma associação com os metais pesados. O Pb e Zn apresentaram maiores teores em solos próximos às rochas calcárias (altitude entre 650 e 550 m), e para o Cu, maiores teores foram observados sobre os filitos carbonosos (altitude entre 650 e 750 m). Co e Ni estiveram relacionados às regiões de acúmulo de sedimentos, nas menores altitudes dentro da região (500 a 480 m). Apesar de um maior efeito dispersivo do intemperismo tropical na distribuição de metais, o Cu, Pb e Zn apresentaram maiores teores próximo a suas fontes em consequência da maior afinidade desses metais aos óxidos de Fe e Mn, formados predominantemente sob condições tropicais e presentes também próximos na fonte dos metais pesados. Em contrapartida, a baixa afinidade do Ni e Co pelos óxidos de Fe e Mn e a geomorfologia da região permitiram sua migração ao longo da rede de drenagem a partir da sua fonte para as regiões de acúmulo de sedimentos em menor altitude. No Capítulo 3, avaliou-se os padrões de distribuição espacial do Pb e Zn extraídos pelo DTPA (fração disponível) e suas relações os teores de Al, Fe, Mn, Mg, Pb e Zn extraídos pela água-régia (pseudo-totais), contextualizando ainda a geomorfologia e geologia. A relação dos teores de Pb e Zn extraído pelo DTPA com os atributos químicos, físicos e mineralógicos de solos representativos da região também foi avaliada. Os teores disponíveis de Pb e Zn são baixos. De modo geral, somente o Pb apresenta teores disponíveis mais elevados, e a região mais rica em Pb (disponível e pseudo-total) ocorre próximo aos dolomitos, caracterizados como fontes de Pb na região. Nas regiões com os maiores teores de Pb extraídos pelo DTPA e água-régia, esse metal ocorre associado aos óxidos de Mn. A geomorfologia influenciou na dispersão principalmente do Zn mais disponível como evidenciado pela menor relação entre o padrão de distribuição espacial dos teores em superfície e em subsuperfície. Adicionalmente, os teores dessas duas camadas não apresentam relação com teores pseudo-totais. Teores disponíveis elevados de Zn e Pb na camada e 60-80 cm ocorrem em solos com um menor grau de intemperismo (solos sobre filitos carbonosos) e/ou com influência dos processos de sedimentação onde esses metais estão em formas mais trocáveis. No Capítulo 4, estudou-se a relação da pedogênese e distribuição do Pb e Zn em frações físicas de solos de uma toposeqüência

Cambissolo-Latossolo. Para isso, estudaram-se os teores totais de metais em diferentes frações granulométricas dos horizontes A e B de um Cambissolo sobre calcários dolomíticos e de um Latossolo sobre rochas pelíticas, ambos coletados dentro de uma região rica em metais pesados. Com o método de agitação em água foram separadas as frações 2000-200 μm , 200-50 μm , 50-20 μm e <20 μm . Posteriormente das frações 2000-200 μm , 200-50 μm , 50-20 μm foram obtidas frações mais finas correspondentes a revestimentos e microagregados estáveis (não recuperados pelo método de agitação em água) por meio da ultrassonificação,. A fração de < 20 μm separada por agitação em água apresentou os elevados teores de metais em consequência da presença de frações mais finas e mais reativas. Foi observada uma diferença nos teores das frações 2000-200 μm , 200-50 μm , 50-20 μm antes e após a ultrassonificação. Somente as frações 2000-200 μm , 200-50 μm , 50-20 μm do Cambissolo, mesmo após a ultrassonificação, apresentaram teores elevados de Pb e Zn, demonstrando a presença de minerais portadores de metais na fração grosseira deste solo. As frações <20 μm obtidas após a ultrassonificação, caracterizadas como revestimentos e microagregados, apresentaram os maiores teores de Pb e Zn. Em geral, o Pb foi enriquecido nos revestimentos e juntamente com óxidos de Mn e o carbono orgânico. O Zn e Pb estiveram mais associados aos óxidos de Fe e Al na forma de microagregados. O Cambissolo é fonte de Pb e Zn para a região de entorno e, neste solo, a maior acumulação de Pb ocorre em feições pedogenéticas como revestimentos argilosos sobre a fração areia e concreções, enquanto nos Latossolos, a formação de microagregados estáveis enriquecidos em Pb e Zn, é o principal processo pedogenético de atenuação da presença do Pb no ambiente.

ABSTRACT

BURAK, Diego Lang. D.Sc. Universidade Federal de Viçosa, May, 2008.
Geochemistry and distribution of heavy metals in soils of Unaí, Paracatu and Vazante region, MG. Adviser: Nerilson Terra Santos, Raphael Bragança Alves Fernandes and João Carlos Ker.

The study of heavy metals dynamics in the region of Unaí, Paracatu and Vazante was conducted in different study scales, emphasizing the distribution of heavy metals in the landscape, in a representative toposequence of soils in the landscape, and in particle-size fractions these soils toposequence. The purpose of the second Chapter was to evaluate and interpret the spatial patterns of geochemical distribution of heavy metals (Co, Cu, Ni, Pb and Zn) and major elements (Al, Fe, Ti, Mg and Mn) of natural origin in the soils of the regions of Unaí, Paracatu e Vazante, Minas Gerais and the relation with geology and geomorphology. Samples collected at two depths (0-20 and 60-80 cm) were ground and submitted to extraction with aqua-régia and de average of metal contents of the two depths was used. The altitude of the sampled regions ranged from 1040 to 480 m. Descriptive statistical analyses; Pearson's correlation and Principal Components Analysis of the contents of all metals were performed. Subsequently geoestatistical maps were obtained, utilizing ordinary kriging as the interpolator. The Pb, Zn and Mn were strongly

associated among themselves as well as the Cu and Fe. The Al, predominantly found in higher altitudes (>900 m), did not show any association with heavy metals. The Pb and Zn had higher contents in soils near dolostone (altitude between 650 to 550 m). The highest contents of Cu were observed over black shales rocks (altitude between 650 to 750 m). Co and Ni were related to the regions of sediments accumulation, in the lower altitudes within the region (550 to 480 m), Even though there is a higher dispersive effect of tropical weathering in the distribution of metals, the Cu, Pb and Zn had the highest contents near their sources as result of the greater affinity of these metals to the Fe and Mn oxides, predominantly formed under tropical conditions and also present near the source of heavy metals. On the other hand, the low affinity of Ni and Co to Fe and Mn oxides and the geomorphology of the region allowed their migration along the channel network from their source to the zones of sediments accumulation in lower altitudes. In the third Chapter we had the objective of evaluating the patterns of spatial distribution of Pb and Zn extracted by DTPA (available fraction) and their relation to the contents of Al, Fe, Mn Mg, Pb and Zn extracted by aqua-régia (pseudo-totals). The geomorphology and the geology were also considered. In addition, we evaluated the relations of the contents of Pb and Zn extracted by DTPA with chemical, physical and mineralogical attributes of soils representatives of the region. The amounts of Pb and Zn were low. In general, only the Pb had higher available amounts and the richest in Pb pseudo-total contents in vicinities regions of the dolostone, characterized as Pb sources in the region. In the zones with the highest amounts of Pb extracted by DTPA and aqua-régia, this metal occurs associated with the Mn oxides. The geomorphology affected mainly the dispersion of more available Zn, as revealed by the smaller relation between the patterns of spatial distribution of the amounts on surface and subsurface. In addition, the contents of these two layers do not have relations with the pseudo total amounts. High available contents of Zn and Pb on the 60-80 cm layer occur in soils with a lower degree of weathering (soils on black shale) and in soil under the influence of sedimentations processes, where these metals exist in more exchangeable forms. The fourth Chapter aimed to study the relation of the pedogenesis and the distribution of Pb and Zn in physical fractions of soils in Cambisol-Ferrasol toposequence. The total amounts so metals in different particle-size fractions of

A and B horizon of Cambisol over dolostone and of a Ferralsol over shales and metasediments were evaluated. Both soils had been collected in a rich heavy metal region. Using the method of agitation in water, the fractions 2000-200 μm , 200-50 μm , 50-20 μm and <20 μm were separated. From these fractions, finer fractions corresponding to coatings and stable microaggregates (not recovered by agitation in water) were obtained by ultrasonic method. The fraction < 20 μm (separated by agitation in water) had high contents of metals as result of the presence of finer and more reactive fractions. We observed a difference in the amounts of fractions 200 μm , 200-50 μm and 50-20 μm before and after the ultrasonic method. Only the 2000-200 μm , 200-50 μm and 50-20 μm fractions of the Cambisol even after the ultrasonic method, had the high contents of Pb and Zn, indicating the presence of metals-accumulating minerals in this soils. The fractions <20 μm obtained after ultrasonic method and characterized as coatings and microaggregates exhibits higher contents of Pb and Zn. In general, the Pb was enhanced in the coatings together with the Mn oxides and organic carbon. In general, Zn and Pb were more associated with Fe and Al oxides in microaggregates. The Cambisol is a source of Pb and Zn for surrounding region and in this soil the coatings and concretions are the greater Pb accumulating-compartments, whereas in Ferralsol, the formation of stable microaggregates rich in Pb and Zn is the main pedogenetic process of attenuation of Pb presence in the environment.

1. INTRODUÇÃO GERAL

Elementos traços são considerados os elementos constituintes da crosta terrestre cuja concentração é inferior a 100 mg kg^{-1} . O termo *metal pesado*, que será utilizado no presente trabalho, agrupa os elementos traços que apresentam uma densidade superior a 5 mg/cm^3 e número atômico maior que 20, que podem vir a constituir uma fonte potencial para a poluição ambiental⁽¹⁾. Segundo a Agência para o Registro de Sustâncias Tóxicas e Doenças (ATSDR), vinculada ao governo americano, metais pesados como o As, Pb e Hg estão entre as 3 substâncias mais tóxicas, além do Cd (sétima substância mais tóxica) e Cr (décima oitava substância mais tóxica), necessitando de prioridade no monitoramento e no controle desses metais. Porém, a definição de metais pesados engloba metais, semi-metais e até mesmo não-metais como o selênio (Se), sendo que alguns são biologicamente essenciais, tais como Co, Cu, Mn, Se e Zn. Para definir a real toxidez desses elementos, outros fatores devem ser contextualizados, tais como concentração, tipos de organismos expostos, capacidade de assimilação dos metais, vias de exposição, entre outros (Peijnenburg e Jager, 2003).

Considerados de importância na detecção de anomalias associadas a corpos mineralizados em prospecções geoquímicas, atualmente, os metais

¹ “Poluição” é usada no caso de substâncias não originárias do próprio local e com efeitos danosos, enquanto o termo “contaminação” não significa condições de efeito danoso. A “contaminação” passa a tornar-se “poluição” quando atingem níveis que causam efeitos danosos à saúde humana, aos organismos vivos e aumentam o desequilíbrio ecológico devido à toxicidade e degradação do solo e do ambiente.

pesados têm sido estudados no solo dentro de uma abordagem ecotóxica por estarem relacionados a problemas de poluição ambiental. A poluição do solo e os impactos ecotoxicológicos como consequência da dispersão desses metais no ambiente tornaram-se uma grande preocupação pelo fato de serem bastante persistentes na natureza, dando-lhes maior possibilidade de serem acumulados no solo e assimilados por organismos biológicos. A cada dia, quantidades crescentes de metais são direcionadas para a biosfera com efeitos não perceptíveis, em curto prazo, da exposição humana a esses metais como alertado no artigo “Silent Epidemic of Environmental Metal Poisoning”, de Nriagu (1986).

Os estudos geoquímicos avaliam a distribuição dos elementos e os processos que governam os fluxos entre diferentes compartimentos terrestres. Na ciência do solo estes estudos são direcionados para avaliação dos fatores controladores da distribuição, mobilidade e biodisponibilidade dos metais pesados oriundos de fontes naturais e antrópicas. Padrões de variabilidade natural dos metais pesados em diferentes escalas (da paisagem à estrutura do solo) tornam-se um ponto de partida interessante para os estudos geoquímicos e para o entendimento da diferença entre concentração natural e efeitos de origem antrópica dos metais pesados. Pelo estudo dos fatores formadores do solo que influenciam a distribuição de metais pesados, consegue-se, em geral, separar tal variabilidade natural, uma vez que os fluxos e as distribuições desses metais desde o material de origem até o solo estarão atrelados a processos pedogenéticos e geomorfológicos.

Os solos da região de abrangência dos municípios de Unaí, Paracatu e Vazante, noroeste de Minas Gerais, desenvolveram-se sobre um embasamento geológico formado pela Formação Vazante e Formação Paracatu (Dardenne, 1979). Essas unidades geológicas estão inseridas no limite leste da Faixa Móvel Brasília (FMB), na margem oeste do cráton São Francisco. A FMB representa uma unidade tectônica instável e sofreu sucessivas reativações como consequência da orogênese do ciclo Brasileiro, com um histórico de metamorfismo e deformações, favorecendo a ocorrência de hidrotermais, as quais foram responsáveis pela formação de diversos depósitos minerais na Formação Vazante (Dardenne, 1979). Conseqüentemente, existe uma propensão natural à ocorrência de teores

elevados de metais pesados de origem natural nos solos em razão do contexto geológico dessa região. Apesar de inúmeros trabalhos sobre a geologia da região, são escassos aqueles abordando a geoquímica e a ocorrência de metais pesados nos solos, onde ocorrem as interações litosfera e biosfera.

O presente trabalho teve como objetivo o estudo de metais pesados na região de Unaí, Paracatu e Vazante, enfocando a sua distribuição na paisagem, em uma toposseqüência representativa da paisagem e em frações granulométricas de solos dentro dessa toposseqüência.

No Capítulo 1 é colocado um referencial teórico abordando os principais fatores responsáveis pela presença e distribuição dos metais pesados no solo, as principais características da região em estudo e os principais métodos utilizados no presente estudo.

No Capítulo 2 objetivou-se avaliar e interpretar os padrões de distribuição espacial dos teores pseudo-totais (extraídos com água-régia) dos metais pesados Co, Cu, Ni, Pb e Zn na escala da paisagem. Para isso, foram avaliadas as relações geoquímicas desses metais pesados com os elementos Al, Fe, Ti, Mn e Mg e a relação da distribuição espacial dos metais pesados com a geologia e geomorfologia.

No Capítulo 3, objetivou-se avaliar os teores de Pb e Zn mais solúveis extraídos pelo DTPA (ácido dietileno-triaminopentaacético) e interpretar sua distribuição espacial na paisagem em função do material de origem, geoquímica, geomorfologia e tipos de solos, enfatizando a relação entre suas propriedades químicas, físicas e mineralógicas e a presença desses metais mais solúveis.

No Capítulo 4, o Pb e Zn são analisados sob o enfoque de uma toposseqüência representativa da paisagem, sendo os estudos levados em maior detalhe na escala das frações granulométricas do solo. Para isso, estudaram-se as distribuições do Pb e Zn nessas frações dos horizontes A e B de um Cambissolo e um Latossolo, ambos coletados dentro de uma região com altos teores de metais pesados.

CAPITULO 1

1. REFERENCIAL TEÓRICO

1.1. Metais pesados no Solo

1.1.1. Origem antrópica x origem natural

Adições antrópicas são importantes fontes de metais pesados em certas regiões e ocorrem em consequência de diversas atividades como indústria, mineração, siderurgia, atividades agrícolas e urbanas. O aporte exógeno desses metais no solo pode ocorrer por meios atmosféricos pela difusão de partículas finas ou pela adição direta, como por exemplo, na aplicação de lodo de esgoto, corretivos e adubos contendo metais pesados. A aplicação de fertilizantes e corretivos e outros materiais derivados de rochas são as maiores fontes não pontuais de metais pesados no solo, as quais podem conter significativas concentrações de metais pesados (Amaral Sobrinho et al., 1992; Gabe e Rodella, 1999), resultando no acúmulo em solos de áreas agrícolas. Atualmente, os estudos de metais pesados direcionados à proteção ambiental procuram avaliar não apenas a distribuição dos metais resultantes de atividades humanas, mas também aqueles de origem natural para serem efetivos no discernimento das atividades contaminadoras. O desafio desses

estudos geoquímicos surge com relação à separação dos efeitos antrópicos e naturais dos metais no solo. Uma forma de separação desses efeitos pode ser feita pela avaliação dos níveis naturais de metais pesados que caracterizem um solo considerado “não contaminado”, para posteriores inferências quanto à contaminação do solo.

O conceito de contaminação em geral deve estar fortemente ligado a valores de referência do ambiente natural. No estudo de solos, um valor de referência pode não representar um ambiente geoquímico em que a variabilidade dos teores pode dificultar a distinção de regiões naturalmente elevadas em metais. A melhor forma de se avaliar o aporte de metais de origem antrópica em um solo é a sua comparação com um solo no mesmo contexto pedológico, porém sob condições naturais.

Baize (1997) considera teores naturais de metais como aqueles originados da composição inicial do material de origem e pela evolução pedogeomorfológica. Nesse contexto, levando em consideração a variabilidade geoquímica, geomorfológica e pedogenética, atribuem-se teores de origem natural a diferentes locais. Com isso, a determinação dos níveis naturais será dependente da geologia que dá origem aos metais, mas igualmente dependente dos processos que interferem na formação do solo. Segundo Barbier (1996), teores naturais de metais no solo são designados como a concentração de metais no solo derivados de um material de origem, sob a condição de que ele não seja enriquecido em metais, descartando assim solos em regiões em que o material de origem sofreu uma mineralização em metais pesados, ou seja, as regiões de anomalias geoquímicas.

1.1.2. Material de origem

Teores naturais de metais pesados no solo são relacionados primeiramente à mineralogia do material de origem. Os metais pesados participam da estrutura cristalina de diferentes minerais em consequência do seu comportamento geoquímico e da sua partição durante a cristalização dos componentes mineralógicos das rochas. As regras de distribuição dos elementos químicos nos minerais de rochas, segundo Goldschmidt, citado por Licht (1998), é baseada no comportamento geoquímico e fundamentada nos

estudos de materiais naturais (meteoritos, rochas silicatadas e mineralizações sulfetadas) e materiais artificiais (escórias metalúrgicas). Os resultados desses estudos permitiram o agrupamento dos elementos em: i) siderófilos, com afinidade pelo ferro e que se concentram no núcleo da Terra, como Co, Ni, Au, Ge, Sn; ii) calcófilos, com afinidade pelo enxofre e concentrados nos sulfetos como Cu, As, Se Zn, Cd, Pb; iii) litófilos, com afinidade pela sílica e concentrados na crosta terrestre sob a forma de silicatos como Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba; e iv) atmófilos, presentes como gases na atmosfera como H, C, N, O, He, Ne, Ar. Essa classificação é eficiente para o propósito de investigações geoquímicas, porém existem situações em que os elementos não seguem esta regra de classificação. Isto ocorre principalmente quando processos de intemperismo e sedimentação estão envolvidos na formação das rochas, como exemplo daquelas de origem sedimentar.

Em rochas ígneas, em geral, os metais pesados são incorporados dentro das estruturas cristalinas dos minerais por meio de substituição isomórfica que é favorecida quando os raios atômicos dos metais envolvidos são similares (Alloway, 1995). A ocorrência de metais pesados em rochas sedimentares devido a processos de enriquecimento em superfície é controlada principalmente pela adsorção, transporte e precipitação dos sedimentos. Conseqüentemente, rochas sedimentares de textura mais fina (pelíticas) freqüentemente apresentam maiores teores que as de textura mais grosseira (arenitos) (Alloway, 1995).

No Brasil, solos derivados de rochas máficas apresentam maior riqueza em minerais escuros e, em geral, maiores teores de metais pesados, comparado com rochas mais claras e, principalmente, com as sedimentares, tais como argilitos, siltitos e arenitos (Oliveira, 1996; Oliveira et al., 2000). Em latossolos brasileiros, Ker (1995) encontrou teores mais elevados de Cu, Zn e Ni naqueles desenvolvidos sobre rochas ricas em Fe, com exceção de um formado sobre rochas itabiríticas do Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais. Esse fato, segundo o autor, deve-se à pobreza desses metais no próprio ambiente de sedimentação, o qual gerou as rochas itabiríticas, apesar do elevado teor de Fe. Segundo Lee et al. (2001), solos sobre saprolitos de rochas metamórficas compostas de serpentina na América do Norte apresentam elevados teores de Co, Ni e Cr. Solos derivados de rochas ultramáficas

apresentam elevados teores de Cr e Ni (Bequer et al., 2003) na Nova Caledônia, Melanésia (Oceania). Certos depósitos sedimentares são altamente enriquecidos em As devido à presença de material sulfetado (Chen et al, 2002). Altos teores de Pb e Zn foram encontrados em solos derivados ou contaminados por material geológico com inclusões de sulfetos (Pierzynski e Schwab, 1993).

1.1.3 Intemperismo e dispersão

Novas relações de equilíbrio são estabelecidas para os minerais de origem geológica sob condições ambientais. Essas novas condições, caracterizadas pela abundância de oxigênio e água, baixas pressões e temperaturas, fazem com que os materiais geológicos (rochas e minerais) sofram o impacto destrutivo da ação intempérica, estabelecendo novas relações de equilíbrio com o ambiente. Dependendo principalmente das condições climáticas prevalentes, esta ação do intemperismo terá o predomínio de fenômenos químicos ou físicos. Alguns componentes mineralógicos possuem uma cinética de dissolução mais acelerada, disseminando os elementos que os constituem mais rapidamente que outros mais resistentes. Como exemplo, solos formados sobre material geológico contendo minerais como cerussita ($K^o = 10^{4,65}$)⁽²⁾ são potencialmente mais propensos à contaminação do que aqueles associados à galena ($K^o = 10^{-7,51}$)⁽³⁾. Dessa forma, originalmente em minerais primários, os metais pesados são liberados na solução do solo e se redistribuem entre seus constituintes e diferentes evoluções pedogeomorfológicas definem a forma de redistribuição. Solos mais jovens e formados *in situ* apresentam, em geral, teores mais elevados de metais pesados que solos submetidos ao intenso intemperismo tropical e a um longo período de desenvolvimento, com ciclos de erosão e redeposição. Efeitos diretos de remoção pelas plantas, lixiviação, escoamento superficial e erosão são os possíveis caminhos da redistribuição de metais no ambiente.

² Constante de equilíbrio expressa em atividade da reação: $\text{PbCO}_3(\text{cerussita}) \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$ a 25°C (Lindsay, 1979)

³ Constante de equilíbrio expressa em atividade da reação: $\text{PbS}(\text{galena}) \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-}$ a 25°C (Lindsay, 1979)

A redistribuição lateral e/ou vertical dos metais pesados ocorre juntamente com os processos de intemperismo e solubilização de minerais primários durante a evolução da paisagem, podendo assim explicar as concentrações elevadas nos pedoambientes associados às zonas geológicas ricas em metais pesados (Bruand, 2002). Essa redistribuição ocorre na forma física (Salvador-Blanes, 2001) ou química (Cornu et al, 2005), principalmente em função da hidrologia e da declividade do terreno. Quanto à redistribuição física, o tamanho, formato, densidade dos sedimentos carreadores e sua natureza geoquímica são os principais fatores envolvidos (Miller, 1997). Já na redistribuição química dos metais pesados considera-se a mobilidade, que está associada aos componentes controladores de sua retenção no solo e à capacidade de adsorção dos metais no solo.

1.1.4 Distribuição e comportamento químico no solo

O entendimento da mobilidade dos metais pesados e de sua disponibilidade aos organismos passa necessariamente pelo entendimento do seu comportamento químico no sistema solo. Constituintes mineralógicos, orgânicos e biológicos interatuam de tal maneira nas propriedades dos solos que diversas formas de distribuição dos metais pesados, de origem natural ou antrópica, são encontradas na fase líquida e sólida do solo. Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2005), os metais pesados podem ser encontrados no solo em diferentes formas, a saber:

- 1) Íons ou complexos dissolvidos na solução do solo;
- 2) Íons trocáveis associados às cargas negativas da matéria orgânica e de minerais do solo;
- 3) Íons mais fortemente ligados aos sítios de troca;
- 4) Formando quelatos insolúveis com ligantes orgânicos ou organo-minerais;
- 5) Incorporados aos microorganismos e seus resíduos biológicos;
- 6) Oclusos em óxidos de Fe e Al; e
- 7) Participando da estrutura cristalina de minerais silicatados.

Em geral, seguindo a seqüência de 1 a 7, tem-se uma diminuição da solubilidade, da disponibilidade aos organismos vivos e da lixiviação de metais pesados. Os metais de origem alóctone seja ela antrópica ou natural, se distribuem em formas mais solúveis que os metais autóctones de origem natural como em solos formados *in situ* em que a presença dos metais ocorre, m geral, em formas menos solúveis.

O solo tem, então, um papel de “depurador de metais pesados”, imobilizando grande parte desses metais, a depender das propriedades do solo e dos metais. Esse fato está principalmente associado à força de ligação dos metais aos minerais silicatados do solo, à capacidade de complexação pela matéria orgânica e à adsorção em óxidos na forma de complexos de esfera interna. Solos desenvolvidos em ambientes tropicais apresentam uma vantagem adicional na imobilização dos metais pesados por serem predominantemente constituídos de óxidos (Fontes e Weed, 1991 e 1996). Esses óxidos e hidróxidos de Al, Fe e Mn são minerais que ocorrem como fases discretas e/ou associados a outros minerais na forma de revestimentos (Axe and Trivedi, 2002). Adicionalmente, esses minerais possuem uma elevada superfície específica ($>400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), presença de microporos e diferentes sítios de adsorção, o que lhes confere uma significativa ação na mobilidade, distribuição e atenuação dos metais pesados (Axe and Trivedi, 2002). Além desses óxidos, a matéria orgânica também participa ativamente na imobilização dos metais pesados pela presença, principalmente, dos grupamentos carboxílicos e fenólicos. Esses grupamentos se distribuem de forma diferenciada nos compostos humificados do solo, representado por ácidos fúlvicos e ácidos húmicos. Os complexos metálicos formados com ácidos fúlvicos são, em geral, solúveis, enquanto os formados com ácidos húmicos são insolúveis (Stevenson, 1994).

Além da constituição do solo, a distribuição das diferentes formas de metais pesados depende das propriedades químicas de cada metal e das características do solo como: pH, potencial redox, textura, capacidade de troca, competição entre metais, temperatura do solo e atividade microbiana (Alloway, 1995; McBride, 1994). Dentre essas propriedades, o pH está entre as que mais afetam a distribuição química dos metais pesados e, conseqüentemente, sua mobilidade e disponibilidade aos organismos vivos (Kabata-Pendias e Pendias,

2001). O aumento do pH resulta no aumento da CTC pela desprotonação dos grupamentos ácidos da matéria orgânica e da superfície dos óxidos, na formação de hidróxidos, carbonatos e fosfatos insolúveis com os metais pesados e na complexação mais efetiva pela matéria orgânica (Kabata-Pendias e Pendias, 2001). Além disso, o comportamento químico de cada metal afeta na sua distribuição e, em geral, formas mais solúveis diminuem com o aumento do pH, à exceção do Mo. A variação das condições de oxidação e redução, de ocorrência em regiões mais restritas, também infere na distribuição de metais pesados no solo. As, Se e Cr são elementos que mudam seu estado de oxidação com a mudança do potencial redox do solo, afetando sua especiação, mobilidade, solubilidade e toxicidade. O Pb, Cu, Zn e Ni, apesar de não mudarem seu estado de oxidação, podem sofrer indiretamente a mudança do potencial redox do solo pela forte associação com óxidos de Fe e Mn, que são susceptíveis à mudança do seu estado de oxidação. Em ambiente de redução, os óxidos de Fe e Mn tornam-se mais solúveis, liberando os metais a eles adsorvidos.

A adsorção dos metais pesados em óxidos na forma de complexos de esfera interna tem sido considerada o principal fator responsável pela retenção de metais pesados em solos, sobretudo nos oxidicos (McBride, 1994). Segundo Alloway (1995), esse tipo de adsorção está diretamente relacionada à capacidade de hidrólise do metal em estado catiônico, e a adsorção máxima ocorre em valor de pH no qual a espécie hidrolisada $\text{MOH}^{+(4)}$ tem maior participação. Sendo assim, a seqüência decrescente do pK_1 de hidrólise está diretamente relacionada à crescente capacidade de formação de complexos de esfera interna com os óxidos, sendo ela de: Cd ($\text{pK}_1=10,1$) < Ni ($\text{pK}_1=9,9$) < Co ($\text{pK}_1=9,7$) < Zn ($\text{pK}_1=9,0$) << Cu ($\text{pK}_1=7,7$) < Pb ($\text{pK}_1=7,7$) < Hg ($\text{pK}_1=3,4$) (Alloway, 1995). Resultado disso é a maior mobilidade e disponibilidade dos metais pesados com valores mais elevados de pK_1 de hidrólise, pois esses metais estarão principalmente em formas trocáveis e associadas às cargas negativas do solo visto que a faixa de pH geralmente encontrada no solo é de 5 a 7. Com o aumento da acidez as espécies hidrolisadas diminuem e as catiônicas aumentam, predominando a adsorção nas cargas negativas do solo

⁴ Considerando um metal com valência de 2+

na forma trocável. Particularmente, o Cu e Pb formam complexos bastante estáveis com a matéria orgânica, e uma ordem de retenção dos metais comumente encontrada na literatura é de Cu>Pb>Zn para os ácidos fúlvicos (pH 5) e de Cu>Pb>>Cd>Zn para os ácidos húmicos (pH 4 a 6) (Ross, 1994). Os complexos de Cu com os compostos orgânicos são tão estáveis que tornam a maioria dos solos orgânicos deficientes em Cu, uma vez que esse elemento é considerado também um micronutriente. A adsorção de metais pesados em óxidos de Fe e Mn tem sido estudada por muitos autores e, em geral, os trabalhos têm definido a seguinte ordem de adsorção de íons de metais pesados nesses óxidos: Pb>Cu>Mn>Co>Zn>Ni para os óxidos de Mn (McKenzie, 1989); Cu>Pb>Zn>Co>Ni>Cd para goethita (Fischer et al., 2007); Pb>Cu>Zn>Co>Ni>Mn para hematita; e Pb>Cu>Zn>Ni>Cd>Co para o Fe amorfo (Ross, 1994). Hidróxidos de Al têm uma ordem de adsorção de Cu>Pb>Zn>Co>Ni>Mn (Hsu, 1989). Os graus de associação entre componentes orgânicos e inorgânicos do solo e metais pesados necessariamente refletem na sua disponibilidade e mobilidade nos solos e em seus ambientes associados. Segundo Matos et al. (2001), a forte associação do Pb e Cu em horizontes A, B e C de Latossolos do Brasil tornaram esses metais menos móveis em comparação ao Zn e o Cd, de mais fraca adsorção. Gomes et al (2001) mostraram que uma seqüência de adsorção normalmente encontrada nos solos tropicais estudados é de Cr>Pb>Cu>Cd>Zn>Ni. Existe um consenso geral de que Pb e Cu são metais mais imóveis em comparação ao Cd, Zn e Ni, mesmo quando esses metais são encontrados simultaneamente no solo (Matos et al.,1996; Fontes et al.,2000; Fontes e Gomes, 2003).

1.1.5. Biodisponibilidade e efeito tóxico

Para avaliar o possível efeito tóxico dos metais pesados no solo é necessário conhecer a dinâmica de suas formas químicas e físicas, assim como aquelas capazes de facilitar a assimilação pelos organismos biológicos (plantas ou animais). A biodisponibilidade é conceituada como a fração de metal pesado no solo disponível à absorção pelos organismos biológicos, sendo específico para cada organismo, via de entrada, tempo de exposição e

tipo de matriz contendo o metal pesado, sendo um atributo difícil de ser avaliado (Peijnenburg e Jager, 2003). Acredita-se que o íon livre em solução é a forma mais disponível e tóxica dos metais pesados para plantas e microorganismos, além de ser a forma mais móvel (Parker e Pedler, 1997). Em contrapartida, atualmente é amplamente admitido que teores totais de metais pesados nos solos não são valores satisfatórios na contextualização da mobilidade em profundidade e da disponibilidade para organismos vivos (Peijnenburg & Jager, 2003). A dinâmica entre os compartimentos de metais mais biodisponíveis e menos biodisponíveis é controlada por reações de adsorção, precipitação e complexação.

Singh e Narwal (1984), estudando plantas, relataram que extrações com o extrator DTPA foram as mais satisfatórias para a predição da disponibilidade de Cd e Pb. A quantificação da forma trocável tem sido importante na avaliação da biodisponibilidade de alguns metais para as plantas e, nessa situação, os extratores salinos têm sido os mais efetivos em estimar os teores de Cd absorvido pela planta (Krishnamurti et al., 2000). Sendo assim, não basta determinar apenas a concentração total dos metais pesados no solo para avaliar a contaminação, mas também investigar a biodisponibilidade dos metais.

1.1.6. Escalas de estudo dos metais pesados no solo

O solo é um meio heterogêneo e complexo e o seu estudo em diferentes escalas é um método eficiente para entender a complexidade do sistema solo. A organização do solo em diferentes níveis (paisagem, toposseqüência, perfil, agregados) é resultado de diferentes processos, energias e fluxos no ambiente, que são as forças motrizes da evolução pedológica. O entendimento das inter-relações desses processos e a redistribuição dos metais no ambiente é complementar nos estudos geoquímicos dos solos, sejam esses estudos na escala do perfil do solo ou de um continente (Wilson et al., 2008).

Durante a evolução da paisagem, os metais pesados de origem geológica redistribuem-se em função da hidrologia e da declividade do terreno, podendo explicar os teores de metais elevados em pedoambientes no entorno de zonas geológicas enriquecidas em metais. Os teores de metais pesados nos

solos formados *in situ* estão diretamente relacionados aos teores do material geológico em profundidade. Após a redistribuição na paisagem, a avaliação da variabilidade espacial e a análise do padrão de distribuição espacial dos metais pesados podem ser feitas por métodos geoestatísticos. Contudo, informações sobre os processos físicos responsáveis pela dispersão dos metais pesados devem ser inseridas nessa análise, uma vez que possuem um papel importante na distribuição espacial desses metais na paisagem. Modelos Digitais de Elevação (MDE) e Sistemas de Informações Geográficas (SIG) são ferramentas utilizadas para introduzir um determinismo dentro dos conceitos estocásticos da geoestatística (McBratney et al., 2003).

Com uma contextualização bidimensional dos solos ao longo de um perfil topográfico (topossequência), obtém-se informações sobre a organização da cobertura pedológica e a distribuição dos solos em função das variações geológicas e geomorfológicas (Boulet et al., 1982). As topossequências são, então, bastante utilizadas para o entendimento da pedogênese, sobretudo por permitir estabelecer correlações entre atributos do solo e sua posição no relevo. A redistribuição dos metais pesados ao longo das vertentes por erosão e/ou em soluções constitui processos que podem explicar as concentrações elevadas em metais nos pedoambientes associados às zonas mineralizadas (Bruand, 2002). Cornu et al. (2005) encontraram diferentes associações dos metais pesados com os minerais do solo em função do relevo, que influenciou a dinâmica da água e, conseqüentemente, as condições de hidromorfismo.

À medida que o solo evolui, são constituídos os horizontes e a organização física dos solos. As partículas primárias arranjam-se de forma a definir os microagregados com características próprias que se comportam semelhantemente a frações independentes no solo. O arranjo dessas frações forma a estrutura do solo, mais freqüentemente desenvolvida como agregados de diferentes tamanhos e graus de desenvolvimentos. Esses agregados são responsáveis pela porosidade e percolação da água no solo. Dessa forma, os elementos encontrados dentro dos agregados e no exterior dos agregados não apresentam a mesma acessibilidade aos organismos e às intempéries, uma vez que a água circulante e os organismos vivos agem nos espaços interagregados. Essas condições condicionam ao surgimento de uma

variabilidade em microescala que é considerada por poucos autores no estudo da dinâmica dos metais pesados no solo (Wilcke et al., 1997 e 1998).

Os agregados são constituídos de partículas de diferentes tamanhos (areia, silte e argila) como resultado do grau de evolução do solo. Por conseqüência, cada tipo de solo terá uma composição mineralógica e uma distribuição dos tamanhos de partículas particularmente associada ao seu processo evolutivo. A separação de frações granulométricas do solo tem sido amplamente utilizada para distinguir diferentes compartimentos da matéria orgânica e de nutrientes (Christensen, 1992; Agbenin e Tiessen, 1995). Estudos mostram que as frações finas do solo são preferencialmente transportadas em suspensão por carreamento superficial, transportando nutrientes, metais pesados e pesticidas adsorvidos principalmente a estas frações finas (Farenhorst e Bryan, 1995).

1.2. Região de estudo

A região de abrangência das cidades de Unai, Paracatu e Vazante situa-se dentro do grupo Vazante e da formação Paracatu, que estão na Faixa Móvel Brasília (FMB). A FMB é uma região instável localizada entre os crátons São Francisco e Amazônico e sofreu sucessivas reativações e deformações como conseqüência da orogênese do ciclo Brasileiro, que foi desencadeada pela colisão entre crátons (Dardenne, 1979). Em conseqüência disso, os esforços compressoriais induziram o metamorfismo e o fluxo de fluidos aquecidos ascendentes ricos em metais, as hidrotermais, que foram as responsáveis pela formação dos corpos mineralizados da região de diversos depósitos minerais. As seqüências carbonatadas da formação Vazante responderam mais facilmente às deformações, resultando na associação dos depósitos minerais com essas seqüências, encontradas na formação Vazante (Dardenne, 1979; Dardenne et al., 1998; Monteiro et al., 2006). Dentro da formação Paracatu, foram os filitos mais finos que responderam mais facilmente a pressões tectônicas em comparação às unidades de siltitos envolventes, e uma das várias conseqüências desses esforços foi a concentração de arsênio e ouro na mina Morro do Ouro em Paracatu (Geo, 2005).

Os depósitos do grupo Vazante são atualmente explorados para extração de Zn e Pb e se localizam na região de abrangência das cidades de Paracatu (mina de Morro Agudo) e Vazante (mina de Vazante). As jazidas (Zn, Pb, raramente Au) são exploradas por empresas de mineração trabalhando freqüentemente a céu aberto. Nas proximidades da cidade de Paracatu, os depósitos de Ambrósia e Fagundes são reconhecidos, porém ainda não são explorados (Monteiro et al., 2006). Com isso, o grupo Vazante é considerado a maior área de mineração de Zn–Pb da América Latina. A produção das minas de Morro Agudo e Vazante correspondeu a 88,68 % da produção brasileira de Zn em 2000 (BDMG, 2002). O ouro é explorado na mina do Morro do Ouro em Paracatu (Geo, 2005). A participação da atividade mineira na região corresponde a aproximadamente 24,6 e 38,94 % do PIB total das regiões de Paracatu e Vazante, respectivamente (IBGE, 2006), considerando que a atividade mineira participa com a maior parte do setor industrial. A economia dos municípios de Paracatu e Vazante é gerada predominantemente pela atividade de mineração.

A mineração é considerada como atividade potencialmente poluidora do meio ambiente. Os principais impactos da atividade de mineração são: alteração de lençol de água subterrâneo, poluição sonora, visual, da água, ar e solo, impactos sobre a fauna e a flora, assoreamento, erosão, mobilização de terra, instabilidade de taludes, encostas e terrenos em geral, lançamento de fragmentos e vibrações. Segundo Borges Jr (2001), regiões próximas às áreas de mineração da mina de Vazante apresentam teores de metais acima dos níveis de qualidade estipulados pela CETESB (2001). O mesmo autor cita também a contaminação das águas de drenagem próximas à mina. Muitos trabalhos já mostraram os efeitos danosos da água de drenagem de minas, ácidas e ricas em metais, após a dissolução oxidativa de minérios associados a sulfetos (Johnson e Hallberg, 2005). A região de extração do ouro em Paracatu é uma região onde são detectadas ocorrências de drenagem ácida e contaminação com As em consequência da presença de arsenopirita (Ribeiro Junior, 2002; Assis, 2006).

Com os impactos ambientais, causados pela necessidade de desenvolvimento das atividades de mineração, surgem as questões ambientais e indagações sobre as ações prioritárias para o desenvolvimento da

humanidade. O recurso mineral que hoje é extraído e valorizado como bem não-renovável, amanhã poderá ser desvalorizado de acordo com as leis do mercado, passando a ser considerado como um aglomerado de rochas e sedimentos sem qualquer valor comercial. Por outro lado, os chamados recursos renováveis, como a água, o ar e o solo, considerados como bens essenciais para as nações, começam cada vez mais a serem escassos em decorrência da poluição e degradação. A valorização desses recursos, assim como a preservação da sua qualidade, são as principais ações para o desenvolvimento sócio-ambiental sustentável.

A produção agrícola da região de Unaí, Paracatu e Vazante corresponde a 26,3 % do PIB agropecuário de Minas Gerais. A classe predominante de solo na região é a de Latossolos, permitindo uma atividade agrícola importante na região. A agricultura na região é favorecida pelo relevo suave, caracterizado pelos planaltos (800 m a 1200 m de altitude) freqüentes na paisagem. A dissecação importante que sofreram esses planaltos ocorreu a partir dos episódios simultaneamente de erosão e soerguimento pós-Cretáceo, originando uma depressão em altitude de 450 m a 650 m. A região foi afetada principalmente pelo ciclo de erosão “Velhas” durante o Plio-Plioceno (Martins et al., 2000). As chapadas mais elevadas, acima de 900 m, são relativas à Superfície Sulamericana, e as regiões planas em altitudes de 600 m a 500 m, correspondem à superfície “Velhas”. Por conseqüência, são observadas na região duas superfícies geomorfológicas distintas, separadas por aproximadamente 400 m de altura (Figura 1).

Maçãos carbonatados ou ardosiados ocorrem na região de estudo e se elevam, em geral, a menos de cem metros nas depressões em menor altitude. Apresentam morfologia atarracada em forma de domos irregulares e suas silhuetas indicam freqüentemente a inclinação da estratigrafia. Estão invariavelmente recobertos por florestas caducifólias a subcaducifólias relativamente densas, mas pouco elevadas, e de um verde profundo característico (denominada localmente Mata Seca). As partes baixas da paisagem são compostas por savanas arborícolas naturais (cerrado) e por uma proporção de paisagens agrícolas: pastagens e plantações intensivas de milho e soja.



Figura 1. Aspecto do relevo da região de estudo, em que são encontradas duas superfícies geomorfológicas (Sulamericana e "Velhas")

1.3. Métodos de estudo

1.3.1. Geoestatística

1.3.1.1. Dependência espacial

Uma das leis da geografia define que "todas as coisas são parecidas, mas coisas mais próximas se parecem mais que coisas mais distantes" (Tobler, 1970). Generalizando essa afirmativa, pode-se dizer que grande parte das ocorrências naturais apresenta uma relação entre si, que depende da distância. Características do solo não fogem a essa regra. Uma primeira abordagem científica dessa relação, ou seja, a variabilidade espacial de algumas características do solo surge desde o início do século passado. Smith (1910) avaliou a disposição de parcelas no campo em experimentos de rendimento de variedades de milho, numa tentativa de eliminar o efeito de variações do solo.

Outros autores, como Waynick e Sharp (1919), também estudaram variações de nitrogênio e carbono no solo em função da localização das parcelas.

Os métodos clássicos de análise estatística em ciência do solo supõem que as variáveis aleatórias são independentes entre si, ou seja, que as amostras vizinhas não exercem influências entre si. Segundo Vieira (2000), até o início dos anos 60, as análises de dados de solos amostrados eram efetuadas com base na hipótese de independência estatística e distribuição espacial aleatória das amostras. A teoria da amostragem clássica fundamenta-se também na independência estatística das amostras, em que o valor médio de uma dada característica em uma região amostrada é igual ao valor da esperança dessa característica em qualquer ponto dentro da região, com um erro de estimativa correspondente à variância dos dados amostrados. Os pressupostos de independência estatística das amostras são conseqüentemente ignorados, assim como sua posição geográfica. A teoria de amostragem clássica consiste em dois componentes, conforme a equação mostrada a seguir:

$$Z(x_i) = M(x) + \varepsilon_i$$

em que $Z(x_i)$ é a variável avaliada, $M(x)$ é a função determinística que descreve o componente estrutural de Z e ε_i é o erro aleatório.

Porém, características do solo apresentam freqüentemente certa correlação dos valores obtidos entre amostras vizinhas e, conseqüentemente, as variações não são aleatórias e, portanto, apresentam algum grau de dependência espacial. Então, o pressuposto de independência estatística não pode ser assumido antes que se prove a não correlação entre os pontos amostrais próximos. Com a existência de correlação espacial entre amostras, as análises devem ser feitas dentro dos pressupostos da geoestatística.

A geoestatística surge na Geologia quando Krige (1951), trabalhando com dados de concentração de ouro, concluiu que as informações dadas pela variância das amostras em diferentes locais não explicavam o fenômeno em estudo, necessitando levar em consideração a distância entre as observações, ou seja, sua dependência espacial. A partir de então, surge o conceito da geoestatística, que leva em consideração a localização geográfica e a dependência espacial. Matheron (1971), baseado nas observações de Krige,

desenvolveu a teoria das variáveis regionalizadas, que levam em consideração a localização geográfica e dependência espacial das amostras. Essa teoria pressupõe que a variação de uma variável pode ser expressa pela soma de três componentes, conforme a equação a seguir:

$$Z(x_i) = M(x) + \varepsilon'_x + \varepsilon_i$$

em que $Z(x_i)$ é a variável avaliada; $M(x)$ é a função determinística que descreve componente estrutural de $Z(x_i)$ na posição x ; ε'_x é o termo estocástico que varia em cada posição de $M(x)$; e ε_i é o erro aleatório, independente e não correlacionado com x .

A existência de correlação entre amostras é evidenciada pela autocorrelação espacial, que é a correlação da mesma variável aleatória, só que medida em diferentes locais. Estas variáveis, no caso de não atenderem à pressuposição de independência das amostras, devem ser avaliadas com modelos inferenciais que levam em consideração a distância entre as amostras, não sendo possível a utilização de modelos baseados na estatística clássica. Surge, então, a necessidade de quantificar essa autocorrelação espacial para que ela seja introduzida dentro dos modelos inferenciais.

1.3.1.2. Semivariogramas

Uma maneira básica de descrever quantitativamente a variação no espaço, ou autocorrelação espacial, como função da distância entre unidades de amostra, é por meio do semivariograma, que é representado em sua forma mais simples pela seguinte equação:

$$2\gamma(h) = \frac{1}{N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(x_i + h) - Z(x_i)]^2$$

em que $2\gamma(h)$ é a semivariância dos pares de pontos dentro da distância h , que é a distância entre os pontos; e $N(h)$ é o número de pares de valores medidos $Z(x_i)$, $Z(x_i+h)$, separados pela distância h (Vieira, 2000). O gráfico de $2\gamma(h)$ versus os valores correspondentes de h , chamado semivariograma, é uma função do vetor h e, portanto, depende da magnitude e direção de h . Quando não existe variação do semivariograma em função da direção (norte-sul, leste-

oeste), os modelos são isotrópicos, e, caso contrário, os modelos serão anisotrópicos. Nos anisotrópicos, diferentes modelos podem ser ajustados para diferentes direções. Graficamente, um semivariograma pode ser ilustrado por (Figura 2):

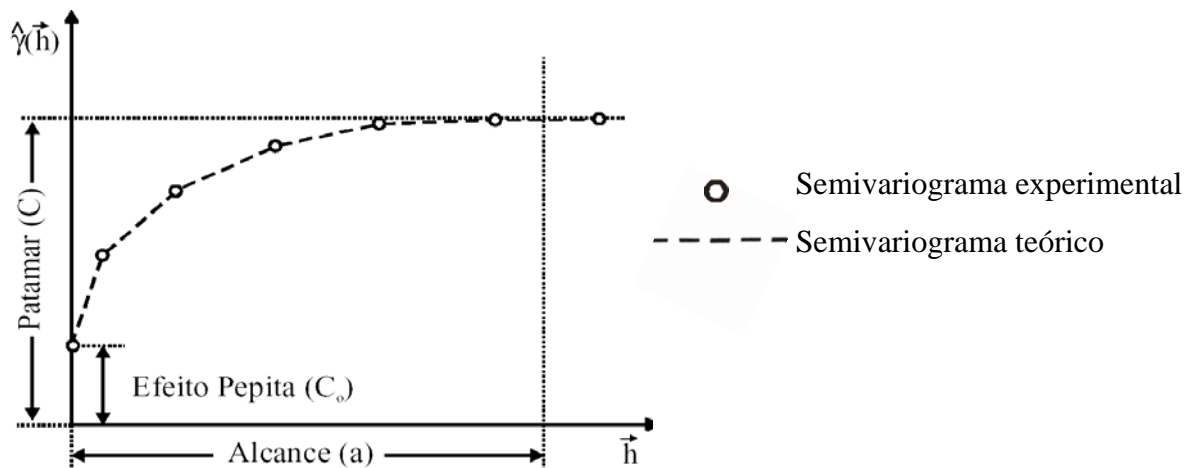


Figura 2. Semivariograma experimental e o modelo teórico ajustado

No semivariograma experimental são avaliadas as características básicas do comportamento espacial das variáveis em estudo. Pode-se observar que, à medida que as amostra se afastam, aumentando o parâmetro h , elas são menos parecidas, significando maior diferença entre as amostras e, conseqüentemente, aumento do valor de $\hat{\gamma}(h)$ estimado. Os semivariogramas experimentais, representados por pontos dispersos ao longo de um tipo de função, são ajustados a semivariogramas teóricos, basicamente pelo significado físico dos parâmetros que podem ser extraídos dos modelos teóricos ajustados. Os modelos esféricos, gaussianos e exponenciais são os mais utilizados no ajuste dos semivariogramas experimentais. Muitas vezes, o ajuste é feito visualmente, procurando a melhor representação da tendência de $\hat{\gamma}(h)$ em função de h . Para isso, deve-se ter algum conhecimento dos parâmetros básicos dos semivariogramas experimentais (alcance, patamar, efeito pepita) para poder avaliar visualmente os semivariogramas teóricos que são ajustados aos semivariogramas experimentais. Os modelos teóricos garantem a estimativa da semivariância para qualquer distância de separação

possível dos pontos, garantindo o sucesso do cálculo das matrizes da krigagem.

Os parâmetros básicos que caracterizam um semivariograma são: o efeito pepita, o patamar, a contribuição e o alcance (Figura 2). Teoricamente, quando $h = 0$, o semivariograma deve ser igual a 0. Porém, na prática, à medida que h se aproxima de 0, $\hat{\gamma}(h)$ aproxima-se de um valor chamado efeito pepita, que revela a descontinuidade do semivariograma para distâncias menores que a distância de amostragem. Esse efeito pode ser também devido a erros de medição ou variabilidade em pequena escala não captada pela amostragem realizada. Quando o efeito pepita é muito grande, teoricamente caminhamos para um semivariograma com efeito pepita puro, significando a não existência de dependência espacial das amostras.

O alcance é a distância a partir da qual as variáveis não apresentam uma dependência espacial, sendo então consideradas independentes, uma vez que a variância da diferença entre pares de amostras torna-se constante com a distância. O alcance torna-se, então, o limite no qual pode ser aplicada a geoestatística e a estatística clássica. Por isso, um dos objetivos mais importantes na modelagem de semivariogramas é a avaliação do alcance. O ajuste de pontos em distância inferiores ao alcance é mais importante do que os pontos além do alcance. Se o alcance é muito pequeno, então as amostras começam a ter o mesmo efeito do pepita puro.

O patamar é o valor do semivariograma correspondente ao seu alcance. A variância dos dados deveria ocorrer aproximadamente igual ao valor do patamar. O modelo linear de semivariograma teórico não admite a existência de um patamar e a distância *a priori* é infinita.

A contribuição é a diferença entre o patamar e o efeito pepita e representa a semivariância espacialmente estruturada.

1.3.1.3. Krigagem

A krigagem compreende um conjunto de técnicas de análise de regressão para predição de pontos não amostrados, baseada em um modelo que leva em consideração a dependência espacial entre os pontos distribuídos no espaço. A krigagem é considerada *BLUE* (*best linear unbiased estimator*),

ou seja, o melhor estimador linear não viesado (Goovaerts, 1998). A krigagem é linear porque, por meio de combinações lineares, obtêm-se os pesos para predição de pontos não amostrados. É não viesado porque, para predição dos pontos não amostrados, o somatório dos pesos atribuído aos pontos amostrados é igual a 1, qualquer que seja a localização do ponto não amostrado. É o melhor estimador porque tenta minimizar a variância do erro, ou seja, aproxima ao máximo o valor observado e o valor estimado.

O diferencial da krigagem com outros interpoladores é o processo de minimização da variância estimada do erro. No modelo utilizado na krigagem é levada em consideração a continuidade espacial dos pontos amostrados mais próximos e entre os pontos amostrados e os não amostrados, para a qual se pretende obter uma estimativa. É também levada em consideração a distância existente entre os pontos amostrados e não amostrados, ou seja, o arranjo geométrico do ponto não amostrado. O semivariograma informa os valores associados à continuidade espacial baseado na autocorrelação espacial. Então, mantendo o mesmo número de amostras, mesmo arranjo dos pontos amostrados, os pesos serão diferentes de acordo com a localização geográfica do ponto a ser estimado.

A diferença básica entre a krigagem e outros métodos de interpolação são basicamente como os pesos são atribuídos a diferentes amostras. A distância entre amostras é o princípio básico de análise. Na interpolação linear simples, por exemplo, os pesos são todos iguais a $1/n$ amostras (sendo “n” o número de amostras), na interpolação do inverso do quadrado da distância, os pesos são definidos em relação à distância que separa os pontos interpolados e os pontos observados. Estes interpoladores são então modelos determinísticos que utilizam funções para interpolação, não sendo levantada nenhuma hipótese estatística sobre a variabilidade das amostras. Os modelos determinísticos não levam em consideração a continuidade espacial, e pontos próximos são *necessariamente* mais semelhantes que pontos distantes. A krigagem, um modelo estatístico de predição baseado na autocorrelação espacial das amostras, necessita de pressuposições estatísticas para validação do modelo. Então, se espera que amostras mais próximas são, *em média*, mais semelhantes, e o grau dessa semelhança é avaliada pela correlação espacial.

1.3.2. Fracionamento físico

A caracterização da contaminação de metais pesados no solo é dificultada em diversos aspectos. Os metais pesados são disseminados de forma difusa entre os constituintes do solo e, geralmente, os constituintes portadores desses metais apresentam teores baixos, de mais difícil detecção. Adicionalmente, os metais associados aos diferentes constituintes do solo são de difícil separação operacional, por ser o solo um meio heterogêneo e complexo. Em uma tentativa de avaliar os constituintes portadores de metais no solo, extrações seqüenciais e seletivas estão entre os métodos mais utilizados para a especiação, em que espécies químicas, definidas operacionalmente, são relacionadas a um extrator em particular. As limitações desses métodos surgem com a falta de eficiência dos extratores em diferentes tipos de solos: processos de precipitação, adsorção e falta de seletividade dos extratores tornam os entraves desses métodos (Egreja, 2001).

Nesse contexto, os métodos físicos de fracionamento podem dar uma contribuição importante na caracterização dos constituintes portadores de metais no solo. Isto porque esses métodos permitem realizar separações que fornecem frações mais homogêneas, mais concentradas em metais e de fácil identificação dos seus componentes por outros métodos. O fracionamento físico pode ser feito baseado nas propriedades físicas de tamanho, densidade e susceptibilidade magnética das partículas do solo (Clonil e Clozel, 1999). Adicionalmente, as frações podem ser separadas por meio de uma dispersão total ou parcial do solo, avaliando-se então a escala dos agregados do solo. Revestimentos de argila sobre grãos de areia podem ser obtidos pela ultrasonificação em água dessas frações previamente separadas por métodos mais amenos de desagregação. Assim, os procedimentos de fracionamento físicos devem ser adaptados ao objetivo do estudo, tipo de solo e elementos a serem estudados. Com isso, pode-se identificar e caracterizar os compartimentos acumuladores de metais pesados e confrontá-los ao sistema pedogenético estudado, a fim de explicar sua formação e reatividade.

Os métodos de fracionamento físico são: de baixo custo e de fácil desenvolvimento em laboratório; que diminuem a incerteza relacionada à heterogeneidade do solo; e que permitem a pré-concentração dos metais em

frações mais enriquecidas, solucionando problemas relacionados aos baixos níveis de detecção de outros métodos complementares (Clonil e Clozel, 1999). De forma alguma os métodos de extrações químicas devem ser abandonados, e, na realidade, os melhores resultados são obtidos quando são integrados os fracionamentos físicos e extrações químicas para especificação dos metais no solo.

1.3.3. Análise de Componentes Principais

Em uma matriz original de dados (amostras x variáveis), cada amostra participa com um valor para determinada variável. Se dentro da variável estudada as amostras apresentarem maior variação em torno da média, ela terá maior contribuição para a distinção de grupos de amostras com valores diferentes, apresentando, assim, maior importância em termos de sua contribuição para a variação total dos dados. A Análise de Componentes Principais (ACP) tem sido utilizada usualmente no processo de identificação das principais variáveis responsáveis pela variabilidade total dos dados. Esta análise tem como principal objetivo transformar um conjunto original de variáveis em outro conjunto, os componentes principais, com a menor perda de informação possível (Reis et al., 2006). Nessa análise, variáveis que respondem pela maior parte da variabilidade de todas outras variáveis são identificadas, decompondo-se a matriz de correlação ou covariância.

Os componentes principais são, então, estimados na intenção de reter, em ordem de estimação, o máximo da variância total contida nos dados originais. Assim, o primeiro componente principal obtido retém a maior variância e esta decresce nos demais componentes. Autovalor é o valor que representa essa retenção associada a cada componente para explicar a variação total dos dados. Autovetor é o valor que representa o peso de cada variável em cada componente principal, ou seja, é a contribuição da variável na variação explicada pelo componente em termos de variância, e pode funcionar como coeficientes de correlação que variam de -1 a $+1$. Os autovetores são calculados de forma que a variável com elevado autovetor no primeiro eixo tende a ter autovetor inferior no segundo eixo. O valor do escore de uma amostra, simplificada, significa a contribuição da amostra na variância

explicada por uma variável (Reis et al., 2006). Com o gráfico dos componentes principais com os autovetores das variáveis e escores da amostras, tem-se uma maior facilidade de interpretação dos dados pelo agrupamento de informação.

CAPITULO 2

DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE METAIS PESADOS DE ORIGEM NATURAL EM SOLOS DA REGIÃO DE UNAÍ, PARACATU e VAZANTE, MG

RESUMO

BURAK, Diego Lang. **Distribuição espacial de metais pesados de origem natural em solos da região de Unaí, Paracatu e Vazante, MG.** Viçosa:UFV, 2008.Cap 2. 31p. (Tese - Doutorado em Solo e Nutrição de Plantas)

Alguns solos desenvolvidos sobre o Planalto Central do Brasil apresentam características poligenéticas, com saprolitos de expressiva espessura e de gênese complexa devido ao longo período de seu desenvolvimento associado aos ciclos de erosão e redeposição, característicos do intenso intemperismo tropical. Nesse sentido, no estudo da geoquímica e distribuição espacial dos metais pesados torna-se essencial o entendimento da geologia, da evolução pedogeomorfológica e das características físico-químicas dos metais para estudos bem sucedidos. O objetivo do presente trabalho foi avaliar e interpretar os padrões espaciais de distribuição geoquímica de metais pesados (Co, Cu, Ni, Pb e Zn) e elementos maiores (Al,

Fe, Ti, Mg e Mn) de origem natural nos solos da região de Unaí-Paracatu-Vazante, Minas Gerais e relação com a geologia e geomorfologia. Amostras georreferenciadas coletadas em duas profundidades (0-20 e 60-80 cm) foram trituradas e submetidas à extração com água-régia e as médias entre as duas profundidades foram utilizadas. As altitudes das regiões amostradas variaram de 1040 a 480 m de altitude. Foram feitas análises estatísticas descritivas, correlações de Pearson e Análise de Componentes Principais dos teores de todos os metais. Posteriormente, mapas geoestatísticos foram gerados utilizando-se a krigagem ordinária como interpolador. O Pb, Zn e Mn estão fortemente associados na região, assim como o Cu e Fe. O Al, predominantemente encontrado em maiores altitudes (>900 m), não apresenta nenhuma associação com os metais pesados. O Pb e Zn apresentaram maiores teores em solos próximos às rochas calcárias (altitude entre 650 e 550 m), e para o Cu, maiores teores foram observados sobre os filitos carbonosos (altitude entre 650 e 750 m). Co e Ni estiveram relacionados às regiões de acúmulo de sedimentos, nas menores altitudes dentro da região (500 a 480 m). Apesar de um maior efeito dispersivo do intemperismo tropical na distribuição de metais, o Cu, Pb e Zn apresentaram maiores teores próximo a suas fontes em consequência da maior afinidade desses metais aos óxidos de Fe e Mn, formados predominantemente sob condições tropicais e presentes também próximos na fonte dos metais pesados. Em contrapartida, a baixa afinidade do Ni e Co pelos óxidos de Fe e Mn e a geomorfologia da região permitiram sua migração ao longo da rede de drenagem a partir da sua fonte para as regiões de acúmulo de sedimentos em menor altitude.

ABSTRACT

BURAK, Diego Lang. **Spatial distribution of heavy metals of natural origin in soils of Unaí, Paracatu and Vazante, State of Minas Gerais, Brazil**
Viçosa:UFV, 2008.Cap 2. 31p. (Tese - Doutorado em Solo e Nutrição de Plantas)

Some soils developed on the Central Plateau of Brazil have polygenetic characteristics with deeply saprolites and are of complex Genesis due to the long period of their development associated with the cycles of erosion and redeposition, typical of strongly tropical weathering. In this context, the study of the geochemistry and the spatial distribution of heavy metals becomes essential to the understand of the geology, the geomorphology evolution and the physical-chemical characteristics of the metals for successful studies. The purpose of his research was to evaluate and interpret the spatial patterns of geochemical distribution of heavy metals (Co, Cu, Ni, Pb and Zn) and major elements (Al, Fe, Ti, Mg and Mn) of natural origin in the soils of the regions of Unaí, Paracatu e Vazante, Minas Gerais and the relation with geology and geomorphology. Samples collected at two depths (0-20 and 60-80 cm) were ground and submitted to extraction with aqua-régia and de average of metal contents of the two depths was used. The altitude of the sampled regions ranged from 1040 to 480 m. Descriptive statistical analyses; Pearson's correlation and Principal Components Analysis of the contents of all metals were performed. Subsequently geoestatistical maps were obtained, utilizing ordinary kriging as the interpolator. The Pb, Zn and Mn were strongly associated among themselves as well as the Cu and Fe. The Al, predominantly found in higher altitudes (>900 m), did not show any association with heavy metals. The Pb and Zn had higher contents in soils near dolostone (altitude between 650 to 550 m). The highest contents of Cu were observed over black shales rocks (altitude between 650 to 750 m). Co and Ni were related to the regions of sediments accumulation, in the lower altitudes within the region (550

to 480 m), Even though there is a higher dispersive effect of tropical weathering in the distribution of metals, the Cu, Pb and Zn had the highest contents near their sources as result of the greater affinity of these metals to the Fe and Mn oxides, predominantly formed under tropical conditions and also present near the source of heavy metals. On the other hand, the low affinity of Ni and Co to Fe and Mn oxides and the geomorphology of the region allowed their migration along the channel network from theirs source to the zones of sediments accumulation in lower altitudes.

1. INTRODUÇÃO

Os metais pesados de origem natural são primariamente herdados do material de origem. As fontes mineralógicas dos metais sofrem transformações contínuas no caminho da evolução rocha – solo. Neste caminho, processos pedogeomorfológicos atuam, resultando em diferentes formas de distribuição dos metais na paisagem. Quando associados ao solo, os metais pesados, considerados tóxicos para a saúde humana, são bastante estáveis, dando-lhes maior possibilidade de serem acumulados e assimilados por organismos biológicos.

A distribuição dos metais durante a evolução das paisagens deve ser analisada tendo por base os conceitos clássicos da geoquímica de superfície como a abundância de elementos na sua origem, fluxos de sedimentos, mobilidade em solução e barreiras geoquímicas (Miller, 1997). A geomorfologia e, principalmente, a hidrologia influenciam fortemente na dispersão de metais no ambiente, que é afetada também pelas propriedades físico-químicas e pelo comportamento geoquímico do metal (Miller, 1997). Fatores como textura, pH, potencial redox, presença de óxidos, mineralogia, competição de metais, presença de matéria orgânica, entre outros, controlam a mobilidade em solução dos metais no solo (Miller, 1997).

Importantes ocorrências de metais pesados de origem natural ocorrem em solos sobre o Planalto Central do Brasil (Ker, 1995; Wilcke et al., 1999; Marques, 2004). Especificamente na região de Unaí-Paracatu-Vazante são encontrados diversos depósitos minerais (Dardenne, 1979 e 2000; Monteiro et al., 2006), tornando esta região naturalmente propensa à ocorrência de

elevados teores de metais pesados no solo em razão do seu contexto geológico. Nessa região, a Formação Neoproterozóica Vazante corresponde à maior área de mineração de Zn–Pb da América Latina, responsável por praticamente toda a produção brasileira desses metais. Os depósitos não sulfetados hospedados na Formação Vazante compreendem minérios de alta concentração de Zn na forma de silicatos ($ZnSiO_4$) (depósito de Vazante), e os sulfetados estão associados às seqüências carbonatadas da região (depósitos de Ambrósia, Fagundes e Morro Agudo) (Monteiro et al., 2006). Em geral, a mineração e os processos de beneficiamento do minério causam significativo impacto em rios, solo e vegetação ao seu entorno. Particularmente na região de Paracatu-Vazante, outro problema ambiental relacionado à mineração deve-se à produção de rejeitos calcários, ricos em metais pesados, que são comercializados como corretivos de acidez em sistemas agrícolas, principalmente devido ao seu menor custo (Lima, 2001). Estes materiais, de composição química relativamente desconhecida, podem se tornar fontes significativas de metais pesados (Amaral Sobrinho et al., 1992; Gabe e Rodella, 1999), induzindo ao acúmulo em solos agrícolas, na sua maioria classificados como Latossolos, de grande importância econômica no Planalto Central. Esses solos, desenvolvidos em superfícies geologicamente estáveis desde o fim do Ciclo Brasileiro, estão entre os mais velhos e intemperizados da superfície terrestre. Devido ao intenso intemperismo tropical e ao longo período de desenvolvimento, ciclos de intemperismo, erosão e redeposição imprimiram características poligenéticas e policíclicas nestes solos, assim como uma expressiva espessura e complexidade genética dos seus saprolitos. Em consequência disso, faz-se necessária uma contextualização minuciosa da evolução pedogeomorfológica da paisagem para estudos bem sucedidos de geoquímica nos ambientes tropicais, seja para fins de prospecção geoquímica ou de monitoramento ambiental de metais pesados (Anand e Paine, 2002).

No monitoramento dos metais pesados nos solos é essencial primeiramente a avaliação dos teores naturais, dependentes tanto da geologia como dos processos de formação do solo, possibilitando assim inferências fidedignas quanto aos aportes de origem antrópica dos metais no solo. A urgente demanda de maior monitoramento na região de Unaí-Paracatu-Vazante ocorre pela relativa escassez de estudos nesse contexto na região e

pelo potencial poluidor das atividades mineradoras atuantes. Um primeiro passo no monitoramento pode ser feito espacializando e delimitando as regiões de risco de contaminação para estudos posteriores mais detalhados. O conhecimento da distribuição espacial de metais pesados no solo é uma importante ferramenta para identificação de áreas contaminadas e para o suporte a decisões e planejamentos do uso do solo. Com isso, consegue-se ainda obter informações para compreensão dos fatores responsáveis pelos maiores teores de metais pesados, tais como: geologia, geomorfologia, tipos de solos e fatores antrópicos como atividades urbanas, agrícolas, industriais e mineradoras. A produção de mapas de distribuição por meio da predição da concentração de metais tem sido alcançada com sucesso por meio de interpoladores geoestatísticos (Goovaerts, 1997; Critto et al., 2003; Reimann e de Caritat, 2005; Liu et al., 2006). Contudo, informações sobre os processos físicos são importantes na interpretação da distribuição de metais na paisagem, tais como altitude, declividade e hidrografia, podendo ser obtidas por Modelos Digitais de Elevação (MDE) e Sistemas de Informações Geográficas (SIG), que são ferramentas utilizadas para introduzir um determinismo dentro dos conceitos estocásticos da geoestatística (McBratney et al., 2003).

Na premissa de que os teores de metais no material de origem da região Unaí-Paracatu-Vazante são considerados naturalmente elevados e a distribuição desses metais está estreitamente relacionada à geologia, a evolução geomorfológica da paisagem e as características geoquímicas dos metais, o objetivo do presente trabalho foi investigar e interpretar os padrões de distribuição espacial dos metais Co, Cu, Ni, Pb e Zn de origem natural e sua relação com os elementos maiores (Al, Fe, Ti, Mg e Mn) em solos desenvolvidos sobre as superfícies aplainadas da região.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Área de estudo

A região está inserida na Província Tocantins, no limite leste da Faixa Móvel Brasília (FMB), também denominada Faixa de Dobramento Brasília, com direção norte-sul, paralela à margem oeste do cráton São Francisco (Figura 1).

Na região estudada pode-se destacar 5 unidades geológicas diferenciadas (Figura 1). As unidades de idade do Proterozóico: parte superior do *Grupo Canastra* (quartzitos e filitos); *Formação Paracatu* (filitos e filitos carbonosos com lentes de quartzitos) pertencente a parte inferior do Grupo Canastra, *Formação Vazante* (dolomitos, chertes, metapelitos, ardósias, fosforitos e quartzitos) pertencente ao grupo Bambuí, e Grupo Paranoá, (quartzitos, pelitos, calcários, dolomitos, chertes e conglomerados). As unidades geológicas mais recentes, formadas no Terciário/Quaternário, correspondem às *coberturas detrítico-lateríticas em superfície de aplainamento* e *coberturas detrítico-lateríticas e/ou depósitos de origem aluvionar ou coluvionar*.

A evolução das unidades geológicas da FMB é baseada na teoria de movimentação de placas (cráton São Francisco e cráton Amazônico), tornando-se uma unidade tectônica instável que sofreu sucessivas reativações, com um histórico de metamorfismo e deformações dando origem a diversos depósitos minerais de Zn e Pb. Estes depósitos são formados como resultado de eventos hidrotermais que se encarregaram em concentrar os metais na forma de corpos mineralizados associados às seqüências carbonatadas da Formação Vazante, localizado na zona externa da FMB (Dardenne, 1979; Monteiro et al., 2006). Além disso, ocorre a exploração de ouro associada à Formação Paracatu, e os minerais que ocorre a ele associado são arsenopiritas, piritas e galena (Geo, 2005).

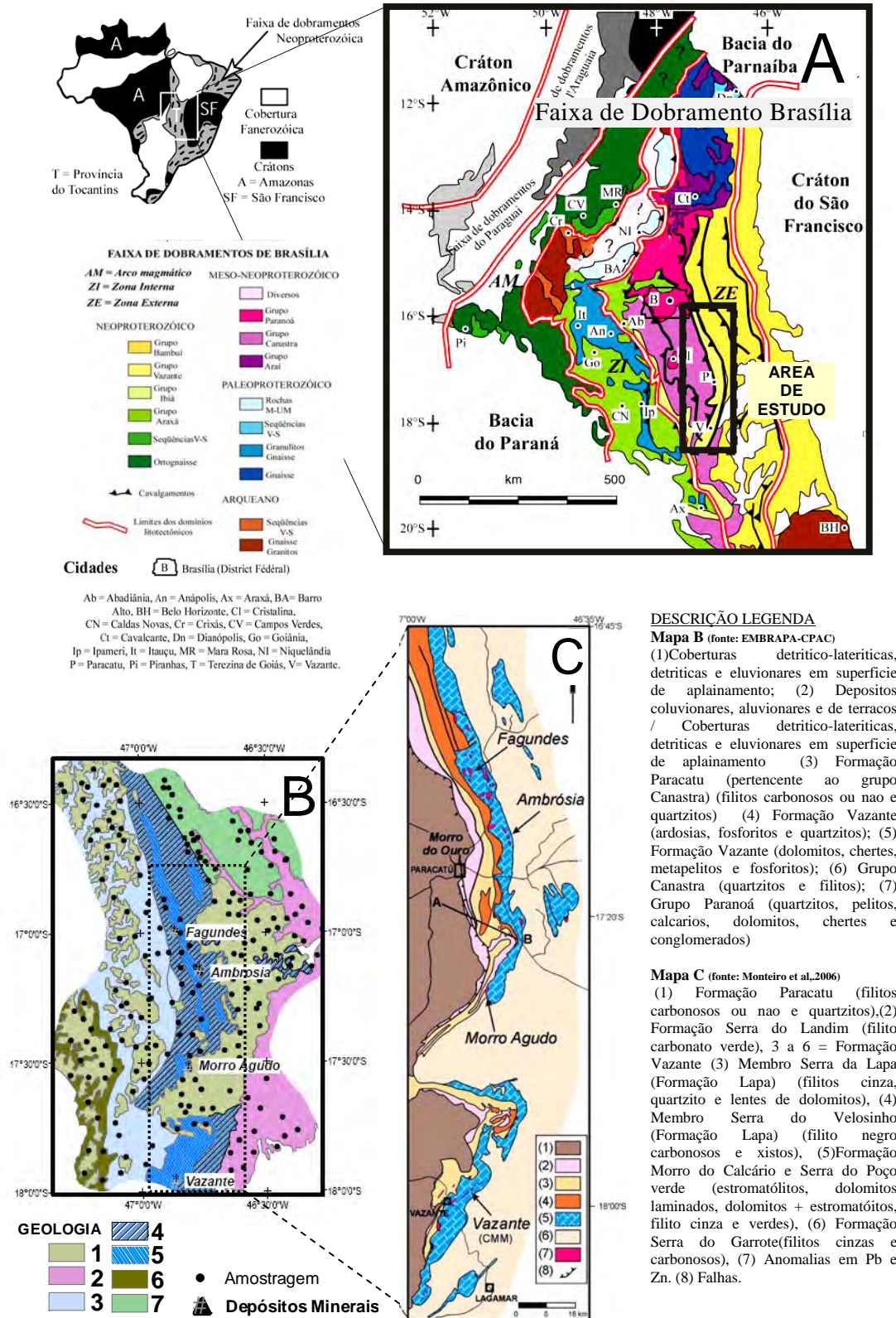


Figura 1. (A) Mapa geológico geral mostrando a localização da Província de Tocantins, onde se encontra a Faixa de Dobramento Brasília e localização da região de estudo; (B) mapa geológico detalhado, indicando os depósitos minerais e os pontos coletados; (C) Mapa geológico detalhado da Formação Vazante e grupo Canastra.

A área de estudo compreende parte das bacias dos rios Paracatu, Preto e Entre Riberios, constituindo um sistema de drenagem que flui em direção leste e deságua na grande bacia do rio São Francisco. Nesta região, situam-se os municípios de Unaí, Paracatu, Vazante e outros (Figura 2).

Geomorfologicamente, esta região abrange uma faixa de influência cárstica, situada nas depressões intermontanhas em altitude de 480 a 650 m. Ocorrem também pediplanos a altitudes de 800 m a 1100 m, denominados Planaltos Retocados, correspondendo aos extensos remanescentes da superfície Sul-Americana (Naime e Motta, 1998) (Figura 2).

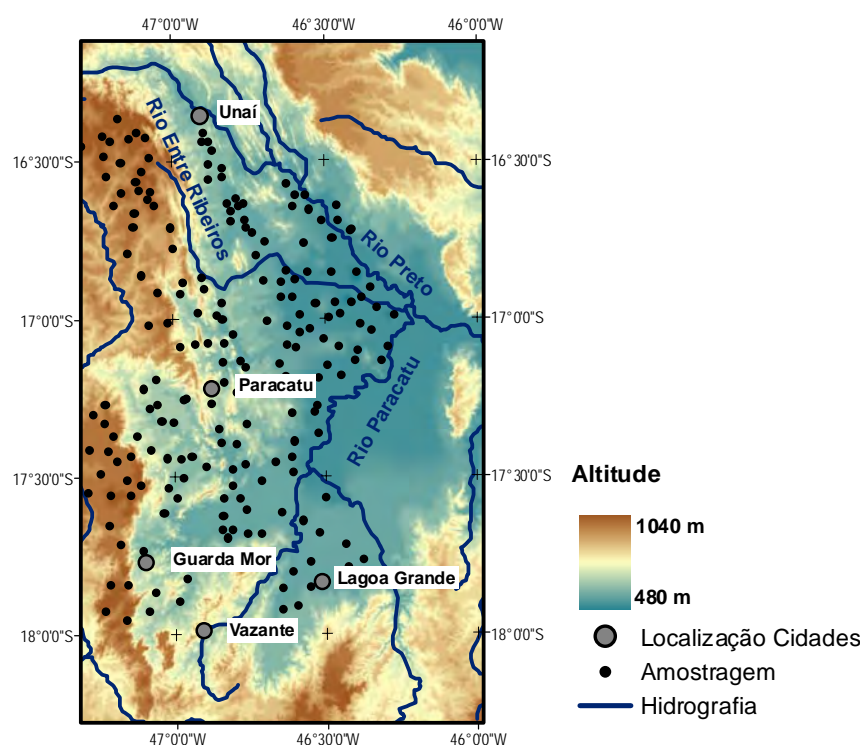


Figura 2. Modelo Digital de Elevação, pontos coletados, cidades e rios principais da região de Unaí-Paracatu-Vazante.

Os solos da região de Unaí-Paracatu-Vazante são desenvolvidos principalmente sobre rochas sedimentares com diferentes graus de metamorfismo, pertencentes à Formação Vazante, à Formação Paracatu e coberturas Detrito-lateríticas eluvionares e de origem coluvionar/aluvionar (CETEC, 1981; Naime e Motta, 1998). Os Latossolos ocorrem na região em relevos mais planos e correspondem às classes de Latossolo Vermelho e

Latossolo Vermelho-Amarelo. Os solos predominantes na superfície de aplainamento Sulamericana (1000 m a 1100 m de altitude) são mais intemperizados e mais gibbsíticos e os localizados na superfície Velhas (480 m a 700 m de altitude) originam-se de depósitos de sedimentos, normalmente menos intemperizados, mais caulíníficos e vermelhos (Naime e Motta, 1998).

2.2. Amostragem

As coletas de solos foram realizadas nas superfícies aplainadas correspondentes à superfícies Sulamericana e Velhas. As coletas foram feitas dentro dos limites das classes dos Latossolos segundo o mapeamento de Naime e Motta (1998), sendo a maior parte das amostras representativas dos Latossolos Vermelhos e Latossolos Vermelho-Amarelos. Foi utilizada uma densidade aproximada de 1 ponto para 54 km² em grade irregular perfazendo 210 pontos georreferenciados em duas profundidades. Coletaram-se amostras nas camadas de 0-20 cm e de 60-80 cm. Amostragens próximas às rodovias, cidades e mineradoras foram evitadas. Cada ponto de amostragem consistiu em três tradagens espaçadas em aproximadamente 2 m para formação de uma amostra composta. Prepararam-se tais amostras para obtenção de TFSA.

2.3 Análises químicas

As amostras de TFSA, depois de trituradas e peneiradas a 80 mesh, foram submetidas à digestão com água-régia utilizando-se 1 g de amostra em 40 ml da mistura ácida (30 mL HCl conc + 10 mL HNO₃ conc) em 3 repetições. Dentro de cada repetição, as análises foram conduzidas em seqüências aleatórias para o controle de resultados viesados. Utilizou-se espectroscopia de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado na determinação dos elementos Al, Fe, Ti, Mg, Mn, Cu, Pb, Zn, Ni e Co. A exatidão das determinações analíticas foi avaliada com amostras certificadas de referência Buffalo River Sediment (SRM 2704), San Joaquin (SRM2 700) e Lake Sediment (LKSD-1), após ataque triácido (HCl, H₂SO₄, HF) em forno de microondas.

2.4 Análises estatísticas e geoestatísticas

O presente trabalho tem a finalidade de enfatizar a influência geológica na origem dos metais pesados nos solos da região. Para ausentar a influência antrópica nos resultados estatísticos e geoestatísticos, determinou-se o fator de enriquecimento de superfície (FES) (Facchinelli et al., 2001), em que os valores de metais pesados obtidos em superfície são divididos com os valores de subsuperfície. Segundo Fachinelli et al. (2001), estudando solo de clima temperado, valores de FES maiores que 2 indicam uma adição antrópica. Desse modo, amostras de solos com valores de FES dos metais maiores que 1,5 foram retirados para uma avaliação mais criteriosa dos teores naturais de metais no solo, sendo a escolha do valor 1,5 justificada pelo maior intemperismo, lixiviação e homogeneidade geoquímica em profundidade, a que são naturalmente sujeitos os solos de clima tropical. Os dados utilizados para as análises foram as médias dos teores das duas profundidades (0-20 cm e 60-80 cm).

Foram feitas análises estatísticas descritivas das amostras (média, mediana, desvio padrão, coeficiente de variação) como uma primeira abordagem na avaliação dos teores de metais. As análises de histogramas de frequência dos teores de metais, teste de assimetria e curtose e testes Kolmogorov-Smirnof auxiliaram na avaliação do tipo de distribuição estatística dos dados. Para avaliação da relação entre os elementos estudados, utilizaram-se correlações de Pearson e Análise de Componentes Principais (ACP). A ACP permite identificar os componentes responsáveis pela variação total dos dados e os grupos de variáveis explicativas dessas variações. Nessa análise, fatores principais que respondem pela maior parte da variabilidade de todas as variáveis são identificados, decompondo-se a matriz de correlação ou covariância. No presente estudo, foi utilizada a matriz de correlação, uma vez que, naturalmente, os teores ocorrem em magnitudes diferentes para cada elemento.

A metodologia geoestatística procura extrair, de uma aparente aleatoriedade dos dados coletados, as características estruturais e probabilísticas do fenômeno regionalizado, ou seja, uma função de correlação entre os valores situados numa determinada vizinhança e a direção no espaço

amostrado (Vieira, 2000). Alguns métodos geoestatísticos permitem obter estimativas dentro de uma estrutura de distribuição das variáveis no espaço, supondo que os valores dessas variáveis, consideradas como regionalizadas, sejam espacialmente correlacionados. A correlação espacial das amostras foi analisada pelos semivariogramas experimentais, aos quais modelos matemáticos foram ajustados. Isto se faz necessário para avaliação da estrutura da variação espacial das variáveis estudadas e obtenção de parâmetros, a partir dos modelos ajustados, para utilização da krigagem ordinária. Os modelos matemáticos testados foram os exponenciais, esféricos e gaussianos. A qualidade de ajuste foi verificada utilizando a técnica de “validação cruzada”, com a utilização de todos os dados (Vieira, 2000). Os softwares utilizados foram o sistema SAS (SAS, 1998) e ArcGIS 9.0 (ESRI, 2001).

Com os resultados dos teores de Al, Fe, Ti, Mn, Mg, Cu, Co, Ni, Pb e Zn, geraram-se mapas utilizando-se a krigagem ordinária como interpolador. As variáveis Pb, Zn e Mn passaram por uma transformação logarítmica, uma vez que esses dados apresentaram acentuada assimetria. Essas transformações tornam os semivariogramas mais robustos e melhores estimativas são obtidas na krigagem (Goovaerts, 1997).

3.1 RESULTADOS

3.1. Estatísticas descritivas

A análise descritiva das variáveis foi feita com os teores médios de metais obtidos da extração em água-régia em duas profundidades. Devido ao FES superior a 1,5 encontrado para os metais pesados, vinte e sete amostras de solos foram descartadas das análises estatísticas e geoestatísticas.

No quadro 1 mostra as estatísticas descritivas para os 10 metais avaliados no presente estudo. Pode-se observar, a partir do coeficiente de assimetria, que os teores de Al, Fe, Ti, Mg e Co, tenderam a apresentar distribuição simétrica. Contudo, as distribuições das variáveis Mn, Pb e Zn, tenderam a ser positivamente assimétricas, visto que altos valores de assimetria (Quadro 1) e testes significativos de Kolmogorov-Smirnov (teste de normalidade) (K-S) (Figura 3) evidenciaram uma distribuição diferente da normal. Adicionalmente, esses metais apresentaram os maiores valores de coeficiente de variação e de curtose. Medidas de curtose menor que 3 indicam uma distribuição normal mais achatada e mais dispersa ao longo da média, como observado para o Al, Fe, Ti, Mg e Ni, e medidas maiores que 3 indicam uma distribuição mais concentrada próximo à média e poucos valores afastados da média, como observado principalmente para o Mn, Pb e o Zn. Em prospecções geoquímicas, valores altos de assimetria, curtose e desvio-padrão dos dados indicam a ocorrência de anomalias geoquímicas como observado para o Pb, Zn e Mn (Licht, 1998).

Ao comparar os teores de metais nos solos do presente trabalho com outros solos formados sobre o Planalto Central na região dos Cerrados (Quadro 1), observa-se que os valores médios obtidos de Pb, Zn e Ni foram superiores àqueles obtidos pelos estudos de Marques et al. (2004).

Quadro 1. Sumário das estatísticas descritivas dos pontos amostrados.

Parâmetros	Al	Fe	Ti	Mg	Mn	Pb	Zn	Cu	Ni	Co
	g/kg					mg/kg				
Numero observações	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210
Média	100,3	61,3	0,717	0,633	0,19	40,34	44,97	35,66	22,16	5,40
Mediana	93,5	60,8	0,650	0,613	0,13	31,61	27,58	32,48	21,30	4,94
Mínimo	5,6	4,5	0,134	0,076	0,01	1,99	6,75	7,71	3,41	1,23
Máximo	229,7	145,4	2,206	2,194	1,86	465,32	556,26	157,67	66,88	23,50
Desvio-Padrão	49,4	22,1	0,395	0,365	0,22	43,27	78,17	21,87	9,02	3,22
CV (%)	49,3	36,1	55,2	57,6	114,6	107,3	173,8	61,3	40,7	59,6
Valor Prevenção (%) ⁽¹⁾	----	----	----	----	----	7,14	2,38	6,19	17,62	0,00
Valor Intervenção (%) ⁽²⁾	----	----	----	----	----	2,8	1,90	0,00	0,00	0,00
Percentil 10	40,4	35,7	0,302	0,198	0,06	18,51	14,29	15,99	12,28	2,29
percentil 90	171,2	87,0	1,159	1,124	0,32	58,32	51,60	54,52	34,18	8,89
Assimetria	0,38	0,36	1,48	1,04	4,89	5,93	5,01	2,64	1,14	2,28
Curtose	-0,63	1,15	2,88	1,53	29,76	47,92	26,07	10,01	2,68	8,46
Fator de comparação Solos Cerrado ⁽³⁾	-----	-----	-----	-----	-----	1,55	1,73	0,94	1,58	1,08

(1) Valores de prevenção segundo a CETESB (2005) de: 25 mg kg⁻¹ para o Co; 30 mg kg⁻¹ para o Ni; 60 mg kg⁻¹ para o Cu; 72 mg kg⁻¹ para o Pb; e 300 mg kg⁻¹ para o Zn; (2) Valores de intervenção segundo a CETESB (2005) de: 35 mg kg⁻¹ para o Co; 70 mg kg⁻¹ para o Ni; 200 mg kg⁻¹ para o Cu; 180 mg kg⁻¹ para o Pb; e 450 mg kg⁻¹ para o Zn; (3) Relação dos teores médios obtidos pelo presente estudo dividido pelos teores médios (n=61) de solos do Cerrado no Planalto Central obtidos por Marques et al.,(2004)

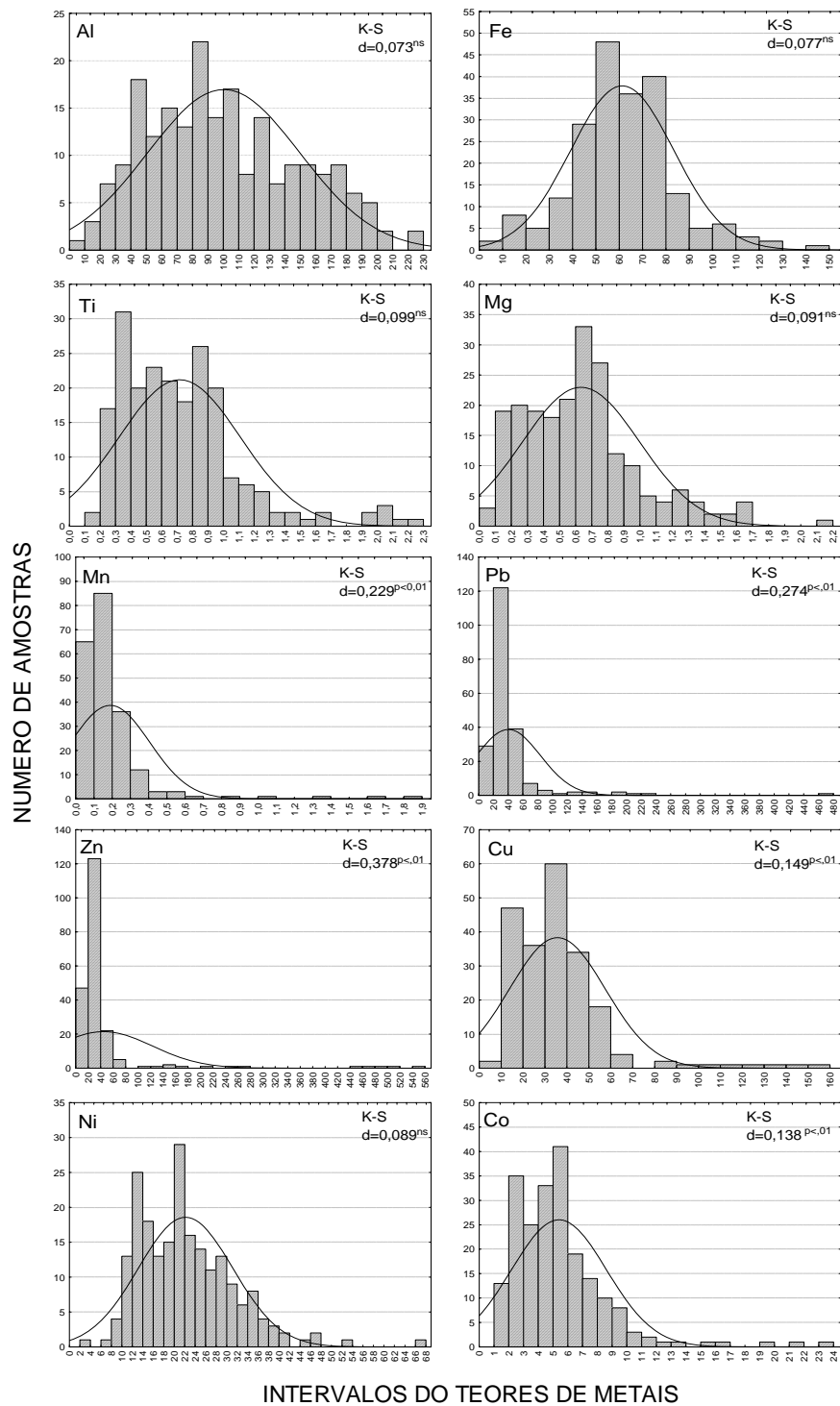


Figura 3. Histograma da distribuição de diferentes intervalos de concentração de metais (g/kg para Al, Fe, Ti, Mg, Mn e mg/kg para o Pb, Zn, Cu, Ni, CO), número de amostras dentro dos intervalos citados e resultados da parâmetros “d” para avaliação da distribuição normal dos dados pelo teste Komogorov-Smirnov.

A CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, Brasil), que propôs uma primeira lista de valores orientadores no Brasil de metais pesados para prevenção ambiental, atribui o valor de referência como reflexo da concentração natural média dos elementos, indicando situações de um solo não contaminado, sendo eles de: Pb = 17 mg kg⁻¹; Zn = 60 mg kg⁻¹; Cu = 35 mg kg⁻¹; Ni = 13 mg kg⁻¹; Co = 13 mg kg⁻¹ (CETESB, 2005). Teores de metais pesados acima dos valores de prevenção consideram a existência de uma alteração na qualidade do solo e um risco potencial à saúde humana, necessitando do controle da introdução adicional de metais pesados (via adubos, lodos de esgoto, etc.) quando os teores de metais no solo estão acima dos valores de prevenção, sendo eles de: Pb = 72 mg kg⁻¹; Zn = 300 mg kg⁻¹; Cu = 60 mg kg⁻¹; Ni = 30 mg kg⁻¹; Co = 25 mg kg⁻¹ (CETESB, 2005). Já os valores de intervenção em áreas agrícolas indicam o limite de contaminação do solo acima do qual já existe um risco potencial à saúde humana, sendo eles de: Pb = 180 mg kg⁻¹; Zn = 450 mg kg⁻¹; Cu = 200 mg kg⁻¹; Ni = 70 mg kg⁻¹; Co = 35 mg kg⁻¹.

Os teores médios de Pb, Cu e Ni estiveram acima do valor de referência, sendo que todos os metais pesados estudados apresentaram teores máximos altos, e uma pequena percentagem das amostras com teores acima dos valores de prevenção, com exceção do Co (Quadro 1). Já o Pb e o Zn apresentaram algumas amostras com teores acima do valor de intervenção, demonstrando a necessidade de um melhor monitoramento ambiental para o gerenciamento das áreas mais contaminadas representadas por essas amostras.

3.2. Correlações

No Quadro 2 são apresentadas as correlações de Pearson entre os teores dos elementos nos solos estudados. Um alto coeficiente de correlação sugere um comportamento geoquímico semelhante e/ou fontes de variação comum desses elementos. Observa-se correlação significativa positiva do Al com o Fe e Ti. Por outro lado, o Al apresenta correlações negativas com o Mg, Zn e o

Co. Entre os metais pesados estudados, observa-se correlações significativas entre os Zn, Pb e Mn. Correlações significativas também foram observadas também de Mg com Zn, Ni e Co. Em contraposição, a correlação do Cu com o Mg não foi significativa. Foi observada, também, correlação significativa do Cu com o Fe.

Quadro 2. Coeficientes de correlação ⁽¹⁾ obtidos entre todos os elementos em estudo.

	Al	Fe	Ti	Mg	Mn	Pb	Zn	Cu	Ni	Co
Al	1									
Fé	0,31***	1								
Ti	0,37***	0,30***	1							
Mg	-0,43***	0,19**	-0,13	1						
Mn	-0,15	0,17	0,20**	0,38***	1					
Pb	-0,02	0,19**	0,26***	0,13	0,60***	1				
Zn	-0,20**	0,02	0,10	0,29***	0,75***	0,64***	1			
Cu	-0,09	0,52***	0,04	0,19**	0,20**	0,16	0,14	1		
Ni	-0,12	0,04	-0,20**	0,46***	0,19**	0,03	0,13	0,38***	1	
Co	-0,28***	0,06	-0,03	0,36***	0,37***	0,13	0,25***	0,38***	0,71	1

(1) Correlação de Pearson em que *** correspondem aos valores significativos a 0,1 % de probabilidade e ** significativo a 1% de probabilidade

3.3. Análise de Componentes Principais

Para a melhor avaliação das relações entre os metais estudados e os grupos de amostras geoquimicamente semelhantes, foi realizada a Análise de Componentes Principais (ACP) (Figura 4). Foram utilizados os três primeiros componentes principais, que explicaram, juntamente, 68,4 % da variação total dos dados.

Os metais pesados, bem como o Fe, Mn e Mg correlacionaram-se negativamente com o primeiro Componente Principal (PC1), com o qual a variável Al foi positivamente correlacionada. Essa variável encontra-se isolada no gráfico da ACP, demonstrando a menor relação com os outros metais (Figura 4A). Com o segundo Componente Principal (PC2), foram observadas correlações positivas do Al e Ti, que estiveram em sentido oposto às variáveis Mg, Co e Ni que apresentaram correlações negativas com o PC2. Com relação aos escores atribuídos às amostras, os solos desenvolvidos em superfícies inferiores a 800 m

contribuíram com os autovetores dos metais pesados e do Fe e Mn, considerando que os solos desenvolvidos sobre superfícies superiores a 900 m são predominantemente relacionados ao autovetor da variável Al (Figura 4B).

Com as correlações das variáveis com os eixos do segundo e terceiro componente principal (Figura 4C), consegue-se uma melhor separação do grupo formado pelas variáveis correlacionadas negativamente ao PC1 na Figura 4A. Três agrupamentos de amostras de solos puderam ser distinguidos (Figura 4C e 4D).

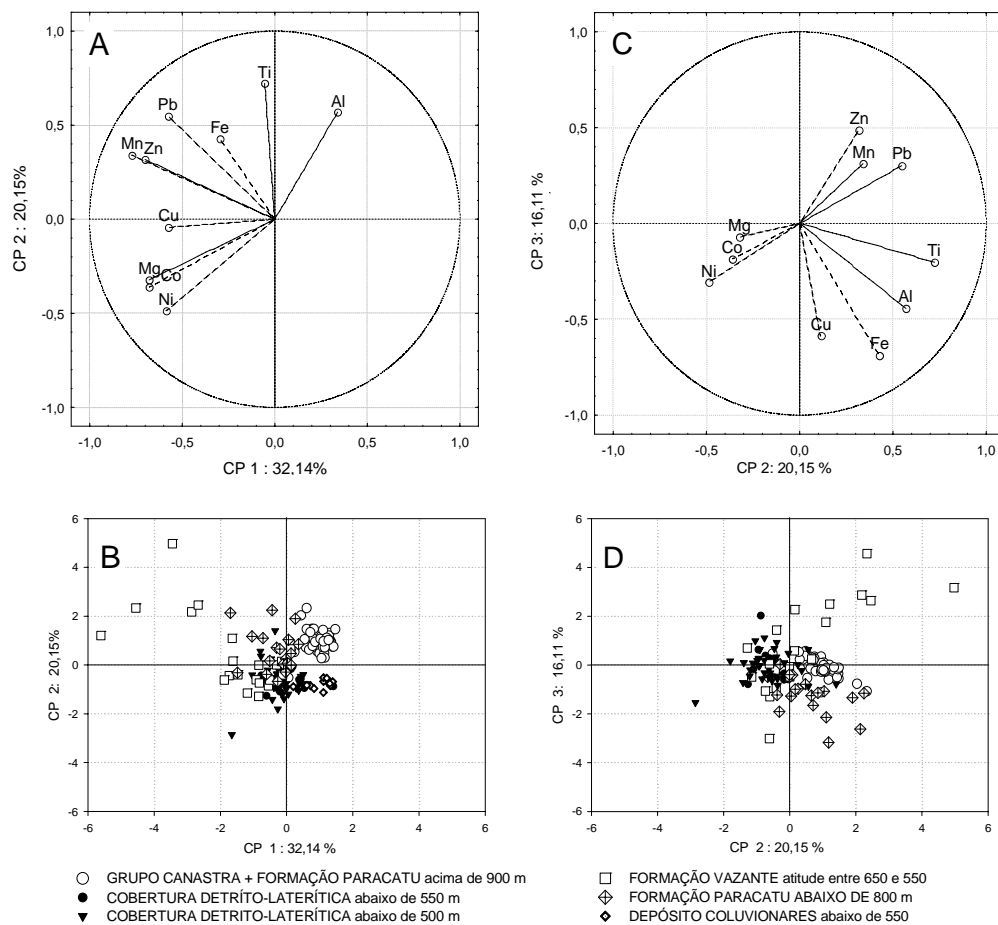


Figura 4. Gráfico dos componentes principais e suas respectivas correlações com as variáveis estudadas (A, C), e gráficos dos escores das amostras utilizadas, identificando seus respectivos grupos geológicos (B, D), para o primeiro e o segundo componentes principais (A, B) e o segundo e o terceiro componentes principais (C, D).

No primeiro grupo formado pelas variáveis Mn, Zn e Pb, de correlação positiva com o PC2 e PC3 (Figura 4C), observa-se em sua maioria as amostras de solos sobre a Formação Vazante (Figura 4D), cujos escores das amostras em relação aos PC2 e PC3 são também positivos. No segundo grupo, as amostras com valores positivos dos escores em relação ao PC2 e negativas em relação ao PC3 são representativas principalmente dos solos sobre a Formação Paracatu abaixo de 800 m. Estas amostras estão relacionadas ao grupo das variáveis Cu, Fe, Al e Ti. O terceiro grupo, formado pelas amostras com valores negativos dos escores em relação ao PC2 e PC3, tem a maior contribuição das amostras representativas dos solos formados sobre as coberturas detrito-lateríticas, que estão relacionadas às variáveis Mg, Ni e Co. Com a ACP, pode-se separar dentro da região, 4 sub-regiões geoquimicamente semelhantes: sub-região em altitudes superior a 900 m desenvolvidos sobre o Grupo Canastra e Formação Paracatu associada ao Al e Ti; sub-região em altitudes menores que 800 m sobre a Formação Paracatu associada ao Al, Fe, Ti e Cu; sub-região desenvolvida sobre a formação Vazante, em altitudes menores que 650 m associada ao Mn, Pb e Zn; e sub-região desenvolvida sobre as coberturas detrito-lateríticas em altitudes menores que 650 m, associada ao Mg, Ni e Co.

3.4. Caracterização da variabilidade espacial

Na figura 5 são mostrados os semivariogramas experimentais e o modelo matemático a eles ajustados. No quadro 3 são mostrados os parâmetros desses modelos e a avaliação da qualidade do ajuste, feito por meio da validação cruzada dos semivariogramas. O modelo gaussiano foi utilizado para o Co; o modelo esférico para o Al, Ti, Mg, Pb e Cu; e o modelo exponencial para Fe, Mn, Ni e Zn. Todos os modelos teóricos apresentaram um ajuste adequado aos semivariogramas experimentais (Quadro 3). Os melhores ajustes dos semivariogramas ocorrem quando valores da variância ficam próximos a um e valores da média próximos a zero (Vieira, 2000).

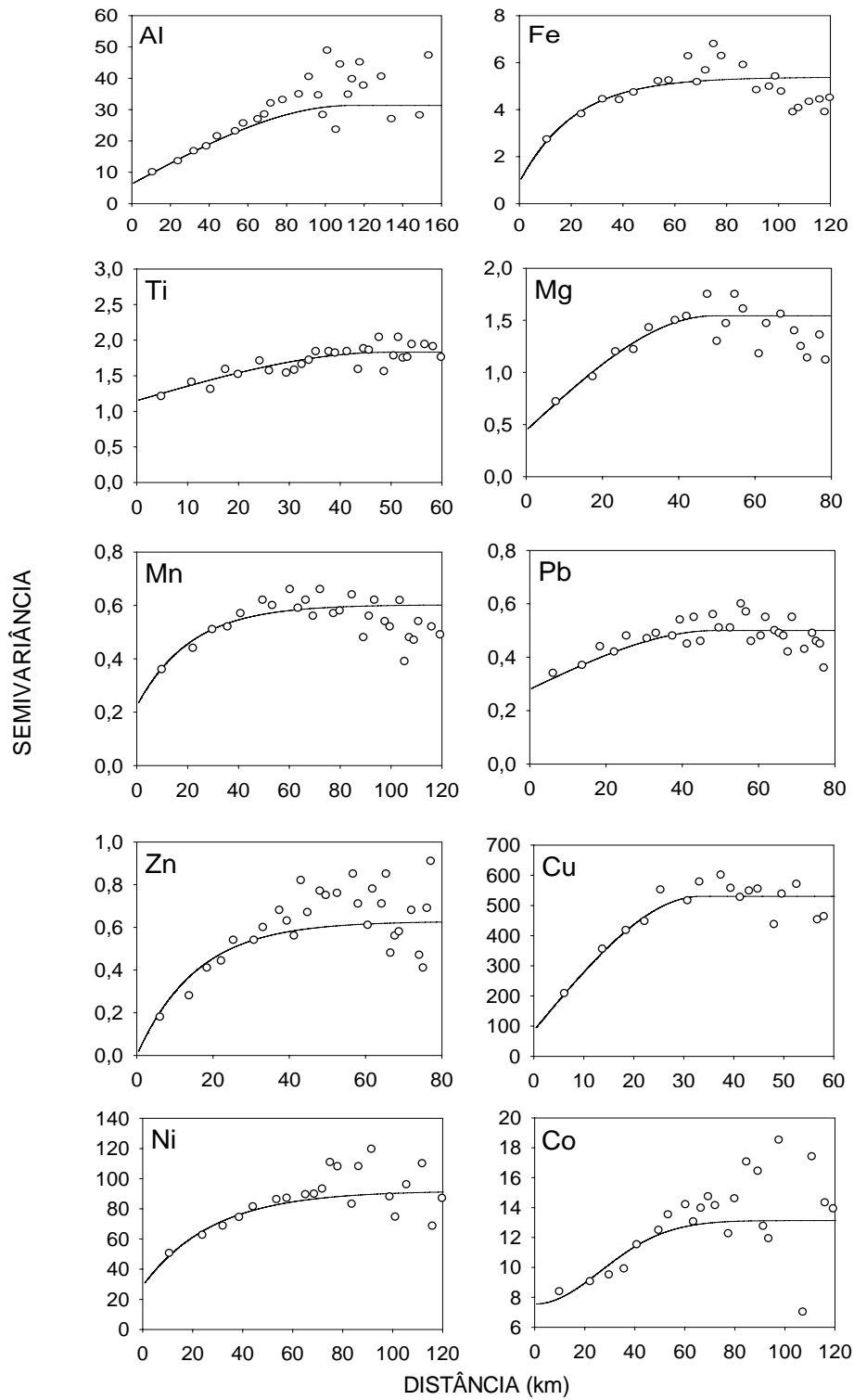


Figura 5. Semivariogramas experimentais dos teores de metais nos solos da região e os modelos teóricos ajustados.

Os efeitos pepitas (C_0) significam, em alguns casos, que existe descontinuidade entre valores separados por distâncias menores do que o usado na escala de amostragem, ou então, as variações aleatórias são importantes na região (Goovaerts, 1997). O efeito pepita foi analisado por meio de sua percentagem no patamar com o objetivo de avaliar o grau de dependência espacial (Cambarella et al., 1994) (Quadro 3). Somente o Ti, Zn e o Cu apresentaram um alto grau de dependência espacial (< 25%). Os demais metais estudados apresentaram um grau moderado de dependência espacial, e nenhum metal apresenta um grau fraco de dependência espacial.

Quadro 3. Modelos teóricos e parâmetros estimados dos semivariogramas experimentais das variáveis em estudo e a estatística (média e variância) da validação cruzada dos erros de estimação.

Elemento ⁽¹⁾	Modelo	Parâmetros ⁽²⁾			Validação Cruzada ⁽³⁾		
		C_0	$C_0 + C_1$	$C_0/(C_0 + C_1)^{(4)}$	a	Variância	Média
Al	esférico	5,69	28,9	19,7	96,1	1,015	-0,0012
Fe	exponencial	1,31	5,93	22,1	91,7	1,034	0,0034
Ti	esférico	1,16	1,98	58,5	54,8	0,941	0,0041
Mg	esférico	0,44	1,53	28,8	49,8	1,049	0,0058
Mn ⁽⁵⁾	exponencial	0,27	0,62	43,5	63,3	0,988	-0,0023
Pb ⁽⁵⁾	esférico	0,29	0,511	56,8	48,5	1,386	-0,0404
Zn ⁽⁵⁾	exponencial	0,01	0,644	1,6	47,6	1,008	0,0098
Cu	esférico	85,9	533	16,1	33,7	0,983	0,0085
Ni	exponencial	27,3	93,5	29,2	84,6	0,97	-0,0083
Co	gaussiano	7,64	14,4	53,1	79,2	1,074	-0,0119

(1) Os elementos Al, Fe, Ti e Mg estão em dag/kg e os elementos Mn, Pb, Zn, Cu Ni e Co em mg/kg. (2) C_0 = efeito pepita; C_0+C_1 = patamar; a = alcance; (3) Validação cruzada feita com a média do erro reduzido e a variância do erro reduzido (Viera, 2000); (4) Grau de dependência espacial em percentagem, sendo classificado em: <25% = forte; entre 25 e 75 % = moderada e > 75% = fraca. (5) Para os elementos Mn, Zn e Pb foi utilizada a transformação logarítmica dos teores.

O alcance informa até qual distância existe dependência espacial. Ao ultrapassá-la considera-se que existe independência estatística entre amostras. Dessa forma, pode-se obter uma idéia da capacidade de dispersão dos elementos. O alcance, variando entre 34 km e 96 km, permite inferir que a distância da autocorrelação espacial é muito maior que o intervalo da distância média de 7,4 km entre amostras. Isso indica que a forma de amostragem utilizada para o presente estudo mostrou-se apropriada pela capacidade de representar adequadamente a estrutura espacial, resultando em mapas de interpolação

geoestatística de melhor qualidade (McGrath et al., 2004). O Al e Fe apresentaram maior valor de alcance, possivelmente pela abundância desses elementos nos mais variados tipos de rochas. Dentre os metais pesados, o Cu, Pb e Zn apresentaram o menor valor de alcance em comparação ao Ni e ao Co, sugerindo maior capacidade de dispersão desses dois últimos metais.

3.5. Distribuição espacial dos teores de metais nos solos da região

3.5.1. Pb, Zn, Cu, Ni e Co

Para inferências quanto ao padrão de distribuição espacial dos metais pesados na região de estudo, foram feitos mapas dos teores de Pb, Zn, Cu, Ni e Co utilizando a krigagem ordinária (Figura 6).

O Zn e Pb apresentaram um padrão de distribuição espacial semelhante, e as regiões de maiores teores tenderam a ocorrer dentro da unidade metapelítica-dolomítica da Formação Vazante. Regiões com teores maiores que 72 mg kg^{-1} para o Pb e 300 mg kg^{-1} para o Zn (Valores de prevenção – CETESB, 2005) ocorrem próximas aos afloramentos de calcários dolomíticos na porção central dessa Formação. A zona com teores maiores de Pb ocorre também na porção sul da Formação Paracatu. A percentagem da área em que ocorrem teores acima dos valores de prevenção em relação ao total da área estudada é de 0,87 % para o Zn e 6,68% para o Pb, correspondendo a 13,6 e 103,6 mil hectares, respectivamente. Menores teores de Pb e Zn são encontrados no sentido das menores altitudes (coberturas detrito-laterítica), evidenciando um incipiente padrão de dispersão ao longo da declividade.

Maiores teores de Cu são encontrados nos solos sobre a superfície aplainada de aproximadamente 650 m a 750 m de altitude, onde se encontra filitos e filitos carbonosos pertencentes à Formação Paracatu. Os teores de Cu ultrapassam o valor de prevenção de 60 mg kg^{-1} estipulado pela CETESB (2005), porém não chegam próximos ao valor de intervenção.

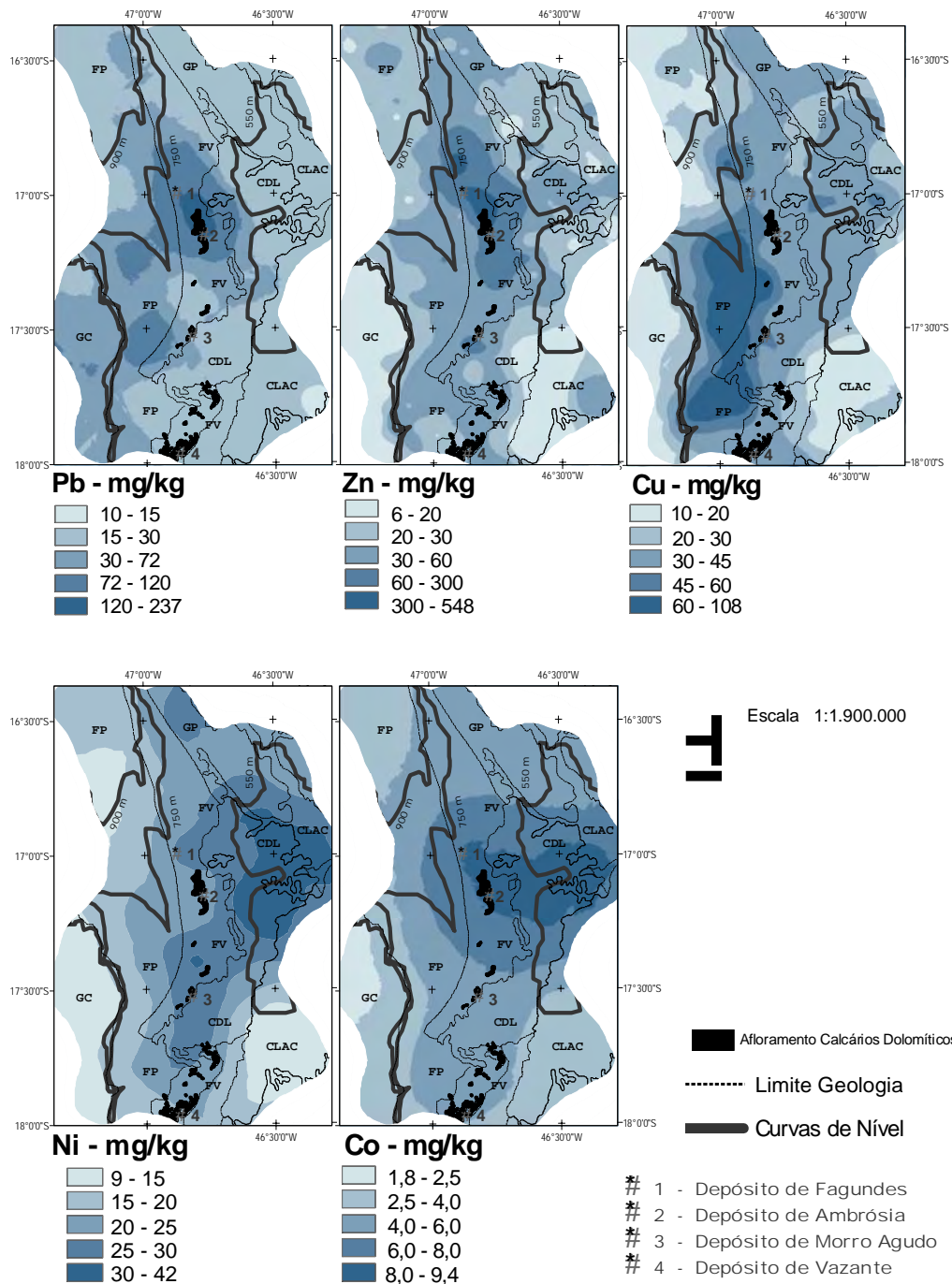


Figura 6. Distribuição dos teores de Pb, Zn, Cu, Ni e Co, por interpolação geostatística utilizando a krigagem ordinária, geologia da região, localização dos afloramentos dos calcários dolomíticos, localização dos depósitos minerais. GC (grupo Canastra), FP (Formação Paracatu), GV (Grupos Vazante), CDL (Cobertura Detrito Laterítica), CLAC (Cobertura Detritica Lateritica/Depósitos aluvionares e coluvionares).

A área onde o valor de prevenção é ultrapassado corresponde a 5,08% da área total estudada, correspondendo a 79,7 mil hectares. Os teores de Cu não são encontrados exclusivamente na Formação Paracatu e teores médios (20-40 mg kg⁻¹) ocorrem em menores altitudes, sobre a Formação Vazante e sobre as coberturas detrito-lateríticas.

Maiores teores de Ni e Co, que apresentam um padrão de distribuição espacial semelhante, são encontrados nos solos formados sobre a Formação Vazante e nos solos sobre as coberturas detrito-lateríticas em menor altitude. Os teores de Ni ultrapassam o valor de prevenção de 30 mg kg⁻¹ (CETESB, 2005) em 5,82% da área total estudada, correspondendo a 91,1 mil hectares. Os teores de Co são baixos em comparação aos outros metais, e seus teores não ultrapassam os limites de prevenção da CETESB (2005).

3.5.2. Fe, Al, Ti, Mn e Mg

A distribuição do Al, Fe, Ti, Mn e Mg (Figura 7) auxilia na interpretação da distribuição dos metais pesados, já que esses elementos maiores podem estar associados ao material de origem e/ou aos processos de dispersão comum aos metais pesados. Com isto, pode-se avaliar os padrões espaciais de distribuição de elementos maiores e metais pesados.

Maiores teores de Fe estiveram relacionados aos solos formados sobre a Formação Paracatu e os menores teores tendem a ocorrer sobre as coberturas Detrito-lateríticas nas regiões de menor altitude.

Em geral, altos teores de Al e Ti são encontrados na região de altitude superior a 800 m, correspondente às unidades geológicas superiores do grupo Canastra. A superfície em cotas de 1000 m corresponde à antiga superfície Sulamericana (Naime e Motta, 1998), sendo a mais antiga da região e com um alto grau de intemperismo. Conseqüentemente, solos sobre estas superfícies são mais gibbsíticos e com maior presença de óxidos de Ti, pela menor depleção de elementos com valência de 3+ ou mais (Marques et al.,2004), resultando em maiores valores de Al e Ti extraído pela água-régia.

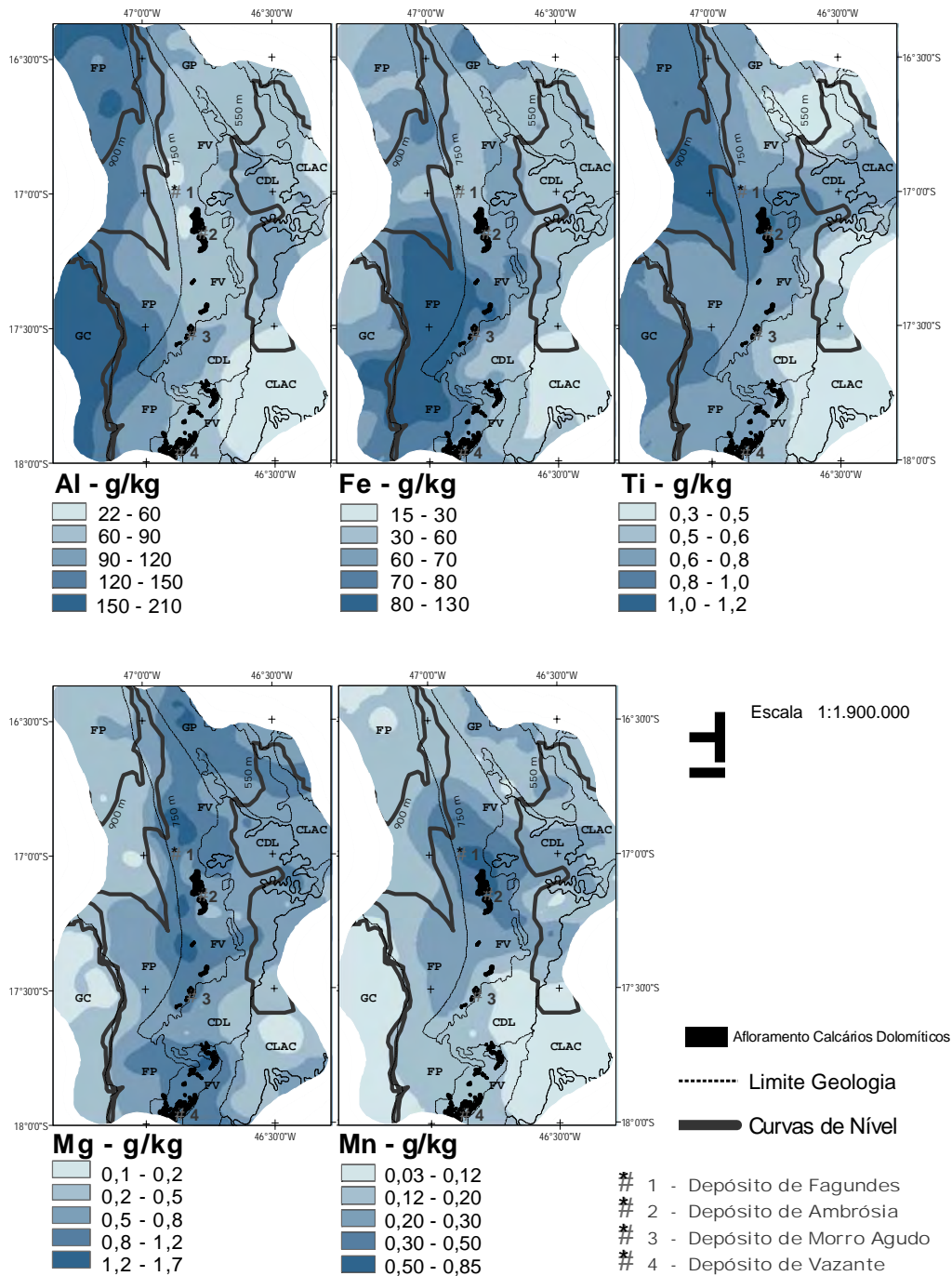


Figura 7. Distribuição dos teores de Al, Fe, Mn e Mg por interpolação geoestatística utilizando a krigagem ordinária, geologia da região, localização dos depósitos minerais. GC (grupo Canastra), FP (Formação Paracatu), GV (Grupos Vazante), CDL (Cobertura Detrito Laterítica), CLAC (Cobertura Detritica Lateritica/Depósitos aluvionares e coluvionares).

Nas regiões de menores altitudes, o Al está relacionado aos solos sobre as coberturas detrítico-lateríticas, geralmente mais caulínícos (Naime e Motta, 1998). Altos teores de Mn ocorrem exclusivamente na porção central da Formação Vazante. A origem do Mn na região está relacionada aos eventos hidrotermais, e o enriquecimento do Mn, além do Pb e Zn, aconteceu mais intensamente nos dolomitos próximos ao depósito de Ambrósia (Monteiro et al., 2006). Os teores de Mg distribuem-se ao longo do Formação Vazante e sobre o grupo Paranoá. Os dolomitos são as principais fontes de Mg na região. Podem-se observar menores teores de Mg distribuindo-se ao longo do declive, caracterizando o sentido da dispersão do Mg.

4. DISCUSSÃO

4.1. Fontes de Pb e Zn e sua relação com a geologia da região

A evolução geotectônica da Faixa Móvel Brasília, onde está inserida a região de Unaí-Paracatu-Vazante, foi desencadeada pela movimentação dos crátons São Francisco e Amazônico. São registrados três eventos tectônicos de maior importância de idade pré-cambriana que ocorreram nesta região, sendo os dois primeiros de caráter dúctil (fase extensional), e o terceiro, de caráter rúptil (compressional). Eventos de sedimentação, deformação e metamorfismo ocorreram durante esta evolução geotectônica e imprimiram as características geoquímicas das rochas na região.

Na fase extensional ocorreu a sedimentação do grupo Canastra (1,2 bilhões de anos) (Dardenne, 1979 e 2000). Esse grupo é representativo das seqüências depositadas durante a evolução da margem passiva na borda oeste do cráton São Francisco. A deposição dessas seqüências ocorre em ambiente plataformar de águas rasas mais a leste, favorecendo a formação de seqüências superiores carbonáticas e seqüências inferiores ricas em carbono, sulfetos e sedimentos terrígenos (Fuck et al., 1993). Após o evento compressional e a inversão das seqüências depositadas, o grupo Canastra é caracterizado em sua base por cálcio-filitos e cálcio-xistos da Formação Serra do Landim (Madalosso, 1980) e, mais ao topo, por filitos carbonosos da Formação Paracatu.

Os filitos da Formação Serra do Landim apresentam teores elevados no Cu associado à malaquita [$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})$] (Viviani et al., 2000), precipitada durante enriquecimento em superfície (supergênicos) em ambiente deposicional, sugerindo-a como fonte de Cu nos solos desenvolvidos sobre essa Formação. Já os filitos da Formação Paracatu são enriquecidos em Cu, Fe e carbono orgânico

que, confinados juntamente em um ambiente deposicional após os processos supergênicos, encontraram condições físico-químicas favoráveis à sua precipitação na forma de sulfetos (calcopirita e pirita) em sedimentos terrígenos (Zini et al., 1988). Nesse sentido, os processos acumuladores relacionados à adsorção e transporte são favorecidos em rochas sedimentares de textura mais fina. Com isto, maiores teores de Cu e Fe são encontrados em solos desenvolvidos em menores altitudes sobre a Formação Paracatu e Formação Serra do Landim (Figuras 6 e 7). A distribuição estatística dos teores de Cu é mais próxima à normal, sem assimétrica acentuada (Quadro 1), sugerindo que não houve um evento tectônico concentrador (hidrotermais, por exemplo), resultando em amostras com maiores teores em solos sobre uma região restrita. Embora ocorrendo em menores teores em comparação à Formação Vazante, o Zn e Pb são também encontrados na Formação Paracatu e a ocorrência desses metais está relacionada ao mesmo processo genético de enriquecimento supergênico do Cu (Zini et al., 1988).

A Formação Neoproterozóica Vazante hospeda o maiores depósitos de Pb-Zn da América do Sul. Estes consistem em depósitos não sulfetados (Vazante) e sulfetados (Morro Agudo, Fagundes e Ambrósia) (Misi et al., 2005; Monteiro et al., 2006). Os dois depósitos em exploração, Vazante e Morro Agudo, representam reservas de minério de 18 Mt a 23% de Zn e 8 Mt a 6,3% de Zn e 2,2% de Pb, respectivamente (Teixeira et al., 2007). Com relação à metalogênese desses metais, Misi et al. (2005) propõe uma mineralização inicial de Pb e Zn, que acontece juntamente com o processo de sedimentação e formação da margem passiva.

Os depósitos da formação Vazante são associados ao fluxo de fluidos direcionados pela tectônica compressional em um sistema de hidrotermais que passaram em zonas de alimentação localizadas em grandes profundidades. Durante a passagem das hidrotermais, o Pb e Zn foram capturados pelas soluções sulfetadas dessas hidrotermais, resultando na concentração dos maiores teores de Pb e Zn nos depósitos de Fagundes, Ambrósia, Morro Agudo e Vazante, que ocorrem associadas às seqüências carbonatadas da Formação Vazante (Monteiro

et al., 2006). Nessas seqüências, atualmente correspondentes aos morros de calcários que afloram na região, o retículo cristalino dos dolomitos é enriquecido em Pb e Zn: a facilidade da substituição, que ocorre em condições de alta temperatura e pressão, do Ca e Mg pelo Pb e Zn, ocorre em virtude dos raios iônicos similares desses metais. Os corpos mineralizados pelas hidrotermais influenciaram os solos em uma área restrita dentro da Formação Vazante, e somente aqueles próximos às minas de Ambrósia e Fagundes apresentam os maiores teores de Pb e Zn (Figura 6a e 6b). Próximos a esses depósitos ocorre a formação de *gossans*, que são as partes superiores e expostas dos veios sulfetados, e as mineralizações em Morro Agudo e Vazante ocorrem em maior profundidade (Monteiro, 2002). Resultado disso é a presença de altos teores de Pb e Zn nos solos formados próximos aos depósitos de Ambrósia e Fagundes. A distribuição estatística dos teores de Pb, Zn e Mn indicam uma forte assimetria, o que é característico de anomalias geoquímicas e de eventos geoquímicos concentradores de metais, como hidrotermais (Quadro 1) (Licht, 1998). Os dolomitos associados às zonas mineralizadas próximas ao depósito de Ambrósia apresentam uma particularidade de serem mais enriquecidos em Mn e Fe, devido ao mesmo contexto metalogenético do Pb e Zn (Monteiro et al., 2006). Em consequência disso, são encontrados maiores teores de Mn próximos ao depósito de Ambrósia.

Teores elevados de Co no solo ocorrem nas regiões próximas aos depósitos sulfetados de Ambrósia e Fagundes (Figura 6) e com relação ao Ni, são observados maiores teores também dentro da Formação Vazante. A origem do Ni e Co na região Unaí-Paracatu-Vazante está associada principalmente às unidades metapelíticas-dolomíticas que ocorrem dentro da Formação Vazante. Esses elementos, quando não associado a rochas máficas, podem estar associados a sulfetos como pirita (FeS_2), pirrotita (FeS), calcopirita (CuFeS_2) e arsenopirita (AsFeS_2) (Wedepohl, 1978; Ure e Berrow, 1982).

4.2. Dispersão dos metais na paisagem

A distribuição dos metais durante a evolução das paisagens é dependente da capacidade de adsorção dos metais aos componentes do solo durante o intemperismo; da geomorfologia e da hidrologia facilitando a dispersão de metais no ambiente; e das barreiras geoquímicas, que são componentes no solo que impedem a maior dispersão de metais (Miller, 1997). Os metais podem ser transportados livres em solução, na forma de complexos ou associados aos minerais de argila e compostos orgânicos (Quantin et al., 2002; Sommer et al., 2000).

Desde o final do Proterozóico até o Ordoviciano Superior (final do Ciclo Brasileiro), consolidou-se um domínio cratônico estável que, associado a um clima tropical, promoveu uma intensa ação do intemperismo químico, formando saprólitos bastante profundos. Esse intenso intemperismo é um processo importante para o aplainamento generalizado e formação da superfície sulamericana segundo a teoria da echiplanção (Vitte, 2001). Durante o intemperismo dos minerais primários, os metais pesados solubilizados são lixiviados ou precipitados juntamente com outros metais (Al, Fe, Ti e Mn) em função da mobilidade deles. Devido ao intenso intemperismo, os solos tropicais são predominantemente constituídos de óxidos (Fonte e Weed, 1996).

Esses óxidos e hidróxidos de Al, Fe e Mn são minerais anfóteros que ocorrem como fases discretas e/ou associados a outros minerais na forma de revestimentos (Axe e Trivedi, 2002). Adicionalmente, esses minerais possuem uma grande superfície específica ($>400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), presença de microporos e diferentes sítios de adsorção, o que lhes confere uma significativa ação na mobilidade, distribuição e atenuação dos metais pesados (Axe e Trivedi, 2002). A adsorção de metais pesados em óxidos de Fe e Mn tem sido estudada por muitos autores e, em geral, os trabalhos têm definido a seguinte ordem de adsorção de íons de metais pesados nesses óxidos: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Ni}$ para os óxidos de Mn (McKenzie, 1989); $\text{Cr} > \text{Al} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Mn}$ para goethita (Fischer et

al., 2007), Pb> Cu>Zn>Co>Ni>Mn e Pb>Cu>Zn>Ni>Cd>Co para hematita e Fe amorfo, respectivamente (Ross, 1994).

Os maiores teores de Pb e Zn na região próxima aos depósitos de Ambrósia e Fagundes indicam uma mesma origem destes metais. A relação entre os teores de Pb/Zn nos solos próximos ao depósito de Ambrósia e Fagundes varia entre 0,35 a 1,5. Porém, Monteiro (2002), ao analisar quimicamente rochas representativas das mineralizações sulfetadas e dos dolomitos alterados pelas hidrotermais nos depósitos de Ambrósia e Fagundes, encontrou relações dos teores de Pb/Zn entre 0,005 e 0,023. Os teores elevados de Mn próximo aos depósitos de Ambrósia e Fagundes (Figura 7) e a maior sorção do Pb em relação ao Zn nos óxidos de Mn (McKenzie, 1989) indicam que, apesar de uma mesma fonte, o Pb está sendo mais enriquecido nos solos formados próximo às fontes dos metais. As anomalias geoquímicas de Pb e Zn ocorrem próximas às fontes dos metais, principalmente no entorno dos depósitos de Fagundes e Ambrósia (Figura 6).

Com relação ao Cu, o enriquecimento ocorre em solos com maiores teores de Fe, solos estes formados sobre a Formação Paracatu (Figura 6 e 7). Nos dois casos, os óxidos de Mn (para Pb) e Fe (para Cu) tornam-se barreiras geoquímicas bastante eficientes limitando a dispersão do Pb e Cu na região. O padrão de dispersão de metais na forma de halos geoquímicos próximos à fonte é um comportamento tipicamente encontrado em regiões de clima tropical e relevos mais suaves (Anand e Paine, 2002).

Durante o quaternário/terciário ocorreram processos erosivos responsáveis pela dissecação da superfície Sulamericana. Nas superfícies em altitudes maiores que 900 m, remanescentes dessa dissecação, restaram os solos mais antigos e intemperizados datados do Cretáceo. Sob estas condições, os metais de menor mobilidade, tais como o Al e Ti, acumularam-se nas superfícies em altitude maiores que 800 m (Figura 7). Segundo Marques et al. (2004), as antigas superfícies geomorfológicas do Planalto Central do Brasil são enriquecidas em metais com valência de 3+ ou mais (Ti, Cr, La, V), pela presença de materiais resistentes ou pela incorporação desses metais em minerais secundários como

óxidos de Fe, gibbsita e caulinita. Nessas superfícies, os elementos divalentes como Co, Ni, Cu, Pb, Mn e Zn foram mais perdidos devido à menor associação aos óxidos e à lixiviação intensa favorecida pela sua posição no relevo.

As superfícies em altitude menores que 700 m são mais jovens, datadas do terciário, resultados da dissecação relacionada ao Ciclo das Velhas (Kinge, 1956). Particularmente na região Unaí-Paracatu-Vazante, a presença de rochas calcárias facilitou a evolução de uma depressão situada a altitudes entre 480 e 700m, na forma de uma extensa planície, de morfologia levemente ondulada (Figura 2). Como consequência da dissecação da paisagem ocorre o transporte do resíduo laterítico com minerais residuais e de elementos mais móveis. Todo esse material é acumulado principalmente nas menores altitudes (entre 480 e 550 m). Os maiores teores de Ti ocorrem nas maiores altitudes com uma diminuição gradual dos teores ao longo das menores altitudes. Minerais de óxidos de Ti são considerados os componentes bastante imóveis no solo (Sudom e Arnaud, 1971). Ademais, os óxidos de Ti são bastante resistentes ao intemperismo, podendo ser enriquecidos em solos e sedimentos como produto do intemperismo mais intenso (Milnes e Fitzpatrick, 1989). Geralmente, maiores teores de Ti podem ser encontrados nas frações areia, onde se encontram os minerais de Ti mais resistentes (Borowiec et al., 1977). Sendo a origem do Ti principalmente relacionada às superfícies de maiores altitudes, pode-se sugerir o padrão espacial do Ti (Figura 6) como melhor testemunho do fluxo de transporte dos resíduos lateríticos durante a dissecação e evolução da paisagem. As coberturas detrito-lateríticas que ocorrem na Superfície Velhas são constituídas de materiais alóctones e autóctones de idade do terciário (Naime e Motta, 1998). Os metais com menor afinidade com os óxidos de Fe e Mn foram preferencialmente transportados. De modo geral, a afinidade relativa dos metais com os óxidos ocorre inversamente proporcional aos valores de alcances, calculados pelos semivariogramas (Quadro 3): Cu (a = 33,7 km) < Zn (47,6 km) < Pb (48,5 km) < Co (79,2) < Ni (96 km).

Trofimuk (1978), estudando os halos geoquímicos resultantes da dispersão dos metais a partir de mineralizações sulfetadas ricas em Au, detectou também

diferentes tipos de halos geoquímicos, sendo os elementos Pb, Zn, Cu, Ag, Mn encontrados mais próximos de corpos mineralizados, e os elementos Co, Ni, Mo, Bi mais distantes, em regiões de menor altitude. Matos et al. (2001) reportaram que o Pb e Cu são bastante imóveis em solo tropicais, ao contrario do Ni, que é mais translocado em latossolos do Brasil. Considerando a simultaneidade desses metais no solo, Fontes e Gomes (2003) encontraram uma menor capacidade competitiva do Ni aos sítios adsortivos quando comparado ao Pb e Cu. Isto posto, nota-se que a menor capacidade de adsorção do Ni e Co favoreceu sua migração ao longo da rede de drenagem a partir da sua fonte, nas regiões dentro da Formação Vazante, para as coberturas detrito-lateríticas.

A baixa variabilidade dos níveis de metais em grandes distâncias sugere um ambiente de deposição de partículas sedimentares em águas calmas (Miller, 1997), como tipicamente observadas pelo padrão de distribuição espacial e pelo maior alcance no semivariograma do Ni e Co (Quadro 3). A geomorfologia da região influenciou na dispersão principalmente do Ni e Co, não afetando expressivamente a dispersão do Pb, Zn e Cu.

5.1 CONCLUSÃO

- Os estudos geoquímicos, com ênfase no aspecto ambiental, realizados nas superfícies aplainadas da região Unaí-Paracatu-Vazante confirmaram a abundância de Zn e Pb nos solos da Formação Vazante, principalmente nas proximidades das rochas carbonáticas localizadas próximas aos depósitos minerais de Ambrósia e Fagundes. Além disso, foram registrados teores elevados de Cu na Formação Paracatu, assim como de Ni nas coberturas detritica-laterítica e depósitos aluvionares e coluvionares que ocorrem nas partes mais baixas da região. O Co apresenta um padrão de distribuição espacial semelhante ao Ni, porém baixos teores são observados para o Co.
- Apesar de um maior efeito dispersivo do intemperismo tropical na distribuição de metais, o Cu, Pb e Zn apresentaram maiores teores próximos a suas fontes, devido principalmente à participação de óxidos de Fe e Mn como barreiras geoquímicas também presentes nas fontes desses metais. Já o Ni e o Co apresentaram-se mais dispersos na região com maiores teores em zonas de acumulação de sedimentos. Isto ocorre pela menor capacidade de adsorção do Ni e Co aos componentes do solo.
- Os teores totais de todos os metais estudados determinados pela água-régia ultrapassam os limites de prevenção da CETESB (2005), com exceção do Co. Os teores máximos de Pb e Zn nestas mesmas regiões ultrapassaram os valores de intervenção. Os valores numéricos preestabelecidos para avaliação da qualidade do solo (prevenção e intervenção) são utilizados para diagnóstico e apoio à decisão quanto às ações posteriores nas áreas suspeitas de contaminação e

maior atenção deve ser dada às regiões com maiores teores de Pb e Zn dentro da Formação Vazante.

CAPÍTULO 3

DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE Pb E Zn EXTRAÍDOS PELO DTPA E RELAÇÃO COM A GEOLOGIA, GEOMORFOLOGIA E SOLOS DA REGIÃO DE UNAÍ, PARACATU E VAZANTE, MG

RESUMO

BURAK, Diego Lang. **Distribuição espacial de Pb e Zn extraídos pelo DTPA e relação com a geologia, geomorfologia e pedogênese da região de Unaí, Paracatu e Vazante, MG.** Viçosa: UFV, 2008. Cap 3. 38p. (Tese - (Doutorado em Solo e Nutrição de Plantas))

Considerando a disponibilidade um dos atributos mais importantes para avaliação da potencial toxidez dos metais pesados no solo, o presente capítulo objetivou avaliar os padrões de distribuição espacial do Pb e Zn extraídos pelo DTPA (fração disponível) e suas relações os teores de Al, Fe, Mn, Mg, Pb e Zn extraídos pela água-régia (pseudo-totais), contextualizando ainda a geomorfologia e geologia. A relação dos teores de Pb e Zn extraído pelo DTPA com os atributos químicos, físicos e mineralógicos de solos representativos da região também foi

avaliada. Os teores disponíveis de Pb e Zn são baixos. De modo geral, somente o Pb apresenta teores disponíveis mais elevados, e a região mais rica em Pb (disponível e pseudo-total) ocorre próximo aos dolomitos, caracterizados como fontes de Pb na região. Nas regiões com os maiores teores de Pb extraídos pelo DTPA e água-régia, esse metal ocorre associado aos óxidos de Mn. A geomorfologia influenciou na dispersão principalmente do Zn mais disponível como evidenciado pela menor relação entre o padrão de distribuição espacial dos teores em superfície e em subsuperfície. Adicionalmente, os teores dessas duas camadas não apresentam relação com teores pseudo-totais. Teores disponíveis elevados de Zn e Pb na camada e 60-80 cm ocorrem em solos com um menor grau de intemperismo (solos sobre filitos carbonosos) e/ou com influência dos processos de sedimentação onde esses metais estão em formas mais trocáveis.

ABSTRACT

BURAK, Diego Lang. **Spatial distribution of Pb and Zn extracted by DTPA and its relationship with the geology, geomorphology and pedogenesis of Unai, Paracatu e Vazante, State of Minas Gerais, Brazil.** Viçosa: UFV, 2008. Cap 3. 38p. (Tese - (Doutorado em Solo e Nutrição de Plantas))

Availability is one of the most important attributes for evaluating the potential toxicity of heavy metals in soils. Therefore, this chapter had the objective of evaluating the patterns of spatial distribution of Pb and Zn extracted by DTPA (available fraction) and their relation to the contents of Al, Fe, Mn Mg, Pb and Zn extracted by aqua-régia (pseudo-totals). The geomorphology and the geology were also considered. In addition, e evaluated the relations of the contents of Pb and Zn extracted by DTPA with chemical, physical and mineralogical attributes of soils representatives of the region. The amounts of Pb and Zn were low. In general, only the Pb had higher available amounts and the richest in Pb pseudo-total contents in vicinities regions of the dolostone, characterized as Pb sources in the region. In the zones with the highest amounts of Pb extracted by DTPA and aqua-régia, this metal occurs associated with the Mn oxides. The geomorphology affected mainly the dispersion of more available Zn, as revealed by the smaller relation between the patterns of spatial distribution of the amounts on surface and subsurface. In addition, the contents of these two layers do not have relations with the pseudo total amounts. High available contents of Zn and Pb on the 60-80 cm layer occur in soils with a lower degree of weathering (soils on black shale) and in soil under the influence of sedimentations processes, where these metals exist in more exchangeable forms.

1.INTRODUÇÃO

A qualidade do solo, conceituada como a funcionalidade dos fatores químicos, físicos e biológicos que tornam o solo apto à produção vegetal, é também avaliada atualmente pela ausência de teores tóxicos de metais pesados. Os metais pesados, quando em altos teores no solo, são considerados tóxicos para as plantas e à saúde humana, e, adicionalmente, são bastante estáveis na natureza, dando-lhes maior possibilidade de serem acumulados no solo e introduzidos nos organismos vivos.

A biodisponibilidade dos metais é um atributo difícil de se avaliar (Peijnenburg e Jager, 2003), sendo específico a cada microorganismo, planta ou animal envolvido. Os riscos ecotoxicológicos associados dependem basicamente das suas formas químicas no solo, capazes de facilitar a acumulação nos organismos vivos (plantas ou animais). As vias de contaminação até os organismos vivos pela sua acumulação são governadas pela disponibilidade dos metais pesados no solo, que pode ser avaliada por diferentes extratores químicos. Então, a disponibilidade, dependendo das fases portadoras dos metais pesados e das propriedades dos solos, é o atributo mais importante para a avaliação da toxidez desses metais.

Vários extratores têm sido utilizados em estudos de avaliação de metais disponíveis (Mulchi et al., 1991; Abreu et al., 1995). A extração com DTPA (ácido dietileno-triaminopentaacético) (Lindsay e Norvell, 1978) foi adotada e amplamente utilizada para vários metais como o Mn, Zn, Cu, Fe em solos do Brasil (Abreu et al., 1995, 2002 e 2005). Porém, a eficiência desse extrator para a avaliação da disponibilidade de Pb para várias culturas ainda é contestável (Mulchi et al., 1991; Abreu et al., 1995), não existindo ainda um consenso do melhor extrator. Apesar disso, o teor de Pb extraído pelo DTPA é bastante utilizado no

monitoramentos dos níveis tóxicos no solo (Wallace e Wallace, 1994; Abreu et al., 2005).

Estudos comparativos relacionando os teores obtidos do Pb e Zn com o DTPA com aqueles obtidos em diferentes frações, alcançadas por meio de extrações seqüenciais, em geral apontam a melhor correlação entre os teores extraíveis em DTPA com aqueles mais associados às formas solúveis, trocáveis e ligadas à matéria orgânica, ou seja, as formas consideradas mais lábeis no solo (LeClaire et al., 1984).

Por outro lado, os valores empregados para avaliação dos metais pesados no solo consideram seu teor total de forma a prevenir a toxidez em longo prazo (CETESB, 2001). Para os valores orientadores de metais pesados estipulados para São Paulo e utilizados para o Brasil (CETESB, 2005), o extrator sugerido é a água-régia. Essa mistura ácida [$3(\text{HNO}_3)$: $1(\text{HCl})$], embora não seja capaz de fornecer o teor total de metais pesados devido à não dissolução de silicatos, fornece teores próximos do total, denominado pseudo-total. Admite-se que o pseudo-total seja uma estimativa adequada do total a ser disponibilizado em longo prazo, uma vez que os metais inclusos na rede cristalina de silicatos são praticamente indisponíveis (Alloway, 1995).

Os metais pesados, quando presentes no solo, podem ser de origem antrópica ou natural. Importantes ocorrências naturais de metais pesados ocorrem em solos do Planalto Central do Brasil (Ker, 1995; Marques, 2004). Especificamente na região de Unaí-Paracatu-Vazante, são encontrados diversos depósitos minerais (Dardenne, 1979; Dardenne et al., 1998; Monteiro et al., 2006), tornando esta região naturalmente propensa à ocorrência de elevados teores de metais pesados no solo, em razão do seu embasamento geológico. No entanto, apesar de existirem diversos estudos sobre a geologia da região, escassos são aqueles abordando a geoquímica e a ocorrência de metais pesados nos solos.

A ocorrência natural de metais pesados no solo dependente tanto do material geológico como dos processos que interferem na formação do solo. Adicionalmente, a mobilidade, a disponibilidade e os fluxos dos metais pesados são governados pelas formas químicas em que se associam ao solo. A

distribuição dessas formas, além das propriedades de cada metal, está relacionada a fatores condicionados pelo solo como: pH, potencial redox, textura, composição das argilas, capacidade de troca catiônica (CTC), quantidade e natureza dos componentes orgânicos e competição com outros metais pelos sítios adsortivos (Alloway, 1995).

Na região Unaí-Paracatu-Vazante, a ocorrência de metais pesados de origem antrópica está principalmente associada às atividades de mineração. O problema principal está relacionado ao modo de disposição dos rejeitos de mineração e possibilidade de sua dispersão no ambiente. Os rejeitos então gerados apresentam altos teores de metais. Lima (2001) encontrou teores de 1052 mg kg⁻¹ de Pb e 3900 mg kg⁻¹ de Zn em resíduos calcários das regiões de mineração em Vazante em extrações com água-régia. Borges Junior (2002), determinando valores orientadores locais de qualidade do solo, encontrou em solos adjacentes às áreas mineradas na mina de Vazante teores de Zn 21 vezes maior que o seu valor de referência de qualidade (VRQ) (60 mg kg⁻¹) e, para o Pb, foram encontrados teores 200 vezes maiores que o VRQ de 17 mg kg⁻¹.

Nos estudos de metais pesados em uma região, o primeiro passo consiste na espacialização e delimitação de regiões de risco à contaminação para estudos posteriores mais detalhados. A espacialização dos teores de metais pode ser obtida com sucesso por técnicas geoestatísticas, que são ferramentas amplamente utilizadas na ciência do solo para caracterizar a variabilidade dos atributos do solo, inclusive para fins de estratificação e identificação de diferentes pedoambientes (Voltz et al., 1997). O conhecimento da distribuição espacial dos teores de metais pesados no solo é uma poderosa ferramenta para compreensão dos fatores controladores dos seus valores anômalos, tais como: geologia, geomorfologia, tipos de solos e fatores antrópicos como atividades urbanas, industriais e mineradoras.

O objetivo deste capítulo foi avaliar os teores de Pb e Zn extraídos pelo DTPA e interpretar sua distribuição espacial em função da geologia, geomorfologia e solos, enfatizando suas propriedades químicas, físicas e mineralógicas.

2.MATERIAIS E MÉTODOS

2.1.Área de estudo

2.1.1. Geologia

A região de estudo tem como embasamento geológico uma unidade tectônica instável (Faixa Móvel Brasília) que sofreu sucessivas reativações em consequência da orogênese do Ciclo Brasileiro, com um histórico de metamorfismo e deformações originando diversos depósitos minerais de Zn e Pb na região. Esses depósitos são associados às seqüências carbonatadas da Formação Vazante, que foram metamorfisadas e enriquecidas em Pb e Zn em decorrência de eventos hidrotermais que ocorreram durante o período compressivo do Ciclo Brasileiro (Dardenne, 1998; Monteiro et al., 2006).

Na região estudada pode-se destacar 5 unidades geológicas diferenciadas (Figura 1). As unidades de idade do Proterozóico: parte superior do *Grupo Canastra* (quartzitos e filitos); *Formação Paracatu* (filitos e filitos carbonosos com lentes de quartzitos) pertencente a parte inferior do Grupo Canastra, *Formação Vazante* (dolomitos, chertes, metapelitos, ardósias, fosforitos e quartzitos) pertencente ao grupo Bambuí, e Grupo Paranoá, (quartzitos, pelitos, calcários, dolomitos, chertes e conglomerados). As unidades geológicas mais recentes, formadas no Terciário/Quaternário, correspondem às *coberturas detrito-lateríticas em superfície de aplainamento* e *coberturas detrito-lateríticas e/ou depósitos de origem aluvionar ou coluvionar*. Das amostras coletadas sobre essas regiões, oito foram selecionadas a partir dos resultados obtidos da distribuição espacial dos metais para estudos mais detalhados da química, física e mineralogia.

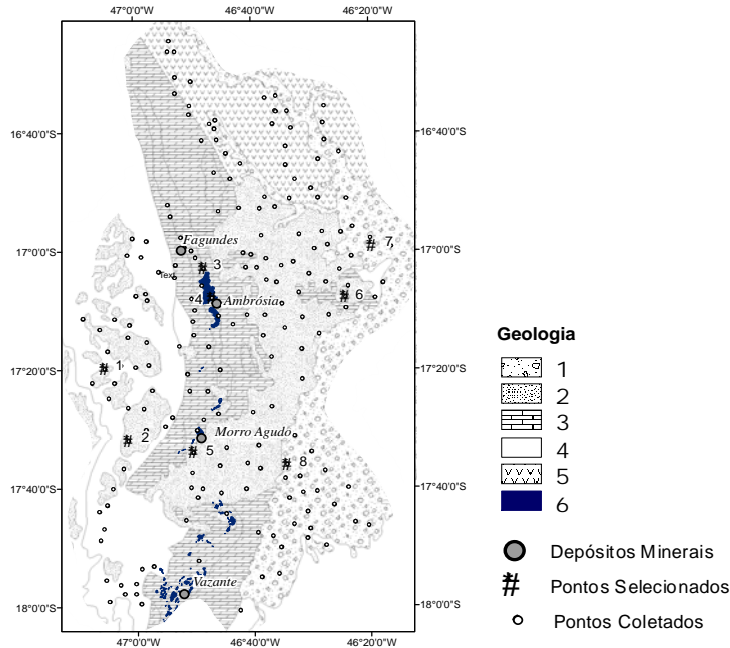


Figura 1. Mapa com a geologia, os depósitos minerais, os pontos coletados e pontos selecionados na região. Descrição Legenda Geologia: (1) Depósitos coluvionares/aluvionares (Depósitos coluvionares, aluvionares e de terraços e/ou Coberturas detritico-lateríticas, detriticas e eluvionares em superfície de aplainamento) (2) Coberturas detritico-lateríticas (Coberturas detritico-lateríticas, detriticas e eluvionares em superfície de aplainamento) (3) Formação Vazante (dolomitos, chertes, metapelitos, ardósias, fosforitos e quartzitos) (4) Formação Paracatu (filitos carbonosos ou não e quartzitos) (5) Grupo Paranoá (quartzitos, pelitos, calcários, dolomitos, chertes e conglomerados) (6) Afloramentos rochosos de calcários dolomíticos.

2.1.2. Geomorfologia

A área de estudo compreende parte das bacias dos rios Paracatu, Preto e Entre Ribeiros, constituindo um sistema de drenagem que flui em direção leste e deságua na grande bacia do rio São Francisco (Figura 2). Nesta região situam-se os municípios de Unaí, Paracatu, Vazante, Guarda-Mor, Lagoa Grande e outros.

A paisagem da região evolui ao longo de uma prolongada interação de regime climático tropical semi-úmido com fatores lito-estruturais, edáficos e bióticos (Ab'Saber, 1977). A estabilidade lito-estrutural, associada a um clima tropical, favorece a formação de saprolitos bastante profundos sob uma intensa ação do intemperismo químico. Por conseqüência, as extensas planícies

laterizadas produzidas pelo ciclo sul-americano sofrem o entalhamento que produziu depressões correlacionadas à Superfície Velhas e Paraguaçu de King (1956).

Inserida na superfície Sulamericana de aplainamento (900 m a 1040 m), ocorre um relevo rebaixado caracterizado por uma superfície entre altitudes de 480 m a 700 m, em que se pode separar duas superfícies intermediárias, uma em altitude de 480 m a 600 m e outra entre 600 m e 750 m, com diferentes embasamentos geológicos. A superfície aplainada intermediária que ocorre entre 600 m a 750 m de altitude é formada sobre a formação Paracatu e se encontra mais soerguida por estar sobreposta às unidades geológicas do grupo Vazante. Além disso, a maior resistência dos filitos da formação Paracatu ao intemperismo em comparação ao grupo Vazante (dolomitos e ardósias) resultou no menor rebaixamento dessa área. Nessa superfície, as formas de relevos são evoluídas da dissecação fluvial com menor expressão de deposição fluvial (CETEC, 1988).

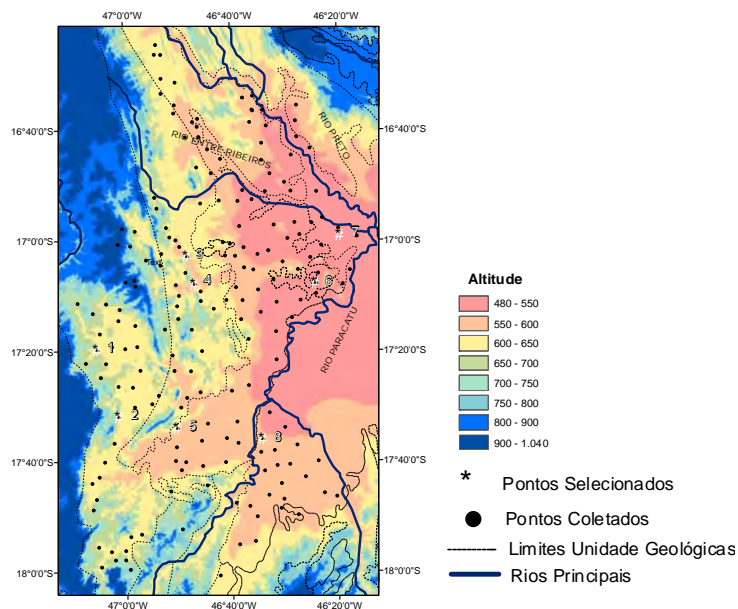


Figura 2. Mapas com o modelo digital de elevação, os limites das unidades geológicas (descrita na Figura 1), os rios principais, os depósitos minerais e os pontos coletados.

Na região mais rebaixada, a altitudes médias de 600 m, encontra-se a parte central da região de estudo, apresentando feições cársticas relacionadas à formação Vazante, onde morros de calcários dolomíticos remanescentes cobertos pela vegetação de Mata Seca podem ser reconhecidos na paisagem. Na parte leste dessa mesma região rebaixada, em cotas entre 480 m e 550 m, predominam as coberturas detrito-lateríticas localizadas em uma região de depressão limitada pelos planaltos. Nessas regiões, as formas de relevo são evoluídas de processos de deposição fluviais, ou seja, terraços, várzeas e planícies fluviais são de maior expressão nestas superfícies (Naime e Motta, 1998).

2.1.3. Solos

Somente a classe Latossolo foi contemplada no procedimento de amostragem devido a sua maior importância para a agricultura da região.

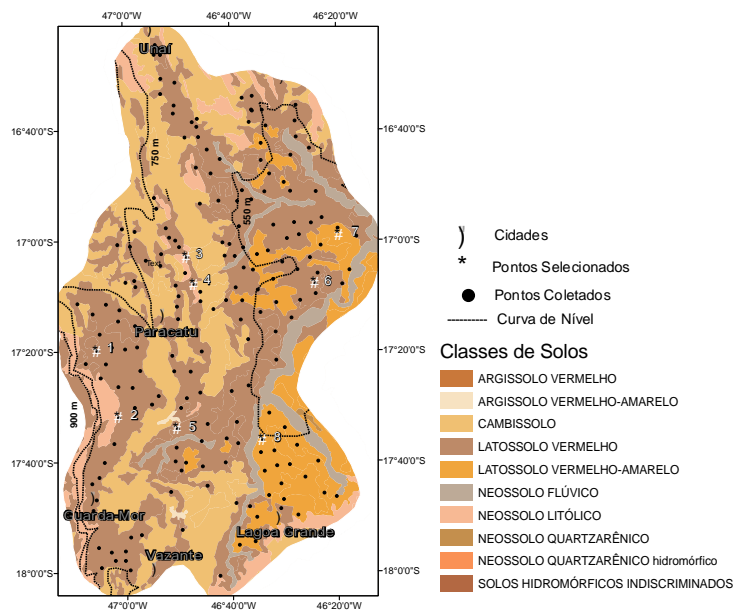


Figura 3. Representação esquemática de solos (segundo Naime e Motta, 1998), cidades principais, pontos coletados, pontos selecionados na região e curvas de nível (somente das cotas de 550 m, 750 m e 900 m).

Os Latossolos ocorrentes na área correspondem às classes de Latossolo Vermelho e Latossolo Vermelho-Amarelo (Naime e Motta, 1998) (Figura 3). Os Latossolos Vermelhos que ocorrem na maior parte das superfícies de aplainamento (800 m a 1100 m de altitude) são mais intemperizados, predominando a gibbsita na fração argila. Já os Latossolos localizados na parte rebaixada são normalmente menos intemperizados, mais caulíníticos e hematíticos, resultando uma cor mais avermelhada (Naime e Motta, 1998). Sobre as coberturas detrito-lateríticas de origem aluvionar e coluvionar, a classe predominante é dos Latossolos Vermelho-Amarelos. Dentre as diversas variações texturais dessas coberturas, as mais argilosas ocorrem em um ambiente de sedimentação lacustre (CETEC, 1988).

2.2. Amostragem

O procedimento de amostragem é descrito no Capítulo 1. Foram utilizados para o presente capítulo somente as amostras da região mais rebaixada, em que foram observados maiores teores de metais pesados. Com isso, foram utilizadas 183 amostras georreferenciadas. Foram utilizados os teores de Pb e Zn extraídos pela água-régia e pelo DTPA nas camadas de 0-20 cm e de 60-80 cm das amostras georreferenciadas.

2.3. Análises dos metais: extrações com água-régia e DTPA

As amostras de TFSA, depois de trituradas e peneiradas a 80 mesh, foram submetidas à digestão com água-régia utilizando-se 1 g de amostra em 40 ml da mistura ácida (30 mL HCl_{conc} + 10 mL HNO_{3 conc}). As análises foram feitas para a determinação dos teores de Al, Fe, Mg, Mn, Pb e Zn. A extração com DTPA foi feita na TFSA de acordo com o método de Lindsay e Norvell (1978) para determinação dos teores de Pb e Zn. Utilizou-se espectroscopia de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado na determinação dos elementos Al, Fe, Mg, Mn, Pb e Zn. As análises foram conduzidas em seqüências aleatórias e as

repetições separadas em séries. Com isso, obteve-se maior aleatoriedade e controle de resultados viesados. A acurácia das determinações analíticas foi avaliada com amostras certificadas de referência Buffalo River Sediment (NIST 2704), San Joaquim (NIST 2700) e Lake Sediment (LKSD-1), após digestão total em forno de microondas.

2.4. Análises estatísticas e geoestatísticas

As análises estatísticas descritivas (média, mediana, desvio-padrão, coeficiente de variação, assimetria e curtose) foram efetuadas com os teores das amostras em superfície e em subsuperfície, como uma primeira abordagem na avaliação do Al, Fe, Mg, Mn, Pb e Zn extraído pela água-régia e do Pb e Zn extraído pelo DTPA. Na avaliação da relação entre os teores das camadas de 0-20 cm com as camadas de 60-80 cm, foram utilizados gráficos de dispersão, sendo os teores da camada de 0-20 cm o eixo das abscissas e os teores da camada de 60-80 cm o eixo das ordenadas. Para avaliação da relação entre os teores extraídos pela água-régia e DTPA, foram feitas análises de correlações de Pearson.

As análises de distribuição espacial foram feitas com os teores extraídos pela água-régia das camadas de 60-80 cm, objetivando a melhor avaliação da influência do material de origem na distribuição de metais. Os teores extraídos pelo DTPA, nas camadas de 0-20 cm e 60-80 cm, foram utilizados, tendo em vista a maior diferença dos teores de metais entre superfície e subsuperfícies. A variabilidade espacial das amostras foi analisada pelos semivariogramas experimentais, aos quais modelos matemáticos foram ajustados. Isto se faz necessário para determinação da estrutura da variação espacial das variáveis estudadas e obtenção de parâmetros para utilização da krigagem ordinária. Os modelos matemáticos testados foram os exponenciais, esféricos e gaussianos. A qualidade de ajuste foi verificada utilizando-se a técnica de “validação cruzada”, com a utilização de todos os dados (Vieira, 2000). Os softwares utilizados foram o sistema SAS (SAS, 1998) e ArcGIS 9.0 (ESRI, 2001).

3.RESULTADOS

3.1. Resultados estatísticos dos teores de metais

3.1.1. Análise descritiva

A análise descritiva dos resultados de extração com água-régia e DTPA é apresentada nos Quadros 1 e 2, respectivamente.

As amplitudes dos teores de Al, Fe, Mn e Mg encontradas com extrações pela água-régia, tanto para as camadas de 0-20 cm quanto para as de 60-80 cm, estão dentro daquelas geralmente encontradas em solos da região do Cerrado, segundo o estudo de Marques (2000). Esse autor avaliou solos, em sua maioria da classe dos Latossolos, localizados em diferentes localidades da região do Cerrado. Os resultados da estatística descritiva desses metais, nas camadas de 0-20 cm e de 60-80 cm foram semelhantes com relação aos teores extraídos pela água-régia. A maior diferença entre a mediana e a média, associada aos maiores valores de assimetria e curtose para o Mn extraído pela água-régia, indica uma distribuição assimétrica dos dados, o que caracteriza a presença de poucas amostras com valores bastantes acima do valor da média.

A estatística descritiva dos teores de Zn e Pb extraídos pela água-régia nas camadas de 0-20 cm e 60-80 cm apresentaram valores próximos entre as camadas 0-20 e 60-80 cm. No presente estudo, as médias dos teores de Pb e Zn extraídos pela água-régia nas duas camadas estão acima daquelas encontradas em solos do Cerrado sobre o Planalto Central por Marques et al. (2004). Os teores médios de Zn, nas camadas de 0-20 cm e de 60-80 cm extraídos pela água-régia estão abaixo do valor de referência de qualidade (VRQ) de 60 mg kg^{-1} , segundo a CETESB (2005). Já os teores de Pb estão acima do VRQ (17 mg kg^{-1} para o Pb)

em superfície e em subsuperfície. Com o percentil 90, observa-se que de 10 % das amostras apresentam-se com teores acima de 97 e 89 mg/kg para as camadas de 0-20 cm e 60-80 cm, respectivamente. Esses teores estão acima do valor de prevenção de 72 mg/kg para o Pb, estipulado pela CETESB (2005). Nas camadas de 0-20 cm e de 60-80 cm, uma pequena percentagem das amostras ultrapassa os Valores de Intervenção (VI) para o Pb e Zn (CETESB, 2005) (Quadro 2).

Pelos resultados da estatística descritiva dos teores do Zn e Pb extraídos pelo DTPA, foram observados teores mais elevados na camada de 0-20 cm em comparação à de 60-80 cm. Os teores médios do Pb extraído pelo DTPA de $1,7 \text{ mg kg}^{-1}$ na camada de 0-20 cm e $1,29 \text{ mg kg}^{-1}$ na camada de 60-80 cm estão acima daqueles encontrados por Abreu et al. (2005), de $0,85 \text{ mg kg}^{-1}$ de Pb. Os autores avaliaram as camadas de 0-20 cm de Latossolos e Argissolos desenvolvidos sobre diferentes materiais geológicos dentro do estado de São Paulo, merecendo destaque ao fato de que as amostras foram coletadas sob vegetação natural e culturas. O teor médio de Pb do presente estudo é também maior que o valor máximo de $1,2 \text{ mg kg}^{-1}$ encontrado por Cancela (2002) em horizontes diagnósticos de solos não antropizados e representativos do estado de São Paulo. Contudo, os teores máximos de Pb (nas camadas de 0-20 cm e de 60-80 cm) pelo DTPA não ultrapassam o nível de 20 mg kg^{-1} de Pb, considerado alto por Wallace e Wallace (1994).

Os teores médios de Zn extraído pelo DTPA de $0,66 \text{ mg kg}^{-1}$ na camada de 0-20 cm e $0,39 \text{ mg kg}^{-1}$ na camada de 60-80 cm estão abaixo de teores encontrados no estado de São Paulo por Abreu et al. (2005), e os valores máximos encontrados estão bastante abaixo dos níveis tóxicos para saúde humana de 130 mg kg^{-1} , segundo Alloway (1995). O teor médio de Zn na camada superior foi aproximadamente 1,5 vezes maior que o da camada inferior, indicando, em média, um acúmulo preferencial desses metais em superfície. A amplitude dos teores do Zn extraído pelo DTPA menor que 20 mg kg^{-1} , além de baixa para gerar problemas de toxidez, pode inclusive incrementar a produção vegetal. A diferença entre a média e mediana e valores altos de assimetria

indicam uma distribuição assimétrica dos dados de Pb e Zn extraídos pelo DTPA e pela água-régia.

Quadro 1. Análise descritiva dos teores dos elementos maiores extraídos pela água-régia das amostras coletadas na região na profundidade de 0-20 cm e 60-80 cm.

Parâmetros	Al ^{água-régia}		Fe ^{água-régia}		Mg ^{água-régia}		Mn ^{água-régia}	
	0-20 cm	60-80 cm	0-20 cm	60-80 cm	0-20 cm	60-80 cm	0-20 cm	60-80 cm
	----- g/kg -----							
n	182	182	182	182	182	182	182	182
Média(g/kg)	7,77	8,26	5,92	6,14	0,78	0,75	0,26	0,20
Mediana(g/kg)	7,85	8,37	5,90	6,34	0,71	0,64	0,18	0,13
Mínimo(g/kg)	1,12	1,84	0,17	0,19	0,14	0,13	0,01	0,01
Máximo(g/kg)	17,88	19,21	14,82	14,26	2,51	2,36	2,04	1,69
Percentil 10	2,67	3,52	2,19	3,14	0,35	0,33	0,06	0,05
Percentil 90	12,53	12,56	8,85	8,82	1,27	1,31	0,46	0,36
Desvio Padrão	3,64	3,58	2,69	2,32	0,39	0,40	0,31	0,25
Assimetria	0,15	0,37	0,45	0,12	1,20	1,43	3,89	3,51
Curtose	-0,48	0,03	1,26	0,67	2,58	2,89	17,70	14,32

Quadro 2. Análise descritiva dos teores dos metais pesados extraídos pela água-régia e pelo DTPA das amostras coletadas na região na profundidade de 0-20 cm e 60-80cm.

Parâmetros	Pb ^{água-régia}		Zn ^{água-régia}		Pb ^{DTPA}		Zn ^{DTPA}	
	0-20 cm	60-80 cm	0-20 cm	60-80 cm	0-20 cm	60-80 cm	0-20 cm	60-80 cm
	----- g/kg -----							
n	182	182	182	182	182	182	182	182
Média(mg/kg)	55,93	54,2	57,94	56,34	1,75	1,30	0,66	0,42
Mediana(mg/kg)	44,74	41,9	31,80	30,40	1,27	0,99	0,18	0,14
Mínimo(mg/kg)	1,60	2,3	4,12	5,83	0,15	0,10	0,00	0,00
Máximo(mg/kg)	414,55	516,1	556,13	595,59	14,02	13,41	16,01	9,22
% de amostra acima de VI ⁽¹⁾	3,3	3,3	2,1	1,6	---	---	---	---
Percentil 10	16,74	17,6	16,80	16,57	0,45	0,38	0,04	0,04
Percentil 90	97,16	89,5	72,54	93,52	3,18	2,17	1,00	0,90
Desvio Padrão	54,00	56,7	94,90	94,31	1,83	1,50	1,99	0,97
Assimetria	3,41	4,8	3,94	4,08	4,14	5,09	6,19	5,64
Curtose	16,10	32,6	15,71	17,23	22,52	33,06	41,32	41,51

(1) Valores de intervenção de 180 mg/kg para o Pb e 450 mg/kg para o Zn segundo CETESB (2005).

3.1.2. Comparação dos teores em camadas superficiais e subsuperficiais

Além da avaliação dos teores de metais da camada 0-20 cm e de 60-80 cm pela estatística descritiva, por meio de um gráfico de dispersão relacionando a camada superficial com a subsuperficial, obteve-se uma imagem do grau de similaridade entre as duas camadas (Figura 4). Os coeficientes de correlação desses gráficos são apresentados no Quadro 3. Nesse sentido, uma maior igualdade dos teores resultaria em amostras localizadas na reta de uma relação 1:1 e correlações próximas a 1. No sistema solo, os fatores responsáveis pelo enriquecimento ou empobrecimento de metais pesados no horizonte superficial são diversos. Nas extrações totais ou pseudo-totais, as relações dos teores das amostras das camadas superficiais pelas camadas subsuperficiais informam o fator de enriquecimento em superficial (FES). Segundo Facchinelli et al. (2001), trabalhando com profundidades de 0-20 cm e 30-40 cm, admite-se que os teores de metais extraídos pela água-régia na camada superficial, quando superior em duas vezes ao teor da camada subsuperficial, adições antrópicas estão sendo responsáveis pelo aporte de metais pesados no solo. Porém, esta regra não é válida para todos os ambientes pedogenéticos e para frações mais solúveis de metais pesados no solo. Dependendo da situação, os vestígios das contaminações antrópicas podem ser mascarados pelos processos pedogenéticos que, de modo geral, tendem a homogeneizar os teores de metais dentro do perfil do solo e maiores acumulações podem ocorrer em superfície, principalmente devido à matéria orgânica e à ação da biota do solo, não sendo necessariamente um resultado de ações antrópicas (Alloway, 1995). Pode-se observar que o Fe e o Al extraídos pela água-régia apresentam as camadas superiores mais similares às camadas inferiores, quando comparados ao Mn e Mg. Todos esses metais apresentaram a maior parte das amostras com FES inferior a 2.

Com relação aos metais pesados, as camadas superiores e inferiores são mais similares para o Pb em comparação ao Zn, ressaltando que a maioria das amostras teve relações inferiores a 2 (Figura 5). Os resultados da relação entre os teores da camada 0-20 cm e 60-80 cm, extraídos pelo DTPA de algumas amostras

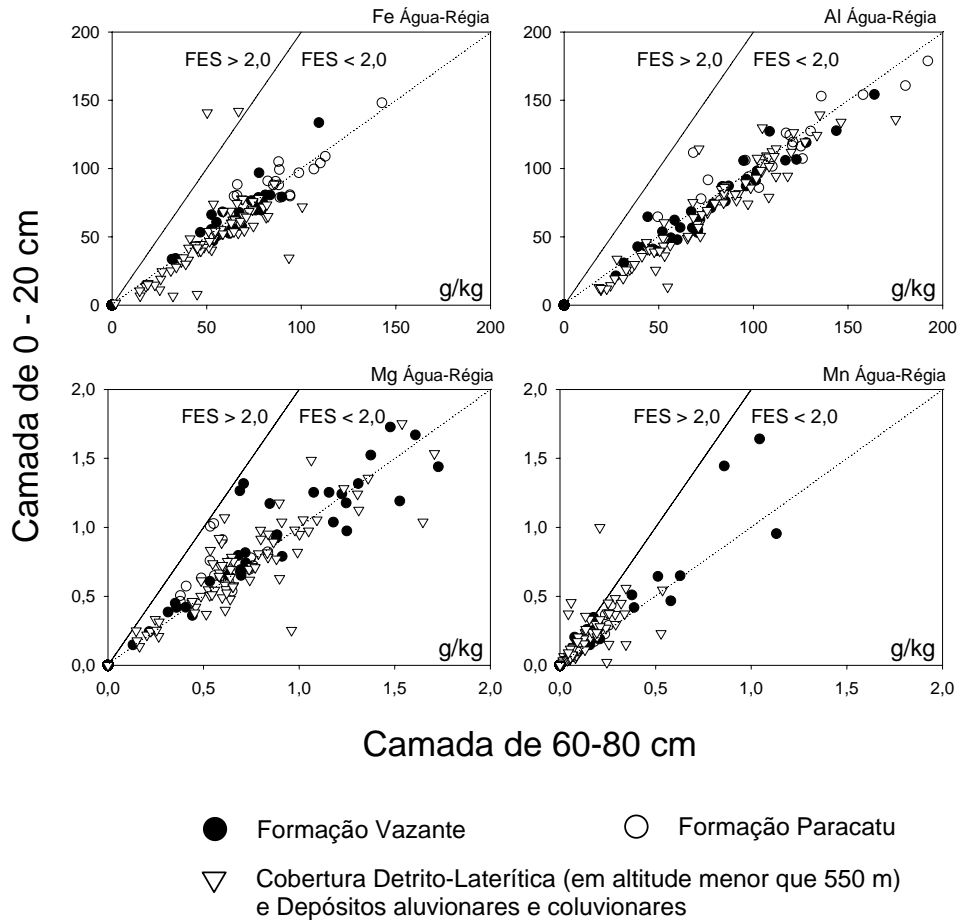


Figura 4. Gráfico de dispersão dos teores das camadas de 0-20 cm pelos teores das camadas de 60-80cm, indicando a reta da relação 1:1 e a reta correspondente ao FES igual a 2 [fator de enriquecimento em superfície = (teor na camada de 0-20 cm/ teores da camada de 60-80 cm)].

apresentaram valores altos de FES. Dentre as amostras com os maiores valores de FES para o Zn extraído pelo DTPA, uma delas localiza-se a 11 km da mina de Vazante (amostra número 1 na Figura 5) e outra sob floresta de eucalipto localizada nas coberturas detrito-lateríticas e/ou depósitos de origem aluvionar/coluvionar (amostra número 2 na Figura 4). Com relação ao Pb, as amostras com maiores teores extraídos pelo DTPA apresentaram uma FES baixa e se localizam próximas à mina de Ambrósia demonstrando que nessa situação o Pb é de origem natural. As amostras com maiores FES para o Pb extraído pelo DTPA localizam-se próximas a mina de Morro Agudo (5,7 km) (Figura 5, amostra

número 1) e sob vegetação de pastagem, longe dos depósitos da região (Figura 5, amostra número 2).

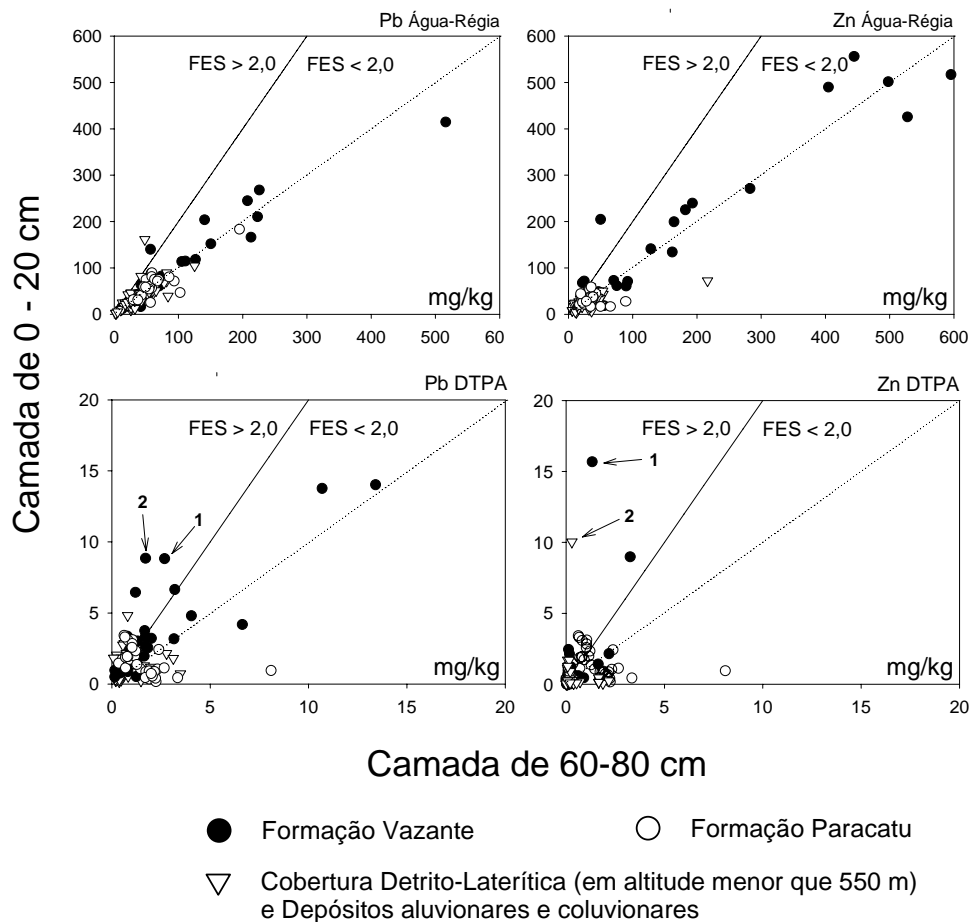


Figura 5. Gráfico de dispersão dos teores das camadas de 0-20 cm pelos teores das camadas de 60-80 cm, indicando a reta da relação 1:1 e a reta correspondente ao FES igual a 2 [fator de enriquecimento em superfície = (teor na camada de 0-20 cm/ teores da camada de 60-80 cm)].

Extrações com DTPA são mais sensíveis em apontar o enriquecimento ou empobrecimento em superfície, desencadeado por processos relacionados à ação da biota que, em geral, aumentam a disponibilidade dos metais em superfície (Sharma et al., 2000). Dito isto, os enriquecimentos em superfície ocorridos nos solos sob florestas e pastagem (amostra número 2 para o Pb e amostra número 1 para o Zn) sugerem a ação da biota. Nesse sentido, a menor confiabilidade do DTPA (relacionado a formas solúveis) em apontar enriquecimentos em superfície

pela ação antrópica e a baixa representatividade dos pontos com o FES alto próximo a fontes antrópicas (amostra número 1 para o Pb e amostra número 2 para o Zn próximos às minas da região) não permite fazer inferências mais seguras sobre a contaminação dos solo em metais devido a ação humana.

3.1.3. Correlações

No Quadro 3 são apresentadas as correlações de Pearson das extrações de água-régia e DTPA na camada de 60-80 cm com os teores de Pb e Zn extraídos pelo DTPA nas duas profundidades. O Pb extraído pelo DTPA (0-20 cm e 60-80 cm) e pela água-régia (60-80 cm) correlacionam-se, sugerindo que as formas mais lábeis no solo estão relacionadas ao teores pseudo-totais devido ao material de origem do Pb. Em contrapartida, o Zn extraído pelo DTPA nas duas camadas (0-20 cm e 60-80 cm) não apresentou correlações significativas com o Zn extraído pela água-régia das amostras da camada de 60-80 cm. Na mesma forma, o Pb extraído pelo DTPA das camadas superiores e inferiores correlacionam-se, e essa correlação não é observada para o Zn. Isto sugere que teores mais solúveis somente de Pb são reflexos dos teores subsuperficiais influenciados pelo material de origem, de acordo com a correlação observada com os teores de Pb extraídos pela água-régia. Essa relação não é observada para o Zn, e uma menor relação entre o mais lábil e o oriundo do material de origem é observada para esse metal, indicando que processos pedogenéticos foram mais efetivos na remoção do Zn mais solúvel.

Quadro 3. Correlação de Pearson⁽¹⁾ dos teores de metais extraídos por água-régia e teores extraídos pelo DTPA de solos da região de estudo.

Metals	Profundidade	Exatração água-régia					DTPA			
		Al	Fe	Mg	Mn	Zn	Pb	Zn	Pb	
		60-80 cm								
DTPA	Pb	0-20 cm	-0,04	0,10	0,19	0,42**	0,50**	0,67**	0,07	0,67**
	Pb	60-80 cm	0,09	0,10	0,05	0,34**	0,44**	0,66**	0,32**	----
	Zn	0-20 cm	-0,04	0,04	0,06	0,03	0,07	-0,01	0,21	0,03
	Zn	60-80 cm	0,07	0,19	-0,01	-0,03	0,01	0,04	----	0,32**

(1) Correlações com ** são significativas ao nível de 0,1 % de probabilidade (n = 182).

3.2. Distribuição espacial dos metais pesados

3.2.1. Caracterização da variabilidade espacial

No Quadro 4 são apresentados os parâmetros relativos aos modelos teóricos ajustados aos semivariogramas experimentais dos teores de metais no solo. As análises da variabilidade espacial e a produção de mapas geoestatísticos foram feitas com os teores extraídos pela água-régia das camadas de 60-80 cm (Figura 4) e com os teores extraídos pelo DTPA nas camadas de 0-20 cm e 60-80 cm. Dentre os modelos exponencial, esférico e gaussiano, foram escolhidos aqueles que apresentaram os parâmetros de menor valor da média do erro reduzido e valores mais próximos a 1 da variância do erro reduzido, sendo esses parâmetros estatísticos considerados confiáveis para avaliação dos ajustes dos semivariogramas (Vieira, 2000). Para algumas amostras, foi necessária a transformação logarítmica (Quadro 4). Com isso, os semivariogramas tornam-se mais robustos para amostras que apresentam uma distribuição mais assimétrica (Goovaerts, 1998).

O efeito pepita foi analisado por meio de sua percentagem no patamar, estipulado segundo Cambardella et al. (1994), com o objetivo de melhor comparação do grau de dependência espacial. Quanto maior o efeito pepita, menor o grau de dependência espacial e vice-versa. Um efeito pepita alto indica que as variações das amostras dentro de todo o espaço amostral são mais aleatórias e menos explicadas pela dependência espacial. Deve-se ressaltar, também, que o efeito pepita alto muitas vezes deve-se a uma variabilidade não explicada pelo semivariograma, considerando a distância de amostragem utilizada (Goovaerts, 1997). Observa-se que todas as variáveis apresentaram dependência espacial. Somente o Zn extraído pela água-régia apresentou um grau de dependência espacial forte. As demais variáveis apresentaram um grau moderado de dependência espacial. Para as extrações do Zn pelo DTPA, um menor grau de dependência espacial para a camada de 0-20 cm que as camadas de 60-80 cm sugere que a variabilidade das amostras em superfície é menos explicada pela

dependência espacial, distribuindo-se então de forma mais aleatória. O alcance informa a distância na qual a dependência espacial existe e, ao ultrapassá-la, é considerada a independência estatística das amostras, ou seja, considera-se a não existência de dependência espacial e a variação ao acaso das amostras. Dessa forma, pode-se obter uma idéia do grau de dispersão dos elementos. O alcance, variando entre 24 km e 116 km, permite inferir que a distância da autocorrelação espacial é maior que o intervalo da distância média de 7,4 km entre amostras, indicando que o procedimento de amostragem foi satisfatório na avaliação da estrutura espacial da região. Dentre os metais pesados, o menor valor de alcance foi obtido com o Pb extraído pelo DTPA na camada de 60-80 cm. As camadas de 0-20 cm apresentam maior valor de alcance para os teores de Pb e Zn extraídos pelo DTPA, caracterizando maior capacidade de dispersão dos metais em superfície. Dentre os elementos Al, Fe, Mn e Mg extraídos pela água-régia, o Al e Fe apresentaram os maiores valores de alcance, sendo o Mg e o Mn de menor alcance. Isto não ocorre pela maior capacidade de dispersão do Fe e Al, mas pela influência do material de origem em uma região mais restrita para o Mn e Mg comparado ao Fe e Al.

Quadro 4. Modelos teóricos e os parâmetros estimados dos semivariogramas experimentais e estatística da autovalidação das variáveis em estudo.

Metal	Extrator	Profundidade (cm)	Parâmetros Semivariograma ⁽¹⁾				Validação Cruzada ⁽²⁾		
			modelo	C ₀	C ₀ + C ₁	C ₀ /(C ₀ + C ₁) ⁽³⁾	a	variância	média
Pb	DTPA ⁽⁴⁾	0-20	esférico	1,52	4,10	36,2	24,7	1,007	0,0007
	DTPA ⁽⁴⁾	60-80	gaussiano	1,31	3,09	41,0	20,2	1,089	-0,0005
	AR ⁽⁴⁾	60-80	gaussiano	0,39	0,65	60,0	55,1	1,083	-0,0681
Zn	DTPA ⁽⁴⁾	0-20	exponencial	3,19	4,61	69,0	119	1,058	0,0165
	DTPA ⁽⁴⁾	60-80	gaussiano	0,51	1,10	45,1	90,1	1,136	-0,0005
Fe	AR ⁽⁴⁾	60-80	exponencial	0,01	0,88	1,10	65,7	1,052	-0,0210
	AR	60-80	gaussiano	7,97	7,57	51,3	58,6	1,003	0,0090
Al	AR	60-80	gaussiano	3,37	7,68	30,4	81,4	1,041	0,0031
Mn	AR ⁽⁴⁾	60-80	esférico	0,48	0,85	56,2	44,9	1,006	0,0002
Mg	AR	60-80	esférico	0,05	0,08	41,1	34,4	1,001	-0,0007

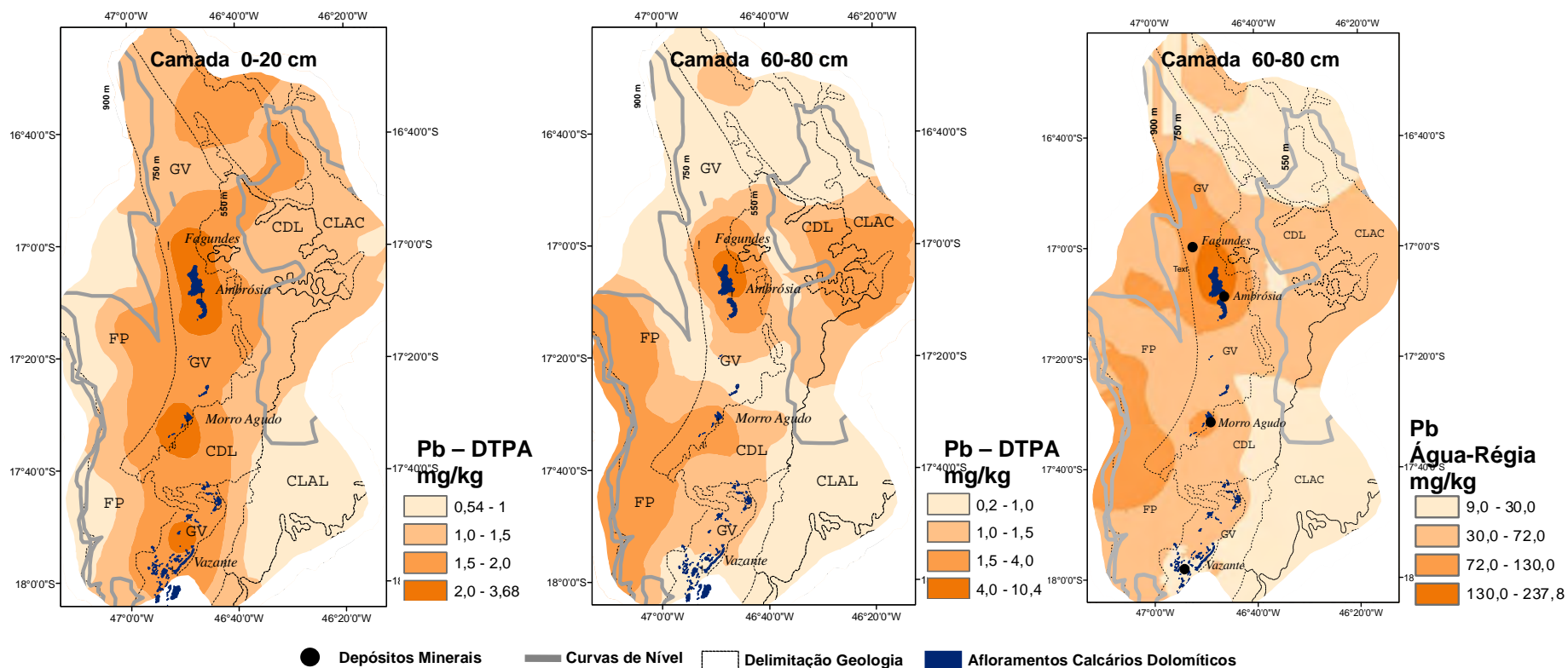
(1)C₀ = efeito pepita; C₀+C₁= patamar; a = alcance (em km). (2)Autovalidação feita com o a média do erro reduzido e a variância do erro reduzido (Viera, 2000). (3)Grau de dependência espacial em percentagem sendo classificado em: < 25% = forte; entre 25 e 75 % = moderada e > 75% = fraca. (4) Dados utilizados como transformação logarítmica.

3.2.2. Mapas geoestatísticos da distribuição dos teores de metais

Nas Figuras 6 e 7 são mostrados os mapas da distribuição espacial dos teores de Pb e Zn extraídos pelo DTPA (camada de 0-20 cm e de 60-80 cm) e pela água-régia (camada de 60-80 cm).

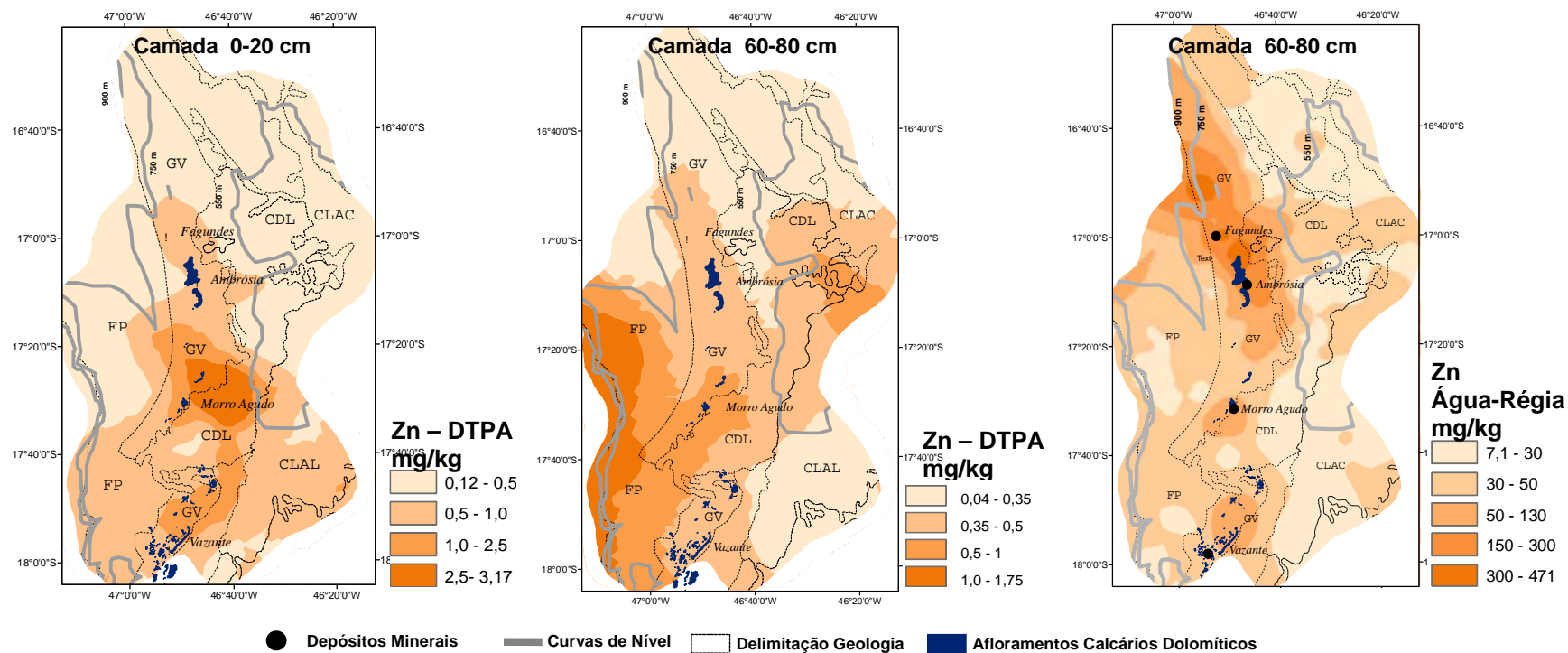
A distribuição dos maiores teores de Pb extraído pelo DTPA na camada de 0-20 cm encontra-se dentro do limites da Formação Vazante, principalmente próximo aos depósitos de Ambrósia, Fagundes e Morro Agudo. Nesta região, os teores variam de 2,0 a 3,68 mg kg⁻¹. Com relação às camadas de 60-80 cm, o padrão de distribuição espacial do Pb extraído pelo DTPA assemelha-se com o do Pb pela água-régia e os maiores teores são encontrados na porção central da Formação Vazante, onde são encontrados morros de calcários dolomíticos próximos aos depósitos de Ambrósia e Fagundes. Nesta região, nas camadas de 60-80 cm, os teores de Pb extraídos pela água-régia estão acima de 130 mg kg⁻¹ e os de Pb extraído pelo DTPA estão acima de 4 mg kg⁻¹. Ainda nas camadas de 60-80 cm, os teores de Pb extraídos por água-régia apresentam-se acima do nível de prevenção (72 mg kg⁻¹ de Pb), também dentro da formação Paracatu, porém esses teores não ultrapassam 130 mg kg⁻¹ de Pb. Próximos ao limite oeste da Formação Paracatu, os teores de Pb extraído pelo DTPA na camada de 60-80 cm são elevados.

Com relação aos teores de Zn, os maiores teores extraídos pelo DTPA na camada de 0-20 cm ocorrem próximos ao depósito de Vazante e as regiões onde ocorrem os maiores teores na camada 60-80 cm pode-se observar baixos teores do Zn extraído pela água-régia na mesma camada (Figura 7). As regiões mais ricas no Zn extraído pela água-régia são encontradas na porção central da formação Vazante, onde ocorrem também maiores teores do Pb devido ao mesmo processo metalogenético desses dois metais (Monteiro et al, 2006). Com relação aos teores de Zn extraído pela água-régia na camada 60-80 cm, as áreas com teores acima do nível de prevenção (300 mg kg⁻¹ para o Zn) foram menores em comparação ao Pb. A área com maiores teores do Zn pelo DTPA na camada de 60-80 cm localiza-se no limite oeste da Formação Paracatu.



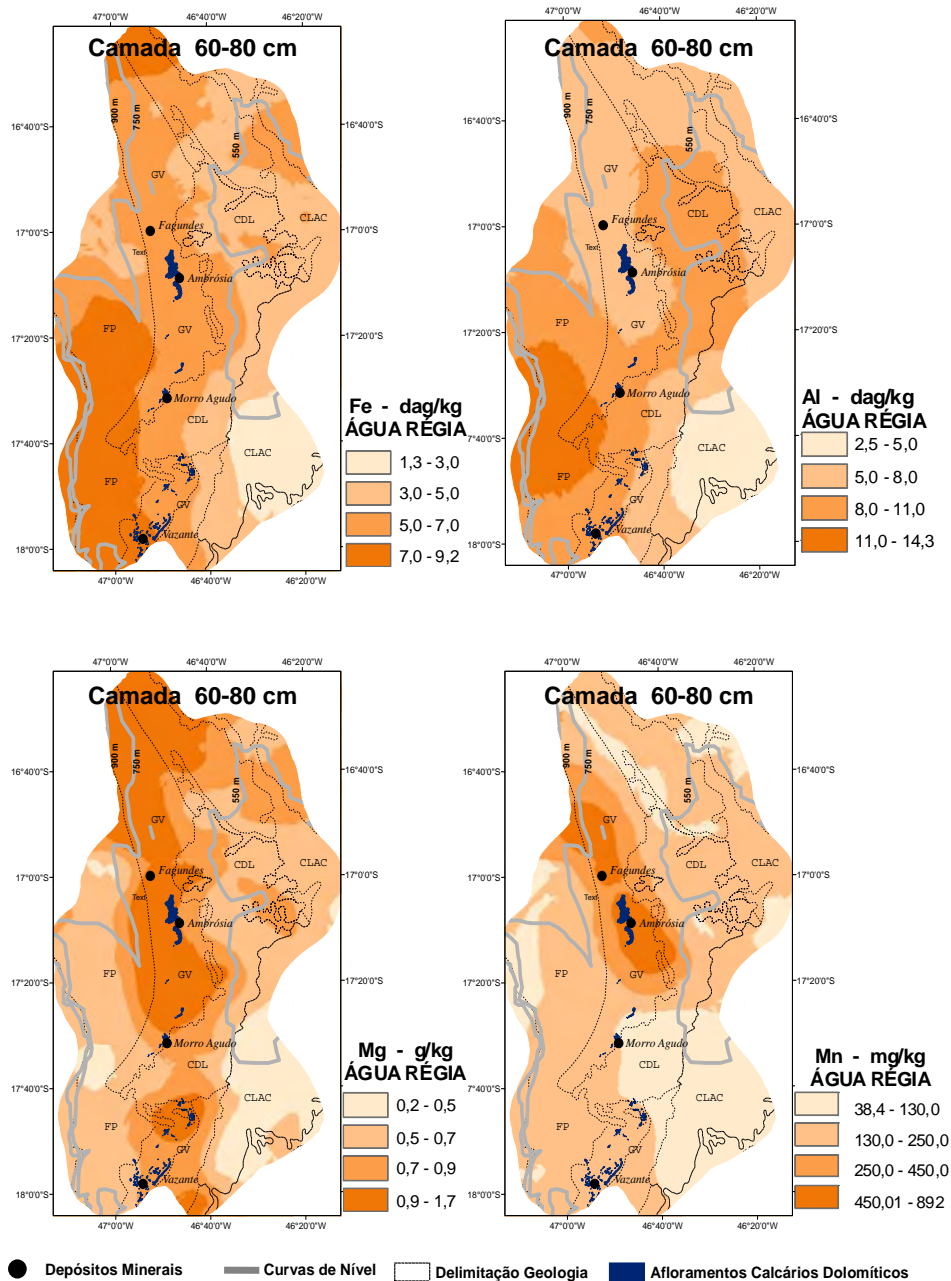
Descrição geologia: GC (Grupo Canastra), FP (Formação Paracatu), FV (Formação Vazante), CDL (Cobertura Detrito-Laterítica), CLA (Cobertura Detrito Laterítica e depósitos aluvionares e coluvionares)

Figura 6. Distribuição dos teores de Pb extraído pelo DTPA na camada de 0-20 cm e de 60-80 cm, pela água-régia na camada de 60-80 cm, obtida por interpolação geoestatística utilizando a krigagem ordinária; geologia da região; localização dos depósitos minerais e curvas de níveis (550 m, 750m e 900).



Descrição geologia: GC (Grupo Canastra), FP (Formação Paracatu), FV (Formação Vazante), CDL (Cobertura Detrito-Laterítica), CLA (Cobertura Detrito Laterítica e depósitos aluvionares e coluvionares)

Figura 7. Distribuição dos teores de Zn extraído pelo DTPA na camada de 0-20 cm e de 60-80 cm pela água-régia na camada de 60-80 cm, obtida por interpolação geoestatística utilizando a krigagem ordinária; geologia da região; localização dos depósitos minerais e curvas de níveis (550 m, 750m e 900).



Descrição geologia: GC (Grupo Canastra), FP (Formação Paracatu), FV (Formação Vazante), CDL (Cobertura Detrito- Laterítica), CLA (Cobertura Detrito Laterítica e depósitos

Figura 8. Distribuição dos teores de Fe, Al, Mn e Mg extraídos pela água-régia na camada de 60-80 cm, obtida por interpolação geoestatística utilizando a krigagem ordinária; geologia da região; localização dos depósitos minerais e curvas de níveis (550 m, 750m e 900).

Na Figura 8 são mostradas as distribuições espaciais dos teores de Al, Fe, Mn e Mg extraídos pela água-régia na camada de 60-80 cm. Os maiores teores de Al extraído pela água-régia na camada de 60-80 cm são encontrados na formação Paracatu, principalmente próximo à parte oeste desta formação, devendo-se ressaltar a presença importante do Al também nas regiões de menor altitude sobre as coberturas detrito-lateríticas. Maiores teores de Fe estiveram relacionados à formação Paracatu e maiores teores de Mn ocorrem exclusivamente na porção central da formação Vazante, onde ocorrem também maiores teores do Pb e Zn extraídos pela água-régia. Os teores de Mg distribuem-se ao longo de toda a Formação Vazante e sobre o Grupo Paranoá, devido à maior frequência dos dolomitos, que são as principais fontes de Mg na região.

3.3. Relação da disponibilidade de Pb e Zn e características químicas, físicas e mineralógicas em solos selecionados da região de estudo

3.3.1. Seleção de solos

Na seleção de amostras representativas da região para estudos mais detalhados, cinco sub-regiões foram delimitadas com bases na geologia (Figura 1), geomorfologia (Figura 2), tipos de solos (Figura 3) e na distribuição espacial dos teores dos metais estudados (Figura 6, 7, e 8), sendo elas (Figura 9):

1) Sub-Região de Latossolos Vermelhos em uma altitude entre 600 m a 700 m sobre a formação Paracatu, onde ocorrem os maiores teores de Zn (extraído pelo DTPA) e os maiores teores de Al e Fe (extraídos pela água-régia), todos na camada de 60-80 cm.

2) Sub-Região de Latossolos Vermelhos localizada dentro da formação Vazante (em aproximadamente 600 m de altitude) e próxima aos afloramentos de calcários dolomíticos. Nesta área, são encontrados os maiores teores de Zn, Pb e Mn (extraídos pela água-régia) na camada de 60-80 cm e os maiores teores de Pb extraído pelo DTPA na camada de 60-80 cm.

3) Sub-Região próxima ao depósito Morro Agudo sobre coberturas detrito-lateríticas em altitude de aproximadamente 600 m, dentro dos limites dos Latossolos Vermelhos. Nesta área ocorrem teores intermediários de Pb e Zn extraídos pelo DTPA na camada de 0-20 cm e de 60-80 cm. Os teores de Pb e Zn extraídos pela água-régia são também intermediários.

4) Sub-Região mais rebaixada de toda a região de estudo (entre 550 m e 480 m), onde ocorrem Latossolos Vermelhos e Vermelho-Amarelos sobre as coberturas detrito-lateríticas e depósitos aluvionares e coluvionares. Os teores de Pb e Zn extraídos pelo DTPA na camada de 60-80 cm são intermediários e os teores de Pb e Zn extraídos pela água-régia são baixos.

5) Sub-Região sobre os depósitos aluvionares e coluvionares em altitudes de 550 m a 650 m, onde ocorrem Latossolo Vermelho-Amarelo e menores teores de todos os metais extraídos pela água-régia.

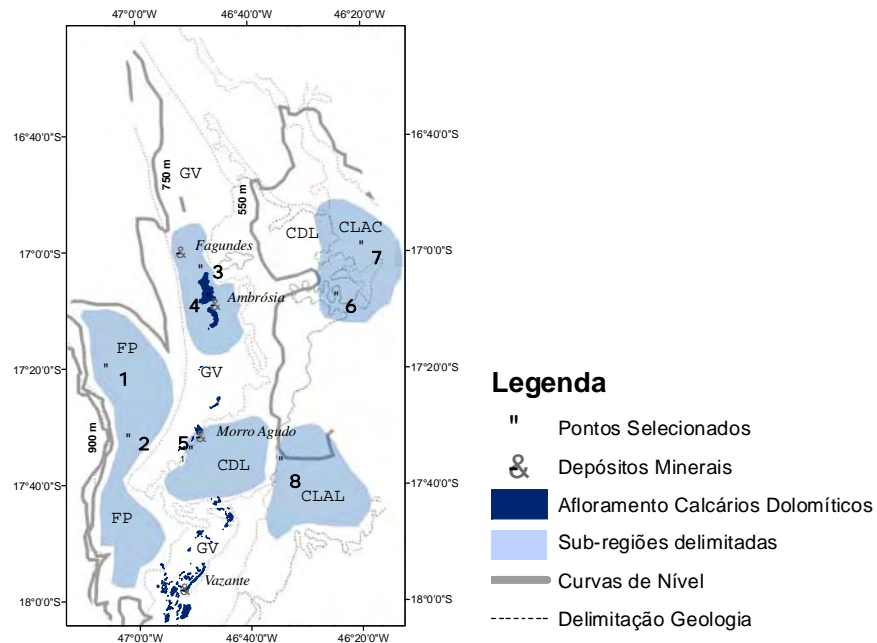


Figura 9. Identificação das sub-regiões para seleção de amostras representativas

Oito amostras sob vegetação natural e com maiores teores de metais extraídos pelo DTPA (um ou dois para cada sub-região) foram selecionadas dentro das sub-regiões delimitadas (Figura 9 e Quadro 5) e estudadas em maior detalhe com relação à mineralogia⁽⁵⁾, aos atributos físicos e químicos⁽⁶⁾, e sua relação com os teores de Pb e Zn extraídos pelo DTPA, utilizando as camadas de 0-20 cm e de 60-80 cm.

Quadro 5. Identificação dos solos selecionados, com suas correspondentes identificações nas Figuras 1, 2, 3 e 9, classe de solo pertencente (segundo Naime e Motta, 1998) e altitude dos pontos de coleta.

Identificação nos mapas	Identificação amostras	Sub-região selecionada	Classificação do solo	Altitude
1	FP1	1	Latossolo Vermelho	664
2	FP2	1	Latossolo Vermelho	673
3	FV1	2	Latossolo Vermelho	561
4	FV2	2	Latossolo Vermelho	567
5	CLs	3	Latossolo Vermelho	563
6	CLi1	4	Latossolo Vermelho	507
7	CLi2	4	Latossolo Vermelho Amarelo	492
8	CLA	5	Latossolo Vermelho Amarelo	558

3.3.2. Caracterização física, química e mineralógica dos solos selecionados

No Quadro 6 são mostrados os resultados das análises físicas dos solos selecionados da região e, no Quadro 7, são mostrados os resultados da análise química de rotina e os teores de Pb e Zn extraídos pelo DTPA.

Os teores de argila enquadram os solos estudados de argilosos a franco-arenosos, ressaltando que uma possível subestimação da fração argila pode ocorrer pela presença de pseudo-siltes. Nos resultados dos solos sobre a formação Paracatu e as coberturas detrito-lateríticas em menor altitude, os teores de silte são elevados, resultando em relações silte/argila maiores que 0,7. A

⁵ Pela difração de raios X realizada em amostras das camadas de 60-80 cm; obtidos pelo aparelho Rigaku, com radiação de CoK α , operado a 40 kV e 30 mA.

⁶ pH em água; K trocável; Al, Ca e Mg trocáveis; análise textural das frações areia, silte e argila de acordo com Embrapa (1997).

amostra sobre a região de maior altitude (CLA) dos depósitos aluvionares/coluvionares apresentaram os maiores teores de areia grossa.

No Quadro 7 são apresentados os atributos químicos dos solos. Os valores de pH estão acima de 5,0, com sua maioria acima de 5,5. Os solos mais eutróficos (CLi2-a e CLi2-b) encontram-se sob vegetação de cerradão. A matéria orgânica desempenha um papel importante na presença de nutrientes, assim como o material de origem, como demonstrado pelo solo eutrófico FV1-a e FV1-b encontrado próximo aos dolomitos com maiores teores de SB. Uma baixa CTC (t) e uma alta saturação por Al são características encontradas no solo desenvolvido sobre os filitos carbonosos (FP2) e no solo mais arenoso (CLA). Os maiores teores de Pb extraídos pelo DTPA foram observados nas amostras coletadas na formação Vazante, próximos aos depósitos de Fagundes e Ambrósia. O maior teor de Zn foi encontrado na camada de 60-80 cm no solo sobre a formação Paracatu.

Quadro 6. Resultado de análises físicas de rotina e da extração de Pb e Zn extraído pelo DTPA e o FES [fator de enriquecimento em superfície = (teor na camada de 0-20 cm/ teores da camada de 60-80 cm)] nos solos selecionados da região de estudo.

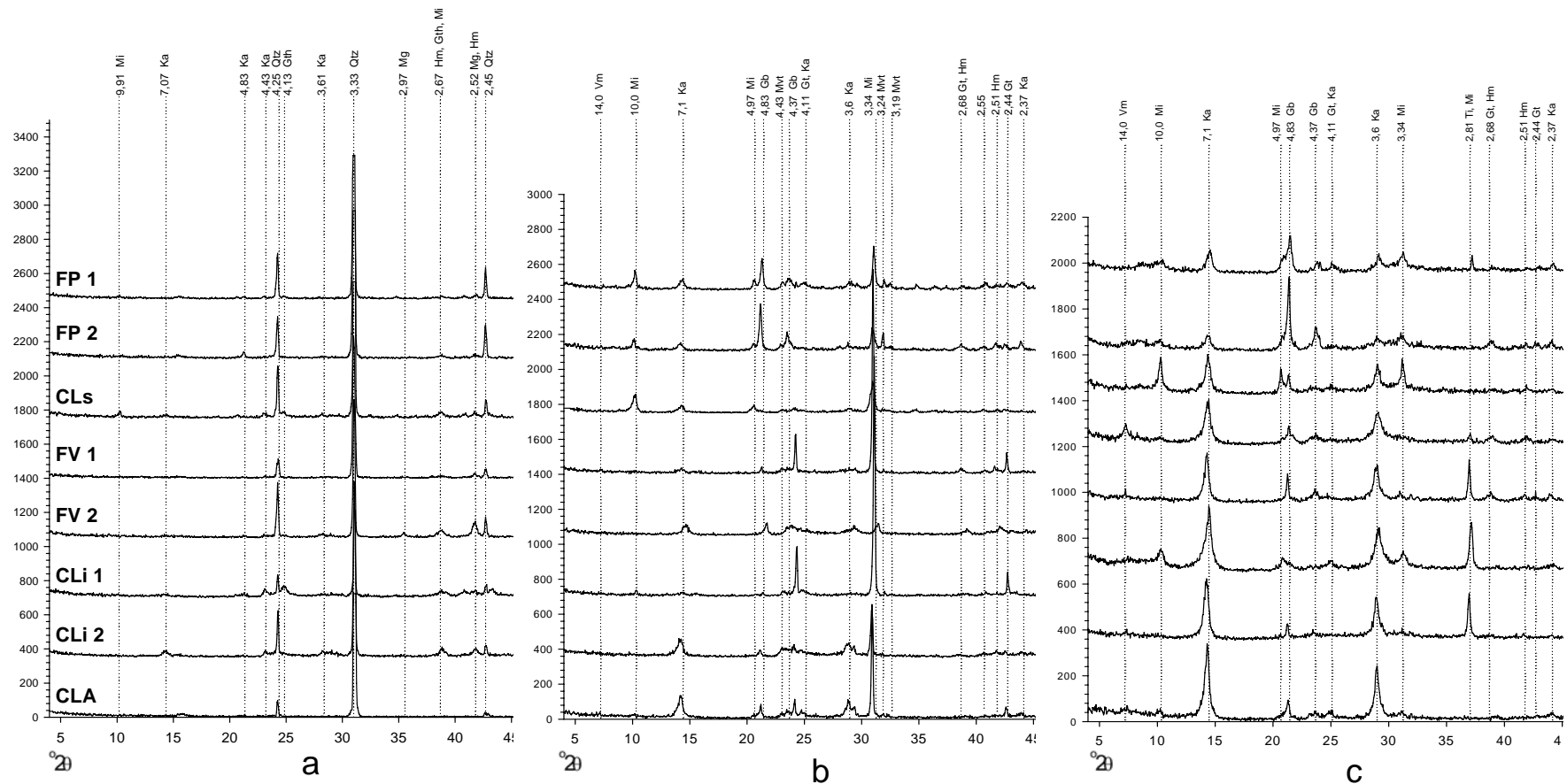
Identificação		Argila	Silte	Areia		silte/arg
Amostras	Profundidade			Fina	Grossa	
		dag/kg				
FP 1-a	0-20	56	27	9	8	0,5
FP 1-b	60-80	42	41	8	9	1,0
FP 2-a	0-20	29	48	19	4	1,7
FP 2-b	60-80	31	49	17	3	1,6
CLs-a	0-20	40	19	12	29	0,5
CLs-b	60-80	41	15	22	22	0,4
FV 1-a	0-20	54	21	13	13	0,4
FV 1-b	60-80	49	26	15	10	0,5
FV 2-a	0-20	52	21	14	13	0,4
FV 2-b	60-80	50	20	19	11	0,4
Cli 1-a	0-20	26	30	38	6	1,2
Cli 1-b	60-80	28	27	24	21	1,0
Cli 2-a	0-20	28	33	32	7	1,2
Cli 2-b	60-80	36	24	34	6	0,7
CLa-a	0-20	16	5	27	52	0,3
CLa-b	60-80	20	6	27	47	0,3

Quadro 7. Resultado de análises químicas⁽¹⁾ de rotina em solos selecionados da região de estudo.

Identificação		pH	K	Al	SB	CTC (t)	v	m	MO	DTPA		
Amostra	Profundidade									Pb	Zn	
			mg/kg	-----	cmol _e /kg	-----	%	-----	dag/kg	-----	mg/kg	-----
FP 1-a	0-20	5,7	45	0	1,82	1,82	30,6	0,0	2,9	0,95	0,35	
FP 1-b	60-80	5,6	27	0	0,27	0,27	15,3	0,0	0,3	8,10	9,22	
FP 2-a	0-20	5	26	0,1	0,27	0,37	7,6	27,0	2	0,87	0,11	
FP 2-b	60-80	5	29	0,1	0,07	0,17	1,2	58,8	0,8	2,17	1,65	
CLs-a	0-20	6,3	520	0	8,73	8,73	67,1	0,0	4,7	8,82	8,98	
CLs-b	60-80	5,8	270	0	2,89	2,89	44,3	0,0	1,1	2,68	3,26	
FV 1-a	0-20	5,8	460	0	6,18	6,18	55,5	0,0	2,2	14,02	0,55	
FV 1-b	60-80	6,1	40	0	5,3	5,3	62,8	0,0	1,4	13,41	0,59	
FV 2-a	0-20	5,3	19	0,3	1,25	1,55	19,1	19,4	1,4	13,77	0,67	
FV 2-b	60-80	5,4	8	0,2	0,32	0,52	8,1	38,5	0,4	10,69	0,58	
Cli 1-a	0-20	5,1	164	0,8	1,72	2,52	25,8	31,7	0,8	1,17	0,19	
Cli 1-b	60-80	5,2	25	0,7	0,16	0,86	4,0	81,4	0,4	1,97	0,53	
Cli 2-a	0-20	6,2	260	0	13,16	13,16	72,7	0,0	4,3	1,80	0,25	
Cli 2-b	60-80	6,7	126	0	6,02	6,02	78,5	0,0	0,9	3,12	2,18	
CLa-a	0-20	6	80	0	1,7	1,7	46,2	0,0	0,4	1,69	0,17	
CLa-b	60-80	5,1	13	0,5	0,13	0,63	5,3	79,4	0,3	1,00	0,71	

(1) SB = Soma de bases trocáveis; CTC(t) = Capacidade de troca catiônica efetiva; v = Índice de saturação de bases; m = Índice de saturação de alumínio

A mineralogia dos solos é apresentada na Figura 9. Na fração areia, o quartzo foi predominante em todos os solos. Além do quartzo, foi identificada a presença de goethita (CLs-b e Cli1-b), micas (CLs-b) e caulinita (CLi2-b). A presença de minerais secundários na fração areia deve-se à presença de microagregados estáveis e ao método de separação granulométrica de baixa eficiência. A magnetita encontrada no solo FV2-b indica a maior abundância de Fe. Na fração silte são encontradas micas (FP1-b, FP2-b e CLs-b) e muscovita (FP1-b e FP2-b), sendo esses minerais não encontrados nos demais solos. Ainda na fração silte, deve-se destacar a presença de caulinita e gibbsita presentes como pseudo-siltes. Com relação à fração argila, a menor intensidade dos picos da gibbsita em relação à caulinita indica a predominância desta última na fração argila dos solos estudados, com exceção dos solos sobre a formação Paracatu (FP1, FP2), onde a gibbsita tem uma presença predominante sobre a caulinita. Mica (CLs-b) e vermiculita (FV-b) foram também detectadas na fração argila de alguns solos. Óxidos de Fe (goethita e hematita) são menos evidentes nos solos da região, com a presença nos solos FP2, FV1 e FV2. Óxidos de titânio foram detectados nos solos CLi1, CLi2 e GV2.



Mi=micas, Ka=caulinita, Qtz=quartzo, Gth=goethita, Mg=magnemita, Vm=vermiculita, Mvt = muscovita, Gb = gibbsita, Ti = óxidos de titânio, Hm = hematita

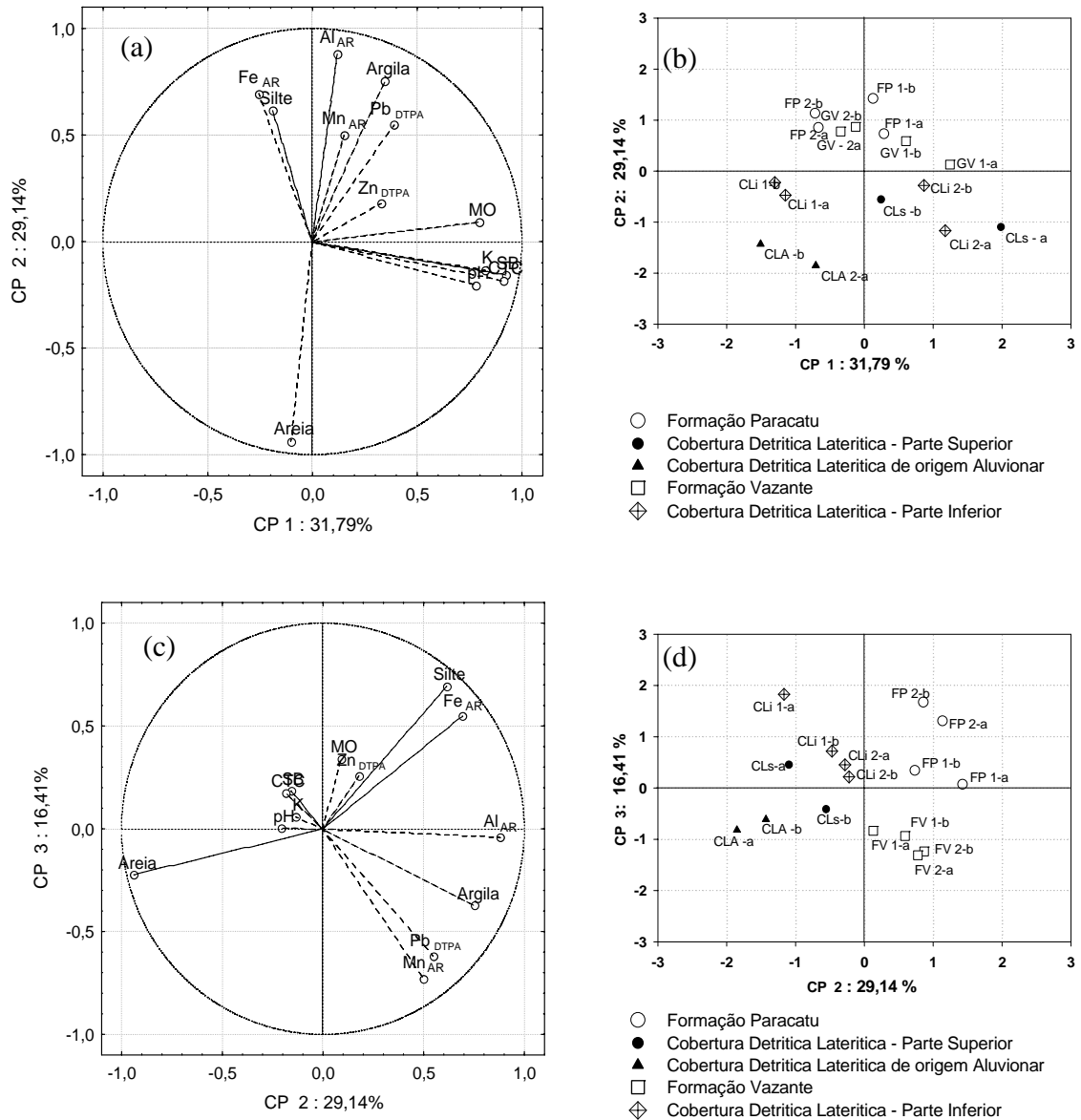
Figura 10. Resultado da difração de raios-X da fração areia (a), fração silte (b) e fração argila (c) em solos selecionados da região de estudo, mostrando os picos de maior intensidade dos minerais com seus respectivos espaçamentos em angstrom (a identificação dos solos na figura b e c seguem a mesma seqüência da figura a).

3.3.3. Análise de Componentes Principais nos solos selecionados da região

Os resultados da Análise de Componentes Principais são mostrados na Figura 11 na forma de gráfico de dispersão mostrando as correlações das variáveis com os componentes principais. As variáveis utilizadas foram as extrações com água-régia (Al, Fe e Mn), os atributos químicos (CTC, SB, K, pH, MO) e físicos (percentagem de areia, silte e argila) dos solos e os teores de Pb e Zn extraídos pelo DTPA. Nestas análises, para todas as variáveis foram utilizados os horizontes superficiais e subsuperficiais. Os três primeiros componentes principais explicam 77,74 % da variação total dos dados, o que é bastante satisfatório neste tipo de análise.

Com relação ao primeiro e segundo Componentes Principais, podem-se distinguir três grupos de variáveis. No primeiro grupo, os atributos CTC, pH, K, SB e MO apresentam maior correlação com primeiro componente, que explica 31,72 % da variação total. Os autovetores desses atributos apresentam correlações positivas com o primeiro componente, destacando que o autovetor do Zn esteve mais próximo dos atributos CTC, pH, K, SB e MO, em comparação ao Pb. Isto posto, pode-se sugerir que o teor de Zn extraído pelo DTPA está associado aos atributos CTC, pH, K, SB e MO. Nesse primeiro grupo, os maiores escores referentes ao eixo positivo do primeiro componente foram atribuídos às amostras sobre as coberturas detrito-lateríticas. As amostras CLs-a e CLi2-a são horizontes superficiais com maiores teores de matéria orgânica, e as amostras CLi2-b e CLs-b apresentam menores teores de MO, porém com valores de CTC elevados.

As demais variáveis correlacionaram-se melhor com o segundo componente principal, separando-as em dois grupos; um grupo correlacionado positivamente (Fe_{AR} , Al_{AR} , Mn_{AR} , Argila, Silte, Pb_{DTPA}) e outro grupo negativamente (Areia) com o segundo Componente Principal. Com o segundo Componente Principal, pôde-se verificar o efeito da textura na adsorção do Pb, uma vez que os solos de granulometria mais fina (solos sobre a formação Paracatu e sobre a formação Vazante) apresentam escores próximos ao eixo positivo do segundo componente e os de granulometria mais grosseira (CLA, e CLi) são associados ao eixo negativo desse componente.



CTC = capacidade de troca catiônica efetiva; SB = soma de bases; K = teor de potássio; pH = em água; MO = matéria orgânica; Argila = percentagem de argila; Silte = percentagem de silte; Areia = percentagem de areia; Pb_{DTPA} = extraído pelo DTPA; Zn_{DTPA} = extraído pelo DTPA; Fe_{AR} = extraído por água-régia; Al_{AR} = extraído por água-régia; Mn_{AR} = extraído por água-régia

Figura 11. Gráfico de dispersão das variáveis com o primeiro e segundo componentes principais (a) e do segundo com o terceiro componentes principais (c). Escores da amostras utilizadas em relação aos componentes 1 e 2 (b) e em relação aos componentes 2 e 3 (d)

Com o gráfico de dispersão do segundo e terceiro componentes principais, consegue-se uma melhor separação da influência da argila e do silte nos teores do Pb extraído pelo DTPA. Foi observada maior associação entre as

variáveis percentagem de argila, teores de Pb extraído pelo DTPA e teores Mn extraído pela água-régia. Essas variáveis apresentaram correlações positivas com o segundo componente principal e negativas com o terceiro componente principal. Os escores das amostras que mais contribuíram para o grupo das variáveis Pb, Mn e Argila foram aqueles sobre a Formação Vazante. O outro grupo de variáveis, de correlação positiva com o segundo e terceiro componentes principais foi o do Zn, silte e Fe, sendo os escores da Formação Paracatu as amostras relacionadas e esse grupo.

4. DISCUSSÃO

4.1. Teores de metais em função da geologia e geomorfologia

Devido à geologia, a região Unaí-Paracatu-Vazante, localizada da Faixa Móvel Brasília, tem uma propensão natural a elevados teores de Pb e Zn. Sobre a Formação Vazante, nas proximidades dos afloramentos de dolomitos e dos depósitos de Ambrósia e Fagundes ocorrem os maiores teores de Pb extraído pelo DTPA (nas camadas de 0-20 e 60-80 cm) e pela água-régia (na camada de 60-80 cm) (Figuras 6 e 7). Já nessa mesma região, os teores de Zn extraído pelo DTPA na camada de 0-20 e de 60-80 cm são baixos, em contrapartida aos maiores teores extraídos pela água-régia na camada de 60-80 cm (Figuras 6 e 7). Nos depósitos de Ambrósia e Fagundes, os dolomitos são as rochas encaixantes dos depósitos de minérios, que foram enriquecidos em Pb e Zn pelos eventos hidrotermais durante o ciclo Brasileiro (Monteiro et al., 2006; Dardenne et al., 1998). Atualmente, esses dolomitos são expostos e, com o intemperismo e a evolução da paisagem, os solos nas regiões no entorno desses dolomitos tornaram-se mais ricos em Pb e Zn. Durante o intemperismo e dissolução dos dolomitos, parte desses metais foram coprecitados e oclusos na estrutura dos minerais, e parte se tornaram mais solúveis e em formas mais trocáveis. Conseqüentemente, as regiões próximas aos depósitos de Ambrósia e Fagundes apresentam maiores teores naturais de Pb e Zn, considerando os teores extraídos pela água-régia em subsuperfície uma forma adequada de avaliação da maior influência do material de origem. Contudo a fração mais solúvel como reflexo desse material de origem rico em Pb e Zn foi maior somente para o Pb (Quadro 2, Figura 6).

Sobre a Formação Paracatu, encontram-se solos em uma superfície de aplainamento entre as altitudes de 600 m a 750 m. A posição altimétrica dessa

superfície deve-se à sobreposição ao grupo Vazante e à maior resistência dos filitos da formação Paracatu ao intemperismo (CETEC, 1988). Nesta região, são encontrados teores intermediários de Pb e Zn extraídos pela água-régia na camada de 60-80 cm (Figuras 6 e 7). Aproximando-se do limite oeste dessa formação, os teores de Zn e Pb extraídos pelo DTPA elevam-se, ambos na camada de 60-80 cm. Em contrapartida, os teores desses mesmos metais diminuem na camada de 0-20 cm. A Formação Paracatu é constituída de filitos e filitos carbonosos. A ocorrência de metais pesados nessas rochas sedimentares é controlada principalmente pela adsorção, transporte e acumulação, e conseqüentemente a textura mais fina dos sedimentos constituintes dessas rochas resultou em teores mais elevados de metais (Licht, 1998). Após acumulação, o Pb e Zn encontraram condições físico-químicas favoráveis à sua precipitação em sedimentos químicos e terrígenos (Zini et al., 1988).

Além da geologia, os processos geomorfológicos e as propriedades químicas dos metais influenciam de sobremaneira a mobilidade e destino posterior após sua liberação no solo. Os padrões de distribuição espacial dos metais na camada de 60-80 cm extraídos pelo DTPA (formas mais solúveis) e pela água-régia (formas solúveis + formas pouco solúveis e oclusas) foram mais similares para o Pb quando comparado ao Zn em toda a região de estudo. Ademais, não foram observadas correlações significativas entre os teores de Zn extraídos pelo DTPA e os teores de Zn extraídos pela água-régia (Quadro 3). Isto indica que as formas mais disponíveis do Zn em superfície não refletem os teores totais no solo. Isto porque os processos de dispersão condicionados pela geomorfologia foram mais efetivos na mobilidade do Zn, que é mais móvel no solo em comparação ao Pb. Já o padrão de distribuição espacial dos teores de Pb extraídos pelo DTPA das camadas superiores e inferiores foi mais semelhante para o Pb, assim como maiores correlações foram obtidas desses metais em superfície e subsuperfície (Quadro 3).

A geomorfologia da região Unaí-Paracatu-Vazante favorece um sistema de drenagem que flui de oeste para leste, modelando o relevo com regiões de maior deposição a leste e de maior dissecação a oeste (Silva, 2004; Arcoverde et al., 2001). Com relação aos teores mais solúveis extraídos pelo DTPA, a diferença mais marcante entre camadas é observada dentro da formação

Paracatu próximo ao seu limite oeste, onde ocorrem baixos teores em superfície simultaneamente a maiores teores em subsuperfície, sendo indícios de maior remoção de metais em superfície. Durante a evolução da paisagem, juntamente com os processos de intemperismo e solubilização de minerais primários, ocorre a redistribuição lateral e/ou vertical dos metais pesados. Essa redistribuição ocorre em função da energia proporcional à diferença de altitude no terreno e pode ocorrer na forma física (Salvador-Blanes, 2002) ou química (Cornu et al., 2005). Arcoverde et al. (2005) estratificaram geomorfologicamente a região de Unaí-Paracatu-Vazante utilizando parâmetros morfométricos, colocando os solos da formação Paracatu e parte dos solos da formação Vazante dentro da unidade da paisagem caracterizada por dissolução e denudação moderada pelo embasamento geológico de filitos e sua altitude que favorecem a maior morfogênese no solo sobre a formação Paracatu (Silva, 2004; Arcoverde et al., 2001). Este fato pode explicar a maior remoção de Pb e Zn mais solúveis (extraídos pelo DTPA) em superfície. Corroborando este fato, podem-se observar algumas amostras sobre a formação Paracatu com valores de FES inferiores a 1 nas extrações com DTPA e água-régia (Figura 5).

Os constituintes minerais em solo adjacentes aos calcários são originados de impurezas contidas nos dolomitos ou outras fontes mineralógicas, após sua dissolução (Bigarella et al., 1994). Óxidos de Fe, provavelmente oriundos das impurezas desses dolomitos, podem ter sido os minerais portadores de metais no solo, em razão da presença de magnetita na fração areia desses solos (Figura 10). Próximo aos morros de Calcários da região em estudo, parte dos constituintes mineralógicos enriquecidos em metais constituiu um solo *in situ*, e parte foi dispersa na forma de solução e/ou sedimentos. O Pb e o Zn, com maior capacidade de adsorção aos constituintes dos solos, foram enriquecidos sob formas mais oclusas, que são extraídas pela água-régia. Contudo, somente formas mais disponíveis de Zn sofreram maior depleção pelo intemperismo, indicando que somente formas oclusas de Zn (extraídas pela água-régia) permaneceram próximas aos dolomitos.

Após a dispersão, a acumulação ocorre nas partes mais baixas da região. Isso pode explicar os teores relativamente elevados de Pb e Zn extraídos pelo DTPA nas menores altitudes das coberturas detrito-lateríticas

(Figuras 6 e 7). Em geral, os metais originários do próprio material de origem ocorrem em formas menos disponíveis e possuem uma forte associação com as fases sólidas do solo (Singh et al., 1988; Ramos et al., 1994). Em contrapartida, os metais de origem externa ocorrem principalmente como formas mais disponíveis (McGrath e Cegarra, 1992; Ramos et al., 1994), explicando a disponibilidade mais elevada do Pb e Zn nessa área, apesar de teores pseudo-totais baixos. Os solos sobre as coberturas detrito-lateríticas entre 500 m e 480 m são colocados como unidades de acumulação da paisagem com maior ocorrência de plintização devido à presença de água (Silva, 2004; Arcoverde et al., 2001). Sharma et al. (2000) encontraram maiores teores de Zn extraído pelo DTPA em solos formados em zonas de acúmulo de sedimentos (Neossolos Flúvicos).

4.2. Disponibilidade de Pb e Zn e relação com atributos pedológicos

O solo selecionado sobre a formação Vazante, onde ocorrem os maiores teores de Pb extraídos pelo DTPA nas camadas superficiais e subsuperficiais, apresenta a mineralogia da fração argila dominada por caulinita e mica. Contudo, sua ação na adsorção dos metais foi menos importante que a dos óxidos de Mn. Os resultados da ACP indicam o Mn e o teor de argila como principais fatores controladores do Pb mais solúvel extraído pelo DTPA, ou seja, esse extrator pode estar removendo o Pb associado a formas mais amorfas de Mn (Figura 11). Chadal et al. (2005), estudando o Zn, encontraram correlações desse metal extraído pelo DTPA com forma amorfas de Mn determinadas pela extração seqüencial. Segundo McKenzie (1989), capacidade de adsorver elementos traços dos óxidos de Mn se deve, em alguns casos, ao seu ponto de carga zero mais baixo em comparação aos óxidos de Fe, gerando cargas negativas em superfície em pH geralmente encontrado em solos. Os óxidos de Mn, formados durante a pedogênese intensa nos solos sob influência do dolomitos, tornam-se então os principais minerais responsáveis pela retenção dos Pb e Zn nesta região, evitando maior dispersão do Pb, como verificado nos menores valores de alcance dos semivariogramas dos teores do Pb extraído pelo DTPA na camada de 60-80 cm (Quadro 4). Os óxidos de Fe e Mn em ambientes tropicais são os principais

minerais imobilizadores dos metais pesados nos solos (Becquer et al., 2006); contudo, os óxidos de Mn destacam-se pela maior capacidade de adsorção de metais (McKenzie, 1989).

Em contrapartida, nas regiões mais enriquecidas em Zn por efeito do material de origem, os teores extraídos pelo DTPA (0-20 e 60-80 cm) são baixos. Isso ocorre pela menor capacidade de uma adsorção mais forte do Zn no solo. Em geral, os trabalhos, definindo a ordem de adsorção de íons de metais pesados, demonstraram uma afinidade do Pb para os óxidos de Fe e Mn maior que a do Zn (Ross, 1994). Adicionalmente, a interação simultânea de metais em solos altamente intemperizados foi estudada por Fontes e Gomes (2003) e, segundo os autores, o Pb apresenta maior capacidade de adsorção comparada ao Zn. Dito isto, pode-se sugerir a fraca capacidade de adsorção e a desvantagem competitiva do Zn em relação ao Pb por sítios adsorptivos como razão da remoção mais efetiva desse metal nas áreas próximas às fontes de Zn.

Na parte oeste dos solos sobre a Formação Paracatu, são encontrados teores elevados de Zn e Pb na camada de 60-80cm (Figura 6 e 7). A associação do Zn extraído pelo DTPA e silte nos solos selecionados dessa região, mostrada pela ACP, sugere as micas detectadas na fração silte como fontes desse metal e/ou como importantes minerais na adsorção do Zn (Figura 11). Maiores relações silte/argila são encontradas nos solos selecionados sobre a Formação Paracatu (Quadro 6). Adicionalmente, a maior presença da gibbsita em relação à caulinita (Figura 10c) indica um ambiente de menor presença do Si em solução e abundância em Al. No solo sobre a Formação Paracatu, os óxidos de Fe na fração areia são os únicos minerais prováveis portadores de Pb e Zn, em razão da presença de somente quartzo e hematita nesta fração (Figura 10a). Adicionalmente, os solos sobre a formação Paracatu foram os únicos que apresentaram micas e muscovitas na fração silte (Figura 10b). Estes fatos convergem para a hipótese da presença do Zn e Pb extraídos pelo DTPA como influência dos minerais portadores mais facilmente intemperizáveis encontrados nos solos, provavelmente relacionados às micas, que foram detectadas na fração silte do solo sobre a Formação Paracatu (Figura 10b). Hardy e Cornu (2006) encontraram em solos siltosos micas como principais portadoras de elementos traços metálicos. Segundo Sharma et al.

(2000), a maior presença de metais em formas mais disponíveis pode indicar o menor desenvolvimento do solo e, em solos da Índia, essa situação foi encontrada em solos da classe dos Cambissolos.

Nas áreas mais rebaixadas onde se encontram as coberturas detrito-lateríticas e parte dos depósitos coluvionares e aluvionares (entre 480 m e 550 m), os teores extraídos pelo DTPA da camada de 60-80 cm foram altos, apesar dos teores baixos desses mesmos metais extraídos pela água-régia. As coberturas detrito-lateríticas que ocorrem em superfície de aplainamento de 480 m a 600 m podem ser constituídas de materiais alóctones ou autóctones de idade do Terciário/Quaternário (Naime e Mota, 1998). O fato de as principais fontes de Pb e Zn na região estarem relacionadas à formação Vazante implica que o Pb e Zn mais solúveis (extraído pelo DTPA) encontrados na região mais rebaixada da área de estudo são de origem alóctone. Sendo então de origem alóctone, esses metais estiveram menos oclusos e mais associados à fração trocável do solo.

Nos solos selecionados sobre as coberturas detrito-lateríticas em menores altitudes da região, ocorre predominantemente o quartzo na fração areia e, em menor importância, os óxidos de Fe secundários (hematita e goethita) (Figura 10a). Pela difração de raios-X da fração argila, são identificados, além de micas e caulinitas, minerais de óxidos de Ti. No ambiente de formação destes solos, o Si está mais presente devido ao material de origem e/ou pelo ambiente de menor possibilidade de remoção do Si. Os óxidos de Ti são bastante resistentes ao intemperismo, podendo ser enriquecidos em solos e sedimentos como produto do intemperismo mais intenso (Milnes e Fitzpatrick, 1989). A mistura de minerais indicativos de processo intensivo de intemperismo (minerais de óxidos de Ti), juntamente com minerais menos intemperizados (micas e caulinitas) evidencia um maior grau de retrabalhamento e transporte do material (Friedrich et al., 1992). Na região mais rebaixada, óxidos de Ti, mica e caulinita são detectadas na difração de raios-X (Figura 10). Formas trocáveis controlam o Zn mais lábil no solo como, mostrado na associação do Zn e CTC na ACP (Figura 11). Pode-se sugerir que essa região é caracterizada como zonas de acúmulo de sedimentos, de forma que o Pb e Zn, oriundos da formação Vazante em maior altitude, migraram em

solução e/ou associados aos sedimentos para a região mais rebaixada da paisagem, onde permaneceram em formas mais solúveis (Figura 6 e 7).

4.3. Riscos ambientais

A região central da formação Vazante é caracterizada como fonte natural de Pb e Zn. Contudo, apesar de teores totais acima dos níveis aceitáveis como solo não contaminado, os teores mais disponíveis abaixo dos níveis de toxidez estão relacionados ao intenso processo de intemperismo condicionando à maior remoção dos metais e ao desenvolvimento de óxidos de Fe e Mn nestes solos. O óxido de Mn foi mais efetivo na adsorção do Pb, funcionando como o principal regulador da presença do Pb mais solúvel. De certa forma, a forte associação Pb-Mn ameniza a toxidez desse metal pesado nos solos.

Os solos das regiões mais rebaixadas apresentam teores de metais totais e disponíveis baixos, porém com um maior potencial de disponibilizar metais pesados, tendo em vista a menor presença de óxidos e a predominância de minerais silicatados. Nessa situação um potencial risco de transferência desse metal pode existir pelo uso intensivo dos resíduos de mineração como insumos agrícolas.

Estudos mais detalhados devem ser realizados nas regiões próximas aos depósitos de Morro Agudo e Vazante, onde ocorre a exploração de minério. No presente estudo, estas áreas foram pouco representadas pela amostragem realizada, porém os pontos mais próximos a estas áreas apresentaram FES altos (Figura 5). Estudos em regiões mais próximas à mina devem ser conduzidos com o objetivo de avaliar a dispersão e o grau de contaminação em regiões mais próximas às atividades de mineração.

5. CONCLUSÕES

- Na região Unaí-Paracatu-Vazante, são encontradas áreas com teores naturais de Pb e Zn elevados. De modo geral, somente o Pb apresenta uma anomalia mais acentuada, particularmente próximo às zonas mineralizadas em Pb e Zn relacionadas aos dolomitos que ocorrem em maior frequência próximo à cidade de Paracatu (depósitos de Ambrosia e Fagundes).
- Dentro dessas regiões naturalmente ricas em Pb e Zn, o efeito do maior intemperismo, característico de ambientes tropicais, tornam os solos mais oxidicos e com baixo potencial em disponibilizar o Pb e Zn. Regiões onde ocorrem solos com um menor grau de desenvolvimento sobre os filitos carbonosos da Formação Paracatu, minerais dentro da fração silte podem ser as fontes de Zn e Pb nestes solos.
- Durante a evolução da paisagem, ocorreu uma redistribuição mais efetiva dos metais pesados mais solúveis e regiões geomorfologicamente caracterizadas como de acúmulo apresentaram teores elevados de Zn e Pb extraído pelo DTPA. Em contrapartida, a distribuição do Pb extraído pelo DTPA na região foi menos controlada pela geomorfologia, em comparação ao Zn. O principal fator responsável pela menor mobilidade do Pb foi a presença dos óxidos de Mn e a menor mobilidade do Pb no solo.
- Regiões com influência antrópica marcante não foram encontradas na escala de estudo e na classe de solos estudada no presente trabalho, necessitando de investigações mais criteriosas em regiões mais próximas às áreas de mineração, de forma a separar eficientemente a influência antrópica e a natural nos teores de metais da região.

CAPÍTULO 4

FRACIONAMENTO FÍSICO NO ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO DO Pb E Zn E RELAÇÃO COM A PEDOGÊNESE EM SOLOS DA REGIÃO DE PARACATU, MG

RESUMO

BURAK, Diego Lang. **Fracionamento físico no estudo da distribuição do Pb e Zn e relação com a pedogênese em solos da região de Paracatu, MG.** Viçosa: UFV, 2008. Cap 4. 38p. (Tese - (Doutorado em Solo e Nutrição de Plantas))

O uso de técnicas de fracionamento físico tem-se mostrado bastante útil na identificação de fases ou compartimentos pedogenéticos acumuladores de metais associados a uma fração do solo em particular. O presente capítulo objetivou estudar a relação da pedogênese e distribuição do Pb e Zn em frações físicas de solos de uma toposseqüência Cambissolo-Latossolo. Para isso, estudaram-se os teores totais de metais em diferentes frações granulométricas dos horizontes A e B de um Cambissolo sobre calcários dolomíticos e de um Latossolo sobre rochas pelíticas, ambos coletados dentro de uma região rica em metais pesados. Com o método de agitação em água

foram separadas as frações 2000-200 μm , 200-50 μm , 50-20 μm e <20 μm . Posteriormente das frações 2000-200 μm , 200-50 μm , 50-20 μm foram obtidas frações mais finas correspondentes a revestimentos e microagregados estáveis (não recuperados pelo método de agitação em água) por meio da ultrassonificação,. A fração de < 20 μm separada por agitação em água apresentou os elevados teores de metais em consequência da presença de frações mais finas e mais reativas. Foi observada uma diferença nos teores das frações 2000-200 μm , 200-50 μm , 50-20 μm antes e após a ultrassonificação. Somente as frações 2000-200 μm , 200-50 μm , 50-20 μm do Cambissolo, mesmo após a ultrassonificação, apresentaram teores elevados de Pb e Zn, demonstrando a presença de minerais portadores de metais na fração grosseira deste solo. As frações <20 μm obtidas após a ultrassonificação, caracterizadas como revestimentos e microagregados, apresentaram os maiores teores de Pb e Zn. Em geral, o Pb foi enriquecido nos revestimentos e juntamente com óxidos de Mn e o carbono orgânico. O Zn e Pb estiveram mais associados aos óxidos de Fe e Al na forma de microagregados. O Cambissolo é fonte de Pb e Zn para a região de entorno e, neste solo, a maior acumulação de Pb ocorre em feições pedogenéticas como revestimentos argilosos sobre a fração areia e concreções, enquanto nos Latossolos, a formação de microagregados estáveis enriquecidos em Pb e Zn, é o principal processo pedogenético de atenuação da presença do Pb no ambiente.

ABSTRACT

BURAK, Diego Lang. **Physical fractionation to study pedogenesis-related distributions of Pb and Zn in soils of the region of Paracatu, State of Minas Gerais, Brazil.** Viçosa:UFV, 2008.Cap 2. 38p. Tese (Doutorado em Solo e Nutrição de Plantas)

The use of physical fractionation techniques has been very useful in the identification of phases or metal accumulating compartments of some soils. This work aimed to study the relation of the pedogenesis and the distribution of Pb and Zn in physical fractions of soils in Cambisol-Ferralsol toposequence. The total amounts of metals in different particle-size fractions of A and B horizon of Cambisol over dolostone and of a Ferralsol over shales and metasediments were evaluated. Both soils had been collected in a rich heavy metal region. Using the method of agitation in water, the fractions 2000-200 μm , 200-50 μm , 50-20 μm and <20 μm were separated. From these fractions, finer fractions corresponding to coatings and stable microaggregates (not recovered by agitation in water) were obtained by ultrasonic method. The fraction < 20 μm (separated by agitation in water) had high contents of metals as result of the presence of finer and more reactive fractions. We observed a difference in the amounts of fractions 200 μm , 200-50 μm and 50-20 μm before and after the ultrasonic method. Only the 2000-200 μm , 200-50 μm and 50-20 μm fractions of the Cambisol even after the ultrasonic method, had the high contents of Pb and Zn, indicating the presence of metals-accumulating minerals in this soils. The fractions <20 μm obtained after ultrasonic method and characterized as coatings and microaggregates exhibits higher contents of Pb and Zn. In general, the Pb was enhanced in the coatings together with the Mn oxides and organic carbon. In general, Zn and Pb were more associated with Fe and Al oxides in microaggregates. The Cambisol is a source of Pb and Zn for surrounding region and in this soil the coatings and concretions are the greater Pb accumulating-compartments, whereas in Ferralsol, the formation of stable microaggregates rich in Pb and Zn is the main pedogenetic process of attenuation of Pb presence in the environment.

1. INTRODUÇÃO

Importantes ocorrências de metais pesados de origem natural ocorrem no Planalto Central do Brasil (Ker, 1995; Marques, 2002). Especificamente na região de Unaí-Paracatu-Vazante são encontrados diversos depósitos minerais (Dardenne, 1979; Dardenne et al., 1998; Monteiro et al., 2006), tornando esta região naturalmente propensa à ocorrência de elevados teores de metais pesados no solo, em razão do seu contexto geológico. Considerando os vários estudos geológicos na área (Dardenne et al., 1998; Monteiro et al., 2006), estudos detalhados com relação à ocorrência, distribuição e mobilidade de metais pesados são escassos.

Na região de estudo, a necessidade de novas áreas aptas ao uso agrícola e mecanização aumentam anualmente, avançando principalmente sobre os Latossolos do Cerrado, que apresentam melhores propriedades físicas para o uso agrícola. Práticas inadequadas de conservação do solo e a quebra irreversível das estruturas pedológicas, seguida da degradação desses solos em parte da região do Cerrado, são problemas enfrentados na região (Balbino et al., 2002; Marchão et al., 2007). Dentro da região de Paracatu e Vazante, de grande contribuição na produção agrícola de Minas Gerais, parte dos Latossolos encontra-se em áreas com teores de Pb e Zn acima de valores orientadores adotados para o Brasil que consideram o solo não contaminado (Capítulo 1). Desse modo, estudos com relação à localização, distribuição e formas químicas dos metais, contextualizando a estrutura física do solo, são essenciais para a abordagem do risco relacionado ao uso agrícola.

Atualmente é amplamente admitido que teores totais de metais pesados nos solo não são valores satisfatórios na contextualização da mobilidade em profundidade e da disponibilidade para organismos vivos (Peijnenburg e Jager, 2003). Os riscos ambientais relacionados aos metais pesados nos solos dependem da natureza química das associações com constituintes inorgânicos

e orgânicos (operacionalmente denominado especiação). Métodos diretos e indiretos, ambos são usados para acessar as formas de associação entre metal e constituintes do solo (D'Amore et al., 2005). Os métodos indiretos são baseados em extrações químicas seletivas ou seqüenciais que são operacionalmente separadas em diferentes frações nos solos. Contudo, uma incerteza existe sobre a validade dessas extrações devido à não especificidade dos extratores, re-alocação de metais durante as extrações e a ampla variedade de condições experimentais utilizadas (Bermond et al., 1992 e 1999; Egreja Fiho, 2001). Além desses métodos indiretos, diferentes métodos físicos de análise baseados em técnicas microscópicas e espectroscópicas são disponíveis na análise de metais pesados, provendo informações sobre o ambiente químico e mineralógico aos quais os metais pesados estão associados. Técnicas espectroscópicas, mais facilmente aplicáveis em materiais concentrados que são de ocorrência restrita nos solos, são menos eficientes em solos com baixos a moderados teores de metais que se apresentam difundidos e associados nos diferentes componentes minerais e orgânicos do solo. Nesse contexto, o uso de técnicas de fracionamento físico têm-se mostrado bastante útil na identificação de fases ou compartimentos acumuladores de metais numa fração do solo em particular (Ducaroir e Lamy, 1995; Lamy et al., 1999; Elsass et al., 2002; Labanowski et al., 2007). O conhecimento combinado da constituição do solo, organização das estruturas pedológicas e localização dos metais auxilia a compreender a sua dinâmica nos solos (Leguédois et al., 2004, van Oort et al., 2006, 2007 e 2008).

Os Latossolos do Planalto Central, como a maioria dos solos tropicais do Brasil, apresentam propriedades características de solos altamente intemperizados. Estes solos, desenvolvidos em superfícies geologicamente estáveis desde o fim do Ciclo Brasileiro, apresentam seus constituintes mineralógicos dominados por quartzo, filossilicatos tipo 1:1 (caulinita) e óxidos de Fe e Al (Barberis et al., 1991; Fontes e Weed, 1991; Buol e Eswaran, 2000). Uma segunda característica marcante, em decorrência da mineralogia oxidica desses solos, está relacionada ao desenvolvimento de sua estrutura, freqüentemente expressa em microagregados fortemente estáveis do tamanho de areia e silte. Outros fatores como a poligênese (Muggler et al., 2001) e

atividades biológicas (Schaeffer et al., 2001) são também considerados no desenvolvimento das microestruturas estáveis.

Em razão do exposto, investigações da distribuição dos metais e sua especiação em solos característicos do Planalto Central podem auxiliar na interpretação da dinâmica dos metais pesados e do real risco ecotóxico relacionado a estes solos. Nesse contexto, Cambissolos sobre dolomitos com altos teores em metais pesados, circundados por Latossolos também ricos nesses metais, colocam esse sistema pedológico em condição *sine qua non* para o estudo da distribuição física dos metais pesados e sua relação com a gênese, mineralogia e microestrutura de solos do Cerrado.

O presente estudo examina se os processos pedogenéticos e a origem dos metais dentro de uma toposseqüência Cambissolo-Latossolo resultam em diferentes distribuições do Pb e Zn em compartimentos do solo que podem ser fisicamente separados. Para isso, estudaram-se os teores de metais em diferentes frações granulométricas dos horizontes A e B de um Cambissolo sobre calcário dolomítico e um Latossolo sobre rocha pelítica, ambos coletados dentro de uma região com altos teores de metais pesados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Região de estudo

As amostras estudadas foram selecionadas de uma região naturalmente propensa a altos teores de metais pesados: a região de Paracatu-Vazante, MG. Sua geomorfologia é caracterizada por uma depressão intermontanhas de 480 m a 700 m, inserida no Planalto Central Brasileiro de aproximadamente 1000 m de altitude. Na região rebaixada, encontram-se morros de calcários remanescentes pertencentes à formação Vazante. Nesta região, os depósitos minerais de Pb e Zn, tendo os carbonatos como rochas associadas, originam-se de diferentes modelos de mineralização durante as reativações do Neoproterozóico (Monteiro et al., 2006). Os eventos geológicos compressoriais encarregaram-se pelo enriquecimento dos morros de calcários em metais por processos metassomáticos; a substituição nos retículos cristalinos dos carbonatos ocorre devido à facilidade da substituição do Ca e Mg pelo Pb e Zn em virtude dos raios iônicos similares desses metais (Dardenne, 1979).

2.2 Solos coletados

Foram estudados dois perfis, dentro de uma toposseqüência representativa da paisagem sob influência dos morros de calcários: um perfil pedológico de um Cambissolo sobre o terço inferior do morro de calcário (17°01'28,9"S - 46°49'12,1"W) e outro de um Latossolo sobre rochas pelíticas a 260 m de distância do Cambissolo. Os solos estudados foram classificados como Cambissolo e Latossolo. A vegetação observada sobre o Latossolo foi pastagem e, sobre o Cambissolo, Mata Seca. Os perfis pedológicos foram descritos segundo Lemos e Santos (2002). As amostras foram coletadas de cada horizonte, secas ao ar e peneiradas a 2 mm.

2.3. Caracterização das amostras

2.3.1. Caracterização física e química

As análises químicas e físicas dessas amostras foram realizadas de acordo com Embrapa (1997). Foram determinados: pH em água (relação 1:2,5); K trocável, extraído com a solução Mehlich-1 ($0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl); Al, Ca e Mg trocáveis, extraídos com KCl 1 mol L^{-1} . Com os resultados obtidos, foram calculados: a soma de bases (SB), a capacidade de troca catiônica efetiva ($\text{CTC}_{\text{efetiva}}$), a saturação por bases (V) e saturação por alumínio (m). Para avaliação do carbono orgânico (C), empregou-se o método da oxidação por dicromato de potássio e titulação com sulfato ferroso (método Walkley & Black). As frações granulométricas foram realizadas de acordo com o método de análise textural proposta pela Embrapa (1997). Para caracterização do Fe, Al e Mn amorfo pesou-se $0,4000 \text{ g}$ solo triturado. Depois de inseridos em tubos de PVC opaco juntamente com 10 mL do “reagente de Tamm” (700 mL de oxalato de amônio $0,2 \text{ mol/L}$ com 535 mL de ácido oxálico $0,2 \text{ mol/L}$ a pH 3), foram tampados e agitados durante 2 horas e levados à centrifugação a 2000 rpm por 10 minutos. No sobrenadante, após diluições, o Fe, Al e Mn foram determinados por espectroscopia de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICPOES).

2.3.2. Micromorfologia

Amostras indeformadas dos horizontes superficiais e subsuperficiais do Cambissolo e Latossolo foram coletadas em caixas de $7 \times 5 \text{ cm}$, as quais foram impregnadas sob vácuo com resina poliéster. Uma seção fina de $30 \mu\text{m}$ foi preparada para os horizontes selecionados de acordo com os métodos de Fitzpatrick (1970). A morfologia e trama do solo foram estudadas com um microscópio NIKON Eclipse E400 Pol acoplado a uma câmera digital. Análises pontuais em Microscopia Eletrônica de Varredura foram feitas em lâminas finas com um aparelho Philips 525 SEM acoplado a um analisador Link ISIS, após

magnetização com carbono, para identificar a natureza dos componentes. Os resultados obtidos foram semiquantitativos.

2.4. Fracionamento físico

2.4.1. Separação das frações

As amostras foram separadas em função do tamanho das partículas. O método utilizado para separação é o proposto por Balesdent et al. (1991), com algumas modificações (Figura 1). Não foi feita a utilização de dispersantes químicos, uma vez que o estudo trata de avaliar a localização de metais que são susceptíveis a serem remobilizados por esses dispersantes. As frações, separadas então em água deionizada, foram: areia grossa, areia fina, silte grosso e silte fino mais argila, que correspondem às frações de 2000-200 μm , 200-50 μm , 50-20 μm e <20 μm , respectivamente. Esta última fração, correspondente ao silte fino e argila, foi estudada juntamente pela impossibilidade de dispersão das partículas do horizonte B do Latossolo, uma vez que ele não é disperso naturalmente em sistema aquoso, e a adição de dispersantes foi evitada.

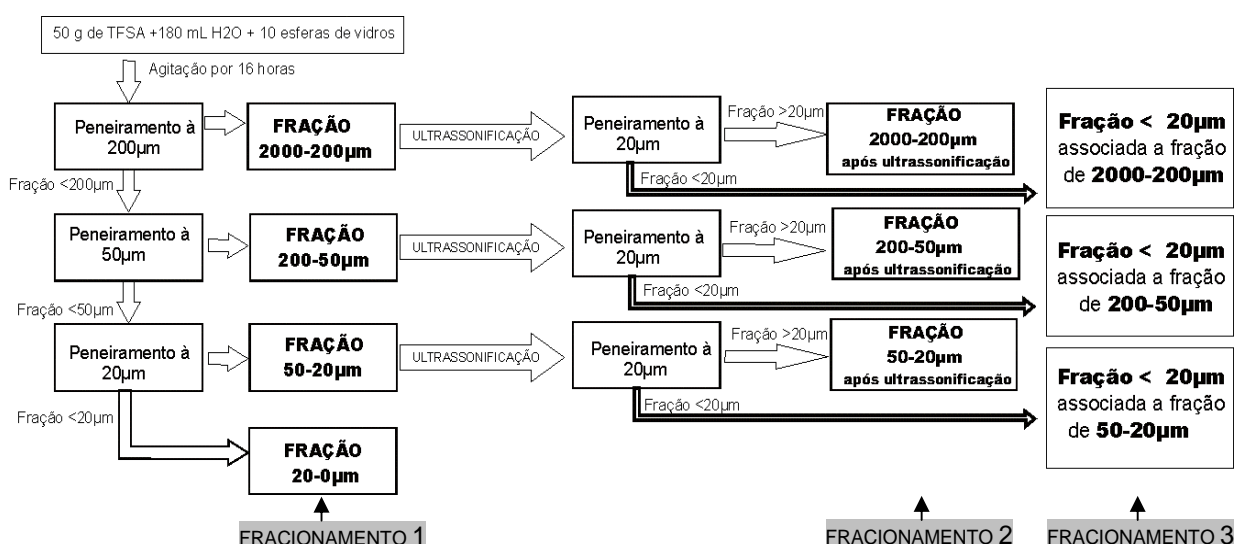


Figura 1. Esquema representativo do fracionamento físico utilizado.

Estas frações, obtidas após separação, foram submetidas à ultrassonificação por 45 minutos a 28 kHz objetivando a destruição de agregados do tamanho de areia e silte e de retirada de revestimentos argilosos sobre grãos de areia e silte. O material desagregado recuperado foram partículas <20 µm que passaram pela peneira com diâmetro de 20 µm. A utilização desse diâmetro de peneira foi baseada em avaliações, por meio de granulometria a laser, dos tamanhos das frações após desagregação com ultra-som, que mostraram a predominância da fração menor que 20 µm como produto da ultrassonificação das frações de 2000-200 µm, 200-50 µm, e 50-20 µm (Figura 2).

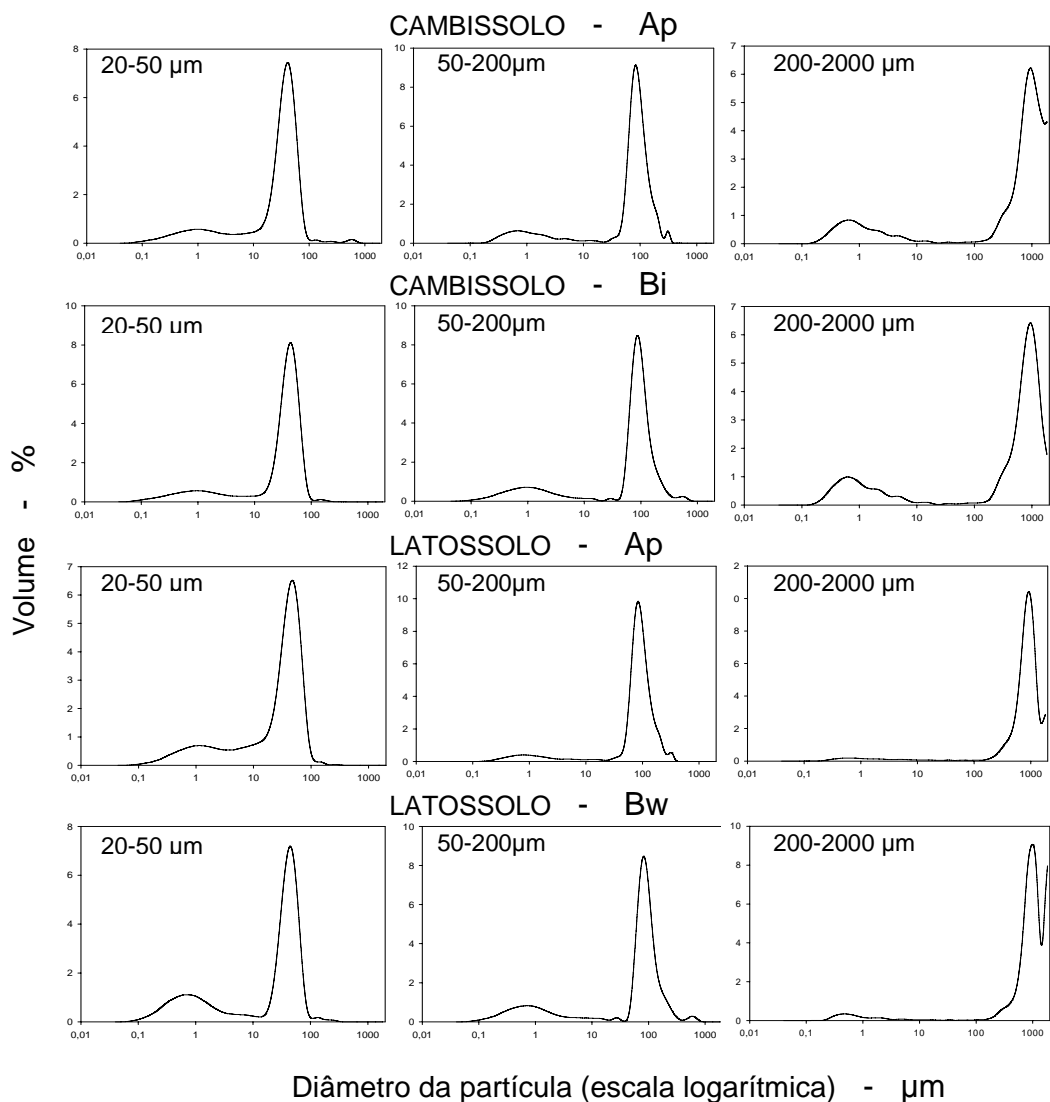


Figura 2. Resultado da análise de granulometria a laser dos agregados de 20-50 µm, 50-200 µm e 200-2000 µm (separados por agitação em água) após serem submetidos ao procedimentos de ultrassonificação.

Desse modo, com a separação granulométrica, utilizando as modificações citadas, geraram-se frações de 2000-200 μm , 200-50 μm , 50-20 μm e <20 μm , em que são incluídos agregados estáveis e grãos com revestimentos de argila (Fracionamento 1); frações de 2000-200 μm , 200-50 μm , 50-20 μm e <20 μm isentas de agregados e de revestimentos de argila (Fracionamento 2); e frações de tamanho de <20 μm , produtos da destruição de agregados estáveis e da retirada dos revestimentos de argila (Fracionamento 3).

Das frações de 2000-200 μm do fracionamento 2 foram separadas as frações de 2000-1000 μm para estudo mais detalhado em lupa binocular. Os minerais desta fração que ocorreram em maior abundância foram separados manualmente de acordo com critérios de: forma, angulosidade, cor, brilho, clivagem e textura. Assim minerais semelhantes nestes critérios foram avaliados por difração em raios-X e submetidos à digestão total.

2.4.2. Análises totais

Amostras das frações separadas (Fracionamentos 1, 2 e 3) e amostras de TFSA dos horizontes A e B do Cambissolo e Latossolo, após trituração, foram digeridas em microondas. A digestão foi realizada com 9 mL de HNO_3 e 3 mL de HF concentrados, utilizando-se 0,5 g de amostra em triplicata. Utilizou-se um procedimento de digestão em duas etapas: a primeira com uma temperatura progressiva até 170 °C e potência máxima de 350 W por 15 minutos; e a segunda etapa com uma temperatura fixa de 180 °C por 5 minutos e potência máxima de 350 W. A dosagem de Pb e Zn foi realizada por espectrometria de absorção atômica e os elementos Fe, Al, Mn e Mg por ICPOES.

2.4.3. Caracterização das frações

Foi determinado o carbono total por analisador elementar CHN da marca Perkin Elmer PE-2400 CHNS nas frações separadas. Adicionalmente, foi determinado o carbono do solo em triplicata (TFSA) depois de triturado e passado em peneira de 80 mesh pelo analisador elementar e pela oxidação por

dicromato de potássio e titulação com sulfato ferroso (método Walkley & Black) para avaliação de possíveis interferências de carbonatos no resultado obtido pelo analisador elementar (Quadro 1). Não havendo diferenças expressivas entre os dois métodos, os resultados obtidos por analisador elementar foram utilizados na premissa de baixa interferência de carbonato no resultado de carbono total.

Quadro 1. Comparação na determinação do carbono por dois métodos de quantificação (média e desvio-padrão).

Solo	Horizonte	Carbono Total	
		Analisador Elementar	Walkey-Black
		----- dag/kg -----	
Cambissolo	Ap	1,83 ±0,08	1,73 ±0,11
	Bi	1,19 ±0,09	1,15 ±0,04
Latossolo	Ap	1,74 ±0,07	1,98 ±0,09
	Bw ₂	0,69 ±0,02	0,67 ±0,01

Análise textural a laser foi realizada para definição do diâmetro da peneira mais adequada para avaliação das frações associadas às frações 2000-200 µm, 200-50 µm e 50-20 µm separadas após a ultrassonificação. A quantidade de amostras foi ajustada para cada fração para se obter a quantidade adequada evitando problemas na exatidão dos resultados devido à obscuração na célula de leitura. A distribuição da dimensão das partículas foi avaliada com um aparelho “Beckman-Coulter laser grain-size analyser”, avaliando as dimensões de 0,04 a 2000 µm. As análises foram conduzidas com agitação na célula de leitura, em três repetições. A análise mineralógica por difração de raios X foi conduzida em amostras não orientadas das frações granulométricas. Os difratogramas foram obtidos pelo aparelho Siemens D5000, com radiação de CoK α , operado a 40 kV e 30 mA. Observações foram feitas nas frações em microscópio óptico de marca NIKON Eclipse E400 Pol acoplado a uma câmera digital com um aumento de x 40 a x 200.

3. RESULTADOS

3.1. Solos estudados

3.1.1. Caracterização física e química

No quadro 2 são apresentadas as propriedades morfológicas, físicas e químicas dos solos estudados.

A estrutura do Cambissolo foi caracterizada como blocos subangulares, semelhante aos horizontes mais superficiais do Latossolo. Neste solo, a estrutura passa a ser forte, muito pequena, granular em profundidade. As texturas dos horizontes variaram de franco-argilosa (Cambissolo) a argilosa (Latossolo). Os valores de pH dos horizontes coletados estão na faixa ácida, com o maior valor encontrado no Ap no Latossolo, juntamente com os maiores valores de K, Ca e Mg. A capacidade de troca catiônica efetiva (CTC) e a matéria orgânica (MO) foram maiores nos horizontes superficiais, destacando o horizonte Ap do Latossolo com 3,36 dag/kg de MO e CTC de 6,51 cmol_c/dm³. O menor valor de fósforo remanescente (P-rem) foi observado no Bw₂ do Latossolo, indicando a presença predominante de óxidos. O maior P-rem foi observado no mesmo solo, porém no horizonte superficial, sugerindo a participação da matéria orgânica bloqueando sítios adsortivos do fosfato.

Os estudos de fracionamento físico foram executados nos horizontes Ap (0-15 cm) e Bi (15-30 cm) do Cambissolo e nos horizontes Ap (0-30 cm) e Bw₂ (110-160 cm) do Latossolo. Maiores teores de Al são encontrados do Bw₂ do Latossolo e, em contrapartida, os teores de Mn são aproximadamente 3 vezes maiores no Cambissolo (Quadro 2). Os teores amorfos de Mn são próximos aos teores totais, indicando que a maior parte do Mn encontra-se em formas mais amorfas.

Quadro 2. Resultado das análises químicas, físicas e mineralógicas nos solos estudados.

Perfil	Horizonte	Profundidade	Estrutura ⁽¹⁾	Profundidade	Textura			pH	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	CTC
		(cm)		(cm)	areia	Silte	Argila	H ₂ O	cmol _c /dm ₃				
Cambissolo	Ap	0-15	pbs / bsa	0-15	41	22	37	5,7	0,41	2,27	1,15	0,39	4,22
	Bi	15-30	pbs	15-30	39	26	35	5,2	0,14	0,86	0,50	1,45	2,95
	B/C	30-40	pbs	30-40	41	22	37	5,1	0,20	0,34	0,47	0,48	1,49
	C/R	40+	pbs	40+									
Latossolo	Ap	0-30	pbs	0-30	36	22	48	5,9	0,59	3,90	2,02	0,00	6,51
	AB	30-40	pbs	30-40	30	20	50	5,6	0,18	2,26	0,71	0,10	3,25
	BA	40-70	pbs	40-70	25	19	56	5,4	0,13	1,22	0,47	0,48	2,30
	Bw ₁	70-110	pbs	70-110	29	17	54	5,3	0,13	0,23	0,19	0,96	1,51
	Bw ₂	110-160	fpg	110-160	34	18	48	5,2	0,12	0,45	0,24	0,39	1,20
	Bw ₃	160+	fpg	160+	24	18	58	5,4	0,14	0,55	0,33	0,10	1,12

Perfil	Horizonte	MO	P-rem	Elementos totais			Elementos amorfos			Elementos totais	
		g/kg	mg/L	Al	Fe	Mn	Al	Fe	Mn	Pb	Zn
Cambissolo	Ap	28,4	20,2	59,0	40,2	1,57	1,66	1,71	1,32	98,39	342,02
	Bi	18,1	19,3	60,8	42,7	1,61	1,66	1,83	1,38	100,17	382,08
	B/C	15,5	27,8	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	C/R										
Latossolo	Ap	33,6	22,1	76,9	41,8	0,46	1,83	2,22	0,37	74,44	257,52
	AB	19,4	13,2	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	BA	11,6	8,7	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Bw ₁	7,8	5,0	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Bw ₂	5,2	1,7	102,5	52,9	0,41	1,66	1,13	0,31	68,19	281,40
	Bw ₃	5,2	2,7	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

(1) pbs = estrutura pequena em blocos subangulares; bsa = estrutura em blocos subangulares; fpg = estrutura forte muito pequena granular

Com relação aos teores de Pb e Zn, o Cambissolo apresenta maiores teores, destacando ainda a homogeneidade dos teores de Pb e Zn nas duas profundidades de cada solo. Os teores de Pb e Zn estão acima dos valores de prevenção estipulado pela CETESB (2005). No monitoramento de metais pesados, teores acima do valor de prevenção caracterizam a existência de uma alteração na qualidade do solo e um possível risco à saúde humana, caso haja a introdução adicional de metais pesados CETESB (2005).

3.1.2. Micromorfologia

Lâminas de material indeformado dos horizontes superficiais e subsuperficiais do Cambissolo e do Latossolo foram observadas em microscópio óptico (Figura 3).

O horizonte Ap e Bi do Cambissolo apresentaram estruturas granulares, sem a presença de estrutura grumosa fina (Figura 3a). São observados poros conectados mais abundantes no Ap do Cambissolo característicos de pedoturbação. O plasma escurecido evidencia a presença de matéria orgânica e compostos amorfos escurecidos atuando na estruturação no horizonte Ap e Bi do Cambissolo. Deve-se enfatizar a abundância de quartzo cristalino de tamanho pequeno (menor que 0,2 mm). Neste horizonte é mais perceptível uma distribuição bimodal do quartzo do Bi (Figura 3b), em que raramente são encontrados tamanhos intermediários de grãos entre 1 e 0,2 mm.

No Latossolo, o plasma escurecido do solo mostra a influência da matéria orgânica e materiais amorfos no Ap (Figura 3c). No Bw, as feições observadas são características típicas de uma estrutura microgranular forte e porosidade abundante (Figura 3d). A associação de microagregados leva a um aspecto grumoso ultrafino observado com nitidez no Bw₂ do Latossolo (Figura 3d e 3f). A maior frequência de grãos de quartzo de tamanho menor que 0,2 mm ocorre no horizonte superficial no Latossolo. O horizonte subsuperficial do Latossolo diferencia-se dos demais horizontes estudados pela menor presença de grãos de quartzo, seja de maiores (2,0 a 1,0 mm) ou de menores tamanhos (< 0,2 mm). A estrutura do Latossolo é resultado dos empacotamentos de microagregados entremeados aos grãos de quartzo e concreções de Fe-Mn (Figura 3i).

A presença de materiais escurecidos, amorfos e opacos na forma de inclusões e de revestimentos dos grãos de areia ocorre abundantemente, sendo observada no Cambissolo (Figura 3e, 3g) e no Latossolo (Figura 3f), sugerindo a contribuição de materiais transportados e reprecipitados por meio de processo de dissolução e reprecipitação. A composição química semiquantitativa das inclusões e revestimentos amorfos evidenciam a predominância de Al, Si, Mn e Fe (Figura 3e, 3f). O Pb e Zn não foram encontrados em concentrações suficientemente elevadas para detecção pelo EDS, embora tais metais tenham sido investigados em concreções e revestimentos, possíveis feições pedogenéticas concentradoras em Pb e Zn.

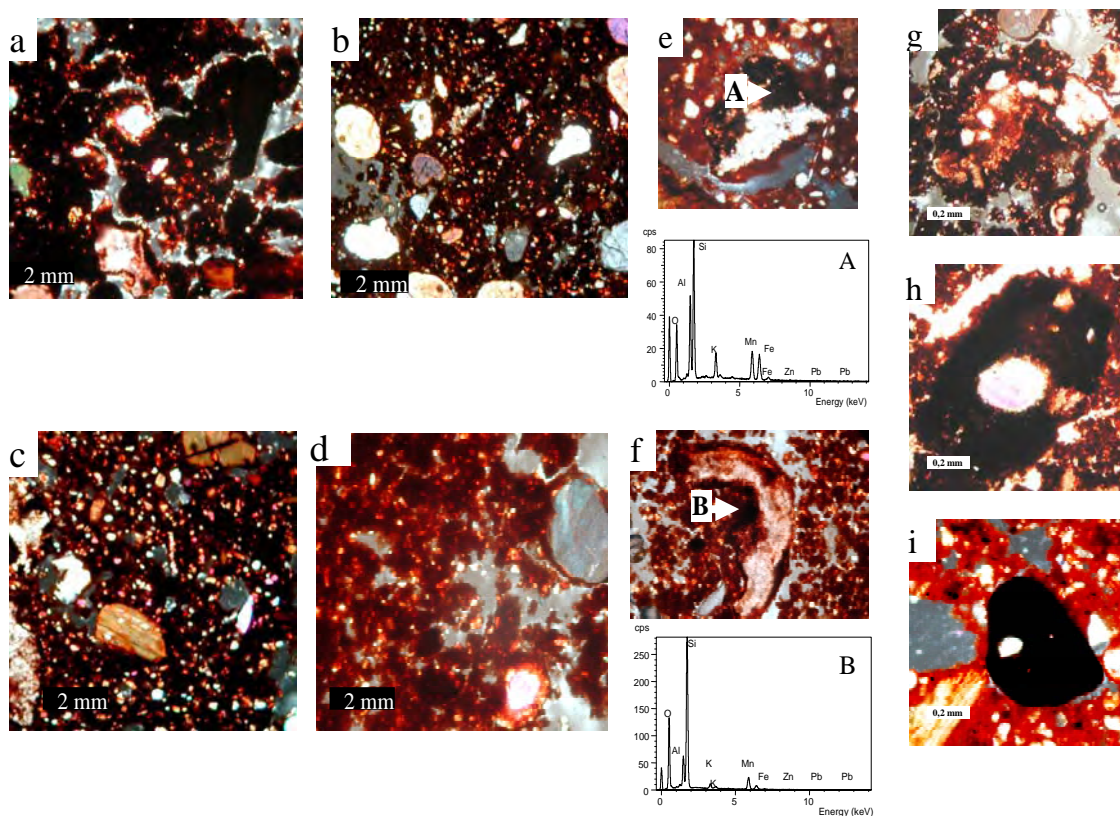


Figura 3. Microfotografias em microscópio óptico: (a) horizonte Ap Cambissolo; (b) horizonte Bi Cambissolo; (c) Horizonte Ap Latossolo; (d) Horizonte Bw Latossolo; (e) Detalhe dos revestimentos de material amorfo sobre grão de areia do horizonte Bi do Cambissolo e (f) do horizonte Bw do Latossolo e suas caracterizações semiquantitativas dos elementos associados; (g) agrupamento de quartzo mais amorfo e quartzo mais cristalino no horizonte Bi; (h) concreção de Fe-Mn envolvendo um grão de quartzo no Bi (i) concreções de Fe-Mn no Bw.

3.2. Fracionamento físico

3.2.1. Distribuição das frações no solo

A distribuição das frações granulométricas é apresentada na Figura 4, mostrando a participação das frações menores que 20 μm em cada fração de 2000-200 μm , 200-50 e 50-20 μm recuperadas pela ultrassonificação.

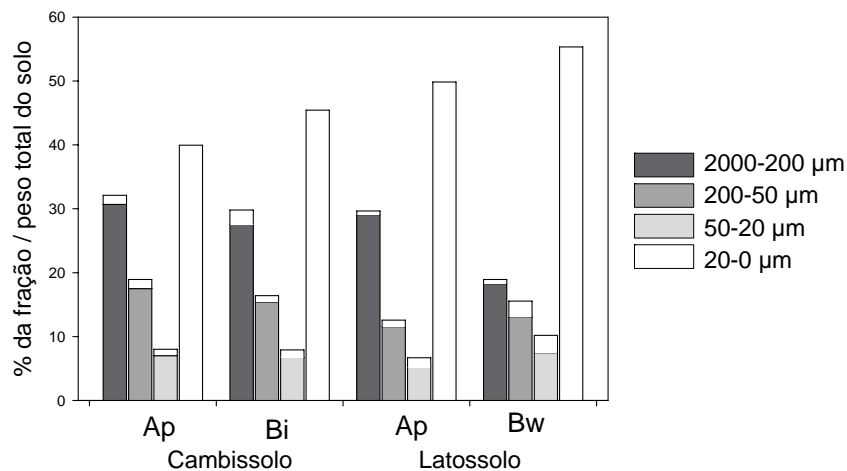


Figura 4. Distribuição das frações granulométricas, mostrando as frações < 20 μm associadas às frações de 2000-200, 200-50 e 50-20 μm recuperadas com o procedimento de ultrassonificação.

A fração <20 μm foi a mais abundante em todos os horizontes e um aumento decrescente é observado com Bw Latossolo > Ap Latossolo > Bi Cambissolo > Ap Cambissolo. Em contrapartida, o horizonte Bw do Latossolo foi o menos abundante na fração de 2000-200 μm , como também observado nas microfotografias dos solos. Associadas às frações 2000-200, 200-50 e 50-20 μm , foi observado um pequeno percentual de frações menores que 20 μm recuperadas pela ultrassonificação. Com a ultrassonificação, as menores quantidades da fração menor que 20 μm foram recuperadas das frações de 2000-200 e 200-50 μm ; contudo, associações mais importantes foram encontradas no Bw do Latossolo, em que aproximadamente 20 e 30% em peso das frações 200-50 e 50-20 μm , respectivamente, são frações menores que 20 μm recuperadas pela ultrassonificação. Devido à forte microagregação de partículas mais finas, nas análises granulométricas de solos brasileiros, parte

do silte e areia é composta por agregados de argila formados pela ação de agentes cimentantes e, segundo alguns autores, esse fenômeno torna-se mais acentuado nos solos mais intemperizados e oxidicos (Cambier e Picot, 1988; Donagemma, 2001).

3.2.2. Caracterização mineralógica

No quadro 3 são apresentadas o resultados qualitativos das análises de raios-X de minerais nas frações após o procedimento de fracionamento com agitação em água.

O quartzo esteve sempre presente nos solos em todas as frações. Feldspato e dolomita foram encontrados somente no Cambissolo. Micas foram encontradas nas maiores frações do Cambissolo e menores frações do Latossolo. Caulinita e gibbista estiveram presentes nas frações de 200-50, 50-20 e <20 μm de todos os solos. Dentre os óxidos de Fe, a goethita foi encontrada somente no Latossolo e nas menores frações. Óxidos de Fe na forma de hematita foram encontrados nas frações maiores do Cambissolo. O anatásio foi encontrado nas frações menores que 20 μm de todos os horizontes e na fração 200- 50 e 50-20 μm somente do Latossolo. A presença de minerais secundários nas frações maiores que 20 μm é indício de revestimentos e/ou agregados estáveis não recuperados pelo procedimento de dispersão em água.

3.2.3. Teores e conteúdos de Pb e Zn nas frações do solo

Na Figura 5 são apresentados os teores de metais nas frações separadas por agitação em água antes e após o procedimento de ultrassonificação. Com relação à distribuição dos teores de Zn e Pb nas frações granulométricas, em geral, os teores de metais no Cambissolo são maiores que no Latossolo em todas as frações. A fração mais rica foi a de <20 μm em todos os solos. As frações mais finas possuem maior reatividade devido à maior presença de argilas e óxidos. Uma característica física importante que influencia a reatividade do solo a um elemento é a superfície específica das suas partículas (Fontes e Weed, 1996), sendo ela relacionada comumente à participação da argila.

Quadro 3. Identificação dos minerais presentes nas frações do fracionamento 1 (sem ultrasonificação).

Minerais	Ap Cambissolo				Bi Cambissolo				Ap Latossolo				Bw Latossolo			
	2000-200 µm	200-50 µm	50-20 µm	20-0 µm	2000-200 µm	200-50 µm	50-20 µm	20-0 µm	2000-200 µm	200-50 µm	50-20 µm	20-0 µm	2000-200 µm	200-50 µm	50-20 µm	20-0 µm
quartzo	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
feldspato							X									
dolomito	X				X	X										
micas	X	X		X	X	X		X				X		X	X	X
caulinita		X	X	X		X	X	X		X	X	X		X	X	X
gibbsita		X	X	X		X	X	X		X	X	X		X	X	X
goethita											X	X		X	X	X
hematita	X	X	X	X	X	X	X	X				X				X
anatásio				X				X				X		X	X	X

Adicionalmente, os óxidos de Fe e Mn em ambientes tropicais são importantes minerais responsáveis pela sorção dos metais pesados nos solos (Singh e Gilkes, 1992; Quantin et al., 2002).

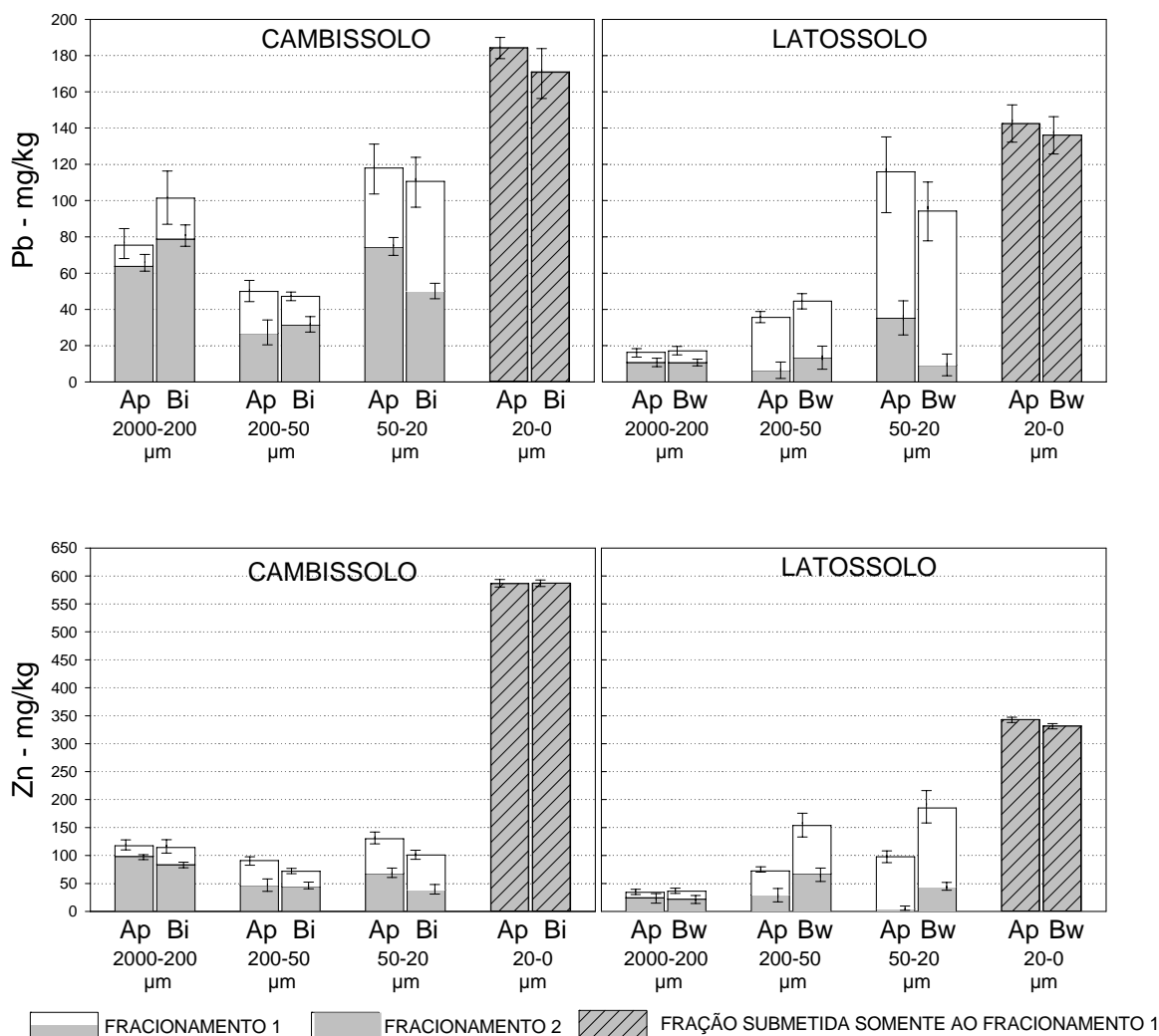


Figura 5. Teores de Pb e Zn nas frações separadas em função do tamanho das partículas por meio de agitação em água (Fracionamento 1) e teores das frações após o procedimento de ultrassonificação (Fracionamento 2).

Foram encontradas grandes diferenças nos teores de metais nas frações em virtude do efeito da ultrassonificação. As maiores diferenças são observadas nas frações de 50-20 µm, principalmente no Latossolo, indicando que as frações menores que 20 µm, recuperadas com a ultrassonificação, apresentam teores elevados de metais. Comparando-se os horizontes

diagnósticos do Latossolo e Cambissolo, observa-se que, após o fracionamento 2, a fração 2000-200 μm do Cambissolo tem teor de Pb 8 vezes superior ao do Latossolo. Isso indica que não existem mais minerais na fração areia atuando como reservas de Pb no Latossolo, sendo esse elemento associado às frações mais finas. Nesse mesmo contexto, com relação ao Zn, a fração 2000-200 μm apresenta teores 3 vezes maiores no Cambissolo quando comparado ao Latossolo.

Foi feita a avaliação do Pb e Zn nas frações separadas na forma de conteúdo, em que além de ser considerado o teor dos metais nas frações, é considerada também a participação dessas frações em massa no solo (Figura 6). A mudança da distribuição do conteúdo de metais entre horizontes e frações é indicação do comportamento dos minerais portadores durante a pedogênese. No Cambissolo, uma parte dos metais – de 27 a 28 % para o Pb e de 12 a 17% para o Zn – fica retida às partículas maiores que 20 μm obtidas após a ultrassonificação, demonstrando que as frações areia e silte grosso ainda são fontes importantes de metais neste solo. No Cambissolo, os conteúdos de Pb e Zn (Fracionamento 1 e 2) diminuem com a diminuição do tamanho das frações (2000-200 > 200-50 > 50-20 μm), excetuando-se a fração menor que 20 μm nessa comparação. Uma proporção pequena do conteúdo das frações 2000-200, 200-50 e 50-20 μm está sob formas de frações mais finas que foram recuperadas pela ultrassonificação.

No Latossolo, as partículas maiores que 20 μm após ultrassonificação (frações areia e silte grosso) têm conteúdos em metais menores, representando 7 a 11 % do conteúdo total do Zn e Pb (Figura 6). O baixo conteúdo das frações grosseiras após a ultrassonificação evidencia que não existem minerais portadores de metais nessas frações. As maiores reservas de metais estão nos agregados que são destruídos pela ultrassonificação e recuperados como frações finas (<20 μm), nas quais a adsorção dos metais pesados é mais efetiva. Os conteúdos das frações sem ultrassonificação (Fracionamento 1), que aumentam com a diminuição das frações, são explicados pela agregação e acumulação relativa de partículas finas portadoras de metais.

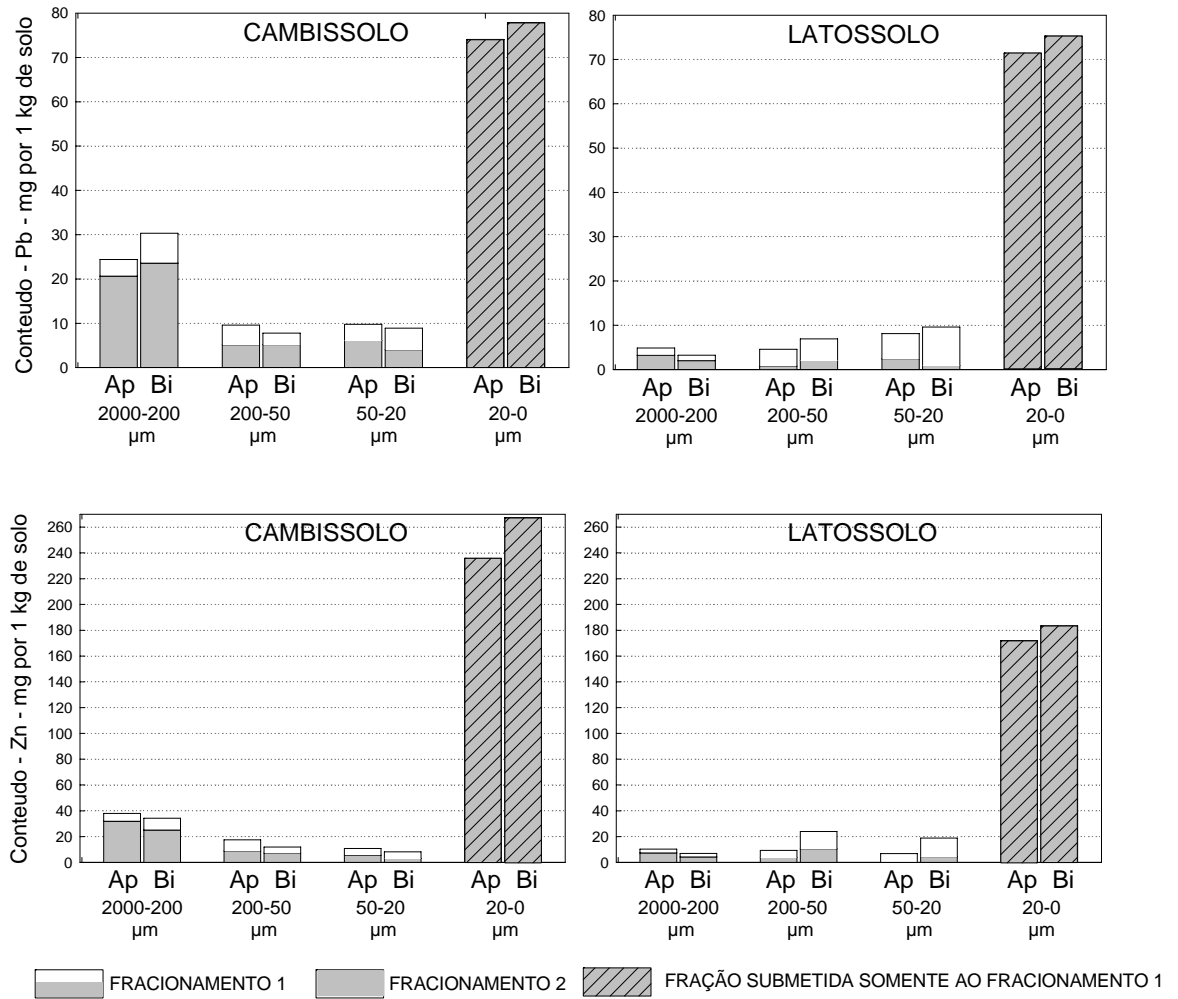


Figura 6. Conteúdos de Pb e Zn (em mg) das frações separadas em função do tamanho das partículas por meio de agitação em água (Fracionamento 1) e teores das frações após o procedimento de ultrassonificação (Fracionamento 2).

No quadro 4 são mostrados os teores de Pb e Zn nas frações menores que 20 µm, recuperadas após o procedimento de ultrassonificação e sua comparação, por meio dos fatores de enriquecimento, com teores das frações menores que 20 µm separadas por agitação em água.

Os teores de Pb das frações menores que 20 µm recuperadas pela ultrassonificação foram elevados, com valor máximo de 427,07 mg/kg no Cambissolo e valor mínimo de 171,72 mg/kg no Latossolo. Com relação aos teores de Zn, os valores variaram de 323 a 423 mg/kg, com os maiores teores no Cambissolo. Os maior teor de Pb ocorre na fração menor que 20 µm

associada à fração 50-20 μm do Cambissolo. O maior teor de Zn ocorre no horizonte Ap do Cambissolo.

Quadro 4. Teores de Pb e Zn nas frações menores que 20 μm obtidas após a ultrassonificação das frações 2000-200 μm , 200-50 μm e 50-20 μm dos horizontes superficiais e subsuperficiais do Cambissolo e Latossolo (Fracionamento 3) e fatores de enriquecimento em relação as fração menor que 20 μm obtida por agitação em água [FE(solo<20)]⁽¹⁾.

CAMBISSOLO				
-----horizonte Ap-----				
		----- Pb-----		----- Zn-----
Fração	Teor da fração 20-0 μm	FE(solo<20)	Teor da fração 20-0 μm	FE(solo<20)
--- μm ---	-----mg/kg-----		-----mg/kg-----	
2000-200	198,87 \pm 0,47	1,08	323,21 \pm 7,20	0,55
200-50	242,10 \pm 2,79	1,31	463,21 \pm 1,34	0,79
50-20	340,01 \pm 2,94	1,84	483,11 \pm 14,96	0,82
-----horizonte Bi-----				
		----- Pb-----		----- Zn-----
Fração	Teor da fração 20-0 μm	FE(solo<20)	Teor da fração 20-0 μm	FE(solo<20)
--- μm ---	-----mg/kg-----		-----mg/kg-----	
2000-200	244,66 \pm 4,85	1,43	334,51 \pm 10,43	0,57
200-50	264,43 \pm 0,32	1,55	455,83 \pm 7,07	0,78
50-20	427,07 \pm 5,73	2,50	440,51 \pm 7,49	0,75
LATOSSOLO				
-----horizonte Ap-----				
		----- Pb-----		----- Zn-----
Fração	Teor da fração 20-0 μm	FE(solo<20)	Teor da fração 20-0 μm	FE(solo<20)
--- μm ---	-----mg/kg-----		-----mg/kg-----	
2000-200	218,93 \pm 1,85	1,54	380,12 \pm 4,17	1,11
200-50	315,78 \pm 0,21	2,22	467,51 \pm 1,67	1,36
50-20	376,41 \pm 3,13	2,64	435,05 \pm 12,65	1,27
-----horizonte Bw-----				
		----- Pb-----		----- Zn-----
Fração	Teor da fração 20-0 μm	FE(solo<20)	Teor da fração 20-0 μm	FE(solo<20)
--- μm ---	-----mg/kg-----		-----mg/kg-----	
2000-200	171,72 \pm 0,67	1,26	376,25 \pm 3,77	1,13
200-50	147,77 \pm 1,69	1,09	408,29 \pm 2,10	1,23
50-20	270,79 \pm 1,78	1,99	450,75 \pm 27,68	1,36

(1) FE(solo<20) = (teores das frações menores que 20 μm associadas às frações maiores e recuperadas pela ultrassonificação) / (teor da fração menor que 20 μm do solo obtido pela agitação em água)

Com os fatores de enriquecimento em relação à fração <20 μm do solo (FE(solo<20)) (Quadro 4), tem-se uma comparação dos teores de metais pesados nas frações menores que 20 μm associadas às frações 2000-200 μm , 200-50 μm e 50-20 μm (recuperadas com ultrassonificação) em relação às frações menores que 20 μm do solo (separadas com agitação em água). Desse modo, pode-se avaliar a importância dos mecanismos relacionados ao

enriquecimento dos metais na forma de revestimentos e/ou microagregados estáveis, uma vez que se faz a comparação entre duas frações mais finas e, portanto, mais reativas que se distinguem somente pela estabilidade física diferenciada: uma em formas mais livres no solo (recuperadas por meio de dispersão em água) e outra mais fortemente associada às frações do solo (recuperadas por meio de ultrassonificação).

Diante o exposto, o maior FE(solo<20) para o Pb em comparação ao Zn permite inferir que os processos de acumulação de metais em revestimentos e microagregados são mais eficientes para o Pb. A tendência geral do FE(solo<20) é de aumento com a diminuição das frações. Com relação ao Pb no Cambissolo, os valores de FE(solo<20) alcançam um máximo no horizonte Bi da fração 50-20 μm , e no Latossolo o FE(solo<20) da fração 50-20 μm do Ap chega a 2,64. O Zn apresenta valores de FE(solo<20) menores que 0,82 no Cambissolo e valores maiores que 1,11 no Latossolo, indicando que somente no Latossolo existem processos pedogenéticos que levam ao enriquecimento do Zn associado à formação de revestimentos e/ou agregados. Nesse contexto, o maior valor de FE(solo<20) ocorre no Bw do Latossolo e os menores valores são encontrados na fração 2000-200 μm no Ap e Bi do Cambissolo.

Avaliou-se a participação em conteúdo relativo de metais associados aos revestimentos e/ou microagregados em relação ao conteúdo total das frações para demonstrar a importância dessas fases portadoras de metais na forma de revestimentos e/ou agregados (Figura 7).

Pôde-se observar maior participação dos conteúdos das frações finas nas frações de 2000-200 μm e menor participação na fração de 50-20 μm . Na fração de 50-20 μm , os conteúdos de 70 a 90 % dos metais estão relacionados a frações mais finas no Latossolo, enquanto com relação ao Cambissolo, esse conteúdo varia de 30 a 60 %. Com isso, pode-se mostrar que os minerais portadores de metais no Latossolo são, praticamente, frações mais finas revestindo o quartzo e microagregados estáveis enriquecidos em Pb e Zn nas menores frações. Já no Cambissolo existem minerais portadores de metais na fração maior que 20 μm com contribuições importantes no conteúdo de Pb e Zn principalmente das maiores frações.

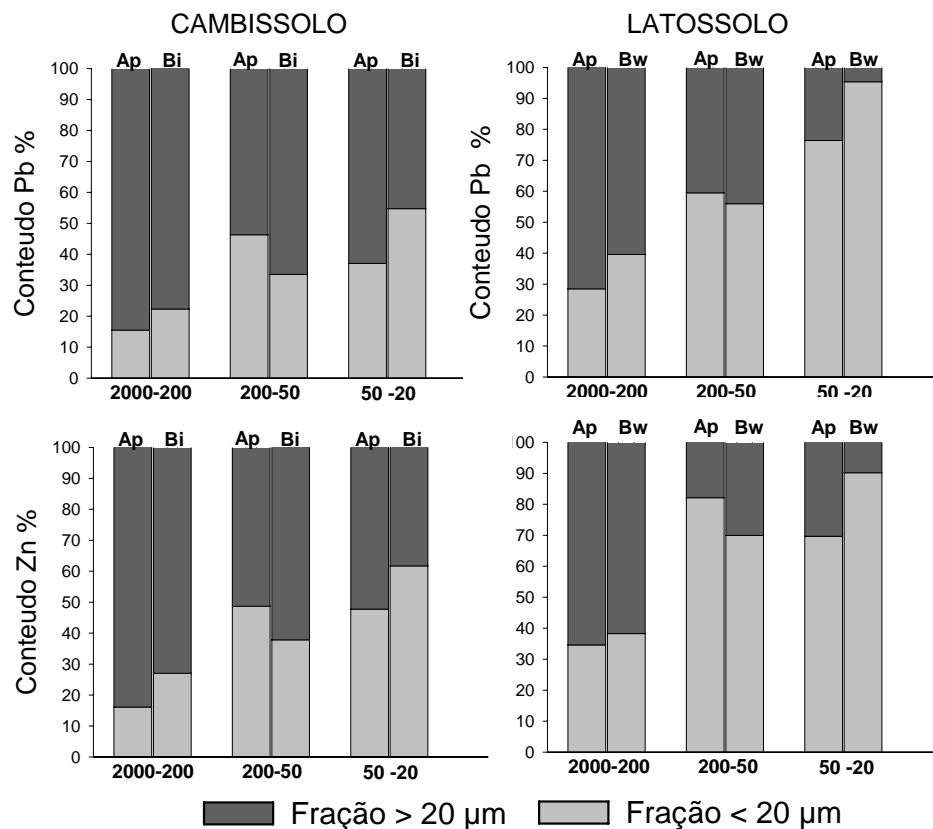


Figura 7. Percentagem da participação dos conteúdos de Pb e Zn das frações menores que 20 μm (separadas após o procedimento de ultrassonificação) do conteúdo total das fração 2000-200 μm , 200-50 e 50-20 μm .

3.2.4. Teores de Al, Fe, Mg e Mn nas frações

No quadro 5 são apresentados os teores de Al, Fe, Mg e Mn nas frações de 2000-200 μm , 200-50 e 50-20 μm após o procedimento de ultrassonificação.

Os maiores teores de Al são encontrados na fração 200-50 e 50-20 μm no horizonte Bw do Latossolo, em contraposição aos menores teores que são encontrados nas mesmas frações no mesmo solo, porém no horizonte Ap. Maiores teores de Fe e Mg são encontrados na fração de 2000-200 μm do Cambissolo, diferentemente do Latossolo, em que os maiores teores são encontrados nas frações 200-50 e 50-20 μm do horizonte Bw. Nos Cambissolos são identificados pelos raios-X dolomita e hematita como principais minerais responsáveis pela presença do Mg e Fe, respectivamente,

enquanto nas menores frações do Latossolo, a mica e a goethita são os minerais secundários portadores do Mg e Fe.

Quadro 5. Teores de metais e respectivos erros-padrão nas frações após o procedimento de ultrassonificação nos horizontes superficiais e subsuperficiais do Cambissolo e Latossolo.

Solo	Fração (µm)	g/kg							
		Al		Fe		Mg		Mn	
----- Ap -----									
Cambissolo	2000-200	12,83	±0,131	22,7	±0,09	2,2	±0,043	0,928	±0,025
	200-50	5,04	±0,167	7,65	±0,13	0,38	±0,053	0,374	±0,035
	50-20	14,43	±0,098	10,19	±0,08	0,74	±0,029	1,062	±0,028
----- Bi -----									
Cambissolo	2000-200	6,23	±0,15	16,93	±0,108	1,74	±0,051	1,283	±0,034
	200-50	6,99	±0,089	8,4	±0,071	0,52	±0,029	0,469	±0,021
	50-20	10,39	±0,063	7,75	±0,053	0,3	±0,019	0,279	±0,024
----- Ap -----									
Latossolo	2000-200	3,66	±0,06	10,62	±0,043	0,383	±0,016	0,057	±0,008
	200-50	5,99	±0,12	10,76	±0,097	0,325	±0,029	0,104	±0,021
	50-20	1,36	±0,183	6,48	±0,137	0,022	±0,043	0,354	±0,033
----- Bw -----									
Latossolo	2000-200	3,44	±0,066	10,1	±0,053	0,426	±0,016	0,064	±0,006
	200-50	22,36	±0,187	16,86	±0,135	1,184	±0,043	0,272	±0,014
	50-20	47,29	±0,205	20,4	±0,147	2,459	±0,047	0,146	±0,016

No quadro 6 são mostrados os teores de Al, Fe, Mg e Mn nas frações menores que 20 µm, recuperadas após o procedimento de ultrassonificação.

Os teores de Al e Fe das frações < 20 µm recuperadas das frações 2000-200µm, 200-50 µm e 50-20 µm são, em geral, similares entre frações e entre diferentes horizontes dos solos, com exceção do horizonte Bw do Latossolo, com os maiores teores desses metais. Os maiores teores de Mg e Mn são encontrados no Cambissolo. Em relação a estes elementos, com a diminuição no tamanho das frações, a fração < 20 µm tende a aumentar o teor de Mn, indicando que os revestimentos e/ou microagregados associados à fração de 50-20 µm são mais ricos em Mn.

No quadro 7 são mostrados os teores de metais nas frações menores que 20 µm obtidas pela dispersão em água. Os teores de Al foram maiores no Latossolo e os teores de Fe foram mais similares entre horizontes. O Mn e Mg apresentaram maiores teores no Cambissolo. Comparando estes teores com as frações menores que 20 µm obtidas pela ultrassonificação (Quadro 8),

somente o Mn apresenta um enriquecimento mais marcante na fração associada a revestimentos e/ou agregados.

Quadro 6. Teores de Al, Fe, Mg e Mn nas frações menores que 20 µm recuperadas das frações 2000-200µm, 200-50 µm e 50-20 µm após a ultrassonificação.

Solo	Fração (µm)	g/kg			
		Al	Fe	Mg	Mn
----- Ap -----					
Cambissolo	2000-200	133,35 ±4,955	63,82 ±0,16	14,46 ±0,352	4,94 ±0,055
	200-50	123,5 ±3,014	75,33 ±0,183	12,46 ±0,109	5,53 ±0,008
	50-20	105,91 ±0,586	69,2 ±0,593	9,34 ±0,084	8,72 ±0,053
----- Bi -----					
Cambissolo	2000-200	120,53 ±3,004	62,22 ±0,397	13,79 ±0,043	6,04 ±0,082
	200-50	113,22 ±0,375	71,79 ±0,47	12,18 ±0,103	6,02 ±0,108
	50-20	93,63 ±0,673	66,02 ±0,006	8,81 ±0,085	13,3 ±0,068
----- Ap -----					
Latossolo	2000-200	114,26 ±1,593	54,21 ±5,428	8,28 ±0,113	2,08 ±0,026
	200-50	133,94 ±1,157	88,19 ±1,301	7,90 ±0,051	4,11 ±0,024
	50-20	134,21 ±5,51	76,79 ±0,394	7,64 ±0,284	4,36 ±0,141
----- Bw -----					
Latossolo	2000-200	143,86 ±0,153	92,12 ±0,417	8,06 ±0,015	1,29 ±0,011
	200-50	154,59 ±0,325	80,23 ±0,365	8,32 ±0,049	0,87 ±0,006
	50-20	159,14 ±0,597	82,24 ±0,495	8,51 ±0,035	0,97 ±0,003

Quadro 7. Teores de Al, Fe, Mg e Mn nas frações menores que 20 µm obtidas após a agitação em água.

Solos / Horizonte		Fração menor que µm do solo (após agitação em água)			
		Al	Fe	Mg	Mn
----- g/kg -----					
Cambissolo	Ap	117,0 ±4,781	73,3 ±1,011	10,6 ±0,108	3,0 ±0,012
	Bi	113,4 ±3,122	73,6 ±0,923	10,3 ±0,246	2,4 ±0,009
Latossolo	Ap	141,2 ±2,121	71,7 ±0,343	8,0 ±0,170	1,1 ±0,031
	Bw ₂	146,2 ±2,234	73,6 ±0,454	8,0 ±0,231	0,9 ±0,011

3.2.5. Caracterização das frações grosseiras

3.2.5.1. Caracterização das frações de 2000 a 1000 µm

Por meio de triagem manual em lupa binocular, quatro minerais foram mais abundantemente encontrados, sendo eles: quartzo arredondado remanescente de laterização (Figura 8A), quartzos secundários angulosos e opacos oriundos de depósitos silicosos (Figura 8B), minerais de origem

sedimentar (Figura 8C) e concreções de Fe (Figura 8D). Pela difração de raios X, foram identificados hematita e quartzo nas concreções de Fe, e nos minerais de origem sedimentar, micas e quartzo. Não houve diferença pela difração de raios-X entre os dois quartzos separados, sendo detectado somente o quartzo como mineral.

Uma análise semiquantitativa foi feita relacionando o peso de cada mineral (quartzo arredondado, quartzo secundário e opaco, mineral micáceo, concreções de Fe) selecionados pelo peso total de todos os minerais selecionados gerando uma porcentagem relativa (Quadro 8).

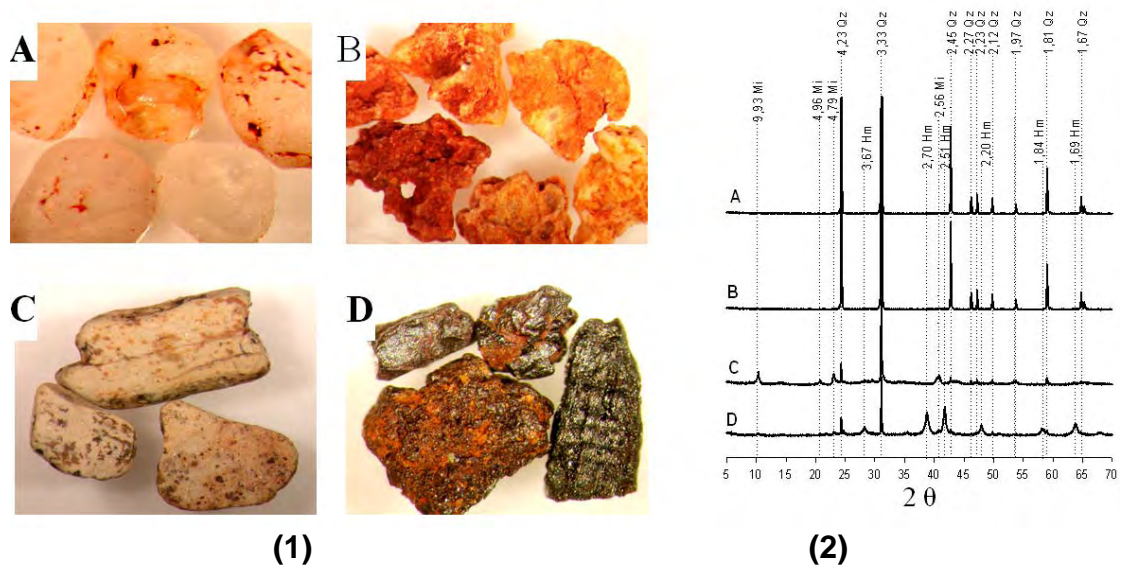


Figura 8. Minerais mais abundantes da fração de 2 a 1 mm separados por triagem manual em Lupa (1) e resultado de difração de raios-X desses minerais (2). Quartzo arredondado e cristalino (A), quartzo mal cristalizado e opaco (B), mineral de origem sedimentar (C) e concreções de Fe-Mn (D).

O quartzo representa a maior parte dos minerais da fração 2000-1000 μm , com maior porcentagem de quartzo secundário no Cambissolo. Observa-se a maior participação em massa das concreções de Fe e minerais de micas no Cambissolo em comparação ao Latossolo. Condizente com suas mineralogias, as concreções de Fe apresentaram maior teor de Fe e os minerais micáceos, maior teor de Al. O quartzo secundário e opaco apresenta maiores teores de metais em comparação ao quartzo arredondado.

Quadro 8. Resultados da percentagem dos minerais mais representativos da fração areia grossa, separados por triagem visual. Teores de Al, Fe, Mg, Mn, Pb e Zn⁽¹⁾.

Solo	Análise Semiquantitativa mineral	%	Al	Fe	Mg	Mn	Pb	Zn
			----- g/kg -----			----- mg/kg -----		
Cambissolo	Quartzo	65,2	3,6 ±0,14	0,7 ±0,02	0,1 ±0,01	32 ±0,6	3,68 ±0,5	2,84 ±1
Latossolo	Arredondado	84,4	3,2 ±0,1	0,6 ±0,15	0,1 ±0,01	16 ±0,2	3,32 ±0,7	2,99 ±0,8
Cambissolo	Quartzo	26,2	16,5 ±1,7	11,3 ±0,5	5,5 ±0,3	856 ±17,3	40,26 ±0,4	68,57 ±0,9
Latossolo	Amorfo	14	9,3 ±0,26	9,3 ±0,2	2,3 ±0,5	114 ±2,5	12,63 ±0,2	18,93 ±5,7
Cambissolo	Micas	4,7	188,8 ±24,2	29,8 ±1,2	18,1 ±0,9	1279 ±62,7	78,98 ±8,7	176,62 ±3,4
Latossolo		0,4						
Cambissolo	Hematita	3,9	14 ±0,11	372,8 ±25	1,2 ±0,3	4320 ±77	279,79 ±2	2021 ±194
Latossolo		1,1						

(1) Mica e Hematita separadas do Cambissolo e Latossolo foram digeridas juntas pela insuficiência de massa de material para digestão

Comparando os teores de metais do quartzo secundário e opaco oriundos do Cambissolo e Latossolo, observa-se um maior enriquecimento em Al, Fe, Mn, Pb e Zn naqueles do Cambissolo. Isto sugere a presença de revestimentos de argilas ou óxidos, resistentes à recuperação por ultrassonificação. As concreções de Fe apresentaram maiores teores de Pb e Zn que os minerais micáceos, destacando que o teor de Zn nas concreções é 11,5 vezes maior que os teores dos minerais micáceos e, com relação ao Pb, esse enriquecimento é de 3,5 vezes maior nas concreções.

3.2.5.2. Caracterização das frações de 50-20 µm

A figura 9 mostra microfotografias das frações de 50-20 µm antes e após o procedimento de ultrassonificação, e na figura 9 são mostradas em maior detalhe as feições encontradas em maior abundância nas frações de 50-20 µm, antes do procedimento de ultrassonificação.

As microfotografias da figura 9 mostram que microagregados arredondados e avermelhados são menos freqüentes após a ultrassonificação no Latossolo. Deve-se destacar que, mesmo após a ultrassonificação, são observados microagregados avermelhados não destruídos pela ultrassonificação. Segundo De Cesare et al. (2000), a desagregação total do solo pela ultrassonificação ocorre em potência de 1500 a 1800 J.mL⁻¹, e a potência de ultrassonificação aplicada no presente estudo foi de 500 J.mL⁻¹. Já no Cambissolo, o efeito da ultrassonificação foi menos evidente.

A fração de 50-20 em maior detalhe (Figura 9) permitiu observar as características diferenciadas da forma de revestimentos e microagregados no Latossolo e Cambissolo. No Cambissolo, as feições escurecidas e envoltas aos grãos de quartzo da fração de 50-20 μm são caracterizadas como revestimentos. Essas feições são menos freqüentes após o procedimento de ultrassonificação, sugerindo que as frações menores que 20 μm associadas à fração de 50-20 μm e recuperadas pela ultrassonificação são revestimentos.

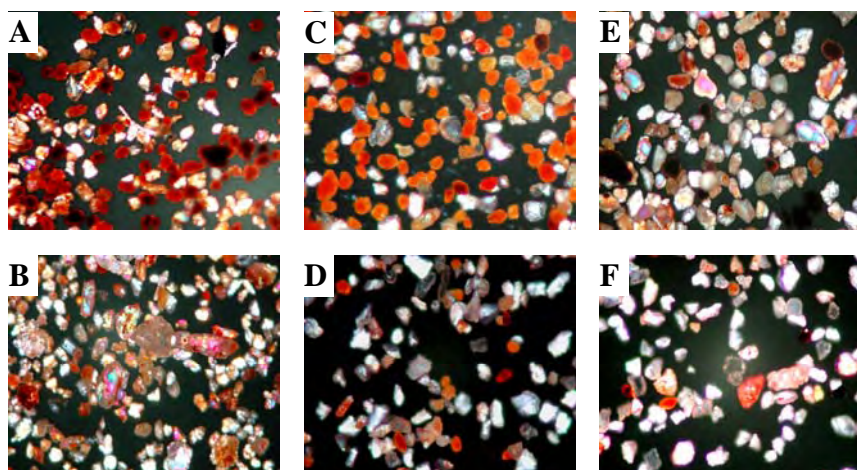


Figura 9. Microfotografias das frações de 50-20 μm antes da ultrassonificação do horizonte Ap do Latossolo (a), horizonte Bw do Latossolo (c) horizonte Bi do Cambissolo (e), e após a ultrassonificação no Ap do Latossolo (b) horizonte Bw do Latossolo (d) horizonte Bi do Cambissolo (f).

O Latossolo apresentou um aspecto diferenciado, detectando-se antes da ultrassonificação no horizonte Ap microagregados de coloração escura com a presença de resíduos orgânicos, sugerindo a acumulação do Pb e Zn na forma de microagregados juntamente com a participação da matéria orgânica. No horizonte Bw do Latossolo ocorre a presença marcante de microagregados avermelhados, provavelmente pela presença mais abundante de Fe. Esses microagregados, que são mais freqüentes antes do procedimento de ultrassonificação, são as frações menores que 20 μm recuperadas após a ultrassonificação.

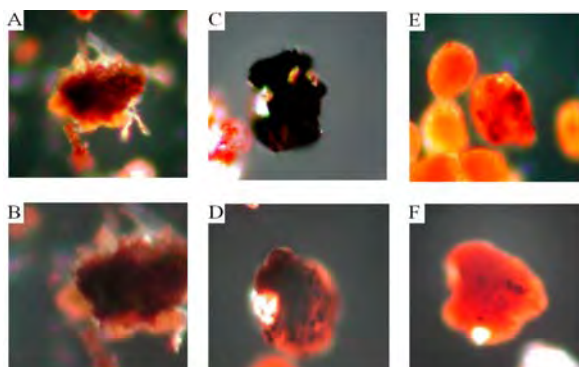


Figura 10. Microfotografias das frações de 50-20 μm antes da ultrassonificação do horizonte Ap do Latossolo (a) e (b); horizonte Bi do Cambissolo (c) e (d); horizonte Bw do Latossolo (e) e (f).

3.2.6.. Relação dos teores de Pb e Zn com outros elementos

Na Figura 11, é mostrado o resultado da Análise de Componentes Principais com os teores de Pb, Zn, Al, Fe, Mn, Mg e Carbono orgânico das frações de 2000-200, 200-50, 50-20 μm após a ultrassonificação (Fracionamento 2); das frações menores que 20 μm obtidas pela agitação em água (Fracionamento 1); e frações menores que 20 μm associadas às frações de 2000-200, 200-50, 50-20 μm obtidas após a ultrassonificação.

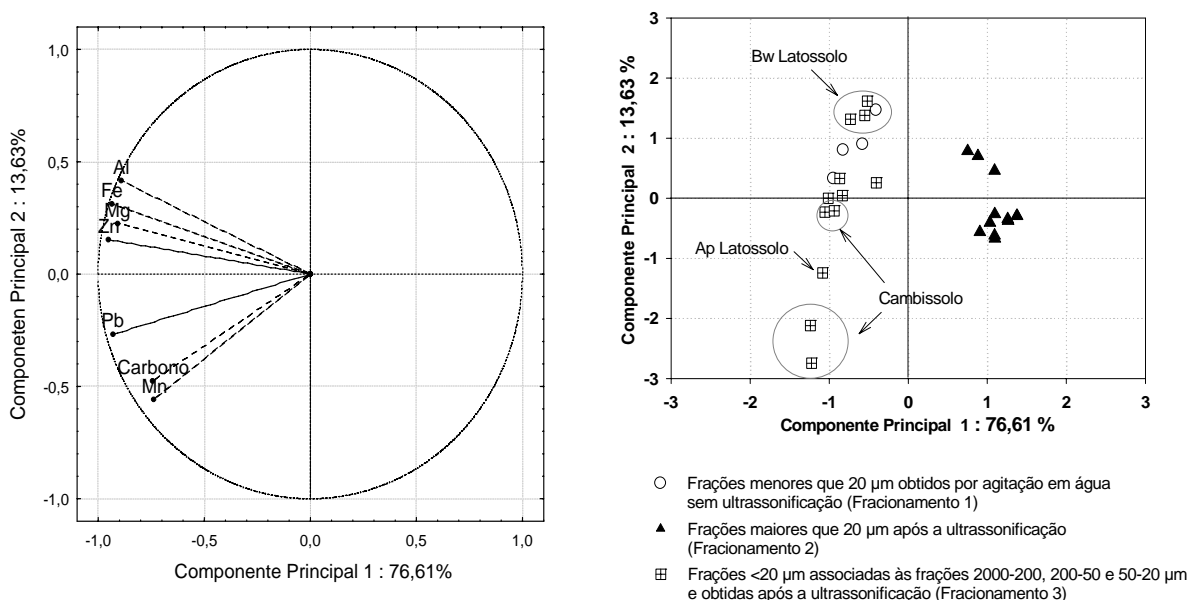


Figura 11. Gráfico dos componentes principais e suas respectivas correlações com as variáveis estudadas (a), e gráfico dos autovalores das amostras utilizadas, identificando as frações (b) para os primeiro e segundo componentes principais.

Observa-se que, com o primeiro componente, explicando 76,61 % da variação total, existe uma maior correlação do Zn e Pb com todos os metais estudados, indicando pelos gráficos de escores das amostras que as frações mais finas contribuíram para essa correlação. O segundo componente consegue separar a influência dos metais na presença do Pb e Zn. Obteve-se uma melhor relação entre Pb, Mn e Carbono orgânico, em que os escores das amostras das frações menores que 20 μm após a ultrassonificação dentro do Cambissolo e no horizonte Ap do Latossolo foram os que mais contribuíram nesta relação. Outro grupo observado foi do Zn, Fe, Mg, Al correlacionado positivamente com o Componente Principal 2 e negativamente com o Componente Principal 1. Os escores das frações mais finas do horizonte Bw do Latossolo, obtidas por ultrassonificação e por agitação em água, foram os que mais contribuíram para formação desse grupo de variáveis (Zn, Fe, Mg e Al).

4. DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos compartimentos portadores de metais separados fisicamente

Todas as frações separadas do Cambissolo apresentaram maiores teores em Pb e Zn em comparação ao Latossolo, indicando o material de origem, representado pelos dolomitos sob o Cambissolo, como origem dos metais na toposseqüência. Os morros de calcários dolomitos são afloramentos das seqüências carbonatadas da formação Vazante que foram enriquecidas em Pb e Zn por fluidos hidrotermais durante o ciclo Brasileiro e que favoreceram a substituição do Ca e Mg pelo Pb e Zn (Dardenne et al., 1998; Monteiro et al., 2006). No Cambissolo, teores elevados de Pb e Mg ocorrem na fração 2000-200 μm após a ultrassonificação; porém, minerais primários ricos nesses metais são escassos no solo, sendo os minerais portadores de metais na fração mais grosseira (2000-1000 μm) relacionados às concreções de óxidos de Fe altamente enriquecidos em Zn e, em menor intensidade, em Pb, como observado nos resultados da triagem manual das frações de 2 a 1 mm (Quadro 8). A dolomita, detectada por meio de raios-X (Quadro 3), pode ser uma fonte de metais, contribuindo para teores elevados da fração de 2000-200 μm no Cambissolo.

O intemperismo do Cambissolo resultou em uma acumulação relativa de metais nas frações mais finas e as frações menores que 20 μm tornam-se então as principais fases portadoras de Zn e Pb. No Latossolo, os minerais portadores de Pb e Zn nas frações grosseiras apresentam menos de 10 % das fontes de Pb e Zn (Figura 6), sendo essas frações constituídas basicamente de quartzo (Quadro 3 e Quadro 8). Nesse solo, devido ao seu maior grau de intemperismo, os metais pesados são localizados preferencialmente na fração

menor que 20 µm de maior conteúdo total em metais no solo, em comparação ao Cambissolo (Figura 6).

A acumulação dos metais nas frações mais finas foi incrementada por processos de sorção mais forte pelos constituintes mineralógicos predominantemente oxídicos. Os óxidos de Fe e Mn em ambientes tropicais são importantes minerais responsáveis pela sorção dos metais pesados nos solos (Singh e Gilkes, 1992; Quantin et al., 2002). No Latossolo, a sorção é feita mais eficientemente pelos óxidos de Fe e Al, como mostrado pelos resultados da ACP (Figura 10), sendo esses óxidos principalmente a goethita e gibbsita (Quadro 3). O resultado de P-remanescente indica a maior existência de óxidos, visto que são mais efetivos na adsorção do fosfato no horizonte subsuperficial Bw (Quadro 1). Devem-se destacar os óxidos de Mn, que apresentam também uma contribuição significativa na sorção do Pb no Cambissolo (Figura 11). O Cambissolo apresenta teores totais de Mn no solo 3 vezes superior ao Latossolo (Quadro 1), sendo ele, na sua maioria, em forma amorfa (Quadro 1); os dolomitos dos morros de calcários são também as fontes iniciais de Mn, uma vez que os processos de substituições metassomáticas devido às hidrotermais também favoreceram o enriquecimento dos dolomitos com Mn (Monteiro et al., 2006). Dessa forma, a reprecipitação do Mn na forma de óxidos foi importante como fator controlador do Pb neste solo.

A sorção preferencial de Pb em óxidos de Mn é relacionada à seguinte ordem de adsorção, segundo os trabalhos revisados por MacKenzie (1989): Pb>Cu>Mn=Co>Zn>Ni. O papel desses óxidos geralmente é subestimado na adsorção de metais pela sua menor presença e dificuldade na detecção pelos métodos de raios-X. Quantin et al. (2002) encontraram que os teores relativamente reduzidos e as formas geralmente mal cristalizadas dos óxidos de Mn nos solos foram importantes no controle do Co e Ni mais solúvel, apesar de não detectados nos estudos de raios-X.

4.2. Evolução da toposseqüência, pedogênese e dispersão de Pb e Zn

Os teores de Pb e Zn nas frações dos solos estão intimamente relacionados à pedogênese ao longo da toposseqüência e uma redistribuição de compartimentos de metais no solo ocorre ao longo do seu desenvolvimento.

A dispersão dos metais pela redistribuição ao longo das vertentes por erosão e por ação de soluções constitui processos que explicam as concentrações elevadas dos metais nos pedoambientes associados às zonas mineralizadas (Salvador-Blanes et al., 2001; Bruand, 2002). Na toposseqüência estudada, o Pb e Zn presente em minerais primários da fração areia no Cambissolo se redistribuem com o intemperismo em direção às frações mais finas do Latossolo. As frações finas no solo se organizam em diferentes formas a depender da pedogênese. No Latossolo, a estrutura forte muito pequena granular (Quadro 1, Figura 3) encontrada está associada aos maiores teores de óxidos de Fe e Al. Em geral, as frações menores que 20 µm obtidas pela agitação em água são menos enriquecidas que as frações menores que 20 µm obtidas pela ultrassonificação, indicando que essas últimas frações, fisicamente associadas de maneira mais forte no solo na forma de microagregados, retiveram mais eficientemente o Pb e Zn (Figura 7). Com relação a essas frações, os fatores de enriquecimento calculados mostram que os teores de metais podem ser de 1,3 (Zn) a 2,6 (Pb) vezes superiores em comparação às frações finas mais livres no solo (Quadro 4). Se comparado aos teores totais do solo, os valores máximos são 5,1 (Pb) e 1,86 (Zn) vezes superiores.

Entre as feições observadas nas microfotografias das amostras indeformadas, a abundância de precipitados amorfos nos constituintes mineralógicos do solo foi mais comumente observada no Cambissolo, indicando um processo de redistribuição do Fe e Mn juntamente com o Al e Si (Figura 3e, 3d). Corroborando essa afirmativa, pode-se destacar o maior teor de Mn, Fe e Al redistribuído junto aos quartzos secundários oriundos da redeposição do Si, avaliados pela triagem manual (Quadro 8). A sorção de Pb e Zn nos revestimentos são favorecidas pela presença de óxidos de Fe, Al e Mn. Nos revestimentos ocorrem teores elevados de Al e Fe, porém uma relação mais forte foi observada do Mn com o Pb na ACP (Figura 11), principalmente para o Cambissolo, indicando uma ação mais efetiva de óxidos de Mn na adsorção do Pb.

McKenzie (1980), comparando mecanismos de adsorção de óxidos de Fe e Mn, encontrou a adsorção do Pb em óxidos de Mn 40 vezes superior à adsorção pelos óxidos de Fe. A forte associação Mn-Pb é favorecida pela localização dos óxidos de Mn em revestimentos na superfície das partículas ao

contato direto das soluções do solo que circulam na porosidade. Wilcke e Kaupenjohann (1997) mostraram a desigualdade na concentração de metais dentro e fora dos agregados. O maior intemperismo e a lixiviação preferencial resultam na depleção dos metais no exterior dos agregados. Em contrapartida, os metais oriundos de fontes externas acumulam-se na parte exterior dos agregados. Adicionalmente, segundo Boonfueng et al. (2005 e 2006), os óxidos de Mn na forma de revestimentos possuem maior superfície específica e maior microporosidade com capacidade de adsorção comparada aos minerais discretos na matriz do solo. Isso ocorre devido ao menor grau de cristalinidade dos óxidos de Mn na forma de revestimentos. A baixa cristalinidade desses óxidos é favorecida também pela presença de outros metais como impurezas (Noriko et al., 2000) e pela presença de ligantes orgânicos (Koutsopoulos et al., 2000) e inorgânicos (Storr et al., 2004). Desse modo, principalmente as frações de 50-20 μm do Cambissolo, funcionam semelhantemente a partículas discretas com alta capacidade de adsorção pela presença de óxidos de Mn na forma de revestimentos mais amorfos que possuem um papel importante na dinâmica dos metais pesados, sendo eles muitas vezes designados como os “seqüestradores” mais eficientes desses metais no ambiente (McKenzie, 1980; Boonfueng et al., 2006).

No Cambissolo, os revestimentos, constituindo a parte externa das frações separadas, não foram eficientes na adsorção do Zn, como mostrado pelos fatores de enriquecimento de 0,6-0,8 para o Cambissolo (Quadro 6). Isso ocorre pela fraca associação do Zn aos componentes do solo (Ross, 1994). Deve-se ainda considerar que a avaliação da adsorção simultânea de metais no solo é mais próxima à realidade geoquímica dos solos como estudado por Fonte e Gomes (2003). Segundo os autores, o Pb apresenta maior capacidade de adsorção comparada ao Zn em solos tropicais. Diante do exposto, observa-se que o Zn foi menos retido em revestimentos de grãos de tamanho de 50-20 μm no Cambissolo pela preferência da associação dos óxidos de Mn com o Pb, como mostrado na ACP (Figura 11).

No Latossolo, um mecanismo diferenciado de acumulação do Pb e Zn é desenvolvido pelo seu maior grau de intemperismo, permitindo o desenvolvimento de estruturas granulares bastante estáveis (Quadro 1). O enriquecimento das frações mais finas ocorre pela contaminação de origem

geológica a partir dos dolomitos. Posteriormente, com a formação dos microagregados, suas frações associadas (recuperadas pela ultrasonificação) são enriquecidas em Pb e Zn, demonstrando que os metais oriundos da disseminação do dolomitos foram acumulados e preservados dentro dos agregados. A presença de estruturas em agregados no solo, que são responsáveis pela porosidade e percolação da água no solo, condiciona ao surgimento de uma variabilidade em microescala desencadeada pela ação mais efetiva da água circulante nos espaços interagregados. O interior dos microagregados são menos susceptíveis à perda de metais em decorrência da perenidade dessas estruturas e da dinâmica diferenciada dentro e fora dos agregados. Desse modo, os espaços interagregados tornam-se caminhos preferenciais das águas de percolação, resultando em menores teores da fração menor que 20 μm que preenche os espaços interagregados (obtido pela agitação em água), em contraposição aos maiores teores de Pb e Zn na fração menor que 20 μm localizada intra-agregados (recuperado por ultrasonificação) (Quadro 4). Adicionalmente, a difusão dos metais do microagregados sob condições de um gradiente de maior concentração para menor concentração é dificultada nos agregados pela presença de óxidos de Fe e Al. Tokunaga et al. (2001) estudaram a difusão de Cr ao longo da escala dos agregados, mostrando uma redução na mobilidade com a presença de matéria orgânica intra-agregados.

Como resultado de processos de transporte durante a evolução da toposeqüência, os horizontes superficiais do Latossolo sofrem maior influência dos dolomitos, como observado pelas características micromorfológicas mais semelhantes do Ap do Latossolo com os horizontes do Cambissolo (Figura 3a, 3b e 3c). Nesse horizonte, a matéria orgânica foi importante na acumulação do Pb nos agregados juntamente com o Mn. Existe maior afinidade da matéria orgânica com o Pb em comparação ao Zn, uma vez que o Pb forma complexos de grande estabilidade com os compostos orgânicos (MacBride et al., 1997). A matéria orgânica apresentou maior teor no Ap do Latossolo, provavelmente devido à presença de argilas estabilizando mais efetivamente o carbono orgânico (Quadro 1). Porém, o papel da matéria orgânica vai além de seu efeito adsorptivo, participando efetivamente no processo de agregação do solo. Para Tisdall e Oades (1982) e Oades (1991), a matéria orgânica forma complexos

com minerais do solo, tornando os agregados mais estáveis. No horizonte superficial do Latossolo ocorre uma combinação de processos relacionados à matéria orgânica, adsorvendo principalmente o Pb e participando na formação de microagregados enriquecidos em metais.

4.3. Potencial de dispersão de Pb e Zn na região

A disseminação dos metais pelos dolomitos é eficientemente controlada pela presença de frações finas (<20 µm) organizadas pedologicamente em diferentes formas.

No Cambissolo, os óxidos de Mn são encontrados entremeados ao plasma do solo e na forma de revestimentos sobre a fração fina (50-20 µm), favorecendo a associação de óxidos de Mn e metais por meio de mecanismos de sorção química, que desfavoreceram a retenção do Zn em comparação ao Pb. Nessa situação, esses óxidos tornaram-se verdadeiros filtros pedológicos responsáveis pela captura do Pb em disseminação.

O maior desenvolvimento do Latossolo resultou na formação de óxidos de Fe e Al nas frações mais finas, favorecendo a formação de microagregados estáveis enriquecidos em metais pesados. A forma de acúmulo de Pb e Zn no Latossolo está relacionado à proteção física dos metais dentro dos microagregados, tornando este o principal mecanismo pedogenético de atenuação da presença do Pb e Zn no solo. Nos Latossolos, a organização física e a preservação dos microagregados estáveis são de fundamental importância para a não disseminação do Pb e Zn.

Na topossequência estudada, as frações finas são as principais portadoras de metais, e a estrutura original do solo deve ser preservada. A desestruturação do solo, degradação física e degradação da matéria orgânica desencadeiam a dispersão das partículas finas enriquecidas em metais nas regiões de entorno do dolomitos, e novas condições físico-químicas nas quais essas frações podem ser submetidas podem favorecer a disseminação de metais mais solúveis. Estudos mostram que as frações finas do solo são preferencialmente transportadas em suspensão por carreamento superficial, transportando nutrientes, metais pesados e pesticidas adsorvidos a estas frações finas (Farenhorst e Bryan, 1995).

5. CONCLUSÃO

- As frações finas são as principais fases portadoras de Pb e Zn na toposeqüência estudada, em que o Cambissolo funciona como fonte de metais. Contudo, as características oxídicas dessas frações garantem uma adsorção mais efetiva e menor dispersão desses metais.
- As frações relacionadas à areia grossa ocorrem principalmente na forma de quartzo e as frações em maior abundância e com maiores teores de Pb e Zn possuem pequena participação no Cambissolo, sendo elas relacionadas às concreções de Fe-Mn.
- No Cambissolo, a dispersão do Pb e Zn é controlada pela presença mais abundante de óxidos de Mn e, no Latossolo, os óxidos de Fe e Al foram importantes imobilizadores do Pb e Zn.
- Processos associados à formação de revestimentos ricos em óxidos de Mn foram eficientes na retenção do Mn na forma de sorção química, enquanto, no Latossolo, a imobilização física do Pb e Zn na forma de microagregados estáveis é o principal mecanismo pedogenético de atenuação dos metais no ambiente.

4. CONCLUSÕES GERAIS

O presente trabalho teve como objetivo estudar a dinâmica dos metais pesados Pb, Zn, Ni e Cu na paisagem da região Unaí, Paracatu e Vazante. Para isso, a região foi abordada em diferentes escalas de estudo enfocando a distribuição dos metais pesados na paisagem, em solos dentro de uma toposseqüência representativa da paisagem e em frações granulométricas dos solos dessa toposseqüência. Para isso foram utilizadas ferramentas de análise geoestatística e fracionamento físico, além de extrações químicas totais e parciais. Caracterizações físicas, químicas e mineralógicas complementaram o objetivo do trabalho. Com isso, as seguintes conclusões foram obtidas.

- Apesar de um maior efeito dispersivo do intemperismo tropical na distribuição de metais, o Cu, Pb e Zn apresentaram maiores teores totais próximos a suas fontes, devido principalmente a participação do Fe e Mn na forma de óxidos, também presentes nas fontes desses metais. Esses óxidos funcionam como barreiras geoquímicas evitando maior dispersão desses metais no ambiente. Próximo às rochas carbonatadas da região, o Pb apresentou maiores teores em comparação ao Zn pela sua maior afinidade aos óxidos de Mn, oriundo também das rochas carbonatadas. O Ni e o Co, os elementos mais móveis dentre os estudados, foram os mais influenciados pela geomorfologia dispersando mais facilmente na região, resultando em maiores teores em zonas de acúmulo de sedimentos. As regiões mais enriquecidas em

metais apresentam teores acima dos valores de prevenção, sendo os teores máximos de Pb e Zn ligeiramente acima dos teores de investigação, demonstrando uma propensão natural da região a teores elevado de metais nos solos e uma necessidade de maior investigação quanto o efeito tóxico do Pb e Zn nas regiões mais ricas nesses metais.

- O efeito do maior intemperismo, tornam os solos mais oxídicos e com baixo potencial em disponibilizar o Pb e Zn. Com isso, observam-se baixos teores disponíveis em contrapartida a elevados teores totais nas regiões próximas às rochas carbonatadas próximas aos depósitos de Pb e Zn. Regiões onde predominam solos menos desenvolvidos sobre filitos carbonosos, minerais dentro da fração silte parecem ser os responsáveis pela maior disponibilidade do Zn e Pb. A redistribuição do Zn, mais móvel em comparação ao Pb, ocorre sob influência da geomorfologia e áreas com maiores teores disponíveis são caracterizadas como zonas de acúmulo de sedimentos. Já o Pb, pela maior associação com óxidos de Mn, apresentou maiores teores próximos a sua fonte. Contudo teores elevados também foram observados em zonas de acúmulo de sedimentos, indicando que parte do Pb foi dispersa durante a evolução da paisagem.

- Na avaliação da toposseqüência representativa da influência das rochas carbonatadas, as frações finas, predominantemente oxídicas, são as principais fases portadoras de Pb e Zn garantindo uma menor disponibilização desses metais. No Cambissolo, os maiores teores de Pb e Zn nas frações finas e pequena participação de concreções de Fe-Mn ricas em metais e dolomita, sugere o Cambissolo como fonte potencial de metais na região.

- No Cambissolo, a dispersão do Pb e Zn é controlada pela presença mais abundante de óxidos de Mn, e no Latossolo os óxidos de Fe e Al foram importantes imobilizadores desses metais pesados. A pedogênese diferenciada na toposseqüência favorece a formação de revestimentos ricos em óxidos de Mn que funcionam como filtros eficientes na retenção do Pb na forma de sorção química no Cambissolo, enquanto no Latossolo, a imobilização física do

Pb e Zn na forma de microagregados estáveis é o principal mecanismo pedogenético de atenuação dos metais no ambiente.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AB'SABER, A.N. Os domínios morfoclimáticos na América do Sul: primeira aproximação. **Geomorfologia**, v.52, p. 17-28, 1977.

ABREU, C.A.; ABREU, M.F. & BERTON. R.S. Análise química de solo para metais pesados. **Tópicos em Ciências do Solo**, v.2, p.645- 629, 2002.

ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; RAIJ, B.van. & SANTOS, W.R. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. **R. Bras. Ci. Solo**, v.19, p.463-468, 1995.

ABREU, C.A.; VAN RAIJ, B.; ABREU, M.F.; GONZÁLEZ.A.P. Routine soil testing to monitor heavy metals and boron. **Sci. Agric.** 62: 564-571, 2005

AGBENIN, J.O., ; H. TIESSEN. Phosphorus forms in particles size fractions of a toposequence from northeast Brazil. **Soil Sci. Soc. Am. J.** p.59, v.1687–1693. 1995.

ALLOWAY,B.J. **Heavy Metals in soil**. John Wiley & Sons. 337p, 1995.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; COSTA, L. M.; OLIVEIRA, C.; VELLOSO, A. C. X., Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.16, p. 271-276, 1992.

AMINI, A ; AFYUNI, M ; KHADEMI, K.C. ;ABBASPOUR , R.; SCHULIN, R . Mapping risk of cadmium and lead contamination to human health in soils of Central Iran. **Science of the Total Environment**, v.347, p. 64– 77, 2005.

ANAND, R.R.; PAINE M. Regolith geology of the Yilgarn Craton, Western Australia: implications for exploration. **Australian Journal of Earth Sciences** v.49, p. 3–162, 2002.

ARCOVERDE, G.F.B; BORGES, M.E.S. MARTINS, E.S.; RAMOS, V.M.; GUIMARÃES, F.; CARVALHO JÚNIOR, O.A. Gomes, P.T. Mapeamento pedológico em relevos cársticos a partir da análise morfométrica. In: **Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto**, Goiânia, Brasil, Anais XII, INPE, p. 1725-1732, 2001.

ASSIS, I.R. **Mitigação da lixiviação de arsênio, ferro e enxofre e revegetação de substratos minerados em área de ocorrência de drenagem ácida**. 2006. 90p. Tese (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

ATTEIA O, DUBOIS JP, WEBSTER R. Geostatistical analysis of soil contamination in the Swiss Jura. **Environ Poll**, v. 86, p. 315-27, 1994.

AXE, L.; TRIVEDI, P. Intraparticle surface diffusion of metal contaminants and their attenuation in microporous amorphous Al, Fe, and Mn oxides, **Journal Colloid Interface Science** v.247, p.259–265, 2002.

BAIZE, D. Teneurs totales em éléments traces métalliques dans les sols (France). **INRA Editions**, Paris, 408p.

BALBINO, L.C., BRUAND, A., BROSSARD, M., GRIMALDI, M., HAJNOS M. ; GUIMARÃES M. F. Changes in porosity and microaggregation in clayed Ferralsols of the Brazilian Cerrado. **European Journal of Soil Science**, v.53, p.219-230, 2002.

BALESDENT J.; PÉTRAUD J.P.; FELLER C. Effet des ultrasons sur La distribution granulométrique des matière organique des sols. **Science Du Sol**. v.29, p.95-106, 1991.

BARBERIS; E.; MARSAN, F.A. ; ARDUINO, E. Aggregation of soil particles by iron oxides in various size fractions of soil B horizons. **Journal of Soil Science**, v.42, p. 535-542, 1991.

BARBIER, J. L'inventaire géochimique du territoire français. Commentaire e explications pour une meilleure exploitation des données. **Note technique nº HYDRT/NT/96/078 du BRGM**, 1996. 51 p.

BARONA, A.; ROMERO, F. Distribution of metals in soils relationships among fractions by principal component analysis. **Soil Technology**, v.8, p. 303-319, 1996.

BDMG. Banco de Desenvolvimento de Minas Gerais, Consolidando Posições na Mineração In: Minas Gerais no século XXI, Belo Horizonte, Rona Editora, 2002. <<www.bdmg.mg.gov.br/estudos/arquivo/minas21/vol_05_completo.pdf>> (acessado em 21/02/08)

BECQUER T., BOURDON E., PETARD J. Disponibilité du nickel le long d'une toposéquence de sols développés sur roches ultramafiques de Nouvelle-Calédonie. **C. R. Acad. Sci. Paris**, Série IIA, v 321, p. 585-592. 1995

BECQUER T.; QUANTIN C.; SICOT M.; BOUDOT J.P. Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. **The Science of the Total Environment**, v.301, p.251-261. 2003

BERMOND, A. Caractérisation chimique de la spéciation des métaux traces dans les sols. In: **Spéciation des métaux dans les sols**. 1999. pp. 73-95. Les cahiers du club CRIN – Club CRIN "Environnement" et Ministère de l'Environnement, Edition ECRIN, Paris, France.

BERMOND, A. Thermodynamics applied to the study of the limits of sequential extraction procedures used for the speciation of trace elements in sediments and soils. **Environment and Technology**, v.13, p.1175-1179, 1992.

BIGARELLA, J.J; BECKER, R.D.; SANTOS, G.F. Estrutura e origem das paisagens tropicais e subtropicais. In: Fundamentos geológico-geográficos, ed. Santa Catarina: UFSC. vol. 1, 1994. UFSC, 1996. p. 242-308.

BLOMMFIELD, C. Translocation of metals in soils. In: **The chemistry of soil process**, Ed. Greenland. D.Y. John Wiley & Sons, 1981

BOONFUENG, T.; AXE, L.; XU, Y. Properties and structure of manganese oxide-coated Clay. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 281, p.80–92, 2005.

BOONFUENG, T.; AXE, L.; XU, Y.; TYSON, T.A. Nickel and lead sequestration in manganese oxide-coated montmorillonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 303, p. 87–98, 2006.

BORGES JUNIOR, M. **Distribuição e contaminação de Zn, Cd e Pb em perfis de solo e obtenção de valores de referência Local no Município de Vazante, MG**. 2002. 152p.Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

BOROWIEC, J., MAGIERSKI, J., TURSKI, R., Distribution of micro and macroelements in individual mechanical fractions of soils formed from various parent materials. II. Titanium. **Polish Journal of Soil Science**, v.2, p.97-105, 1977.

BOULET, R. ; CHAUVEL, A. ; HUMBEL, F. X.; LUCAS, Y. Analyse structurale et cartographie en pédologie : prise en compte de l'organisation bidimensionnelle de la couverture pédologique, les études de toposéquences et leurs principaux apports à la connaissance des sols. **Cahiers ORSTOM**. Serie Pedologie, Paris, v.19, p. 309-321, 1982.

BRUAND, A., Concentration and mobility of lithogenic trace metals in soils: significance and anthropogenic lateral redistributions. **Comptes Rendus Geoscience**, v. 334, p. 581-582. 2002.

BUOL, S.W. ; ESWARAN, H. Oxisols. **Advances in Agronomy**, v.68, p.151–195, 2000.

CAMBARDELLA, C.A.; MOORMAN, T.B.; NOVAK, J.M.; PARKIN, T.B.; KARLEN, D.L.; TURCO, R.F.; KONOPKA, A.E. Field-scale variability of soils properties in central Iowa soils. **Soil. Sci. Soc. Am. J.** v.58, p.1501-1511, 1994.

CAMBIER, P.; PICOT, C. Nature des liaisons kaolinite-oxyde de fer au sein des microagregats d'un sol ferrallitique. **Science du Sol**, v.26, p.233-238, 1988.

CANCELA, R.C.; ABREU, C.A.; PAZ-GONZÁLEZ, A. DTPA and Mehlich-3 micronutrient extractability in natural soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.33, p. 2879- 2893, 2002.

CETEC. Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. **2º Plano de Desenvolvimento Integrado do noroeste mineiro: recursos naturais**. Belo Horizonte, 340p (Série Publicações Técnicas 2), 1981.

CETESB. Decisão de diretoria nº 195-2005-e - **Aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo** – CETESB, São Paulo, 2005.

CETESB. **Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de S.P.** CETESB, 2001.

CHEN, M.; MA, L. Q.; HARRIS, W. G.. Arsenic concentration in Florida surface soils: Influence by soil type and properties. **Soil Science Society of America Journal**, v.66, p.632–640, 2002

CHRISTENSEN, B.T. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. **Adv. Soil Sci.** v. 20, p.1–90, 1992.

CLONIL, P. CLOZEL, B. Méthode physiques de separation dès constituants d'un sol contamine: une première étape pour déterminer la speciation dès metaux. In: **Speciation dès metaux dans le sol**. Paris: Club CRIN, Cap 2. p.41-54, 1999.

CORNU, S; DESCHATRETTES,V.;SALVADOR-BLANES, S. ; CLOZEL, B.; HARDY M., BRANCHUTC, S; FORESTIERC, L. Trace element accumulation in Mn—Fe—oxide nodules of a planosolic horizon. **Geoderma**, v.125, p. 11 –24, 2005.

CRITTO A, CARLON C, MARCOMINI A. Characterization of contaminated soil and groundwater surrounding an illegal landfill (S. Giuliano, Venice, Italy) by principal component analysis and kriging. **Environ Poll**, v.122, p 235-44, 2003

D'AMORE, J.J.; AL-ABED, S.R.; SCHECKEL K.G. ; RYAN J.A. Methods for speciation of metals in soils: A review. **Journal of Environmental Quality**, v.34, p.1707-1745, 2005.

DARDENNE M. **Les minéralisations de plomb, zinc, fluor du proterozoïque supérieur dans le Brésil central.** 1979. 251p Thèse (Docteur Sciences), Université Paris VI.

DARDENNE, M.A. The Brasília fold belt In: **Tectonic evolution of south America.** Eds. Cordani, U. G., Thomaz Filho, A; Campos, D.A. 2000. Rio de Janeiro, International Geological Congress, 31 p 231-263. 2000

DARDENNE, M.A., FREITAS-SILVA, F.H., SOUZA, J.C.F. DE, CAMPOS, J.E.G., 1998. Evolução tectono-sedimentar do Grupo Vazante no contexto da Faixa de Dobramentos Brasília. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA. Belo Horizonte, 1998. **Anais.** Belo Horizonte, Sociedade Brasileira de Geologia, 1998.

DeCESARE, F.; GARZILLO, A. M. V.; BUONOCORE, V.; BADALUCCO, L. Use of sonication for measuring acid phosphatase activity in soil. **Soil Biology and Biochemistry**, Amsterdam, v. 32, p. 825-832, 2000.

DONAGEMMA, G. K. **Pré-tratamento na análise textural visando a minimização do pseudo-silte em Latossolos de Minas Gerais.** 2000. 89 f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2000.

DUCARROIR, J. ; LAMY, I. Evidence of trace metal association with soil organic matter using particle size fractionation after physical dispersion treatment. **The Analyst**, v.120, p.741-745, 1995.

EADE, K.E. AND FAHRIG, W.F. Regional, lithological and temporal variation in the abundances of some trace elements in the Canadian Shield. **Bulletin of the Geological Survey of Canada**, v.46, p 72-46, 1973

EGREJA FILHO, F.B. **Extração de metais pesados em solos altamente intemperizados: utilização de componentes-modelo e planejamento com misturas ternárias na otimização do método.** 2000. 280 p.Tese (Doutorado em Solo e Nutrição de Plantas), Universidade Federal de Viçosa.

ELIAS, M. Nickel laterite deposits – geological overview, resources and exploitation. In **Giant ore deposits: characteristics, genesis and exploration**, CODES Special Publication, v.4, p.205-220, 2002.

ELSASS, F.; van OORT; F. ; LE MOT, Y. ; JAUNET, A.M. 2002. Spéciation de métaux traces dans des sols contaminés à l'aide de la microscopie électronique analytique : cas des sols agricoles à proximité d'une friche industrielle (Mortagne-du-Nord). In Baize D., Tercé M., (eds) **Les Eléments métalliques dans les sols - Approches fonctionnelles et spatiales**, pp. 331-352. INRA-Editions, Paris,

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Manual de métodos de análise de solo.** 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.

ESRI. ArcGIS, **GIS for Windows.** Environmental Systems Resarch Institute. v 9.0. Redlands, CA., USA. 2001

FACCHINELLI, A.; SACCHI, E.; MALLIN, L.. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. **Environmental pollution**, v.114, p. 313-324. 2001.

FARENHORST, A., AND R.B. BRYAN. Particle-size distribution of sediment transported by shallow flow. **Catena**, p. 25, v. 47–62. 1995.

FONTES, M.P.F. & WEED, S.B. Phosphate adsorption by clays from Brazilian oxisols: relationships with specific surface area and mineralogy. **Geoderma**, v.72, p.37-51, 1996.

FONTES, M.P.F. ; WEED, S.B. Iron oxides in selected Brazilian Oxisols: 1. Mineralogy. **Soil Science Society of America Journal**, v.55, p.1143-1149, 1991.

FONTES, M.P.F.; GOMES, P.C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. **Applied Geochemistry**, v.18, p.795–804, 2003.

FRIEDRICH, G.; MARKER, A. & KANIG, M Heavy mineral surveys in exploration of lateritic terrain In: **Handbook of exploration geochemistry: regolith exploration geochemistry in tropical and subtropical terrains**. Ed. BUTT, C.R.M. & ZEEGERS, H. Amsterdam, Netherlands: Elsevier Science Publishers B.V. p. 481-498. 1992.

FUCK,R.A.; JARDIM DE SÁ, E.F.; PIMENTEL,M.M.; DARDENNE,M.A.; SOARES,A.C.P. As faixas de dobramento marginais do Craton do São Francisco. In: **O Craton do São Francisco**. Ed, Dominguez, J.M.L. Misi, A. Sociedade Brasileira de Geologia, SBG/SGM/CNPq. Salvador,BA. 1993.

GABE, U. ; RODELLA, A.A. Trace elements in Brazilian agricultural limestones and mineral fertilizers. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 30, p.605-620. 1999

GEO, W.H.P. **Paracatu Mine Technical Report Paracatu**, Minas Gerais State, Brazil, Kinross Gold Corporation, 2005. << www.kinross.com/op/pdf/Technical-Report-Paracatu.pdf>> (acessado em 24/01/07)

GOMES, P.C., FONTES, M.P.F., SILVA, A.G., MENDONCA, E.S., NETTO, A.R., 2001. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v. 65, p. 1115–1121.

GOOVAERTS, P., **Geostatistics for Natural Resources Evaluation**. Oxford Univ. Press, New York, NY. 1997. 483p.

GUILHERME, L. R. G, Poluição do solo e qualidade ambiental. In: Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 26^o, 1999, Brasília. **Anais... Brasília**: SBCS, 1999. CD-ROM. 1999.

HSU, M. Aluminum oxides and hydroxides. In: **Minerals in soil environments**. Eds, Dixon, J.B.; Weed, S.B. Madison: Soil Sci. Soc. Am., 1989. p. 331-378.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. <<[www.ibge.gov.br/ home/ estatistica/ economia/ pibmunicipios/2004](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pibmunicipios/2004)>>(acessado em 12/03/08)

JOHNSON D.B.; HALLBERG K.B. Acid mine drainage remediation options: a review. **Sci. Total Environ.**, v.484, p. 3-14. 2005.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace Elements in Soils and Plants**, 3rd ed. CRC Press, Boca Raton. 2001. 315 p.

KER, J.C., **Mineralogia, sorção e desorção de fosfato, magnetização e elementos traços de Latossolos do Brasil**. 1995. 181p Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

KING, L.C. A Geomorfologia do Brasil Oriental. **Rev. Bras. Geogr.**, v. 18, p. 147-265, 1956.

KOLJONEN, T. **The geochemical atlas of Finland**, Part 2 : Till. Espo: Geological Survey of Finland, 1992.

KRIGE, D.G. A statistical approach to some basic mine evaluation problems on the witwatersrand. **J. Chem. Metall. Min. Soc. S. Afri.**, v. 52, p. 119-139, 1951.

KRISHNAMURTI, G.S.R.; SMITH,L.H.;NAIDU,R. Method for assessing plant available cadmium in soils. **Australian Journal of Soil Research**, v. 38, p. 823-836, 2000.

LABANOWSKI, J.; SEBASTIA, J.; FOY, E.; JONGMANS, A.G.; LAMY, I. ; VAN OORT F. Fate of metal-associated POM in a soil under arable land use contaminated by metallurgical fallout. **Environmental Pollution**, v.149, p. 59-69, 2007.

LAMY, I. ; LATRILLE, C. ; DUCAROIR J. Apport des fractionnements physiques dans l'étude de la dynamique des éléments trace dans les sols. In: **Spéciation des métaux dans les sols**. pp. 56-72. Les cahiers du club CRIN – Club CRIN "Environnement" et Ministère de l'Environnement, Edition ECRIN, Paris, France. 1999.

LARK, R.M. ; FERGUSON R.B. Mapping risk of soil nutrient deficiency or excess by disjunctive and indicator kriging. **Geoderma**, v.118, p 39–53, 2004.

LAVADO R.S.; PORCELLI C.A.; ALVAREZ R. Nutrient and heavy metal concentration and distribution in corn, soybean and wheat as affected by different tillage systems in the Argentine Pampas. **Soil & Tillage Research**, v. 62, p. 55-60, 2001.

LeCLAIRE, J.P.; CHANG, A.C.; LEVESQUE, C.S. & SPOSITO, G. Trace metal chemistry in arid field soils amended with sewage sludge: IV. Correlations between zinc uptake and extracted soil zinc fractions. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.48, p. 509- 513, 1984.

LEE, B. D.; GRAHAM, R. C.; LAURENT, T. E.; AMRHEIN, C.; CREASY, R. M.. Spatial distributions of soil chemical conditions in a serpentinitic wetland and surrounding landscape. **Soil Science Society of America Journal**, v.65, p.1183–1196, 2001.

LEGUÉDOIS, S.; VAN OORT, F.; JONGMANS, A.G. ;CHEVALLIER, P. Morphology, chemistry and distribution of neoformed mineral species in agricultural land affected by metallurgical point-source pollution. **Environmental Pollution**, v.130, p.135-148. 2004.

LICHT, O.A.B. **Prospecção Geoquímica: Princípios, Técnicas e Métodos**. Rio de Janeiro. CPRM, 1998. 236p

LIMA, G.J.E. DE O. **Biodisponibilidade de cádmio, Zinco e chumbo presentes em calcário comercial para o feijoeiro cultivado em três solos do Noroeste de Minas Gerais**. 2001. 148p Tese (Mestrado em solo e nutrição de Plantas), Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

LINDSAY, W.L.; NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Science Society of America Journal**, v.42, p. 421-428, 1978.

LIU, X. ; WU, J. ; XU, J. Characterizing the risk assessment of heavy metals and sampling uncertainty analysis in paddy field by geostatistics and GIS **Environmental Pollution**, v.141, p.257-264, 2006.

MAcBRIDE. **Environmental chemistry of soils**. New York, Oxford Press, 1994, 406 p.

McKENZIE, R.M. Manganese oxides and hydroxides. In: **Minerals in soil environments**. Eds, Dixon, J.B.; Weed, S.B. Madison: Soil Sci. Soc. Am., 1989. p 439-465.

MANDALOSSO, A. Aspectos da diagenese dos carbonatos do grupo Bambuí na região de Paracatu (MG) In: **Congresso Brasileiro de Geologia**, 31. Camburiú, 1980, Anais, Camburiú SBG. V 4 p-2069-2081.

MARCHÃO, R.L.; BALBINO, L.C.; SILVA, E.M.;SANTOS JÚNIOR, J.D.G., SÁ, M.A.C., VILELA, L. ; BECQUER T. Qualidade física de um Latossolo Vermelho sob sistemas de integração lavoura-pecuária no Cerrado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.42, p.873-882, 2007.

MARQUES, J. J.; SCHULZE, D. G.; CURI, N.; MERTZMAN, S. A. Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado soils. **Geoderma**, v. 121, p. 31–43, 2004

MARQUES, J.J.G.S.M. **Trace element distributions in Brazilian cerrado soils at the landscape and micrometer scales**. 2000. 173p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo), Purdue University, West Lafayette.

MARQUES, J.J.G.S.M.; CURI, N.; SCHULZE, D.G. Trace elements in Cerrado soils. **Temas em Ciências do Solo**, v. 2, p.47-102, 2002.

MARTINS, E.S.; REATTO, A.; CORREIA, J.R. Fatores ambientais que controlam as paisagens das matas de galeria no bioma cerrado: exemplos e hipóteses, in: (Ed)J.F. Ribeiro, **Matas de Galeria, Embrapa Cerrados**, 34 p, 2000.

MATHERON, G. The theory of regionalized variables and its application. **Les Cahiers du centre de Morphologie Mathématique**, v. 5, 1971.

MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M.; MARTINEZ, M.A., Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. **Environ. Poll.** V. 111, p. 429–435, 2001.

McBRATNEY, A.B.; MENDONÇA SANTOS, MINASMY. On digital soil Mapping. **Geoderma**, v.117, p.3-52, 2003.

McBRIDE, M.B., RICHARDS, B.K., STEENHUIS, T., RUSSO, J.J. ; SAUVÉ, S. Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application. **Soil Science**, 162, 487–500. 1997

McGRATH, D.; ZHANG, C.; CARTON, O.T. Geostatistical analyses and hazard assessment on soil lead in Silvermines area, Ireland. **Environ Poll**, v. 127, p. 239-48, 2004

McGRATH, S.P., CEGARRA, J., Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage to soil. **J. Soil Sci.** v.43, p.313–321, 1992.

McKENZIE, R.M. Manganese oxides and hydroxides. In: (Eds), Dixon, J.B.; Weed, S.B. **Minerals in soil environments**. Madison: Soil Sci. Soc. Am., 1989. p 439-465.

McKENZIE, R.M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. **Australian Journal of Soil Research**, v. 18, p.61 – 73, 1980.

MILLER, J. R.: JERRY R The role of fluvial geomorphic processes in the dispersal of heavy metals from mine sites. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 58, p. 101 – 118, 1997

MILNES, A.R. & FITZPATRICK, R.W. 1989. Titanium and zirconium minerals. In: Dixon, J.B. & Weed, S.B. (Ed). **Minerals in soil environments**. 2nd ed. Madison, Wisconsin: Soil Science Society of America. p. 1131-1205.

MISI, A., IYER, S.S.S., COELHO, C.E.S., TASSINARI, C.C.G., FRANCA-ROCHA, W.J.S., CUNHA, I.A., GOMES, A.S.R., OLIVEIRA, T.F., TEIXEIRA, J.B.G., FILHO, V.M.C., Sediment hosted lead–zinc deposits of the Neoproterozoic Bambuí Group and correlative sequences, São Francisco Craton, Brazil: a review and a possible metallogenetic evolution model. **Ore Geology Reviews** v.26, p.263–304, 2005.

MONTEIRO, L.V.S., BETTENCOURT, J.S., JULIANI, C., OLIVEIRA, T.F., Geology, petrography, and mineral chemistry of the Vazante, Ambrósia, and

Fagundes Neoproterozoic carbonate-hosted Zn–(Pb) deposits, Minas Gerais, Brazil. **Ore Geology Reviews**, v. 28, p.201–234, 2006.

MONTEIRO, L.V.S., **Modelamento metalogenético dos depósitos de zinco de Vazante, Fagundes e Ambrósia, associados ao Grupo Vazante, Minas Gerais**. 2002. 317 p. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia), Universidade de São Paulo, São Paulo,

MUGGLER, C.C., VAN LOEF, J.J., BUURMAN, P. ; VAN DOESBURG, J.D.J. Mineralogical and (sub)microscopic aspects of iron oxides in polygenetic Oxisols from Minas Gerais, Brazil. **Geoderma**, v.100, p.147-171, 2001.

MULCHI, C.L.; ADAMU, C.A.; BELL, P.F. & CHANEY, R.L. Residual heavy metal concentrations in sludge-amended coastal plain soils - I. Comparison of extractants. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.**, v. 22, p.19-41, 1991.

NAIME, U.J. e MOTTA, P.E.F. **Levantamento de reconhecimento de média intensidade dos solos e avaliação da aptidão agrícola das terras da Região Geoeconômica de Brasília-Minas Gerais**. EPAMIG/Embrapa, 1998, 213 p.

NRIAGU, J.O. A silent epidemic of environmental metal poisoning?. **Environmetal Pollution**, v.50, p .139-161. 1988

OADES, J.M., WATER, A.G., Aggregate hierarchy in soil. **Aust. J. Soil Res.** v.29, p. 815–828, 1991.

OLIVEIRA, A.B.; NASCIMENTO, C.W.A. Formas de manganês e ferro em solos de referência de Pernambuco . *Rev. Bras. Ci. Solo*, v.30, p. 99-110, 2006.

OLIVEIRA, T.S. **Metais pesados como indicadores de materiais de origem**. 1996. 156p Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

OLIVEIRA, T.S.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M.; HORN, A. Relationship between magnetization and trace elements of Brazilian soils from different parent materials . **Soil Science**, v.165, p.825-834, 2000.

PAPADOPOULOS, P. ; ROWELL, D.L. The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces. **Journal of Soil Science**, v.39, p.23–35. 1989.

PARKER, D.R.; PEDLER, J.F. Reevaluating the free-ion activity model of trace availability to higher plants. **Plant and Soil**, v.196, p.223-228, 1997.

PEIJNENBURG, W.J.G.M. ; JAGER, T. Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: matrix issues. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.56, p.63–77, 2003.

PIERZYNSKI, G. M., SCHWAB, A. P. Bioavailability of zinc, cadmium, and lead in a metal-contaminated alluvial soil. **Journal of Environmental Quality**, v. 22, p. 247–254, 1993

QUANTIN C., BECQUER T., BERTHELIN J. Mn-oxide: a major source of easily mobilisable Co and Ni under reducing conditions in Ferralsols from New Caledonia. **Geoscience**, v.334, p.273-278, 2002.

QUANTIN, C.; BECQUER, T.; BOUILLER, J. H.; BERTHELIN, J. Redistribution of metals in a New Caledonia Ferralsol after microbial weathering. **Soil Science Society of America Journal**, v.66, p.1797–1804, 2002

QUANTIN, C.; BECQUER, T.; BOUILLER, J. H.; BERTHELIN, J. Redistribution of metals in a New Caledonia Ferralsol after microbial weathering. **Soil Science Society of America Journal**, v.66, p.1797–1804, 2002

RAMOS, L., HERNANDEZ, L.M., GONZALEZ, M.J., Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near Donana National Park. **J. Environ. Qual.**, v.23, p.50–57, 1994.

REIMANN,C; de CARITAT, P. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors, **Sci. Total Environ.** 337:91-107, 2005.

REIS, R. C.; MINIM, V. P. R. Teste de aceitação. In: MINIM, V.P.R. (Ed.). **Análise sensorial: estudos com consumidores**. Viçosa: Editora. UFV, 2006. Cap. 3, p. 66-83.

RIBEIRO JR. E.S. **Adsorção e dessorção de arsênio em solo e substratos de mineração de ouro e prática de mitigação de drenagem ácida em coluna de lixiviação**. 2002. 117p Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

ROBERTS, D., NACHTEGALL, M., & SPARKS, D. L. Speciation of metals in soils. In **Chemical processes in soils**. Eds. M. A. Tabatabai, & D. L. Sparks. Book Series No. 8. (p. 619–654). Madison, WI: Soil Science Society of America. 2005

ROSS, S.M. **Toxic metals in soil-plant systems**. Chichester: John Willey & Sons, 1994. 469p.

SALVADOR-BLANES, S. BOUILLER, J. H.; BERTHELIN, J. Influence des substrats et des formations de versant sur la variabilité spatiale des teneurs naturelles en chrome de sols issus de roches métamorphiques. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris**, série IIa, v.332, p. 681-687. 2001.

SAS Institute. SAS – Statistical Analysis System. SAS Institute, Inc. v. 4.10 for Windows. 1998. USA.

SCHAEFER, C.E.G.R., Microstructure of latosols as long-term biotic constructs. **Aust. J. Soil Res.** v.39, p.909– 926, 2001.

SHARMA, B.D. ; MUKHOPADHYAY, S.S.; SIDHU, P.S.; KATYAL, J.C Pedospheric attributes in distribution of total and DTPA-extractable Zn, Cu, Mn and Fe in Indo-Gangetic plains. **Geoderma**, v. 96, p.131–151, 2000.

SILVA, V.C. ESTIMATIVA DA EROSÃO ATUAL DA BACIA DO RIO PARACATU (MG / GO / DF). **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v.34, p.47-159, 2004.

SIMS, J.T. Soil pH effects on the distribution and plant availability of manganese, copper, and zinc. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.50, p.367-373, 1986.

SINGH, B.R., NARWAL, R.P., Plant availability of heavy metals in a sludge-treated soil. II. Metal extractability compared with plant metal uptake. **Journal of Environment Quality**., v.13, p.344–349, 1984.

SINGH, J.P., KARWASRA, S.P.S., SINGH, M., Distribution and forms of copper, iron, manganese, and zinc in calcareous soils of India. **Soil Sci.** v.146, p.359–366, 1988.

SMITH, L.H. Plot arrangement for variety experiment with corn. **Proc. Amer. Soc. Agron.**, v.1907/09, p. 84-89, 1910.

SOMMER, M., HALM D., WELLER, U., ZAREI, M, & STAR, K. Lateral podzolization in a granitic landscape. **Soil Science Society of America Journal**, v.64, p. 1434–1442, 2000.

STEVENSON, F.J. **Húmus chemistry**. 2 ed. New York: John Wiley e Sons, 1994. 496p.

SUDOM, M.D., ARNAUD, R.J., Use of quartz, zirconium and titanium as indices in pedological studies. **Canadian Journal of Soil Science** 51:385-396. 1971.

TISDALL, J. M.; OADES, J. M. Organic matter and water-stable aggregates in soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 33, n. 1, p. 141-163, Mar. 1982.

TOBLER, W.R. A computer MOdel Simulating Urban Growth in Detroit Region. **Economic Geography**, v.46, p. 234-240, 1970.

TOKUNAGA T. ; WAN, J.; FIRESTONE, N.;HAZEN,T. SCHWARTZ E.; SUTTON,S.R.; NEWVILLE, M. Chromium diffusion and reduction in soil aggregates. **Env. Sci. Tech.** v. 35, p. 3169-3174, 2001.

TROFIMUK, N.N. Halos of Wide Disseminated Elements in the Presence of Polimetallic Bodies: **Okhrana Nedr.** v.4, p.25-29, 1978.

URE, A.M.; BERROW, M.L.The elemental constituents of soils. In: **Environ Geochem** (Ed.) H. J. M. Bowen, 2: 94–204, 1982.

VAN HERREWEGHE, S., SWENNEN, R., VANDECASTEELE, C. ; CAPPUYNS, V. Solid phase speciation of arsenic by sequential extraction in standard reference materials and industrially contaminated soil samples. **Environmental Pollution**, v.122, p.323-342, 2003.

Van OORT, F., JONGMANS, A.G., LAMY, I., BAIZE, D. ; CHEVALLIER, P. Impacts of long-term waste water irrigation on soil development and consequent distribution patterns of metal pollutants in sandy Luvisols. **European Journal of**

Soil Science (*in press*). 2008.

Van OORT, F., LABANOWSKI, J., JONGMANS, A.G. ; THIRY, M. Le devenir des polluants métalliques dans les sols : révélateur d'impacts de l'activité humaine sur la pédogenèse? **Etude et Gestion des Sols**, v.14, p. 287-303, 2007.

VIEIRA, S. R. **Geoestatística em estudos de variabilidade espacial do solo**.In: Tópicos em Ciências do Solo. Viçosa: SBCS, 2000.

VITTE, A.C. Considerações sobre a teoria da etchplanação e sua aplicação nos estudos das formas de relevo nas regiões tropicais quentes e úmidas. **Terra Livre**, v.16, p. 11-24, 2001.

VIVIANI, C., ALMEIDA, D.R., ROMAGNA, G., LOPES, J.A., DE SOUZA, J.C.F., DE OLIVEIRA, T.F., BESSA, V., 2001. The Vazante and Morro Agudo Zn–Pb mines, Minas Gerais, Brazil. In: **Proterozoic Base Metal of Africa and South America**. CNPq and UNESCO/IUGS. Eds. Misi, A., Teixeira, J.B. Belo Horizonte, p. 115–132. T. 2000

VOLTZ, M., LAGACHERIE, P. AND LOUCHART, X. Predicting soil properties over a region using sample information from a mapped reference area. **European Journal of Soil Science**, v. 48, p.19-30, 1997.

WALLACE, G.A. & WALLACE, A. Lead and other potentially toxic heavy metals in soil. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.** v.25, p.137-141, 1994.

WANG, X., R.S. YOST, AND B.A. LINQUIST. Soil aggregate size fractions affects phosphorus desorption from highly weathered soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v.65, p.139–146, 2001.

WAYNICK, D.D. & SHARP, L.T. Variability in soils and its significance to past and future soil investigations. II. Variation in nitrogen and carbon in field soils and their relation to the accuracy of field trials. **Agricultural Sciences**, v.4, p. 121-139, 1919.

WEDEPOHL, K.H. **Handbook of Geochemistry** vol. II-2, Springer Verlag, Heidelberg (1978).

WILCKE, W., KAUPENJOHANN, M., Differences in concentrations and fractions of aluminium and heavy metals between aggregate interior and exterior. **Soil Sci.** v.162, p.323– 332, 1997.

WILCKE, W., KAUPENJOHANN, M., Heavy metal distribution between soil aggregate interior and surface fraction along gradients of deposition from atmosphere. **Geoderma** p. 83, v. 55– 66, 1998.

WILCKE, W., LILIENFEIN, J., LIMA, S.D.C., ZECH, W., Contamination of highly weathered urban soils in Uberlândia, Brazil. **J. Plant Nutr. Soil Sci.**, v.162, p. 539-548, 1999.

WILSON M. A.; R. BURT; S. J. INDORANTE; A. B. JENKINS; J. V. CHIARETTI ; M. G. ULMER ; J. M. SCHEYER . Geochemistry in the modern soil survey program **Environ Monit Assess** , v.139, p.151–171, 2008

ZHANG, C.S., SELINUS, O., Statistics and GIS in environmental geochemistry—some problems and solutions. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 64, p.v339–354, 1998.

ZINI, A. FORLIM, R. ANDREAZZA, P. SOUZA, A. Depósito do Morro do Ouro Paracatu, Minas Gerais. In: Principais depósitos minerais do Brasil: Metais básicos não ferrosos, ouro e alumínio. Brasília. Eds, Schobbenhaus, C.; Coelho, C.E.S. DNPM, v.3 p. 479-489, 1988.

ZINI, A. FORLIM, R. ANDREAZZA, P. SOUZA, A. Depósito do Morro do Ouro Paracatu, Minas Gerais. In: Schobbenhaus, C.; Coelho, C.E.S. Eds, **Principais depósitos minerais do Brasil: Metais básicos não ferrosos, ouro e alumínio**. Brasília. DNPM, v.3 p. 479-489, 1988.

5.ANEXOS

Quadro 1A. Resultados da extração com água-régia para os elementos maiores

ID	Al		Fe		Ti		Mg		Mn	
	dag/kg									
	0-20 cm	60-80 cm	0-20 cm	60-80 cm	0-20 cm	60-80 cm	0-20 cm	60-80 cm	0-20 cm	60-80 cm
1	7,7	9,1	7,4	8,2	544,9	459,3	1242,0	1305,6	207,6	194,2
2	11,7	12,1	8,8	8,5	454,3	433,2	1006,9	535,1	167,6	124,2
3	5,1	5,8	4,9	4,9	348,3	243,8	1421,4	1636,2	219,1	162,8
4	13,1	13,6	7,9	8,3	1224,8	1371,0	594,2	641,6	171,2	117,9
5	4,6	5,1	3,1	3,5	413,6	462,8	847,3	726,7	70,6	56,9
6	21,1	20,7	5,8	5,9	1019,4	1014,7	188,6	162,5	79,9	66,9
7	8,1	8,7	5,0	5,4	489,2	392,3	1014,0	713,0	165,3	100,7
8	6,4	5,8	10,1	12,6	304,8	372,6	860,9	504,2	225,7	351,2
9	9,2	7,6	8,0	6,6	339,3	424,4	911,0	598,1	92,2	63,3
10	16,4	16,8	6,9	7,0	778,8	855,0	166,3	213,9	43,8	46,5
11	2,7	3,6	1,6	1,9	302,0	312,0	209,3	265,6	36,3	39,0
12	4,3	5,2	2,5	2,6	374,8	431,6	313,5	267,0	68,4	68,7
13	7,7	8,3	6,1	6,4	321,5	499,7	673,7	642,0	156,9	94,7
14	10,6	10,8	4,0	4,4	713,8	603,5	913,9	958,9	166,3	244,7
15	18,4	19,8	6,2	6,6	833,2	952,4	224,9	198,8	78,3	72,6
16	15,5	19,1	4,5	5,4	668,9	733,7	180,1	174,5	68,4	67,0
17	18,0	20,7	6,8	8,1	971,4	1041,1	434,0	412,0	89,7	69,6
18	3,7	2,2	6,8	6,3	996,9	797,1	275,1	210,4	118,3	78,9
19	5,9	7,0	4,7	5,2	465,6	508,0	708,7	769,8	109,2	93,6
20	11,9	12,1	8,8	8,8	785,5	706,7	649,9	556,9	172,4	179,0
21	2,6	3,3	1,5	1,9	331,2	381,3	254,1	254,4	45,0	44,7
22	3,0	3,7	2,5	3,1	256,7	309,5	421,5	459,5	47,9	52,3
23	14,6	16,2	10,0	11,2	756,0	906,5	746,7	727,2	194,7	176,5
24	6,9	7,5	3,9	4,7	216,7	361,4	511,6	515,9	139,3	67,2
25	11,6	12,5	7,1	7,4	369,5	372,1	821,9	835,8	265,4	199,7
26	6,5	6,6	7,0	7,6	868,6	1034,9	1228,0	1204,1	171,9	153,0
27	1,2	1,9	1,1	1,5	258,2	460,1	332,7	247,5	47,1	53,5
28	1,3	5,5	0,8	4,5	313,1	601,4	253,5	960,3	21,6	244,9
29	9,2	9,6	7,9	7,7	1191,3	1105,6	1253,7	1156,4	259,5	188,3
30	8,0	8,5	6,7	6,7	759,0	927,9	1580,9	1774,4	319,5	201,2
31	8,1	8,3	3,8	4,0	481,9	609,1	503,2	574,9	224,0	97,1
32	12,6	11,7	9,1	8,7	618,2	742,0	761,3	645,3	193,0	138,3
33	2,0	3,1	0,7	1,5	275,5	460,6	178,4	151,8	10,5	12,7
34	16,4	17,3	10,1	11,1	1179,2	1305,9	638,9	513,1	233,4	188,8
35	15,8	16,5	6,7	7,2	1034,1	909,3	364,8	210,7	98,8	106,4
36	8,5	10,2	0,9	2,1	235,3	268,5	650,8	635,2	49,8	113,3
37	9,8	10,2	7,3	7,6	757,9	647,0	816,8	718,4	97,0	83,9
38	1,9	2,7	1,5	1,8	328,0	354,6	137,0	165,4	40,2	46,0
39	7,2	7,9	4,1	3,9	211,2	306,7	859,4	922,4	87,0	45,2
40	3,6	4,7	2,5	3,1	411,1	590,0	252,3	296,8	67,4	60,7
41	11,9	12,8	3,3	3,7	419,6	304,4	651,2	695,8	203,9	77,1
42	9,2	10,0	7,0	7,1	470,1	674,0	675,2	678,7	154,6	97,5
43	1,2	2,3	0,2	0,2	189,1	313,4	247,0	223,3	16,6	13,4
44	12,7	10,9	3,4	3,2	234,2	321,6	420,8	406,6	108,9	98,0
45	18,4	20,9	5,1	5,7	728,6	863,2	90,0	162,6	67,7	75,4
46	1,8	2,5	1,6	1,9	362,8	523,1	170,3	214,6	77,3	69,8
47	4,1	4,7	2,8	3,7	295,2	378,5	676,2	626,0	192,4	108,3
48	10,6	11,7	5,8	6,4	596,6	707,5	651,1	629,4	127,6	113,5

49	12,7	12,1	8,9	8,4	853,7	552,2	685,2	576,6	189,4	204,5
50	2,0	2,6	0,9	1,1	331,6	242,7	210,7	258,2	18,5	21,3
51	17,9	19,2	10,0	10,7	1277,7	1378,0	504,8	379,2	185,1	143,3
52	10,6	9,5	6,1	5,5	492,8	425,2	742,7	720,0	130,3	92,0
53	18,5	20,9	6,8	7,0	1236,9	1302,1	504,6	279,6	179,9	129,5
54	11,9	13,4	4,2	4,8	169,7	260,7	498,0	471,8	51,4	32,5
55	4,3	4,3	9,7	7,8	422,5	419,8	1317,3	709,5	190,7	208,1
56	1,3	1,8	1,4	1,8	598,8	631,4	249,6	147,7	70,0	85,2
57	17,7	20,1	4,8	5,6	804,4	916,6	158,1	196,4	78,6	87,2
58	17,0	20,1	5,1	6,1	700,9	918,0	349,0	399,1	74,8	79,1
59	12,8	14,4	7,9	9,0	774,6	771,4	1264,6	689,9	177,4	109,0
60	7,3	8,7	4,6	5,4	346,5	409,9	868,9	685,8	171,7	120,2
61	23,6	22,4	6,3	6,2	640,2	889,0	65,3	145,5	22,4	28,0
62	16,1	18,0	7,9	8,9	780,4	893,8	573,4	409,0	141,1	115,8
63	17,0	18,0	6,5	6,7	803,1	818,0	273,9	187,5	85,0	81,2
64	1,5	2,5	1,5	2,3	429,4	666,3	220,1	203,3	55,2	81,3
65	18,0	18,0	5,7	5,5	740,4	879,1	212,4	106,9	76,3	69,4
66	12,0	14,8	11,5	12,7	896,9	864,0	557,7	601,1	330,3	267,3
67	15,4	15,8	10,9	11,3	1091,5	1107,0	610,9	616,7	435,6	267,3
68	7,9	8,2	5,4	5,7	564,7	576,6	787,8	742,9	164,4	135,6
69	22,3	23,1	5,0	5,1	842,0	810,4	232,1	153,4	51,1	37,9
70	19,4	19,7	6,0	6,2	774,6	847,0	175,0	193,2	84,2	83,7
71	5,7	6,8	4,7	5,3	635,2	651,1	1241,6	1223,6	259,3	140,1
72	8,7	8,4	7,7	7,4	196,7	399,2	796,3	682,4	208,3	145,4
73	4,3	3,9	13,4	10,9	273,9	311,8	608,6	533,1	49,5	38,8
74	7,2	8,5	4,1	4,2	321,3	372,5	594,2	620,2	58,1	40,7
75	16,6	17,7	4,4	4,4	831,0	827,9	167,0	177,8	60,2	50,4
76	12,4	11,9	14,8	14,3	822,7	774,8	632,3	488,3	288,5	254,0
77	10,2	11,0	10,4	11,0	558,6	250,7	779,0	747,1	136,1	99,0
78	11,4	11,9	6,3	6,8	707,6	794,9	541,9	572,7	119,7	90,3
79	18,8	18,6	11,4	11,6	1230,2	1369,7	387,2	235,7	128,8	67,7
80	16,2	19,7	7,7	8,5	946,6	1144,2	81,1	197,9	79,1	89,4
81	17,9	17,0	7,5	7,1	874,4	849,9	465,1	104,8	105,8	78,4
82	8,7	9,6	8,1	8,1	959,2	947,1	2514,4	2273,1	212,1	154,3
83	8,7	8,7	7,4	7,7	875,2	835,5	1253,2	1076,3	250,6	171,0
84	7,8	7,2	9,1	8,2	433,7	446,6	720,3	634,7	201,0	123,3
85	3,9	3,8	6,0	9,0	433,5	272,8	516,9	413,6	50,5	35,8
86	11,2	6,8	8,8	6,6	704,4	400,5	1027,1	553,3	108,5	59,8
87	17,6	16,4	4,9	4,6	822,3	950,2	156,9	202,3	77,8	63,1
88	10,9	11,1	6,1	6,8	625,2	669,1	568,7	653,8	236,9	192,1
89	7,4	7,9	7,0	7,6	1181,1	1054,3	1727,2	1477,3	169,1	138,3
90	9,1	10,1	6,4	6,7	761,9	798,0	922,3	880,5	418,6	387,5
91	10,7	12,6	8,1	9,4	500,6	826,4	537,8	649,7	94,1	91,0
92	16,4	18,2	5,5	6,3	1497,4	1442,9	137,3	239,9	216,7	188,0
93	10,6	9,6	10,5	8,8	502,5	665,5	644,8	586,3	365,5	237,0
94	15,3	13,6	9,9	8,8	945,3	939,9	463,0	378,2	243,8	190,1
95	3,3	4,7	5,3	5,5	298,5	329,1	818,5	1021,3	316,7	195,8
96	7,0	7,6	7,5	6,6	330,7	372,5	1356,7	1360,8	172,1	90,3
97	14,1	15,2	5,6	5,8	796,3	931,7	323,5	196,8	111,4	104,8
98	6,5	5,0	8,0	6,5	441,1	336,0	758,3	533,6	142,0	104,8
99	13,4	14,6	5,4	6,4	379,1	481,0	737,1	547,7	452,6	252,4
100	18,5	15,0	7,1	7,0	1277,5	1378,2	444,3	279,2	163,4	113,7
101	5,5	7,1	5,7	6,9	1379,7	1530,8	973,5	1249,5	200,1	197,5

102	19,3	21,3	4,9	5,6	933,1	936,3	300,9	204,6	86,6	78,3
103	8,6	10,3	8,0	9,4	562,0	461,8	722,5	760,0	226,7	234,2
104	12,4	10,7	7,0	7,2	549,3	738,7	913,1	994,3	135,2	80,7
105	5,2	5,7	6,6	11,3	447,8	459,3	698,2	732,6	515,7	1253,7
106	4,8	4,9	4,7	5,1	498,8	598,6	492,1	410,3	272,7	147,0
107	8,6	10,0	3,8	4,3	529,3	557,9	447,8	516,3	128,0	88,4
108	5,0	5,0	6,7	6,7	904,5	922,3	672,3	547,5	412,1	266,6
109	9,4	9,8	7,7	7,6	510,8	553,7	695,9	740,9	91,3	77,1
110	4,1	5,4	4,8	6,2	482,2	534,4	706,2	886,2	101,0	109,1
111	9,1	8,2	10,0	11,7	824,9	1003,7	478,1	302,5	67,5	47,4
112	4,1	4,7	5,5	5,2	1110,8	1139,4	1438,3	1728,2	179,0	88,5
113	12,7	13,0	9,7	9,9	864,3	816,0	614,2	630,7	151,2	125,7
114	6,6	7,1	5,0	5,5	740,7	686,3	622,7	616,2	203,1	126,9
115	13,9	13,5	4,4	4,4	201,5	403,8	669,6	583,2	118,0	67,0
116	6,5	4,4	7,5	7,9	338,3	311,0	1171,5	846,4	1445,0	858,8
117	9,0	9,6	3,5	3,8	364,0	330,9	379,4	453,9	118,5	54,4
118	4,6	3,6	3,6	4,6	279,3	381,6	666,6	578,9	255,2	609,0
119	4,8	6,0	5,3	6,2	1161,4	1314,1	1669,6	1608,2	161,7	115,0
120	6,9	6,7	6,2	6,4	628,1	725,2	946,5	884,5	648,9	628,4
121	9,5	10,8	6,8	10,2	284,1	473,2	699,8	840,8	284,6	743,1
122	10,5	10,7	7,5	7,5	536,9	654,2	852,4	670,3	156,1	93,8
123	2,4	1,9	5,5	5,4	170,4	127,0	366,2	268,5	334,4	80,0
124	4,0	4,9	5,7	6,5	905,8	968,6	1190,0	1526,3	644,0	512,3
125	7,6	8,5	6,6	5,3	2174,7	2237,9	361,5	442,1	954,3	1131,7
126	8,1	9,0	5,4	5,5	450,5	588,9	893,8	865,7	355,5	133,6
127	0,7	0,5	0,5	0,4	124,6	135,7	441,3	467,2	15,5	15,0
128	10,7	12,3	5,1	5,5	1080,2	1047,2	419,0	359,1	148,0	156,8
129	10,2	10,8	2,8	3,4	523,0	426,0	637,3	639,9	91,0	43,6
130	7,5	8,0	6,5	7,1	598,5	594,9	816,0	833,9	379,6	247,1
131	2,1	2,7	6,8	5,8	355,5	338,5	788,7	911,2	467,1	579,6
132	3,9	4,8	3,0	3,9	357,5	401,9	370,0	514,2	56,3	54,1
133	6,4	6,8	6,9	5,9	1367,9	1030,6	463,7	441,3	375,2	257,9
134	4,0	5,1	6,5	8,2	522,8	398,4	1053,9	1093,1	545,6	535,8
135	8,2	9,3	6,0	6,6	2219,0	1745,1	642,4	615,4	278,2	253,2
136	8,3	9,0	7,0	7,9	768,6	903,2	210,8	275,9	251,4	236,9
137	6,2	5,8	5,2	5,3	867,8	909,4	1523,2	1374,9	347,6	175,9
138	8,6	8,5	6,9	6,3	720,2	668,3	724,3	598,6	206,2	95,0
139	7,0	7,6	1,7	6,3	257,6	376,3	818,0	559,6	41,6	32,8
140	13,0	10,5	6,1	6,8	721,1	693,0	525,0	621,3	112,9	130,8
141	7,1	7,8	3,4	3,4	1431,5	1700,7	1038,1	1179,1	509,7	376,7
142	8,5	9,3	5,0	5,2	595,3	496,3	588,7	508,5	105,4	47,2
143	9,4	9,3	5,1	4,7	442,6	413,0	609,9	599,8	116,3	171,1
144	12,0	12,7	5,4	5,1	522,6	708,1	646,2	581,8	334,9	154,2
145	5,3	7,1	5,5	6,3	1411,7	1351,4	1176,7	1245,8	312,3	198,0
146	11,2	12,0	5,3	6,3	629,8	697,5	1487,2	1063,5	260,7	135,2
147	11,5	11,2	7,4	5,4	1927,3	2213,9	512,3	544,4	296,4	291,0
148	10,6	11,1	8,1	8,7	2083,5	2200,3	513,9	584,0	219,6	207,5
149	9,9	10,0	7,6	7,2	722,3	725,1	1055,2	876,1	156,6	112,4
150	4,2	3,3	4,9	3,7	252,5	268,4	761,0	749,0	115,6	101,7
151	13,6	17,5	0,7	3,2	265,0	207,1	453,8	438,9	76,1	66,5
152	15,4	16,4	5,3	5,6	1645,0	1670,1	244,1	215,5	195,1	195,8
153	10,8	10,2	7,8	6,9	891,2	851,2	1281,5	1233,6	559,2	344,8
154	8,7	8,4	5,3	4,7	1293,1	1191,4	449,2	351,9	1640,9	1043,7

155	8,2	8,4	5,5	5,8	1166,9	1100,2	920,8	581,2	280,1	210,0
156	5,7	6,1	8,1	8,4	554,1	633,5	1317,4	1309,1	2022,1	1215,1
157	3,6	4,1	4,2	4,5	922,7	901,1	613,4	487,6	156,7	126,6
158	5,7	7,1	6,0	6,3	1649,8	1700,0	753,5	625,1	449,9	319,5
159	5,4	5,2	6,8	6,7	2109,3	1895,1	385,6	314,4	201,2	137,7
160	2,6	4,8	3,5	9,4	989,7	860,3	479,4	640,1	150,0	344,8
161	9,6	10,2	4,2	4,6	885,8	905,7	147,9	131,1	106,7	96,6
162	6,3	7,2	7,4	8,0	496,2	591,7	713,8	719,4	182,9	115,1
163	9,3	10,2	5,2	5,9	774,4	647,9	834,2	535,1	369,4	288,3
164	9,9	10,4	6,3	6,5	724,5	641,4	820,2	991,5	331,9	209,5
165	8,7	8,6	4,4	4,7	480,4	503,3	754,7	655,4	191,4	123,9
166	2,6	3,5	3,3	4,0	2194,4	1846,9	507,3	532,2	269,7	240,2
167	16,9	17,3	5,0	4,8	617,0	525,0	253,0	182,2	106,7	84,1
168	12,5	12,1	7,6	8,0	992,4	948,7	435,5	403,3	202,7	167,1
169	14,1	12,7	8,2	7,8	1140,1	1199,4	439,9	196,6	163,0	129,7
170	3,1	3,2	6,9	7,9	211,6	230,0	693,7	694,4	90,8	63,8
171	5,3	5,6	5,3	6,2	2014,0	2166,5	878,8	1112,1	320,5	468,8
172	12,4	13,4	6,5	6,9	463,2	449,7	888,2	594,4	239,4	167,8
173	10,9	10,8	6,9	7,2	838,2	788,5	952,2	837,6	241,8	137,5
174	9,8	10,4	5,2	5,8	524,8	530,6	979,7	798,4	235,6	132,0
175	4,9	5,6	5,3	5,8	384,6	411,6	2027,7	2361,0	2035,6	1688,6
176	5,1	6,6	4,0	4,7	337,4	316,6	490,3	598,3	141,3	101,6
177	9,4	11,2	4,0	4,6	322,9	349,0	580,5	636,7	118,1	63,0
178	8,5	8,3	4,2	4,0	341,1	413,2	544,4	558,1	127,9	68,1
179	6,6	7,3	5,3	5,4	404,1	423,4	696,1	737,7	165,3	106,4
180	9,5	11,8	3,2	3,7	346,9	295,0	618,2	741,3	42,0	33,4
181	5,4	4,9	5,8	5,6	345,0	259,1	1627,9	1247,5	98,4	79,2
182	11,2	11,0	7,0	7,4	832,6	845,1	501,2	486,3	201,5	159,1
183	16,3	16,6	6,4	6,6	959,9	978,7	248,8	240,1	115,2	94,4
184	11,1	12,0	9,8	10,2	644,0	605,6	753,9	647,5	162,0	165,2
185	10,4	11,5	4,9	5,3	666,5	684,9	327,9	410,3	92,5	90,9
186	10,9	10,7	7,2	8,0	650,1	681,4	716,1	589,3	484,2	288,6
187	1,1	1,9	1,9	2,6	213,9	204,6	399,5	613,4	33,8	15,7
188	4,6	4,4	4,2	4,9	366,3	420,1	1176,5	895,9	230,7	528,7
189	7,5	8,4	5,1	5,3	419,2	321,7	783,4	646,7	211,4	152,1
190	6,8	7,6	6,4	8,1	432,9	446,8	973,5	1049,2	66,1	43,8
191	18,2	18,3	4,9	4,9	701,0	866,7	412,2	236,2	85,9	67,6
192	18,7	20,0	7,0	7,5	1885,1	2044,8	324,1	198,9	260,3	237,1
193	7,3	9,3	5,5	6,6	551,3	578,1	919,7	864,1	209,7	134,9
194	11,4	7,1	4,9	5,4	798,7	799,9	809,3	786,9	182,8	117,8
195	4,9	5,2	5,3	5,4	308,1	386,4	915,4	799,6	135,0	95,9
196	7,9	10,8	5,8	7,5	497,3	618,3	629,4	897,6	95,4	99,4
197	14,6	15,9	5,0	5,7	833,8	931,7	163,5	229,7	98,5	104,4
198	13,2	11,9	6,7	6,5	747,8	734,7	557,1	518,8	161,6	125,9
199	4,1	4,5	4,4	4,5	469,4	455,0	1070,6	609,3	146,4	97,9
200	6,0	7,2	5,5	7,0	495,1	445,3	1055,1	1021,1	214,5	143,3
201	4,9	6,5	4,0	5,3	458,8	407,7	716,2	751,8	79,4	59,1
202	14,5	14,3	5,7	5,4	1053,6	1122,1	604,7	295,1	191,0	153,4
203	8,0	8,4	6,2	6,4	573,5	658,3	549,5	617,7	210,3	162,4
204	12,8	15,2	7,1	8,0	923,4	1044,6	469,6	226,8	135,5	125,5
205	6,1	5,3	7,8	6,8	511,1	511,9	1535,1	1707,5	298,6	189,1
206	13,2	15,5	4,3	3,5	785,5	894,1	715,0	771,0	135,5	103,4
207	3,4	2,8	14,1	5,0	365,2	305,2	980,9	977,2	455,1	58,4

208	15,2	15,1	6,8	5,9	894,0	941,0	835,4	225,2	180,6	120,7
209	4,4	5,6	4,9	4,1	270,4	283,9	577,7	656,7	137,3	72,1
210	4,8	5,3	14,2	6,7	474,9	337,5	949,3	1001,7	999,3	208,2
211	11,2	13,1	5,0	6,0	804,7	635,8	312,8	128,0	105,9	90,3
212	13,8	12,4	8,1	8,2	909,2	1095,8	367,8	300,6	183,8	146,2
213	7,4	9,7	4,2	5,1	449,3	394,0	581,6	612,5	134,2	114,6
214	14,8	13,7	4,8	4,0	262,8	319,3	678,9	733,7	154,0	76,9
215	16,1	14,6	5,3	4,8	799,8	809,5	504,6	280,0	145,1	106,0
216	10,4	10,3	7,6	7,4	782,4	773,9	696,5	642,3	297,2	188,9
217	3,6	5,3	1,1	2,5	243,7	307,8	548,0	524,5	63,4	19,5
218	14,0	16,0	5,4	6,0	706,2	764,8	444,8	239,0	90,5	91,0
219	4,1	4,4	5,3	5,8	358,7	222,1	1038,7	908,8	372,7	43,5
220	5,6	6,0	9,0	5,6	366,2	234,9	608,8	471,1	211,1	121,9
221	15,7	15,2	7,7	7,4	881,6	1001,4	415,7	300,2	108,1	97,2
222	12,6	12,1	8,9	8,6	994,6	955,2	1039,1	1647,3	373,3	338,2
223	8,6	9,9	7,8	7,8	509,8	568,9	1125,5	1311,9	94,5	78,4
224	13,1	12,7	6,4	7,6	835,3	825,9	321,2	305,9	107,7	137,1
225	14,7	18,5	5,4	6,5	726,4	739,0	863,8	260,9	98,3	97,1
226	6,9	8,7	3,0	2,5	498,2	513,4	665,2	839,1	220,3	252,2
227	13,9	15,5	5,6	5,8	1017,3	875,8	372,4	120,9	107,7	103,7
228	15,8	17,4	3,9	4,4	603,8	581,4	148,8	194,8	96,1	68,5
229	7,5	6,8	7,2	10,1	343,9	392,8	1752,0	1538,0	152,2	255,7
230	5,1	7,2	5,3	6,7	355,8	436,7	771,2	881,4	152,0	91,6
231	14,7	12,5	7,9	7,2	939,8	896,1	424,0	399,1	145,7	119,0
232	2,6	3,1	11,8	10,0	374,8	898,9	861,4	406,5	42,1	25,7
233	16,2	17,5	4,1	4,4	574,8	687,7	298,1	165,7	147,0	80,9
234	8,9	9,8	5,9	6,7	598,6	619,0	706,7	604,9	188,5	162,1
235	8,2	9,2	5,9	6,8	575,6	699,7	783,8	836,9	248,4	158,0
236	14,9	13,9	7,4	6,9	936,7	958,9	440,8	215,8	143,6	113,2
237	14,2	14,4	6,3	6,4	1025,6	1056,9	433,4	292,5	143,2	124,8

Quadro 2A. Resultados da extração com água-régia para os metais pesados.

ID	Cu		Co		Ni		Zn		Pb	
	0-20 cm	60-80 cm	0-20 cm	60-80 cm	0-20 cm	60-80 cm	0-20 cm	60-80 cm	0-20 cm	60-80 cm
----- mg/kg -----										
1	52,0	50,7	5,1	5,2	26,7	27,6	33,2	37,2	44,8	41,3
2	54,4	56,7	4,3	4,1	18,5	20,8	53,1	32,9	74,7	49,6
3	27,3	31,3	7,2	7,4	25,0	26,8	112,2	119,2	67,1	67,8
4	43,6	52,1	5,2	5,9	19,2	23,7	27,2	24,8	51,8	43,5
5	21,8	30,1	3,0	3,4	13,6	15,4	15,3	13,6	23,8	25,5
6	15,1	17,1	1,9	3,0	12,3	11,9	14,5	17,1	40,7	42,9
7	33,7	32,2	5,8	5,9	27,0	25,5	22,2	14,9	20,0	24,1
8	55,7	161,5	8,9	10,4	24,9	27,7	58,7	79,2	64,9	69,1
9	63,8	49,9	3,9	3,0	14,4	16,5	34,2	38,5	71,6	93,5
10	22,1	15,8	2,6	2,8	11,3	14,6	17,9	7,1	56,4	52,7
11	8,5	18,0	1,3	1,8	9,2	11,0	5,3	10,9	28,3	24,5
12	13,1	14,9	2,5	2,8	13,5	12,9	8,6	6,1	21,6	17,2
13	31,7	34,5	2,7	3,0	14,0	13,3	21,1	17,2	41,0	42,3
14	35,7	36,8	7,0	10,4	26,5	30,2	35,2	31,8	21,4	22,1
15	17,1	20,1	2,1	2,3	12,0	12,5	46,6	45,7	31,3	30,8
16	11,5	13,7	2,2	2,5	10,3	9,7	13,8	10,7	33,2	32,8
17	20,2	14,9	2,6	2,5	12,9	23,3	15,3	8,7	42,5	37,4
18	36,9	41,6	2,8	5,3	20,8	20,7	46,7	37,5	49,8	47,5
19	23,3	23,7	5,0	4,9	23,1	30,1	21,5	21,8	25,3	24,9
20	48,9	56,4	5,7	4,7	20,3	20,2	54,4	32,0	56,1	47,3
21	11,8	11,3	1,9	1,1	10,4	12,6	22,7	9,2	45,7	25,6
22	18,4	21,0	2,1	4,1	16,4	15,8	13,1	15,6	33,8	31,1
23	57,3	56,4	4,7	4,7	26,1	25,5	29,5	27,9	57,0	67,0
24	30,6	33,3	6,8	8,4	29,8	43,5	21,3	22,0	31,5	30,2
25	56,5	115,6	4,6	5,6	27,9	28,6	28,1	28,0	58,5	48,8
26	112,3	119,4	7,2	7,9	23,8	28,9	41,2	43,2	3,7	4,1
27	4,6	10,8	0,8	1,6	7,2	12,7	4,1	12,3	12,7	32,2
28	8,8	33,8	2,0	4,2	7,8	18,4	21,0	51,1	1,6	2,6
29	39,7	37,8	8,8	9,0	32,5	31,8	41,0	37,2	42,2	35,1
30	27,4	35,0	6,2	7,0	28,5	32,3	44,1	38,0	69,7	68,2
31	41,0	43,7	6,5	6,4	28,5	27,9	35,8	30,8	35,9	40,2
32	48,2	53,6	4,4	4,7	11,5	13,9	37,2	36,7	31,5	29,6
33	8,9	10,8	1,8	2,2	7,4	10,2	29,7	32,6	24,6	30,6
34	57,5	62,3	3,6	3,1	16,6	17,3	40,4	25,1	176,8	167,3
35	12,0	14,5	2,4	2,9	11,8	13,5	14,4	14,1	34,6	37,5
36	42,4	48,5	8,6	11,7	32,8	42,4	24,3	18,8	32,7	35,4
37	40,0	41,2	6,0	4,8	25,0	31,2	27,2	23,4	61,1	69,9
38	11,6	11,6	2,3	1,8	9,5	8,4	8,1	5,8	14,6	26,2
39	35,9	39,3	5,1	5,5	24,9	31,2	31,5	34,3	7,5	7,6
40	12,9	12,8	2,8	3,2	10,1	11,6	9,6	9,7	30,8	21,5
41	41,3	42,4	6,2	5,6	31,0	51,1	27,5	29,9	47,9	53,6
42	29,7	37,2	5,2	5,1	30,8	28,2	31,2	39,8	42,1	45,4
43	15,9	15,2	1,5	1,6	7,9	8,8	17,0	9,0	42,5	21,5
44	39,7	42,1	4,2	3,8	24,2	21,5	21,5	19,6	35,8	36,7
45	16,9	17,9	2,4	2,4	12,0	14,4	12,8	12,1	49,2	52,8
46	13,3	14,1	1,7	2,2	9,1	11,9	9,9	15,1	27,7	27,0
47	25,5	26,8	4,5	4,7	30,8	29,8	16,8	18,6	27,9	25,9
48	38,3	44,9	4,5	4,8	22,8	27,0	26,3	19,6	43,3	49,5
49	50,6	49,6	5,3	4,0	20,7	24,4	28,6	28,7	26,1	29,3
50	13,1	14,4	1,5	1,6	7,0	7,6	7,0	10,5	16,5	18,4
51	50,9	34,5	2,8	4,0	15,2	16,6	44,1	19,0	80,5	85,6
52	36,3	40,0	6,3	5,9	30,4	27,8	30,0	29,4	63,7	60,9
53	23,5	27,8	3,2	2,3	14,8	17,4	22,3	26,7	52,1	60,0
54	40,2	42,5	7,8	9,9	34,5	42,2	28,1	24,0	46,6	44,5
55	28,4	41,4	5,0	6,8	20,8	28,3	141,1	128,3	60,2	44,6
56	10,6	11,6	2,2	2,8	8,1	9,5	8,0	12,4	30,3	27,0

57	17,5	15,6	1,4	1,7	13,0	13,6	12,9	14,2	43,9	46,8
58	16,8	45,5	1,4	2,4	10,2	13,0	15,7	18,4	27,1	40,2
59	42,3	38,8	3,2	3,0	19,0	20,8	71,6	24,6	64,0	41,5
60	26,0	34,0	7,2	8,9	23,7	34,6	28,1	34,3	23,6	17,9
61	13,4	15,3	1,1	1,8	9,3	11,7	8,4	5,1	76,5	70,8
62	46,5	57,5	2,3	2,9	20,7	20,5	25,2	21,8	71,6	67,3
63	16,6	15,8	1,7	1,9	14,2	11,1	15,1	13,2	48,0	46,0
64	15,0	16,9	3,0	3,7	11,8	14,3	24,4	10,1	42,5	26,3
65	16,4	17,6	2,0	2,2	10,7	11,3	15,1	13,9	32,5	37,8
66	32,1	152,6	5,5	4,5	19,3	21,4	43,5	40,8	61,4	77,5
67	154,1	161,3	5,2	3,5	20,0	19,8	33,6	31,4	183,3	195,1
68	39,5	48,0	5,8	6,4	24,0	26,9	38,2	36,6	39,2	40,5
69	18,0	16,8	3,2	3,3	17,0	13,0	16,3	15,0	44,2	45,1
70	16,1	18,2	1,4	2,4	16,0	15,0	14,5	20,5	65,1	47,8
71	35,6	42,9	7,1	6,6	25,3	25,3	45,1	44,9	45,1	46,3
72	41,9	47,8	5,1	5,1	30,7	30,0	28,4	28,2	45,5	46,6
73	22,9	28,5	6,7	6,7	18,6	21,2	48,7	46,8	140,2	56,7
74	37,8	42,1	2,9	3,3	18,9	23,2	20,7	24,7	45,5	36,6
75	19,2	13,1	2,2	1,5	14,1	12,7	11,7	10,6	25,6	30,0
76	134,5	126,6	4,9	4,4	20,0	18,9	36,9	32,8	75,4	62,8
77	55,4	54,7	4,1	3,6	22,0	20,7	29,2	25,5	31,0	36,8
78	39,3	41,0	4,3	4,6	26,4	28,4	25,3	24,1	35,3	37,6
79	22,2	22,7	2,6	3,1	9,8	11,3	20,8	17,2	132,3	85,5
80	19,0	19,9	3,2	2,2	11,3	11,8	12,8	16,6	45,1	50,8
81	19,2	19,7	2,6	2,1	15,8	10,9	22,2	16,2	55,4	37,1
82	50,1	53,4	7,2	6,2	44,5	39,0	49,8	30,6	25,1	28,3
83	49,6	50,3	7,9	8,4	36,9	32,4	35,9	33,1	11,6	12,4
84	32,6	57,4	9,5	6,1	24,3	25,1	58,7	35,4	60,1	54,9
85	20,6	27,6	4,1	5,2	18,7	17,8	24,5	34,1	22,8	26,9
86	48,0	46,0	3,4	3,3	18,1	16,2	33,6	22,2	54,2	54,2
87	10,5	12,8	1,5	1,8	13,0	11,9	12,0	13,8	54,1	39,0
88	43,9	42,2	5,8	6,5	28,3	30,9	29,9	35,1	60,0	64,3
89	135,2	153,3	8,3	7,4	35,2	31,5	37,8	37,6	18,9	21,2
90	41,3	41,3	5,1	5,6	32,7	34,2	72,9	70,6	82,4	73,5
91	49,0	60,8	3,0	3,3	17,5	19,6	16,9	34,4	25,3	56,5
92	15,7	15,2	4,6	5,0	14,1	13,8	28,1	19,4	49,6	46,6
93	61,8	51,0	7,4	6,5	23,0	22,8	37,3	38,2	59,4	45,9
94	50,0	51,3	3,6	5,8	17,6	19,2	21,7	24,5	81,4	58,5
95	26,3	34,1	5,2	4,7	21,4	21,3	92,0	60,0	118,4	127,4
96	28,8	34,3	5,4	5,0	23,8	23,0	24,6	27,1	26,1	20,7
97	14,8	16,3	2,5	2,3	13,4	13,3	19,6	13,8	31,9	36,5
98	49,4	40,8	6,2	5,2	17,7	13,7	31,2	20,4	89,3	58,7
99	31,1	33,9	6,2	6,0	33,6	33,1	25,0	23,3	42,7	51,0
100	27,7	20,6	3,4	3,9	16,1	15,2	27,6	21,9	93,1	65,8
101	44,6	53,2	5,3	5,4	14,1	16,8	29,7	27,1	48,0	55,8
102	16,5	17,8	1,9	1,6	10,8	12,9	17,5	9,8	54,0	52,2
103	112,9	133,3	7,0	8,6	22,2	27,6	44,6	42,4	56,5	58,4
104	55,4	54,9	3,6	5,3	24,4	29,5	33,1	29,3	10,1	8,8
105	28,2	35,1	11,0	20,6	19,8	28,7	54,9	94,9	61,6	81,5
106	15,7	18,2	5,4	5,4	12,8	15,9	17,2	16,8	28,8	27,9
107	30,1	36,7	3,6	4,5	26,8	28,1	24,1	26,1	29,0	33,3
108	81,9	84,2	18,5	13,5	19,9	19,8	49,6	31,2	20,3	20,8
109	46,8	52,6	3,5	3,7	18,8	19,9	16,7	50,1	46,8	102,8
110	30,5	32,8	4,3	5,3	17,9	22,1	21,6	23,8	25,7	29,3
111	38,9	88,3	3,2	4,6	8,6	14,4	41,2	61,5	60,4	65,6
112	38,8	31,8	6,1	4,5	18,5	27,1	18,5	55,6	16,5	41,3
113	53,7	58,1	4,3	4,4	23,3	24,8	37,6	38,5	75,1	69,3
114	30,7	35,0	4,9	5,3	21,0	23,6	33,2	33,4	57,3	54,1
115	42,0	38,4	9,3	9,9	47,3	47,1	23,0	16,9	44,7	38,1
116	42,3	49,4	34,0	16,2	20,5	20,4	199,4	164,4	203,9	140,8

117	31,1	37,7	4,6	5,7	34,1	28,1	18,8	14,0	42,3	39,5
118	49,9	19,4	6,5	5,4	20,2	20,1	110,4	134,9	21,6	32,5
119	46,7	49,2	6,0	3,7	20,4	20,3	204,7	50,2	22,3	18,0
120	28,1	32,2	5,0	6,9	14,3	12,5	225,2	182,1	166,1	213,0
121	42,6	43,9	5,0	13,8	23,9	31,7	31,2	36,7	58,3	58,8
122	46,3	52,0	5,2	5,3	31,8	32,7	35,6	31,1	50,7	48,9
123	29,9	67,5	13,7	11,6	21,3	21,2	157,4	333,6	153,6	104,9
124	61,9	69,8	13,1	10,8	22,3	24,3	35,1	30,3	118,2	126,5
125	31,2	30,8	6,9	7,8	22,0	26,7	271,2	282,8	414,6	516,1
126	27,0	32,5	6,8	9,2	26,0	36,9	31,1	24,7	28,0	26,2
127	23,6	24,6	2,8	2,5	3,4	3,4	30,0	34,2	34,7	27,3
128	17,9	11,8	3,6	2,2	8,9	10,6	67,8	21,8	88,2	57,5
129	41,1	41,3	17,7	21,8	52,9	61,6	59,4	34,5	81,9	41,5
130	37,8	32,8	5,5	6,3	19,5	21,0	23,8	27,5	65,0	52,6
131	26,1	16,9	7,6	10,3	21,5	21,4	239,7	193,0	113,7	105,0
132	18,6	24,8	4,2	5,3	44,3	48,0	16,3	21,3	48,1	54,3
133	33,1	33,7	10,1	8,5	25,2	23,9	44,5	36,0	67,6	77,5
134	32,0	41,2	9,3	10,4	18,8	17,0	32,4	18,7	71,7	81,6
135	44,9	46,8	9,7	9,0	40,0	31,4	52,7	41,4	56,4	57,4
136	30,2	33,1	5,6	6,3	12,4	15,2	75,2	80,5	61,5	61,7
137	54,5	49,5	14,0	10,4	27,6	28,8	27,2	24,1	71,5	67,0
138	32,1	32,1	6,6	6,2	30,6	44,5	26,3	24,4	5,5	5,3
139	29,2	36,6	20,6	21,8	52,4	53,4	32,0	30,7	28,0	30,8
140	32,7	38,3	7,0	6,1	24,6	29,0	41,6	26,7	74,1	45,7
141	27,8	35,7	5,9	6,4	22,9	28,2	425,7	527,7	267,9	226,0
142	31,1	32,7	4,7	2,9	21,1	21,0	50,9	44,5	25,3	25,8
143	41,0	25,8	4,5	4,6	20,7	20,6	36,4	52,8	17,9	16,0
144	41,0	49,4	7,1	8,0	31,0	37,4	34,4	49,8	30,4	32,2
145	61,4	71,7	12,0	5,6	20,0	19,9	134,2	161,7	21,0	19,2
146	48,6	49,4	7,0	8,0	28,6	34,1	32,1	23,9	46,5	52,1
147	51,2	60,9	6,0	7,9	20,5	20,5	50,8	50,6	58,6	53,8
148	47,1	53,3	5,8	6,1	14,8	15,6	44,8	42,5	54,5	58,1
149	39,1	32,6	6,0	5,6	31,5	30,2	28,3	24,1	28,1	23,2
150	28,8	23,5	5,3	5,2	16,2	16,1	28,3	30,4	42,2	46,3
151	48,2	73,4	18,8	38,2	56,4	77,3	32,4	34,7	29,3	42,4
152	16,4	15,9	4,6	3,8	15,3	13,6	25,0	22,8	23,8	28,1
153	38,0	35,3	8,4	8,9	23,7	25,4	72,2	216,7	39,1	83,7
154	41,1	40,9	11,6	8,0	19,9	21,6	556,1	444,7	114,8	110,9
155	44,0	45,9	8,8	8,4	27,6	32,1	48,3	35,1	47,5	42,5
156	52,3	55,7	22,8	15,7	47,6	41,9	501,4	497,9	244,8	207,6
157	20,5	27,6	5,0	5,2	20,1	20,6	31,1	35,1	2,5	2,3
158	34,0	37,9	10,2	10,7	24,2	28,7	50,4	53,3	45,1	40,7
159	53,5	33,2	5,6	5,2	20,1	20,0	70,9	92,1	25,6	21,4
160	22,0	30,1	5,0	11,3	21,0	30,6	36,9	45,4	50,8	65,2
161	16,6	14,7	3,9	1,4	21,6	21,5	60,9	89,9	14,2	11,7
162	35,3	38,2	5,0	1,5	21,0	20,9	61,5	75,1	60,9	64,2
163	41,7	43,8	8,2	7,9	32,0	37,0	35,8	35,8	29,5	31,8
164	38,6	34,7	7,4	7,6	37,2	39,7	34,4	29,0	54,9	58,3
165	39,2	39,4	7,1	6,8	39,9	29,6	31,5	34,4	55,3	55,4
166	21,1	21,8	7,2	6,9	36,2	36,0	15,9	34,5	23,3	29,2
167	16,2	13,4	2,6	1,9	17,8	20,2	23,0	16,4	31,4	37,2
168	32,1	31,8	5,1	5,9	18,2	23,9	35,0	26,0	32,1	41,3
169	15,6	17,7	2,8	3,5	11,6	12,0	30,6	25,7	75,9	62,5
170	72,5	60,6	5,0	5,5	11,4	15,7	489,8	404,7	152,0	150,5
171	41,3	43,9	8,7	7,5	20,6	20,5	127,6	170,4	19,5	22,9
172	36,8	38,4	6,2	5,5	37,6	36,8	32,4	25,5	51,3	48,7
173	26,2	28,4	6,9	6,8	24,5	29,6	22,2	22,0	32,9	37,1
174	39,5	42,8	5,9	5,9	29,9	30,4	26,1	24,3	19,2	20,5
175	35,7	44,1	13,4	12,8	20,9	20,8	516,9	595,6	210,3	223,2
176	22,8	31,9	4,9	5,4	19,0	27,4	17,8	20,3	39,7	38,6

177	33,8	46,4	5,2	7,1	27,9	42,3	27,0	29,3	9,2	10,1
178	31,6	33,2	4,8	4,9	25,8	31,4	24,1	22,4	22,7	21,8
179	25,2	28,0	5,6	5,7	35,8	25,4	30,2	43,8	19,4	21,1
180	35,6	41,8	6,5	8,4	32,0	40,2	43,1	27,3	45,9	26,5
181	36,3	28,6	5,0	4,5	24,7	18,8	31,4	23,7	31,6	41,1
182	35,2	32,8	4,4	4,6	23,4	26,6	6,9	36,0	22,4	20,2
183	23,1	26,6	3,2	4,8	15,0	14,1	17,5	17,8	47,5	49,4
184	57,9	55,7	4,1	4,0	21,5	27,5	27,1	27,1	50,4	47,9
185	17,0	19,0	3,5	2,4	12,1	14,7	26,6	20,4	31,6	24,5
186	33,5	37,6	6,1	6,0	33,4	36,4	22,6	24,0	40,6	40,6
187	9,2	16,1	1,4	2,4	18,8	22,3	9,0	14,5	24,5	26,0
188	40,7	41,3	6,4	10,4	23,5	21,1	25,1	30,5	26,5	39,9
189	36,1	37,6	7,2	7,0	26,9	29,2	23,9	22,0	43,7	43,0
190	34,1	36,8	3,7	3,9	16,7	21,3	21,9	22,2	10,9	12,1
191	11,6	24,0	1,8	2,2	15,4	16,0	19,0	14,5	47,7	38,8
192	20,0	22,8	7,0	7,4	16,7	13,9	34,7	26,9	61,3	44,2
193	25,3	32,7	4,2	4,7	20,3	23,7	26,8	37,4	31,8	35,0
194	33,2	28,9	4,3	4,5	20,8	21,8	23,9	22,1	38,2	46,8
195	39,2	35,8	4,4	4,1	19,8	23,4	25,1	26,9	34,0	30,4
196	30,1	42,5	5,7	9,0	26,5	41,8	26,2	30,6	28,8	30,9
197	16,0	15,8	2,1	2,4	13,4	14,5	19,8	15,6	19,5	31,4
198	39,5	42,3	5,5	5,3	33,3	27,2	25,3	29,9	56,9	54,1
199	23,4	27,1	5,6	5,5	19,2	24,9	27,1	16,2	24,6	17,2
200	28,6	30,6	5,6	5,8	17,9	19,7	21,9	22,1	20,5	27,7
201	23,3	31,5	4,5	5,1	19,8	25,5	10,6	31,9	9,6	25,9
202	25,4	22,1	4,6	3,3	18,4	17,0	29,8	27,2	45,0	43,1
203	25,5	28,2	3,9	4,0	20,0	20,3	22,5	22,3	40,4	37,3
204	16,8	14,5	3,3	3,2	11,5	11,8	22,6	20,2	61,4	59,1
205	36,5	33,2	6,3	5,2	25,8	18,5	28,4	25,4	104,6	125,2
206	16,2	17,5	3,0	3,0	12,4	14,1	28,5	17,4	36,7	42,1
207	31,7	20,3	7,5	3,3	21,5	12,6	37,0	19,4	72,4	46,6
208	22,8	23,4	2,9	3,1	17,0	18,4	24,9	20,7	52,6	46,5
209	35,1	27,8	4,5	4,9	15,9	21,3	23,1	21,1	2,7	3,4
210	34,7	32,7	11,7	8,0	23,7	26,1	35,1	26,5	24,6	12,6
211	18,8	14,9	2,7	2,4	13,5	12,2	30,2	25,5	30,5	30,1
212	20,0	25,7	3,0	4,6	14,8	15,0	33,4	20,2	71,2	60,6
213	29,1	34,8	5,8	7,7	24,2	50,7	48,0	27,8	45,5	27,7
214	57,0	46,9	11,8	10,4	48,8	45,6	57,2	51,2	53,3	44,4
215	14,8	17,4	2,3	2,9	13,5	12,6	24,8	16,2	45,2	31,1
216	32,0	36,4	4,7	4,3	22,6	24,0	27,5	25,5	52,4	48,4
217	24,2	31,7	4,9	9,9	18,5	28,1	35,1	19,3	42,9	27,5
218	13,1	13,0	2,3	2,3	10,5	13,6	30,2	18,5	36,9	23,9
219	29,7	22,6	7,2	5,2	20,3	22,6	44,6	35,5	161,2	47,6
220	21,5	26,1	11,0	7,6	20,8	24,5	19,3	17,0	12,5	15,0
221	19,9	15,2	2,7	2,8	13,7	17,2	27,4	23,6	50,1	43,4
222	35,5	34,9	5,6	6,3	26,6	25,0	31,4	31,1	89,7	81,6
223	35,6	41,9	5,1	5,5	32,9	34,1	34,7	33,2	9,9	10,6
224	13,4	20,3	2,3	3,6	12,8	13,4	30,9	43,3	29,4	34,5
225	17,5	14,7	2,5	1,8	14,0	17,0	23,2	18,0	27,2	36,3
226	25,7	34,2	4,8	6,6	20,3	25,4	23,8	32,5	39,2	43,1
227	10,5	15,1	2,6	2,7	13,5	13,8	23,2	23,5	28,6	35,5
228	15,3	29,1	2,0	2,2	16,7	21,7	14,5	13,1	29,8	29,1
229	42,9	41,4	6,3	14,3	37,8	38,7	43,5	53,9	50,6	59,8
230	25,4	35,5	4,5	5,8	19,7	25,3	25,2	25,3	16,9	15,6
231	19,6	21,1	4,0	2,8	14,7	20,2	30,0	20,3	30,2	34,5
232	26,1	42,0	5,9	5,0	23,3	15,5	46,8	69,6	64,1	50,3
233	14,3	22,1	2,0	2,5	14,6	17,8	17,1	21,3	37,8	36,3
234	30,1	32,6	3,7	4,0	21,2	21,1	120,5	207,2	38,1	41,1
235	31,4	39,9	3,9	4,7	21,2	21,9	32,7	37,2	45,1	60,6
236	19,5	17,0	2,9	3,0	14,9	12,9	26,1	21,5	58,5	44,3

237	19,5	14,0	3,8	3,7	21,2	21,6	33,1	23,0	28,2	31,2
-----	------	------	-----	-----	------	------	------	------	------	------

Quadro 2A. Resultados da extração com DTPA para Pb e Zn.

IDENTIFICAÇÃO	Pb		Zn	
	mg/kg			
	0-20 cm	60-80 cm	0-20 cm	60-80 cm
1	1,15	1,09	0,02	0,03
2	1,46	0,35	0,37	0,37
3	0,87	1,83	0,37	4,08
4	0,67	2,11	0,09	0,83
5	3,08	0,82	0,45	0,05
7	1,12	0,70	0,37	0,07
8	1,87	0,70	0,39	0,30
9	1,05	2,32	0,13	0,24
11	0,73	0,49	0,23	0,10
12	0,65	0,38	0,22	0,27
13	1,96	1,16	0,08	0,10
14	1,74	0,92	0,23	0,01
15	6,45	1,21	15,68	1,33
18	0,60	0,28	0,77	0,13
19	0,22	1,48	0,11	0,37
20	0,44	3,35	0,44	2,14
21	0,31	0,39	0,17	0,20
22	0,89	0,90	0,14	0,13
23	1,00	0,69	0,90	0,21
24	0,28	0,47	0,60	0,18
25	0,73	2,00	0,22	0,43
26	1,82	0,10	1,69	0,16
27	0,38	0,38	0,39	0,19
28	0,24	0,21	0,50	0,26
29	1,68	1,05	0,09	0,05
30	2,39	1,77	0,17	0,16
31	0,15	0,37	0,20	0,07
32	0,35	1,90	0,37	2,02
33	0,42	0,32	0,30	0,20
34	0,55	2,06	0,22	0,99
36	0,57	0,47	0,39	0,36
37	2,66	1,70	1,29	0,09
38	0,30	0,37	0,35	0,12
39	0,33	0,19	0,16	0,24
40	2,20	1,08	16,01	0,12
41	2,02	1,32	0,06	0,06
42	2,42	2,39	1,00	5,18
43	0,45	0,26	0,13	0,32
44	1,59	1,05	0,05	0,07
46	0,41	0,62	0,04	0,06
47	0,33	0,28	0,44	0,16
48	2,70	1,11	0,25	0,26

49	0,17	0,38	0,19	0,18
50	0,54	0,41	0,02	0,08
51	1,37	1,27	0,40	0,25
52	1,96	1,64	0,00	0,04
53	1,69	1,00	0,17	0,71
54	2,47	1,23	10,70	0,26
55	8,82	2,68	8,98	3,26
56	0,29	0,19	0,30	0,16
59	1,69	1,20	1,42	1,64
60	1,66	1,67	5,69	0,04
62	0,87	2,17	0,11	1,65
64	1,18	0,75	0,46	1,66
66	3,22	2,01	2,13	0,18
67	2,57	1,03	0,13	0,13
68	2,28	1,72	0,43	0,14
71	3,34	1,71	0,41	0,01
72	1,77	1,06	0,04	0,10
73	1,23	0,41	0,50	0,64
74	0,55	0,73	2,32	0,06
76	2,34	1,22	0,12	0,18
77	1,92	0,82	0,03	0,13
78	1,55	0,82	1,93	0,12
82	3,18	0,86	2,15	2,18
83	2,37	0,94	0,98	0,11
84	2,84	1,04	0,54	0,08
85	0,16	2,25	0,09	2,17
86	0,40	2,23	0,02	2,15
88	1,25	1,45	0,07	0,11
89	1,13	0,73	0,35	0,09
90	1,80	1,09	0,45	0,09
91	0,95	8,10	0,05	9,22
93	1,93	0,79	0,04	0,05
94	1,08	1,46	0,29	0,10
95	2,00	0,99	3,51	0,52
96	1,38	0,54	0,03	0,01
98	1,12	2,67	0,15	3,01
99	1,13	1,48	0,08	0,22
100	2,55	1,83	0,62	0,14
101	1,46	0,88	0,35	0,06
103	3,11	1,05	0,50	0,52
104	3,42	0,63	0,73	0,11
105	3,04	1,43	0,11	0,10
106	3,42	0,74	0,45	0,19
107	1,03	1,49	0,03	0,15
109	0,91	1,90	0,12	0,20
110	3,30	0,67	0,01	0,84
112	3,36	0,79	0,70	0,09
113	0,87	1,73	0,18	0,14
114	0,46	1,70	0,09	0,11
115	0,79	1,43	0,14	0,29

116	8,85	1,72	0,12	0,23
117	1,99	1,13	0,27	0,30
118	0,75	1,51	0,71	0,15
119	1,33	0,46	0,36	0,10
120	4,19	6,64	0,26	0,21
121	2,75	0,56	1,27	0,09
122	1,37	0,75	0,26	0,27
123	0,83	0,70	0,18	0,11
124	1,94	1,18	0,02	0,10
125	13,77	10,69	0,60	0,62
126	1,80	3,12	0,25	2,18
127	1,02	0,56	0,12	0,14
128	0,52	1,24	0,05	0,06
129	0,54	0,83	0,24	0,08
130	1,04	1,84	0,16	0,18
131	3,18	3,16	0,23	0,43
132	0,91	1,64	0,12	0,11
133	2,16	1,49	0,10	0,20
134	0,71	3,49	0,14	1,66
135	1,97	1,10	0,22	0,10
137	1,08	0,60	0,20	0,23
138	0,84	1,14	0,11	0,17
139	1,60	1,25	0,07	0,17
140	1,05	2,20	0,12	0,03
141	14,02	13,41	0,55	0,55
142	0,45	0,48	0,25	0,07
143	0,64	0,70	0,07	0,06
144	1,27	0,78	0,08	0,09
145	1,21	0,50	0,22	0,25
146	1,60	0,97	0,23	0,18
147	1,33	0,68	0,13	0,01
149	6,65	3,20	2,45	0,13
150	0,80	0,26	0,24	0,02
151	0,92	0,76	0,06	0,05
152	0,50	0,15	0,09	0,06
153	1,83	0,38	0,19	0,02
154	3,75	1,67	0,39	0,06
155	0,95	2,15	0,06	1,88
156	4,80	4,05	0,72	0,33
157	0,65	1,70	0,10	0,14
158	1,28	1,65	0,05	0,15
159	0,77	0,41	0,03	0,04
160	1,17	1,97	0,09	0,53
161	0,86	0,82	0,04	0,04
162	3,02	1,32	0,22	0,24
163	0,88	2,01	0,05	0,39
164	0,86	2,07	0,05	0,15
165	0,75	1,67	0,08	0,10
166	1,21	1,35	0,13	0,13
170	0,94	0,28	0,46	0,90

172	1,93	1,49	0,22	0,23
173	1,87	1,11	0,05	0,07
174	1,85	1,06	0,97	0,10
175	0,96	0,16	1,22	0,26
176	1,64	1,00	0,11	0,05
177	1,25	0,32	0,37	0,01
178	1,43	0,59	0,09	0,05
179	2,33	1,21	0,18	0,16
180	1,82	0,49	0,09	0,03
181	1,61	0,62	0,02	0,04
182	1,10	0,97	0,01	0,07
184	1,33	1,02	0,11	0,04
186	1,42	0,78	0,16	0,05
187	0,61	0,56	0,10	0,29
188	2,16	0,74	0,12	0,15
189	1,30	0,85	0,26	0,07
190	0,82	0,62	0,18	0,06
193	1,47	0,40	0,86	0,15
194	1,05	0,76	0,00	0,01
195	1,67	1,01	0,12	0,10
196	2,09	1,15	0,08	0,10
198	2,20	0,99	1,14	0,08
199	2,84	0,63	1,71	0,08
200	1,08	0,48	0,01	0,06
201	3,29	0,78	0,62	0,12
203	1,22	0,73	0,12	0,05
205	4,83	0,81	0,53	0,29
207	1,13	0,69	0,07	0,09
209	1,26	0,58	0,07	0,09
210	1,17	0,56	0,17	0,25
213	1,03	0,51	0,08	0,02
214	2,04	0,24	0,24	0,00
216	1,87	0,88	0,16	0,14
217	1,74	0,30	0,16	0,14
219	1,18	0,65	0,04	0,07
222	2,15	2,78	0,42	0,15
223	0,51	0,59	0,15	0,08
229	1,12	0,46	0,14	0,07
230	1,19	0,61	0,10	0,06
235	1,18	1,01	0,11	0,06