

JOSÉ JOÃO LELIS LEAL DE SOUZA

**VARIABILIDADE ESPACIAL DOS TEORES DE ELEMENTOS MAIORES E  
TRAÇOS EM SOLOS DO ESTADO DE MINAS GERAIS**

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

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2013

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

T

S729v  
2013

Souza, José João Lelis Leal de, 1986-  
Variabilidade espacial dos teores de elementos maiores e  
traços em solos do estado de Minas Gerais / José João Lelis  
Leal de Souza. – Viçosa, MG, 2013.  
ix, 123 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Walter Antônio Pereira Abrahão.  
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.  
Inclui bibliografia.

1. Solos - Teor de elementos traços - Minas Gerais.  
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Solos.  
Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas.  
II. Título.

CDD 22. ed. 631.41

JOSÉ JOÃO LELIS LEAL DE SOUZA

**VARIABILIDADE ESPACIAL DOS TEORES DE ELEMENTOS MAIORES E TRAÇOS  
EM SOLOS DO ESTADO DE MINAS GERAIS**

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: 29 de maio de 2013.

---

Nerilson Terra Santos

---

Teógenes Senna de Oliveira

---

Liovando Marciano da Costa  
(Coorientador)

---

Fernando Barboza Egreja Filho

---

Walter Antônio Pereira Abrahão  
(Orientador)

*Aos meus futuros filhos.*

## AGRADECIMENTOS

Ao povo brasileiro, que através da Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM), permitiu a execução deste trabalho.

Ao Departamento de Solos, que através de sua estrutura permitiu a realização das análises.

Aos professores do Departamento de Solos, em especial ao Prof. Victor Hugo, Prof. Maurício Fontes, Prof. Genelício, Prof. Luís Dias, Prof. Elpídio e Prof. Hugo Ruiz, que trabalharam para a minha formação.

Ao Prof. Walter Abrahão, pela amizade e confiança conquistadas, pela ajuda nos trabalhos e pela orientação.

Ao Prof. Liovando da Costa, pela vontade de instigar os alunos a aprenderem mais, todos os dias.

Ao Prof. Jaime Mello, pela confiança depositada e pelas sugestões que viabilizaram muitas atividades.

Ao meu pai, Antônio de Souza, pelas suas brincadeiras, paciência e amor. À minha mãe, Sueli Lelis de Souza, pelo apoio incondicional, carinho e amor. Aos dois pela força para chegar a este ponto e, pelos incentivos para ir mais além.

Aos meus irmãos, Matheus e Victor, pela forte amizade e brincadeiras ao longo da vida.

À Tia Márcia e a João Bosco, por representarem um porto seguro para mim em Viçosa e, pelos maravilhosos e peraltas primos que me deram.

Aos amigos, Camila, Karol, Bia, Léo, Joelcio, Lucas, Patrício, Bárbarah, Nádia, Denilce, Roberto, Thaysa e Rose.

Às amigas feitas durante a capacitação, tornando menos penoso o curso.

Aos amigos do Laboratório de Geoquímica, em especial à Geraldo Robésio, Mário e Zélia pelas discussões sempre tão proveitosas e brincadeiras.

Aos estagiários, Mirza, Alan, Rogério, Joyce e Vinicius, pela ajuda, esforço e interesse ao longo das atividades.

## BIOGRAFIA

JOSÉ JOÃO LELIS LEAL DE SOUZA, filho de Antônio de Souza e Sueli Lelis Leal de Souza, nasceu em 27 de maio de 1986, no Município de Visconde do Rio Branco – MG.

No ano de 2004 matriculou-se no curso de graduação em Geografia na Universidade Federal de Viçosa, tornando-se Bacharel em Geografia em julho de 2008.

Em agosto de 2008, iniciou o Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas da Universidade Federal de Viçosa.

Em março de 2010, iniciou o Doutorado no Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas da Universidade Federal de Viçosa.

## SUMÁRIO

RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	viii
CAPÍTULO 1.....	1
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
CAPÍTULO 2.....	4
ANÁLISE DE AGRUPAMENTO DOS TEORES DE ELEMENTOS MAIORES E ELEMENTOS TRAÇOS EM SOLOS DO ESTADO DE MINAS GERAIS.....	4
CAPÍTULO 3.....	47
KRIGAGEM ORDINÁRIA DOS TEORES DE ELEMENTOS MAIORES E ELEMENTOS TRAÇOS EM SOLOS DO ESTADO DE MINAS GERAIS.....	47
CAPÍTULO 4.....	82
AVALIAÇÃO DA REPRESENTATIVIDADE DE UMA AMOSTRAGEM ESPACIAL DE SOLO EM MINAS GERAIS.....	82
CAPÍTULO 5.....	97
ANÁLISE DE AGRUPAMENTO DOS TEORES DE ELEMENTOS MAIORES, MENORES E TRAÇOS NA CAMADA SUPERFICIAL DE SOLOS DO ESTADO DE MINAS GERAIS.....	97
CAPÍTULO 6.....	118
CONCLUSÕES GERAIS.....	118

## RESUMO

SOUZA, José João Lelis Leal de, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, maio de 2013. **Variabilidade espacial dos teores de elementos maiores e traços em solos do Estado de Minas Gerais.** Orientador: Walter Antônio Pereira Abrahão. Coorientadores: Liovando Marciano da Costa e Jaime Wilson Vargas de Mello.

O solo é um recurso natural finito que oferece suporte a diversas atividades humanas. Produto da interação entre o material parental, o clima, a vegetação, os organismos vivos e outros fatores, o solo possui uma grande diversidade. Essa diversidade pedológica é expressa em diversidade de seus teores de elementos químicos. Nesse sentido, o presente estudo objetivou analisar a variabilidade espacial dos teores de metais, semimetais e ametais na camada superficial de solos do Estado de Minas Gerais. O Estado de Minas Gerais possui uma área de 588.384 km<sup>2</sup> e diversidade pedo-geológica ímpar no país. Fez-se uso dos resultados analíticos de 499 amostras de solo coletadas com o intuito de representar a diversidade pedo-geológica do Estado. Foram utilizados os teores de Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn extraídos por solubilização ácida, conforme o método SW 3051A. Foram realizadas análises estatísticas descritivas dos teores de elementos químicos e cálculo do coeficiente de correlação de Spearman. Os teores foram padronizados para análise de agrupamento cluster por distância euclidiana e pelo método de Ward. Os teores foram submetidos a testes prévios para avaliar a dependência espacial, e em seguida interpolados para todo o território estadual por krigagem ordinária. Um mapa de erro padronizado de predição também foi confeccionado, seguindo os mesmos parâmetros definidos para a krigagem ordinária. Através do semivariograma foi testada a influência da litologia e da classificação do solo na distribuição espacial dos teores. A partir dos parâmetros da krigagem ordinária e do mapa de erro padronizado de predição foram definidas áreas prioritárias para reamostragem, com o intuito de reduzir os valores de erro da interpolação. Foram registrados teores médios mais elevados que em outros estudos em solos brasileiros. Registraram-se também elevados valores de desvio-padrão, confirmando a elevada diversidade pedológica do Estado. Em geral, foi registrada correlação significativa entre os elementos. A análise cluster permitiu identificar três grupos de elementos químicos com comportamentos distintos: i) elementos maiores, residuais, que formam minerais secundários de alta resistência ao

intemperismo em condições ácidas e oxidantes; ii) elementos mais solúveis, com elementos mais susceptíveis à lixiviação, e; iii) elementos menores e traços, com elementos que formam minerais primários altamente instáveis em condições ácidas e oxidantes, e associados à enriquecimento geogênico. Todos os elementos registraram dependência espacial. Os maiores teores médios foram registrados nas Províncias São Francisco e Paraná, e os menores na Província Mantiqueira. Os Cambissolos Háplicos registraram os maiores teores médios e os maiores valores de desvio-padrão, indicando que o incipiente grau de pedogênese desses solos confere elevados teores de elementos químicos, e que a diversidade de materiais de origens nesses solos se expressa em diversidade de teores. Os Neossolos Quartzarênicos apresentaram os menores teores de elementos químicos. Esse resultado é relacionado ao baixo conteúdo de argilo-minerais que atuam na co-precipitação de elementos químicos ao longo do processo de pedogênese. Foi registrada diferença significativa dos teores médios entre as províncias geológicas, mas não foi registrada entre as subordens de solo. Isso sugere que o material de origem influencia mais os teores dos elementos químicos no solo do que o processo de pedogênese. Tal resultado foi confirmado pelo teste de semivariograma transformado. O mapa de erro padronizado de predição permitiu identificar 181 novas amostras com relevância espacial para coleta. A simulação de um novo mapa de erro de predição com a reamostragem permitiu reduzir os valores de erro de predição para valores aceitáveis em mais de 80 % da área do Estado para todos os elementos químicos, exceto As, Cu e V. Foi possível identificar sete grupos de amostras, com teores médios estatisticamente diferentes.

## ABSTRACT

SOUZA, José João Lelis Leal de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, May 2013. **Spatial variance of major and trace content elements in soils of Minas Gerais State, Brazil.** Adviser: Walter Antônio Pereira Abrahão. Co-advisers: Liovando Marciano da Costa and Jaime Wilson Vargas de Mello.

Soil is a finite natural resource that supports various human activities. Produced by the interaction between the parental material, climate, vegetation, organisms and other factors, the soil has a great diversity. This diversity is expressed in geochemical diversity. The present study aimed to analyze the spatial variability of major, minor and trace elements in the soil surface layer of Minas Gerais State, Brazil. Minas Gerais State has an area of 588,384 km<sup>2</sup> and a highlighted pedo-geological diversity in the country. We used the analytical results of 499 soil samples collected in order to represent the pedo-geological diversity. We used the contents of Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, V and Zn extracted by solubilizing acid as described in Method SW 3051A. Descriptive statistical analyzes were performed in the contents of chemical elements and calculating the Spearman correlation coefficient. The content were standardized for cluster analysis by Euclidean distance and the Ward method. The contents were tested prior to evaluate the spatial dependence, and then interpolated to the State territory by ordinary kriging. A map of standardized prediction error was made using the same parameters defined for ordinary kriging. Through the semivariogram was tested the influence of lithology and soil classification in the spatial distribution of the content of chemical elements. The parameters of the kriging error map and standardized prediction were utilized to define priority areas for resampling, with the aim of reducing the interpolation error values. Were recorded average contents higher than in other studies in Brazilian soils. Also recorded high values of standard deviation, confirming the high pedological diversity in Minas Gerais. In general, there was a significant correlation between the elements. The cluster analysis identified three groups of chemical elements with different behavior: i) major elements, which form stable secondary minerals under oxidant and acidic weathering; ii) more soluble elements, with elements more prone to leaching, and; iii) minor and trace elements, with elements that form highly unstable primary minerals in acidic and oxidizing conditions, and associated with geogenic enrichment. All elements reported spatial dependence. The highest average contents were recorded in San

Francisco and Paraná provinces, and lowest in the Mantiqueira Province. We identified significant statistical difference of mean content of chemical elements between lithological provinces. The Haplic Cambisols registered the highest average levels and the highest standard deviations, suggesting that the incipient pedogenetical development gives higher chemical concentrations in these soils, and that the high diversity of parental materials is reflected in the chemical composition of soils. The Arenosols showed the lowest levels. This is associated to low clay concentrations in these soils. We did not identified significant significant difference of mean content of chemical elements between soil classification, but found it between geological province, suggesting that parental material is more influent in chemical composition of soils than pedogenesis. This result was confirmed bu transformed semivariogram analysis. The standardized prediction error map identified 181 new relevant samples. The simulation of a new map of prediction error with resampling allowed reducing the values of the prediction error to acceptable values by more than 80% of the state area for all chemical elements except As, Cu and V. It was possible to identify seven groups of samples, with mean levels statistically different.

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUÇÃO GERAL**

Com o objetivo de consolidar uma política de gerenciamento de áreas contaminadas e garantir a manutenção da funcionalidade do solo, o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (2009) definiu os critérios para elaboração dos valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas potencialmente tóxicas. Através da Resolução nº. 420 foram definidos os Valores de Prevenção (VP), os Valores de Investigação (VI) e a metodologia para elaboração dos Valores de Referência de Qualidade do Solo (VRQ). O VP é “a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais” (CONAMA, 2009). Por sua vez, o VI é “a concentração de determinada substância no solo, acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado” para diferentes usos e ocupações do solo (CONAMA, 2009). Ambos, VP e VI foram definidos em nível nacional pela resolução com base em ensaios de fitotoxicidade e risco ecológico, embora também possam ser elaborados a nível estadual seguindo os mesmos procedimentos. O VRQ é “a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo”, ou seja, o teor de uma substância ou elementos químico potencialmente tóxico que ocorre no solo sem contribuição antrópica (CONAMA, 2009). A definição do VRQ ficou a cargo das unidades federativas, as quais devem fazê-la até o ano de 2013.

O Estado de Minas Gerais, quarta maior unidade federativa do país, tem exercido esforços desde o ano de 2009 para elaboração de um VRQ estadual. Em 2011

o Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) estabeleceu o Valor de Referência de Qualidade dos Solos (VRQ) por elemento químico potencialmente tóxico (COPAM, 2011)

O Estado possui terrenos cristalinos arqueanos ao centro, rochas metamorfizadas proterozoicas ao Leste e Sul, rochas sedimentares e vulcânicas paleozoicas ao Oeste e rochas sedimentares proterozoicas e cretáceas ao Norte (COMIG, 2003). No Estado registram-se os biomas da Mata Atlântica, Cerrado, Caatinga Campo rupestre, Campo de Altitude e Mata Seca (IEF, 2013). Precipitação e temperatura registram gradientes latitudinais e longitudinais (NUNES *et al.*, 2009). Essas diversidades litológica, de vegetação e climática são refletidas numa diversidade pedológica.

Em um Estado tão extenso e diverso, tão importante como conhecer o *background* geoquímico, é conhecer a variabilidade geoquímica dos solos e discutir a necessidade de vários Valores de Referência de Qualidade do Solo, ao invés de apenas um para todo o Estado. Portanto, o presente estudo objetivou analisar a variabilidade espacial dos teores de elementos maiores e traços que ocorrem sem interferência humana na camada superficial de solo do Estado de Minas Gerais. Como objetivos específicos, foram estabelecidos:

- a) Quantificar os teores médios de elementos maiores e traços por províncias litológicas e subordens de solo presentes no Estado de Minas Gerais;
- b) Interpolar os teores de elementos para todo o território estadual;
- c) Definir a representatividade espacial e geoquímica das amostras de solo coletadas, e;
- d) Avaliar a possibilidade de agrupamento das amostras de solo em regiões geográficas de acordo com os teores de elementos químicos.

Esses objetivos específicos foram separados em quatro capítulos que seguem a ordem acima.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL (COPAM). Deliberação Normativa COPAM nº 166, de 29 de junho de 2011. Altera o Anexo I da Deliberação Normativa Conjunta COPAM CERH nº 2 de 6 de setembro de 2010, estabelecendo os Valores de Referência de Qualidade dos Solos.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA); MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Resolução n.º 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

MAPA Geológico do Estado de Minas Gerais. Companhia Mineradora de Minas Gerais (COMIG). 2003. Mapa col. 1:1.000.000. Projeção Policônica.

INSTITUTO ESTADUAL DE INVESTIGAÇÕES FLORESTAIS (IEF) (2013). *Cobertura vegetal de Minas Gerais*. Disponível em: <<http://www.ief.mg.gov.br/florestas>>. Acesso em: 10 fev. 2013.

NUNES, L. H.; VICENTE, A. K.; CANDIDO, D. H. (2009) Clima da região Sudeste do Brasil. In: CAVALCANTI, I. F. A.; FERREIRA, N. J.; SILVA, M. G. A. J.; DIAS, M. A. F. S. (orgs). Tempo e clima no Brasil. São Paulo : Oficina de Textos. P.243-258.

## **CAPÍTULO 2**

# **ANÁLISE DE AGRUPAMENTO DOS TEORES DE ELEMENTOS MAIORES E ELEMENTOS TRAÇOS EM SOLOS DO ESTADO DE MINAS GERAIS**

## INTRODUÇÃO

O Estado de Minas Gerais é a quarta maior unidade federativa do país; faz divisa com os estados da Bahia, de Goiás, de Mato Grosso, de Espírito Santo, de Rio de Janeiro, de São Paulo e o Distrito Federal (IBGE, 2011). Todas as treze ordens de solo do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2006) são encontrados em Minas Gerais, sendo nove delas de abrangência acima de 1 % do território estadual (UFV *et al.*, 2010).

Minas Gerais possui rochas sedimentares e metassedimentares proterozoicas e terciárias ao Norte (MOREIRA e CAMELIER, 1977). Essas recobrem terrenos cristalinos arqueanos, os quais raramente afloram. Ao Leste e ao Sul, observam-se rochas metamorfozadas proterozoicas com frequentes corpos plutônicos; e ao Oeste, rochas sedimentares entremeadas com rochas piroclásticas e vulcânicas paleozoicas, conferindo uma diversidade geológica ímpar no país (MOREIRA e CAMELIER, 1977; COMIG, 2003).

O Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) através da Deliberação Normativa nº 166, de 29 de junho de 2011, estabeleceu o Valor de Referência de Qualidade dos Solos (VRQ) por elemento químico potencialmente tóxico (COPAM, 2011). Por definição, o VRQ é “a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo”, ou seja, o teor de uma substância ou elementos químico potencialmente tóxico que ocorre no solo sem contribuição antrópica (CONAMA, 2009).

Em vista da dimensão territorial do Estado e de sua grande diversidade geopedológica, é necessário descrever o *background* geoquímico dos teores de elementos de relevância ambiental que ocorrem naturalmente no solo. Nesse sentido, o presente

trabalho objetivou avaliar se os teores de metais, semimetais e ametais obtidos na camada superficial do solo se agrupam em regiões geográficas.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

### *Caracterização da área*

O Estado de Minas Gerais ocupa uma área de 588.384 km<sup>2</sup> dividida entre seus 853 municípios (IBGE, 2011). De acordo com COMIG (2003), os terrenos do Estado podem ser agrupados em quatro grandes províncias geológicas (Figura 1): (i) São Francisco, que inclui: a) os relevos modelados em rochas cristalinas do Arqueano, majoritariamente cobertos por rochas sedimentares proterozoicas químicas e clásticas do Grupo Bambuí, e estas recobertas por rochas sedimentares psamíticas cretáceas ao Norte e, b) as altas superfícies modeladas em rochas metamórficas quartzíticas e itabiríticas do Proterozoico, com as unidades Espinhaço e Quadrilátero Ferrífero; ii) Mantiqueira, que contém as escarpas e maciços modelados em rochas proterozoicas cristalinas e cristalofílicas, constituídos por geossinclíneos do Arqueozoico, onde se encontram as unidades Serra da Mantiqueira, Planalto Sul de Minas, Planaltos Cristalinos Rebaixados; iii) Tocantins, também com escarpas e maciços antigos em rochas proterozoicas cristalinas e cristalofílicas do Arco da Canastra; iv) Paraná, uma geossinclinal preenchida com rochas sedimentares paleozoicas, entremeadas com rochas ígneas básicas juro-cretáceas recobertas por rochas psamíticas cretáceas (MOREIRA e CAMELIER, 1977).

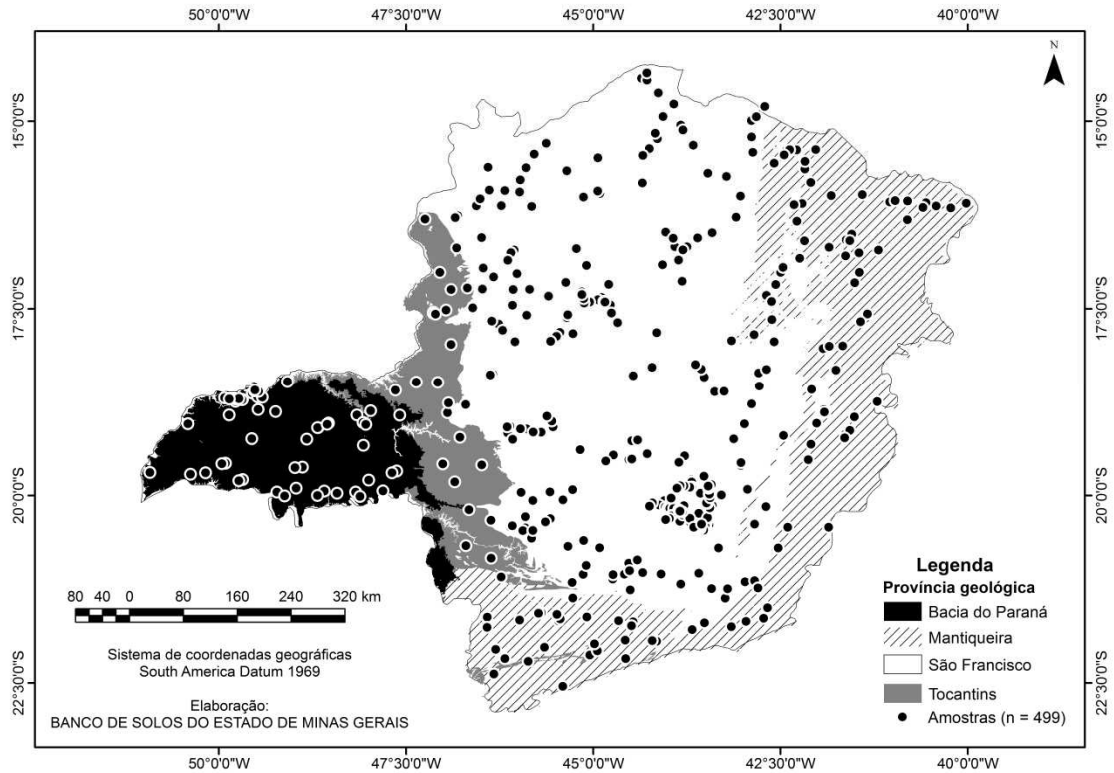
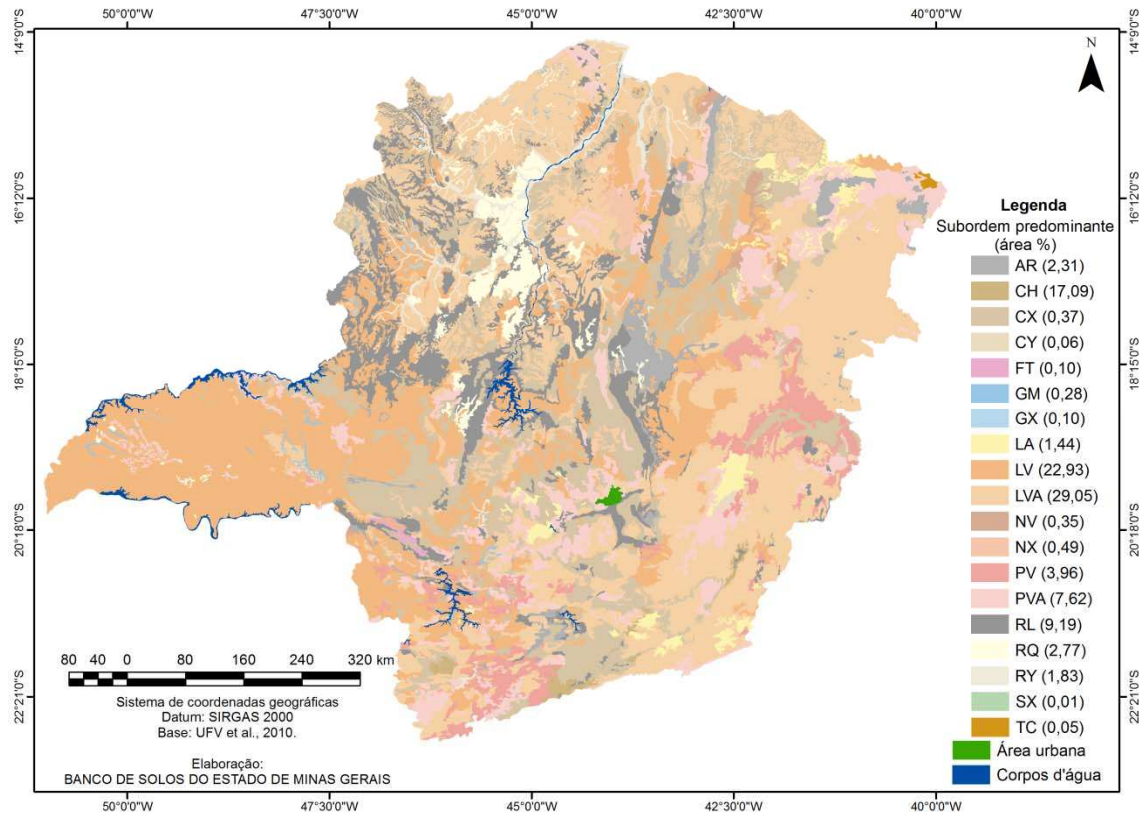


Figura 1. Províncias geológicas e amostras coletadas na área de estudo.

Todas as treze ordens de solo são registradas no Estado, com escalas de ocorrência diferentes (Figura 2). Entre as mais abundantes, registram-se a ordem de Latossolos (53,42 %), Cambissolos (17,53 %), Neossolos (13,78 %), e Argissolos (11,58 %) (UFV *et al.*, 2010). De forma geral, sobrepondo os mapas geológico (COMIG, 2003) e de solos (UFV *et al.*, 2010), observa-se que o Latossolo Amarelo e Neossolo Quartzarênico predominam no Norte do Estado, sobre os sedimentos fanerozoicos. A ocorrência de Latossolo Vermelho e Argissolo Vermelho está associada aos complexos de rochas plutônicas alcalinas, à Formação Serra Geral nas regiões do Triângulo Mineiro e às rochas sedimentares químicas do Grupo Bambuí. Acompanhando a Formação Espinhaço, ocorre o Neossolo Litólico. Registra-se um corredor Norte-Sul de ocorrência de Cambissolos nas bordas da Formação Espinhaço e outras de rochas resistentes ao intemperismo. Sobre a Província Mantiqueira, registram-

se o Latossolo Vermelho-Amarelo e o Argissolo Vermelho-Amarelo. Ordens como a dos Gleissolos, Espodossolos, Organossolos e Plintossolos possuem menor expressão regional, possivelmente de ocorrência associada à geomorfologia local.



AR: Afloramento rochoso; CH: Cambissolo Húmico; CX: Cambissolo Hápico; CY: Cambissolo Flúvico; FT: Plintossolo Pétrico; GM: Gleissolo Melânico; GX: Gleissolo Hápico; LA: Latossolo Amarelo; LV: Latossolo Vermelho-Amarelo; LV: Latossolo Vermelho; NV: Nitossolo Vermelho; NX: Nitossolo Hápico; PV: Argissolo Vermelho; PVA: Argissolo Vermelho Amarelo; RL: Neossolo Litólico; RQ: Neossolo Quartzarênico; RY: Neossolo Flúvico; SX; Planossolo Hápico; TC: Luvissole Crômico.

Figura 2. Mapa de solos do Estado de Minas Gerais.

### *Aquisição dos dados*

Fez-se uso dos resultados analíticos de 499 amostras de solo coletadas com o intuito de representar a diversidade pedo-geológica do Estado. Amostras simples foram coletadas na profundidade de 0 a 20 cm, porção equivalente ao horizonte A para maioria dos solos, em locais de predomínio de vegetação preservada ou áreas minimamente

antropizadas, tendo sua localização georeferenciada por meio de equipamento GPS Garmin GPSMAP® (Figura 1).

Propriedades relacionadas ao tamanho de partículas, ao complexo de troca, ao teor de matéria orgânica e aos componentes reativos do solo foram tabuladas para o estudo (Tabela 1).

Tabela 1. Propriedade físico-químicas determinadas nas amostras de solo.

Propriedade do solo	Descrição	Referência
<i>Granulometria</i>		
A <sub>p</sub>	Teor de Argila (Método da pipeta) dag k <sup>-1</sup>	EMBRAPA, 1997
S <sub>p</sub>	Teor de Silte (Método da pipeta) dag k <sup>-1</sup>	
AF	Teor de Areia Fina (Método da peneira) dag k <sup>-1</sup>	
AG	Teor de Areia Grossa (Método da peneira) dag k <sup>-1</sup>	EMBRAPA, 1997
<i>Reações no solo</i>		
pH	pH em água	EMBRAPA, 1997
<i>Matéria orgânica</i>		
MO	Matéria orgânica total (Método Walkey-Black) dag k <sup>-1</sup>	EMBRAPA, 1997
<i>Complexo de Troca</i>		
T	Capacidade de Troca Catiônica (Acetato NH <sub>4</sub> pH 7) cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	EMBRAPA, 1997
SB	[K <sup>+</sup> + Na <sup>+</sup> (Mehlich 1)] + [Ca <sup>2+</sup> + Mg <sup>2+</sup> (KCl 1 mol L <sup>-1</sup> )] cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	EMBRAPA, 1997
V <sub>%</sub>	Saturação por bases (SB/ T) %	EMBRAPA, 1997
H+Al	Acidez potencial (Acetato de Ca a pH 7) cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	EMBRAPA, 1997
m <sub>%</sub>	Saturação por Al (H+Al/ CEC) %	EMBRAPA, 1997
P <sub>M</sub>	P extraível (Mehlich-1) mg dm <sup>-3</sup>	EMBRAPA, 1997
P <sub>R</sub>	P remanescente [(CaCl <sub>2</sub> 0,01 mol L <sup>-1</sup> )+ (P 60 mg) mg L <sup>-1</sup>	Alvarez <i>et al.</i> , 2000
A <sub>a</sub>	Atividade da fração argila [(T * 100)/ Ap] cmolc kg <sup>-1</sup>	EMBRAPA, 1997

Nesta pesquisa foram utilizados os teores de Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn extraídos por solubilização ácida, conforme o método SW 3051A (USEPA, 2007). Os resultados analíticos foram obtidos por análises em três laboratórios diferentes. Os valores de Limite de Quantificação de todos os Laboratórios estiveram abaixo dos Valores de Referência de Qualidade do Solo para o Estado de Minas Gerais (COPAM, 2011). Os dados foram disponibilizados pelo Banco de Solos do Estado de Minas Gerais (dados não publicados).

Foram realizadas análises descritivas para os analitos mencionados acima, bem como dos analitos agrupados conforme província geológica, litotipo e classificação do solo. Além disso, foi calculado o coeficiente de correlação de *Spearman* entre os elementos químicos, que foram testados a partir do teste t de *Student* ao nível de 5 % de probabilidade.

Os teores de todos os elementos foram padronizados, com médias iguais a zero e desvio-padrão igual a um. Utilizando a distância euclidiana e o método de Ward foi realizado o agrupamento das variáveis.

Uma vez que nem todos os elementos químicos foram analisados nas 499 amostras de solo disponíveis, as análises de correlação e de agrupamento foram executadas com um conjunto de dados reduzido a 472 amostras.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### *Cenário geoquímico geral de Minas Gerais*

A camada superficial dos solos de Minas Gerais apresentou predominantemente valores de pH ácidos e baixa saturação por bases (V%), refletindo um intenso intemperismo sob condições tropicais e úmidas (Tabela 2). Ainda assim, alguns solos apresentaram valores de pH alcalinos e foram epi-eutróficos (V% acima de 50 % na

camada superficial do solo), refletindo a variabilidade pedológica do Estado de Minas Gerais.

A baixa fertilidade natural dos solos é indicada pelos baixos valores de P extraível por Mehlich-1 e o caráter álico ( $m_{\%} > 50 \%$ ) em 25 % da amostra. Os teores de indicam solos com horizontes minerais e horizontes orgânicos na camada superficial. Diversos trabalhos relatam a MOS como captora de elementos maiores e traços através de mecanismos de atração eletrostática e de complexação (ALLOWAY, 1990). De acordo com Melo (2009), a MOS é a principal responsável pela manutenção de cargas negativas em solos tropicais intensamente intemperizados, devido o baixo valor de ponte de carga zero de seus componentes.

O valor da mediana do teor de argila foi ligeiramente abaixo de  $35 \text{ dag kg}^{-1}$  de argila, limite entre as classes texturais média e argilosa. Logo, 50 % da amostra possui textura média, ou seja, com menos de 35 % de argila e mais de 15 % de areia. Pouco menos dos 50 % solos restantes que compõem a amostra são divididos entre as classes texturais argilosa e muito argilosa (EMBRAPA, 1997). Diversos estudos apontam correlação positiva entre o teor de argila e os teores de elementos menores e traços (CHUNG e SA, 2001; DESCHAMPS et al., 2003; KABATA-PENDIAS, 2011). Por outro lado, de acordo com a classificação de EMBRAPA (1997), 50 % da amostra é de solos que possuem argila de atividade baixa na camada superficial do solo, ou seja, possuem baixa capacidade de adsorção de cátions ( $A_a < 27 \text{ cmolc kg}^{-1}$ ).

Os valores do coeficiente de variação indicam que os teores de P extraível com Mehlich 1, Soma de Bases (SB) e o teor de MOS são as propriedades mais heterogêneas na amostra (Tabela 2). Tal resultado pode ser atribuído à diversidade dos materiais de origem de solos encontrados no Estado de Minas Gerais.

As propriedades do solo com menores valores de coeficiente de variação são pH,  $P_r$ , T e  $A_p$  (Tabela 2). A relativa homogeneidade dessas variáveis é associada às condições de intemperismo em ambientes tropicais úmidos. A generalizada transformação de minerais primários em secundários anfóteros, a intensa lixiviação de cátions alcalinos e alcalinos terrosos, e a dominância de óxidos na mineralogia produzem solos de pH ácido, com baixa capacidade de adsorção de cátions e alta capacidade de sorção de ânions (MELO, 2009).

Tabela 2. Estatística descritiva das propriedades físicas e químicas da camada superficial de solos do Estado de Minas Gerais.

Propriedade do solo	Mínimo	1° quartil	Média	Mediana	3° quartil	Máximo	Desvio-padrão	Coef. Variação (%)
pH	3,80	4,80	5,36	5,20	5,80	8,40	0,80	14,84
Pm (mg dm <sup>-3</sup> )	0,00	1,20	4,63	1,80	3,30	98,50	10,75	231,95
H + Al (cmolc dm <sup>-3</sup> )	0,00	3,40	5,94	5,30	7,50	34,20	3,89	65,55
SB (cmolc dm <sup>-3</sup> )	0,00	0,39	2,79	1,20	4,00	27,90	3,92	140,64
T (cmolc dm <sup>-3</sup> )	0,15	5,90	8,74	7,88	10,60	36,50	4,69	53,69
V% (%)	0,00	5,20	28,71	19,20	49,00	100,00	27,32	95,16
m% (%)	0,00	0,00	34,23	24,20	69,40	100,00	34,34	100,33
MO (dag kg <sup>-1</sup> )	0,10	2,22	4,89	3,50	5,35	54,30	5,43	111,05
Pr (mg L <sup>-1</sup> )	0,10	17,70	28,93	28,50	39,30	145,10	12,90	44,60
AG (dag kg <sup>-1</sup> )	0,00	7,00	17,48	14,50	25,00	72,00	13,12	75,06
AF (dag kg <sup>-1</sup> )	0,00	9,00	22,74	17,00	32,00	87,00	18,05	79,37
Sp (dag kg <sup>-1</sup> )	0,00	10,00	22,29	17,00	30,00	95,00	16,45	73,79
Ap (dag kg <sup>-1</sup> )	1,00	20,00	37,46	34,90	54,00	87,00	20,83	55,62
Aa (cmolc kg <sup>-1</sup> )	3,00	15,00	28,28	21,29	31,56	239,00	26,31	93,02

Os valores elevados de desvio-padrão e do coeficiente de variação dos teores de elementos maiores e elementos traços confirmam a diversidade litológica do Estado (Tabela 3). A heterogeneidade química da camada superficial dos solos de Minas Gerais também é constatada pela porcentagem de amostras com teores abaixo do mais baixo limite de quantificação de B (35 %), Cd (41 %), Co (24 %), Hg (62 %) e Pb (20 %), simultânea ao elevado valor do 3º quartil, o qual indica que cerca de 25 % da amostra possui teores de As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V e Zn acima do VRQ estadual definido pelo COPAM (2011).

Os maiores valores de coeficiente de variação foram observados nos teores de Hg, As e Mn. Esses elementos são categorizados por Alloway (1990) e Kabata-Pendias (2011) como elementos com íntima relação entre o teor no solo e o teor no material parental.

Os menores valores de coeficiente de variação foram associados aos teores de Fe, Zn, B, V e Al. Esses são elementos considerados pouco solúveis e pouco móveis durante o processo de intemperismo (REIMANN e CARITAT, 1998; KABATA-PENDIAS, 2011). Ferro e Al compõem a estrutura dos minerais secundários mais comuns sob as condições de intemperismo gerais dos ambientes tropicais úmidos (RESENDE *et al.*, 2005). Esses minerais especialmente os óxidos de ferro, são importantes para a co-precipitação de elementos traços em solos (ALLOWAY, 1990; PERELOMOV e KANDELER, 2006).

Uma vez que os teores médios globais de Fe e Al diferem amplamente entre as rochas (FAURE, 1991; WERNICK, 2004) a regularidade em larga escala da ocorrência indica que os processos de formação do solo homogeneizam os teores desses elementos nos solos (KABATA-PENDIAS, 2011).

Tabela 3. Estatística descritiva dos teores de elementos analisados na camada superficial de solos do Estado de Minas Gerais.

Elemento	n	n<LLQ	----- mg kg <sup>-1</sup> * -----							Desvio-padrão	Coef. variação %
			Mínimo	1° quartil	Média	Mediana	3° quartil	Máximo			
Al	499	0	1,76	29,27	79,03	56,21	95,68	495,39	77,23	97,73	
As	385	0	0,03	0,82	14,78	2,32	8,36	1011,67	72,17	488,24	
B	499	151	0,86	3,08	9,39	7,05	13,58	49,51	8,24	87,79	
Ba	498	0	0,14	18,20	83,97	46,62	102,03	2596,58	166,23	197,97	
Cd	427	174	0,05	0,05	1,37	0,87	2,03	12,37	1,73	126,72	
Co	499	103	0,14	1,45	9,17	3,59	9,44	127,58	15,28	166,54	
Cr	498	0	1,21	32,61	103,40	58,22	108,99	2940,16	217,03	209,90	
Cu	462	0	0,37	18,25	49,40	34,93	61,43	385,56	54,33	109,97	
Fe	499	0	1,31	19,23	46,35	35,84	62,67	236,62	37,57	81,06	
Hg	427	264	0,01	0,01	0,17	0,01	0,08	25,63	1,29	775,37	
Mn	499	0	1,60	85,17	635,80	188,69	454,79	44930,00	2969,18	467,00	
Ni	492	0	0,33	7,58	24,48	13,87	24,45	524,51	46,32	189,22	
Pb	427	85	1,30	4,58	16,00	13,84	21,77	145,57	16,10	100,61	
Sr	469	0	0,02	2,77	12,48	5,77	12,46	473,21	27,87	223,31	
V	499	0	2,45	37,90	100,94	68,17	133,20	618,00	96,54	95,64	
Zn	499	0	1,51	19,81	42,19	33,07	52,63	280,10	35,31	83,70	

\* Al e Fe são apresentados em g kg<sup>-1</sup>; n: número de amostras analisadas; n<LLQ: número de amostras abaixo do mais baixo limite de quantificação.

As, Cd, Cr e Hg apresentaram teores até 20 vezes acima do valor médio de *background* global da porção superficial de solos, enquanto B, Ba, Co, Pb, Sr e Zn registram teores até 15 vezes menores que o *background* médio global da camada superficial (KABATA-PENDIAS, 2011).

Foram calculados teores médios em Minas Gerais acima dos observados por Mello *et al.* (1985) e Fadigas *et al.* (2006) para os teores médios de solos tropicais e solos brasileiros, respectivamente. Os teores de Ba, Cu, Fe, Mn, Pb, V e Zn nos solos de Minas Gerais também foram superiores aos valores de *background* geoquímico para a região Nordeste do Brasil, definidos por Matschullat *et al.* (2012). Em solos do Estado de Pernambuco e do cerrado brasileiro, Biondi (2010) e Marques *et al.* (2004), respectivamente, registraram também teores médios mais baixos que os observados em Minas Gerais. Esse resultado pode ser atribuído à riqueza mineral do Estado de Minas Gerais (SCHOBENHAUS e COELHO, 1988).

Em um estudo realizado em solos do Quadrilátero Ferrífero, região de aproximadamente 7.000 km<sup>2</sup>, localizado na porção central do Estado de Minas Gerais, Rodrigues e Nalini Jr. (2006) registraram teores maiores que os teores médios de As, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn do Estado. Esse resultado sugere que a região do Quadrilátero Ferrífero pode apresentar os teores mais elevados do estado.

O teor de um elemento químico no material de origem pode ser alterado ao longo do tempo pelos processos pedogenéticos, os quais são determinados pela vegetação, topografia e clima. A pedogênese afeta a distribuição dos teores de acordo com os minerais em que cada elemento está presente e sua resistência à dissolução no ambiente. Elementos que estiverem concentrados em minerais instáveis sob condições de intemperismo tropical úmido, como piroxênios e anfibólios, são facilmente mobilizados (JENKINS e JONES, 1980). Uma vez mobilizados pela dissolução dos

minerais primários, o comportamento de cada elemento químico no solo depende de sua forma iônica, que por sua vez depende de variáveis químicas do solo, como pH, Eh, temperatura do solo, atividade microbiana, mineralogia do solo, concentração do analito em solução e concentração de outros íons que interagem com o mesmo (KABATA-PENDIAS, 2011). De acordo com a interação dessas condições, os analitos podem ser voláteis, solúveis ou insolúveis. Essa interação é ainda mais complexa pela adsorção e complexação por partículas de argila, que podem causar um enriquecimento relativo dos elementos químicos ao longo do processo de pedogênese (JENKINS e JONES, 1980).

#### *Caracterização geoquímica dos solos por província geológica*

Refletindo a baixa variação dos valores de pH no Estado (Tabela 2), os valores de pH na camada superficial dos solos foram similares entre as quatro províncias geológicas (Tabela 4).

Os teores médios de argila e MO na porção superficial dos solos foi diferente entre as províncias geológicas, seguindo a ordem: Tocantins > Mantiqueira > São Francisco > Paraná. Por outro lado, os valores médios de atividade da argila na porção superior dos solos seguiram ordem inversa à anterior, com os maiores valores médios na província Paraná e os menores na província Tocantins.

Tabela 4. Estatística descritiva das propriedades físicas e químicas da camada superficial de solos por província geológica.

Propriedade	Província geológica							
	Mantiqueira		Paraná		São Francisco		Tocantins	
	Média	Coef. Variação (%)	Média	Coef. Variação (%)	Média	Coef. Variação (%)	Média	Coef. Variação (%)
pH	5,07	12,31	5,46	14,03	5,44	15,39	5,14	12,82
Pm (mg dm <sup>-3</sup> )	2,58	195,79	4,09	150,73	5,00	224,44	2,07	74,89
H + Al (cmolc dm <sup>-3</sup> )	6,54	66,88	5,60	65,93	5,75	67,12	7,56	40,54
SB (cmolc dm <sup>-3</sup> )	2,08	112,41	2,72	123,26	3,00	144,55	1,56	152,74
T (cmolc dm <sup>-3</sup> )	8,62	49,94	8,32	52,83	8,77	56,23	9,11	27,15
m% (%)	39,71	91,26	23,42	114,67	33,43	102,30	49,78	66,08
MO (dag kg <sup>-1</sup> )	5,39	95,56	3,90	72,99	4,86	121,44	7,24	71,20
Pr (mg L <sup>-1</sup> )	27,33	44,17	34,98	35,47	29,43	49,90	21,94	48,89
AG (dag kg <sup>-1</sup> )	23,50	60,04	16,19	49,94	16,03	79,67	12,86	125,22
AF (dag kg <sup>-1</sup> )	21,08	64,45	35,08	61,54	21,51	82,95	15,93	92,58
Sp (dag kg <sup>-1</sup> )	14,37	68,23	22,69	67,76	25,35	70,42	21,21	44,99
Ap (dag kg <sup>-1</sup> )	40,89	41,95	26,03	70,31	37,12	56,92	50,00	51,77
Aa (cmolc kg <sup>-1</sup> )	25,38	73,88	58,66	156,25	33,59	96,59	25,09	63,46

Entre as quatro províncias geológicas foram observados dois padrões de comportamento: a) províncias Mantiqueira e Tocantins, com dominância de baixos teores médios de elementos químicos; b) províncias Paraná e São Francisco, com dominância de elevados teores de elementos químicos (Tabela 5).

A província Mantiqueira apresentou os menores teores médios de elementos maiores e traços, exceto para Ba, Fe, Hg, Pb, Sr (Tabela 5). Os teores médios de Al, Cd e Fe registrados na província Tocantins foram os mais elevados, e exceto por esses elementos a província apresentou teores médios mais baixos que os registrados na província Paraná e na província São Francisco. Essas províncias são dominadas por rochas metamórficas de diferentes graus de metamorfismo e coberturas sedimentares (COMIG, 2003). Estudos apontam que rochas metamórficas apresentam teor médio mundial de metais e semimetais mais baixo que o teor médio mundial encontrado em rochas ígneas básicas (FAURE, 1991; PINTO, 1995).

Os maiores teores médios de Co, Cr, Cu, Ni, V e Zn e menores teores médios de Ba, Hg e Pb foram encontrados na província Paraná (Tabela 5), associados a solos derivados de basaltos e arenitos (ALLOWAY, 1990). A província São Francisco registrou em geral teores médios elevados dos elementos químicos, e os teores médios mais elevados de As, B, Ba, Hg, Mn e Sr,

Em geral, carbonatos apresentam teores médios de elementos menores relativamente baixos (FAURE, 1991), entretanto os carbonatos da Província São Francisco apresentam valores até seis vezes superiores à média mundial (CPRM, 2012). Além disso, a província São Francisco abriga a região conhecida como Quadrilátero Ferrífero. Essa região, reconhecidamente, é uma área de elevadas riquezas minerais (MOREIRA e CAMELIER, 1977). Segundo Dorr II (1969) *apud* Costa (2007),

processos de mineralização durante diversas fases de metamorfismo no Éon Proterozoico promoveram a concentração de elementos químicos diversos nas rochas.

Na província do Paraná, ainda que sejam escassas as pesquisas na porção mineira da Formação Serra Geral, estudos mostram que as rochas nessa Província apresentam teores de elementos menores acima da média mundial para as lavas basálticas (MELFI *et al.*, 1988; FERNANDES *et al.*, 2010). Deve-se ressaltar que rochas ígneas básicas apresentam conteúdo médio elevado de elementos traços, quando comparadas às rochas ígneas ácidas e sedimentares (FAURE, 1991).

As províncias geológicas São Francisco e Paraná registraram os maiores valores de coeficiente de variação de teor dos elementos maiores e traços, sugerindo que a diversidade litológica presente nas províncias se expressa nos conteúdos dos analitos. As duas províncias possuem rochas sedimentares, que reconhecidamente possuem elevada heterogeneidade química em função da variabilidade do teor de argila, teor de matéria orgânica e teor de carbonatos nos sedimentos (JENKINS e JONES, 1980; SATO *et al.*, 2012).

Tabela 5. Estatística descritiva dos teores de elementos analisados na camada superficial de solos por província geológica.

Província		As	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Sr	V	Zn	Al	Fe
		----- mg kg <sup>-1</sup> -----											----- g kg <sup>-1</sup> -----				
Mantiqueira	Média	2,57	6,67	75,71	1,16	5,67	57,25	35,75	0,17	205,98	13,23	17,45	9,29	75,14	28,01	59,33	40,25
	3° Quartil	3,44	9,41	116,68	1,81	7,00	69,93	45,47	0,14	278,16	16,47	20,09	10,46	98,79	35,02	76,98	53,68
	Coef. Variação (%)	98,88	70,77	107,09	87,82	119,68	73,16	63,30	290,01	105,27	93,95	99,36	109,06	61,62	53,86	54,81	53,50
Paraná	Média	12,56	9,00	32,40	1,29	13,34	202,11	49,95	0,02	379,69	40,99	8,21	6,75	126,21	47,01	89,16	38,11
	3° Quartil	14,85	13,58	41,80	1,49	11,54	160,26	47,34	0,01	516,67	37,68	8,97	9,55	168,10	68,00	111,25	40,80
	Coef. Variação (%)	180,16	91,40	103,62	164,58	163,86	197,11	145,50	108,75	107,87	215,50	135,91	97,78	99,70	88,50	100,24	120,00
São Francisco	Média	20,09	10,03	85,55	1,28	9,21	106,14	49,69	0,20	824,00	26,06	16,39	14,40	99,50	45,26	83,16	47,01
	3° Quartil	10,95	14,90	104,26	2,08	9,46	114,12	65,10	0,08	527,67	26,71	22,35	14,59	133,20	57,10	99,43	66,83
	Coef. Variação (%)	445,17	86,82	151,40	125,58	153,87	211,44	100,92	792,84	447,37	173,63	97,43	234,70	93,95	77,31	102,65	79,01
Tocantins	Média	5,79	8,94	56,87	1,56	7,02	61,64	46,20	0,05	338,80	12,54	18,27	6,26	104,94	44,69	110,77	47,52
	3° Quartil	8,77	12,76	81,29	2,42	5,06	86,09	66,77	0,07	223,98	14,76	21,83	7,26	135,76	38,44	178,44	66,10
	Coef. Variação (%)	77,12	77,53	106,42	83,82	150,66	51,21	69,12	163,16	238,09	79,20	111,59	89,44	59,02	146,72	71,08	61,10

Comparando os teores de elementos químicos nas províncias litológicas com o VRQ estadual nota-se uma grande heterogeneidade geoquímica. O valor do 3º quartil de todos os elementos químicos analisados nas amostras de solo da província São Francisco esteve acima do VRQ estadual (COPAM, 2011). O teor correspondente ao 3º quartil foi superior ao VRQ estadual em diferentes províncias: na província Mantiqueira, o 3º quartil calculado de Ba, Cd, Co, Hg e Pb foi superior ao VRQ estadual; na província Paraná, o 3º quartil de As, B, Cd, Ni e V foi superior ao VRQ estadual; na província São Francisco, o 3º quartil de todos os elementos químicos analisados foi superior ao VRQ estadual; e na província Tocantins, o 3º quartil de As, B, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb e V foi superior ao VRQ estadual.

A análise de correlação indicou padrões comuns a todas as províncias geológicas: a) elementos relacionados à capacidade de troca catiônica; b) elementos relacionados ao teor de Fe, ao teor de argila e ao valor de  $P_r$ ; c) elementos relacionados ao teor de Mn (Tabela 6). Exceto pela província Mantiqueira, o teor de matéria orgânica da camada superficial do solo (MO) se correlacionou com poucos elementos químicos, sugerindo menor contribuição aos teores dos elementos químicos no solo.

Os teores de Ba, Mn, Pb, Sr e Zn foram correlacionados significativamente com a Soma de Bases (SB) em ao menos três províncias geológicas. Esses elementos não se correlacionaram com nenhuma fração granulométrica do solo. Tais resultados sugerem que há uma íntima relação entre esses elementos e a capacidade de troca catiônica dos solos, e que grande porcentagem do teor registrado encontra-se na fração trocável, ainda que sejam necessários mais testes para confirmação.

Conforme já observado por Marques et al. (2004) em solos do cerrado brasileiro, elementos de forte correlação com a capacidade de troca catiônica do solo são

predominantemente elementos que foram íons divalentes, e que não são incorporados na estrutura de minerais secundários.

Tabela 6. Matriz de correlação das propriedades do solo e teores de elementos químicos por província geológica.

	Mantiqueira																									
	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Sr	V	Zn	As	Hg	Fe	Al	pHw	Pm	H + Al	SB	T	MO	P-rem	Ap	Aa	
B	1.00																									
Ba	0.05	1.00																								
Cd	<b>0.70</b>	0.04	1.00																							
Co	-0.13	<b>0.53</b>	-0.18	1.00																						
Cr	<b>0.23</b>	<b>-0.23</b>	0.10	0.09	1.00																					
Cu	<b>0.59</b>	-0.02	<b>0.49</b>	-0.02	<b>0.55</b>	1.00																				
Mn	-0.10	<b>0.58</b>	-0.08	<b>0.64</b>	0.15	0.04	1.00																			
Ni	-0.01	0.12	<b>-0.29</b>	<b>0.47</b>	<b>0.65</b>	<b>0.26</b>	<b>0.44</b>	1.00																		
Pb	0.12	<b>0.36</b>	0.11	-0.01	<b>-0.23</b>	<b>0.26</b>	0.09	-0.16	1.00																	
Sr	0.08	<b>0.63</b>	0.05	<b>0.23</b>	<b>-0.22</b>	0.02	<b>0.22</b>	-0.01	<b>0.45</b>	1.00																
V	<b>0.38</b>	-0.19	<b>0.28</b>	-0.03	<b>0.66</b>	<b>0.49</b>	-0.05	<b>0.28</b>	-0.01	0.10	1.00															
Zn	<b>0.21</b>	<b>0.54</b>	0.16	<b>0.39</b>	0.09	<b>0.27</b>	<b>0.54</b>	<b>0.35</b>	0.10	<b>0.34</b>	0.11	1.00														
As	<b>0.30</b>	-0.15	<b>0.30</b>	<b>-0.24</b>	0.02	0.13	-0.12	-0.19	-0.06	-0.04	0.16	-0.11	1.00													
Hg	0.02	-0.03	-0.16	-0.02	0.15	<b>0.60</b>	-0.05	0.13	<b>0.36</b>	-0.05	0.00	0.02	-0.06	1.00												
Fe	<b>0.61</b>	-0.04	<b>0.52</b>	-0.01	<b>0.59</b>	<b>0.58</b>	-0.06	0.20	0.01	0.15	<b>0.83</b>	0.15	0.19	-0.05	1.00											
Al	<b>0.42</b>	-0.13	<b>0.26</b>	-0.20	<b>0.37</b>	<b>0.41</b>	<b>-0.22</b>	0.08	0.18	<b>0.23</b>	<b>0.66</b>	-0.01	<b>0.25</b>	0.07	<b>0.64</b>	1.00										
pHw	-0.14	<b>0.37</b>	-0.12	0.15	<b>-0.22</b>	<b>-0.23</b>	<b>0.46</b>	-0.01	0.14	0.14	<b>-0.26</b>	<b>0.40</b>	-0.14	-0.07	<b>-0.26</b>	<b>-0.38</b>	1.00									
Pm	-0.11	0.08	-0.09	0.07	-0.10	-0.11	0.06	0.01	-0.08	0.08	-0.18	<b>0.22</b>	-0.12	-0.08	-0.19	-0.12	0.14	1.00								
H + Al	0.15	-0.05	0.13	-0.09	0.14	<b>0.61</b>	<b>-0.25</b>	0.01	<b>0.28</b>	0.15	<b>0.21</b>	0.00	0.07	<b>0.67</b>	0.18	<b>0.35</b>	<b>-0.48</b>	-0.05	1.00							
SB	-0.06	<b>0.44</b>	0.01	<b>0.28</b>	-0.09	-0.08	<b>0.58</b>	0.15	-0.05	<b>0.23</b>	-0.19	<b>0.62</b>	-0.10	-0.09	-0.17	<b>-0.27</b>	<b>0.69</b>	0.14	<b>-0.30</b>	1.00						
T	0.13	0.19	0.14	0.06	0.09	<b>0.58</b>	0.07	0.09	<b>0.26</b>	<b>0.28</b>	0.11	<b>0.33</b>	0.02	<b>0.63</b>	0.09	<b>0.21</b>	-0.11	0.03	<b>0.86</b>	<b>0.24</b>	1.00					
MO	<b>-0.33</b>	0.01	<b>-0.31</b>	<b>0.29</b>	<b>0.34</b>	0.06	0.05	<b>0.31</b>	-0.01	0.14	<b>0.39</b>	0.02	<b>-0.22</b>	0.18	<b>0.26</b>	<b>0.23</b>	-0.09	-0.02	<b>0.30</b>	0.00	<b>0.31</b>	1.00				
Pr	<b>-0.29</b>	<b>0.25</b>	-0.15	0.10	<b>-0.40</b>	<b>-0.45</b>	<b>0.34</b>	-0.17	0.00	-0.03	<b>-0.58</b>	0.13	-0.17	<b>-0.26</b>	<b>-0.53</b>	<b>-0.68</b>	<b>0.55</b>	0.13	<b>-0.60</b>	<b>0.47</b>	<b>-0.35</b>	<b>-0.48</b>	1.00			
Ap	<b>0.46</b>	-0.21	<b>0.35</b>	<b>-0.30</b>	<b>0.28</b>	<b>0.35</b>	<b>-0.30</b>	-0.06	-0.05	0.06	<b>0.57</b>	-0.03	<b>0.36</b>	0.01	<b>0.54</b>	<b>0.65</b>	<b>-0.32</b>	<b>-0.26</b>	0.28	-0.24	0.15	0.00	-0.52	1.00		
Aa	<b>-0.26</b>	<b>0.25</b>	-0.15	<b>0.24</b>	-0.12	0.20	0.20	0.12	0.19	0.12	<b>-0.32</b>	<b>0.27</b>	-0.22	<b>0.53</b>	<b>-0.34</b>	<b>-0.29</b>	0.13	<b>0.46</b>	0.44	0.27	0.60	0.20	0.07	-0.55	1.00	

Tabela 6. (cont.).

## Paraná

	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Sr	V	Zn	As	Hg	Fe	Al	pHw	Pm	H + Al	SB	T	MO	P-rem	Ap	Aa
B	1.00																								
Ba	0.15	1.00																							
Cd	<b>0.64</b>	0.23	1.00																						
Co	<b>0.40</b>	0.28	<b>0.33</b>	1.00																					
Cr	0.03	0.04	-0.14	<b>0.73</b>	1.00																				
Cu	<b>0.69</b>	0.26	<b>0.92</b>	<b>0.53</b>	0.00	1.00																			
Mn	<b>0.66</b>	<b>0.38</b>	0.30	<b>0.72</b>	<b>0.45</b>	<b>0.44</b>	1.00																		
Ni	0.14	0.12	-0.09	<b>0.82</b>	<b>0.88</b>	0.06	<b>0.54</b>	1.00																	
Pb	0.27	-0.01	0.28	-0.04	-0.19	0.22	0.11	-0.18	1.00																
Sr	0.16	<b>0.82</b>	0.27	0.22	-0.02	0.28	0.28	0.06	0.07	1.00															
V	<b>0.68</b>	0.22	<b>0.78</b>	<b>0.54</b>	0.16	<b>0.89</b>	<b>0.50</b>	0.18	0.10	0.30	1.00														
Zn	<b>0.72</b>	<b>0.41</b>	<b>0.48</b>	<b>0.55</b>	0.16	<b>0.66</b>	<b>0.76</b>	0.23	0.16	0.28	<b>0.59</b>	1.00													
As	-0.14	0.12	-0.26	0.16	0.23	-0.11	0.11	0.19	0.07	-0.02	-0.14	0.23	1.00												
Hg	<b>0.51</b>	0.28	0.27	0.29	-0.01	<b>0.38</b>	<b>0.40</b>	0.11	0.25	0.23	0.29	<b>0.56</b>	-0.06	1.00											
Fe	<b>0.75</b>	0.24	<b>0.94</b>	<b>0.48</b>	0.00	<b>0.96</b>	<b>0.49</b>	0.07	0.21	0.26	<b>0.90</b>	<b>0.63</b>	-0.17	0.28	1.00										
Al	<b>0.63</b>	-0.10	-0.10	0.11	0.11	0.01	<b>0.48</b>	0.17	0.05	-0.11	0.13	<b>0.40</b>	0.00	<b>0.38</b>	0.07	1.00									
pHw	0.16	<b>0.36</b>	-0.09	0.23	0.21	-0.13	<b>0.39</b>	<b>0.36</b>	-0.09	0.27	-0.10	0.28	-0.17	0.27	-0.02	0.23	1.00								
Pm	0.08	<b>0.83</b>	0.21	0.11	-0.04	0.18	0.17	0.00	0.15	<b>0.67</b>	0.17	0.17	-0.04	0.17	0.18	-0.12	0.19	1.00							
H + Al	0.15	-0.11	0.13	0.16	-0.09	<b>0.34</b>	0.08	-0.08	0.05	0.04	<b>0.43</b>	0.17	0.24	-0.06	0.24	0.07	<b>-0.64</b>	-0.07	1.00						
SB	0.19	<b>0.83</b>	0.26	0.24	0.05	0.23	0.29	0.15	0.01	<b>0.71</b>	0.26	0.29	-0.07	<b>0.36</b>	0.26	-0.04	<b>0.50</b>	<b>0.85</b>	-0.22	1.00					
T	0.27	<b>0.54</b>	0.31	0.32	-0.04	<b>0.46</b>	0.29	0.05	0.05	<b>0.57</b>	<b>0.56</b>	<b>0.36</b>	0.15	0.23	<b>0.40</b>	0.03	-0.15	<b>0.59</b>	<b>0.67</b>	<b>0.57</b>	1.00				
MO	0.13	0.08	0.10	0.29	-0.03	<b>0.33</b>	0.21	0.01	-0.04	0.22	<b>0.40</b>	<b>0.34</b>	<b>0.40</b>	0.05	0.23	0.05	-0.31	0.03	<b>0.84</b>	0.03	<b>0.73</b>	1.00			
Pr	<b>-0.55</b>	-0.03	<b>-0.48</b>	<b>-0.33</b>	-0.11	<b>-0.53</b>	<b>-0.39</b>	-0.18	0.04	-0.17	<b>-0.63</b>	-0.32	0.05	-0.05	<b>-0.59</b>	-0.27	-0.05	0.05	-0.26	-0.09	-0.28	-0.27	1.00		
Ap	<b>0.40</b>	0.11	<b>0.52</b>	<b>0.40</b>	0.18	<b>0.56</b>	0.27	0.23	-0.08	0.19	<b>0.54</b>	<b>0.50</b>	-0.03	0.09	<b>0.58</b>	0.06	0.22	0.03	0.07	0.20	0.21	0.24	<b>-0.59</b>	1.00	
Aa	-0.15	-0.07	-0.18	-0.14	-0.15	-0.16	-0.17	-0.13	0.06	-0.07	-0.17	-0.16	-0.08	0.03	-0.20	-0.05	-0.28	0.06	0.15	-0.06	0.08	0.05	<b>0.51</b>	<b>-0.44</b>	1.00

Tabela 6. (cont.).  
São Francisco

	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Sr	V	Zn	As	Hg	Fe	Al	pHw	Pm	H + Al	SB	T	MO	Pr	Ap	Aa
B	1.00																								
Ba	<b>0.41</b>	1.00																							
Cd	<b>0.37</b>	<b>0.15</b>	1.00																						
Co	<b>0.28</b>	<b>0.24</b>	<b>0.24</b>	1.00																					
Cr	<b>0.17</b>	-0.04	<b>0.33</b>	<b>0.47</b>	1.00																				
Cu	<b>0.48</b>	<b>0.23</b>	<b>0.64</b>	<b>0.55</b>	<b>0.33</b>	1.00																			
Mn	<b>0.47</b>	<b>0.60</b>	-0.07	<b>0.20</b>	-0.01	0.04	1.00																		
Ni	<b>0.20</b>	0.09	<b>0.24</b>	<b>0.69</b>	<b>0.83</b>	<b>0.36</b>	<b>0.15</b>	1.00																	
Pb	<b>0.46</b>	<b>0.44</b>	<b>0.39</b>	<b>0.15</b>	-0.02	<b>0.33</b>	<b>0.33</b>	0.05	1.00																
Sr	<b>0.26</b>	<b>0.48</b>	<b>0.35</b>	0.10	0.04	<b>0.29</b>	0.10	0.05	<b>0.24</b>	1.00															
V	<b>0.44</b>	0.07	<b>0.45</b>	<b>0.32</b>	<b>0.31</b>	<b>0.79</b>	-0.02	<b>0.22</b>	0.03	<b>0.19</b>	1.00														
Zn	<b>0.52</b>	<b>0.53</b>	0.12	<b>0.52</b>	0.09	<b>0.44</b>	<b>0.46</b>	<b>0.30</b>	<b>0.41</b>	<b>0.26</b>	<b>0.28</b>	1.00													
As	<b>0.14</b>	-0.03	<b>0.19</b>	0.01	-0.01	0.03	0.03	0.03	<b>0.27</b>	-0.02	-0.06	<b>0.16</b>	1.00												
Hg	<b>0.33</b>	<b>0.65</b>	-0.07	<b>0.14</b>	-0.02	0.09	<b>0.82</b>	<b>0.12</b>	<b>0.48</b>	0.10	-0.02	<b>0.42</b>	0.00	1.00											
Fe	<b>0.39</b>	<b>0.13</b>	<b>0.53</b>	<b>0.33</b>	<b>0.36</b>	<b>0.75</b>	-0.05	<b>0.27</b>	0.07	<b>0.26</b>	<b>0.81</b>	<b>0.22</b>	-0.11	-0.04	1.00										
Al	<b>0.64</b>	0.09	-0.02	-0.08	0.02	0.00	<b>0.28</b>	-0.01	<b>0.15</b>	0.02	<b>0.18</b>	<b>0.28</b>	<b>0.30</b>	<b>0.15</b>	0.05	1.00									
pHw	0.08	<b>0.27</b>	0.02	0.12	-0.09	0.01	0.10	-0.01	0.11	<b>0.22</b>	-0.08	<b>0.25</b>	-0.02	0.01	-0.11	-0.05	1.00								
Pm	<b>0.18</b>	<b>0.17</b>	0.07	0.08	-0.01	<b>0.17</b>	-0.01	-0.03	0.07	<b>0.15</b>	<b>0.13</b>	<b>0.21</b>	0.01	-0.02	0.08	0.05	<b>0.19</b>	1.00							
H + Al	<b>0.16</b>	-0.07	<b>0.14</b>	-0.05	0.10	<b>0.15</b>	-0.05	0.01	0.00	-0.01	<b>0.27</b>	-0.06	0.02	-0.02	<b>0.23</b>	<b>0.24</b>	<b>-0.60</b>	0.03	1.00						
SB	<b>0.18</b>	<b>0.27</b>	<b>0.20</b>	<b>0.34</b>	-0.04	<b>0.31</b>	-0.01	0.06	<b>0.19</b>	<b>0.23</b>	<b>0.15</b>	<b>0.36</b>	-0.07	-0.05	<b>0.12</b>	<b>-0.16</b>	<b>0.64</b>	<b>0.28</b>	<b>-0.27</b>	1.00					
T	<b>0.29</b>	<b>0.18</b>	<b>0.30</b>	<b>0.27</b>	0.07	<b>0.40</b>	-0.05	0.08	<b>0.17</b>	<b>0.19</b>	<b>0.35</b>	<b>0.28</b>	-0.04	-0.06	<b>0.30</b>	0.05	0.08	<b>0.27</b>	<b>0.54</b>	<b>0.66</b>	1.00				
MO	0.04	-0.03	0.07	0.12	<b>0.15</b>	<b>0.16</b>	-0.06	0.09	0.09	0.11	<b>0.22</b>	0.09	-0.03	-0.04	<b>0.22</b>	0.01	-0.11	<b>0.21</b>	<b>0.40</b>	<b>0.16</b>	<b>0.47</b>	1.00			
Pr	<b>-0.30</b>	-0.05	<b>-0.27</b>	-0.08	<b>-0.19</b>	<b>-0.36</b>	<b>-0.14</b>	-0.12	-0.11	-0.02	<b>-0.47</b>	-0.11	-0.01	<b>-0.12</b>	<b>-0.51</b>	<b>-0.26</b>	<b>0.36</b>	0.10	<b>-0.45</b>	<b>0.20</b>	<b>-0.19</b>	<b>-0.21</b>	1.00		
Ap	<b>0.27</b>	0.02	<b>0.51</b>	0.10	<b>0.23</b>	<b>0.58</b>	-0.07	<b>0.12</b>	<b>0.20</b>	0.08	<b>0.60</b>	0.04	<b>-0.12</b>	0.02	<b>0.67</b>	0.02	<b>-0.24</b>	0.06	<b>0.42</b>	0.03	<b>0.36</b>	<b>0.30</b>	<b>-0.67</b>	1.00	
Aa	0.07	0.02	<b>-0.20</b>	-0.03	-0.11	<b>-0.25</b>	-0.01	-0.07	-0.07	-0.02	<b>-0.23</b>	0.06	0.05	-0.06	<b>-0.34</b>	<b>0.22</b>	<b>0.17</b>	0.08	0.03	<b>0.17</b>	<b>0.17</b>	-0.04	<b>0.43</b>	<b>-0.54</b>	1.00

Tabela 6. (cont.).

	Tocantins																									
	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Sr	V	Zn	As	Hg	Fe	Al	pHw	Pm	H + Al	SB	T	MO	Pr	Ap	Aa	
B	1.00																									
Ba	<b>0.62</b>	1.00																								
Cd	<b>0.94</b>	<b>0.58</b>	1.00																							
Co	-0.11	0.20	-0.08	1.00																						
Cr	0.00	-0.38	-0.04	-0.18	1.00																					
Cu	<b>0.83</b>	0.31	<b>0.81</b>	-0.06	0.26	1.00																				
Mn	0.51	<b>0.83</b>	0.40	0.32	-0.06	0.22	1.00																			
Ni	<b>0.70</b>	<b>0.54</b>	0.51	0.25	0.27	<b>0.68</b>	<b>0.65</b>	1.00																		
Pb	0.50	<b>0.89</b>	0.45	0.31	-0.24	0.16	<b>0.93</b>	<b>0.55</b>	1.00																	
Sr	0.17	0.33	0.34	-0.08	-0.31	0.15	-0.04	-0.10	0.24	1.00																
V	0.11	-0.24	0.02	-0.36	<b>0.81</b>	0.24	0.02	0.37	-0.10	-0.24	1.00															
Zn	0.49	<b>0.83</b>	0.40	0.44	-0.14	0.26	<b>0.98</b>	<b>0.66</b>	<b>0.90</b>	-0.01	-0.07	1.00														
As	0.26	-0.21	0.29	-0.43	0.44	0.34	-0.13	0.15	-0.16	0.13	<b>0.66</b>	-0.19	1.00													
Hg	0.03	-0.10	0.08	-0.13	-0.27	-0.19	0.08	-0.21	0.12	-0.04	-0.05	0.06	-0.02	1.00												
Fe	<b>0.53</b>	0.19	<b>0.57</b>	-0.01	0.32	<b>0.53</b>	0.24	<b>0.54</b>	0.31	0.29	<b>0.61</b>	0.22	<b>0.73</b>	0.12	1.00											
Al	0.13	-0.28	0.06	-0.49	<b>0.78</b>	0.39	-0.18	0.18	-0.34	-0.02	<b>0.63</b>	-0.22	0.39	-0.29	0.17	1.00										
pHw	0.26	0.50	0.24	<b>0.65</b>	0.16	0.22	<b>0.57</b>	0.53	<b>0.58</b>	-0.01	-0.02	<b>0.57</b>	-0.11	-0.50	0.24	-0.19	1.00									
Pm	-0.14	0.27	-0.08	<b>0.81</b>	-0.28	-0.19	0.30	0.05	0.33	0.03	<b>-0.57</b>	0.35	-0.42	-0.26	-0.23	<b>-0.59</b>	<b>0.67</b>	1.00								
H + Al	-0.07	<b>-0.54</b>	-0.08	<b>-0.70</b>	0.21	-0.02	-0.47	-0.34	<b>-0.60</b>	-0.20	0.24	-0.52	0.30	0.42	-0.12	0.42	<b>-0.83</b>	<b>-0.65</b>	1.00							
SB	0.48	<b>0.84</b>	0.36	0.44	-0.25	0.14	<b>0.94</b>	<b>0.58</b>	<b>0.93</b>	-0.04	-0.21	<b>0.93</b>	-0.32	0.04	0.10	-0.36	<b>0.64</b>	0.44	<b>-0.61</b>	1.00						
T	0.37	0.14	0.24	-0.44	0.02	0.10	0.32	0.14	0.15	-0.28	0.09	0.26	0.06	<b>0.56</b>	-0.05	0.17	-0.41	-0.39	<b>0.65</b>	0.20	1.00					
MO	-0.51	-0.26	<b>-0.58</b>	0.16	0.21	-0.43	-0.05	0.03	-0.10	-0.09	0.46	-0.02	0.18	0.06	0.22	0.09	-0.12	-0.13	0.00	-0.17	-0.16	1.00				
P-rem	-0.19	0.28	-0.06	<b>0.58</b>	<b>-0.66</b>	-0.32	0.06	-0.30	0.25	0.23	<b>-0.83</b>	0.11	<b>-0.64</b>	-0.10	-0.42	<b>-0.76</b>	0.39	<b>0.75</b>	<b>-0.62</b>	0.31	-0.48	-0.35	1.00			
Ap	0.20	-0.22	0.04	<b>-0.55</b>	<b>0.78</b>	0.34	-0.05	0.33	-0.23	-0.22	<b>0.80</b>	-0.13	<b>0.59</b>	-0.28	0.32	<b>0.89</b>	-0.12	<b>-0.63</b>	0.42	-0.24	0.29	0.21	<b>-0.89</b>	1.00		
Aa	-0.18	0.05	-0.03	0.56	-0.55	-0.32	0.04	-0.33	0.16	0.04	-0.75	0.08	-0.53	0.34	-0.34	-0.79	0.19	0.72	-0.28	0.22	-0.13	-0.34	0.81	-0.90	1.00	

Os teores de Al, As, B, Cd, Co, Cr, Cu, Fe e V foram correlacionados com ao menos uma fração granulométrica do solo em mais de uma província geológica. Esses elementos não apresentaram correlação significativa com a Soma de Bases (%), sugerindo que o teor desses elementos químicos na camada superficial dos solos de Minas Gerais independe da capacidade de troca catiônica do solo.

Os teores de B, Cd, Cu e V apresentaram correlação significativa com os teores de Fe e P<sub>r</sub> ao menos em três das quatro províncias geológicas. Os teores de As, Co, Cr, Mn, Ni e Zn também registraram correlação significativa com os teores de Fe. Dentre os elementos químicos correlacionados com as frações granulométricas, apenas os teores de B e Co correlacionaram-se com os teores de Al e Mn em ao menos três províncias geológicas, respectivamente. Alloway (1990) relatou a afinidade de Co, Cu e V com a fração oxidica de solos.

Analisando cada província individualmente, os teores de Fe correlacionaram-se significativamente ao menos com o teor de cinco elementos químicos. O teor de Mn no solo é correlacionado significativamente com os teores de Al, B, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, V e Zn nos solos da província Paraná. Nas demais províncias essa correlação se restringe a, no máximo, oito elementos químicos. Por sua vez, o teor de Al na camada superficial do solo se correlaciona apenas com o teor de Cr e V na camada superficial de solos da Província Tocantins, e se correlaciona com pelo menos quatro elementos químicos nas demais províncias geológicas. Tais resultados sugerem que os óxidos de Fe são relevantes na co-precipitação de elementos químicos em todas as províncias geológicas, enquanto os óxidos de Al são menos relevantes na província Tocantins e os óxidos de Mn mais relevantes na província Paraná.

#### *Caracterização geoquímica dos solos por classificação pedológica*

Os teores médios de argila e de matéria orgânica no solo, partículas importantes na manutenção dos teores de elementos traços em solos (ALLOWAY, 1990), não foram elevados nas mesmas subordens (Tabela 7). Os Nitossolos Hálicos e Gleissolos Háplicos apresentaram os maiores teores médios de argila, enquanto Chernossolos Ebânicos e Cambissolos Húmicos apresentaram os maiores teores de matéria orgânica.

Tabela 7. Estatística descritiva das propriedades físicas e químicas da camada superficial de solos por subordem de solo.

Sub-ordem	pHw		Pm		H + Al		SB		T		MO		P-rem		AG		AF		SILTE		ARG		Aa	
	Média	CV	Média	CV	Média	CV	Média	CV	Média	CV	Média	CV	Média	CV	Média	CV	Média	CV	Média	CV	Média	CV	Média	CV
CX	5.47	14.45	5.65	285.11	6.01	90.74	2.22	124.79	8.34	65.01	5.47	130.12	31.41	44.22	17.35	71.74	20.43	70.15	30.99	56.77	31.21	52.05	32.95	83.78
GM	4.83	10.28	12.54	174.10	12.56	70.01	1.33	86.45	13.89	64.19	10.96	87.28	22.80	48.86	31.38	78.70	24.38	90.35	15.00	77.03	29.10	91.07	68.94	87.28
GX	4.92	3.91	3.88	68.37	7.76	35.67	1.60	106.53	9.36	27.19	4.94	70.22	20.12	44.09	12.20	187.94	9.20	93.31	21.20	31.54	57.40	48.16	20.29	56.74
LA	5.24	19.78	3.42	143.94	6.12	68.73	2.99	136.41	9.12	45.50	4.04	115.93	28.06	48.14	24.57	67.88	18.32	100.28	14.59	82.86	42.55	55.30	31.27	101.38
LV	5.40	13.23	5.42	215.84	5.99	55.60	2.97	143.14	8.96	49.48	4.40	117.25	26.47	48.11	14.08	82.99	21.23	88.79	20.65	65.27	43.96	50.10	28.71	154.79
LVA	5.06	11.26	2.29	162.96	6.89	50.99	1.56	201.18	8.45	50.87	4.18	77.85	28.05	50.12	20.16	61.11	22.50	70.10	15.58	74.27	41.75	48.99	28.05	111.43
NV	6.13	13.23	1.87	133.98	4.02	17.21	10.13	71.40	14.15	50.81	3.47	47.98	35.63	22.16	11.00	88.70	23.83	39.84	24.83	39.32	40.33	31.70	35.74	38.06
NX	5.54	14.35	2.78	50.95	5.58	40.73	3.65	82.96	9.23	23.73	8.53	105.64	23.80	39.58	23.38	66.00	16.75	44.30	15.63	49.33	44.25	30.46	21.66	21.45
PV	5.76	8.20	2.90	116.89	3.54	43.02	3.91	77.57	7.46	37.72	8.16	114.24	34.16	31.59	19.58	58.28	32.07	45.60	17.02	75.07	31.43	35.81	29.64	72.12
PVA	5.61	13.13	3.13	186.93	4.53	46.48	4.45	95.67	8.99	40.12	3.82	81.13	34.95	32.43	21.95	53.25	22.83	72.08	19.18	72.13	36.03	45.06	31.83	70.65
RL	5.44	12.13	3.97	111.61	5.60	63.57	2.24	113.21	7.85	55.47	4.36	72.74	34.87	34.36	16.08	75.20	23.45	73.16	38.08	56.47	22.42	58.73	48.21	91.62
RQ	5.19	10.34	2.17	90.79	4.27	83.35	0.37	70.39	4.64	79.24	1.72	130.06	46.21	31.06	29.71	53.52	46.14	54.78	7.82	110.43	16.33	82.64	40.31	75.34
RY	6.14	17.38	11.59	119.68	3.41	70.67	6.10	87.71	9.50	53.39	4.87	157.13	41.00	66.96	7.80	138.80	33.95	74.96	32.43	56.95	25.83	65.18	53.67	75.90
SX	4.78	8.78	1.33	72.75	5.68	22.31	0.45	185.48	6.13	26.64	3.23	66.38	24.85	36.64	15.25	110.04	21.00	71.48	20.50	75.83	43.25	37.73	16.21	46.78
TC	4.25	1.66	0.45	15.71	7.15	28.68	0.30	141.42	7.45	33.22	2.50	56.57	22.75	49.42	41.00	82.78	9.00	47.14	6.50	76.15	43.50	56.89	18.50	26.14
CH	4.00	-	1.50	-	7.90	-	0.40	-	8.30	-	16.00	-	10.00	-	26.00	-	24.00	-	16.20	-	33.70	-	24.63	-
GH	5.30	-	1.50	-	2.70	-	0.40	-	3.10	-	1.20	-	42.30	-	41.00	-	49.00	-	1.00	-	9.00	-	34.44	-
ME	8.00	-	19.90	-	0.00	-	19.60	-	19.60	-	17.40	-	28.50	-	8.00	-	23.00	-	31.00	-	38.00	-	51.58	-
MT	6.40	-	1.30	-	3.50	-	13.00	-	16.50	-	4.70	-	37.10	-	6.00	-	12.00	-	42.00	-	40.00	-	41.25	-
PA	5.80	-	4.90	-	5.40	-	7.30	-	12.70	-	6.10	-	43.30	-	34.00	-	19.00	-	18.00	-	29.00	-	43.79	-

Agrupando os dados em função da classificação do solo, os maiores teores de analitos foram registrados em duas subordens: Nitossolos Vermelhos e Cambissolos Háplicos, seguidos por Latossolos Vermelhos, Neossolos Litólicos e Neossolos Regolíticos (Tabela 8). Os Nitossolos Vermelhos apresentaram os teores médios de Ba, Cd, Co, Cu, Fe, V e Zn mais elevados. Os Cambissolos Háplicos apresentaram os teores médios de As, Co, Cr, Hg, Mn e Ni mais elevados. Esse resultado sugere uma forte associação dos teores com o material de origem, uma vez que Cambissolos e Neossolos possuem muitas de suas características físicas e químicas relacionadas ao material de origem (EMBRAPA, 2006; OLIVEIRA, 2008). Por sua vez, os Nitossolos Háplicos e Latossolos Vermelhos apesar de apresentarem grau de intemperismo mais avançado do material de origem, possuem elevado teor médios de argila e de Fe (Tabela 7 e Tabela 8), que atuam na adsorção e co-precipitação de elementos maiores e traços no solo (MIGUEL e LUIZ-SILVA, 2009; KABATA-PENDIAS, 2011). Os Nitossolos Háplicos também podem ser derivados de rochas ígneas máficas, que, reconhecidamente, possuem maiores teores de elementos menores e elementos traços (FAURE, 1991; KER, 1997).

Esse resultado vai de encontro aos teores médios registrados por Schuckecht *et al.* (2012). Em estudo na região Nordeste do Brasil, os autores registraram os maiores teores associados à Luvisolos e Planossolos. As amostras de Latossolos estiveram entre as ordens com menores teores (SCHUCKECHT *et al.*, 2012) O autor atribuí os teores elevados dos Luvisolos ao baixo grau de intemperismo.

Tabela 8. Teores médios de elementos maiores e traços por classificação de solo.

Subordem	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Sr	V	Zn	As	Hg	Fe	Al
	----- mg kg <sup>-1</sup> -----														----- g kg <sup>-1</sup> -----	
CX	8.66	110.88	1.15	13.24	152.70	45.07	1962.80	38.58	20.29	10.10	79.38	47.42	26.00	0.71	38.26	72.52
GM	2.13	72.91	0.05	8.04	61.26	22.07	158.04	22.71	11.43	5.46	60.20	24.16	1.14	0.02	18.55	59.04
GX	3.4	3.4	0.1	4.1	68.7	29.7	21.5	15.0	14.1	2.9	66.9	18.7	1.4	0.0	11.5	144.6
LA	6.18	119.97	1.14	5.51	58.36	36.89	195.94	14.93	12.62	11.00	85.07	39.39	6.56	0.10	47.51	58.88
LV	10.04	81.49	1.99	10.15	130.47	70.58	618.77	28.80	16.37	11.60	190.05	46.41	21.57	0.09	71.16	95.61
LVA	7.25	48.81	1.03	3.29	71.18	36.44	183.65	15.37	14.31	8.97	93.62	28.08	14.42	0.16	45.77	78.32
NV	10.65	132.53	2.55	23.02	107.02	81.79	753.44	47.99	17.01	13.90	111.39	56.86	4.57	0.04	54.95	37.37
NX	5.76	68.51	1.46	6.79	77.70	39.23	278.17	16.00	22.24	10.88	93.58	26.87	4.05	0.03	49.81	44.50
PV	5.45	59.92	0.68	11.13	63.00	32.40	260.98	17.67	11.18	8.09	71.59	33.74	1.29	0.11	37.84	42.95
PVA	6.90	103.31	1.60	8.75	65.46	41.03	347.25	17.88	22.08	23.50	73.20	38.11	2.70	0.10	42.82	45.15
RL	10.40	87.87	0.52	12.40	109.58	31.00	723.50	36.50	12.20	9.64	77.84	51.89	14.96	0.02	36.13	99.72
RQ	1.68	23.70	0.60	1.62	27.88	16.89	105.82	7.85	7.30	2.17	25.20	7.58	1.64	0.01	10.50	18.04
RY	7.54	114.21	1.31	8.76	53.89	33.63	448.22	19.21	14.79	26.52	55.16	55.96	9.49	0.03	30.56	45.59
SX	8.99	48.50	1.90	2.49	53.26	39.48	81.43	8.58	11.07	5.69	66.91	30.51	2.58	0.05	51.84	61.15
TC	5.00	29.82	1.31	1.82	24.05	23.35	60.34	5.38	7.83	12.51	52.45	13.45	5.25	0.05	29.56	53.07
CH	1.15	36.41	0.05	5.26	203.06	34.26	237.96	54.27	1.3	2.44	94.84	15.5	0.47	0.06	43.29	75.99
GH	2.99	2.58	0.05	0.21	8.97	1.69	20.33	4.71	9.93	0.96	5.52	2.93	0.3	0.01	1.60	8.83
ME	12.67	81.2	1.72	7.42	56.75	44.38	386.66	20.1	23.6	72.64	57.49	42.57	5.17	0.01	37.70	35.51
MT	5.43	94.98	2.04	16.83	62.14	50.97	689.62	23.05	31.66	15.83	62.37	41.07	6.46	0.01	37.00	28.76
PA	8.35	178.60	1.38	3.83	14.02	47.96	450.48	5.27	36.48	18.05	23.08	30.71	3.55	0.15	23.97	27.52

CX – Cambissolo Háplico; GM – Gleissolo Melânico; GX – Gleissolo Háplico; LA – Latossolo Amarelo; LV – Latossolo Vermelho; LVA – Latossolo Vermelho-Amarelo; ME – Chernossolo Ebânico; NV – Nitossolo Vermelho; NX – Nitossolo Háplico; PA – Argissolo Amarelo; PV – Argissolo Vermelho; PVA – Argissolo Vermelho-Amarelo; RL – Neossolo Litólico; RQ – Neossolo Quartzarênico; RR – Neossolo Regolítico; RY – Neossolo Flúvico; SX – Planossolo Háplico; TX – Luvisso Háplico.

Os menores teores dos analitos foram registrados predominantemente nos Neossolos Quartzarênicos (Tabela 8). Esse resultado é de acordo com os teores médios registrados por Scucknecht *et al.* (2012) em estudo na região Nordeste do Brasil. Em seguida, os menores teores foram registrados em Gleissolos Háplicos (Tabela 8). Embora esses solos sejam distintos do ponto de vista pedogenético, as duas subordens apresentaram baixos teores de óxidos de Fe (EMBRAPA, 2006). Tal hipótese pode ser confirmada pelos baixos teores médios de Fe e baixos valores de Pr registrados, sugerindo baixo teor de óxidos de Fe.

De maneira similar aos teores médios, os Cambissolos Háplicos, Neossolos Litólicos e Latossolos Vermelhos também apresentaram os maiores valores de coeficiente de variação de distribuição dos teores (Tabela 8), evidenciando a diversidade do material de origem desses solos entre as amostras. Os elevados valores de coeficiente de variação dos teores nos Cambissolos e Neossolos são atribuídos ao grau incipiente de pedogênese. O incipiente grau de pedogênese é característica fundamental dessas ordens (EMBRAPA, 2006), e por isso, teoricamente podem ser desenvolvidas de qualquer material de origem, conferindo uma elevada variabilidade nos teores de metais e semimetais. No caso dos Latossolos Vermelhos, em Minas Gerais, esses podem ser derivados principalmente de rochas sedimentares químicas, rochas metamórficas, rochas piroclásticas e de rochas ígneas vulcânicas associadas ou não a sedimentos (KER, 1997), compondo solos com teores diferentes de elementos traços.

Os menores valores de coeficiente de variação foram registrados pelos Neossolos Quartzarênicos (Tabela 8), em função da pobreza química e relativa homogeneidade do material que, em geral, dá origem a esse solo (OLIVEIRA, 2008).

Ao se relacionar a classificação dos solos e a litologia podem-se observar padrões geoquímicos bem definidos. Entre os Cambissolos e Neossolos, os maiores

valores de teores médios de elementos menores e traços foram registrados na Província Paraná. Por sua vez, as amostras de Cambissolos e Neossolos com os menores valores de teores médios foram registrados nas Províncias São Francisco e Mantiqueira, respectivamente (Tabela 9).

Tabela 9. Teor médio (mg/ kg)\* de elementos, segundo classificação de solo e província geológica.

Subordem/Província (n)	Al	As	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	V	Zn
<b>CX</b>																		
Mantiqueira (9)	40,3	7,2	10,0	103,2	1,9	13,7	39,0	49,2	42,8	0,1	407,3	16,0	22,8	0,6	0,1	12,9	45,0	42,4
Paraná (4)	24,6	3,1	11,5	148,6	3,1	20,3	380,0	90,7	66,8	0,0	576,5	74,4	20,7	0,2	0,3	13,3	108,6	47,3
São Francisco (7)	43,4	1,5	6,5	103,1	1,6	15,1	61,3	40,7	31,7	0,0	490,2	18,5	26,6	0,1	0,3	8,6	59,9	32,2
<b>LA</b>																		
Mantiqueira (9)	45,8	4,1	6,6	145,5	1,5	2,8	38,8	32,3	33,2	0,1	106,2	10,5	14,3	0,3	0,4	6,2	64,5	30,8
São Francisco (1)	33,1	0,5	1,2	59,9	0,2	0,7	14,0	4,7	5,3	0,0	76,9	7,1	17,0	0,1	0,2	10,5	4,0	23,6
Tocantins (3)	34,9	0,7	6,1	138,9	1,3	7,1	53,4	28,8	24,7	0,1	409,1	15,7	24,3	0,1	0,7	13,0	60,1	34,4
<b>LV</b>																		
Mantiqueira (11)	83,0	6,2	13,6	80,4	2,7	5,4	96,4	77,5	67,5	0,1	171,5	13,6	19,4	0,5	0,4	13,6	159,9	33,0
Paraná (15)	85,6	7,3	12,5	88,0	2,6	3,7	130,7	75,4	62,4	0,1	191,6	17,5	19,4	1,5	0,3	24,8	143,5	35,4
S. Francisco (10)	66,7	4,5	10,9	66,7	2,8	16,6	362,8	81,4	65,7	0,0	503,6	50,8	14,4	0,2	0,5	10,1	156,3	38,4
Tocantins (6)	76,2	8,0	13,7	71,6	3,1	10,8	111,5	77,2	78,6	0,1	481,8	19,9	29,2	0,4	0,4	6,6	146,9	38,6
<b>LVA</b>																		
Mantiqueira (7)	110,7	9,0	11,7	58,9	2,6	4,7	73,7	65,4	56,4	0,1	261,1	10,5	16,8	0,5	0,4	10,4	136,3	33,3
Paraná (11)	28,2	2,1	3,7	35,3	0,8	2,5	37,0	19,8	21,3	0,0	154,8	10,3	12,0	0,2	0,3	3,3	37,9	17,6
São Francisco (5)	66,6	2,0	6,2	136,2	1,3	1,3	15,8	25,1	30,9	0,1	179,3	3,9	34,9	0,0	0,6	16,1	44,2	21,8
Tocantins (6)	146,6	17,0	15,2	82,8	3,4	2,1	146,3	77,2	93,9	0,1	118,2	12,8	15,9	1,0	0,5	20,4	201,3	33,1
<b>PV</b>																		
Mantiqueira (2)	52,1	2,5	11,5	23,9	1,3	2,5	41,0	25,7	32,4	0,0	23,1	8,0	8,1	0,3	0,1	1,7	40,7	16,0
São Francisco (1)	20,3	1,0	4,8	51,7	1,2	7,9	114,1	24,0	22,6	0,0	177,7	27,6	7,0	0,1	0,3	12,7	59,9	16,6
<b>PVA</b>																		
Mantiqueira (10)	41,2	2,2	7,6	156,1	2,2	10,2	93,8	53,4	48,0	0,0	324,8	20,9	23,4	0,4	0,2	59,5	80,2	42,8
Paraná (3)	32,0	7,3	5,2	103,6	1,9	16,2	47,4	51,0	42,5	0,0	449,8	32,9	26,2	0,6	0,3	21,0	53,8	59,1
S. Francisco (15)	45,9	2,0	6,2	75,7	1,6	5,5	51,0	33,2	37,2	0,1	282,9	10,8	19,2	0,1	0,6	9,5	61,4	35,3
Tocantins (1)	42,2	1,0	6,0	25,8	2,6	2,4	39,9	56,1	44,9	0,1	91,5	9,3	16,7	0,1	0,3	8,7	119,3	25,0
<b>RL</b>																		
Mantiqueira (2)	53,8	2,2	3,3	16,1	0,6	1,2	31,1	15,9	14,7	0,0	60,8	7,9	27,7	0,1	0,3	4,8	28,1	75,6
Paraná (1)	73,7	3,9	15,8	31,2	3,5	82,1	1526,9	104,8	85,4	0,1	940,5	524,5	7,0	0,2	0,1	2,7	171,0	55,0
São Francisco (2)	77,7	1,2	9,6	163,1	1,6	6,7	17,9	34,9	34,1	0,1	249,5	6,3	23,2	0,1	0,8	24,9	57,9	54,8

\* Al e Fe são registrados em g/ kg. CX – Cambissolo Háplico; LA – Latossolo Amarelo; LV – Latossolo Vermelho; LVA – Latossolo Vermelho-Amarelo; PV – Argissolo Vermelho; PVA – Argissolo Vermelho-Amarelo; RL – Neossolo Regolítico.

Solos em estágio mais avançado de intemperismo apresentam padrão diferente. Latossolos Vermelhos e Latossolos Vermelho-Amarelos possuem seus maiores teores médios na província Tocantins. Entre os Latossolos Vermelhos, os teores decrescem na ordem: província São Francisco, província Mantiqueira e província Paraná. Entre os Latossolos Vermelho-Amarelos os teores decrescem da província Mantiqueira para a província São Francisco, e em seguida para a província Paraná (Tabela 9). Os valores de desvio-padrão seguiram os mesmos padrões dos teores médios (Tabela 10).

Tabela 10. Desvio-padrão (mg/ kg)\* de metais, semimetais e ametais, segundo classificação de solo e província litológica.

Subordem/Província	Al	As	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	V	Zn
<b>CX</b>																		
Mantiqueira (9)	15,3	6,3	7,3	58,7	0,9	12,0	21,0	26,0	21,8	0,0	276,9	10,5	8,3	0,4	0,1	18,6	27,6	15,3
Paraná (4)	2,3	3,0	8,5	173,9	2,7	27,2	641,3	98,0	51,4	0,0	542,8	112,6	4,9	0,2	0,2	14,2	84,0	28,2
S. Francisco (7)	18,8	1,0	3,1	87,5	0,9	17,8	51,7	23,3	13,9	0,0	399,7	16,4	20,1	0,1	0,1	7,1	39,5	16,4
<b>LA</b>																		
Mantiqueira (9)	30,3	4,4	4,6	288,0	0,9	4,2	26,8	23,3	23,6	0,1	90,8	8,3	8,7	0,4	0,5	4,2	47,4	26,6
S. Francisco (1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tocantins (3)	11,2	0,3	0,7	85,7	0,1	5,5	6,1	8,4	1,7	0,0	383,8	9,7	5,6	0,1	0,3	2,9	12,7	15,7
<b>LV</b>																		
Mantiqueira (11)	49,0	6,9	7,0	75,6	1,3	7,9	59,1	57,2	46,2	0,1	230,6	8,3	5,3	0,6	0,2	17,4	130,4	16,9
Paraná (15)	39,2	5,0	6,3	43,1	1,4	3,4	110,0	43,2	39,7	0,0	84,5	11,9	8,7	2,8	0,1	26,3	91,6	13,5
S. Francisco (10)	41,7	6,2	8,0	76,1	2,5	23,4	907,4	83,1	55,6	0,0	489,8	113,0	8,6	0,1	0,2	15,9	169,7	30,5
Tocantins (6)	46,1	7,0	5,7	42,1	1,1	11,9	41,8	32,5	31,4	0,0	521,4	9,2	21,9	0,4	0,2	5,8	60,8	12,1
<b>LVA</b>																		
Mantiqueira (7)	80,5	8,1	6,5	44,5	1,4	7,1	62,8	45,1	33,2	0,1	364,2	8,1	7,4	0,6	0,2	6,0	98,5	13,0
Paraná (11)	12,0	1,8	3,1	32,7	0,4	1,6	9,8	9,4	11,8	0,0	110,3	3,1	4,0	0,2	0,2	4,6	21,1	6,5
S. Francisco (5)	57,6	1,4	5,1	147,4	1,0	1,2	8,2	17,8	24,0	0,1	142,9	2,3	44,2	0,0	0,3	15,5	47,5	14,2
Tocantins (6)	52,7	11,2	2,3	63,8	0,5	0,7	56,1	17,6	22,2	0,1	42,6	5,6	5,8	0,6	0,3	10,2	56,4	8,4
<b>PV</b>																		
Mantiqueira (2)	52,1	1,8	8,8	32,0	0,9	3,2	17,9	11,1	16,4	0,0	7,4	1,9	9,6	0,2	0,1	0,0	22,4	5,6
S. Francisco (1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>PVA</b>																		
Mantiqueira (10)	28,8	2,5	9,7	221,2	2,8	9,6	128,3	64,8	57,9	0,0	299,7	26,1	11,4	0,3	0,3	145,7	104,9	22,9
Paraná (3)	16,5	3,5	5,5	55,5	0,8	20,2	4,3	18,8	29,2	0,0	163,1	28,9	2,8	0,2	0,2	28,9	22,7	54,2
S. Francisco (15)	28,4	1,7	3,2	65,4	0,8	4,5	48,6	18,1	20,9	0,1	225,6	9,7	18,1	0,1	0,5	11,8	32,6	19,9

Tocantins (1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
RL																			
Mantiqueira (2)	28,8	1,4	0,9	7,2	0,5	0,4	17,9	5,7	6,2	0,0	24,1	0,0	2,9	0,1	0,0	2,5	25,5	82,1	
Paraná (1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
S. Francisco (2)	15,2	0,6	1,6	144,6	0,1	7,1	3,1	6,9	1,3	0,0	268,5	4,0	23,6	0,0	0,6	8,4	2,2	45,0	

\* Al e Fe são registrados em g/ kg.

CX – Cambissolo Háplico; LA – Latossolo Amarelo; LV – Latossolo Vermelho; LVA – Latossolo Vermelho-Amarelo; PV – Argissolo Vermelho; PVA – Argissolo Vermelho-Amarelo; RL – Neossolo Litólico.

A análise de correlação realizada entre os elementos químicos e propriedades do solo indicou quatro grupos de elementos: a) elementos correlacionados com o teor de Fe e textura do solo; b) elementos correlacionados com a capacidade de troca catiônica do solo; c) elementos correlacionados com os teores de Al e Mn, e; d) elementos correlacionados com o teor de matéria orgânica no solo (Tabela 11).

Os elementos melhor correlacionados com o teor de Fe no solo foram elementos trivalentes e divalentes, em ordem decrescente de importância: V > Cu > B, Cr > Cd > Co > Ba > Ni > Sr > Al > Pb > Hg > Mn. A magnitude das correlações entre os elementos com os teores de argila seguem ordem ligeiramente similar: Cd > Fe > B, Cu e V > Zn e Al > Ba, Co, Cr e Sr > As e Hg > Mn, Ni e Pb.

Os elementos bem correlacionados com os teores de Al no solo foram: B > V > Mn > Cr, Pb, Sr, Fe > Ba, Cd, As e Hg > Cu > Co e Ni. A relativa mobilidade do Mn é refletida em uma correlação mais forte com elementos divalentes, que não são incorporados na estrutura dos minerais secundários, e portanto, são lixiviados. Em ordem decrescente de magnitude são: Zn > B > Ba e Sr > Co e Pb > Ni > Hg > Cd, Cr, As > Cu, V e Al > Fe.

Os elementos químicos bem correlacionados com os teores de matéria orgânica no solo foram: V > Cd, Cr e Sr > B, Fe, Pb e Zn > Ba, Cu e Al > Mn, As e Hg > Co e Ni. Os valores de correlação não seguiram a ordem de preferência de complexação pela matéria orgânica proposta por Alloway (1990).

Os elementos químicos bem correlacionados com a capacidade de troca catiônica do solo foram: Zn > Co e Sr > B e Cd > Ba, Cu e Mn > Ni e V > As e Pb > Cr, Fe e Hg > Al. Esses elementos são predominantemente divalentes; elementos não incorporados na estrutura cristalina dos minerais, não possuem correlação com a textura do solo e são

lixiviados durante o processo de pedogênese, por isso estão presentes adsorvidos às partículas finas do solo (MARQUES et al., 2004).

Os valores de correlação indicaram que os teores de Fe, representando teores de óxidos de Fe, correspondem à fração mais importante na manutenção dos teores de elementos maiores e traços nos solos do Estado. Há uma forte dependência do teor de elementos químicos dos teores de Fe em Cambissolos Háplicos, Latossolos Vermelho-Amarelos, Latossolos Vermelhos, Nitossolos Vermelhos, Argissolos Háplicos e Neossolos Quartzarênicos.

Com valores de correlação mais baixos e restritos a menos elementos químicos, os óxidos de Mn e óxidos de Al correspondem à segunda fração mais relevante na manutenção de teores de elementos maiores e traços em solos de Minas Gerais. Esses óxidos são ainda mais importantes que óxidos de Fe em Argissolos Vermelhos, Latossolos Amarelos e Neossolos Litólicos.

Os valores de correlação indicam que a capacidade de troca catiônica no solo é importante para Gleissolos Háplicos, Neossolos Flúvicos e Planossolos Háplicos. Em ambas as ordens a herança do material de origem não é sentida na composição geoquímica do solo. Uma vez que o critério de classificação de Neossolos Flúvicos é pautado na sedimentação aluvial de detritos de qualquer natureza, o processo pedogenético de adição é que garante a composição química do solo. Por sua vez, tanto Gleissolos Háplicos quanto Planossolos Háplicos podem se constituir como ambientes redutores, reduzindo a importância dos óxidos de Fe e Mn em relação à capacidade de troca catiônica na manutenção de elementos químicos no solo.

Os baixos valores de correlação entre os teores de matéria orgânica, com os teores de elementos químicos nos solos de Minas Gerais sugerem que essa fração não é importante na manutenção de elementos maiores e traços nos solos. A fração orgânica

do solo somente parece ter sensível relevância para as ordens de Latossolos Vermelho-Amarelos, Nitossolos Vermelhos, Neossolos Quartzarênicos e Planossolos Háplicos.

#### *Análise de agrupamento*

A análise de agrupamento relevou três grupos (Figura 3). O primeiro grupo compreende Al e Fe; o segundo compreende Ba, Mn, Cr, V; e o terceiro compreende As, B, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Sr e Zn. O primeiro grupo é composto por elementos de baixa mobilidade sob várias condições ambientais (REIMANN e CARITAT, 1998). Esses elementos foram minerais primários e secundários resistentes ao intemperismo.

O segundo grupo representa elementos mais susceptíveis à lixiviação no solo de acordo com as condições ambientais. Em ambientes de intenso intemperismo são lixiviados. São encontrados no solo como minerais primários e secundários de estabilidade reduzida. O terceiro grupo compreende em maioria elementos traços no solo, e possuem sua ocorrência no solo associada ao enriquecimento da rocha (ALLOWAY, 1990).

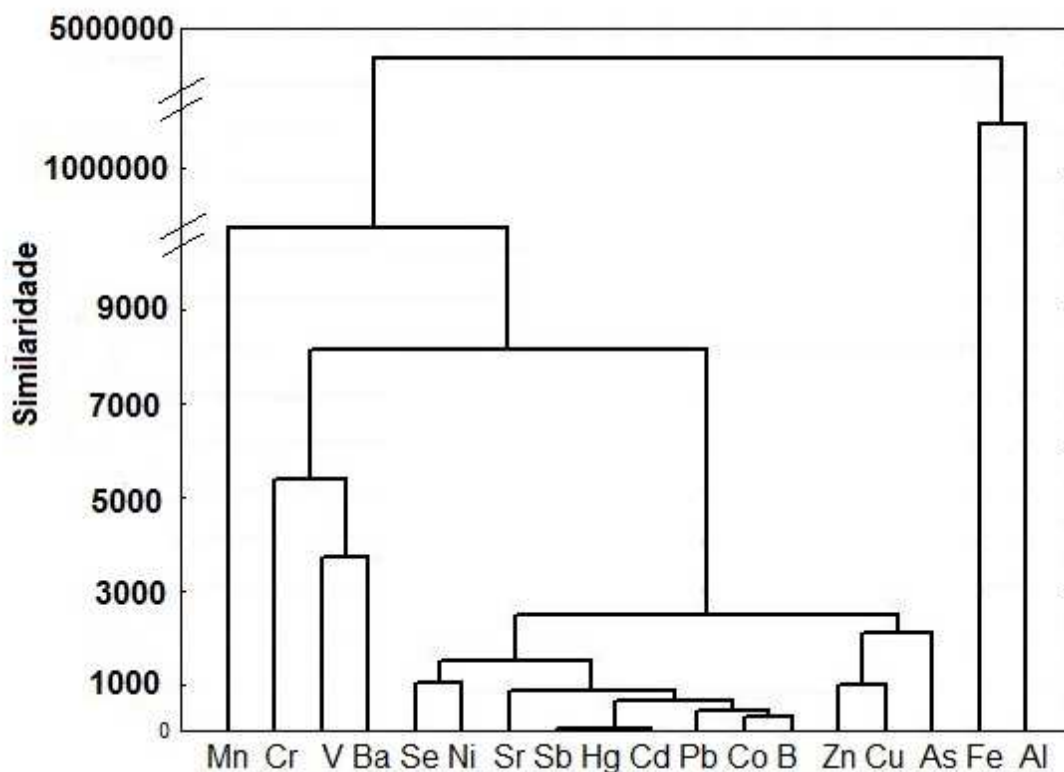


Figura 3. Dendrograma da análise cluster.

## CONCLUSÕES

Os teores registram elevada variância e valores médios acima dos observados em outros estudos desenvolvidos em solos brasileiros, refletindo a diversidade geológica e pedológica do Estado.

As amostras localizadas nas províncias geológicas São Francisco e Paraná registraram os maiores teores médios de elementos, e os maiores valores de desvio-padrão. A província Mantiqueira registrou os menores teores e os menores desvios.

As amostras de Cambissolos Háplicos registraram os maiores teores e maiores desvios, evidenciando a diversidade geológica do material de origem desses solos. Os Neossolos Quartzarênicos e Gleissolos Háplicos registraram os menores teores, evidenciando a pobreza do material de origem em elementos traços.

Os elementos químicos foram agrupados em três grupos de acordo com sua susceptibilidade à lixiviação em ambientes tropicais.

O conhecimento do *background* geoquímico no Estado é o primeiro passo para o aprimoramento da Deliberação Normativa que estabeleceu um valor de referência de qualidade único para o Estado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BIONDI, C. M. (2010) *Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do Estado de Pernambuco*. 58 f. Universidade Federal Rural de Pernambuco- Recife. 58 f.

CAMPANA, A. C. M. (2009) *Verificação dos efeitos das variâncias e das relações de variáveis ligadas à pecuária de leite no agrupamento dos produtores*. Universidade Federal de Viçosa- Viçosa, MG. 59 f.

CHUNG, J-B.; SA, T-M. (2001) Chromium oxidation potencial and related soil characteristics in arable upland soils. *Communications in soil science and plant analysis*, 32, p.1719-1733.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL (COPAM). Deliberação Normativa COPAM nº 166, de 29 de junho de 2011. Altera o Anexo I da Deliberação Normativa Conjunta COPAM CERH nº 2 de 6 de setembro de 2010, estabelecendo os Valores de Referência de Qualidade dos Solos.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA); MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Resolução n.º 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

COSTA, A. T. (2007) *Registro histórico de contaminação por metais pesados, associados à exploração aurífera no alto e médio curso da bacia do ribeirão do Carmo, QF: Um estudo de sedimentos de planícies de inundação e terraços aluviais*. 257 f. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

COMPANIA PESQUISA RECURSOS MINERAIS – Serviço Geológico do Brasil. GEOBANK. *Geoquímica do Bambuí*. Etapa I – MG. Disponível em:

<[http://geobank.sa.cprm.gov.br/pls/publico/geoquimica.consulta\\_geoquimica.Cons\\_geoq](http://geobank.sa.cprm.gov.br/pls/publico/geoquimica.consulta_geoquimica.Cons_geoq)>. Acesso em: 10 de set. 2012.

DESCHAMPS, E.; CIMINELLI, V. S. T.; WEIDLER, P.; RAMOS, A. Y. (2003) Arsenic sorption onto soils enriched in Mn and Fe minerals. *Clays and clay minerals*, 51, p.197-204.

SCHOBENHAUS, C.; COELHO, C. E. S. (1988). *Principais depósitos minerais do Brasil*. Metais básicos não ferrosos, ouro e alumínio. Vol. 3. Brasília : DNPM.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). (2006) *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. 2. ed. Rio de Janeiro : Embrapa Solos, 306 p.

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. (2006). Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 10, 699-705.

FAURE, G. (1991) *Principles and applications of inorganic geochemistry*. New York : Macmillan Publishing Company, 500 p.

FERNANDES, A. J.; MALDENER, C. H.; AZEVEDO SOBRINHO, J. M.; PRESSINOTTI, M. M. N.; WANHFRIED, I. (2010) Estratigrafia dos Derrames de Basaltos da Formação Serra Geral (Ribeirão Preto - SP) Baseada na Geologia Física, Petrografia e Geoquímica. *Revista do Instituto de Geociências – USP*, 10, 73-99.

FUNDAÇÃO INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). *Contas Regionais do Brasil 2004 – 2008*. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/lojavirtual/fichatecnica.php?codigoproduto=90175>>. Acesso em: 2 jun. 2011.

JENKINS, D. A.; JONES, G. W. Trace elements in rocks, soils, plants, and animals: Introduction. In: DAVIES, B. E. (edt.). (1980) *Applied soil trace elements*. Chichester : John Wiley & Sons, p.1-20.

KABATA-PENDIAS, A. (2011) *Trace elements in soils and plants*. 4a. ed. Boca Raton : CRC Pres, 520 p.

KER, J. C. (1997) Latossolos do Brasil: Uma revisão. *Geonomos*, 1, 17-40.

RESENDE, M.; CURTI, N.; KER, J. C.; RESENDE, S. B. (2005) *Mineralogia de solos brasileiros. Interpretações e aplicações*. Lavras : Editora UFLA, 187 p.

MATSCHULLAT, J.; HÖFLE, S.; SILVA, J.; MELLO, J. W. V.; MELO Jr.; G. M.; PLEBOM, A.; REIMANN, C. (2012) A soil geochemical background for northeastern Brazil. *Geochemistry: Exploration, environment, analysis*, 12, 197-209.

MAPA de Solos do Estado de Minas Gerais. Universidade Federal de Viçosa; Universidade Federal de Lavras; Fundação Estadual do Meio Ambiente de Minas Gerais. 2010. Mapa col. 1:600.000. Projeção Policônica.

MAPA Geológico do Estado de Minas Gerais. Companhia Mineradora de Minas Gerais (COMIG). 2003. Mapa col. 1:1.000.000. Projeção Policônica.

MARQUES, J. J.; SCHULZE, D. G.; CURTI, N.; MERTZMAN, S. A. (2004) Trace elemento geochemistry in Brazilian Cerrado soils. *Geoderma*, 121, 31-43.

MELFI, A. J.; ENZO, M.; NARDI, A. J. R.. Geological and magmatic aspects of the Paraná basin – An introduction. In: Enzo M. Piccirillo; Adolpho José Melfi (org.). (1988) *The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin*. São Paulo: IAG-USP., pp. 01-13.

MELLO, F. A. F.; BRASIL SOBRINHO, M.O.C.; ARZOLLA, S.; SILVEIRA, R.I.; COBRA NETO, A.; KIEHL, J.C. (1985) *Fertilidade do solo*. 2. ed Piracicaba: Nobel, 400 p.

MIGUEL, G. F.; LUIZ-SILVA, W. Fracionamento geoquímico de rochas básicas da formação Serra Geral, bacia do Paraná, como subsídio ao balanço de massa em perfis de solos. CONGRESSO INTERNO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNICAMP. 17, Setembro, 2009.

MOREIRA, A .A.N.; CAMELIER, C. Relevo. In: GALVÃO, M. G. (coord.). (1977) *Geografia do Brasil, Região Sudeste*. Rio de Janeiro : IBGE, p. 1 - 50.

OLIVEIRA, J. B. (2008) *Pedologia aplicada*. Piracicaba : FEALQ.

PERELOMOV, L. V.; KANDELER, E. (2006) Effects of soil microorganisms on the sorption of zinc and lead compounds by goethite. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 169, 95-100.

PINTO, C. P. (1995) *Petrologia de rochas alcalinas, cálcio-alcalinas e toleíticas da serra da Mantiqueira em Minas Gerais – Brasil*. 143 f. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

REIMANN, C.; DE CARITAT, P. (1998) *Chemical elements in the environment*. Facts sheets for the geochemist and environmental scientist. Heidelberg : Springer.

RESENDE, M.; CURI, N.; KER, J. C.; RESENDE, S. B. *Mineralogia de solos brasileiros. Interpretações e aplicações*. Lavras : Editora UFLA, 2005. 187 p.

RODRIGUES, A. S. L.; NALINI Jr., H. A. N. (2009). Valores de background geoquímico e suas implicações em estudos ambientais. *Revista Escola de Minas*, 62, 155-165.

SATO, H.; FEHLER, M. C.; MAEDA, T. (2012) *Seismic Wave Propagation and Scattering in the Heterogeneous Earth*. 2a. ed. 510 p.

SCHUCKECHT, A.; MATSCHULLAT, J.; CARITAT, P.; SILVA, J.; MELO Jr., G.; PLEBOM, A; MELLO, J. W. V. (2012) Pedogeochemistry in NE-Brazil – Compared to Australia and Europe. *Science of the total environment*, 438, 342-356.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (2007) *Method 3051*. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils.

WERNICK, E. (2004) *Rochas magmáticas*. Conceitos fundamentais e classificação modal, química, termodinâmica e tectônica. São Paulo : Editora UNESP. 655p.

## **CAPÍTULO 3**

# **KRIGAGEM ORDINÁRIA DOS TEORES DE ELEMENTOS MAIORES E ELEMENTOS TRAÇOS EM SOLOS DO ESTADO DE MINAS GERAIS**

## INTRODUÇÃO

Solo é produto da interação de diversos fatores de formação, alguns deles: i) material de origem; ii) relevo; iii) clima; iv) organismos; e v) tempo (JENNY, 1941). A interação entre esses agentes ao longo do espaço geográfico em diferentes intensidades promove uma grande variabilidade espacial pedológica, que por sua vez se expressa também em variabilidade espacial geoquímica (LICHT *et al.*, 2006; REIMANN *et al.*, 2009).

Em 1993, a União Internacional de Ciências Geológicas e a Associação Internacional de Geoquímica e Cosmoquímica iniciaram um projeto de definição do *geochemical baseline*<sup>1</sup> em todos os continentes (SALMINEN, 2006). Recentemente foram divulgados os resultados para o continente europeu (de Vos e Tarvainen, 2006). Estudos dessa natureza em ambientes tropicais ainda são escassos (SCHUCKNECHT *et al.*, 2012).

O trabalho de Salminen (2006) não propôs apenas o background geoquímico do continente europeu, mas também avaliar a variação espacial dos teores. A partir de 805 amostras de solo, de Vos e Tarvainen (2006) interpolaram os teores de elementos maiores, menores e traços para todo o continente através de técnicas de geoestatística, obtendo resultados satisfatórios.

Diferente da estatística convencional, que pressupõe que o fenômeno estudado possui independência espacial, a geoestatística parte do princípio que a ocorrência de uma variável 'x' qualquer, em uma área de estudo, possui dependência espacial, ou seja,

---

<sup>1</sup>Não se trata do background geoquímico por não derivar de amostras retiradas em áreas não antropizadas. Numa tradução livre, corresponde ao teor de base geoquímico.

que a distância pode prever, com grau de confiabilidade estatístico, o valor de uma variável estudada (ROGERSON, 2001).

Tal método interpola os valores de uma variável, a partir de um modelo matemático que tenta reproduzir a relação de distância entre os eventos e variância dos valores da variável entre os mesmos. Por exemplo, estudando a distribuição dos valores de anos de estudo de jovens entre os municípios de um estado, a geoestatística procura estabelecer uma relação entre a distância dos municípios e a variância dos valores de anos de estudo desses mesmos municípios.

O uso da dependência espacial como técnica estatística foi desenvolvida por Daniel G. Krige na década de 1960 do século passado para fins de mineração. Sua aplicação em solos tornou-se mais popular com os estudos de agricultura de precisão (CÂMARA e MEDEIROS, 1998). Atualmente, estudos de geoquímica também têm abordado esse ramo da Geografia (PANAHI *et al.*, 2004; LI *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2008).

O Estado de Minas Gerais é a quarta maior unidade federativa do país (IBGE, 2011). O Estado conta com uma diversidade ímpar de litologia e solos (MOREIRA e CAMELIER, 1977; COMIG, 2003; UFV *et al.*, 2010).

Em vista da dimensão territorial do Estado, e de sua diversidade geo-pedológica, tão importante quanto à definição de um *background* geoquímico estadual, é conhecer a variabilidade espacial desse. Nesse sentido, o presente trabalho objetivou analisar a dependência espacial dos teores de elementos e interpolar os valores para todo o território do Estado de Minas Gerais.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

### *Caracterização da área*

O Estado de Minas Gerais ocupa uma área de 588.384 km<sup>2</sup> dividida entre seus 853 municípios (IBGE, 2011). De acordo com COMIG (2003) os terrenos do Estado podem ser agrupados em quatro grandes províncias geológicas (Figura 1): (i) São Francisco, que inclui: a) os relevos modelados em rochas cristalinas do Arqueano, majoritariamente cobertos por rochas sedimentares proterozóicas químicas e clásticas do Grupo Bambuí, e estas recobertas por rochas sedimentares psamíticas cretáceas ao Norte e, b) as altas superfícies modeladas em rochas metamórficas quartzíticas e itabiríticas do Proterozóico, com as unidades Espinhaço e Quadrilátero Ferrífero; ii) Mantiqueira, que contém as escarpas e maciços modelados em rochas proterozóicas cristalinas e cristalofilianas, constituídos por geossinclíneos do Arqueozóico, onde se encontram as unidades Serra da Mantiqueira, Planalto Sul de Minas, Planaltos Cristalinos Rebaixados; iii) Tocantins, também com escarpas e maciços antigos em rochas proterozóicas cristalinas e cristalofilianas do Arco da Canastra; iv) Paraná, uma geossinclinal preenchida com rochas sedimentares paleozóicas, entremeadas com rochas ígneas básicas juro-cretáceas recobertas por rochas psamíticas cretáceas (MOREIRA E CAMELIER, 1977).

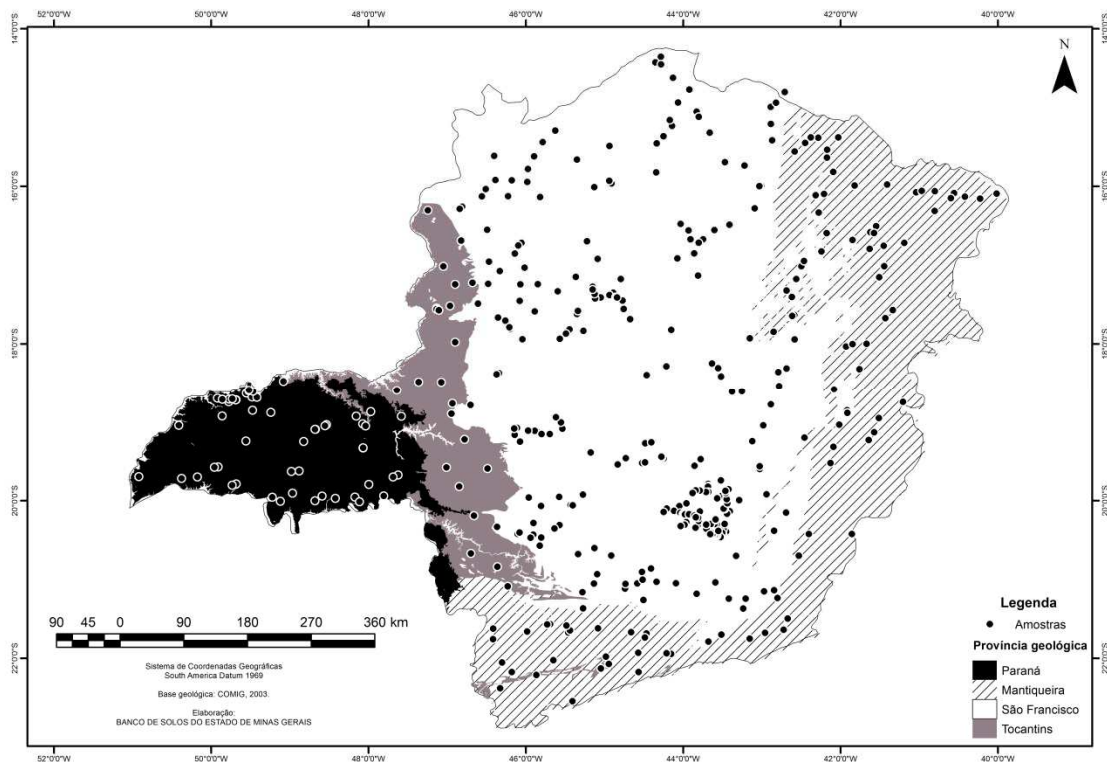
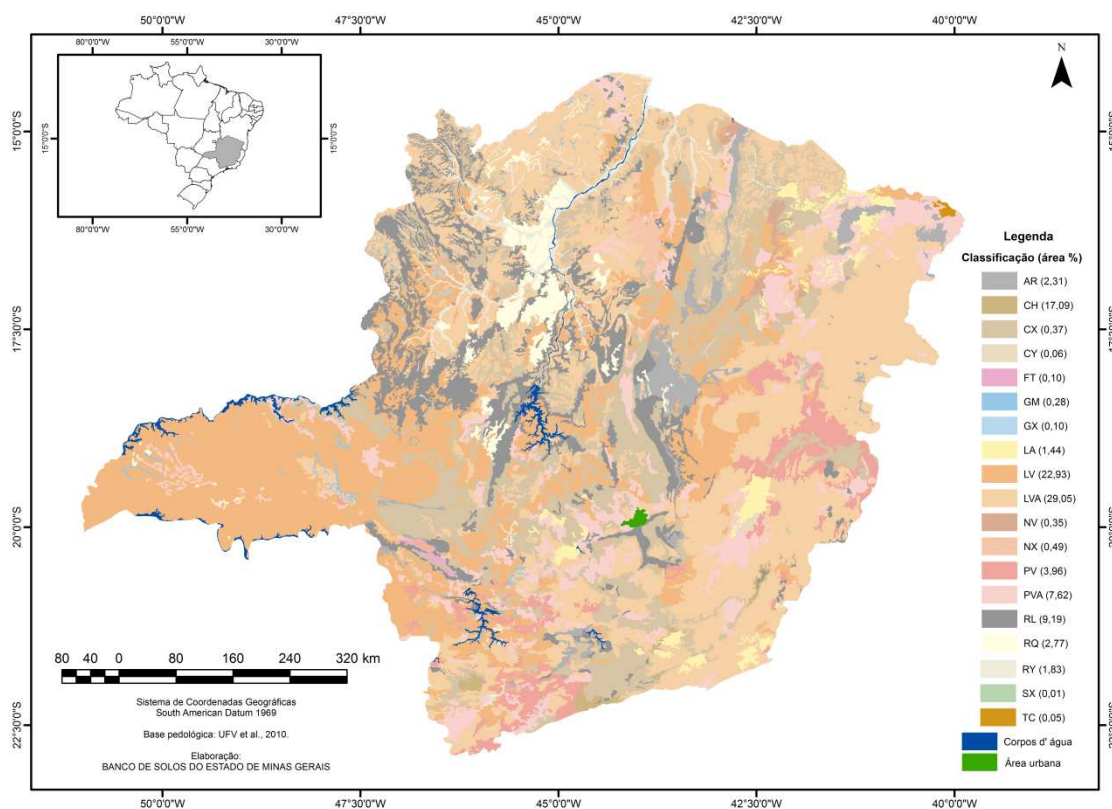


Figura 1. Províncias geológicas e amostras coletadas na área de estudo.

Todas as treze ordens de solo são registradas no Estado, com escalas de ocorrência diferentes (Figura 2). Entre as mais abundantes, registram-se a ordem de Latossolos (53,42 %), Cambissolos (17,53 %), Neossolos (13,78 %), e Argissolos (11,58 %) (UFV *et al.*, 2010). De forma geral, sobrepondo os mapas geológico (COMIG, 2003) e de solos (UFV *et al.*, 2010), observa-se que o Latossolo Amarelo e Neossolo Quartzarênico predominam no Norte do Estado, sobre os sedimentos fanerozóicos. A ocorrência de Latossolo Vermelho e Argissolo Vermelho está associada aos complexos de rochas plutônicas alcalinas e Formação Serra Geral nas regiões do Triângulo Mineiro e às rochas sedimentares químicas do Grupo Bambuí. Acompanhando a Formação Espinhaço, ocorre o Neossolo Litólico. Registra-se um corredor Norte-Sul de ocorrência de Cambissolos nas bordas da Formação Espinhaços e outras de rochas resistentes ao intemperismo. Sobre a Província Mantiqueira, registram-

se o Latossolo Vermelho-Amarelo e o Argissolo Vermelho-Amarelo. Ordens como a dos Gleissolos, Espodossolos, Organossolos e Plintossolos possuem menor expressão regional, possivelmente de ocorrência associada à geomorfologia local.



AR: Afloramento rochoso; CH: Cambissolo Húmico; CX: Cambissolo Háplico; CY: Cambissolo Flúvico; FT: Plintossolo Pétrico; GM: Gleissolo Melânico; GX: Gleissolo Háplico; LA: Latossolo Amarelo; LV: Latossolo Vermelho-Amarelo; LV: Latossolo Vermelho; NV: Nitossolo Vermelho; NX: Nitossolo Háplico; PV: Argissolo Vermelho; PVA: Argissolo Vermelho Amarelo; RL: Neossolo Litólico; RQ: Neossolo Quartzarênico; RY: Neossolo Flúvico; SX: Planossolo Háplico; TC: Luvisso Crômico.

Figura 2. Mapa de solos do Estado de Minas Gerais.

### *Banco de amostras*

Fez-se uso dos resultados de análises já disponíveis no Banco de Solos do Estado de Minas Gerais (dados não publicados). Dispõe-se de resultados de 499 amostras de solo coletadas com o intuito de representar a diversidade pedo-geológica do

Estado. Amostras simples foram retiradas em locais de predomínio de vegetação preservada ou minimamente impactada, tendo sua posição georeferenciada através de um GPS Garmin GPSMAP® (Figura 1).

As amostras foram retiradas na profundidade de 0 a 20 cm, porção equivalente ao horizonte A para maioria dos solos. As amostras foram secas à sombra, e posteriormente peneiradas em peneira de *nylon* de malha de 2,0 mm (UFV *et al.*, 2010).

Foram utilizados os resultados da dosagem da fração biodisponível, também denominada de semitotal, de Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn por solubilização ácida, conforme o método SW 3051A (USEPA, 2007).

#### *Análises exploratórias*

Para a construção de um modelo matemático que reproduza a dependência espacial de um conjunto de dados, e conseqüentemente que permita a interpolação dos mesmos para áreas não amostradas, é de suma importância conhecer a sua variabilidade espacial e definir os parâmetros mais adequados para a krigagem (GOOVAERTS, 1997; ROSENBERG e ANDERSON, 2011).

Foi avaliada a existência de dependência espacial dos teores dos elementos químicos analisados através da elaboração de correlogramas do Índice de Moran. O Índice varia entre -1 e +1, sendo que esse indica agrupamentos de teores similares, e valores próximos de -1 indicam agrupamentos de teores dissimilares. Valores próximos de zero indicam uma distribuição sem padrão ou randômica (GOOVAERTS, 1997).

Os elementos químicos que apresentaram dependência espacial foram submetidos à análise de isotropia pelo método da correlação angular (SIMON, 1997).

A normalidade, estacionaridade e a existência de tendência foram testadas com auxílio da ferramenta *Geostatistical Analysis*, do *software* ArcMap™ versão 10.0. As análises de dependência espacial e isotropia foram realizadas pelo *software* PASSaGE® (ROSENBERG e ANDERSON, 2011).

Os teores de As, Cd, Hg, Pb, Sb e Se não foram determinados em todas as amostras coletadas. Para esses elementos avaliou-se se a co-krigagem com um elemento químico analisado em todas as amostras coletadas resultaria em mapas de predição com menores valores de erro. Para isso, foram elaborados semivariogramas cruzados.

Para avaliar a influência do material parental e da pedogênese nos teores dos analitos as amostras de solo foram organizadas em grupos conforme classificação do solo<sup>2</sup> amostrado e litotipo do material parental do solo amostrado<sup>3</sup>. Foram calculadas médias aritméticas dos teores de analitos de cada grupo formado. Em seguida, cada amostra de solo teve seus valores de teores subtraídos pelo valor médio do seu grupo de correspondência. Semivariogramas com os dados originais e os dados corrigidos pelos grupos litológicos e pedológicos foram confeccionados. A influência do material parental e da pedogênese foi observada pelo desvio das curvas nos semivariogramas gerados pelos dados transformados em comparação ao semivariograma dos dados originais (GOOVAERTS, 2001). Devido a ausência de classificação do solo coletado em algumas amostras, nessa análise o montante de amostras foi reduzido a 247 amostras.

---

<sup>2</sup> As amostras foram classificadas entre: Argissolo, Cambissolo, Gleissolo, Latossolo, Luvisolo, Neossolo, Nitossolo e Planossolo.

<sup>3</sup> As amostras foram classificadas entre rochas: clástica-química; clástica; de metamorfismo regional; de metamorfismo regional e plutônicas; de metamorfismo regional e vulcânicas; de metamorfismo regional e vulcanoclásticas; de metamorfismo regional e químicas; de metamorfismo regional e químicas e vulcânicas; piroclásticas; plutônica; química; química e sedimentos inconsolidados; química e sedimentos inconsolidados e vulcânica; sedimentos inconsolidados.

### *Krigagem ordinária*

Os teores de metais e semimetais registrados foram interpolados para todo o território do Estado de Minas Gerais segundo a técnica de krigagem ordinária. Os critérios de normalidade da distribuição dos dados, autocorrelação espacial, autocorrelação angular e existência de tendência foram ajustados ao modelo teórico.

Foi realizada uma avaliação preliminar de métodos geoestatísticos (krigagem e cokrigagem) e de onze modelos de semivariograma para promover a mais acurada estimativa dos teores de metais e semimetais. Quatro parâmetros preditivos de erro por validação cruzada foram utilizados para definir o método mais adequado para cada elemento químico. Baseado nos menores valores dos parâmetros de predição de erro, os mapas mostrando a distribuição espacial dos teores de elementos químicos foram criados com a extensão *Geostatistical Analyst* do software ArcGis™ 10.0.

Foram utilizados no mínimo cinco pontos mais próximos para calcular os valores de predição a qualquer localização na área de estudo. Segundo sugestões de Goovaerts (1997), fez-se uso da co-krigagem para interpolação dos teores de elementos químicos não analisados em todas as amostras. Foram escolhidas variáveis com maior densidade de pontos analisados, que apresentavam correlação no padrão espacial verificada pelo semivariograma cruzado, e que apresentaram valores de coeficiente de correlação de Pearson significativos ao teste t de *Student* e significância  $\alpha = 5\%$ .

A partir dos mesmos critérios e modelos utilizados na elaboração do mapa de predição dos teores, foi elaborado um mapa de erro padrão de predição ponderado pela variabilidade espacial.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os teores de Al, B, Cd, Co, Cu, Fe, Sb, Se, V e Zn registraram relação inversa entre os valores de Coeficiente de Moran I com a distância geográfica entre as amostras (Figura 4). Tal resultado indica valores de teores desses analitos mais semelhantes a pequenas distâncias geográficas, e valores mais dessemelhantes a grandes distâncias geográficas. Logo, é confirmada a dependência espacial da distribuição dos teores desses elementos na área de estudo.

Os outros elementos registraram poucos valores de coeficiente de correlação Moran I significativos (Figura 4). Logo, é considerado que o elemento assume uma distribuição geográfica dispersa ou sem correlação espacial.

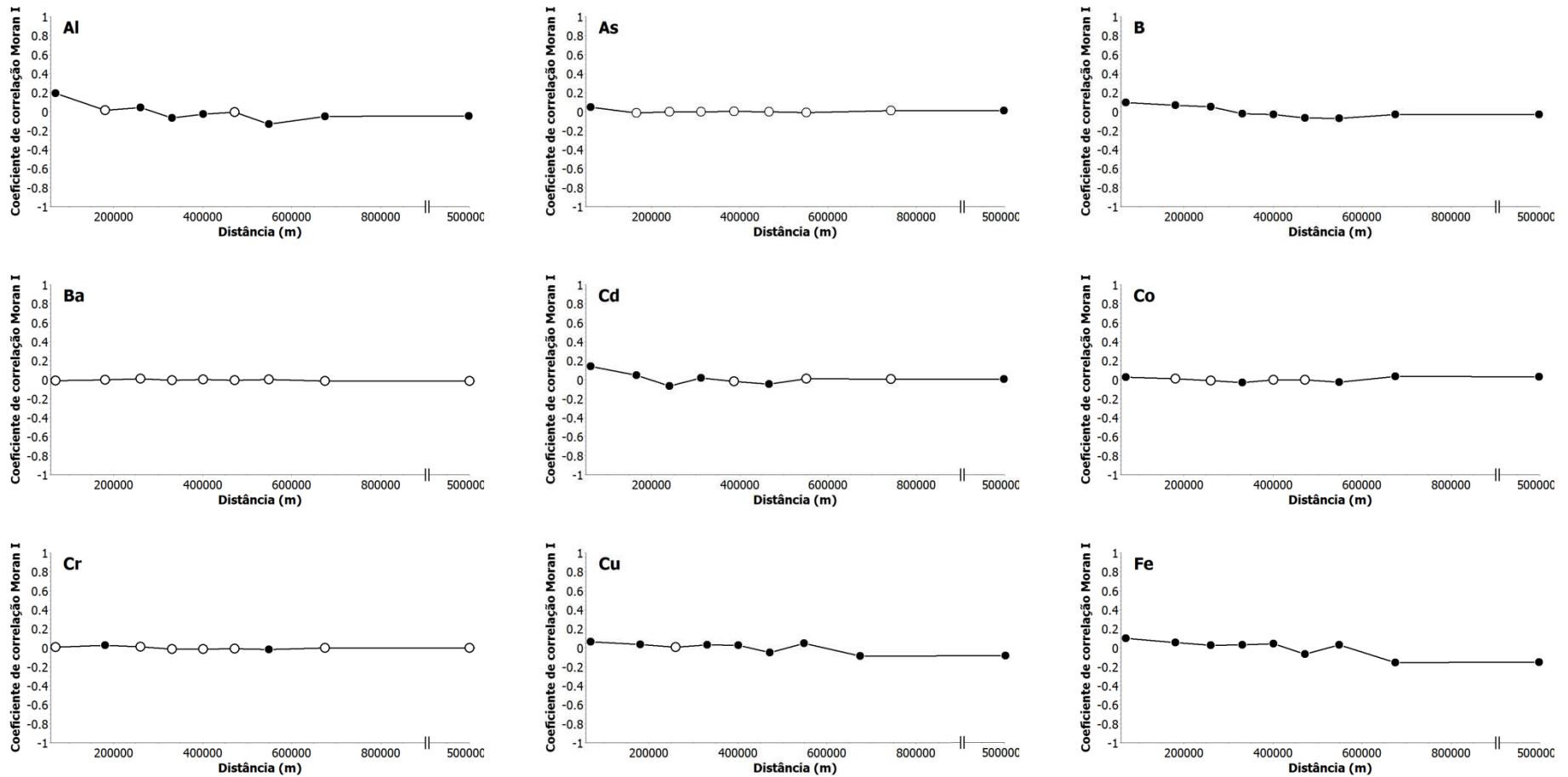


Figura 4. Correlogramas dos teores de metais e semimetais no Estado de Minas Gerais por elemento químico extraído pela digestão ácida. Pontos preenchidos representam valores de correlação significativos. Pontos vazios indicam valores de correlação não significativos. Significância mensurada a valor de  $\alpha = 0,05$ .

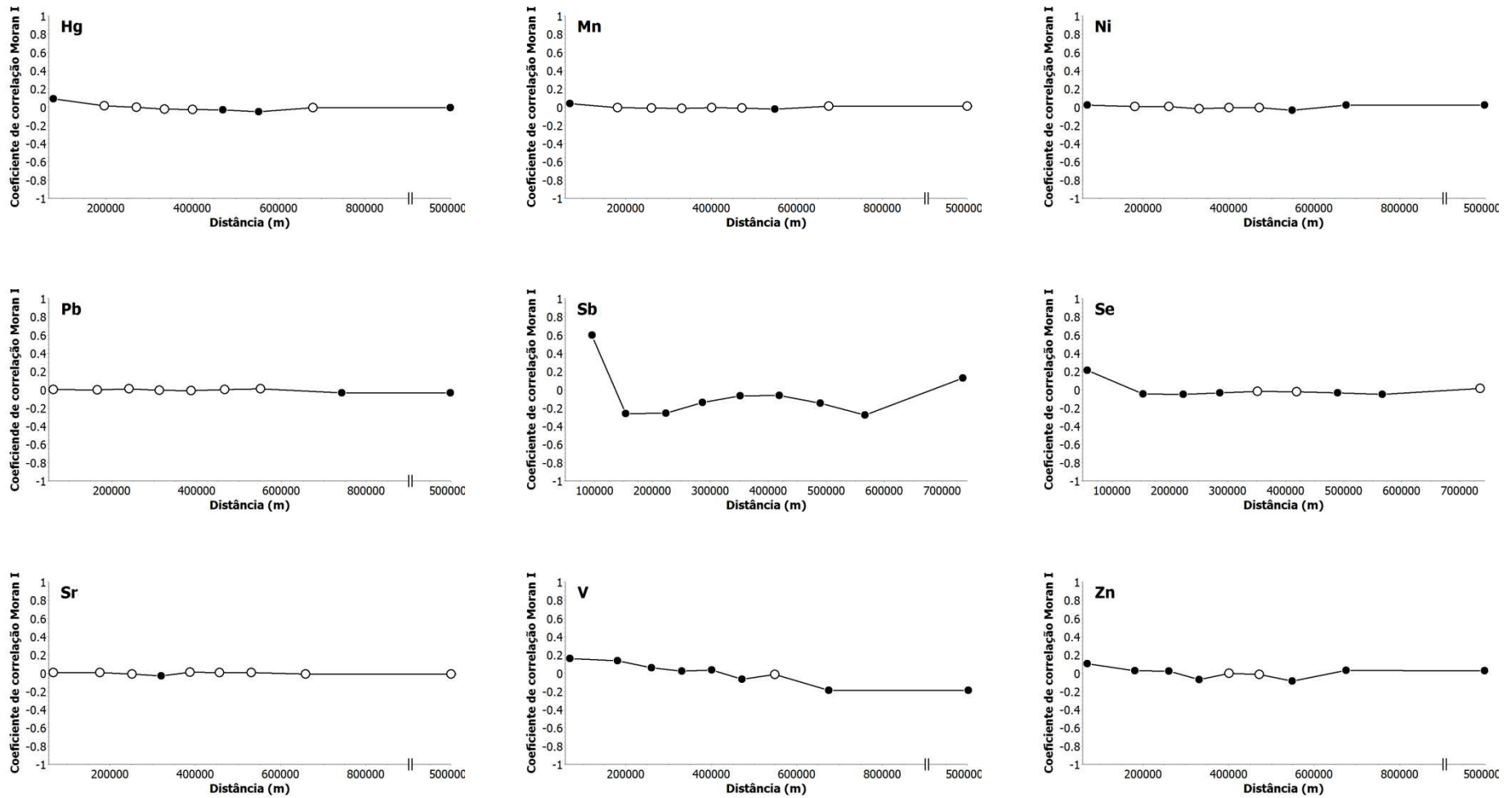


Figura 4. Correlogramas dos teores de metais e semimetais no Estado de Minas Gerais por elemento químico extraído pela digestão ácida (cont.). Pontos preenchidos representam valores de correlação significativos. Pontos vazios indicam valores de correlação não significativos. Significância mensurada a valor de  $\alpha = 0,05$ .

Dentre os elementos que o correlograma tradicional sugeriu distribuição randômica, o método de determinação da correlação angular registrou dependência espacial e anisotropia dos teores de todos os elementos químicos analisados (Figura 6).

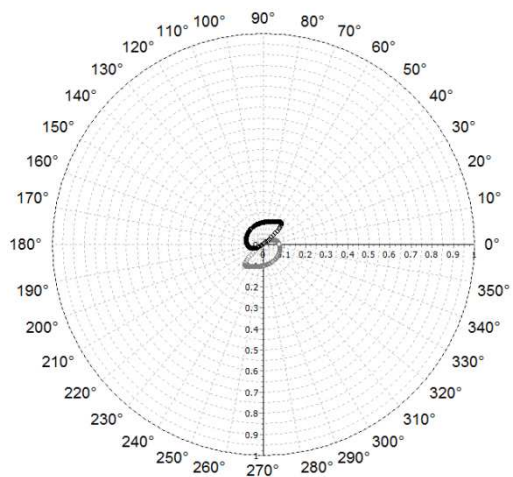
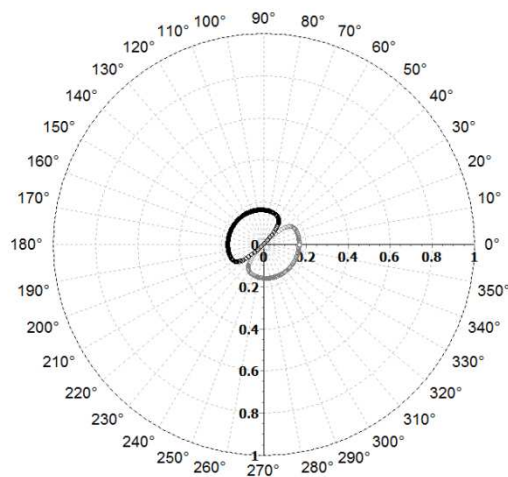
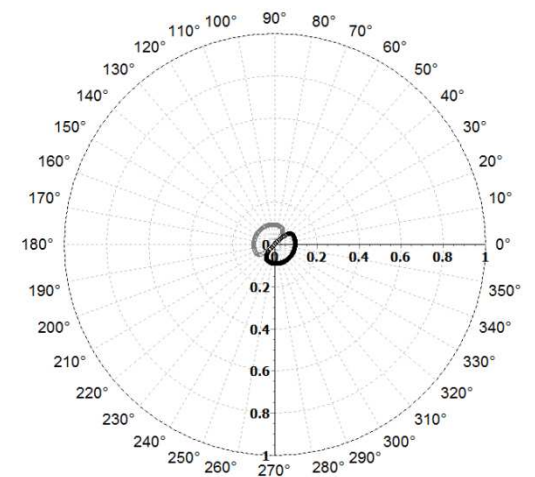
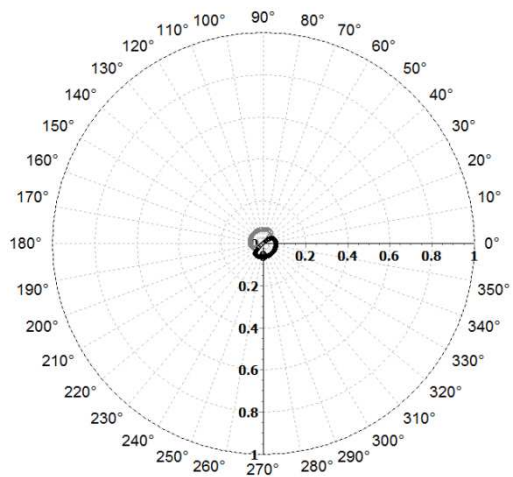
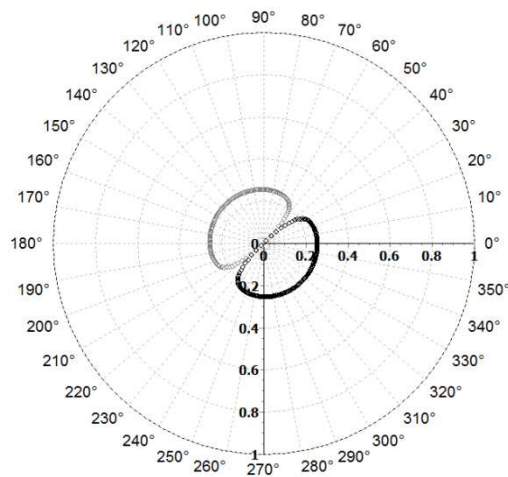
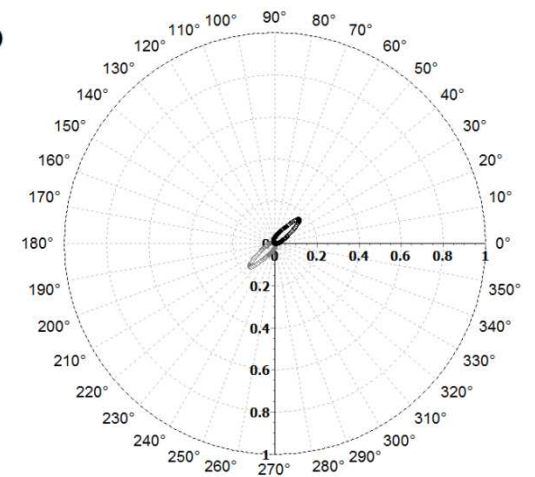
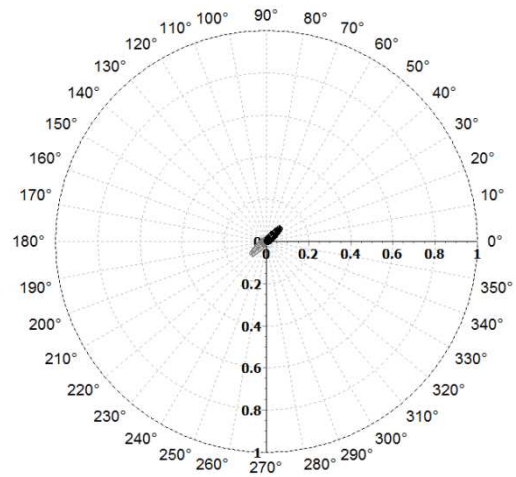
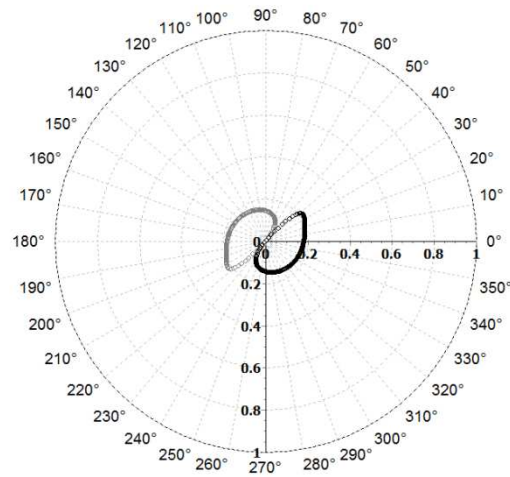
**Al****As****B****Ba****Cd****Co**

Figura 6. Correlograma angular dos teores de metais e semimetais no Estado de Minas Gerais por analito extraído pela digestão ácida. Pontos acinzentados indicam correlação positiva. Pontos negros indicam correlação negativa. Escalas em negrito indicam os valores de correlação Moran I.

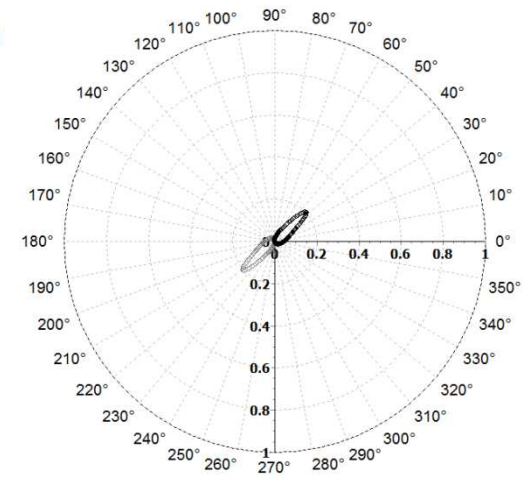
**Cr**



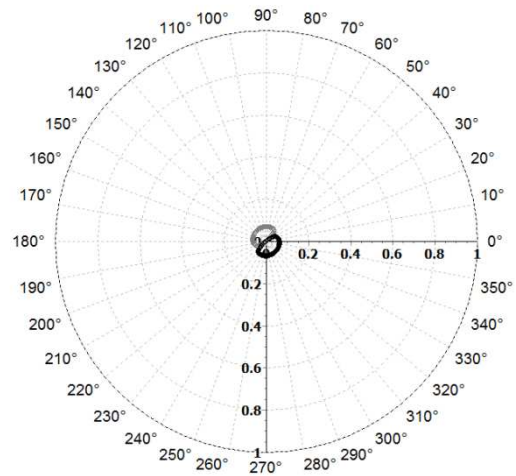
**Cu**



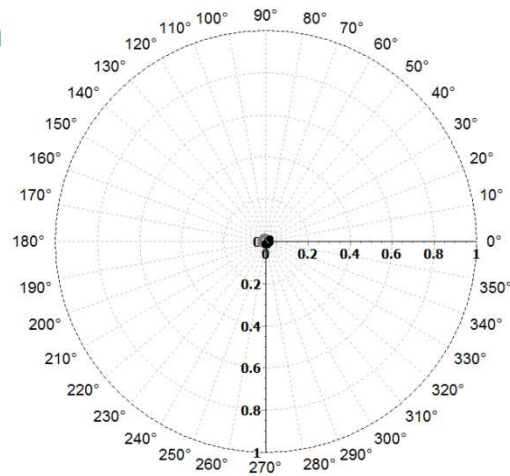
**Fe**



**Hg**



**Mn**



**Ni**

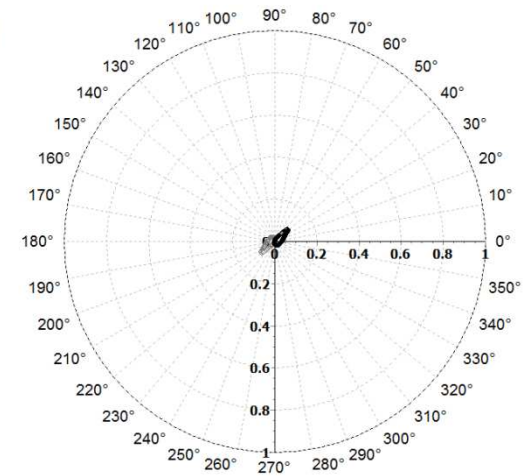


Figura 6. Correlograma angular dos teores de metais e semimetais no Estado de Minas Gerais por analito extraído pela digestão ácida (cont.).

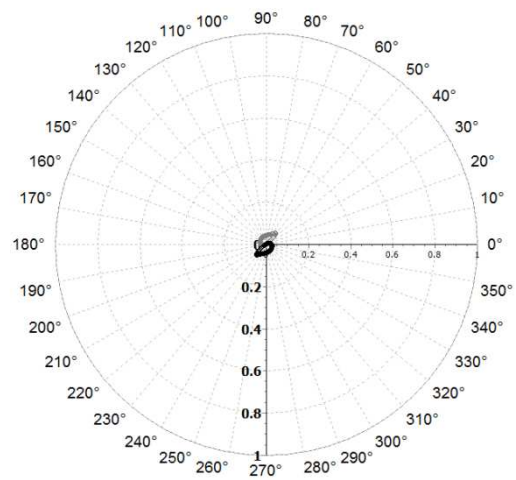
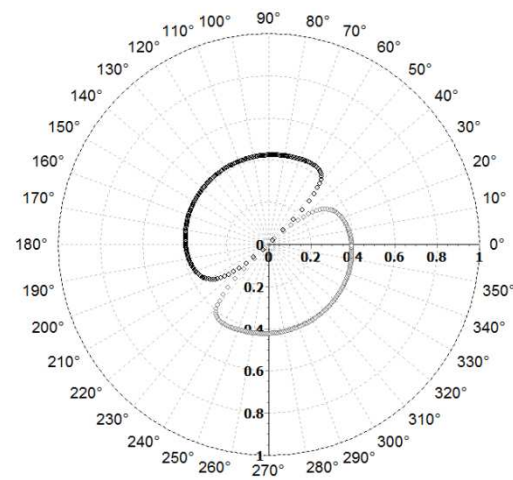
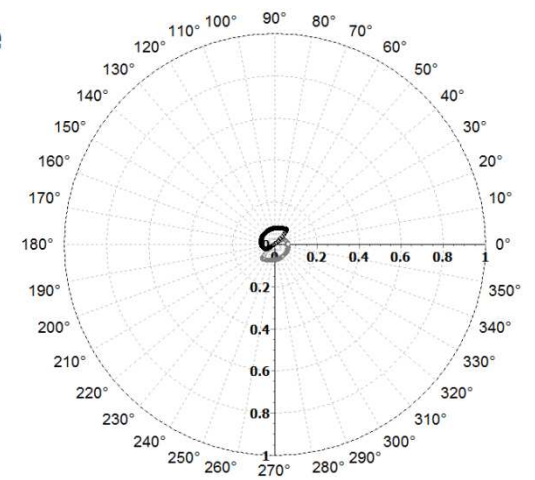
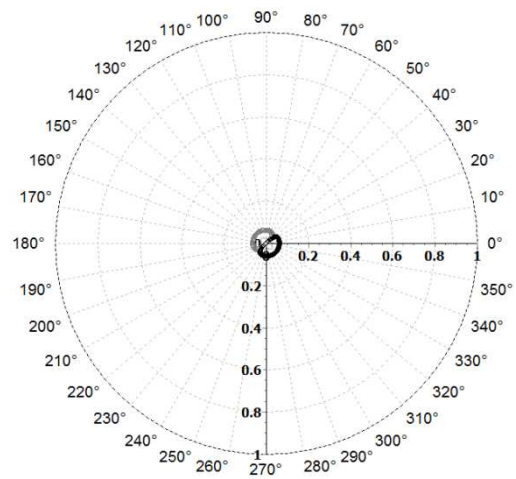
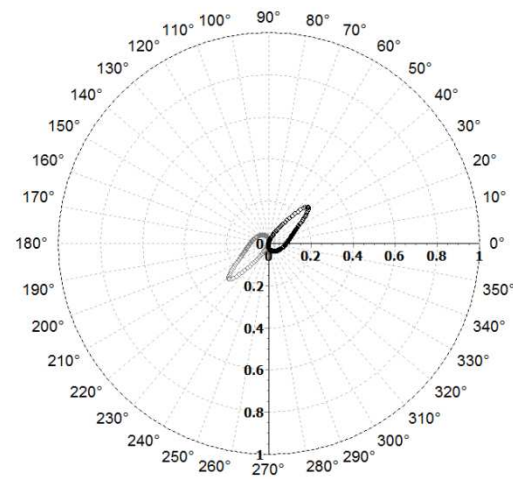
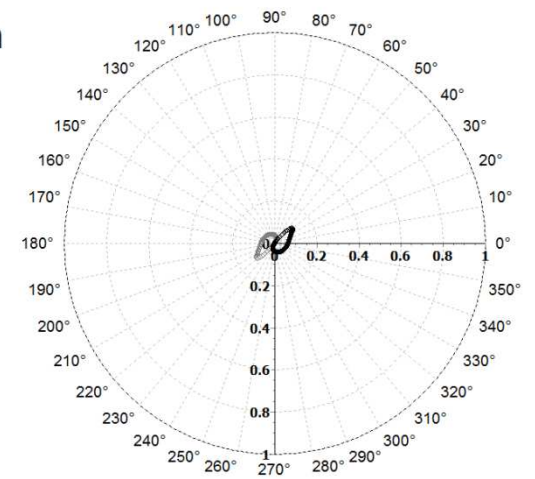
**Pb****Sb****Se****Sr****V****Zn**

Figura 6. Correlograma angular dos teores de metais e semimetais no Estado de Minas Gerais por analito extraído pela digestão ácida (cont.).

Uma vez confirmada a dependência espacial dos valores de teores de elementos químicos extraídos pela digestão ácida, foram confeccionados semivariogramas experimentais dessas variáveis (Figura 7). Os valores dos teores de Al, As, Ba, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, V, e Zn foram transformados em escala logarítmica para assumirem distribuição normal.

Al, B, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Sr, V e Zn registraram relação direta positiva entre a semivariância dos valores de teores e a distância entre pares de pontos (Figura 7). Tal resultado indica que amostras próximas geograficamente registram valores de teores mais similares que amostras distantes geograficamente.

Foram individualizados ao menos dois momentos nos semivariogramas de As, Ba, Cr, Ni, Sb e Se. Inicialmente a semivariância aumenta conforme a distância entre pares de pontos também cresce. Em elevados valores de distância, próximos a 80 km para As, Pb e Sb e próximos a 40 km para Ba e Hg a semivariância e distância entre pares de pontos assume uma relação inversa. Próximo a 120 km a relação torna-se direta novamente.

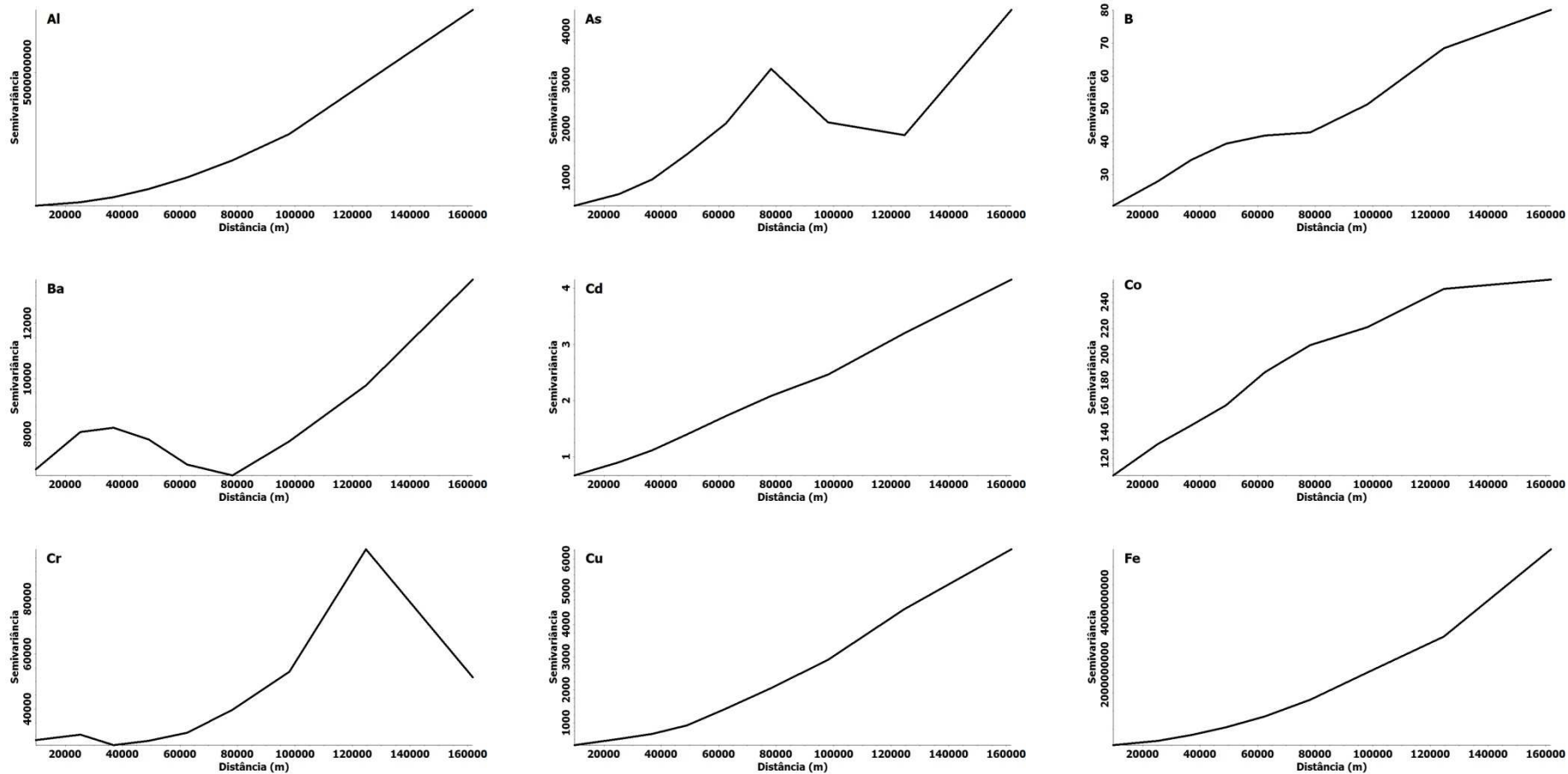


Figura 5. Semivariograma experimental dos teores de metais e semimetais no Estado de Minas Gerais por elemento químico extraído pela digestão ácida.

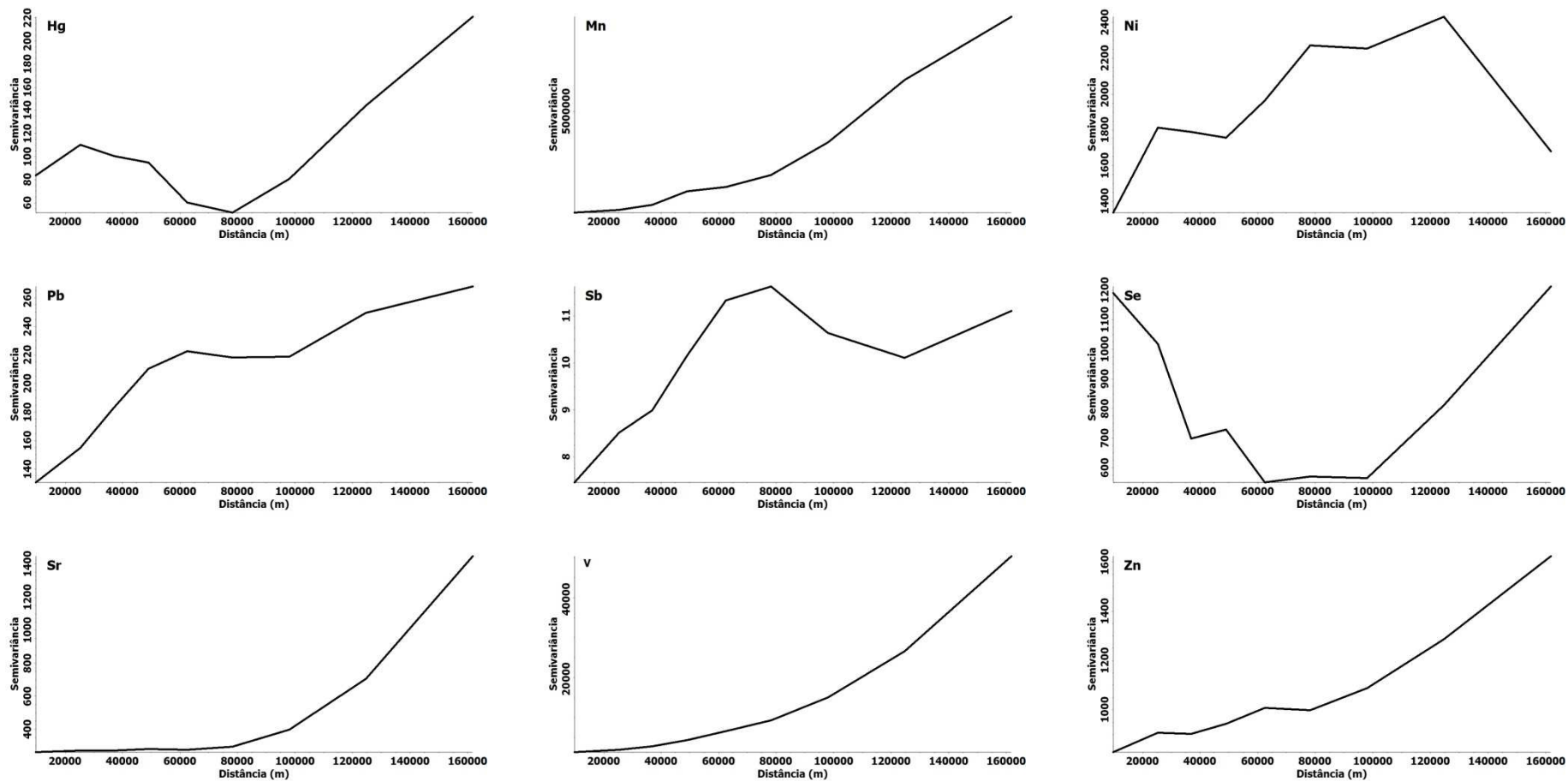


Figura 5. Semivariograma experimental omnidirecional dos teores de metais e semimetais no Estado de Minas Gerais por elemento químico extraído pela digestão ácida (cont.).

Comparando os semivariogramas dos teores de metais e semimetais com os semivariogramas de teores transformados de acordo com litologia e ordem de solo para cada elemento, registrou-se maior desvio dos semivariogramas transformados por litologia (Figura 6). Tal resultado indica que predominantemente a litologia possui maior influência sobre a distribuição geográfica dos valores de teores de metais e semimetais no Estado que a classificação dos solos.

Foi registrada influência da litologia nos teores de Al, As, B, Ba, Fe, Mn, Sb, Se e Zn em baixos e elevados valores de distância entre as amostras (Figura 6). Exceto pelo As, o agrupamento das amostras de acordo com a litologia contribuiu para o decréscimo da semivariância dos teores (Figura 6).

Cd, Hg, Pb e V também registraram maior influência da litologia na distribuição dos valores de teores (Figura 6). Por sua vez, a influência do agrupamento das amostras de acordo com a litologia se deu de forma diferente em pequenos e grandes valores de distância entre as amostras (Figura 6).

Co e Cu apresentaram maior influência da classificação do solo na distribuição dos valores de teores. Ainda assim, a grandes distâncias a litologia passa a representar grande influência na distribuição dos teores (Figura 6). Cr, Ni e Sr não apresentaram alterações nos semivariogramas quando as amostras foram agrupadas conforme litologia ou classificação do solo (Figura 6).

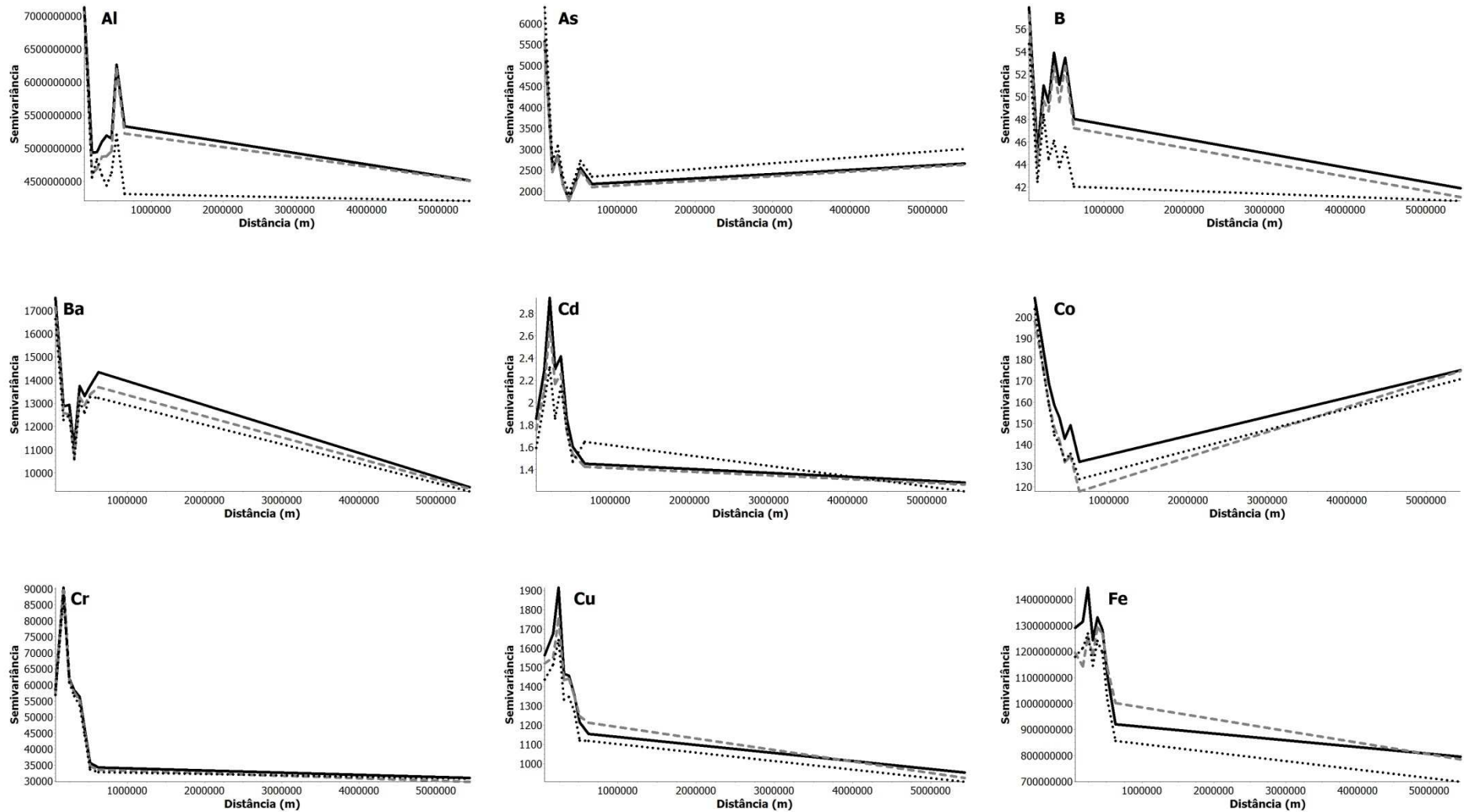


Figura 6. Semivariograma experimental omnidirecional dos teores de metais e semimetais (linha sólida), teores transformados por grupos pedológicos (linha tracejada) e teores transformados por grupos litológicos (linha pontilhada).

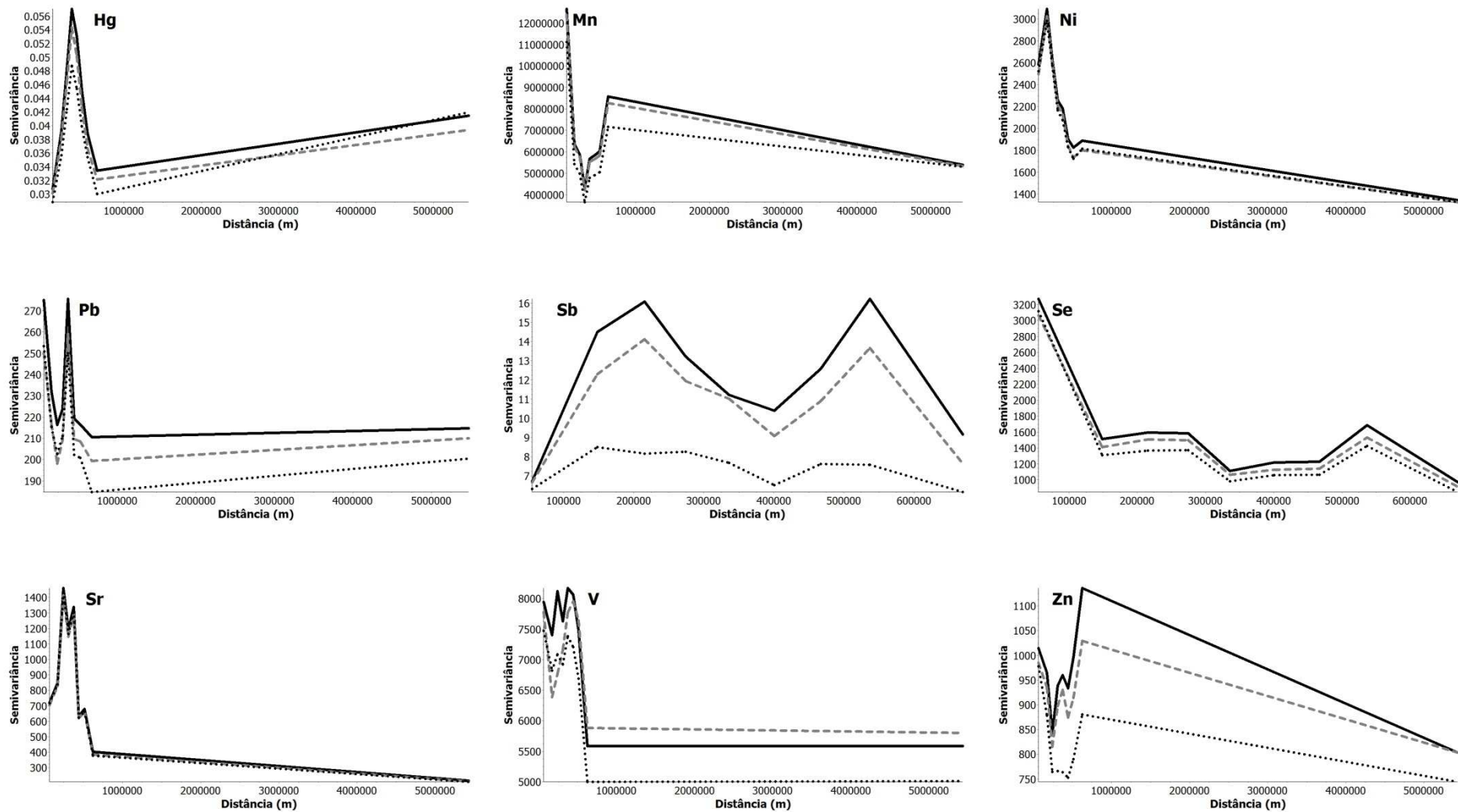


Figura 6. Semivariograma experimental omnidirecional dos teores de metais e semimetais (linha sólida), teores transformados por grupos pedológicos (linha tracejada) e teores transformados por grupos litológicos (linha pontilhada) (cont).

Foi registrado que em geral a influência do agrupamento das amostras por litologia ou por classificação do solo é reduzida conforme o aumento da distância entre os pares de amostras (Figura 6). As, Fe e Hg registraram comportamento inverso, com aumento da influência com o incremento dos valores de distância. Sb, Se e V não registraram variação da influência da litologia e classificação dos solos de acordo com variações na distância entre os pares de amostras.

Ba, Mn, Sr e Hg não registraram tendência em nenhuma direção, de acordo com a ferramenta *Trend Analysis* no *software* ArcGis 10.0. Um polinômio de primeira ordem foi utilizado para correção da tendência registrada pela distribuição dos teores de Sb e Se; um de segunda ordem para os teores de Fe, B, Cu, Pb e V, e; um polinômio de terceira ordem para remover a tendência dos teores de Al, As, Cd, Co, Cr, Ni, Zn.

### *Geoestatística*

A validação cruzada registrou resultados satisfatórios para a interpolação dos valores de teores dos elementos químicos (Tabela 1).

Foi observado um padrão geral de distribuição espacial dos valores de teores dos analitos (Figura 7). Os valores de teores mais baixos foram registrados nas porções Oeste e Norte do Estado. Essas áreas correspondem à ocorrência do Grupo Botucatu ao Oeste, do Grupo Areado e do Grupo e Urucuia ao Norte, todos de rochas sedimentares psamíticas cretáceas. Os solos derivados dessas rochas apresentam em geral teores elevados de areia e baixo teor de argila. Diversos autores apontam relação direta do teor de argila com o teor de elementos menores e traços nos solos tropicais (VALADARES, 1975; VALADARES e CATANI, 1975).

Também foram registrados teores baixos na porção Nordeste do Estado, relacionados a sedimentos inconsolidados cenozoicos que recobrem rochas cristalinas e cristalofílicas.

Exceto pelo Pb, foram registrados elevados valores de teores dos analitos nos extremos Oeste e Leste do Estado. Os elevados valores na porção Oeste coincidem com a ocorrência de basaltos com intercalações de arenito e diques de diabásio da Formação Serra Geral. Ao extremo Leste, os teores elevados associam-se com rochas cristalinas e cristalofílicas da Faixa Móvel Atlântica.

Não foram constatados outros gradientes que permitissem identificar variações litológicas além dos descritos acima.

Tabela 1. Parâmetros de erro testados mais adequados para as operações geoestatísticas.

Variável	Al	As‡	B	Ba	Cd	Cr	Co	Cu	Fe	Hg‡	Mn	Ni	Pb‡	Sb‡	Se‡	Sr	V	Zn	
Nº. de amostras	499	428	499	499	428	499	499	499	499	332	499	499	428	402	402	482	499	499	
<i>Modelo ajustado</i>																			
Alcance (km)	0,60	6,67	9,63	16,05	7,63	1,29	1,31	0,46	0,76	0,77	9,00	0,24	0,24	265,52	248,10	50,12	38,66	34,50	
Sill	0,82	0,71	0,30	0,78	0,73	1,07	0,73	0,63	0,48	0,37	2,26	0,97	0,38	265517,80	4,05	1,20	0,25	0,24	
Efeito pepita	0,00	0,82	0,28	0,52	0,55	0,00	0,16	0,22	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,40	0,49	0,54	0,26	
Modelo†	Es	C	T	Ex	G	Es	Ex	H	J	Es	H	Ex	T	Ex	Ex	Ex	G	G	
<i>Estimativa*</i>																			
Média dos erros	6,23	-2,14	0,18	2,00	0,24	1,17	-1,61	9,86	1,94	-0,04	131,30	-0,02	-0,05	0,27	-0,66	0,13	6,86	-0,21	
Raiz quadrada média	73,86	63,79	6,92	111,20	1,49	205,58	13,61	55,30	36,87	0,30	2618,73	43,22	15,02	0,99	37,47	26,60	84,67	32,51	
Média dos erros padrão	201,04	58,14	9,37	169,85	4,01	191,85	13,24	111,93	55,43	0,10	4004,33	43,42	14,62	2,96	18,64	34,40	179,16	34,29	
Erro padrão da média	-0,07	-0,02	-0,07	-0,09	-0,03	-0,02	-0,28	0,03	-0,13	-0,54	-0,01	-0,05	-0,08	-0,24	0,00	-0,07	-0,03	-0,09	
Raiz quadrada média padronizada	0,73	1,11	1,02	1,11	1,06	1,10	1,61	0,70	1,22	4,66	1,35	1,27	1,21	2,96	1,56	0,92	0,79	1,21	

\*/ (mg.kg<sup>-1</sup>). Al e Fe (g.kg<sup>-1</sup>). ‡/ valores obtidos com o método de co-krigagem ordinária. †/ C = Circular; Es = Estável; Ex = Exponencial; G = Gaussiano; H = Hole effect; J = J-Bessel; T = Tetraesférico.

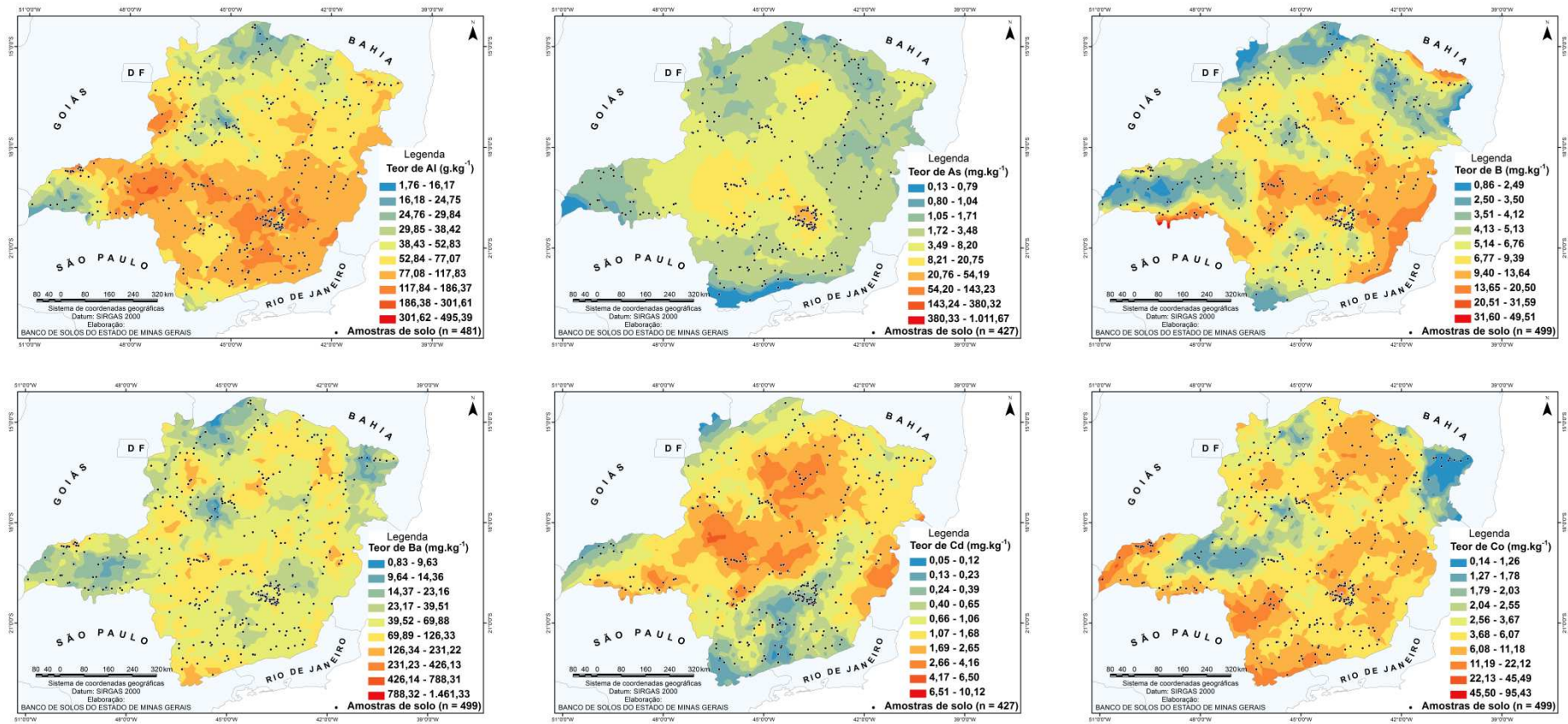


Figura 7. Mapa de predição por krigagem ordinária dos teores por analito.

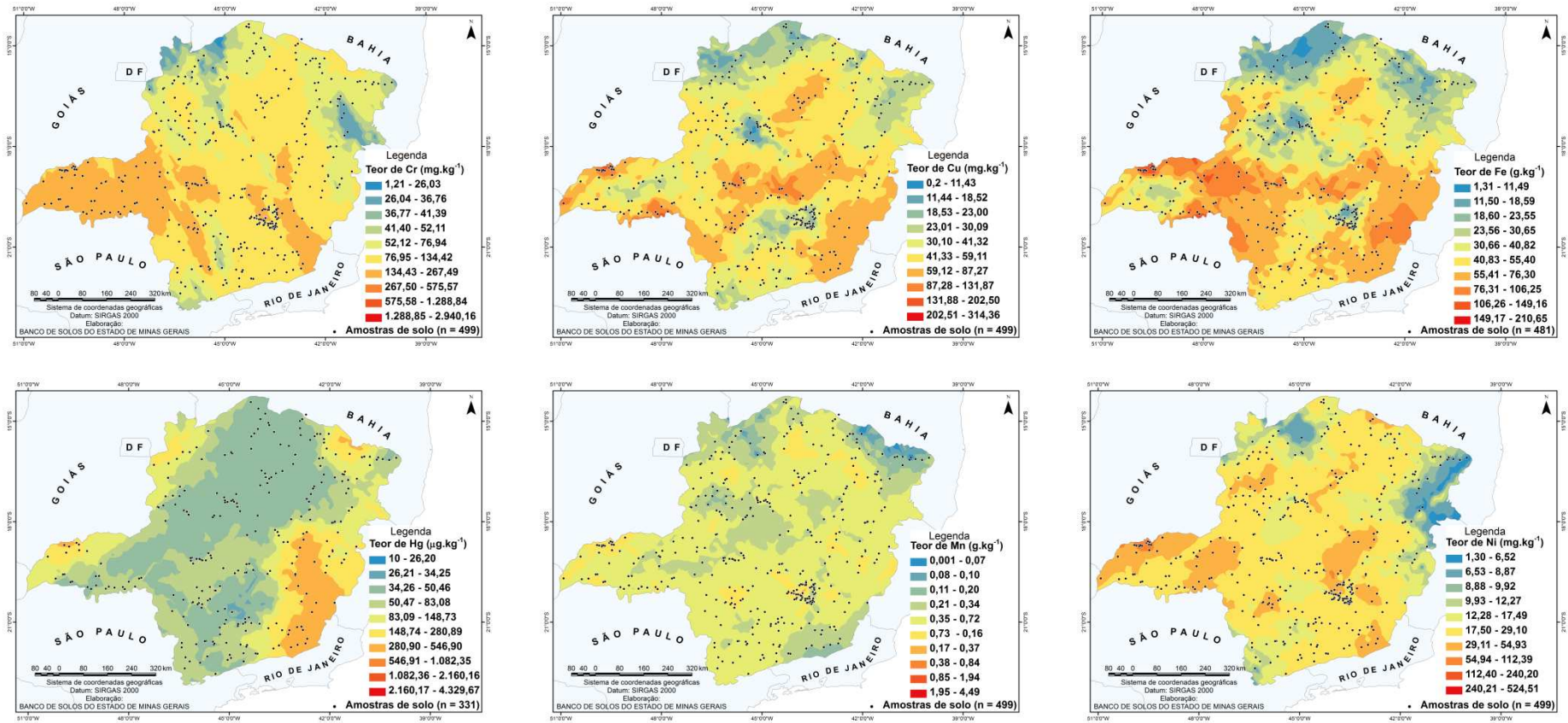


Figura 7. Mapa de predição por krigagem ordinária dos teores por analito (cont.).

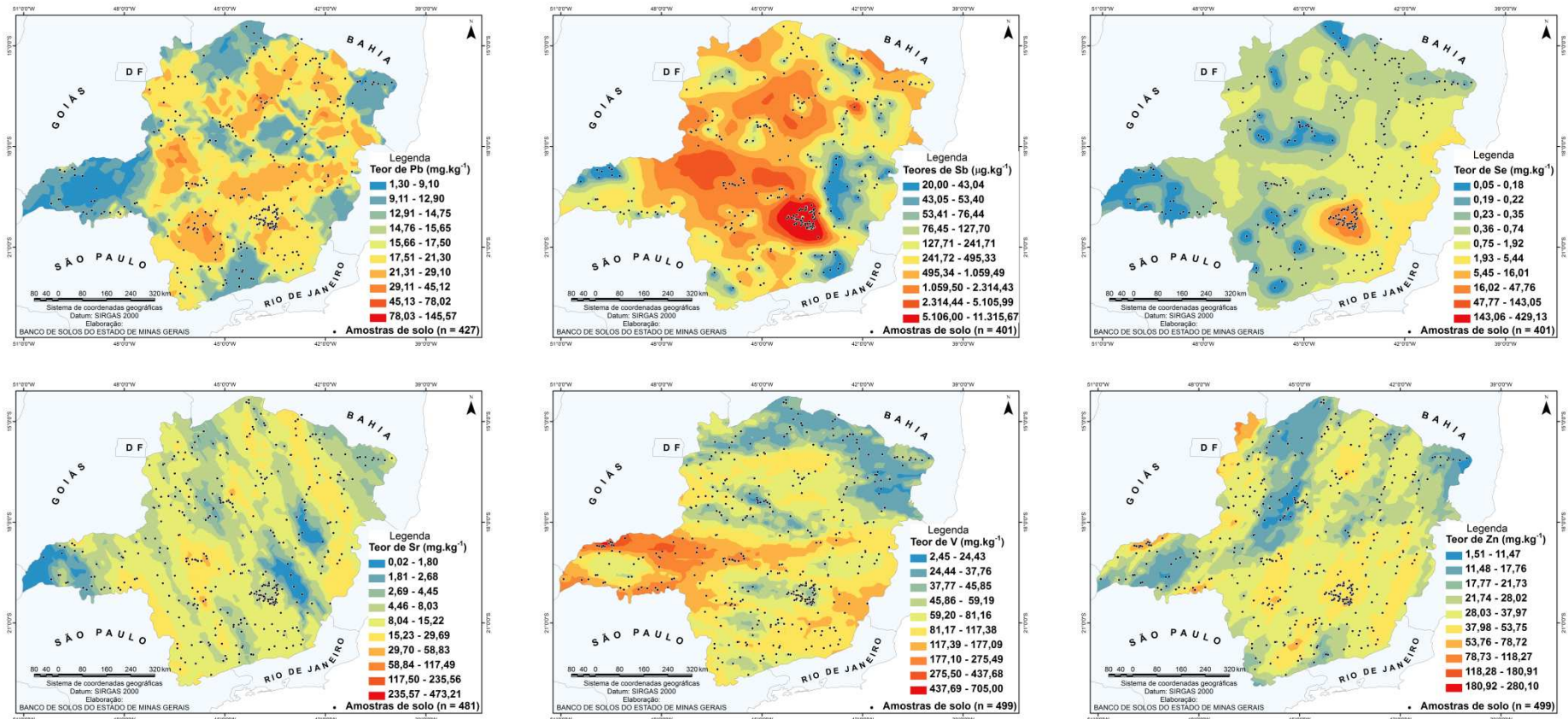


Figura 7. Mapa de predição por krigagem ordinária dos teores por analito (cont.).

Foi observado que as faixas de mais altos valores de erro padronizado de predição coincidem com o contato entre manchas de teores elevados e teores baixos de cada elemento (Figura 8). Nesse contato são presentes amostras de litologias diferentes, que possuem teores de metais diferentes, por exemplo, o contato da Formação Botucatu (arenitos) e a Formação Serra Geral (basaltos) na região do Triângulo Mineiro.

Elementos que registraram menor número de amostras, tais quais As, Cd, Hg, Sb e Se, registraram também elevados valores de erro padronizado de predição nas áreas com baixa densidade de amostragem (Figura 8).

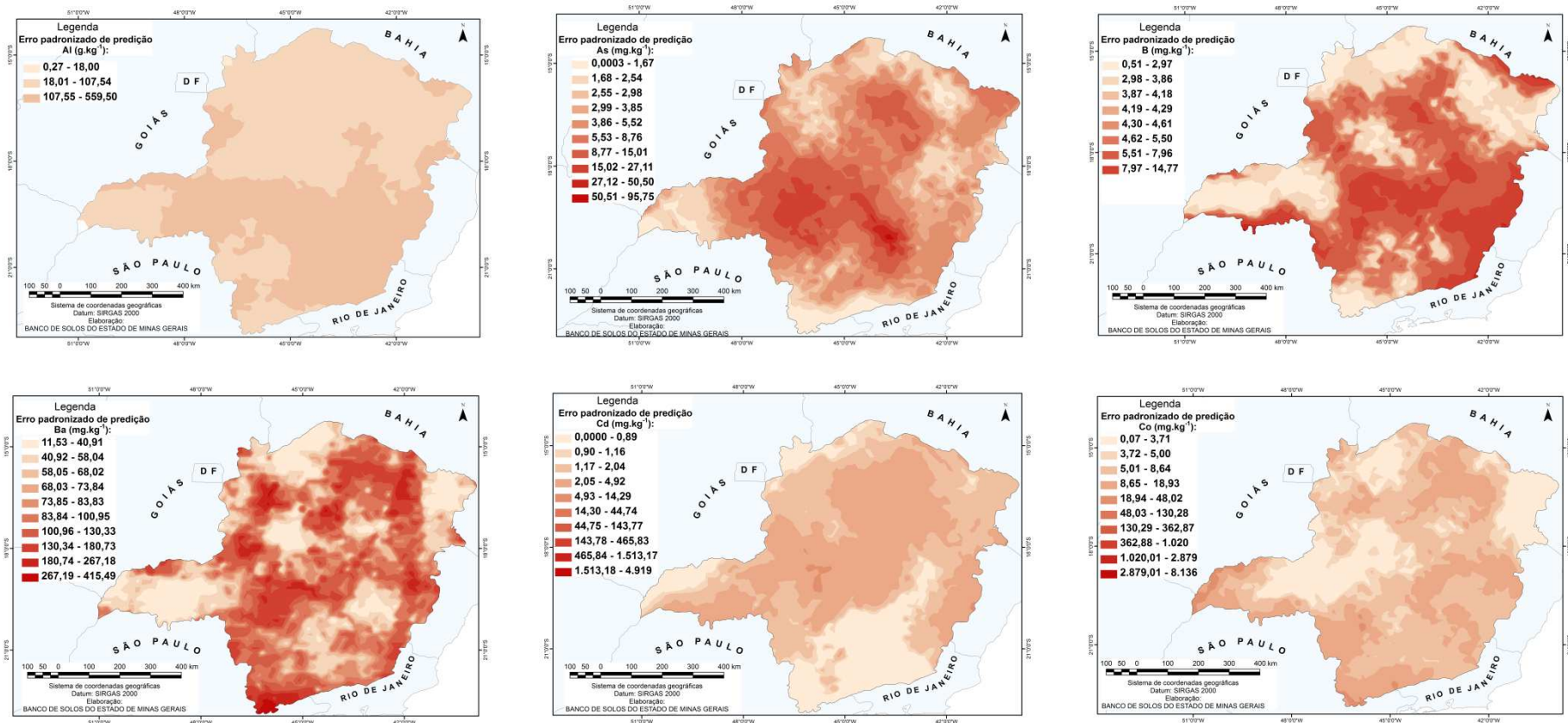


Figura 8. Mapa de erro padronizado de predição dos teores por analito.

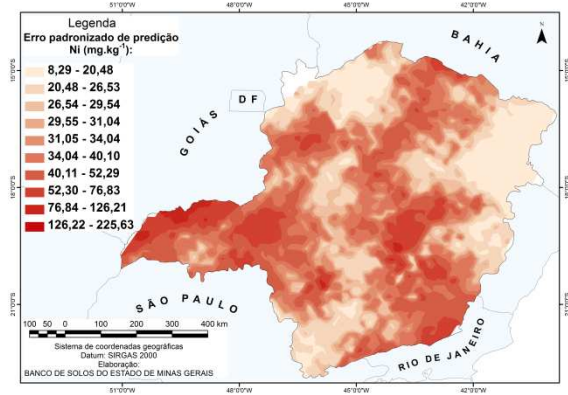
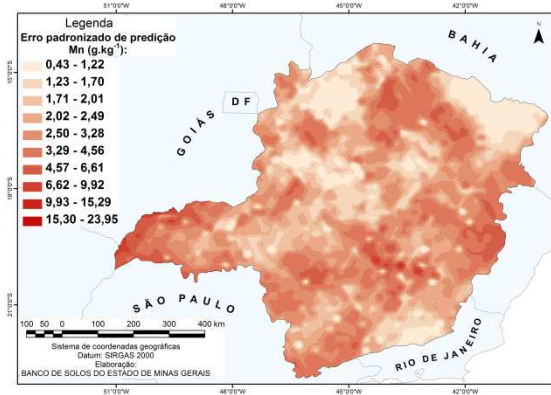
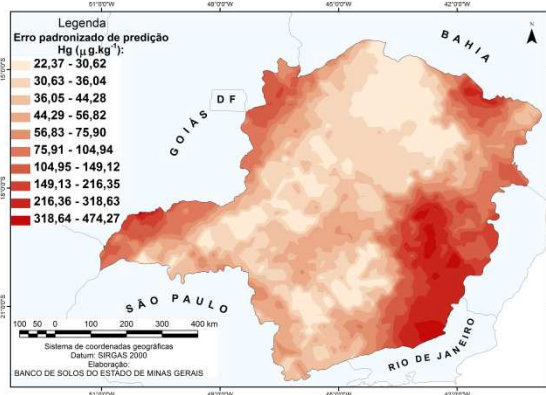
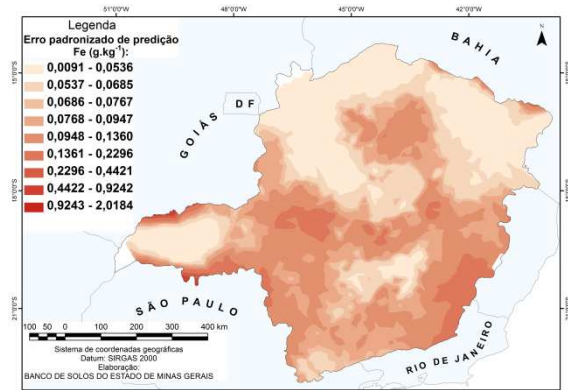
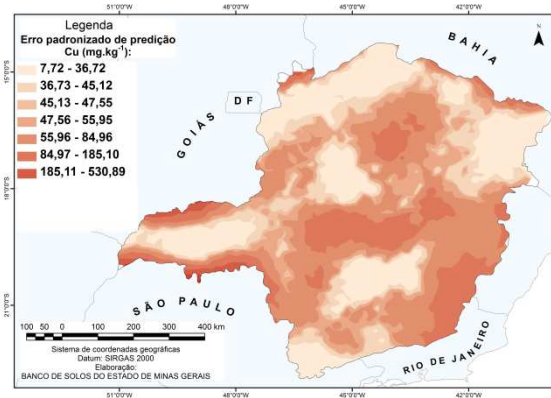
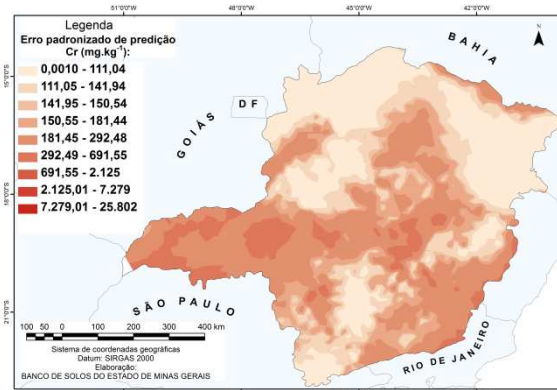


Figura 8. Mapa de erro padronizado de predição dos teores por analito (cont.).

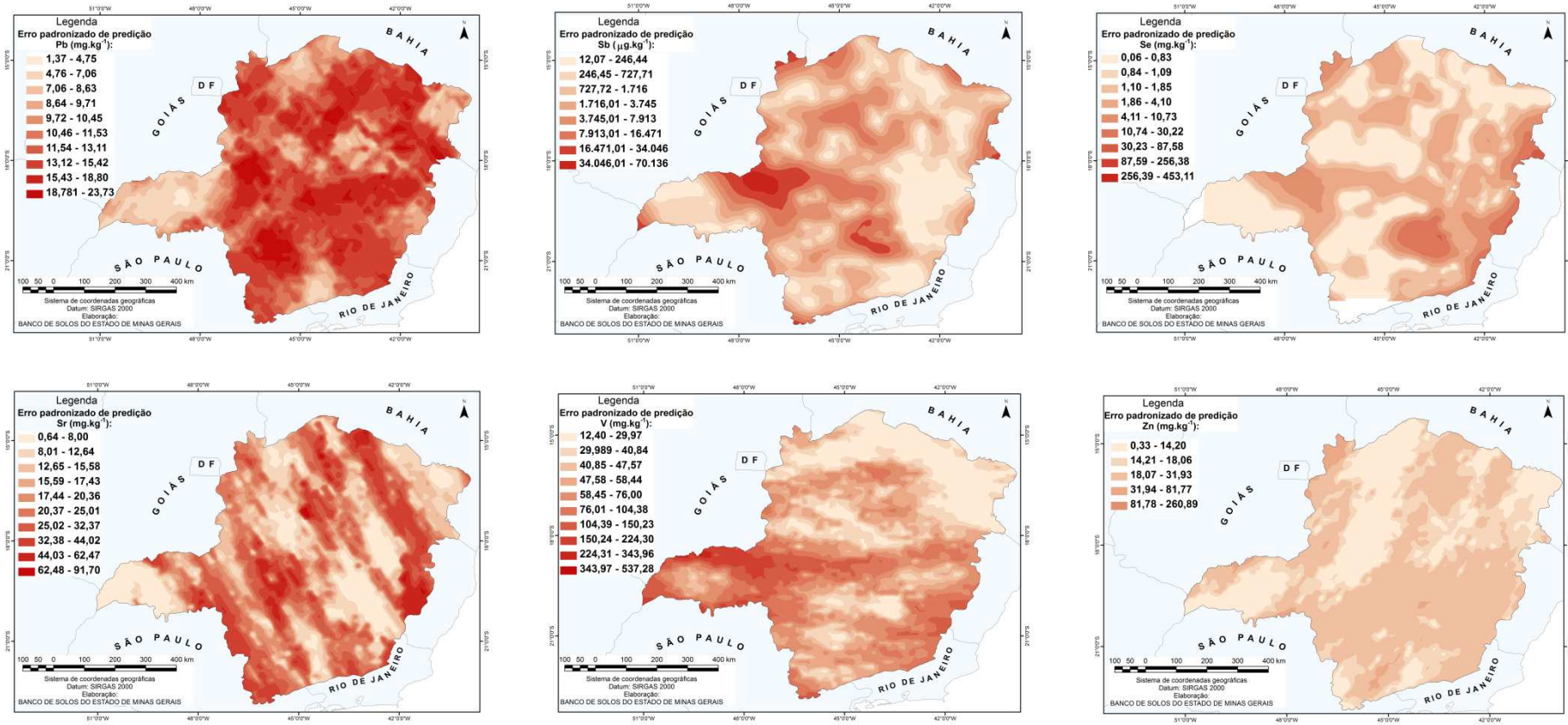


Figura 8. Mapa de erro padronizado de predição dos teores por analito (cont.).

## CONCLUSÕES

O correlograma e o correlograma angular sugeriram dependência espacial da distribuição dos teores dos elementos analisados na área de estudo.

Exceto pela distribuição dos teores de Sr, todos os elementos químicos registraram anisotropia.

Em geral, o agrupamento das amostras por unidade litológica influenciou mais a distribuição espacial dos valores de teores que a classificação do solo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CÂMARA, G.; MEDEIROS, J.S. *Geoprocessamento para Projetos Ambientais*. São José dos Campos : INPE, 1998.

DE VOS, W.; TARVAINEN, T. *Geochemical atlas of Europe*. Part 2: interpretation of geochemical maps, additional tables, figures, maps and related publications. Vol. 2 of Geochemical Atlas of Europe. Espoo : EuroGeosurveys & Foregs, 2006.

FUNDAÇÃO INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). *Contas Regionais do Brasil 2004 – 2008*. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/lojavirtual/fichatecnica.php?codigoproduto=90175>>. Acesso em: 2 jun. 2011.

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

JENNY, H. (1941) *Factors of soil formation – a system of quantitative edology*. New York : McGraw-Hill.

LI, C.; LU, Z.; MA, T.; ZHU, X. (2009) A simple kriging method incorporating multiscale measurements in geochemical survey. *Journal of geochemical exploration*, 101, 147-154.

LICHT, O. A. B.; XUEJING, X.; QIN, Z.; MIYAZAWA, M.; FERREIRA, F. J. F.; PLAWIAK, R. A. B. (2006) Average reference values of geochemical and geophysical variables in stream sediments and soils, State of Paraná, Brazil. *Boletim Paranaense de geociências*, 58, 59-87.

MAPA de Solos do Estado de Minas Gerais. Universidade Federal de Viçosa; Universidade Federal de Lavras; Fundação Estadual do Meio Ambiente de Minas Gerais. 2010. Mapa col. 1:600.000. Projeção Policônica.

MAPA Geológico do Estado de Minas Gerais. Companhia Mineradora de Minas Gerais (COMIG). 2003. Mapa col. 1:1.000.000. Projeção Policônica.

MOREIRA, A. A.N.; CAMELIER, C. Relevo. In: GALVÃO, M. G. (coord.). (1977) *Geografia do Brasil, Região Sudeste*. Rio de Janeiro : IBGE, p. 1 - 50.

PANAHI, A.; CHENG, Q.; BONHAM-CARTER, G. (2004) Modelling lake sediment geochemical distribution using principal component, indicator kriging and multifractal power-spectrum analysis: a case study from Gowganda, Ontario. *Geochemistry: Exploration, environment, analysis*, 4, 59-70.

REIMANN, C.; DE CARITAT, P. (1998) *Chemical elements in the environment*. Facts sheets for the geochemist and environmental scientist. Heidelberg : Springer.

ROGERSON, P. *Statistics methods for Geography*. London :SAGE, 2001.

ROSENBERG, M.S.; ANDERSON, C.D. (2011) *PASSaGE: Pattern Analysis, Spatial Statistics and Geographic Exegesis*. Version 2. *Methods in Ecology & Evolution* 2(3):229-232.

SALMINEN, R.; CHEKUSHIN, V.; TENHOLA, M.; BOGATYREV, I.; FEDOTOVA, E.; TOMILINA, O.; ZHDANOVA, L.; GLAVATSKIKH, S.P.; SELENOK, I.; GREGORAUSKIENE, V.; KASHULINA, G.; NISKAVAARA, H.; POLISCHUOK, A.; RISSANEN, K. *Geochemical Atlas of the Eastern Barents Region*. Amsterdam : Elsevier Science, 2004.

SCHUCKECHT, A.; MATSCHULLAT, J.; CARITAT, P.; SILVA, J.; MELO Jr., G.; PLEBOM, A; MELLO, J. W. V. (2012) Pedogeochemistry in NE-Brazil – Compared to Australia and Europe. *Science of the total environment*, 438, 342-356.

SIMON, G. (1997). An angular version of spatial correlations, with exact significance tests. *Geographical Analysis*, 29:267-278.

VALADARES, J. M. A. S. (1975). Cobre em solos do Estado de São Paulo: cobre total. *Bragantia*, 34, 125-132.

VALADARES, J. M. A. S.; CATANI, R. A. (1975) Zinco em solos do Estado de São Paulo: zinco total. *Bragantia*, 34, 134-139.

ZHANG, C.; FAY, D.; McGRATH, D.; GRENNAN, E.; CARTON, O. (2008) Use of trans-Gaussian kriging for national soil geochemical mapping in Ireland. *Geochemistry: Exploration, environment, analysis*, 8, 255-265.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (2007) *Method 3051*. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils.

## **CAPÍTULO 4**

### **AVALIAÇÃO DA REPRESENTATIVIDADE DE UMA AMOSTRAGEM ESPACIAL DE SOLO EM MINAS GERAIS**

## INTRODUÇÃO

A ciência moderna possui entre suas bases o princípio de amostragem (SCHEAFFER *et al.*, 2006). A origem da amostragem recai na teoria de probabilidade. Visto a impossibilidade de examinar os fenômenos exaustivamente, a amostragem visa registrar informações de um grupo, ou universo, a partir de uma porção.

A amostragem apresenta inúmeras vantagens, como a obtenção de informações mais rápida e custos menores. Por outro lado, a amostragem apresenta também suas limitações. O balanço entre os custos, o universo amostral, a escala de trabalho e o detalhamento desejado do fenômeno norteia a amostragem em uma área. Além disso, o erro derivado da amostragem pode ser maior que o esperado caso essa não seja bem definida.

Fenômenos ou atributos que apresentam elevada variabilidade no tempo ou no espaço demandam redes de amostragem densas, incrementando os custos com a amostragem e análise. Para tanto, é importante que sejam usadas ferramentas que auxiliem o amostrador na definição do número de amostras mínimo e os locais de amostragem que melhor garantam a representatividade do fenômeno estudado.

Com o objetivo de consolidar uma política de gerenciamento de áreas contaminadas e garantir a manutenção da funcionalidade do solo, o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (2009) definiu os critérios para elaboração dos valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas potencialmente tóxicas. Através da Resolução nº. 420 foi definida a metodologia para elaboração dos Valores de Referência de Qualidade do Solo (VRQ). O VRQ é “a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo”, ou

seja, o teor de uma substância ou elemento químico potencialmente tóxico que ocorre no solo sem contribuição antrópica (CONAMA, 2009).

Em 2011, o Conselho Estadual de Política Ambiental de Minas Gerais (COPAM) estabeleceu o VRQ estadual por elemento químico potencialmente tóxico (COPAM, 2011). Em sua definição, o VRQ estadual busca representar a variabilidade geoquímica dos solos do Estado de Minas Gerais. Por sua vez, a variabilidade geoquímica dos teores de metais comprovadamente possui relação com a sua distribuição espacial (Souza, 2013 – Capítulo 3 desta publicação). Sendo assim, este capítulo objetivou avaliar se a amostragem executada para definição do VRQ consegue reproduzir a variabilidade pedo-geoquímica do Estado, e se não, quantas mais amostras seriam necessárias para tanto.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

### *Caracterização da área*

O Estado de Minas Gerais está situado entre as coordenadas 14° S/ 39,5° W e 23° S/ 51° W, congregando uma diversidade geológica e pedológica ímpar (MOREIRA e CAMELIER, 1977).

A fim de representar a diversidade pedo-geológica do Estado, foram coletadas 499 amostras de solo (BANCO DE SOLOS DO ESTADO DE MINAS GERAIS, dados não publicados). Foram utilizados os teores de Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn extraídos por solubilização ácida, conforme o método SW 3051A (USEPA, 2007).

### *Amostragem*

A amostragem pode ser segmentada em duas fases, conforme conhecimento prévio da área. No caso de uma área onde não se possuem dados georeferenciados sobre a variável estudada em escala adequada, executa-se uma primeira campanha de amostragem. Nesse caso, é importante que o amostrador consiga representar as características geológicas e pedológicas dominantes no ambiente, conforme as recomendações de Abrahão e Marques (2012).

Quando já são disponíveis resultados analíticos de amostras georreferenciadas, como produto de uma primeira campanha de amostragem, é realizada uma avaliação da necessidade de uma segunda fase de amostragem, buscando aumentar a representatividade do conjunto de amostras frente o universo amostral, e aperfeiçoar o registro da variabilidade espacial das variáveis.

A redução do erro de predição do modelo geoestatístico pode ser definida como critério para escolha dos locais a serem amostrados, caso seja necessário. O primeiro passo é mensurar o erro de predição do banco de dados já existente. Em seguida, definem-se áreas prioritárias para reamostragem, e por fim o ganho do poder de explicação do modelo geoestatístico com a reamostragem nos pontos sugeridos.

#### *Avaliação do erro padronizado de predição*

A avaliação do erro de predição e da necessidade de uma segunda fase de amostragem de solo na área partiu dos mapas de predição de Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, V, Zn e dos mapas de erro padronizado de predição (SOUZA, 2013 – Capítulo 3 desta publicação). Esses procedimentos foram definidos por Souza *et al.* (2013). Todas as análises foram realizadas individualmente para cada analito com auxílio do *software* ArcGis 10.0.

O valor de alcance do semivariograma experimental é considerado o limite do poder de explicação do modelo matemático (GOOVAERTS, 1997). Em outras palavras, o alcance registrado pelo semivariograma é considerado a distância máxima que aquela variável possui autocorrelação espacial, e o modelo geoestatístico não possui poder explicativo sobre a variabilidade de pares de pontos com distâncias superiores ao alcance. Sendo assim, o valor do alcance foi utilizado como delimitador do erro aceitável de interpolação geoestatística (FRAÇZEK, 2001).

Partindo desse princípio, foi gerado um círculo (*buffer*) ao redor de cada ponto amostral. Cada círculo gerado tinha raio igual ao valor de alcance do semivariograma. A área contida nesse círculo corresponde a área que o modelo matemático usado na krigagem possui poder explicativo. Logo, qualquer valor de erro nessa área é explicado pelo modelo e pode ser considerado tolerável.

Para definir qual valor de erro da predição corresponde ao erro limite do poder explicativo da krigagem, o *layer* dos círculos foi sobreposto ao *layer* do mapa de erro padronizado de predição com a ferramenta *clip*. Assim, foram separados os valores de erro apenas dentro da área de poder explicativo do modelo matemático.

Com a ferramenta *Calculate Area* foi definido qual o valor de erro padronizado de predição com maior área dentro do *buffer*. Esse valor de erro foi considerado como o valor de erro tolerável, e qualquer valor de erro padronizado acima deste precisa ser reduzido.

Em seguida, foi contabilizada a superfície em porcentagem referente à área total em estudo que registra erro de predição superior ao limite tolerável.

Com a ferramenta *Reclassify* foram criadas três classes conforme o valor de erro padronizado de predição. Valores de erro padronizado abaixo do valor de erro tolerável

compuseram a classe '0'. Valores de erro padronizado acima do erro tolerável, porém na faixa de 50 % dos valores de erro mais baixos compuseram a classe '1'. Valores de erro padronizado acima do erro tolerável e dentro da faixa de 50 % dos valores de erro mais altos compuseram a classe '2'.

Separadas as classes '1' e '2' da classe '0', foi calculada a área das manchas com valor de erro padronizado acima do erro tolerável com a ferramenta *Calculate Geometry*. Posteriormente, foi calculada então a área em percentagem da área total que possui erro padronizado acima do valor de erro tolerável.

Hengl (2007) considera que uma área com até 50 % da área total com erro padronizado acima do erro tolerável é aceitável em estudos em estudos de geoestatística. Visto a relevância do estudo, foi estipulado que seria planejado um novo montante de amostras a serem coletadas até que apenas 20 % da área em estudo registrasse erro padronizado acima do valor de erro tolerável.

#### *Definição de áreas prioritárias para reamostragem*

De acordo com Souza *et al.* (2013), caso seja necessária uma nova fase de amostragem para redução do erro de predição, o foco passa a ser em definir o número e local das novas amostras.

Foram definidas como áreas prioritárias para reamostragem as áreas com maiores valores de erro padronizados. Uma vez que o estudo contemplou diversas variáveis, o erro de predição foi avaliado simultaneamente entre todas as variáveis, aumentando assim a eficiência da reamostragem (Souza *et al.*, 2013).

Para tanto, foram somados os *layers* do mapa de erro reclassificado de todos os analitos com a ferramenta *Raster calculator*. Definiram-se como áreas prioritárias para a amostragem os pixels com valores de classe, ou seja, as localidades com maior coincidência de classes ‘1’ e ‘2’ (Figura 1).

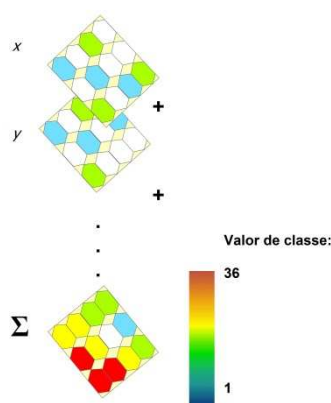


Figura 1. Esquema representativo da seleção de áreas prioritárias para reamostragem.

Uma nova krigagem foi realizada, simulando como pontos de coleta adicionais as coordenadas geográficas que congregavam maiores valores de classe. Esses pontos possuíam os valores dos teores estimados pelo interpolador apresentados no Mapa de Predição (SOUZA *et al.*, 2013 – Capítulo 3 desta publicação). Foi definido o número de pontos necessários para coleta que registrassem, considerando todas as variáveis, área geográfica de valores de erro acima do tolerável igual ou menor que 20 % da área de estudo.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em geral, mais de 50 % da área do território estadual registrou erro padronizado de predição abaixo do valor de erro considerado tolerável apenas com as 499 amostras de solo já disponíveis no Banco de Solos do Estado de Minas Gerais (Tabela 1).

Foram registradas grandes áreas do Estado com valores de erro padronizado de predição acima do valor tolerável para Cu, Pb, Sb, Se e Sr (Tabela 1). Esse resultado foi atribuído à baixa capacidade da amostragem reproduzir a variabilidade espacial dos valores de teores, uma vez que esses mesmos elementos apresentaram baixa autocorrelação espacial (vide Capítulo 3). Sb e Se possuem elevados valores de teores concentrados em pequenas áreas, e vizinhos às áreas com teores baixos. Além disso, Pb, Se e Sb foram os elementos químicos interpolados com menor número de amostras (vide Capítulo 3).

Tabela 1. Valor de *range* e de erro padronizado de predição tolerável (mg/ kg)\* por elemento.

Elemento	Range (km)	Erro limite	AEAT (%)
Al	0,60	353,99	0,00
As	0,67	5,52	37,73
B	9,63	7,96	15,55
Ba	16,05	130,33	14,72
Cd	7,63	4,92	1,96
Co	1,31	8,64	28,28
Cr	1,29	292,48	8,80
Cu	0,46	36,72	75,70
Fe	0,76	50,36	72,00
Hg	0,77	0,05	47,78
Mn	9,00	2491,69	47,00
Ni	0,24	52,29	10,67
Pb	0,25	11,13	22,75
Sb	265,52	0,73	61,83
Se	248,10	0,83	64,88
Sr	50,12	12,64	69,59
V	38,66	76,00	37,59
Zn	34,50	31,93	2,53

\* Al e Fe são apresentados em g/ kg. AEAT: Área de erro acima do valor tolerável em percentagem da área total.

As áreas com erro acima do tolerável, ambas classes 1 e 2, possuem distribuição espacial desigual entre os elementos analisados (Figura 2). Essas áreas com valor de erro padronizado de predição elevado foram associadas a: i) zonas com grande variabilidade dos teores; ii) zonas de baixa densidade de amostragem; iii) zonas limítrofes do Estado; e, iv) zonas com valores elevados de teores próximas à zonas com valores baixos de teores.

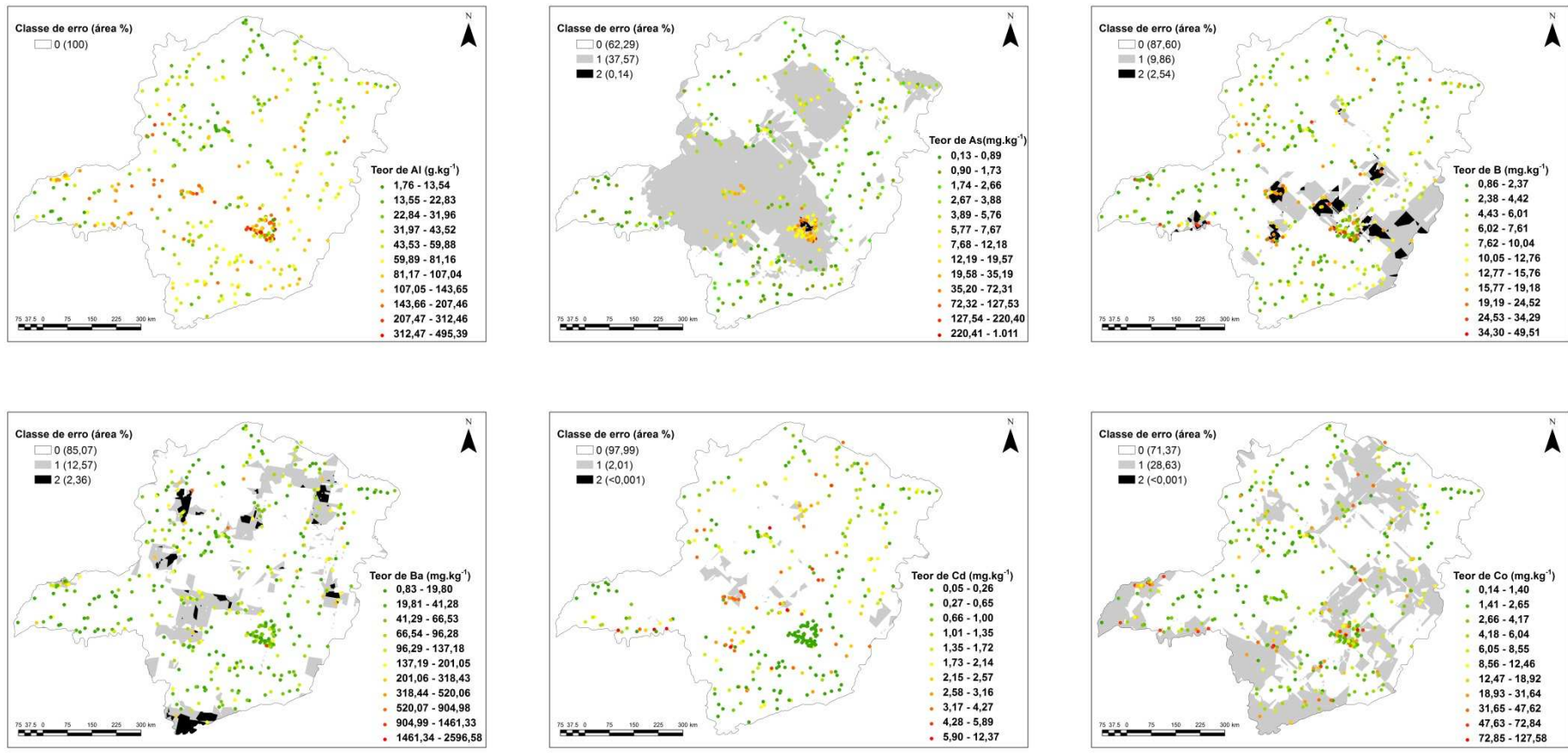


Figura 2. Mapa de distribuição das classes de erro no Estado de Minas Gerais por elemento.

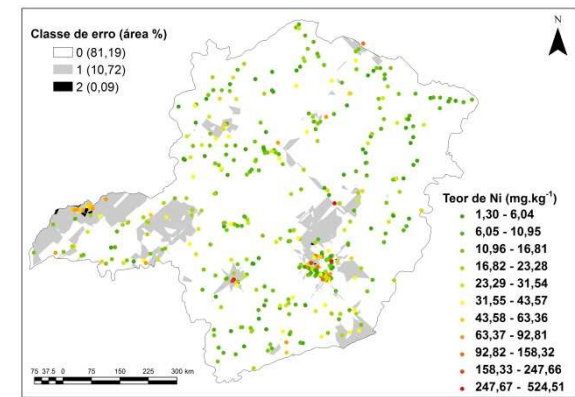
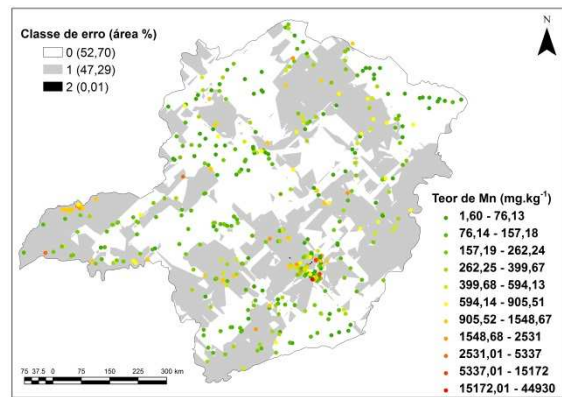
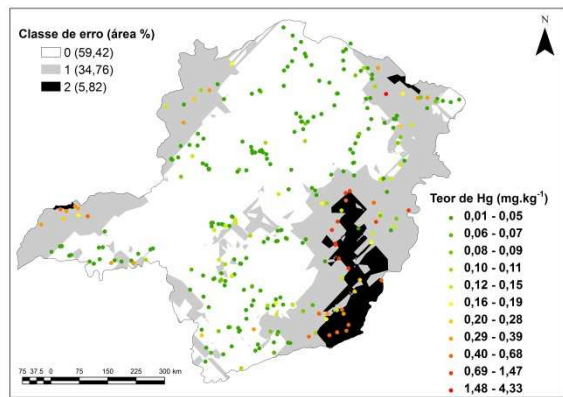
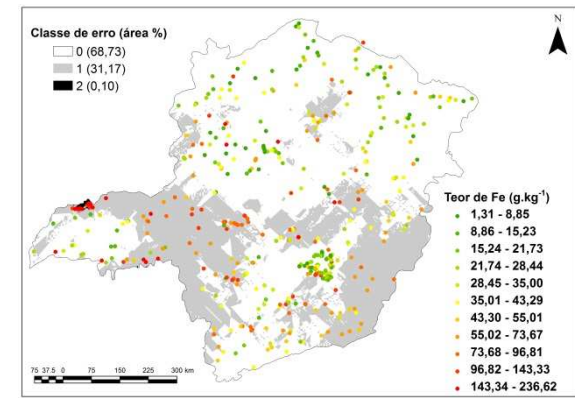
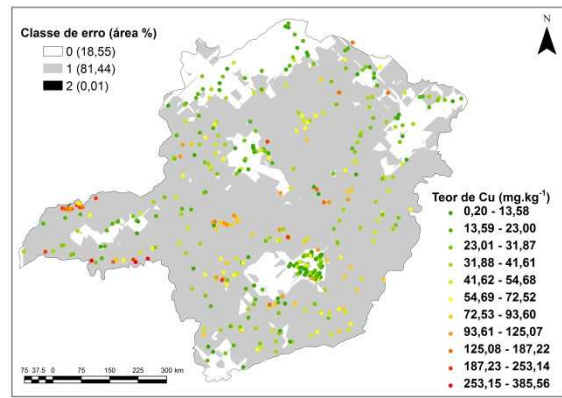
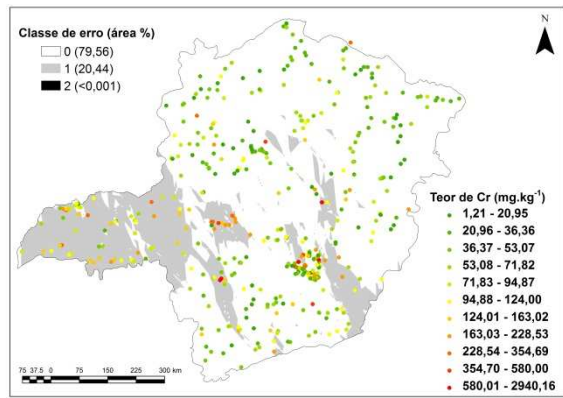


Figura 2. Mapa de distribuição das classes de erro no Estado de Minas Gerais por elemento (cont.).

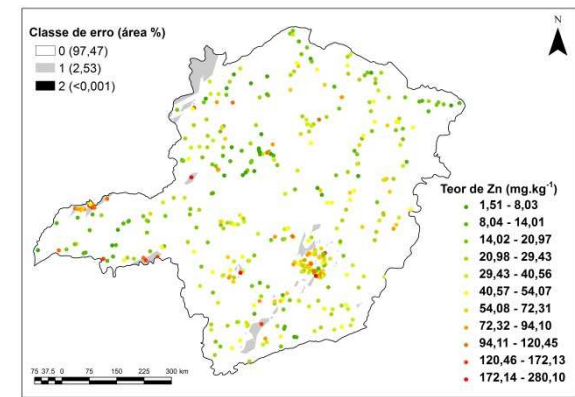
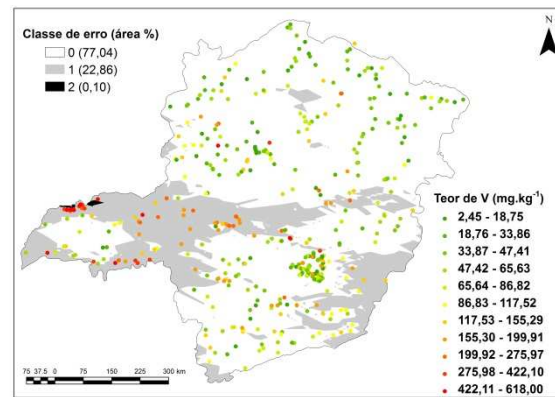
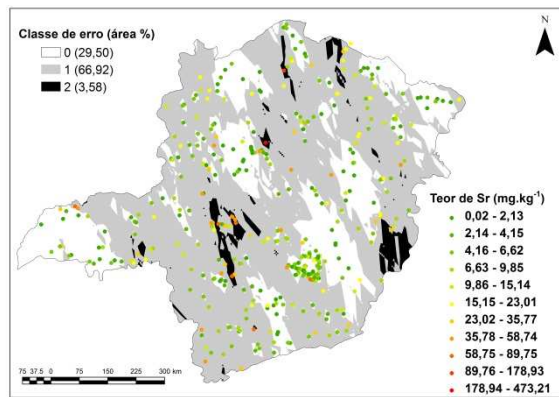
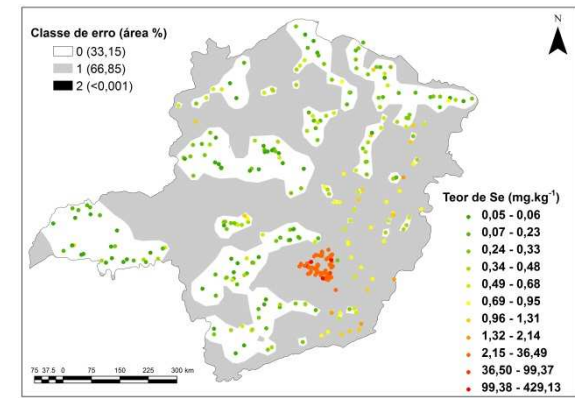
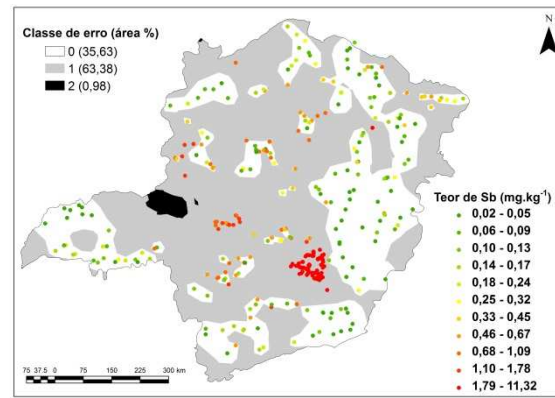
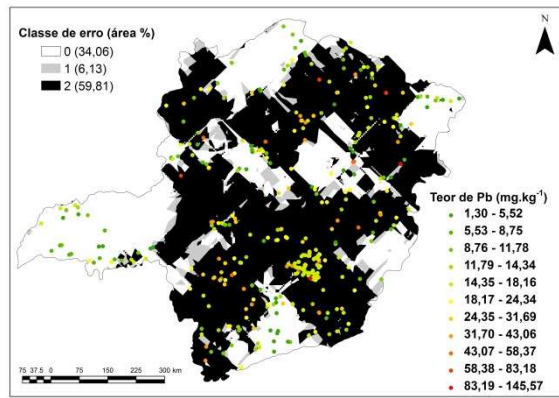


Figura 2. Mapa de distribuição das classes de erro no Estado de Minas Gerais por elemento (cont.).

Foi registrada sobreposição das áreas com erro acima do tolerável de diferentes elementos (Figura 3). Foram definidos 181 novos pontos para amostragem distribuídos entre as áreas prioritárias.

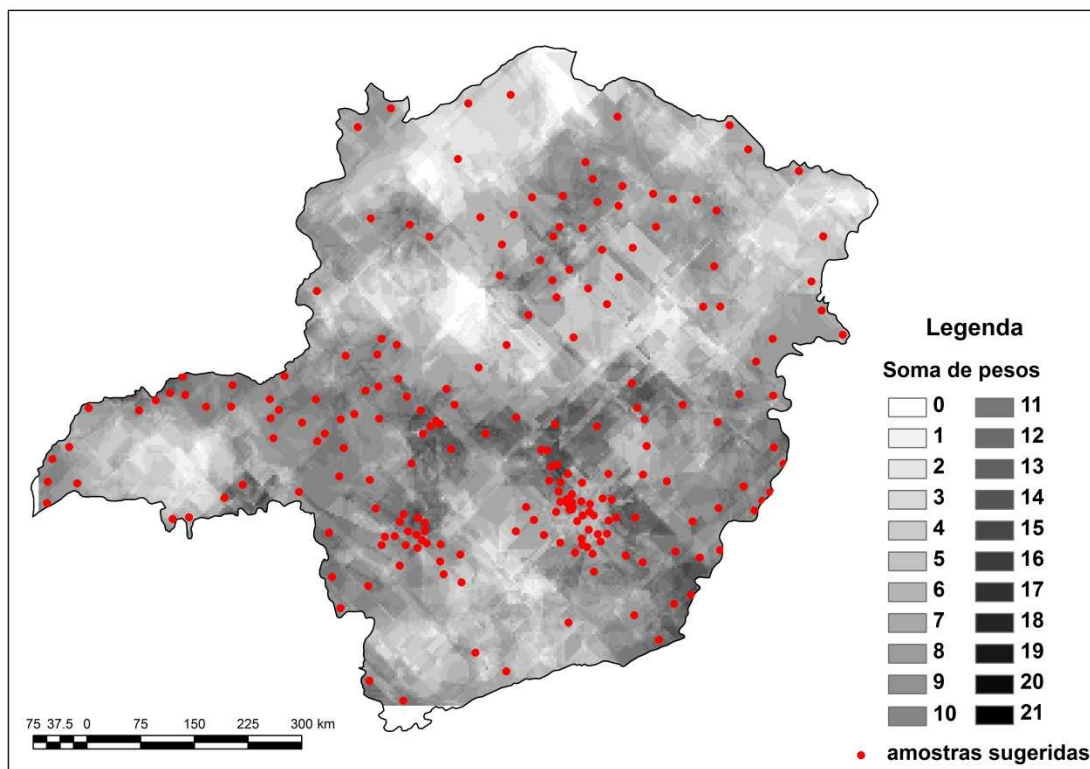


Figura 3. Sobreposição das áreas prioritárias para reamostragem e locais sugeridos para coleta.

Foi registrada redução da porcentagem de área com valor de erro padronizado de predição acima do valor tolerável para todos os elementos (Tabela 2). Exceto As, Cu e V, todos os elementos registraram menos de 20 % da área total do Estado com erro acima do tolerável.

Tabela 2. Valor de alcance e de erro padronizado de predição tolerável (mg/ kg)\* por elemento.

Elemento	Alcance (km)	Erro limite	AEAT (%)
----------	--------------	-------------	----------

Al	-	-	-
As	934,3	1,9	24,91
B	9,46	8,11	2,13
Ba	22,07	102,41	4,08
Cd	114,12	5,09	3,09
Co	0,36	9,82	13,71
Cr	1,3	302,5	1,31
Cu	0,46	53,73	56,23
Fe	491	15212,2	13,98
Hg	912,09	0,03	18,8
Mn	0,24	447,6	9,43
Ni	0,24	61,1	7,65
Pb	0,25	12,23	13,75
Sb	0,32	10,23	0,12
Se	265,41	3,98	12,52
Sr	145,97	33,85	2,19
V	0,847	116,82	22,74
Zn	0,64	49,08	0,62

\* Al e Fe são apresentados em g/ kg. AEAT: Área de erro acima do valor tolerável em percentagem da área total.

## CONCLUSÕES

A área de erro padronizado acima do valor de erro tolerável, a partir das amostras já coletadas para definição do VRQ estadual, foi superior a 20 % para a maioria dos elementos analisados.

A definição de novos pontos de coleta para uma segunda fase de amostragem a partir do mapa de erro padronizado de predição permitiu identificar áreas de relevância estatística para a variabilidade de teores nos solos do Estado.

A interpolação de um banco de dados acrescido de 181 novas amostras de solo permitiu reduzir a área de erro predito acima do poder explicativo do modelo matemático para abaixo de 20 % para todos os elementos químicos, exceto As, Cu e V.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHÃO, W. A. P; MARQUES, J. J. G. S. M. *Guia de coleta de solos para VRQ no Estado de Minas Gerais*. FEAM : Belo Horizonte, 2012.

BANCO DE SOLOS DO ESTADO DE MINAS GERAIS. Teores de metais, semimetais e ametais em camada superficial de solos. Dados não publicados.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL (COPAM). Deliberação Normativa COPAM nº 166, de 29 de junho de 2011. Altera o Anexo I da Deliberação Normativa Conjunta COPAM CERH nº 2 de 6 de setembro de 2010, estabelecendo os Valores de Referência de Qualidade dos Solos.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA); MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Resolução n.º 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

FRAÇZEK, W. Application of the ESRI Geostatistical Analyst for Determining the Adequacy and Sample Size Requirements of Ozone Distribution Models in the Carpathian and Sierra Nevada Mountains. Proceedings of the International Symposium on Passive Sampling of Gaseous Air Pollutants in Ecological Effects Research. *The Scientific World* 1, 2001, p. 836-854.

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

HENGL, T. A Practical Guide to Geostatistical Mapping of Environmental Variables. *JRC Scientific and Technical Reports*. 2007.

MOREIRA, A .A.N.; CAMELIER, C. Relevô. In: GALVÃO, M. G. (coord.). (1977) *Geografia do Brasil, Região Sudeste*. Rio de Janeiro : IBGE, p. 1 - 50.

SCHEAFFER, R. L.; MENDENHALL III, W.; OTT, R. L. *Elementary survey sampling*. USP : IPT, 2006.

SOUZA, J. J. L. L.; NALINI, Jr., N. T.; FERNANDES FILHO, E. I. (2013) *Tutorial de amostragem de solo por krigagem ordinária no ArcGis*. (Não publicado)

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (2007) *Method 3051*. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils.

## **CAPÍTULO 5**

### **ANÁLISE DE AGRUPAMENTO DOS TEORES DE ELEMENTOS MAIORES, MENORES E TRAÇOS NA CAMADA SUPERFICIAL DE SOLOS DO ESTADO DE MINAS GERAIS**

## INTRODUÇÃO

O solo permite sustentar as atividades agrícolas humanas e diversos outros usos humanos. Para garantir a manutenção das funções do solo, há uma importância social e econômica em conhecer o *background* geoquímico do mesmo (ZOBACK, 2001). O *background* é fonte de informações relevantes para atividades futuras humanas e permite o monitoramento de mudanças naturais nas características do solo (REEDER, 2007).

O Estado de Minas Gerais é a quarta maior unidade federativa do país, e faz divisa com outros seis estados e o Distrito Federal (IBGE, 2011). O PIB estadual é de R\$ 282.522 bilhões, o terceiro maior do país (IBGE, 2011), sendo o setor agropecuário responsável por 9,5 % do total. Logo, reconhecidamente, o solo é um fator importante para a economia do Estado.

O Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) através da Deliberação Normativa nº 166, de 29 de junho de 2011, estabeleceu o Valor de Referência de Qualidade dos Solos (VRQ) por elemento químico potencialmente tóxico (COPAM, 2011). Por definição, o VRQ é “a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo”, ou seja, o teor de uma substância ou elementos químico potencialmente tóxico que ocorre no solo sem contribuição antrópica (CONAMA, 2009).

Inicialmente, pode ser pensado que o teor de elementos no solo é estritamente derivado de seu material parental. Entretanto, o teor pode ser alterado ao longo do tempo pelos processos pedogenéticos, os quais são determinados pela vegetação, topografia e clima. A pedogênese afeta a distribuição dos teores de acordo com os minerais em que cada elemento está presente e sua resistência à dissolução no ambiente. Elementos que estiverem concentrados em minerais localizados na porção superior da

Série de Bowen serão facilmente mobilizados (JENKINS e JONES, 1980). Uma vez mobilizados pela dissolução dos minerais primários, o comportamento de cada elemento químico no solo depende de sua forma iônica, que por sua vez dependem de parâmetros químicos do solo, como pH, Eh, temperatura do solo, atividade microbiana, mineralogia do solo, concentração do analito em solução e concentração de outros íons que interagem com o mesmo (KABATA-PENDIAS, 2011). De acordo com a interação dessas condições, os analitos podem ser volatizados, solubilizados ou precipitados em formas pouco solúveis. Essa interação é ainda mais complexa pela adsorção e complexação por partículas de argila, que podem causar um enriquecimento relativo dos elementos químicos ao longo do processo de pedogênese (JENKINS e JONES, 1980).

Além do material parental e do processo de pedogênese, podem ser enumeradas outras quatro fontes dos teores de elementos traços em solos: i) contribuições atmosféricas por chuva ou vento, especialmente de elementos ricos no *spray* marinho ou elementos presentes na atmosfera pela exalação vulcânica; ii) processos fitogênicos, que atuam na volatilização ou consumo de elementos pela vegetação ou outros organismos no solo; iii) fontes relacionadas ao manejo do solo, como a fertilização, e; iv) fontes industriais, como cinzas, rejeitos e esgoto (KABATA-PENDIAS, 2011). O valor de *background* é composto por todas as fontes, exceto das duas últimas (MATSCHULLAT, 2000).

Comprovadamente as diversidades litológica e pedológica do Estado são refletidas no teor de elementos no solo (SOUZA, 2013 – Capítulos 2 e 3 desta publicação). Em medida que o VRQ deve representar a variabilidade geoquímica dos solos (COPAM, 2011), o presente trabalho buscou avaliar o agrupamento de amostras de solo de acordo com o teor de elementos em regiões geográficas.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

### *Caracterização da área*

O Estado de Minas Gerais ocupa uma área de 588.384 km<sup>2</sup> (IBGE, 2011). A precipitação total anual decresce no sentido Sul-Norte e apresenta os maiores valores nos extremos Oeste e Leste. A temperatura segue um gradiente latitudinal, com maiores valores no Norte (NUNES *et al.*, 2009). Acompanhando a diversidade climática, no Estado registram-se os biomas da Mata Atlântica, Cerrado, Caatinga Campo rupestre, Campo de Altitude e Mata Seca (IEF, 2013).

De acordo com COMIG (2003), os terrenos do Estado podem ser agrupados em quatro grandes províncias geológicas (Figura 1): (i) São Francisco, que inclui: a) os relevos modelados em rochas cristalinas do Arqueano, majoritariamente cobertos por rochas sedimentares proterozoicas químicas e clásticas do Grupo Bambuí, e estas recobertas por rochas sedimentares psamíticas cretáceas ao Norte e, b) as altas superfícies modeladas em rochas metamórficas quartzíticas e itabiríticas do Proterozoico, com as unidades Espinhaço e Quadrilátero Ferrífero; ii) Mantiqueira, que contém as escarpas e maciços modelados em rochas proterozoicas cristalinas e cristalofilianas, constituídos por geossinclíneos do Arqueozoico, onde se encontram as unidades Serra da Mantiqueira, Planalto Sul de Minas, Planaltos Cristalinos Rebaixados; iii) Tocantins, também com escarpas e maciços antigos em rochas proterozoicas cristalinas e cristalofilianas do Arco da Canastra; iv) Paraná, uma geossinclinal preenchida com rochas sedimentares paleozoicas, entremeadas com rochas ígneas básicas juro-cretáceas recobertas por rochas psamíticas cretáceas (MOREIRA e CAMELIER, 1977).

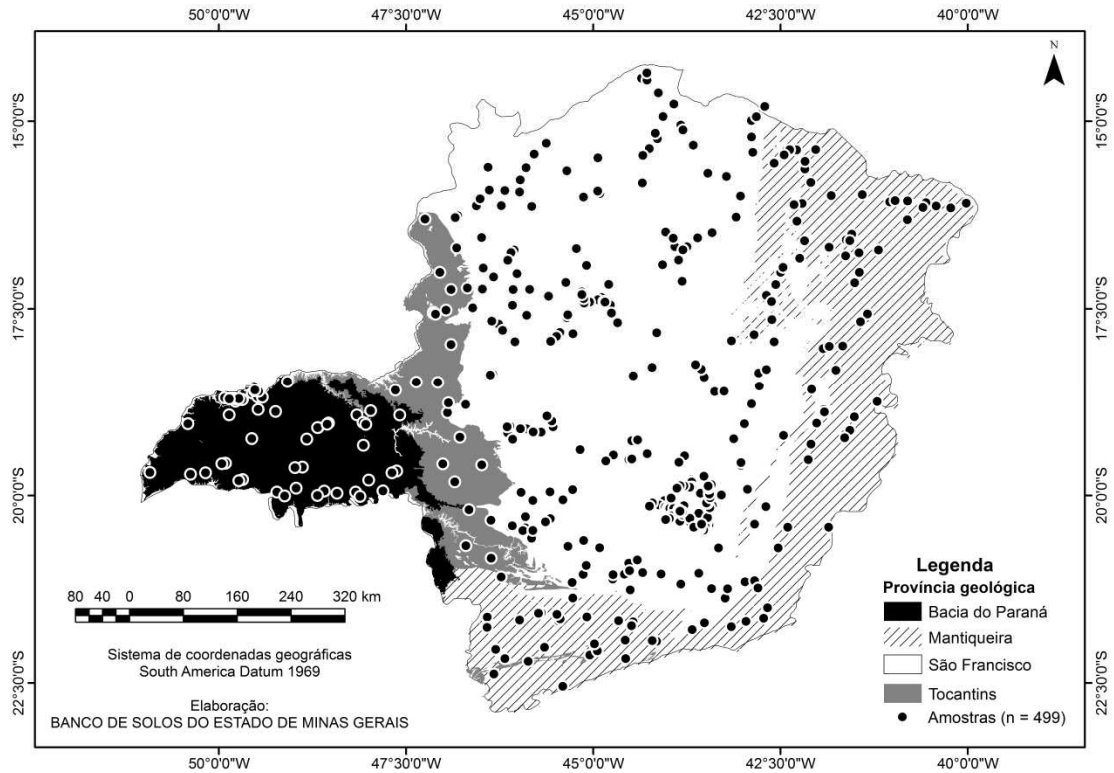
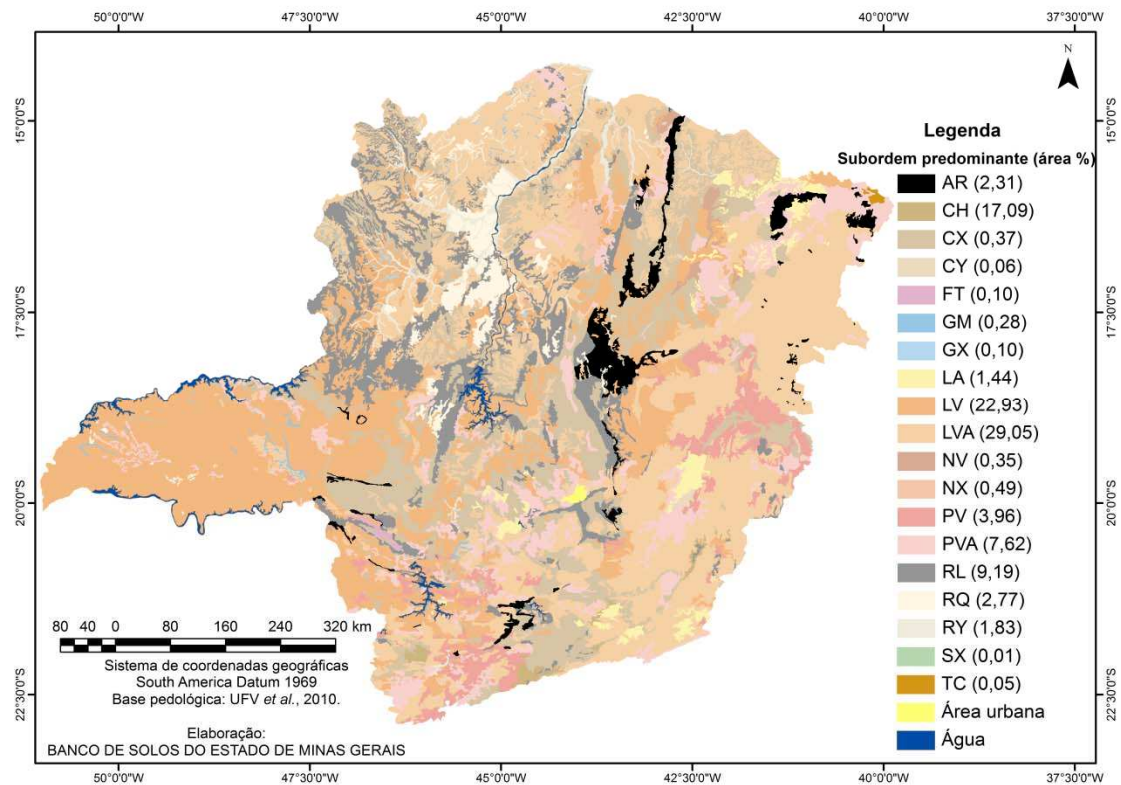


Figura 1. Províncias geológicas e amostras coletadas na área de estudo.

Todas as treze ordens de solo são registradas no Estado, com escalas de ocorrência diferentes (Figura 2). Entre as mais abundantes, registram-se a ordem de Latossolos (53,42 %), Cambissolos (17,53 %), Neossolos (13,78 %), e Argissolos (11,58 %) (UFV *et al.*, 2010). De forma geral, sobrepondo os mapas geológico (COMIG, 2003) e de solos (UFV *et al.*, 2010), observa-se que o Latossolo Amarelo e Neossolo Quartzarênico predominam no Norte do Estado, sobre os sedimentos fanerozoicos. A ocorrência de Latossolo Vermelho e Argissolo Vermelho está associada aos complexos de rochas plutônicas alcalinas e Formação Serra Geral nas regiões do Triângulo Mineiro e às rochas sedimentares químicas do Grupo Bambuí. Acompanhando a Formação Espinhaço, ocorre o Neossolo Litólico. Registra-se um corredor Norte-Sul de ocorrência de Cambissolos nas bordas da Formação Espinhaço e outras de rochas resistentes ao intemperismo. Sobre a Província Mantiqueira, registram-

se o Latossolo Vermelho-Amarelo e o Argissolo Vermelho-Amarelo. Ordens como a dos Gleissolos, Espodossolos, Organossolos e Plintossolos possuem menor expressão regional, possivelmente de ocorrência associada à geomorfologia local.



AR: Afloramento rochoso; CH: Cambissolo Húmico; CX: Cambissolo Háplico; CY: Cambissolo Flúvico; FT: Plintossolo Pétrico; GM: Gleissolo Melânico; GX: Gleissolo Háplico; LA: Latossolo Amarelo; LV: Latossolo Vermelho-Amarelo; LV: Latossolo Vermelho; NV: Nitossolo Vermelho; NX: Nitossolo Háplico; PV: Argissolo Vermelho; PVA: Argissolo Vermelho Amarelo; RL: Neossolo Litólico; RQ: Neossolo Quartzarênico; RY: Neossolo Flúvico; SX: Planossolo Háplico; TC: Luvisso Crômico.

Figura 2. Mapa de solos do Estado de Minas Gerais.

### *Banco de amostras*

Fez-se uso dos resultados de análises já disponíveis no Banco de Solos do Estado de Minas Gerais (dados não publicados). Dispõe-se de resultados de 499 amostras de solo coletadas com o intuito de representar a diversidade pedo-geológica do

Estado. Amostras simples foram retiradas em locais de predomínio de vegetação preservada ou minimamente impactada, tendo sua posição georeferenciada através de um GPS Garmin GPSMAP® (Figura 1).

As amostras foram retiradas na profundidade de 0 a 20 cm, porção equivalente ao horizonte A para maioria dos solos. Foram utilizados os teores de Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn extraídos por solubilização ácida, conforme o método SW 3051A (USEPA, 2007).

#### *Análise de agrupamento*

Para uma análise prévia da existência de grupos no universo amostral foram confeccionadas curvas de frequência acumulada em escala linear, conforme procedimentos recomendados por Lepeltier (1969).

As variáveis foram estudadas por meio de análise de componentes principais (ACP), cujas estimativas foram baseadas nas matrizes de variâncias e covariâncias dos dados padronizados e ponderados pelos respectivos coeficientes de variação, com médias iguais a zero e variâncias diferentes de um (CAMPANA, 2009).

Uma vez que nem todos os elementos químicos foram analisados nas 499 amostras de solo disponíveis, a análise de componentes principais foi executada apenas entre os elementos químicos analisados em todas as amostras. Foram excluídos: Sr, com 482 amostras analisadas; As, Cd, e Pb, com 428 amostras analisadas; Se e Sb com 402 amostras analisadas; e Hg com 332 amostras analisadas.

Como critério para a determinação do número de componentes principais a serem utilizados na análise de agrupamento, utilizou-se o *scree plot* (CATTELL, 1966) e os *k* primeiros componentes principais que fossem suficientes para explicar 80 % da variação total dos dados.

O agrupamento foi realizado por meio do método de Ward, utilizando a distância euclidiana como medida de dissimilaridade. Para determinação do número final de grupos, após a construção do dendrograma em função da matriz definida, adotou-se como critério um nível de similaridade mínimo de 80 % entre os perfis de solo do mesmo grupo (CAMPANA, 2009).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram registrados teores médios acima dos observados por Mello *et al.* (1985), Fadigas *et al.* (2002) e Biondi (2010), para solos tropicais, solos brasileiros e solos do Estado de Pernambuco, respectivamente. As, Cd, Cr, Hg, Sb e Se apresentaram teores até 20 vezes acima do valor médio de *background* global da porção superficial de solos, enquanto B, Ba, Co, Pb, Sr e Zn registram teores até 15 vezes menores que o *background* médio global da camada superficial (KABATA-PENDIAS, 2011).

Os elevados valores de dispersão ao redor das médias confirmaram a diversidade litológica do Estado (Tabela 1). Em geral, os valores de desvio-padrão foram superiores ao teor médio por analito, exceto para Al, B, Fe, Pb e Zn. Por sua vez, As, Cr, Hg, Mn, Se e Sr apresentaram valores de desvio-padrão até quatro vezes acima do valor do teor médio (Tabela 1).

Tabela 1. Teor médio (mg/ kg)\* e desvio-padrão de metais, semimetais e ametais em Minas Gerais.

Analito	
Al	76,82 ± 74,02
As	15,60 ± 72,04
B	8,91 ± 7,70
Ba	80,23 ± 155,77
Cd	1,43 ± 1,69
Co	9,00 ± 14,77
Cr	100,68 ± 201,99
Cu	49,34 ± 52,85

Fe	49,82	±	42,52
Hg	0,13	±	0,30
Mn	605,48	±	2754
Ni	24,91	±	43,60
Pb	18,56	±	14,56
Sb	2,34	±	3,57
Se	8,86	±	37,81
Sr	11,87	±	26,50
V	115,47	±	121,40
Zn	40,64	±	34,70

\* Al e Fe são representados em g/ kg.

#### *Análise de Componentes Principais e análise de agrupamento*

Apesar da grande variabilidade, predominantemente as amostras dispuseram-se abaixo do valor da mediana para cada analito (Figura 4).

As amostras de solo podem ser congregadas em ao menos três grupos de acordo com a análise de frequência acumulada dos teores de metais e semimetais (Figura 4). Foi observado entre os elementos traços, tais quais Sb, Cd e B, o abrupto agrupamento dos teores, enquanto elementos de maiores valores de teores apresentaram agrupamento mais suave das amostras (Figura 4).

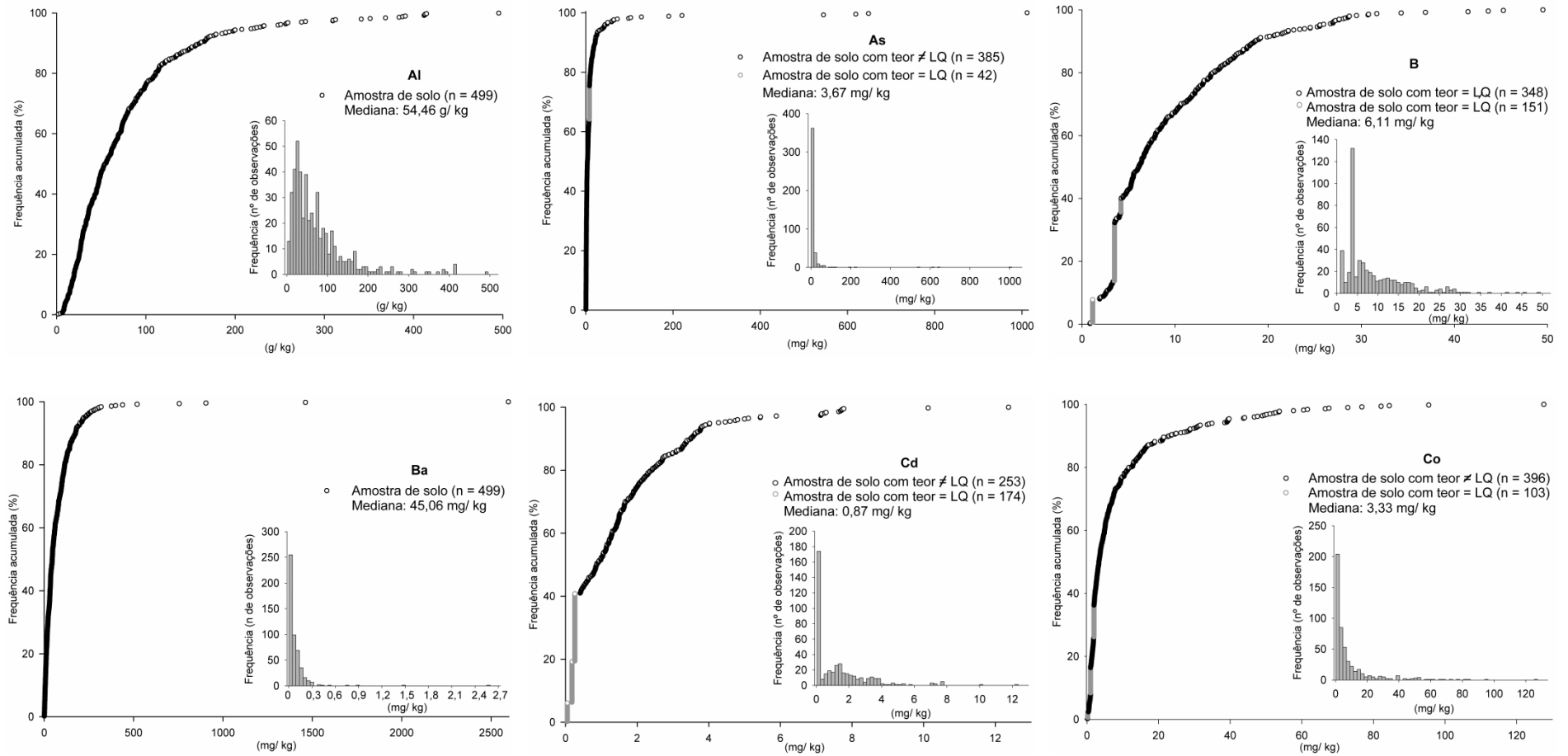


Figura 4. Distribuição da frequência por analito.

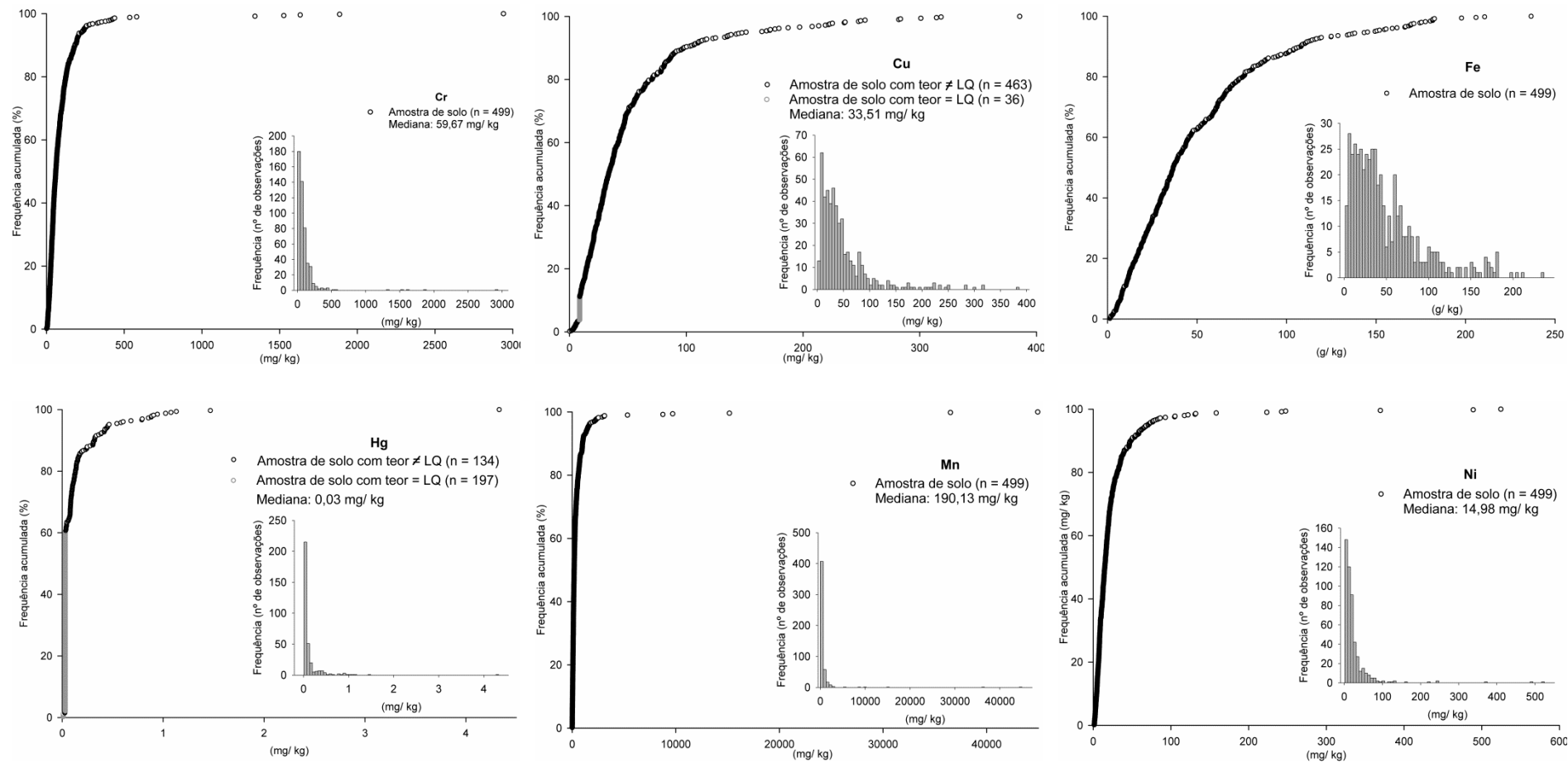


Figura 4. Distribuição da frequência por analito (cont.).

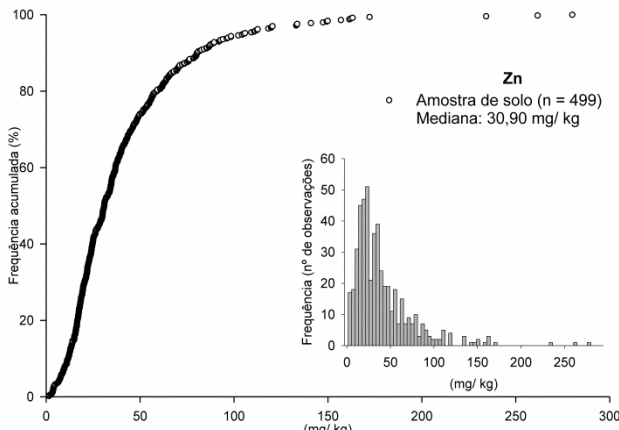
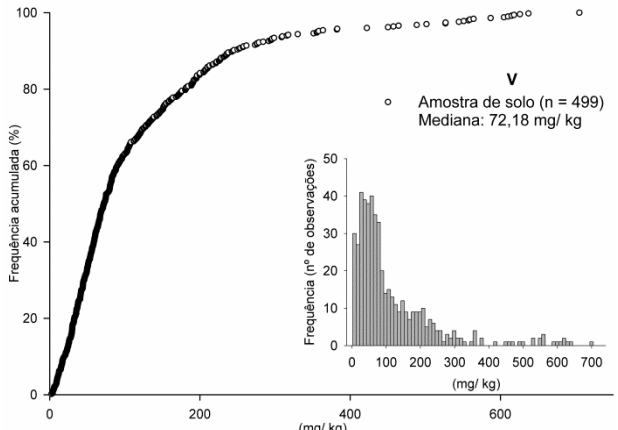
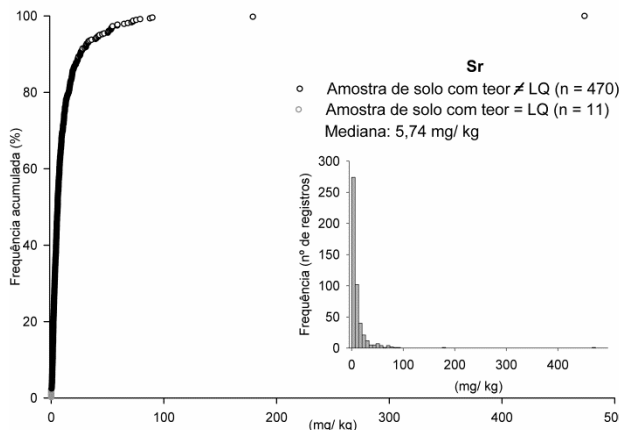
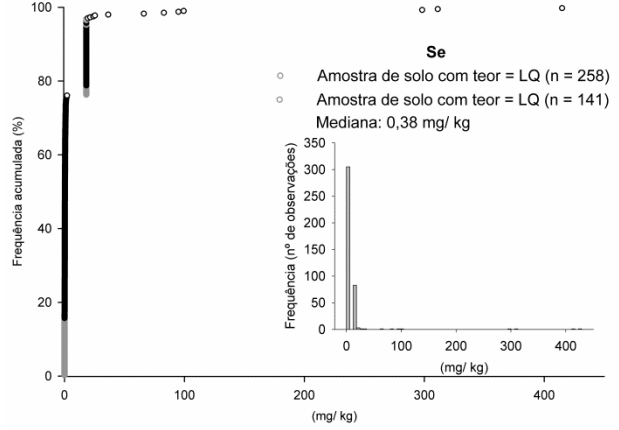
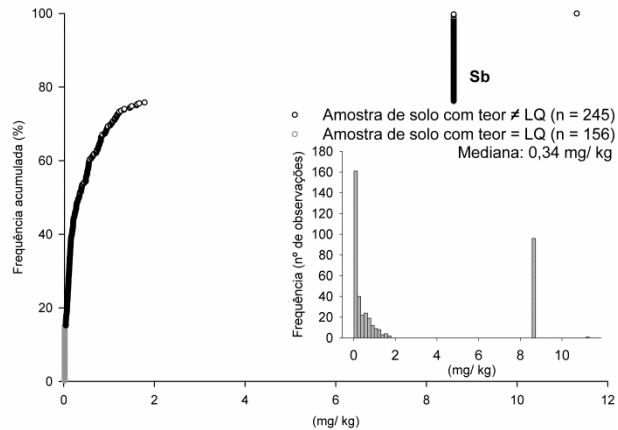
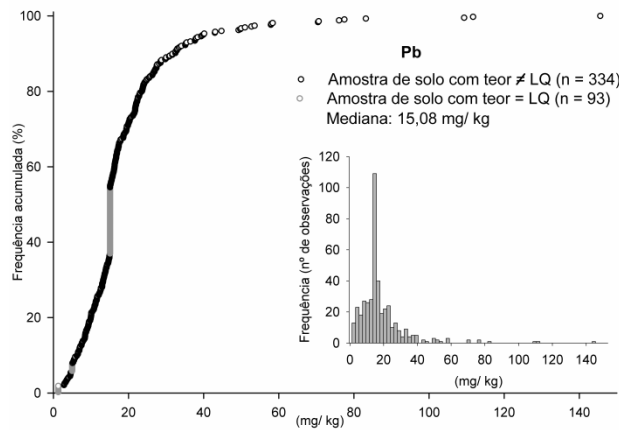


Figura 4. Distribuição da frequência por analito (cont.).

Os quatro primeiros componentes principais respondem por 80,86 % da variabilidade dos dados (Tabela 2). O primeiro componente principal é melhor relacionado ao teor de Cu; o segundo ao teor de Mn; o terceiro ao teor de V, e o quarto ao teor de Al (Tabela 2).

Foram gerados sete grupos pela análise cluster (Figura 5). O grupo nº 1 está quase completamente inserido na província geológica do Paraná. As amostras correspondem a Latossolos Vermelhos derivados das rochas ígneas básicas. O grupo nº 2 também corresponde a Latossolos Vermelhos, porém derivados de rochas metassedimentares e metamórficas dos Grupos Ibiá, Canastra e Araxá, na província geológica Paraná.

Os grupos nº 3 a nº 7 estiveram mais distribuídos entre as províncias geológicas e ordens de solo que os grupos anteriores. O grupo nº 3 corresponde a um conjunto formado por amostras de Latossolo Vermelho, Nitossolos Háplicos e Nitossolos Vermelhos derivados de rochas sedimentares químicas do Grupo Bambuí, somadas as amostras de Latossolo Vermelho Amarelo e Argissolo Vermelho Amarelo da província São Francisco, derivados de rochas cristalinas e cristalofilianas. O grupo nº 4 é composto por amostras de Latossolo Vermelho e Latossolo Vermelho Amarelo derivados de rochas clásticas do Grupo Bambuí e derivados de rochas piroclásticas do Grupo Mata da Corda.

Os grupos nº 5, 6 e 7 possuem maior contribuição de amostras de solos em estágio pouco avançado de pedogênese. O grupo nº 5 mostra-se bem delimitado à região do Quadrilátero Ferrífero. É composto por amostras de Neossolo Litólico derivados de itabiritos e quartzitos, somados a amostras de Latossolo Vermelho Amarelo derivadas de rochas do SuperGrupo Minas e de amostras de Latossolo Vermelho e Cambissolo Háplico derivados de rochas cristalinas da região. O grupo nº 6 corresponde a amostras

de Cambissolo Háplico derivados de rochas clásticas do grupo Bambuí, somadas as amostras de Neossolo Litólico, Neossolo Quartzarênico e Neossolo Regolítico derivados de rochas cretáceas da província São Francisco. O grupo nº 7 corresponde a amostras de Latossolo Vermelho Amarelo, Latossolo Vermelho e Neossolo Litólico derivados de rochas cristalinas e cristalofilianas da província São Francisco.

Todos os sete grupos identificados apresentaram teores médios estatisticamente diferentes (Tabela 3). Os grupos nº 1 e nº 4 apresentaram os maiores valores de teores médios e de desvio-padrão entre os grupos (Tabela 3). Por outro lado, o grupo nº 2 apresentou os menores teores médios e os menores valores de desvio-padrão. Seguindo o agrupamento, as amostras de Latossolos Vermelhos derivados de rochas ígneas básicas da província geológica Paraná apresentam os maiores teores médios de elementos traços, seguidos pelos Latossolos Vermelhos derivados de carbonatos e rochas associadas do Grupo Bambuí, em seguida Latossolos Vermelhos derivados de rochas piroclásticas. Com os menores teores médios de elementos traços encontram-se os Latossolos Vermelhos derivados de itabiritos, rochas sedimentares clásticas e de rochas cristalinas e gnaise, os últimos relacionados à província Mantiqueira.

Também é possível observar um padrão entre as amostras de Latossolo Vermelho Amarelo. As amostras de solo derivados de rochas cristalinas e cristalofilianas da província Mantiqueira registram teores mais elevados que as amostras de Latossolo Vermelho Amarelo derivados das mesmas rochas da província São Francisco. Com teores de elementos traços menores registram-se as amostras de Latossolo Vermelho Amarelo das províncias Paraná e Tocantins, em ordem decrescente.

O agrupamento congregou amostras de solo de ordens diferentes de acordo com a litologia, sugerindo que essa apresenta um papel preponderante na composição

química do solo. Tal resultado é corroborado pela proposição de agrupamento de rochas para fins pedológicos de Resende *et al.* (2007).

Tabela 2. Contribuições por variável, autovalores e variância explicada por componente principal.

Variável	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5	CP 6	CP 7	CP 8	CP 9	CP 10
B	0,68	0,50	0,06	0,26	-0,21	0,16	0,35	-0,05	0,11	0,01
Ba	0,52	0,36	-0,30	-0,47	0,04	0,48	-0,21	-0,05	-0,07	-0,02
Co	0,77	-0,23	-0,35	-0,21	-0,21	-0,13	-0,03	0,32	0,10	-0,13
Cr	0,49	-0,57	-0,38	0,43	0,10	0,12	0,08	-0,19	-0,08	-0,17
Cu	0,82	-0,11	0,32	-0,23	-0,15	0,00	0,24	0,05	-0,22	0,07
Mn	0,37	0,61	-0,37	0,01	0,54	-0,19	0,14	0,07	-0,02	-0,01
Ni	0,65	-0,46	-0,50	0,21	0,06	0,00	-0,08	0,02	0,03	0,24
V	0,68	-0,22	0,59	0,01	0,24	-0,10	-0,12	0,06	-0,11	-0,03
Zn	0,73	0,32	-0,11	-0,15	-0,21	-0,41	-0,19	-0,28	0,01	-0,01
Fe	0,71	-0,21	0,55	-0,08	0,21	0,13	-0,05	-0,08	0,24	0,00
Al	0,32	0,48	0,19	0,72	-0,11	0,08	-0,27	0,13	-0,05	0,00
Autovalor	4,41	1,78	1,55	1,16	0,58	0,52	0,39	0,26	0,16	0,11
Variância (%)	40,05	16,18	14,08	10,54	5,25	4,76	3,51	2,37	1,43	0,98
Variância acumulada (%)	40,05	56,24	70,32	80,86	86,11	90,87	94,38	96,74	98,18	99,15

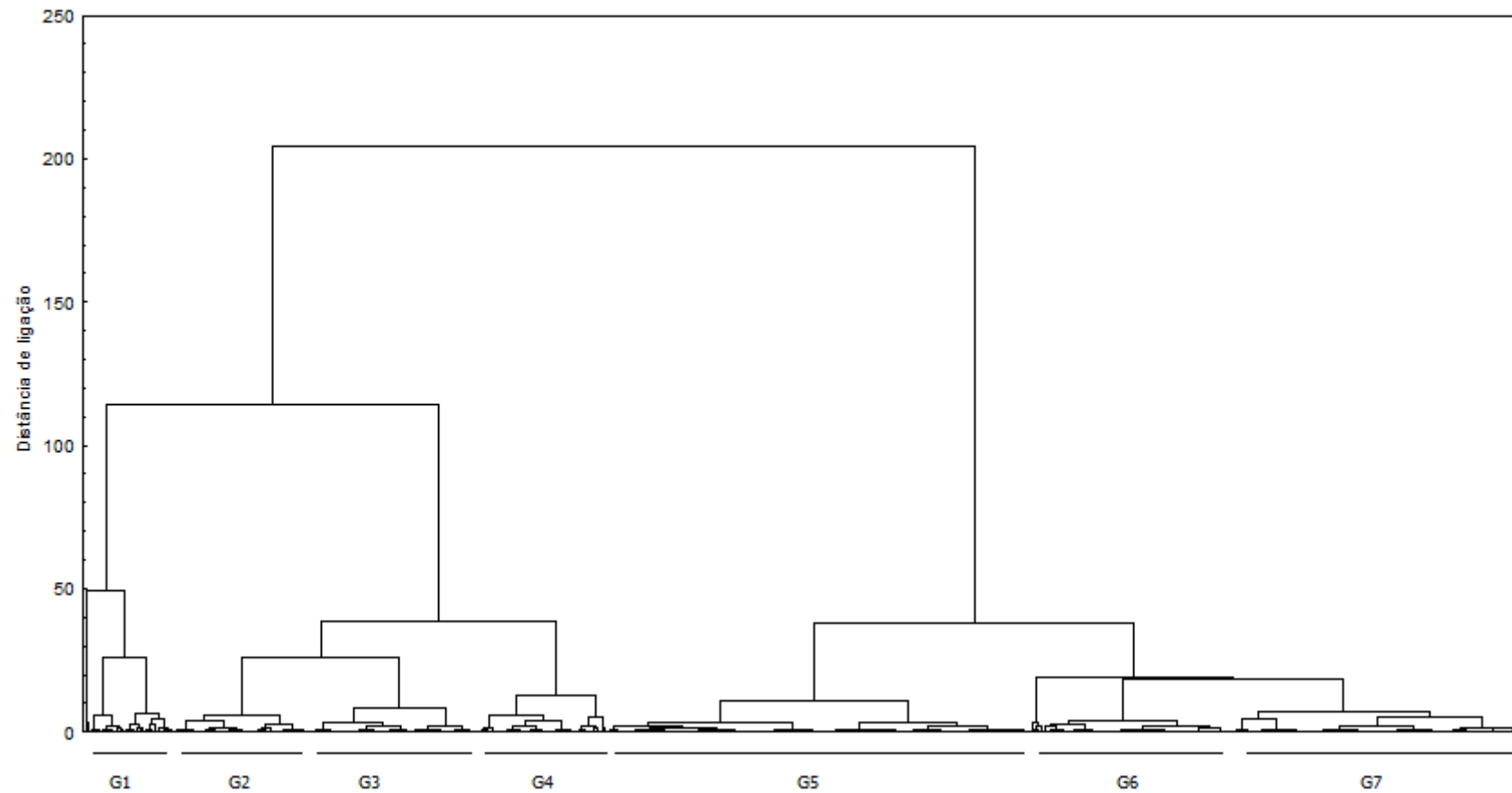


Figura 5. Dendrograma da análise cluster e grupos de amostras identificados.

Tabela 3. Teores médios (mg/ kg)\* e variância de metais, semimetais e ametais, por grupo □.

Analito	Grupo (n)													
	1 (29)		2 (27)		3 (79)		4 (44)		5 (147)		6 (66)		7 (101)	
	μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ
B	16,84 <sup>4</sup>	12,73	4,10	1,53	11,00 <sup>6</sup>	3,95	14,96 <sup>1</sup>	5,78	4,78	5,26	10,21 <sup>3</sup>	6,86	7,41	6,17
Ba	217,41 <sup>34567</sup>	485,33	26,05	32,44	57,05 <sup>15</sup>	55,46	75,51 <sup>17</sup>	63,25	54,24 <sup>137</sup>	58,76	128,91 <sup>1</sup>	79,16	59,94	103,07
Co	36,14	28,17	2,62	2,72	8,86	15,99	13,23 <sup>6</sup>	19,14	4,51 <sup>7</sup>	7,06	13,30 <sup>4</sup>	11,81	4,40	5,50
Cr	171,66 <sup>234</sup>	238,78	131,28 <sup>1</sup>	65,54	176,15 <sup>1</sup>	278,79	251,46 <sup>1</sup>	470,51	32,18	27,31	59,63	37,35	77,24	57,36
Cu	198,67	86,65	22,23 <sup>7</sup>	10,14	62,35	16,48	111,81	35,05	16,78	8,80	49,09	9,70	24,95	9,72
Mn	1173,12	672,78	186,75 <sup>5</sup>	137,49	284,09	383,49	395,55 <sup>7</sup>	392,57	189,88 <sup>2</sup>	242,98	602,88	528,18	347,74	519,65
Ni	67,16	52,87	21,76	8,94	33,86 <sup>47</sup>	60,66	46,62 <sup>6</sup>	93,69	10,23	9,86	24,46 <sup>4</sup>	17,16	17,45	19,96
V	492,75	119,26	210,40	35,08	140,34	34,44	232,27	70,38	28,06	14,30	57,65	17,84	79,37	19,87
Zn	99,73	38,26	26,08 <sup>57</sup>	17,70	36,38	14,51	51,26 <sup>6</sup>	25,72	25,80 <sup>2</sup>	22,99	57,09 <sup>4</sup>	42,38	32,68	26,96
Fe	161,49	33,99	73,73	21,88	64,80	25,13	92,63	34,64	18,58	16,90	41,14	23,33	34,33	19,55
Al	94,22 <sup>237</sup>	28,48	104,89 <sup>14</sup>	40,96	87,93 <sup>1</sup>	44,57	118,50	55,03	50,17 <sup>6</sup>	78,04	42,66 <sup>5</sup>	28,03	87,16	92,31

\* Al e Fe são representados em g/ kg. □ Grupos identificados pela análise cluster. Número em sobrescrito indicam relações que não são estatisticamente diferentes ao valor de  $\alpha = 5\%$ .

## CONCLUSÕES

Os teores registram elevada variância e valores médios acima dos observados em outros estudos, refletindo a diversidade geológica e pedológica do Estado.

Os quatro primeiros componentes principais responderam por 80,86 % da variabilidade dos dados. As variáveis melhor correlacionadas aos quatro primeiros componentes principais foram os teores de Cu, Mn, V e Al.

A análise de agrupamento permitiu distinguir sete grupos de amostras com teores médios distintos. As amostras com os maiores e menores valores de teores de metais, semimetais e ametais correspondiam ordens de solo e províncias geológicas específicas, formando dois grupos particulares. Os cinco grupos restantes possuem amostras com teores similares, mas localizados em províncias geológicas e ordens de solos diferentes.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BIONDI, C. M. *Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do Estado de Pernambuco*. 58 f. Universidade Federal Rural de Pernambuco- Recife. 58 f. 2010.

CAMPANA, A. C. M. *Verificação dos efeitos das variâncias e das relações de variáveis ligadas à pecuária de leite no agrupamento dos produtores*. Universidade Federal de Viçosa- Viçosa, MG. 59 f. 2009.

CATTELL, R. B. The screen test for the number of factors. *Multivariate Behavioral Research*, 1, 245-276. 1966.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL (COPAM). Deliberação Normativa COPAM nº 166, de 29 de junho de 2011. Altera o Anexo I da Deliberação Normativa Conjunta COPAM CERH nº 2 de 6 de setembro de 2010, estabelecendo os Valores de Referência de Qualidade dos Solos.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA); MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Resolução n.º 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

COMPANIA PESQUISA RECURSOS MINERAIS – Serviço Geológico do Brasil. GEOBANK. *Geoquímica do Bambuí*. Etapa I – MG. Disponível em: <[http://geobank.sa.cprm.gov.br/pls/publico/geoquimica.consulta\\_geoquimica.Cons\\_geo](http://geobank.sa.cprm.gov.br/pls/publico/geoquimica.consulta_geoquimica.Cons_geo)>. Acesso em: 10 de set. 2012.

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. (2006). Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 10, 699-705.

FUNDAÇÃO INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). *Contas Regionais do Brasil 2004 – 2008*. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/lojavirtual/fichatecnica.php?codigoproduto=90175>>. Acesso em: 2 jun. 2011.

INSTITUTO ESTADUAL DE INVESTIGAÇÕES FLORESTAIS (IEF) (2013). *Cobertura vegetal de Minas Gerais*. Disponível em: <<http://www.ief.mg.gov.br/florestas>>. Acesso em: 10 fev. 2013.

JENKINS, D. A.; JONES, G. W. Trace elements in rocks, soils, plants, and animals: Introduction. In: DAVIES, B. E. (edt.). *Applied soil trace elements*. Chichester : John Wiley & Sons, 1980. p.1-20.

KABATA-PENDIAS, A. *Trace elements in soils and plants*. 4a. ed. Boca Raton : CRC Press, 2011. 520 p.

LEPELTIER, C. A simplified treatment of geochemical data by graphical representation. *Economic geology*, 64 : 538-550. 1969.

MAPA de Solos do Estado de Minas Gerais. Universidade Federal de Viçosa; Universidade Federal de Lavras; Fundação Estadual do Meio Ambiente de Minas Gerais. 2010. Mapa col. 1:600.000. Projeção Policônica.

MAPA Geológico do Estado de Minas Gerais. Companhia Mineradora de Minas Gerais (COMIG). 2003. Mapa col. 1:1.000.000. Projeção Policônica.

MELLO, F. A. F.; BRASIL SOBRINHO, M.O.C.; ARZOLLA, S.; SILVEIRA, R.I.; COBRA NETO, A.; KIEHL, J.C. *Fertilidade do solo*. 2. ed Piracicaba: Nobel, 1985, 400 p.

MIGUEL, G. F.; LUIZ-SILVA, W. Fracionamento geoquímico de rochas básicas da formação Serra Geral, bacia do Paraná, como subsídio ao balanço de massa em perfis de solos. CONGRESSO INTERNO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNICAMP. 17, Setembro, 2009.

MOREIRA, A .A.N.; CAMELIER, C. Relevo. In: GALVÃO, M. G. (coord.). *Geografia do Brasil, Região Sudeste*. Rio de Janeiro : IBGE, 1977. p. 1 - 50.

NUNES, L. H.; VICENTE, A. K.; CANDIDO, D. H. (2009) Clima da região Sudeste do Brasil. In: CAVALCANTI, I. F. A.; FERREIRA, N. J.; SILVA, M. G. A. J.; DIAS, M. A. F. S. (orgs). Tempo e clima no Brasil. São Paulo : Oficina de Textos. P.243-258.

REEDER, S. (2007) Global geochemical baselines. *Episodes*, 30, 69-72.

RESENDE, M.; CURI, N.; KER, J. C.; RESENDE, S. B. *Mineralogia de solos brasileiros. Interpretações e aplicações*. Lavras : Editora UFLA, 2005. 187 p.

RESENDE, M.; CURI, N.; RESENDE, S. B.; CORRÊA, G. F. *Pedologia – Base para distinção de ambientes*. 322 p. 2007.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Method 3051*. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 2007.

ZOBACK, M. L. (2001) Grand challengers in earth and environmental sciences – Science stewardship and service for the twenty-first century. *GSA today*, 11, 41-47.

## **CAPÍTULO 6**

### **CONCLUSÕES GERAIS**

A diversidade geológica e pedológica do Estado, relatada em trabalhos anteriores, foi observada na geoquímica da superfície dos solos.

As amostras localizadas nas províncias geológicas São Francisco e Paraná registraram os maiores teores médios de elementos, e os maiores valores de desvio-padrão. A província Mantiqueira registrou os menores teores e os menores desvios.

As amostras de Cambissolos Háplicos registraram os maiores teores e maiores desvios, evidenciando a diversidade geológica do material de origem desses solos. Os Neossolos Quartzarênicos e Gleissolos Háplicos registraram os menores teores, evidenciando a pobreza do material de origem em elementos traços.

Todos os elementos químicos registraram dependência espacial, logo seus teores puderam ser interpolados para todo o território do Estado pela técnica de krigagem ordinária.

A área de erro padronizado acima do valor de erro tolerável, a partir das amostras já coletadas para definição do VRQ estadual, foi superior a 20 % para a maioria dos elementos analisados.

A definição de novos pontos de coleta para uma segunda fase de amostragem a partir do mapa de erro padronizado de predição permitiu identificar áreas de relevância estatística para a variabilidade de teores nos solos do Estado.

A interpolação de um banco de dados acrescido de 181 novas amostras de solo permitiu reduzir a área de erro predito acima do poder explicativo do modelo matemático para abaixo de 20 % para todos os elementos químicos, exceto As, Cu e V.

A análise de agrupamento permitiu distinguir sete grupos de amostras com teores médios distintos. As amostras com os maiores e menores valores de teores de metais, semimetais e ametais correspondiam ordens de solo e províncias geológicas específicas, formando dois grupos particulares. Os cinco grupos restantes possuem amostras com teores similares, mas localizados em províncias geológicas e ordens de solos diferentes.