

GABRIEL FERREIRA FRANCO

**VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE E INFLUÊNCIA ANTRÓPICA
PARA METAIS PESADOS EM SOLOS DA BACIA DO RIO DAS VELHAS**

Dissertação 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 *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2018

Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa

T

F825v
2018 Franco, Gabriel Ferreira, 1989-
Valores de referência de qualidade e influência antrópica
para metais pesados em solos da Bacia do Rio das Velhas /
Gabriel Ferreira Franco. – Viçosa, MG, 2018.
xi, 62 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Jaime Wilson Vargas de Mello.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Solos - Poluição - Velhas, Rio das, Bacia (MG). 2. Solos
- Efeitos dos metais pesados. 3. Geoquímica. I. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Solos. Programa de
Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas. II. Título.

CDD 22. ed. 628.168

GABRIEL FERREIRA FRANCO

**VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE E INFLUÊNCIA ANTRÓPICA
PARA METAIS PESADOS EM SOLOS DA BACIA DO RIO DAS VELHAS**

Dissertação 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 *Magister Scientiae*.

APROVADA: 27 de julho de 2018.


Raphael Bragança Alves Fernandes


Walter Antônio Pereira Abrahão


José João Leal de Souza
(Coorientador)


Jaime Wilson Vargas de Mello
(Orientador)

Aos meus pais Regina Franco e Gabriel Franco.
E as minhas irmãs Fabiana e Rafaela.

Dedico

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Regina Marta Franco e Gabriel Ladeira Franco (*in memoriam*), obrigado pela educação e exemplo de vida que foram e são para mim, todo meu trabalho é dedicado a vocês. Minhas irmãs Fabiana e Rafaela, muito obrigado por acreditarem em minhas escolhas e sempre me incentivarem a continuar.

Aos bons amigos da graduação que moram em Viçosa e que deixam minha estadia mais tranquila e aos novos amigos que fiz na pós-graduação, dividindo os momentos divertidos e preocupantes da vida acadêmica, obrigado pelos momentos de descontração que são imprescindíveis. Em especial, agradeço a família que me ajudou mais uma vez: Murilo, Tida, Suzana e Stuart, muito obrigado pelas boas conversas, bons momentos e por me acolherem em sua casa.

Aos amigos da minha cidade natal, Prados- MG, obrigado por sempre deixarem minha vida mais leve e divertida. Sempre dispostos a compartilhar comigo minhas preocupações, reclamações e dúvidas que cercam este momento, em breve comemoramos esta conquista. A meus tios e tias, primos e primas, das famílias Ferreira e Franco, obrigado pela preocupação, atenção e por me apoiarem a sempre continuar estudando.

Agradeço a todos professores e funcionários do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas da Universidade Federal de Viçosa, pela paciência e ensinamentos transmitidos. Em especial aos técnicos Jorge, Zélia, Janílson e Adriana pelas boas conversas, ensinamentos e cordialidade.

Aos meus orientadores, Prof. Jaime Mello e Prof. José João Souza (JJ) muito obrigado pela ajuda em todos momentos do mestrado e por me darem liberdade para trabalhar. O aprendizado que levo deste período é muito em função das nossas conversas e discussões.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos no período do mestrado e a FAPEMIG pelo financiamento das despesas de campo e laboratório com recursos obtidos através do projeto APQ-01036-16.

Por fim, agradeço a Deus pela saúde, fé e discernimento que me foi concedido para chegar ao final de mais uma etapa.

Minha gratidão a todos que me ajudaram de alguma maneira.

“ Nada é mais real que aprender a maneira simples de viver, tudo é tão normal se a gente não se cansa nunca de aprender, sempre olhar como se fosse a primeira vez, se espantar como crianças a perguntar por quês ... ! ”

Música: Maneira Simples

Cantor: Almir Sater

Compositores: Almir Sater e Paulo Simões

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT	x
INTRODUÇÃO GERAL	1
REFERÊNCIAS	3
CAPÍTULO 1- BACKGROUND GEOQUÍMICO DE ELEMENTOS TRAÇOS EM SOLOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DAS VELHAS.	5
RESUMO.....	5
ABSTRACT	6
1. INTRODUÇÃO.....	7
2. MATERIAL/MÉTODOS	8
2.1 Área de estudo	8
2.2 Coleta, preparo e análises das amostras.....	11
2.3 Análises Estatísticas.....	12
2.4 Relação entre Teores de Metais	13
3. RESULTADOS	13
3.1 Caracterização das amostras minimamente antropizadas.....	13
4. DISCUSSÃO.....	22
4.1 Proposta de VRQ para Bacia do Rio das Velhas	25
5. CONCLUSÃO	26
6. REFERÊNCIAS:	27
CAPÍTULO 2 – INFLUÊNCIA ANTRÓPICA NOS TEORES DE METAIS PESADOS EM SOLOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DAS VELHAS- MG.	32
RESUMO.....	32
ABSTRACT:	33
1. INTRODUÇÃO.....	34
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
2.1 Área de estudo	36
2.2 Coleta, preparo e análises das amostras.....	38
2.3 Análises estatísticas	39
2.4 Cálculo Do Índice De Geoacumulação e da relação dos Teores De Metais por profundidade.....	40
3. RESULTADOS.....	41

3.1	Caracterização das amostras antropizadas e minimamente antropizadas.....	41
3.2	Índice de Geoacumulação (Igeo) e relação de enriquecimento por profundidade (RP). 42	
4.	DISCUSSÃO.....	52
4.1	Análise de Componentes Principais (ACP).....	55
5.	CONCLUSÃO.....	57
6.	REFERÊNCIAS:	57
	CONCLUSÕES GERAIS	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AR- Afloramento Rochoso

AU- Área Urbana

BSMG- Banco de Solos de Minas Gerais

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente

COPAM- Conselho Estadual de Política Ambiental de Minas Gerais

CX- Cambissolo Háplico

LQP- Limite de Quantificação Praticável

LV- Latossolo Vermelho

LVA- Latossolo Vermelho Amarelo

PV- Argissolo Vermelho

PVA- Argissolo Vermelho Amarelo

RL- Neossolo Litólico

RR- Neossolo Regolítico

RY- Neossolo Flúvico

RESUMO

FRANCO, Gabriel Ferreira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2018. **Valores de Referência de Qualidade e influência antrópica para metais pesados em solos da Bacia do Rio das Velhas.** Orientador: Jaime Wilson Vargas de Mello. Coorientador: José João Lelis Leal de Souza.

O Estado de Minas Gerais ocupa posição de destaque na exploração de recursos minerais e em práticas agrícolas. Tais atividades causam uma série de impactos ao meio ambiente, incluindo a contaminação do solo com metais pesados. Por abrigar centros urbanos como a região metropolitana de Belo Horizonte, atividades mineradoras e possuir diversidade pedológica considerável, a Bacia Hidrográfica do Rio das Velhas requer estudos no sentido de estabelecer critérios e valores orientadores de qualidade do solo, bem como avaliar o nível de contaminação em áreas antropizadas. Em decorrência disto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar os teores de metais pesados em solos de áreas minimamente antropizadas e de áreas antropizadas. Também foram observadas as alterações dos teores de metais pesados de diferentes classes de solo em áreas minimamente antropizadas com base nos horizontes superficiais e subsuperficiais. As coletas foram realizadas com técnicas de orientação por reamostragem geoestatística, considerando amostras já existentes no Banco de Solos de Minas Gerais (BSMG). Foram coletadas amostras superficiais (0-20 cm) e subsuperficiais (20-40 cm ou 40-60 cm, dependendo do tipo de solo), em pontos georreferenciados, num total de 29 perfis e compiladas mais 82 amostras disponibilizadas pelo BSMG. Seguindo o critério de proximidade à áreas de mineração, rodovias e indústrias também foram coletadas amostras superficiais (0-10 e 10-20 cm) em 18 áreas antropizadas. As amostras foram preparadas e secas em estufa a 40°C e, em seguida, tamisadas em peneira inox de 2 mm. Foram realizadas análises químicas e físicas de rotina conforme métodos convencionais para solos tropicais. Os teores dos metais foram determinados após digestão ácida das amostras trituradas em almofariz de ágata e tamisadas em peneira de 200 mesh, de acordo com o método EPA 3051A. Foram analisados os elementos: Al, Ag, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Na, Ni, Pb, Ti, Th, V, Zn e Zr por ICP-OES. Para As e Se o gerador de hidretos será acoplado ao ICP. Com os resultados obtidos foram calculadas a estatística descritiva e a correlação de *Pearson* para as duas profundidades, divididas por classe de solo ou litologia. Também foram calculados o índice de Geoacumulação (Igeo) e o enriquecimento relativo por profundidade (RP) para cada elemento. Os resultados obtidos revelaram solos ácidos a muito ácidos, de baixa fertilidade, com exceção dos Argissolos Vermelhos. As correlações foram baixas entre propriedades do solo e metais, porém elevadas entre os metais, para Cambissolos Háplicos, Neossolos Regolíticos e Litólicos, o que se atribuiu

ao desenvolvimento pedogenético incipiente desses solos. Em Argissolos Vermelhos e Latossolos os teores de metais podem ser relacionados processos pedogenéticos, diferentemente de solos menos desenvolvidos pedogeneticamente. De acordo com o RP, solos mais desenvolvidos não apresentaram enriquecimento de metais em subsuperfície, exceto Argissolos Vermelho Amarelos. Classes de solos menos desenvolvidos apresentaram enriquecimento em superfície. O material parental é um bom indicador dos teores de metais e metaloides mas pode ser influenciado por processos pedogenéticos, principalmente em solos desenvolvidos. Solos encontrados na região do Quadrilátero Ferrífero apresentam características particulares e teores mais elevados se comparados ao restante da Bacia do Rio das Velhas, por isto foi sugerido a criação de pelo menos dois VRQ's. Nas amostras antropizadas o Igeo indicou que existe maior enriquecimento na camada superficial do solo (0 a 10 cm). Os sítios com maior número de metais enriquecidos são encontrados próximos a áreas de mineração e a região metropolitana de Belo Horizonte. O enriquecimento de As, B, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn pode estar associado a proximidade de regiões industriais, autoestradas e a deposição área. A ACP dividiu as amostras antropizadas em quatro grupos distintos e não indicou diferença entre os teores em profundidade. Assim, o enriquecimento de metais e metaloides na camada superficial dos solos urbanos da Bacia do Rio das Velhas está relacionado a áreas específicas com interferência humana, como cidades com histórico antigo de ocupação ou com elevada expansão da malha urbana. Além disso, o material de origem demonstrou influencia mesmo em amostras de solos antropizados. Apenas 2 sítios dos 18 analisados apresentaram resultados acima do VRQ para o estado de Minas Gerais para pelo menos 4 elementos, enquanto, 9 sítios não apresentaram nenhum valor acima.

ABSTRACT

FRANCO, Gabriel Ferreira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2018. **Reference Values of Quality and anthropic influence for heavy metals in soils of the Rio das Velhas Basin.** Adviser: Jaime Wilson Vargas de Mello. Co-Adviser: José João Lelis Leal de Souza

The State of Minas Gerais occupies a prominent position in the exploitation of mineral resources and in agricultural practices. Such activities cause a number of impacts to the environment, including soil contamination with heavy metals. Because of its urban centers such as the Belo Horizonte metropolitan region, mining activities and considerable pedological diversity, the Rio das Velhas Basin requires studies to establish criteria and guiding values for soil quality, as well as to assess the level of contamination in areas. As a result of this, the present work had as objective to evaluate the contents of heavy metals in soils of minimally anthropized areas and of anthropized areas. The changes of the heavy metal contents of different soil classes in minimally anthropic areas based on the surface horizons were also observed. The collections were performed using geostatistical resampling techniques, considering already existing in the Soil Bank of Minas Gerais (BSMG). Surface samples (0-20 cm) and subsurfaces (20-40 cm or 40-60 cm, depending on the soil type) were collected at geo-referenced points, in a total of 29 profiles, and a further 82 samples made available by BSMG were collected. Mon uindo proximity criterion for mining, industrial and road surface samples were also collected (0-10 and 10-20 cm) in 18 disturbed areas. Samples were prepared and oven dried at 40 ° C and then sieved in a 2 mm stainless steel sieve . Routine chemical and physical analyzes were performed according to conventional methods for tropical soils . The metal contents were determined after acid digestion of the samples crushed in agate mortar and sieved in a 200 mesh sieve according to EPA method 3051A. It was analyzed the elements: Al, Ag, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Na, Ni, Pb, Ti, Th, V, Zn and Zr by ICP-OES. For As and if the hydride generator will be coupled to the ICP. With the results obtained, Pearson's descriptive statistics and correlation were calculated for the two depths, divided by soil class or lithology. The Geoaccumulation Index (Igeo) and the relative enrichment by depth (RP) for each element were also calculated . The results obtained revealed acidic soils with very low acidity, with the exception of the Red Argisols. The correlations were low between soil properties and metals, but high among the metals, for Cambisols Haplops, Regolithic and Litolic Neosols, which was attributed to the incipient pedogenetic development

of these soils. In Red Argisols and Oxisols the contents of metals can be related to pedogenetic processes, unlike soils less developed pedogenetically. According to RP, more developed soils did not present subsurface metal enrichment except Red Yellow Argisols. Classes of less developed soils presented surface enrichment. Parental material is a good indicator of metal and metalloid contents but may be influenced by pedogenetic processes, especially in developed soils. Soils found in the region of the Iron Quadrangle have particular characteristics and higher levels when compared to the rest of the Rio das Velhas Basin, for this reason it was suggested the creation of at least two VRQs. In the anthropic samples Igeo indicated that there is greater enrichment in the superficial layer of the soil (0 to 10 cm). The sites with the highest number of enriched metals are found near mining areas and the metropolitan area of Belo Horizonte. The enrichment of As, B, Cr, Ni, Mn, Pb and Zn can be associated with the proximity of industrial regions, freeways and area deposition. The PCA divided the anthropic samples into four distinct groups and did not indicate a difference between the levels in depth. Thus, the enrichment of metals and metalloids in the surface layer of the urban soils of the Rio das Velhas Basin is related to specific areas with human interference, such as cities with an old history of occupation or with a high expansion of the urban network. In addition, the source material showed influence even in samples of anthropic soils. Only 2 sites of the 18 analyzed presented results above the VRQ for the state of Minas Gerais for at least 4 elements, whereas, 9 sites presented no value above.

INTRODUÇÃO GERAL

O solo serve como base para o desenvolvimento dos ecossistemas e, por consequência, tem influência direta na vida humana. Como resultado da interação entre os fatores de formação, surgem diversos tipos de solos nos mais variados ambientes (CAMPOS, 2010; FONTES, 2012). Dessa maneira, propriedades morfológicas, físico-químicas e os teores de metais pesados nos solos podem ser derivados da herança do seu material de origem e da ação dos processos pedogenéticos (HORCKMANS et al., 2005).

Estudos realizados no estado de Minas Gerais demonstram como os processos pedogenéticos podem interferir nos teores de metais e metaloides de diferentes classes de solos encontrados em áreas minimamente antropizadas (DE SOUZA et al., 2015; GUEVARA et al., 2018; PACHECO et al., 2018). Estes trabalhos sugerem que os teores de metais em classes como Neossolos, Cambissolos e Latossolos possuem estreita relação com seu material de origem. No entanto, em Gleissolos e Plintossolos, e em outras classes, a influência dos demais fatores de formação pode se sobrepor à herança do material parental.

Os teores de metais pesados também podem estar relacionados a atividades antrópicas. Trabalhos realizados em países como Arménia, Austrália, China e Gana e nos estados brasileiros do Paraná e Rio Grande do Sul, destacam a ação humana em solos de áreas urbanas, rurais e de mineração (BROSKA et al., 2010; XIA et al., 2011; BITENCOURT et al., 2015; ZHAO; HAZELTON, 2016; ESSEL, 2017; TEPANOSYAN et al., 2017). Solos de veredas da Bacia do Rio do Formoso e da Bacia do Rio das Mortes, Minas Gerais, apresentaram elevados teores de metais, onde tal condição foi relacionada com atividades agrosilvopastoris, proximidade com indústrias e rodovias (ZULIANI, 2006; PALMEIRAS; MORAES; HORN, 2010)

A legislação brasileira que gerencia a presença de substâncias químicas no solo é recente, sendo regulamentada pelo CONAMA em 2009, a nível nacional. Em 2011, foi definido o Valor de Referência de Qualidade (VRQ) para vários metais e metaloides no Estado de Minas Gerais através da Deliberação Normativa COPAM nº166, de 29 de junho de 2011 (COPAM, 2011). Entretanto, tais valores podem ser melhorados buscando representar a variabilidade litológica e pedológica do estado (DE SOUZA et al., 2015). Assim, estudos que regionalizem o VRQ e que demonstrem como processos pedogenéticos influenciam os teores de metais no solo em áreas minimamente antropizadas, são necessários para que a legislação se adeque a diferentes contextos regionais. Além disso, existem poucos estudos em áreas antropizadas e por

isto, ainda não se conhece a real exposição da população a metais e metaloides provenientes da ação antrópica nos solos, principalmente os encontrados em áreas urbanas.

A Bacia Hidrográfica Rio das Velhas (BHRV) foi escolhida para a realização deste estudo, por representar ambientes naturais e urbanos de uma região com características singulares (MMA, 1997; SCHIAVETTI; CAMARGO, 2002; MOREIRA, 2006). Essa bacia abriga 22 % da população de Minas Gerais em 51 municípios, grande parte dos polos industriais, comerciais e de mineração do estado e parte da principal província mineral da região Sudeste do Brasil, o Quadrilátero Ferrífero (AZEVEDO et al., 2012; IBGE, 2013; IBGE, 2015). Este trabalho foi dividido em dois capítulos que possuem os seguintes objetivos específicos: a) compreender o background geoquímico do solo em áreas minimamente antropizadas da Bacia Hidrográfica do Rio das Velhas; b) avaliar a influência antrópica em diferentes profundidades do solo.

REFERÊNCIAS

AZEVEDO, U. R. et al. **Geoparque Quadrilátero Ferrífero (MG)**. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (UFMG). 2012.

BITENCOURT, D. G. B; PINTO, L. F. S; PAULLETO, E. A; SILVA, M. T; GARCIA, G. F. **Geração de drenagem ácida e de contaminação por metais pesados em perfis de solos construídos em áreas de mineração de carvão**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 39, p. 1821-1834, 2015.

BROSKA, C. Z. et al. Chumbo em solos às margens de estradas na região metropolitana de Curitiba. **Ciência Agrária**, v. 2010, n. I, p. 47–53, 2010.

CAMPOS, C. Atributos dos solos e riscos de lixiviação de metais pesados em solos tropicais Soil attributes and risk of leaching of heavy metals in tropical soils. **Ambiência**, v. 6, n. 3, p. 547–565, 2010.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009; 2009 [Brasil].

COPAM, C. E. DE P. A.-. **Deliberação Normativa COPAM nº 166, de 29 de junho de 2011**. Brasil, 2011.

DE SOUZA, J. J. L. L. et al. Geochemistry and spatial variability of metal(loid) concentrations in soils of the state of Minas Gerais, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 505, p. 338–349, 2015.

ESSEL, K. K. Heavy metals geochemistry in selected districts of upper east region soils, Ghana. **Environmental Earth Sciences**, v. 76, n. 10, p. 1–10, 2017.

FONTES, M. P. F. Intemperismo de rochas e minerais. In: KER, J. C. et.al. **Pedologia-Fundamentos**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo: 2012.

GUEVARA, Y. Z. C. et al. Reference values of soil quality for the Rio Doce Basin. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 42, p. 1–16, 2018.

HORCKMANS, L. et al. Local background concentrations of trace elements in soils: A case study in the Grand Duchy of Luxembourg. **Catena**, v. 59, n. 3, p. 279–304, 2005.

IBGE. **Produção Agrícola Municipal**. Disponível <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pam/2012/default.shtm>>. Acesso em 20/05/2018.

MOREIRA, E. A. **A ocupação da Bacia do Rio das Velhas relacionada aos tipos de solos e processos erosivos**. 2006. 85f. Dissertação (Mestrado em Geografia). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

PACHECO, A. A. et al. Mineralogy, Micromorphology, and Genesis of Soils with Varying Drainage Along a Hillslope on Granitic Rocks of the Atlantic Forest Biome, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 42, n. e0170291, p. 1–27, 2018.

PALMEIRAS, P.; MORAES, F. DE; HORN, A. H. Teores dos metais pesados Cr, Cd e Zn em

perfis de solos de veredas das Bacia do Rio Formoso, Município de Buritizeiro, Minas Gerais. **Geônômos**, v. 18, n. 2, p. 78–85, 2010.

SCHIAVETTI, A; CAMARGOS, A. F. M. **Conceitos de Bacias Hidrográficas: teorias e aplicações**. Ilhéus-BA: Editus, 2002.

TEPANOSYAN, G. et al. Heavy metals pollution levels and children health risk assessment of Yerevan kindergartens soils. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 142, n. April, p. 257–265, 2017.

XIA, X. et al. Heavy metals in urban soils with various types of land use in Beijing, China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2–3, p. 2043–2050, 2011.

ZHANG, G. L. et al. Historical change of soil Pb content and Pb isotope signatures of the cultural layers in urban Nanjing. **Catena**, v. 69, n. 1, p. 51–56, 2007.

ZHAO, Z.; HAZELTON, P. Evaluation of accumulation and concentration of heavy metals in different urban roadside soil types in Miranda Park, Sydney. **Journal of Soils and Sediments**, v. 16, n. 11, p. 2548–2556, 2016.

ZULIANI, D. Q. **Elementos-Traço Em Águas , Sedimentos E Solos Da Bacia Do Rio Das Mortes , Minas Gerais.** 2006. 188f. Tese (doutorado)- Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2006.

CAPÍTULO 1- BACKGROUND GEOQUÍMICO DE ELEMENTOS TRAÇOS EM SOLOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DAS VELHAS.

RESUMO

A variabilidade litológica e pedológica do estado de Minas Gerais se reflete nos teores de metais e metaloides dos solos, o que justifica estudos mais detalhados do background geoquímico em regiões de interesse ambiental e social. Foram realizadas análises químicas e físicas de amostras coletadas na camada superficial (0 a 20 cm) e subsuperficial (20 a 40 ou 40 a 60 cm) de 29 solos da Bacia Hidrográfica do Rio das Velhas –MG, considerada a mais populosa do estado. Foram determinados os teores dos metais e metaloides por digestão ácida de acordo com o método EPA 3051a. Dentre as análises estatísticas dos resultados incluem análises descritivas e correlação de Pearson para as duas profundidades e por subordem do solo. O enriquecimento relativo dos metais em superfície foi avaliado pela relação entre metais por profundidade (RP). Além disso, foram utilizados dados de mais 82 amostras do banco de solos do Estado para cálculo de novos Valores de Referência de Qualidade (VRQ) para esta bacia. Os resultados obtidos revelaram solos ácidos a muito ácidos, de baixa fertilidade, com exceção dos Argissolos Vermelhos. Os coeficientes de variação para teores de metais foram altos. As correlações foram baixas entre propriedades do solo e metais, porém elevadas entre os metais, para Cambissolos Háplicos, Neossolos Regolíticos e Litólicos, o que se atribuiu ao desenvolvimento pedogenético incipiente desses solos. No Argissolo Vermelho os teores de elementos traços foram maiores em subsuperfície e associados aos elevados teores de argila. Tal resultado foi relacionado ao processo de lessivagem, caracterizado pela migração de argila para o horizonte Bt. Latossolos Vermelhos apresentaram correlação significativa entre os teores de metais com pH, MOS e argila, o que foi relacionado aos processos pedogenéticos de dessilicatização e laterização e as cargas desenvolvidas no solo. Tais processos são responsáveis por concentrar óxidos de ferro e alumínio no solo, capazes de adsorver metais e preservar a MOS. De acordo com o RP, solos mais desenvolvidos não apresentaram enriquecimento de metais, exceto Argissolos Vermelho Amarelos. Classes de solos menos desenvolvidos apresentaram enriquecimento em superfície. O material parental é um bom indicador dos teores de metais e metaloides mas pode ser influenciado por processos pedogenéticos, principalmente em solos desenvolvidos. Solos encontrados na região do Quadrilátero Ferrífero apresentam características particulares e teores mais elevados se comparados ao restante da Bacia do Rio das Velhas, por isto foi sugerido a criação de pelo menos dois VRQ's.

Palavras-chave: Minas Gerais, metais, pedogênese, geoquímica.

ABSTRACT

The lithological and pedological variability of the state of Minas Gerais is reflected in the levels of metals and metalloids of the soils, which justifies more detailed studies of the geochemical background in regions of environmental and social interest. Chemical and physical analyzes of samples collected in the superficial layer (0 to 20 cm) and subsurface (20 to 40 or 40 to 60 cm) of 29 soils of the Rio das Velhas -MG River Basin, considered the most populous of the state. The contents of metals and metalloids were determined by acid digestion according to EPA method 3051a. Statistical analysis of the results included descriptive analyzes and Pearson correlation for the two depths and soil suborder. The relative enrichment of surface metals was evaluated by the relationship between metals by depth (RP). In addition, data from another 82 samples soil bank in the state of Minas Gerais were used to calculate the Reference Value of Quality (VRQ) for metals and metalloids in this basin. The results obtained revealed acidic soils with very low acidity, with the exception of the Red Acrisols. The coefficients of variation for metal contents were high. The correlation coefficients were low between soil properties and metals, but high between the traces elements, for Haplic Cambisol, Haplic Leptsols e Regosols, which was attributed to the incipient pedogenetic development of these soils. In the Red Acrisol the trace element contents were higher in subsurface and associated to the high clay content. These results were related to the process of lowering, characterized by the migration of clay to the Bt horizon. Red Ferrasols presented a significant correlation between the contents of metals and pH, MOS and clay, which was related to the pedogenic processes of desilication and laterization. These processes are responsible for concentrating iron and aluminum oxides in the soil, capable of adsorbing metals and preserving soil organic matter (MOS). According to the Igeo, more developed soils did not present metal enrichment, except for Red Yellow Argisols due to high levels of MOS. Classes of less developed soils presented surface enrichment. Parental material is a good indicator of metals and metals contents, but may be influenced by pedogenetic processes, especially in developed soils. It was suggested to create at least two VRQs within the Rio das Velhas Basin.

Keywords: Minas Gerais, metals, pedogenesis, geochemistry, lithology.

1. INTRODUÇÃO

O solo é o produto como produto da interação entre os fatores de formação: material parental; clima; organismos; relevo; tempo (JENNY, 1941). A interação entre os fatores de formação do solo é mediada por processos de adição, perda, transformação e translocação de matéria. Consequentemente, as propriedades morfológicas, físico-químicas e os teores de metais e metaloides no solo também são produtos dessa interação (HORCKMANS et al., 2005; BURAK, 2008; FONTES, 2012; MATSCHULLAT et al., 2012; ALLOWAY, 2013). Por exemplo, através das reações de oxidação e redução, pode ocorrer inicialmente o processo de plintitização devido a oscilação do lençol freático e posteriormente, na ausência de água, ocorre a laterização, formando camadas cimentadas de caulinita e óxidos de Fe e Al (KÄMPF; CURI, 2012). Dessa maneira, a alternância de condições redutoras e oxidantes podem influenciar diretamente na imobilização ou mobilização de metais no solo, principalmente se ligados a óxidos de ferro (MARQUES et al., 2003; BURAK, 2008; BIONDI et al., 2011; DOS SANTOS; ALLEONI, 2013; DE SOUZA et al., 2015; DE ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016; GUEVARA et al., 2018).

Em geral, os estudos executados em áreas minimamente antropizadas concentram-se nos horizontes superficiais e não mensuram o acúmulo de metais pesados em horizontes subsuperficiais. A acumulação ou mobilização de metais em solos que passam por diferentes processos pedogenéticos como latossolização, podzolização e hidromorfismo já foi indicado por Kabata-Pendias (2011), porém, as condições de formação dos solos podem sofrer particularidades em cada região, sendo necessários estudos mais específicos.

A definição um valor de referência de qualidade do solo (VRQ) para cada metal e metaloide no Estado de Minas Gerais ocorreu através da Deliberação Normativa COPAM nº166, de 29 de junho de 2011 (COPAM, 2011). O VRQ é definido como a “concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo”, ou seja, o teor de uma substância ou elemento potencialmente químico que ocorre no solo sem contribuição antrópica (CONAMA, 2009). Entretanto, tal valor pode não refletir toda variabilidade litológica e pedológica do território mineiro (DE SOUZA et al., 2015). Por este motivo, estudos sobre teores de metais pesados em áreas minimamente antropizadas devem ser desenvolvidos com maior nível de detalhamento.

A lei Federal nº 9.433/97 define a política Nacional de Recursos Hídricos e consideram as Bacias Hidrográficas unidades de planejamento e gestão que representam ambientes naturais

e urbanos de regiões específicas (MMA, 1997; SCHIAVETTI; CARMARGO, 2002). Dessa maneira, estas áreas podem ser apropriadas para implementação de VRQ's por suas características legais, podendo facilitar a fiscalização de órgãos ambientais com a finalidade de evitar a contaminação do solo e da água por metais e metalóides.

A Bacia Hidrográfica Rio das Velhas (BHRV) foi escolhida como área de estudo em função de sua importância social e ambiental. A bacia possui área de 29.173,00 km², abrigando aproximadamente 4,5 milhões de pessoas, em um total de 51 municípios e o principal afluente do Rio São Francisco no estado (IBGE, 2013; IBGE, 2015). Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar o enriquecimento e a influência da pedogênese nos teores de metais e metalóides na camada superficial (0 a 20 cm) e na camada subsuperficial (20 a 40 ou 40 a 60 cm) e indicar um valor de VRQ para a Bacia do Rio das Velhas.

2. MATERIAL/MÉTODOS

2.1 ÁREA DE ESTUDO

A Bacia Hidrográfica do Rio das Velhas (BHRV) está situada na região central do estado de Minas Gerais (Figura 1). Ao Sul ocorrem as maiores altitudes (2.082 m) com presença marcante do clima tropical de altitude, temperaturas médias variando entre 19°C e 27°C e com precipitação anual média em torno de 1500 mm. Por outro lado, ao Norte da bacia são encontradas as menores altitudes (367 m), o predomínio é do clima tropical com pluviosidade média anual de 1.100 mm e temperaturas variando entre 25°C e 30°C na região próxima à foz (MOREIRA, 2006).

A distribuição espacial dos solos é diretamente ligada à sua litologia (Tabela 1). O Supergrupo São Francisco, Grupo Bambuí e Subgrupo Paraopeba, possuem rochas em sua maioria de idade proterozoica (ZÁLAN; SILVA, 2012; CODEMIG, 2014). Nas regiões Central, Norte e Oeste da bacia, apresentando rochas sedimentares químicas, clásticas e coberturas lateríticas terciárias, com predomínio de Neossolos Litólicos e Latossolos Vermelhos. Encontra-se ainda, uma mancha expressiva de Cambissolos Háplicos, derivados de conglomerados depositados sobre filitos do Subgrupo Paraopeba (BAPTISTA, 2004). Essas regiões fazem parte da chamada “Depressão do São Francisco”, onde se localiza o divisor de águas da Bacia do Rio das Velhas com a Bacia do Rio São Francisco (MOREIRA, 2006; UFV, 2010; CODEMIG, 2014) (Figura 1).

Tabela 1 - Ocorrência de solos na área de estudo associado a litologia.

CLASSE DE SOLO (SiBCS) ¹	LITOLOGIA ²	ÁREA (%) ³
Argissolos Vermelhos (PV)	Calcário	<1
Argissolos Vermelho-Amarelos (PVA)	Calcário, granito, gnaiss	8
Cambissolos Háplicos (CX)	Itabirito (BIF), quartzito, pelitos, rochas clásticas, xistos, filitos, rochas metavulcânicas	36
Latossolos Vermelhos (LV)	Coberturas lateríticas terciárias, calcário	12
Latossolos Vermelho-Amarelos (LVA)	Granito, gnaiss	13
Nossolos Flúvicos (RY)	Sedimentos aluviais inconsolidados	1
Neossolos Litólicos (RL)	Itabirito (BIF), quartzitos, xistos, filitos	24
Neossolos Regolíticos (RR)	Itabirito (BIF), quartzitos, xistos, filitos	<1
Afloramentos Rochosos (AR)	Itabirito (BIF), quartzitos	5

¹Santos et al., (2013); ²CODEMIG, (2014); ³ UFV, (2010).

Parte dos divisores topográficos da bacia são cristas e áreas aplainadas em xistos, filitos, quartzitos e formações ferríferas bandadas, com rochas de idade arqueana e proterozoica (KLEIN; LADEIRA, 2000; UHLEI; NOCE, 2012). Nestas áreas predominam Cambissolos Háplicos e Neossolos Litólicos (MOREIRA, 2006; CODEMIG, 2014). A bacia ainda apresenta Argissolos Vermelho-Amarelos eutróficos ou distróficos, que podem ser derivados de calcário, sendo localizados no terço inferior das encostas, ao passo que Latossolos Vermelho-Amarelos ocorrem nos planaltos dissecados de gnaiss na região do Complexo Bação, ao sul da bacia (CÔRREA, 1984; MOREIRA, 2006). Neossolos Flúvicos ocorrem em planícies aluviais próximas à foz do Rio das Velhas (UFV, 2010).

A Bacia do Rio das Velhas possui a maior densidade demográfica do Estado e 22 % da população do estado de Minas Gerais (IBGE, 2010). A ocupação iniciada no século XVI e a presença da capital, Belo Horizonte e sua região metropolitana, contribuem para que apenas 25 % da área da bacia seja ocupada por capoeiras, cerrado e mata atlântica (CAMARGOS, 2005). Além disso, a bacia abriga o Quadrilátero Ferrífero, província mineral responsável por 26,8 % do PIB estadual (AZEVEDO, et al., 2012).

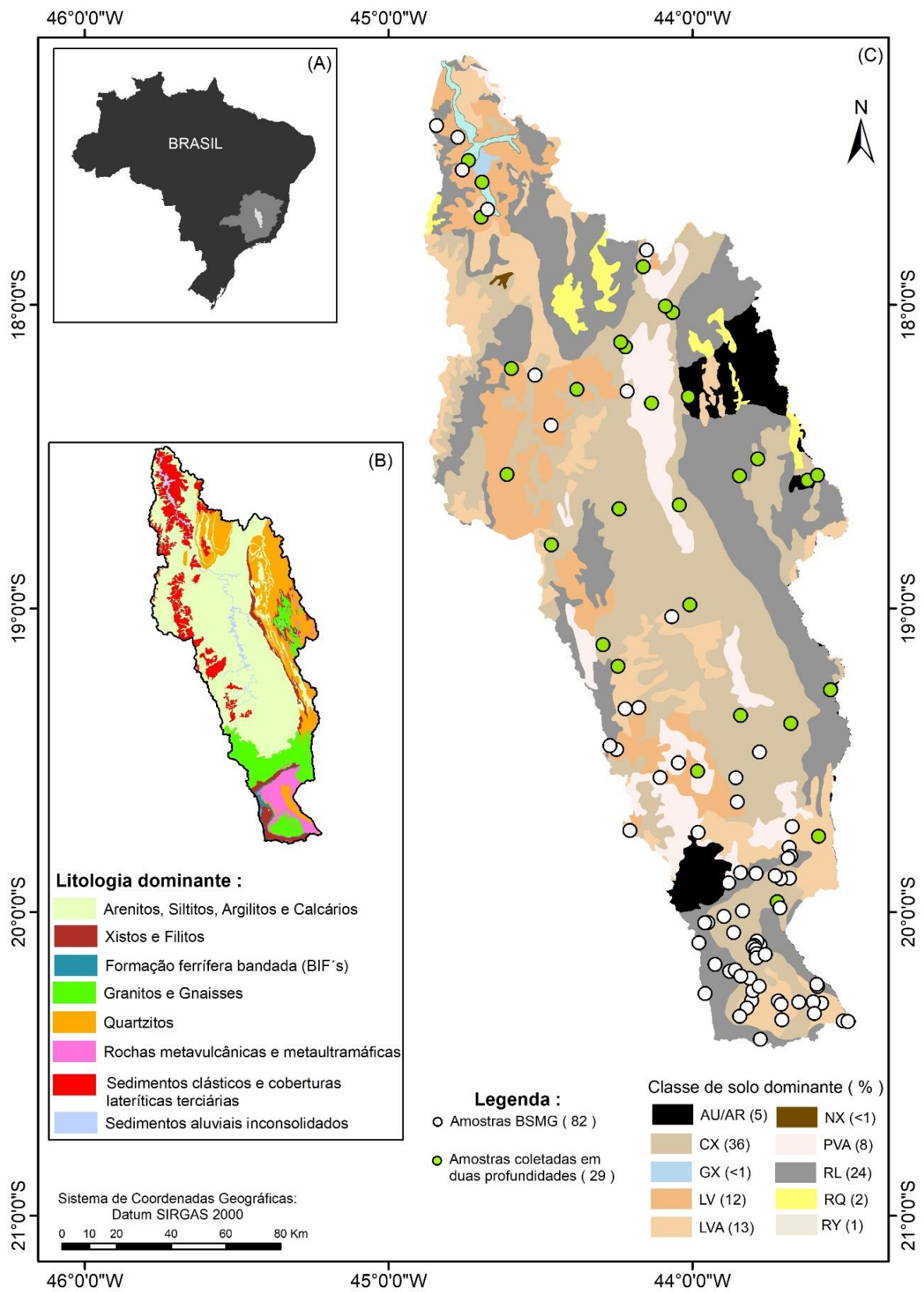


Figura 1 - (A) Localização da área de estudo; (B) Litologia; (C) Distribuição das amostras por classe de solo dominante.

2.2 COLETA, PREPARO E ANÁLISES DAS AMOSTRAS

Foram utilizados os resultados de 82 amostras, coletadas na camada superficial (0-20 cm), disponibilizadas pelo Banco de Solos de Minas Gerais (BSMG) e coletadas mais 29 amostras nesta mesma profundidade e em subsuperfície (20 a 40 cm ou 40 a 60 cm, de acordo com a classe de solo) em áreas minimamente antropizadas. Foram adotados critérios de orientação com reamostragem geoestatística para definição das áreas de coleta, onde também foi observada a representatividade das unidades geológicas e dos solos dominantes da região (SOUZA, et al., 2014) (Figura 1). Em cada sítio foram coletadas quatro amostras simples nos pontos cardeais (norte, sul, leste, oeste) distanciadas até três metros de uma amostra central, conforme sugerido por Abrahão e Marques (2013). As coletas foram realizadas com material inox em áreas distantes de rodovias, mineradoras e centros urbanos para evitar influência antrópica.

As amostras foram secas em estufa a 40 °C e, posteriormente, tamisadas em peneira inox de 2 mm para determinação das propriedades físicas e químicas dos solos conforme métodos convencionais para solos tropicais (TEIXEIRA, et al., 2017). Uma amostra composta de cada sítio amostral foi obtida pela homogeneização de uma massa igual de cada amostra simples. Com as amostras compostas foram determinados os teores de areia, silte e argila pelo método da peneira-pipeta. Além disso, foram determinados o pH em água (1:2,5), a acidez potencial (H + Al) extraída com acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ a pH 7, o teor de K⁺ e P extraídos por Mehlich-1, o teor de Al³⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ extraídos com KCl 1 mol L⁻¹, o teor de P remanescente determinado por CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ + 60 mg L⁻¹ de P e o teor de carbono orgânico pelo método de Walkey – Black. A partir dos resultados obtidos foram calculadas a soma de bases (SB), CTC potencial (T), saturação por bases (V %) e teor de matéria orgânica do solo (MOS).

As amostras foram trituradas em almofariz de ágata e tamisadas em peneira de 200 *mesh* previamente para digestão ácida de acordo com o método EPA 3051a (USEPA, 2007). Os teores de Al, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Th, Ti, Zn e Zr foram determinados por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Os teores de As foram determinados por gerador de hidretos acoplado ao ICP-OES. As amostras certificadas Soil Montana I (5 repetições) e Soil Montana II (6 repetições) foram analisadas segundo os procedimentos descritos acima e obtendo resultados satisfatórios (Tabela 2).

Tabela 2 - Comprimentos de onda utilizados, Limite de Quantificação Praticável (LQP) encontrado para cada elemento analisado e recuperação das amostras de referência Montana I e II.

Elemento	Comprimentos de onda (nm)	LQP (mg/L)	Montana I (n=5) (%)	Montana II (n=6) (%)
Al	308	3,1	87,7	107,0
As	193	0,40	89,3	105,2
B*	208	2,90	---	---
Ba	233	0,38	80,0	89,3
Cd	226	0,29	264,0	98,3
Co	228	0,17	86,1	91,6
Cr	267	0,46	57,1	107,1
Cu	324	1,42	88,0	92,2
Fe	259	37,00	80,0	111,8
Mn	267	1,19	86,3	98,5
Ni	231	0,77	63,0	80,8
Pb	220	1,90	95,3	89,1
Ti*	334	0,2	---	---
Th*	339	0,35	--	---
V	292	2,27	96,2	120,0
Zn	213	0,35	89,0	92,4
Zr*	343	0,32	---	---

*não possuem valores certificados nas amostras de referência.

2.3 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Foram realizadas análises estatísticas descritivas para todas as amostras coletadas em duas profundidades, agrupando-as conforme a classificação em nível de subordem do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Para elucidar padrões e grupos diferentes entre as amostras, foi calculado o coeficiente de correlação de *Pearson* para cada classe de solo. Os resultados encontrados na Bacia do Rio das Velhas foram comparados com trabalhos de outras regiões do Brasil.

Para o cálculo do VRQ foi utilizado o percentil 75 dos teores de metais e metaloides foi calculado com base nas amostras compiladas do BSMG e com os resultados obtidos para a camada superior do solo (0 a 20 cm) totalizando 101 amostras. Também foram calculados VRQ's com os percentis 75 de duas regiões específicas dentro da Bacia do Rio das Velhas: i) A região do Quadrilátero Ferrífero pelo fato desta região ser considerada anômala, utilizando 50 amostras; ii) para o restante da bacia utilizando 51 amostras. Em seguida, os resultados foram comparados aos Valores de Referência de Qualidade do solo (VRQ's) e Valores de Prevenção (VP) estabelecidos para o Estado de Minas Gerais (COPAM, 2011).

As análises estatísticas foram realizadas utilizando o software *Statistic* versão 8.0 e o R versão 3.5.0, através da extensão *R studio*. Para produção de mapas utilizou-se o *ArcGIS 10.1*.

2.4 RELAÇÃO ENTRE TEORES DE METAIS

O grau de enriquecimento relativo de cada metal ou metaloide foi calculado com base na relação entre os teores por profundidade. O cálculo foi feito a partir da fórmula:

$$RP = \log_2 \frac{(Cn)}{1,5 * (Bn)}$$

RP= Relação entre os teores por profundidade.

Cn = Concentração natural do metal na camada superficial (0 a 20 cm)

Bn = Concentração natural do metal na camada subsuperficial (20 a 40 ou 40 a 60 cm)

1,5 = É um fator introduzido para minimizar possíveis variações dos valores do fundo geoquímico.

Valores RP acima de 1,0 indicam enriquecimento em superfície. Resultados inferiores a 1, indicam que os horizontes subsuperficiais possuem teores similares ou maiores em relação ao horizonte superficial. Assim, com as 29 amostras coletadas foi calculado o enriquecimento dos metais para cada sítio. Posteriormente, com soma dos resultados individuais foi calculado um valor mediano para cada subordem de solo.

3. RESULTADOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS MINIMAMENTE ANTROPIZADAS

O elevado valor de coeficiente de variação das propriedades do solo sugere heterogeneidade entre as camadas superficial e subsuperficial (Tabela 3). Os solos são de acidez média (> 5,0), de fertilidade natural baixa (<1,80 cmol_c/kg⁻¹), com teores de MOS acima de 3,6 dag/kg e T abaixo de 8,5 cmol_c/kg⁻¹ na camada superficial (0 a 20 cm), exceto para o PV e RY que apresentaram resultados de 2 a 13 vezes superiores para estas propriedades nesta mesma profundidade.

Na camada subsuperficial (20 a 40 ou 40 a 60 cm) os solos possuem acidez elevada (< 5,0), fertilidade natural muito baixa (< 0,60 cmol_c/kg⁻¹), teores de MOS abaixo de 3 dag/kg e T

abaixo de $7 \text{ cmol}_c/\text{kg}^{-1}$, exceto para PV. A textura dos solos é franca em Neossolos, franco-argilosa para CX, LV, PV e PVA na camada superficial (0 a 20 cm) e argilosa para PVA na camada subsuperficial (Tabela 3). Há incremento do teor de argila em profundidade em CX, LV, PV e PVA.

O coeficiente de variação de Al e Fe variam entre 45% e 105% entre as duas camadas em RL, RY, RY e CX e são relativamente homogêneos entre as duas camadas de LV, PV e PVA. Essas últimas classes possuem teores medianos de Fe e Al entre 2 a 6 vezes superiores aos valores obtidos RL e RY.

Os elevados valores de coeficiente de variação do teor de metais e metaloides indicam heterogeneidade entre a camada superficial e subsuperficial (Tabela 4). Em geral camada superior apresentou maior coeficiente de variação para As (280%) e Co (184%), enquanto, os menores valores foram observados para Ti (76%) e Zr (69%). PV e LV apresentaram os maiores teores de metais e metaloides nas camadas superficial e subsuperficial. Por sua vez, os menores teores são observados em RL e RY, exceto para As (Tabela 4).

Entre Cambissolos, apenas Ti e V foram correlacionados positivamente ($r > 0,6$) com T, pH, SB e MOS na camada superficial (Figura 2). Silte possui correlação positiva e forte ($r > 0,75$) com Co, Cu, Ni e Zn e argila com Th e Zr na camada subsuperficial. Co, Cr, Cu, Mn, Ni e Zn tem correlação positiva forte ($r > 0,8$) entre si nas duas profundidades.

Entre Neossolos praticamente não ocorreu correlação significativa entre as propriedades do solo e os teores de metais e metaloides nas duas profundidades (Figura 2). Apenas os teores de argila possuem correlação forte ($r > 0,70$) com Al e Fe na camada superficial (0 a 20 cm) com Ti e V na camada subsuperficial (20 a 40 cm). A correlação foi forte ($r > 0,89$) entre todos metais, exceto para As, Ba e Th nas duas camadas.

Tabela 3 - Estatística descritiva (mediana- coeficiente de variação (%)) das propriedades dos solos e dos dados comparativos de outros trabalhos.

Solos ¹	Prof	pH	Al ⁸ cmol c kg ⁻¹	H + Al ⁹ cmol c kg ⁻¹	SB ¹⁰ cmol c kg ⁻¹	T ¹¹ cmol c kg ⁻¹	V ¹² %	MOS ¹³ dag kg	P.Rem ¹⁴ mg L ⁻¹	Areia dag kg	Silte dag kg	Argila dag kg	Al ¹⁵ dag kg	Fe ¹⁶ dag kg
CX (12)	(0 a 20)	4,7-(9)	1,6-(59)	6,8-(27)	1-(187)	8,4-(61)	12,4-(102)	4-(71)	18-(39)	32,5-(54)	33,5-(38)	40-(30)	143,6-(91)	334,1-(31)
CX	(20-40)	4,6-(9)	1,9-(80)	6-(31)	0,5-(207)	6,7-(48)	7,2-(139)	2,7-(41)	17,5-(46)	30,5-(60)	30,5-(53)	42-(39)	159,37-(95)	326,6-(30)
CX	(0-40)	4,7-(9)	1,7-(69)	6,6-(31)	0,7-(198)	7,9-(59)	11-(116)	3,4-(69)	17,5-(42)	32,5-(56)	31,5-(45)	41,5-(35)	148,1-(92)	328,1-(30)
LV (10)	(0 a 20)	5-(12)	1-(90)	5,9-(55)	1,5-(134)	8,4-(48)	19,4-(90)	3,2-(39)	16,6-(49)	12,5-(107)	25,5-(77)	43,5-(48)	214,1-(58)	403,1-(32)
LV	(40-60)	4,8-(11)	1,3-(87)	5,0-(58)	0,8-(165)	6,7-(60)	12,5-(114)	2,3-(50)	13,9-(57)	8-(122)	27-(68)	52-(37)	273,7-(46)	393,6-(26)
LV	(0-60)	4,9-(12)	1,1-(86)	5,5-(55)	1,3-(144)	7,4-(53)	15,6-(99)	2,7-(44)	15-(53)	10-(111)	26-(71)	50,5-(42)	235,3-(51)	396,9-(28)
PV (1)	(0 a 20)	5,5(-)	0(-)	5,1(-)	13,9(-)	19,0(-)	73,2(-)	6,7(-)	32,1(-)	14(-0)	48(-)	38(-)	169,8(-)	325,2(-)
PV	(40-60)	5,4(-)	0(-)	4,5(-)	14,07(-)	18,5(-)	75,8(-)	4,3(-)	26,8(-)	15(-)	38(-)	47(-)	226,4(-)	351,9(-)
PV	(0-60)	5,5-(1)	0-(0)	4,8-(9)	14-(1)	18,8-(2)	74,5-(2)	5,5-(31)	29,5-(13)	14,5-(5)	43-(16)	42,5-(15)	198,2-(20)	338,6-(6)
PVA(1)	(0 a 20)	5,6(-)	0(-)	5,1(-)	14(-)	19,1(-)	73,2(-)	6,7(-)	32,1(-)	14(-)	48(-)	38(-)	169,8(-)	325,3(-)
PVA	(40-60)	4,4(-)	2,54(-)	7,6(-)	0,25(-)	7,8(-)	3,2(-)	1,7(-)	4,5(-)	14(-)	21(-)	65(-)	263,9(-)	347,8(-)
PVA	(0-60)	4,6-(5)	2,7-(7)	7,8-(3)	0,7-(87)	8,4-(9)	7,5-(81)	2,4-(36)	7,4-(55)	15,5-(14)	21-(0)	63,5-(3)	304,9-(19)	358,8-(4)
RL (1)	(0 a 20)	4,7(-)	0,9(-)	3,3(-)	0,2(-)	3,5(-)	5,2(-)	3,0(-)	31,9(-)	33,0(-)	59,0(-)	8,0(-)	34,9(-)	94,3(-)
RL	(20-30)	4,9(-)	0,47(-)	1,6(-)	0,11(-)	1,7(-)	6,4(-)	1,3(-)	42,1(-)	26(-)	73(-)	1(-)	18,1(-)	32,19(-)
RL	(0-30)	4,8-(3)	0,7-(47)	2,5-(49)	0,1-(34)	2,6-(48)	5,8-(15)	2,2-(53)	37-(19)	29,5-(17)	66-(15)	4,5-(110)	26,5-(45)	63,2-(69)
RR(2)	(0 a 20)	4,4-(3)	1,1(-5)	5,6-(34)	0,2(-57)	5,8-(35)	3,25-(24)	4,3-(7)	23,5-(21)	26-(109)	40,5-(19)	33,5-(108)	117,8-(85)	296,7-(129)
RR	(20-40)	4,5-(2)	0,9-(23)	4,5-(38)	0,1-(89)	4,6-(39)	2,6-(60)	3,3-(23)	22,2-(36)	49-(43)	26-(11)	25-(96)	154,6-(59)	284,2-(129)
RR	(0-40)	4,5-(3)	1,1-(20)	5-(32)	0,2-(61)	5,2-(33)	3,2-(37)	4-(19)	23,6-(24)	40-(65)	31,5-(29)	25-(87)	139,7-(59)	285,3-(105)
RY(1)	(0 a 20)	5,2(-)	0(-)	3,3(-)	5,0(-)	8,3(-)	60,6(-)	2,4(-)	35,6(-)	57(-)	26(-)	17(-)	51,2(-)	84,54(-)
RY	(20-40)	5,1(-)	0,1(-)	3,3(-)	4,6(-)	7,9(-)	58,5(-)	2,0(-)	34,2(-)	59(-)	21(-)	20(-)	74,9(-)	119,1(-)
RY	(0-40)	5,2-(0)	0,1-(141)	3,3(-)	4,9-(6)	8,2-(4)	59,6-(2)	2,2-(13)	34,9-(3)	58-(2)	23,5-(15)	18,5-(11)	63,1-(27)	101,9-(24)
TOTAL (29)	(0 -20)	5,0-(12)	0,75-(91)	6,1-(55)	1,0-(148)	8,1-(53)	15,1-(94)	3,8-(64)	24,8-(45)	23-(71)	30-(58)	33-(57)	221,8-(88)	399,6-(58)
TOTAL	(20-60)	4,7-(10)	1,0-(87)	5,2-(45)	0,6-(179)	6,7-(59)	7,75-(127)	2,5-(43)	16,6-(57)	19,5-(78)	28,5-(58)	47,5-(48)	211,9-(76)	343,2-(41)
TOTAL	(0-60)	4,8-(10)	1,1-(80)	6,1-(43)	0,9-(162)	7,6-(57)	12-(111)	3,1-(60)	18,9-(50)	19-(75)	29-(54)	42-(49)	190,7-(77)	338,7-(43)
RIO DOCE (107) ²	(0-20)	5,1-(14)	0,7-(108)	6,6-(59)	0,8-(126)	7,8-(46)	11-(109)	3,5-(57)	23,3-(46)	36-(63)	14-(82)	40-(48)	49-(67)	40-(52)
MG (697) ³	(0-20)	5,1-(14)	---	---	1,1-(142)	7,9-(53)	---	3,3-(112)	---	---	---	---	571-(90)	380-(81)
PB (94) ⁴	(0-20)	5,8-(13)	0,1-(0,42)	---	6,4-(7)	9,8-(7)	71-(22,7)	1,7-(6,6)	---	72-(168)	9-(102)	16-(98)	---	111-(10)
AM (62) ⁵	(0-20)	4,3-(15)	---	---	0,4-(203)	8,9-(44)	4-(153)	3,2-(44)	---	40-(56)	22-(99)	38-(71)	---	---
PE (34) ⁶	(0-20)	5,5-(17)	---	---	3-(126)	---	---	2,4-(196)	48,6-(31)	64-(38)	17-(65)	18-(69)	12,2-(11)	13-(46)

¹Subordens de solo (número de amostras); ²Solos da Bacia do Rio Doce -MG (GUEVARA et al., 2017); ³Solos de Minas Gerais (SOUZA, et al., 2015); ⁴Solos da Paraíba (ALMEIDA JÚNIOR, et al., 2016); ⁵Solos do Amazonas (SOUZA, et al., 2017); ⁶Solos de Pernambuco (BIONDI, et al., 2011).; ⁸Alumínio trocável; ⁹Acidez potencial; ¹⁰Soma de Bases; ¹¹Capacidade de troca de cations a pH 7; ¹²Saturação por Bases; ¹³Materia orgânica do solo (Carbono x 1,742).; ¹⁴Fósforo Remanescente; ¹⁵Teores semi totais de Alumínio; ¹⁶Teores semi totais de Ferro.

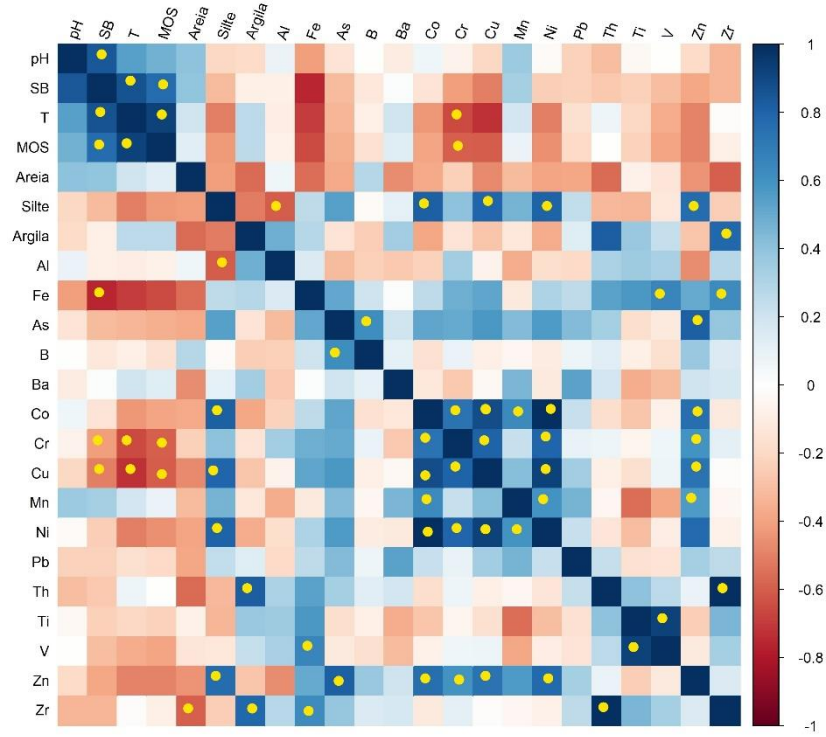
Tabela 4 - Comprimentos de onda utilizados, Limite de Quantificação Praticável (LQP) encontrado para cada elemento analisado e recuperação das amostras de referência Montana I e II.

Solos ¹	Prof	As ⁵	B ⁶	Ba ⁷	Cd ⁸	Co ⁹	Cr ¹⁰	Cu ¹¹	Mn ¹² mg/kg ⁻¹	Ni ¹³	Pb ¹⁴	Th ¹⁵	Ti ¹⁶	V ¹⁷	Zn ¹⁸	Zr ¹⁹
CX (12)	(0 a 20)	4,7-(9)	1,6-(59)	6,8-(27)	1-(187)	8,4-(61)	12,4-(102)	4-(71)	18-(39)	32,5-(54)	33,5-(38)	40-(30)	143,6-(91)	334,1-(31)		
CX	(20-40)	4,6-(9)	1,9-(80)	6-(31)	0,5-(207)	6,7-(48)	7,2-(139)	2,7-(41)	17,5-(46)	30,5-(60)	30,5-(53)	42-(39)	159,37-(95)	326,6-(30)		
CX	(0-40)	4,7-(9)	1,7-(69)	6,6-(31)	0,7-(198)	7,9-(59)	11-(116)	3,4-(69)	17,5-(42)	32,5-(56)	31,5-(45)	41,5-(35)	148,1-(92)	328,1-(30)		
LV (10)	(0 a 20)	5-(12)	1-(90)	5,9-(55)	1,5-(134)	8,4-(48)	19,4-(90)	3,2-(39)	16,6-(49)	12,5-(107)	25,5-(77)	43,5-(48)	214,1-(58)	403,1-(32)		
LV	(40-60)	4,8-(11)	1,3-(87)	5,0-(58)	0,8-(165)	6,7-(60)	12,5-(114)	2,3-(50)	13,9-(57)	8-(122)	27-(68)	52-(37)	273,7-(46)	393,6-(26)		
LV	(0-60)	4,9-(12)	1,1-(86)	5,5-(55)	1,3-(144)	7,4-(53)	15,6-(99)	2,7-(44)	15-(53)	10-(111)	26-(71)	50,5-(42)	235,3-(51)	396,9-(28)		
PV (1)	(0 a 20)	5,5-(-)	0-(-)	5,1-(-)	13,9-(-)	19,0-(-)	73,2-(-)	6,7-(-)	32,1-(-)	14-(-0)	48-(-)	38-(-)	169,8-(-)	325,2-(-)		
PV	(40-60)	5,4-(-)	0-(-)	4,5-(-)	14,07-(-)	18,5-(-)	75,8-(-)	4,3-(-)	26,8-(-)	15-(-)	38-(-)	47-(-)	226,4-(-)	351,9-(-)		
PV	(0-60)	5,5-(1)	0-(0)	4,8-(9)	14-(1)	18,8-(2)	74,5-(2)	5,5-(31)	29,5-(13)	14,5-(5)	43-(16)	42,5-(15)	198,2-(20)	338,6-(6)		
PVA(1)	(0 a 20)	5,6-(-)	0-(-)	5,1-(-)	14-(-)	19,1-(-)	73,2-(-)	6,7-(-)	32,1-(-)	14-(-)	48-(-)	38-(-)	169,8-(-)	325,3-(-)		
PVA	(40-60)	4,4-(-)	2,54-(-)	7,6-(-)	0,25-(-)	7,8-(-)	3,2-(-)	1,7-(-)	4,5-(-)	14-(-)	21-(-)	65-(-)	263,9-(-)	347,8-(-)		
PVA	(0-60)	4,6-(5)	2,7-(7)	7,8-(3)	0,7-(87)	8,4-(9)	7,5-(81)	2,4-(36)	7,4-(55)	15,5-(14)	21-(0)	63,5-(3)	304,9-(19)	358,8-(4)		
RL (1)	(0 a 20)	4,7-(-)	0,9-(-)	3,3-(-)	0,2-(-)	3,5-(-)	5,2-(-)	3,0-(-)	31,9-(-)	33,0-(-)	59,0-(-)	8,0-(-)	34,9-(-)	94,3-(-)		
RL	(20-30)	4,9-(-)	0,47-(-)	1,6-(-)	0,11-(-)	1,7-(-)	6,4-(-)	1,3-(-)	42,1-(-)	26-(-)	73-(-)	1-(-)	18,1-(-)	32,19-(-)		
RL	(0-30)	4,8-(3)	0,7-(47)	2,5-(49)	0,1-(34)	2,6-(48)	5,8-(15)	2,2-(53)	37-(19)	29,5-(17)	66-(15)	4,5-(110)	26,5-(45)	63,2-(69)		
RR(2)	(0 a 20)	4,4-(3)	1,1-(5)	5,6-(34)	0,2-(57)	5,6-(35)	3,25-(24)	4,3-(7)	23,5-(21)	26-(109)	40,5-(19)	33,5-(108)	117,8-(85)	296,7-(129)		
RR	(20-40)	4,5-(2)	0,9-(23)	4,5-(38)	0,1-(89)	4,6-(39)	2,6-(60)	3,3-(23)	22,2-(36)	49-(43)	26-(11)	25-(96)	154,6-(59)	284,2-(129)		
RR	(0-40)	4,5-(3)	1,1-(20)	5-(32)	0,2-(61)	5,2-(33)	3,2-(37)	4-(19)	23,6-(24)	40-(65)	31,5-(29)	25-(87)	139,7-(59)	285,3-(105)		
RY(1)	(0 a 20)	5,2-(-)	0-(-)	3,3-(-)	5,0-(-)	8,3-(-)	60,6-(-)	2,4-(-)	35,6-(-)	57-(-)	26-(-)	17-(-)	51,2-(-)	84,54-(-)		
RY	(20-40)	5,1-(-)	0,1-(-)	3,3-(-)	4,6-(-)	7,9-(-)	58,5-(-)	2,0-(-)	34,2-(-)	59-(-)	21-(-)	20-(-)	74,9-(-)	119,1-(-)		
RY	(0-40)	5,2-(0)	0,1-(141)	3,3-(-)	4,9-(6)	8,2-(4)	59,6-(2)	2,2-(13)	34,9-(3)	58-(2)	23,5-(15)	18,5-(11)	63,1-(27)	101,9-(24)		
TOTAL (29)	(0 -20)	5,0-(12)	0,75-(91)	6,1-(55)	1,0-(148)	8,1-(53)	15,1-(94)	3,8-(64)	24,8-(45)	23-(71)	30-(58)	33-(57)	221,8-(88)	399,6-(58)		
TOTAL	(20-60)	4,7-(10)	1,0-(87)	5,2-(45)	0,6-(179)	6,7-(59)	7,75-(127)	2,5-(43)	16,6-(57)	19,5-(78)	28,5-(58)	47,5-(48)	211,9-(76)	343,2-(41)		
TOTAL	(0-60)	4,8-(10)	1,1-(80)	6,1-(43)	0,9-(162)	7,6-(57)	12-(111)	3,1-(60)	18,9-(50)	19-(75)	29-(54)	42-(49)	190,7-(77)	338,7-(43)		
RIO DOCE (107) ²	(0-20)	5,1-(14)	0,7-(108)	6,6-(59)	0,8-(126)	7,8-(46)	11-(109)	3,5-(57)	23,3-(46)	36-(63)	14-(82)	40-(48)	49-(67)	40-(52)		
MG (697) ³	(0-20)	5,1-(14)	---	---	1,1-(142)	7,9-(53)	---	3,3-(112)	---	---	---	---	571-(90)	380-(81)		
PB (94) ⁴	(0-20)	5,8-(13)	0,1-(0,42)	---	6,4-(7)	9,8-(7)	71-(22,7)	1,7-(6,6)	---	72-(168)	9-(102)	16-(98)	---	111-(10)		
AM (62) ⁵	(0-20)	4,3-(15)	---	---	0,4-(203)	8,9-(44)	4-(153)	3,2-(44)	---	40-(56)	22-(99)	38-(71)	---	---		
PE (34) ⁶	(0-20)	5,5-(17)	---	---	3-(126)	---	---	2,4-(196)	48,6-(31)	64-(38)	17-(65)	18-(69)	12,2-(11)	13-(46)		

¹Subordens de solo (número de amostras). Rio Doce2 = Solos da Bacia do Rio Doce -MG (GUEVARA et al., 2017); MG3 = Solos de Minas Gerais (SOUZA, et al., 2015); PB4 = Solos da Paraíba (ALMEIDA JÚNIOR, et al., 2016); AM5 = Solos do Amazonas (SOUZA, et al., 2017); PE6 = Solos de Pernambuco (BIONDI, et al., 2011). ; Al8 = Alumínio trocável; H+AL9 = Acidez potencial; SB10 = Soma de Bases; T11 = Capacidade de troca de cátions a pH 7; V12 = Saturação por Bases; MOS13 = Mateia orgânica do solo (Carbono x 1,742) ; P.rem14 = Fósforo Remanescente; Al15 = Teores semi totais de Alumínio; Fe16 = Teores semi totais de Ferro.

CX, PVA, RR e RL registraram enriquecimento relativo de metais e metalóides na camada superficial com base nos resultados do RP. Neossolos Litólicos apresentaram maiores teores na camada superficial para Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti V e Zn e Cambissolos Háplicos para B, Ba, Co, Mn, Pb e Zn. Os elementos que apresentaram enriquecimento relativo com mais recorrência foram Al, V, Cu, Mn, Pb e Zn. As, Cd, Th e Zr não apresentaram enriquecimento em nenhuma subordem (Figura 3).

Cambissolos 20 a 40 cm



Cambissolos 0 a 20 cm

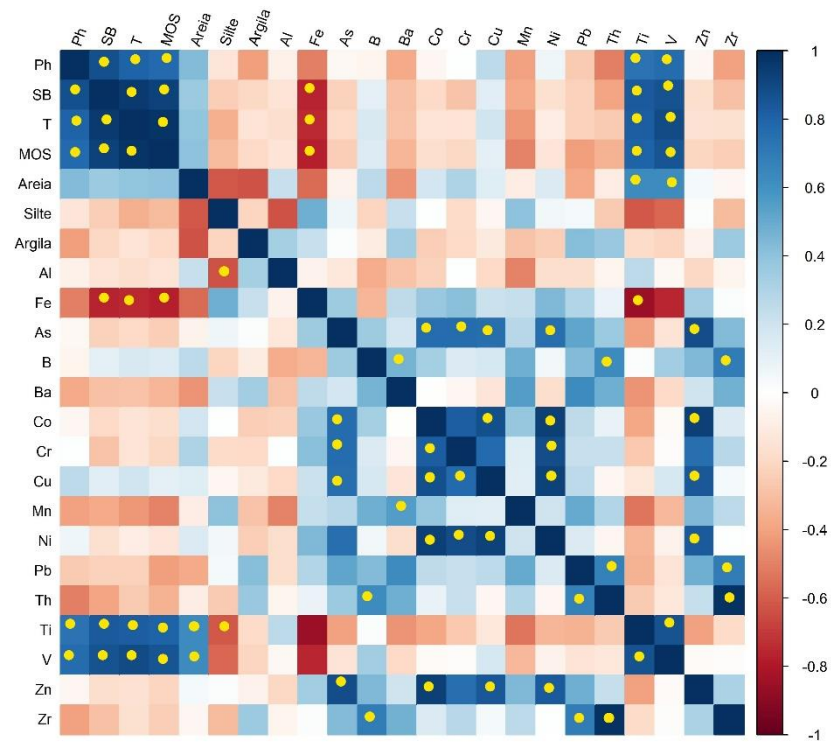
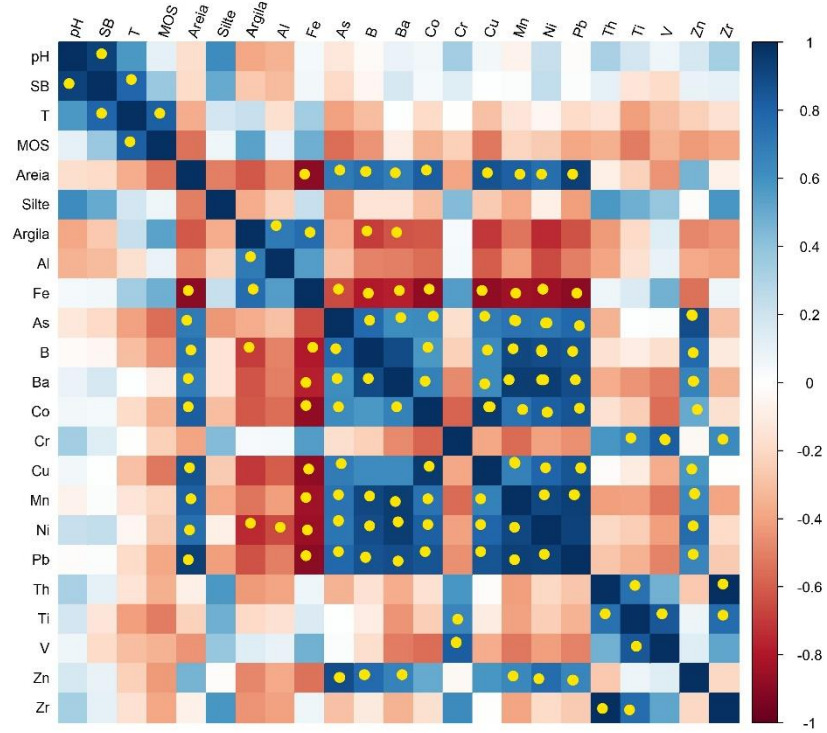


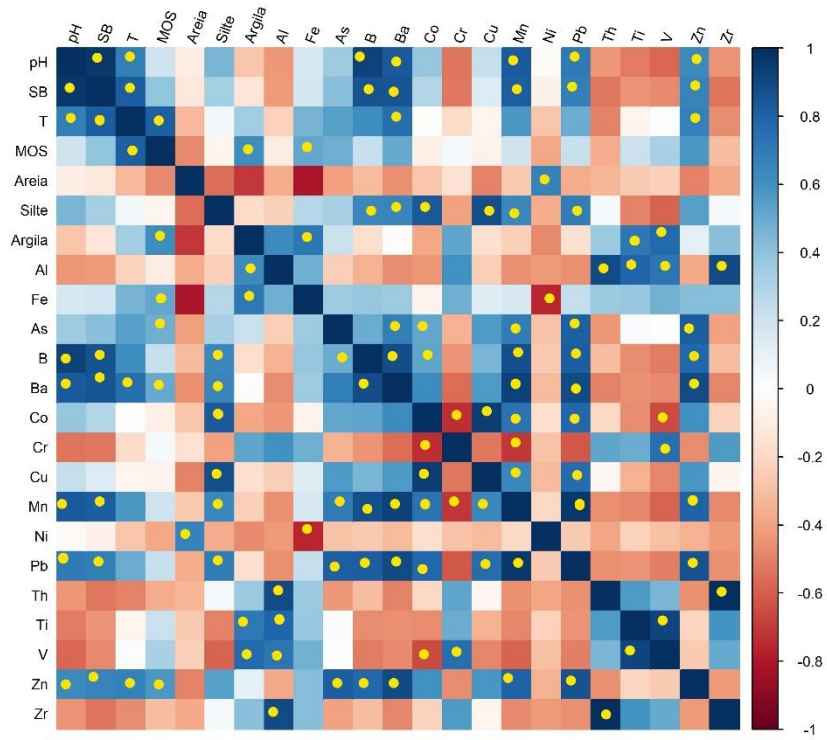
Figura 2- Correlação de *Pearson* entre as propriedades do solo e os metais e metaloides por classe de solo. (*= indica correlação significativa).

Continuação...

Latossolos 0 a 20 cm

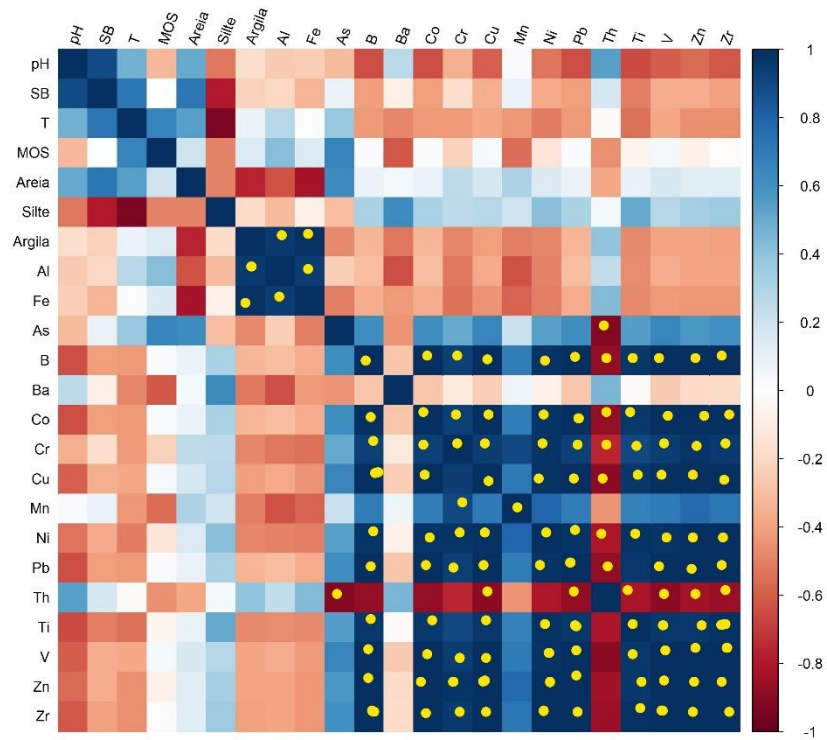


Latossolos 20 a 60 cm

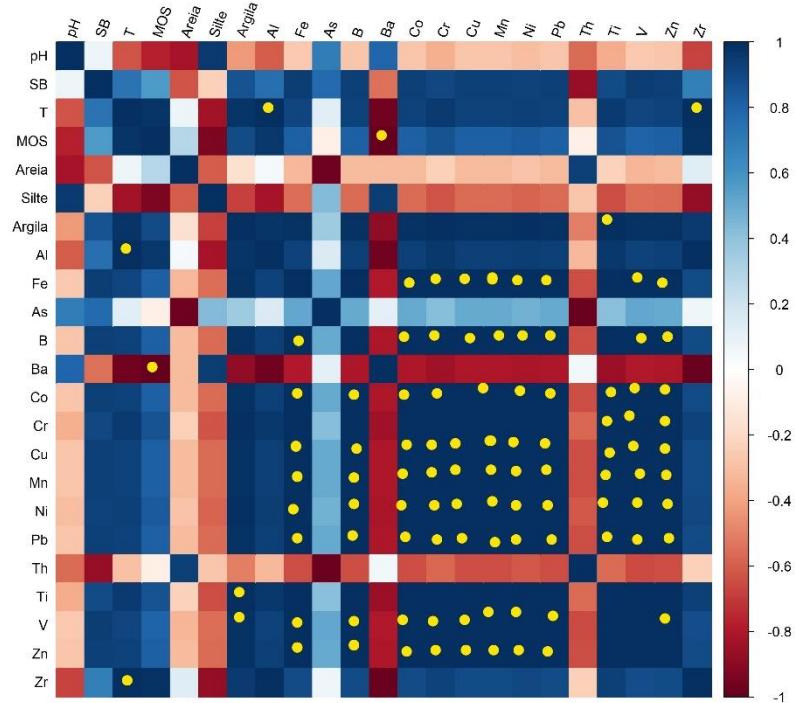


Continuação...

Neossolos 0 a 20 cm



Neossolos 20 a 30 cm



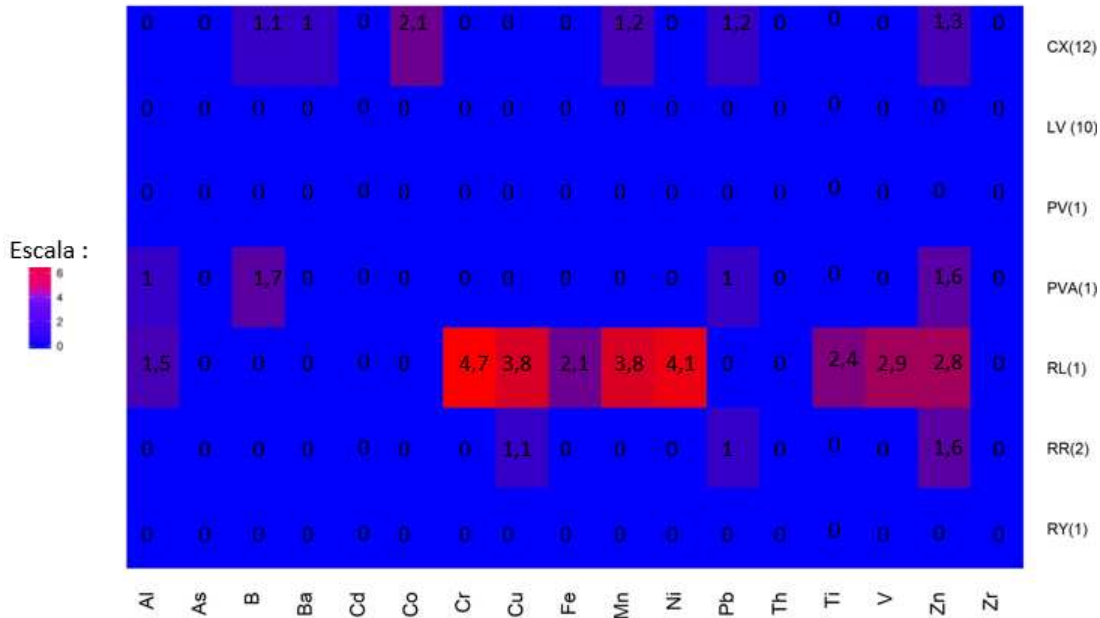


Figura 3- RP mediano para cada subordem de solo.

Utilizando todas amostras disponíveis para a Bacia do Rio das Velhas (101 amostras) os teores de metais e metaloides apresentaram percentil 75 acima do VRQ proposto para o Estado de Minas Gerais, exceto para B. Destacam-se os valores de As (2 vezes), Cd (4 vezes) e Cr (2 vezes) superiores até mesmo ao VP (Tabela 5).

O VRQ proposto para o Quadrilátero Ferrífero apresentou valores menores se comparado ao VRQ do Estado de Minas Gerais para B e Ba. Os teores de As, Cr e Ni (3 vezes) e Cd (5 vezes) foram acima do VP. O VRQ proposto para o restante da bacia sem as amostras do Quadrilátero Ferrífero apresentou resultados menores se comparados com o VRQ para Minas Gerais para B, Cd e Cu e valores ligeiramente superiores para os demais elementos. Nenhum elemento apresentou teor superior ao VP.

Com exceção B e Ba, os demais elementos apresentaram teores superiores variando de 2 até 37 vezes nas amostras do Quadrilátero Ferrífero se comparadas com o restante das amostras da Bacia do Rio das Velhas.

Tabela 5 - Proposta de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) para a Bacia Hidrográfica do Rio das Velhas (BHRV), apenas para Quadrilátero Ferrífero (QF) e para o restante da bacia sem o quadrilátero baseados no Pertencil 75.

	As	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
BHRV ¹	32,76	8,86	97,42	6,28	20,17	149,21	58,33	49,16	27,7	153,32	77,53
QF ²	51,3	1,3	87,5	7,7	32,6	248,7	82,6	100,5	31,8	156,7	104,5
SQF ³	10,8	11,3	108,8	0,2	8,6	105,3	44,4	30	26,1	146	49,2
VRQ MG ⁴	8	11,5	93	<0,4	6	75	49	21,5	19,5	129	46,5
VP MG ⁵	15	-	150	1,3	25	75	60	30	72	-	300
Dados Comparativos											
BHRD ⁶	15,47	12,2	75,96	16,8	11,72	158,36	50,37	36,77	22,84	132,56	49,05
AM ⁷	---	---	54,9	0,24	0,95	24,05	6,32	1,99	13,02	56,54	18,55
PB ⁸	---	---	87,96	0,06	7,93	28,81	11,22	9,12	10,01	---	23,46
SP ⁹	3,5	---	75	<0,5	13	40	35	13	17	---	60
MT/RO ¹⁰	---	---	---	<0,3	21,3	44,8	20,6	2,1	9	---	3

BHRV¹ = VRQ para a Bacia Hidrográfica do Rio das Velhas com todas amostras; QF² = VRQ para apenas a região do Quadrilátero Ferrífero; SQF³ = VRQ para o restante da Bacia do Rio das Velhas sem as amostras do Quadrilátero Ferrífero; VRQ MG⁴ = VRQ proposto para o estado de Minas Gerais pelo (COPAM, 2011); VP MG⁵ = Valor de Prevenção proposto para o estado de Minas Gerais pelo (COPAM, 2011); BHRD⁶ = VRQ proposto para Bacia Hidrográfica do Rio Doce (GUEVARA et al., 2017); AM⁷ = VRQ proposto para o estado do Amazonas (MOREIRA, 2016); PB⁸ = VRQ proposto para o estado da Paraíba por (ALMEIDA JÚNIOR, et al., 2016); SP⁹ = VRQ proposto para o estado de São Paulo (CETESB, 2014); MT/RO¹⁰ = VRQ proposto para os estados do Mato Grosso e Rondônia por (SANTOS; ALEONNI, 2013).

4. DISCUSSÃO

Os resultados medianos de pH, T e SB são semelhantes aos encontrados na Bacia do Rio Doce e no estado de Minas Gerais, evidenciando as características tropicais de elevado intemperismo (FONTES, 2012; DE SOUZA et al., 2015; GUEVARA et al., 2018) (Tabela 3). A lixiviação de cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+}) mantém o equilíbrio químico dos minerais com a solução do solo e transforma minerais primários em secundários, principalmente em condições úmidas (MELLO; PEREZ, 2009; KÄMPF; CURI, 2012; BRADY; WEIL, 2013). Entretanto, mesmo em condições de intenso intemperismo, solos derivados de calcário como PV apresentaram maiores valores de saturação por bases e acidez fraca, indicando que o material parental afeta estas propriedades (FONTES, 2012; KÄMPF; CURI, 2012; GLOAGUEN; PASSE, 2017) (Tabela 3).

Os elevados valores do coeficiente de variação das propriedades do solo podem ser atribuídos a diversidade litológica e pedológica existente na Bacia do Rio das Velhas, também são observados na Bacia do Rio Doce e para todo estado de Minas Gerais (CAIRES, 2009; SOUZA et al., 2015; GUEVARA et al., 2017). A influência do material parental também foi observada em trabalhos realizados no bioma amazônico e da caatinga que possuem condições climáticas distintas das observadas na Bacia do Rio das Velhas

(MATSCHULLAT et al., 2012; DE ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016; DE SOUZA et al., 2018).

Os menores valores de coeficiente de variação dos teores de Al, Fe, Ti e Zr em LV, PV e PVA são atribuídos à baixa solubilidade e mobilidade no solo destes elementos (KABATA-PENDIAS, 2011; ALLOWAY, 2013; GUEVARA et al., 2018) (Tabela 3 e 4). Estes metais se acumulam em condições oxidantes e ácidas dominantes devido a formação minerais secundários como zircão ($ZrSiO_4$), ilmenita ($FeTiO_2$), óxidos de Fe ($\alpha-Fe_2O_3$ ou $\alpha-Fe\ OOH$) e Al (Al_2OH_3) que possuem elevada estabilidade termodinâmica (FONTES, 2012).

O teor mediano de Fe na Bacia Rio das Velhas é de 10 a 20 vezes superior se comparado aos solos da Bacia do Rio Doce-MG e do Nordeste devido ao material parental rico em ferro de parte das amostras. Além disso, condições de intenso intemperismo potencializam o processo de laterização dando origem a rochas formadas de material pré-intemperizados, como concreções lateríticas, originando CX e LV (KER, 1997; VALADÃO; KER, 2008; KÄMPF; CURI, 2012).

Os elevados coeficientes de variação dos teores de metais e metalóides em CX e RL podem ser atribuídos a variabilidade litológica. Estes solos podem ser encontrados sobre: a) rochas metavulcânica do Super Grupo Rio das Velhas enriquecidas em metais (UHLEIN, NOCE, 2012); b) quartzitos do Super Grupo Espinhaço e/ou Grupo Itacolomi, que possuem baixos teores de metais devido à seu material parental (AZEVEDO, et al., 2012; ZÁLAN; SILVA, 2012); c) coberturas lateríticas terciárias do Grupo Bambuí que possuem baixos teores de metais devido sua deposição antiga e a presença material pré-intemperizados (CAIRES, 2009; ZALÁN; SILVA, 2012). Por definição, tais solos possuem baixo grau de desenvolvimento e possuem características morfológicas e químicas fortemente associadas ao material parental (SANTOS, et al., 2013). Além disso, estes solos podem ser encontrados em áreas declivosas, sobre rochas com elevada resistência ao intemperismo e submetidos a constante erosão, mantendo a rocha próxima a superfície (VARAJÃO et al., 2009; FILHO; CURI; SHINZATO, 2010; SANTOS, et al., 2013).

A forte correlação entre o teor de silte com Co, Cu, Ni e Zn em Cambissolos e de silte com todos metais e metalóides, exceto As, Ba e Th nos Neossolos na camada superficial e subsuperficial, reforça a hipótese da herança geoquímica (Figura 2). Estes

solos geralmente são rasos com a formação do horizonte C ou Cr em RL e do B incipiente (Bi) em CX (SANTOS, et al., 2013). Caso o material de origem seja rico em metais os teores encontrados nos solos podem ser atribuídos a presença de minerais primários (biotita, anfibólio e piroxênio) que demonstram o menor grau de intemperismo (FONTES, 2012; ALLOWAY, 2013). Correlações significativas foram quase ausentes entre as propriedades do solo e metais na camada superficial dos Cambissolos e Neossolos evidenciando a pouca atuação dos processos pedogenéticos e a menor presença de componentes mais reativos do solo como óxidos de Fe e Al que estão relacionados a ambientes de intenso intemperismo (KÄMPF; CURI, 2012; BRADY; WEIL, 2013).

O elevado coeficiente de variação do teor de metais e metalóides em solos desenvolvidos, como os LV, também pode ser atribuído à diversidade de material de origem. Na bacia, LV são derivados de coberturas lateríticas e calcários (KER, 1997; VALADÃO; KER, 2008; UFV, et al., 2010; CODEMIG, 2014). Entretanto, os processos pedogenéticos parecem influenciar no teor de metais e metalóides. A correlação positiva entre os teores de argila com Al e Fe e os teores medianos de MOS superiores na camada superficial sugerem a formação de complexos organometálicos entre substâncias húmicas e óxidos de Fe e Al, formando agregados estáveis que protegem a MOS e imobilizam metais (FONTES, 2012; ALLOWAY, 2013; SILVA, 2014). Estes agregados resistentes presentes na fração argila também explicariam a correlação forte e positiva entre os teores de silte com B, Ba, Cu, Mn, Pb e Zn devido a ocorrência de “pseudo-silte” (PEDROTTI, et al., 2003; VITORINO et al., 2003).

A correlação forte e positiva ($r > 0,68$) dos teores de argila com Al, Fe, Th, Ti e V na camada subsuperficial (40 a 60 cm) dos LV, demonstram a atuação de processos pedogenéticos que produzem partículas reativas capazes de adsorver metais pesados. O horizonte B latossólico (Bw) evidencia um estágio de intemperismo muito avançado com quase completa alteração de minerais primários, seguida de intensa remoção da sílica do solo (dessilicação), caracterizando ao final o processo de ferralitização pela concentração de óxidos de Fe e Al (KÄMPF; CURI, 2012; SANTOS, et al., 2013).

O Argissolo Vermelho possui os maiores teores medianos de metais e metalóides entre as subordens analisadas na camada superficial, podendo ser atribuído a afinidade e aos elevados teores de MOS e argila (KABATA-PENDIAS, 2011; DE SOUZA et al., 2015; ESSEL, 2017). O enriquecimento de metais na camada subsuperficial do PV indica que o processo pedogenético de lessivagem acaba sendo preponderante para translocação

de metais em profundidade devido a migração de argila, contribuindo para imobilização de metais pesados na camada inferior (KÄMPF; CURI, 2012; LI, et al., 2017). Por outro lado, o PVA apresentou teores elevados de metais em superfície sugerindo que neste solo o teor de MOS é o principalmente agente na imobilização de metais, fato também comprovado pela RP (ALLOWAY, 2013; XAVIER, 2013) (Figura 3).

A RP indicou que CX, RR e RL registraram enriquecimento relativo de metais pesados na camada superficial (Figura 3). Não foi observada a correlação de MOS com os teores de metais nestes solos, porém, correlação forte dos teores de silte com metais e entre metais, indicam que estes solos refletem as características do material de origem (SANTOS, et al., 2013; GOAGLEN; PASSE, 2017; SANTOS, et al., 2017). Em solos desenvolvidos como LV e PV, o enriquecimento relativo de metais foi ausente, demonstrando que a evolução pedogenética tende a homogeneizar as características do solo (KABATA- PENDIAS, 2011; ALLOWAY, 2013). Porém, como já observado neste estudo, quando ocorre iluviação de argila para horizonte B pode ocorrer enriquecimento dos teores de metais em subsuperfície, fato também observado por Perez et al., (1997) e Araujo, et al., (2014).

A maior influência do material de origem em relação a fatores climáticos também foi observada em solos pouco evoluídos das bacias sedimentares do Recôncavo e Tucano e no Greenstone Belt do Rio Itapicuru ambos localizados no estado da Bahia (GLOAGEN; PASSE, 2017; SANTOS, et al., 2017). Dessa maneira, a menor influência da pedogênese em solos pouco desenvolvidos irá interferir nos teores de metais e metaloides. Ainda destacando os trabalhos realizados na Bahia, os autores observam que quando maior o teor de argila no solo, maior será a presença de metais e metaloides, como observado na presente pesquisa.

4.1 PROPOSTA DE VRQ PARA BACIA DO RIO DAS VELHAS

Comparado aos VRQ's propostos para os estados do Amazonas, São Paulo, Paraíba e Mato Grosso/ Rondônia a Bacia do Rio das Velhas apresentou teores superiores para praticamente todos metais, exceto na Bacia do Rio Doce-MG onde teores de B, Cd e Cr foram superiores. Os elevados teores de metais encontrados na Bacia do Rio das velhas podem ser em função da presença de rochas metavulcânicas encontradas no Quadrilátero Ferrífero (DESCHAMPS et al., 2002; DE SOUZA et al., 2015). Isso ocorre

pela presença de mineralizações auríferas sulfetadas e de rochas metavulcânicas que se formaram devido ao fluído hidrotermal rico em metais (Au, Cu, Co, Fe, Ni, Zn, etc.) dissolvidos junto com magma (DORR, 1969; AJMONE-MARSAN; BIASIOLI, 2010; ROESER, 2010; UHLEIN; NOCE, 2012). Tal fato é comprovado quando se observa os resultados dos VRQ's com base nas amostras do Quadrilátero Ferrífero e com as demais amostras da bacia.

Esse resultado indica que o VRQ deve ser regionalizado, tendo em vista que a variabilidade pedológica não será representada por apenas um valor de background geoquímico (MATSCHULLAT et al., 2012; DE SOUZA et al., 2015; GUEVARA et al., 2018). Dessa maneira, solos que são da mesma classe, porém, derivados de materiais de origem apresentam características distintas. Tal fato é evidente em CX e RL derivados de quartzitos ou concreções lateríticas que possuem baixos teores de metais sendo encontrados nas regiões do Super Grupo São Francisco e Espinhaço. Enquanto os mesmos solos, porém desenvolvidos a partir de rochas metavulcânicas ou de itabiritos dos Super Grupos Minas e Velhas, são enriquecidos com metais e possuem altos teores (KLEIN; LADEIRA, 2000. DESCHAMPS et al., 2002; UHLEIN, NOCE, 2012; ZALÁN; SILVA, 2012). Portanto, o material parental pode exercer grande influência sobre solos com pedogênese incipiente, ao passo que, em solos mais desenvolvidos os processos pedogenéticos podem atuar de maneira mais relevante e interferir nos teores de metais e metaloides.

5. CONCLUSÃO

O material parental é um bom indicador do teor de metais e metaloides no solo, embora os processos pedogenéticos possam favorecer ou não o enriquecimento. Solos menos desenvolvidos como CX e RL apresentaram estreita relação com o material de origem. Os óxidos de Fe e Al produzidos pelo processo de dessilicação/laterização em conjunto com a MOS são os agentes responsáveis pela complexação e adsorção de metais em solos mais desenvolvidos como LV e PVA. Por fim, PV acumulam os maiores teores de metais na camada subsuperficial devido a migração de argila do horizonta A para o Bt causada pelo processo de lessivagem. Dessa maneira, o teor de metais e metaloides em superfície pode ser extrapolado para subsuperfície para classes de solos de avançado grau de desenvolvimento.

A variabilidade pedológica e litológica demonstra que um background geoquímico não irá representar toda diversidade da bacia. Assim, a área de uma Bacia Hidrográfica que possui anomalias geológicas como a do Rio das Velhas não pode ser utilizada para definição de um VRQ. Sugere-se que sejam criados dois VRQ's: 1) uma para a região do Quadrilátero Ferrífero que possui características particulares, com elevados teores de metais; 2) outro para o restante da bacia que apesar da diversidade litológica e pedológica apresentam teores inferiores se comparado ao da área anômala.

6. REFERÊNCIAS:

ABRAHÃO, W.A. P; MARQUES, J. **Coleta de Solos para Valores de Referência de Qualidade no Estado de Minas Gerais**. FEAM: Belo Horizonte, 2013.

AJMONE-MARSAN, F.; BIASIOLI, M. Trace elements in soils of urban areas. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 213, n. 1–4, p. 121–143, 2010.

ARAUJO, Marla Alessandra *et al.* Paragênese mineral de solos desenvolvidos de diferentes litologias na região sul de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, n. 1, p. 11–25, 2014.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their Bioavailability**. 3 ed. New York: Springer, 2013.

ALVAREZ, V.H. *et al.* Interpretação dos resultados das análises de solos. In: ALVARES, V.H. *et al.* **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5ª aproximação**. Viçosa, MG: UFV, 1999.

AZEVEDO, U. R. *et al.* **Geoparque Quadrilátero Ferrífero (MG)**. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (UFMG). 2012.

BAPTISTA, M. C. **Estratigrafia e evolução geológica da região de Lagoa Formosa (MG)**. 2004. 116f. Dissertação (mestrado em Geologia) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.

BIONDI, C. M. *et al.* Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 1, p. 1057–1066, 2011.

BRADY, N. C. **Elementos da natureza e propriedades dos solos**. Ed.3º Bookman. 2013.

BURAK, D.L. **Geoquímica e distribuição de metais pesados solos na Região de Unaí, Paracatu, Vazante, MG**. 2008. 189 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008

BURT, R. *et al.* Major and trace elements of selected pedons in the USA. **Journal of environmental quality**, v. 32, n. 6, p. 2109–2121, 2003.

CAIRES, S. M. **Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de valores de referência de qualidade.** 2009. 321f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

CAMARGOS, L. M. **Plano diretor de recursos hídricos da Bacia Hidrográfica do Rio das Velhas.** Belo Horizonte, 2005

CAMPOS, C. Atributos dos solos e riscos de lixiviação de metais pesados em solos tropicais Soil attributes and risk of leaching of heavy metals in tropical soils. **Ambiência**, v. 6, n. 3, p. 547–565, 2010.

CETESB. **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo.** Estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas do estado de São Paulo. São Paulo, 2014.

CODEMIG et. al. **Mapa Geológico do Estado de Minas Gerais;** 2014. p.1 [Belo Horizonte].

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009; 2009 [Brasil].

COPAM CE de PA. Deliberação Normativa COPAM nº 166, de Junho de 2011; 2011, p. 2–7 [Brasil].

CÔRREA, G. F. **Modelo de Evolução e Mineralogia da fração argila de solos do Planalto de Viçosa-MG.**1984. 101f. Tese (doutorado)- Univeridade Federal de Viçosa, Viçosas, 1984.

COSTA, A. T. et al. Análise estratigráfica e distribuição do arsênio em depósitos sedimentares quaternários da porção sudeste do Quadrilátero Ferrífero, bacia do Ribeirão do Carmo, MG. **Revista Escola de Minas**, v. 63, p. 703–714, 2010.

DE ALMEIDA JÚNIOR, A. B. et al. Background and reference values of metals in soils from Paraíba state, Brazil. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 40, p. 1–13, 2016.

DE SOUZA, J. J. L. L. et al. Geochemistry and spatial variability of metal(loid) concentrations in soils of the state of Minas Gerais, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 505, p. 338–349, 2015.

DESCHAMPS, E. et al. Soil and sediment geochemistry of the iron quadrangle, Brazil: The case of Arsenic. **Journal of Soils and Sediments**, v. 2, n. 4, p. 216–222, 2002.

DORR II, J. V. N. Physiographic, stratigraphic and structural development of the QF, Brazil. **Prof. Paper 641-A.** Washington, DNPM/USGS, 1969.

DOS SANTOS, S. N.; ALLEONI, L. R. F. Reference values for heavy metals in soils of the Brazilian agricultural frontier in Southwestern Amazônia. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, n. 7, p. 5737–5748, 2013.

ESSEL, K. K. Heavy metals geochemistry in selected districts of upper east region soils, Ghana. **Environmental Earth Sciences**, v. 76, n. 10, p. 1–10, 2017.

FONTES, M. P. F. Intemperismo de rochas e minerais. In: KER, J. C. et.al. **Pedologia-Fundamentos**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo: 2012.

FILHO, A. DE C.; CURTI, N.; SHINZATO, E. Relações solo-paisagem no quadrilátero ferrífero em Minas Gerais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 45, n. 8, p. 903–916, 2010.

GRAY, J. M.; HUMPHREYS, G. S.; DECKERS, J. A. Distribution patterns of World Reference Base soil groups relative to soil forming factors. **Geoderma**, v. 160, n. 3–4, p. 373–383, 2011.

GUEVARA, Y. Z. C. et al. Reference values of soil quality for the Rio Doce Basin. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 42, p. 1–16, 2018.

GLOAGUEN, T. V.; PASSE, J. J. Importance of lithology in defining natural background concentrations of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sedimentary soils, northeastern Brazil. **Chemosphere**, v. 186, p. 31–42, 2017.

HORCKMANS, L. et al. Local background concentrations of trace elements in soils: A case study in the Grand Duchy of Luxembourg. **Catena**, v. 59, n. 3, p. 279–304, 2005.

IBGE. Censo 2010. Disponível em : < <https://censo2010.ibge.gov.br/resultados.html>>. Acesso em 20/05/2018.

IBGE. **Produção Agrícola Municipal**. Disponível <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pam/2012/default.shtm>>. Acesso em 20/05/2018>.

IBGE. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola - LSPA. **IBGE -Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**, 2015.

JENNY, H. **Factors of soil formation: a system of quantitative pedology**. New York: Mc Graw-Hill Book: Book Company, 1941.

JIANG, Y. et al. Source apportionment and health risk assessment of heavy metals in soil for a township in Jiangsu Province, China. **Chemosphere**, v. 168, p. 1658–1668, 2017.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4ed. Taylor e Francis: 2011.

KÄMPF, N.; CURTI, N. Formação e evolução do solo (Pedogênese). In: KER, J. C. et. al. **Pedologia: Fundamentos**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2012

KER, J. C. Latossolos do Brasil: uma revisão. **Geonomos**, v. 5, n. 1, p. 17–40, 1998.

KLEIN, C.; LADEIRA, E. A. Geochemistry and Petrology of Some Proterozoic Banded Iron-Formations of the Quadrilátero Ferrífero , Minas Gerais , Brazil. **Economic Geology**, v. 95, p. 405–428, 2000.

LI, Y. et al. Occurrence of red clay horizon in soil profiles of the Yellow River Delta: Implications for accumulation of heavy metals. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 176, p. 120–127, 2017.

- MARQUES, J. J. et al. Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado soils. **Geoderma**, v. 121, n. 1–2, p. 31–43, 2003.
- MATSCHULLAT, J. et al. A soil geochemical background for northeastern Brazil. **Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis**, v. 12, n. August 2015, p. 197–209, 2012.
- MMA, BRASIL. Lei nº 9.433/97 de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. Disponível em: <<http://mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=370>>. Acesso em 20/07/2018
- MELLO, J. W. V; PEREZ, D. V. Equilíbrio químico das reações do solo. In: ALLEONI, R. L. F; MELO, V. F. **Química e Mineralogia do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009
- MOREIRA, E. A. **A ocupação da Bacia do Rio das Velhas relacionada aos tipos de solos e processos erosivos**. 2006. 85f. Dissertação (Mestrado em Geografia). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006
- MOREIRA, L. J. S. **Química, física, mineralogia e teores de metais pesados em solos do estado do Amazonas**. 2016. 163f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2016.
- MÜLLER, G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. **Geology Journal**, v. 2, p. 108–118, 1969.
- PALMEIRAS, P.; MORAES, F. DE; HORN, A. H. Teores dos metais pesados Cr, Cd e Zn em perfis de solos de veredas da Bacia do Rio Formoso, Município de Buritizeiro, Minas Gerais. **Geonômos**, v. 18, n. 2, p. 78–85, 2010.
- PEDROTTI, A. et. al. Relação entre atributos físicos, mineralogia da fração argila e formas de alumínio. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, v. 27, p.1-9, 2003.
- PÉREZ, Daniel Vidal *et al.* Geoquímica de alguns solos brasileiros. **Pesq. and CNPS**, v. 4, p. 1–14, 1997
- SANTOS, H. G et al., **.Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3º ed. Brasília: Embrapa, 2013.
- SILVA, A. S. et. al. Argila e matéria orgânica e seus efeitos na agregação em diferentes usos do solo. **Ciência Rural**, v. 44, p. 1783-1789, 2014.
- SANTOS, L. M. R. et al. Metal accumulation in soils derived from volcano-sedimentary rocks, Rio Itapicuru Greenstone Belt, northeastern Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 601–602, p. 1762–1774, 2017.
- SCHIAVETTI, A; CAMARGOS, A. F. M. **Conceitos de Bacias Hidrográficas: teorias e aplicações**. Ilhéus-BA: Editus, 2002

SOUZA, J.J.L.L.; SANTOS, N.T.; FILHO, E.I.F. **Manual de orientação de reamostragem de solo por geoestatística**. FEAM: Viçosa-MG, 2014.

SCHMIDT, C. W. Lead in air: Adjusting to a new standard. **Environmental Health Perspectives**, v. 118, n. 2, 2010.

TEIXEIRA, P. C et. al. **Manual de Métodos de análise de solo**. 3º ed. Brasília: Embrapa, 2017.

TEPANOSYAN, G. et al. Heavy metals pollution levels and children health risk assessment of Yerevan kindergartens soils. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 142, n. April, p. 257–265, 2017.

UFV; UFLA; FEAM; CETEC. **Mapa de Solos do Estado de Minas Gerais**. Col .1:650.00. Projeção Policônica. 2010.

UHLEI, A; NOCE, C. M. Quadrilátero Ferrífero. In: HASUI, Y et. al. **Geologia do Brasil**. São Paulo: Beca, 2012.

USEPA- **United States Environmental Protection Agency**. Method 3051 a – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. Whashington, DC; 2007.

VALADÃO, R. C.; KER, J. C. Compartimentação regional do relevo e cobertura pedológica do centro-norte de Minas Gerais. v. 04, n. 1, p. 93–100, 2008.

VARAJÃO, C. A. C. et al. Estudo da Evolução da Paisagem do Quadrilátero Ferrífero (Minas Gerais, Brasil) Por Meio da Mensuração das Taxas de Erosão e da Pedogênese. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, n. 6, p. 1409–1425, 2009.

VITORINO, A. C. T. et al. Mineralogia, química e estabilidade de agregados do tamanho de silte de solos da Região Sudeste do Brasil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 38, n. 1, p. 133–141, 2003.

WACKERNAGEL, H. **Multivariate Geostatistics: An Introduction with Applications**. 3º ed. Berlin: 2003, 2003.

XAVIER, B. T. DE L. **Mineralogia e Teores naturais de metais pesados em solos da Bacia Sedimentar Amazônica**. 2013. 109f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

ZULIANI, D. Q. **Elementos-Traço Em Águas , Sedimentos E Solos Da Bacia Do Rio Das Mortes , Minas Gerais**.. 2006. 188f. Tese (doutorado)- Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2006.

ZALÁN, P. V; SILVA, P. C. R. Bacia do São Francisco. In: HASUI, Y et. al. **Geologia do Brasil**. São Paulo: Beca, 2012.

CAPÍTULO 2 – INFLUÊNCIA ANTRÓPICA NOS TEORES DE METAIS PESADOS EM SOLOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DAS VELHAS-MG.

RESUMO

Ainda não se conhece a real exposição da população a metais e metaloides provenientes da ação antrópica nos solos no estado de Minas Gerais. Por esse motivo, esse trabalho foi realizado na Bacia Hidrográfica do Rio das Velhas, considerada a mais densamente povoada do estado, com grandes áreas urbanas, centros industriais e de mineração. Em 18 sítios de áreas antropizadas foram coletadas amostras na camada superficial e subsuperficial do solo. Análises químicas e físicas foram realizadas seguindo os métodos convencionais para solos tropicais. Os teores dos metais e metaloides foram determinados por digestão ácida de acordo com o método EPA 3051a. Com os resultados obtidos foram calculadas a estatística descritiva e a correlação de *Pearson* para as duas profundidades, divididas por litologia. O enriquecimento relativo dos metais em superfície foi calculado com índice de Geoacumulação (Igeo). Com as amostras antropizadas também foi feita a análise de componentes principais (ACP). Os solos são muito intemperizados com acidez de média a elevada, baixa soma de bases e capacidade de troca catiônica, exceto para solos derivados de calcário. Os teores de metais apresentaram elevados coeficientes de variação entre as duas profundidades. O Igeo indicou que existe maior enriquecimento na camada superficial do solo (0 a 10 cm). Os sítios com maior número de metais enriquecidos são encontrados próximos a áreas de mineração e a região metropolitana de Belo Horizonte. O enriquecimento de As, B, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn pode estar associado a proximidade de regiões industriais, autoestradas e a deposição aérea. A presença de rodovias fora da área urbana não apresentou um resultado claro com relação ao maior ou menor enriquecimento de metais. A relação dos teores de metais por profundidade (RP) indicou que elementos como Ba, Mn, Pb, Sr e Zn apresentaram enriquecimento na superfície em 13 dos 18 sítios analisados. A ACP dividiu as amostras antropizadas em quatro grupos distintos e não indicou diferença entre os teores em profundidade. Assim, o enriquecimento de metais e metaloides na camada superficial dos solos urbanos da Bacia do Rio das Velhas está relacionado a áreas específicas com interferência humana, como cidades com histórico antigo de ocupação ou com elevada expansão da malha urbana. Além disso, o material de origem demonstrou influencia mesmo em amostras de solos antropizados. Apenas 2 sítios dos 18 analisados apresentaram resultados acima do VRQ para o estado de Minas Gerais para pelo menos 4 elementos, enquanto, 9 sítios não apresentaram nenhum valor acima.

Palavras –chave: Minas Gerais, metais, solos urbanos, antropização.

ABSTRACT:

There isn't still known the real exposure of the population on metals and metalloids of anthropogenic action in soils in the state of Minas Gerais. For this reason, this work was carried out in the Rio das Velhas Basin, considered one of the most densely populated in the state, with large industrial and mining centers. In 18 sites of anthropic areas samples were collected at the surface and subsurface layers of the soil. Chemical and physical analyzes were performed following conventional methods for tropical soils. The metal and metalloid contents were determined by acid digestion according to EPA method 3051a. With the results obtained, the descriptive statistics and the Pearson correlation were calculated for the two depths, divided by lithology. The relative enrichment of metals in surface was calculated with Geoaccumulation index (Igeo). The principal components analysis (PCA) was also performed with the anthropic samples. Soils are highly weathered with medium to high acidity, low base sum and cation exchange capacity, except for soils derived from limestone. The metal contents presented high coefficients of variation between the two depths. Igeo indicated that there is greater enrichment in the topsoil (0 to 10 cm). The sites with the highest number of enriched metals are found near mining areas and the metropolitan area of Belo Horizonte. The enrichment of As, B, Cr, Ni, Mn, Pb and Zn can be associated with the proximity of industrial regions, freeways and aerial deposition. The distance of highways did not present a clear result regarding the greater or lesser enrichment of metals. The distance of highways did not present a clear result regarding the greater or lesser enrichment of metals. Pedogenic processes such as laterization present in Ferralsols contribute to the immobilization and concentration of metals and metalloids. The PCA divided the anthropic samples into four distinct groups and didn't indicate a difference between the levels in depth. Thus, the enrichment of metals and metalloids in the surface layer of the urban soils of the Rio das Velhas Basin is related to specific areas with human interference, such as cities with old occupation history or with high urban expansion. In addition, the source material demonstrated the same in samples of anthropogenic soils.

Keywords: Minas Gerais, metals, urban soils, anthropization.

1. INTRODUÇÃO

A poluição do solo por metais e metaloides representa um dos principais problemas ambientais no mundo (WEISSMANNOVÁ; PAVLOVSKÝ, 2017) . De acordo com estudos realizados recentemente, estes elementos são considerados potencialmente prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente devido sua toxicidade (ZHAO; HAZELTON, 2016; HOU et al., 2017; ESSEL, 2017; LÜ et al., 2018). Com isso, a crescente contaminação por esses elementos químicos pode resultar na degradação ou perda de funções vitais do solo (CAMPOS, 2010; WANG et al., 2015).

Os teores de metais nos solos podem ser derivados da herança do seu material de origem e também da ação dos processos pedogenéticos que reduzem ou concentram estes elementos (HORCKMANS et al., 2005) . Por outro lado, a contaminação também pode ser antropogênica, geralmente relacionada a intensa urbanização, deposições industriais ou pelo uso de insumos agrícolas (CAMPOS, 2010; KARIM et al., 2014; JIANG et al., 2017).

A legislação brasileira que trata da presença de substâncias químicas no solo é recente, sendo regulamentada pelo CONAMA em 2009, a nível nacional, e em 2011, pelo COPAM, no estado de Minas Gerais. Entretanto, ainda não se conhece a real exposição da população a metais e metaloides provenientes da ação antrópica nos solos, principalmente os encontrados em áreas urbanas, devido ao número reduzido de estudos.

A Bacia Hidrográfica Rio das Velhas (BHRV) ocupa uma área de 29.173,00 km², abrigando aproximadamente 4,5 milhões de pessoas, em um total de 51 municípios. Ainda nessa bacia são encontrados a maior parte de polos industriais, comerciais e de mineração do estado (IBGE, 2013; IBGE, 2015). Parte da principal província mineral da região Sudeste do Brasil, o Quadrilátero Ferrífero, encontra-se nessa área. Tal província abriga a maior concentração urbana de Minas Gerais, sendo responsável, também, por 26,8% do PIB estadual devido à extração de ouro e ferro (AZEVEDO, et al., 2012). Pela elevada concentração populacional e o potencial a poluição e contaminação do solo, o objetivo deste trabalho foi investigar os teores de metais e metaloides encontrados em nos solos de áreas antropizadas na Bacia Hidrográfica Rio das Velhas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 ÁREA DE ESTUDO

A Bacia Hidrográfica do Rio das Velhas (BHRV) está situada na região central do estado de Minas Gerais (Figura 1). A altitude varia entre 367 e 2.082 metros, sendo o clima tropical de altitude predominante nas áreas mais elevadas e na região sul, onde está localizada a nascente do rio, e o clima tropical, mais recorrente na região norte, próximo a foz. As temperaturas médias variam entre 19°C e 27°C e a precipitação anual média em torno de 1500 mm. O norte da bacia possui menor pluviosidade média (1100mm) e temperaturas mais elevadas (entre 25°C e 30°C) em relação ao restante da área (MOREIRA, 2006).

A geologia inclui diferentes tipos de rochas, na maioria de idade proterozoica. Formações do Supergrupo São Francisco, Grupo Bambuí e Subgrupo Paraopeba ocorrem nas regiões Central, Norte e Oeste, apresentando rochas sedimentares biogênicas e clásticas. No que se refere à pedologia, predominam Neossolos Litólicos (RL) (24% área total) e Latossolos Vermelhos (LV) (12%), além de uma mancha expressiva de Cambissolos Háplicos (CX) (36%) derivados de conglomerados do Subgrupo Paraopeba (UFV, 2010; CODEMIG, 2014). Essas regiões fazem parte da Depressão do São Francisco, onde se localiza o divisor de águas da Bacia do Rio das Velhas com a Bacia do Rio São Francisco (MOREIRA, 2006; UFV, 2010; CODEMIG, 2014) (Figura 1).

Parte dos divisores topográficos da bacia são de cristas e áreas aplainadas em xistos, filitos, quartzitos e formações ferríferas bandadas proterozoicas, onde predominam Cambissolos Háplicos e Neossolos Litólicos (MOREIRA, 2006; CODEMIG, 2014). Ao longo da bacia ainda ocorrem Argissolos Vermelhos Amarelos (PVA) eutróficos ou distróficos (8 %), geralmente derivados de calcário, sendo localizados no terço inferior das encostas, e Latossolos Vermelhos Amarelos (LVA) (13%) nos planaltos dissecados de gnaiss na região do Complexo Bação (CÔRREA, 1984; MOREIRA, 2006). Neossolos Flúvicos (RY) (1%) ocorrem em planícies aluviais próximas à foz do Rio das Velhas (UFV, 2010).

A Bacia do Rio das Velhas possui a maior densidade demográfica do Estado, 164,04 hab/km² (IBGE, 2010). A presença da capital, Belo Horizonte e sua região metropolitana em conjunto com a ocupação da região que ocorreu no início do século

XVI contribuíram para que apenas 25 % da área da bacia seja ocupada por Capoeiras, vegetação de Cerrado e Mata Atlântica (CAMARGOS, 2005).

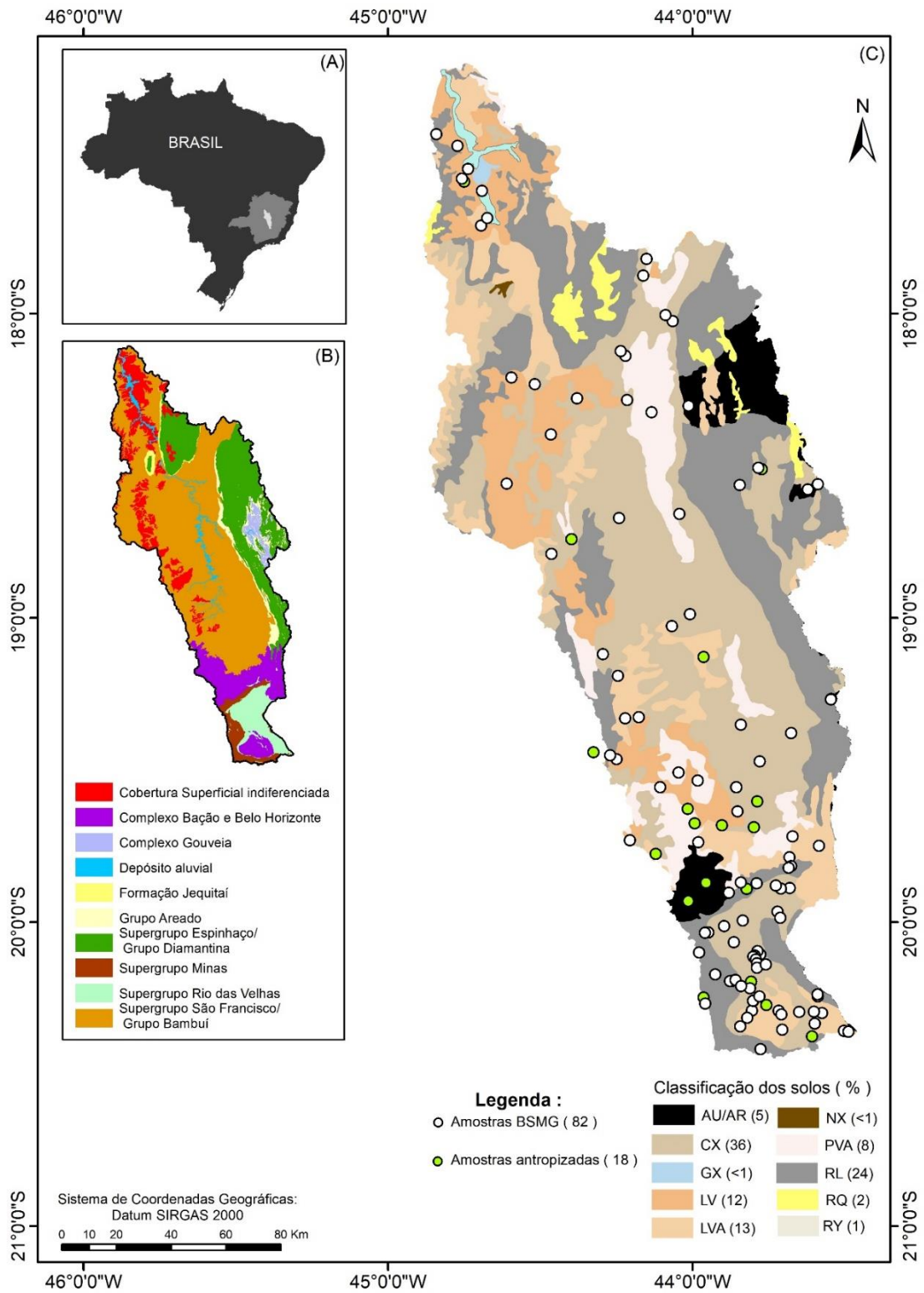


Figura 1- (A) Localização da área de estudo. (B) Unidades Geológicas (C) Pontos já coletados pelo BSMG e que foram coletados sobre o mapa de solos.

2.2 COLETA, PREPARO E ANÁLISES DAS AMOSTRAS

Foram utilizadas 82 amostras superficiais (0-20 cm), disponibilizadas pelo Banco de Solos de Minas Gerais (BSMG). Adicionalmente foram coletadas amostras em 18 sítios de áreas antropizadas, segundo critérios sugeridos por Abrahão e Marques (2013), com adaptações quanto a distância de fontes poluidoras (DFP): os pontos coletados encontravam-se distanciados entre 12 e 212 metros de rodovias. Foram coletadas cinco amostras simples com ferramentas inox na camada superficial (0 a 10 cm) e camada subsuperficial (10 a 20 cm), com o intuito de avaliar o enriquecimento de metais em diferentes profundidades. Posteriormente, com as amostras simples (possuindo a mesma massa) foi criada uma amostra composta. Além disso, também foi considerada a representatividade das unidades geológicas e dos solos dominantes da região (Figura 1).

As amostras foram secas em estufa a 40°C e, posteriormente, tamisadas em peneira de 2 mm. Com as amostras compostas foram realizadas análises granulométricas (método da pipeta) e químicas de pH (em água); acidez potencial (H + Al) extraída com acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ a pH 7; P, K e Na extraídos por Mehlich 1; Al³⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ extraídos com KCl 1 mol L⁻¹; P remanescente determinados com CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ + 60 mg L⁻¹ de P e O Carbono Orgânico (método de Walkley – Black) por oxidação via úmida. Com base nestes resultados foram calculadas a Soma de Bases (SB), CTC efetiva (t), CTC potencial (T), Saturação por Bases (V%), Saturação por Alumínio (m%) e Matéria Orgânica do Solo (MOS), conforme métodos convencionais para solos tropicais (Teixeira, et al., 2017)

As amostras compostas foram trituradas em almofariz de ágata e tamisadas em peneira de 200 *mesh* previamente à digestão ácida de acordo com o método EPA 3051a (USEPA, 2007). Os teores de Ag, Al, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, V e Zn foram determinados por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Os teores de As e Se foram determinados por gerador de hidretos acoplado ao ICP-OES. As amostras certificadas Soil Montana I e Soil Montana II foram analisadas segundo os procedimentos descritos acima e obtiveram resultados satisfatórios (Tabela1).

Tabela 1- Comprimentos de onda utilizados, Limite de Quantificação Praticável (LQP) encontrado para cada elemento analisado e recuperação das amostras de referência Montana I e II.

Elemento	Comprimentos de onda (nm)	LQP (mg/L)	Montana I (n=5) (%)	Montana II (n=6) (%)
Al	308	3,1	87,7	107,0
As	193	0,40	89,3	105,2
B*	208	2,90	---	---
Ba	233	0,38	80,0	89,3
Cd	226	0,29	264,0	98,3
Co	228	0,17	86,1	91,6
Cr	267	0,46	57,1	107,1
Cu	324	1,42	88,0	92,2
Fe	259	37,00	80,0	111,8
Mn	267	1,19	86,3	98,5
Ni	231	0,77	63,0	80,8
Pb	220	1,90	95,3	89,1
Ti*	334	0,2	---	---
Th*	339	0,35	--	---
V	292	2,27	96,2	120,0
Zn	213	0,35	89,0	92,4
Zr*	343	0,32	---	---

*= B, Mo e Sr não possuem valores certificados nas amostras de referência.

2.3 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Foram realizadas análises estatísticas descritivas para todas as amostras, agrupando-as conforme a litologia regional com base no mapa disponibilizado pela CODEMIG, (2014). Para elucidar padrões e grupos diferentes entre as amostras, foi calculado o coeficiente de correlação de *Pearson* e executada a Análise de Componentes Principais (ACP). A ACP é uma técnica multivariada que transforma variáveis originais correlacionadas em variáveis artificiais não correlacionadas, denominadas componentes principais (CP's). Para tanto, os dados analíticos foram previamente transformados em escala log e padronizados para fornecer uma distribuição normal (WACKERNAGEL, 2003).

As análises estatísticas foram realizadas em softwares como o *Statistic* versão 8.0, *Past3* e o R versão 3.5.0, utilizando a extensão *R studio*. A produção de mapas para melhor representar os pontos de coletas e a área de estudo foi realizada em *ArcGIS 10.3*.

2.4 CÁLCULO DO ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO E DA RELAÇÃO DOS TEORES DE METAIS POR PROFUNDIDADE

Os teores de metais e metaloides das amostras antropizadas foram comparados aos Valores de Referência de Qualidade do solo (VRQ's) (COPAM, 2011). Com as amostras disponibilizadas pelo Banco de Solos do Estado de Minas Gerais, foi calculado resultado médio das duas amostras minimamente antropizadas mais próximas dos sítios antropizados com geologia semelhante. Dessa maneira, foi possível verificar o grau de enriquecimento nas concentrações de metais e metaloides nas áreas de coleta. O grau de enriquecimento foi determinado para cada profundidade das amostras antropizadas pelo Índice de Geoacumulação (Igeo) (MÜLLER, 1966). Este método é calculado a partir da fórmula:

$$Igeo = \log_2 \frac{(Cn)}{1,5 * (Bn)}$$

Onde Cn = Concentração do metal na área antropizada

Bn = Concentração natural do metal (resultado da média das duas amostras mais próximas).

1,5 = É um fator introduzido para minimizar possíveis variações dos valores do *background* geoquímico.

O *Igeo* é dividido em classes que vão de 0 a 1 (sem contaminação a moderadamente contaminado), 1 a 2 (Moderadamente contaminado), 2 a 3 (Moderadamente a fortemente contaminado), 3 a 4 (Fortemente contaminado), 4 a 5 (Fortemente contaminado a extremamente contaminado) e >5 (Extremamente contaminado). Valores de *Igeo* >1 foram considerados como enriquecidos.

O enriquecimento relativo de cada metal ou metaloide nas áreas antropizadas também foi calculado com base na relação entre os teores por profundidade. O cálculo foi feito a partir da fórmula:

$$RP = \log_2 \frac{(Cn)}{1,5 * (Bn)}$$

RP= Relação entre os teores por profundidade.

Cn = Concentração do metal na camada superficial (0 a 10 cm)

Bn = Concentração do metal na camada subsuperficial (10 a 20 cm)

1,5 = É um fator introduzido para minimizar possíveis variações dos valores do fundo geoquímico.

Valores de RP acima de 1,0 indicam enriquecimento em superfície. Resultados inferiores a 1, indicam que os horizontes subsuperficiais possuem teores similares ou maiores em relação ao horizonte superficial. Para facilitar a compreensão visual dos resultados os valores abaixo de 1,0 foram igualados a zero.

3. RESULTADOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS ANTROPIZADAS E MINIMAMENTE ANTROPIZADAS

Os elevados valores de coeficiente de variação (CV) indicam heterogeneidade entre amostras. Pode-se identificar dois grupos: i) solos derivados de rochas sedimentares biogênicas e clásticas, ligeiramente ácidos e mais férteis, com valores de soma de base próximos a $8 \text{ cmol}_c/\text{kg}^{-1}$; ii) solos derivados de quaisquer outros materiais de origem, mais ácidos, com baixa fertilidade natural e baixa capacidade de troca catiônica (Tabela 2).

Em geral, as propriedades do solo apresentam valores medianos superiores na camada superficial (0-10 cm) apresentando pH com acidez média, teores de MOS, SB e V classificados como médios Alvarez et al., (1999). Tais valores são comparativamente mais altos que os valores da camada subsuperficial, exceto para textura que apresentou características franco-argilosas em ambas as profundidades. Os solos de origem sedimentar clástica não apresentaram este mesmo padrão com a profundidade. Por outro lado, os solos derivados de itabiritos apresentaram valores de pH próximos à neutralidade e saturação por bases (V %) três vezes maior na camada superficial.

Os teores de MOS foram médios, com CV intermediário, ao passo que a textura foi mais grosseira (Franca) em rochas biogênicas e clásticas podendo chegar a (Franca-Argilosa) em solos derivados de rochas pelíticas e de xistos/filitos. Elevados teores de Al semi-total extraídos pela digestão ácida ocorrem em solos derivados de granito/gnaiss e os menores são encontrados em rochas biogênicas e clásticas, enquanto os maiores teores de Fe são observados em solos derivados de formação ferrífera bandada, assim como nas amostras minimamente antropizadas (Tabela 2).

Da mesma forma que para as análises de caracterização do solo, os teores semi-totais de metais e metaloides sugerem heterogeneidade dos solos, com elevados coeficientes de variação nas amostras antropizadas (Tabela 3). Os teores de As e Co na camada subsuperficial apresentaram os maiores valores de coeficiente de variação. Por sua vez, Fe, Al e Zn na camada superficial apresentaram os menores valores de CV. Ag, Cd e Mo apresentaram teores abaixo do limite de detecção (<LQP) em todas as amostras de áreas antropizadas.

Solos derivados de formação ferrífera bandada apresentaram teores até duas vezes maiores de Cr, Pb e 20 % mais altos de V na camada superficial em comparação com a camada subsuperficial. Arsênio também apresentou teores mais elevados na camada superficial em solos derivados de xisto/filito (18 % maior), gnaisse/granito (26% maior) e rochas sedimentares biogênicas (40 % maior).

Comparando os resultados dos 18 sítios de coleta antropizadas com o VRQ estabelecido para Minas Gerais, nota-se que apenas o sítio 3 apresentou resultados acima dos valores de referência para 6 metais. As amostras 1, 4, 7 e 9 possuem de 2 a 4 metais acima do VRQ. As demais amostras apresentaram apenas um metal com valor superior ou nenhum (Tabela 3).

3.2 ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO (Igeo) E RELAÇÃO DE ENRIQUECIMENTO POR PROFUNDIDADE (RP).

As amostras com maior grau de enriquecimento de metais baseado no Igeo localizam-se na área central de Belo Horizonte, a 4 km de distância da cidade de Itabirito e a 11 km da cidade de Ouro Preto (Figuras 2). Três amostras localizadas próximas rodovias (distância < 46m) apresentaram Igeo com enriquecimento de 4 metais, enquanto, outros 3 sítios com distâncias inferiores a 53 metros apresentaram enriquecimento de apenas 1 metal. Duas amostras com distância superiores a 160 metros apresentaram enriquecimento (Igeo > 1,0) de 1 ou 2 metais (Figura 2).

Foram analisados 18 metais em cada um dos 18 pontos, totalizando 324 observações. Foi constatado que existe enriquecimento (Igeo > 1) em 81 casos na camada superficial e em 65 na camada subsuperficial, registrando valor 15% superior em superfície (Figura 3). Quatro sítios de um total de 18 apresentaram enriquecimento dentro das classes 3 a 4 e 4 e 5, variando de contaminação forte a extremamente contaminado, para 3 metais. Três sítios (17 %) foram classificados como sem contaminação ou

moderadamente contaminados (classe de 0 a 1). Os metais e metaloides que apresentaram maior grau de enriquecimento (entre as classes 3 e 4 ou 4 e 5 de contaminação) foram: Mn (23% das amostras), B e Sr (17%), As, Ba, Cr e Pb (12%) na camada superficial. Ag, Cd, e Mo não apresentaram enriquecimento em nenhuma profundidade (Figura 3).

Os sítios 3 e 18 são Cambissolos Háplicos (CX) e possuem os maiores valores de enriquecimento para alguns elementos como Ba, B, Cu, Ni e Mn (Figura 3). Alguns LVA apresentaram enriquecimento por Arsênio em solos derivados de granito/gnaiss e calcário localizados no quadrilátero ferrífero e a oeste da bacia.

Solos derivados de rochas pelíticas como os sítios 11 e 13 praticamente não possuem enriquecimento de metais. Entretanto, os sítios 5 e 10, também com essa mesma litologia, possuem problemas com enriquecimento de metais, sugerindo influência antrópica (Figura 2 e 3).

A RP não demonstrou enriquecimento em superfície para os elementos Ag, Cd, Mo e Se devido todos resultados estarem abaixo do LQP. Alguns metais como Ba, Mn, Pb, Sr e Zn apresentaram enriquecimento na superfície em 13 dos 18 sítios analisados, enquanto, As, B, Co e V apresentaram enriquecimento em menos de 5 sítios (Figura 4).

Os valores de Selênio indicados também sugerem enriquecimento deste metal (Tabela 3). Porém, os teores deste elemento foram inferiores ao LQP para a maioria das amostras, sendo que o valor do LQP obtido para as amostras antropizadas, foi maior do que o valor obtido para as amostras do banco de solos (minimamente antropizadas), desta maneira, o enriquecimento indicado ocorre em função do LQP e não necessariamente pelos teores elevados.

Tabela 2- Estatística descritiva (mediana - coeficiente de variação (%)) das propriedades do solo das amostras antropizadas e minimamente antropizadas (BSMG).

Geologia (número de amostras)	Prof	pH	SB ¹ cmol _c /kg ⁻¹	T ² cmol _c /kg ⁻¹	V ³ %	m ⁴ %	P-rem ⁵ mg/kg ⁻¹	MOS ⁶ dag/kg	Areia dag/kg	Silte dag/kg	Argila dag/kg	Al ⁷ dag/kg	Fe ⁸ dag/kg
Granito/ Gnaisse (7)	(0 a 10)	5,8-(18)	3,7-(79)	8,1-(29)	62,1-(69)	0-(-)	22-(31)	2,7-(38)	41-(16)	17-(40)	42-(12)	319,2-(65)	169,7-(25)
	(10 a 20)	4,9-(7)	2,5-(79)	6,6-(36)	33,9-(69)	23-(104)	17,2-(34)	3,0-(37)	39-(41)	14-(57)	46-(33)	226,2-(65)	176,7-(32)
Granito/ Gnaisse (14) *	(0 a 20)	5,2-(6)	0,5-(181)	6,5-(91)	18,0-(92)	20,1-(93)	25,1-(29)	2,7-(97)	44,5-(32)	14-(69)	37-(31)	345,5-(52)	240,7-(59)
Formação ferrífera bandada (1)	(0 a 10)	7,5-(-)	7,8-(-)	8,1-(-)	96,3-(-)	0-(-)	19,2-(-)	2,0-(-)	41-(-)	16-(-)	43-(-)	135,9-(-)	620,7-(-)
	(10 a 20)	5,7-(-)	3,1-(-)	7,4-(-)	42,6-(-)	0-(-)	18,6-(-)	2,2-(-)	65-(-)	22-(-)	13-(-)	134,2-(-)	604,6-(-)
Formação ferrífera bandada (6) *	(0 a 20)	5,6-(11)	2,2-(73)	9,7-(35)	31,4-(59)	9,4-(113)	37,6-(23)	3,3-(87)	32-(67)	34-(64)	21-(68)	139,0-(98)	681,7-(24)
Filito/Xisto (2)	(0 a 10)	4,6-(13)	2,3-(4)	11,3-(8)	20,5-(3)	32,9-(67)	14,5-(3)	5,1-(26)	22-(122)	22-(-11)	51-(59)	180,4-(100)	372,5-(4)
	(10 a 20)	4,6-(10)	0,8-(42)	8,3-(15)	10,1-(28)	68,4-(6)	12,1-(61)	2,6-(10)	32-(35)	27,5-(7)	40-(33)	174,6-(30)	360,0-(16)
Filito/Xisto (8) *	(0 a 20)	5,2-(16)	1,0-(101)	7,2-(60)	14,9-(9)	2,3-(129)	40,1-(52)	3,9-(65)	23-(59)	37-(59)	28-(63)	163,5-(84)	440,1-(56)
Metavulcânica (1)	(0 a 10)	5,1-(-)	4,9-(-)	10,3-(-)	47,7-(-)	5,4-(-)	23,7-(-)	5,2-(-)	12-(-)	59-(-)	29-(-)	174,8-(-)	576,2-(-)
	(10 a 20)	4,9-(-)	2,1-(-0)	6,0-(-)	35,9-(-)	11,4-(-)	22-(-)	2,1-(-)	14-(-)	62-(-)	24-(-)	157,1-(-)	520,5-(-)
Metavulcânica (23) *	(0 a 20)	5,0-(12)	0,8-(94)	7,4-(52)	12,7-(98)	45,6-(64)	31,3-(34)	3,9-(74)	23-(67)	40-(42)	23-(58)	187,0-(64)	405,7-(39)
Pelíticas (4)	(0 a 10)	4,9-(10)	3,3-(64)	11,5-(23)	36,2-(51)	14,9-(118)	18-(49)	4,3-(38)	12-(82)	33-(41)	52-(34)	158,2-(4)	327,2-(27)
	(10 a 20)	5,1-(16)	3,4-(78)	10,2-(22)	40,6-(66)	23,4-(109)	16,4-(62)	3,3-(31)	13-(81)	29-(45)	52-(32)	176,3-(52)	309,2-(23)
Pelíticas (20) *	(0 a 20)	4,8-(6)	1,1-(79)	8,3-(19)	13,7-(65)	59,8-(46)	15,1-(37)	3,3-(35)	13-(71)	30-(32)	54-(26)	341,5-(75)	399,8-(72)
Biogênica e clástica (3)	(0 a 10)	5,6-(8)	6,3-(52)	11,1-(19)	61,9-(37)	2,9-(105)	27,6-(42)	3,3-(47)	53-(58)	20-(37)	27-(68)	118,9-(93)	194,2-(45)
	(10 a 20)	6,1-(18)	9,1-(36)	9,4-(22)	76,6-(28)	0-(-)	26,1-(32)	2,5-(45)	52-(14)	15-(35)	29-(32)	102,3-(96)	216,6-(47)
Biogênica e clástica (11) *	(0 a 20)	5,5-(14)	4,0-(88)	13,8-(25)	46,3-(74)	0,1-(132)	21,8-(46)	5,1-(22)	13-(39)	22-(64)	65-(35)	357,2-(85)	402,9-(34)
Total (18)	(0 a 10)	5,2-(15)	3,8-(65)	10,3-(24)	45,7-(57)	6,1-(147)	22,1-(35)	3,6-(35)	38-(58)	23-(58)	42-(42)	179,5-(69)	241,7-(50)
	(10 a 20)	5,0-(15)	2,8-(81)	8,8-(27)	38,5-(67)	12,1-(113)	17,9-(39)	2,6-(32)	38-(53)	20-(68)	43-(39)	204,4-(67)	252,9-(46)
Total (82) *	(0 a 20)	5,1-(12)	1,2-(144)	8,2-(52)	15,9-(90)	38,8 - (81)	24,7-(46)	3,8-(65)	21-(72)	31-(56)	37-(53)	246,5-(84)	402-(55)

*= Amostras minimamente antropizadas disponibilizadas pelo Banco de Solos de Minas Gerais (BSMG); SB¹: Soma de Bases; T²= Capacidade de troca de cátions a pH 7; V³= Saturação por Bases; m⁴= saturação por alumínio; P.rem⁵= Fósforo Remanescente; MOS⁶= Matéria orgânica do solo (Carbono x 1,742); Al⁷= Teores semi-totais de Alumínio; Fe⁸= Teores semi totais de Ferro.

De maneira geral, as concentrações medianas da maioria dos elementos não apresentaram correlação significativa com a distância de fontes poluidoras (DFP) ou rodovias (Figura 5). O Igeo apresentou correlação positiva e significativa ($r = > 0,6$) principalmente com os teores medianos de As, Co, Cr, Cu, Ni e Zn, ao passo que o teor de argila apresentou correlação negativa ($r = > 0,5$) com B e Mn. A correlação entre os metais As, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn foi forte e positiva ($r = > 0,85$). A MOS apresentou correlação positiva com T e Ba ($r = > 0,6$) e argila apenas com o Vanádio na camada de (0 a 10 cm) (Figura 5). Na camada de (10 a 20 cm) a correlação forte entre metais e o Igeo se manteve, MOS e argila tiveram correlação forte e positiva ($r = > 0,65$) entre si. O silte teve correlação forte e positiva ($r = > 0,6$) com As, B, Cr, Cu, Ni e Zn e se correlacionou negativamente com Al ($r = - 0,4$).

Quatro grupos distintos de amostras foram identificados pela ACP, assim agrupadas de acordo com a litologia: a) solos derivados de granito/gnaiss; b) solos derivados de formação ferrífera bandada; c) solos derivados de rochas metavulcânicas do Supergrupo Rio das Velhas; d) solos derivados das demais geologias (Figura 6).

Tabela 3- Estatística descritiva (mediana - coeficiente de variação (%)) dos metais e metaloides de áreas antropizadas.

Geologia (número de amostras)	Prof	Ag ²	As ³	B ⁴	Ba ⁵	Cd ⁶	Co ⁷	Cr ⁸	Cu ⁹	Mn ¹⁰	Mo ¹¹	Ni ¹²	Pb ¹³	Se ¹⁴	Sr ¹⁵	V ¹⁶	Zn ¹⁷
mg/kg																	
Granito/ Gnaiss (7)	0-10	<*	4,8-(86)	<	17,2-(104)	<	0,1-(242)	14,1-(60)	4,9-(102)	71,8-(145)	<	11,1-(32)	9,4-(75)	0,3-(221)	9,5-(100)	35,1-(52)	14,6-(63)
	10-20	<	3,8-(100)	<	7,6-(136)	<	0,1-(242)	16,6-(63)	4,7-(101)	64,3-(154)	<	6,9-(51)	6,5-(70)	<	8,2-(109)	37,4-(61)	9,2-(76)
Formação ferrífera bandada (1)	0-10	<	2,4(-)	17,3	34,6(-)	<	0,08(-)	4,3(-)	0,71(-)	4158,4(-)	<	4,7(-)	11,8(-)	<	12,57(-)	32,7(-)	35,0(-)
	10-20	<	2,0(-)	18,5	30,3(-)	<	0,09(-)	1,7(-)	0,71(-)	3934,6(-)	<	5,2(-)	6,7(-)	<	9,2(-)	28,9(-)	24,1(-)
Filito/Xisto (2)	0-10	<	12,9-(23)	2,2-50	35,2(-5)	<	13,3-(51)	62,7-(48)	18,9-(74)	159,4-(50)	<	30,4-(18)	7,2-(125)	<	10,6-(24)	58,0-(57)	26,2-(21)
	10-20	<	10,2-(84)	<	26,4-(25)	<	8,0-(112)	62,3-(13)	13,5-(64)	1028,1-(66)	<	22,2-(56)	4,0-(108)	<	7,4-(23)	57,6-(18)	16,2-(4)
Metavulcanica (1)	0-10	<	44,0(-)	4,1	37,5(-)	<	39,3(-)	363,2(-)	47,7(-)	1060,0(-)	<	99,39(-)	16,4(-)	<	11,9(-)	147,4(-)	60,5(-)
	10-20	<	66,6(-)	<	25,8(-)	<	33,8(-)	358,6(-)	47,6(-)	874,5(-)	<	91,1(-)	14,7(-)	<	7,1(-)	146,5(-)	43,8(-)
Pelítica (4)	0-10	<	2,2-(109)	<	28,2-(33)	<	0,08(-)	55,4-(29)	10,5-(34)	74,2(-50)	<	13,8-(20)	4,3-(74)	0,3-(180)	9,8-(50)	51,6-(52)	16,2-(41)
	10-20	<	3,6-(79)	<	25,7-(18)	<	0,09(-)	50,3-(20)	10,2-(45)	74,1(-23)	<	11,6-(24)	3,2-(61)	0,3-(180)	9,0-(35)	58,0-(41)	16,7-(36)
Biogênica e clástica (3)	0-10	<	2,8-(96)	<	82,8-(105)	<	0,08-(163)	32,7-(53)	8,6-(33)	146,8-(112)	<	11,5-(15)	4,6-(104)	<	16,1-(37)	46,5-(84)	20,9-(22)
	10-2	<	2,0-(96)	<	70,1-(95)	<	0,09-(162)	64,0-(52)	5,6-(50)	146,6-(110)	<	10,7-(28)	4,7-(95)	<	11,9-(35)	52,6-(85)	13,0-(51)
Total (18)	0-10	<	3,8-(138)	1,4-146	31,5-(117)	<	0,08-(232)	31,8-(152)	8,4-(101)	143,3-(168)	<	11,9-(118)	8,5-(73)	0,3-(232)	12,1-(93)	42,5-(71)	19,4-(57)
	10-20	<	3,9-(178)	1,4-168	25,4-(103)	<	0,09-(248)	35,8-(148)	7,1-(102)	125,4-(182)	<	9,9-(129)	5,9-(75)	0,3-(232)	8,9-(108)	50,2-(69)	15,8-(60)
VRQ (MG) ¹		<0,45	8	11,5	93	<0,4	6,0	75	49	-	<0,9	21,5	19,5	0,5	-	129	46,5

< * = Valor < LQP; VRQ (MG)¹ = VRQ proposto para o estado de Minas Gerais pelo (COPAM, 2011); Ag² = Prata; As³ = Arsênio; B⁴ = Boro; Ba⁵ = Bário; Cd⁶ = Cadmio; Co⁷ = Cobalto; Cr⁸ = Cromo; Cu⁹ = Cobre; Mn¹⁰ = Manganês; Mo¹¹ = Molibdênio; Ni¹² = Níquel; Pb¹³ = Chumbo; Se¹⁴ = Selênio; Sr¹⁵ = Estrôncio; V¹⁶ = Vanádio; Zn¹⁷ = Zinco.

Tabela 4- Resultados dos teores de metais das amostras antropizadas comparados ao VRQ de Minas Gerais.

	As	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn	>VRQ*
Sítio 1	7,5	2,2	32,6	0,1	16,3	49,1	8,2	32,7	0,9	42,5	19,6	2
Sítio 2	1,5	1,5	9,90	0,1	0,10	4,00	3,80	6,10	8,00	18,10	4,00	0
Sítio 3	55,	2,8	31,7	0,1	36,6	361,0	47,7	95,3	15,6	147,0	52,2	6
Sítio 4	15,	1,5	29,1	0,1	5,10	75,90	24,2	20,0	10,4	73,30	22,9	2
Sítio 5	10,	1,5	17,5	0,1	0,1	69,5	7,2	15,1	3,2	91,6	14,5	1
Sítio 6	2,3	1,5	76,5	0,1	3,7	27,7	6,1	11,2	15,1	24,9	14,5	0
Sítio 7	7,4	1,5	99,7	0,1	6,3	23,9	22	16,8	13,1	36,3	32,2	2
Sítio 8	5,6	1,5	31,3	0,1	0,10	21,70	5,70	10,6	7,30	49,60	14,3	0
Sítio 9	9,0	1,5	3,50	0,1	0,10	75,20	12,6	12,5	1,60	139,5	24,6	3
Sítio 10	3,4	1,5	26,2	0,1	0,1	58,2	12,7	12	1,7	48,4	18,6	0
Sítio 11	2,5	1,5	32,7	0,1	0,1	47,5	16,7	13,8	8,9	61,3	25,5	0
Sítio 12	10,	1,5	4,3	0,1	0,1	11,7	2,1	9,5	0,9	16,2	7,9	1
Sítio 13	1,6	1,5	27,8	0,1	0,1	39,1	8,1	11,4	4,4	28,9	10,3	0
Sítio 14	1,6	1,5	172,	0,1	0,1	47,5	7,1	8,2	4,7	49,6	15	1
Sítio 15	0,4	1,5	12,4	0,1	0,1	15,4	0,7	6,3	0,9	40,5	10,7	0
Sítio 16	4,6	1,5	29,4	0,1	0,1	30,5	9,7	10,4	13,3	69	27,3	0
Sítio 17	0,2	1,5	9,5	0,1	0,1	5,6	5,8	7,5	11,9	16,7	11,9	0
Sítio 18	2,3	18	32,5	0,1	0,1	3	0,7	5,3	9,3	30,9	29,6	1
VRQ	8	11,5	93	<0,4	6	75	49	21,5	19,5	129	46,5	

*= Número de elementos acima do VRQ em cada ponto na profundidade de 0 a 20 cm.

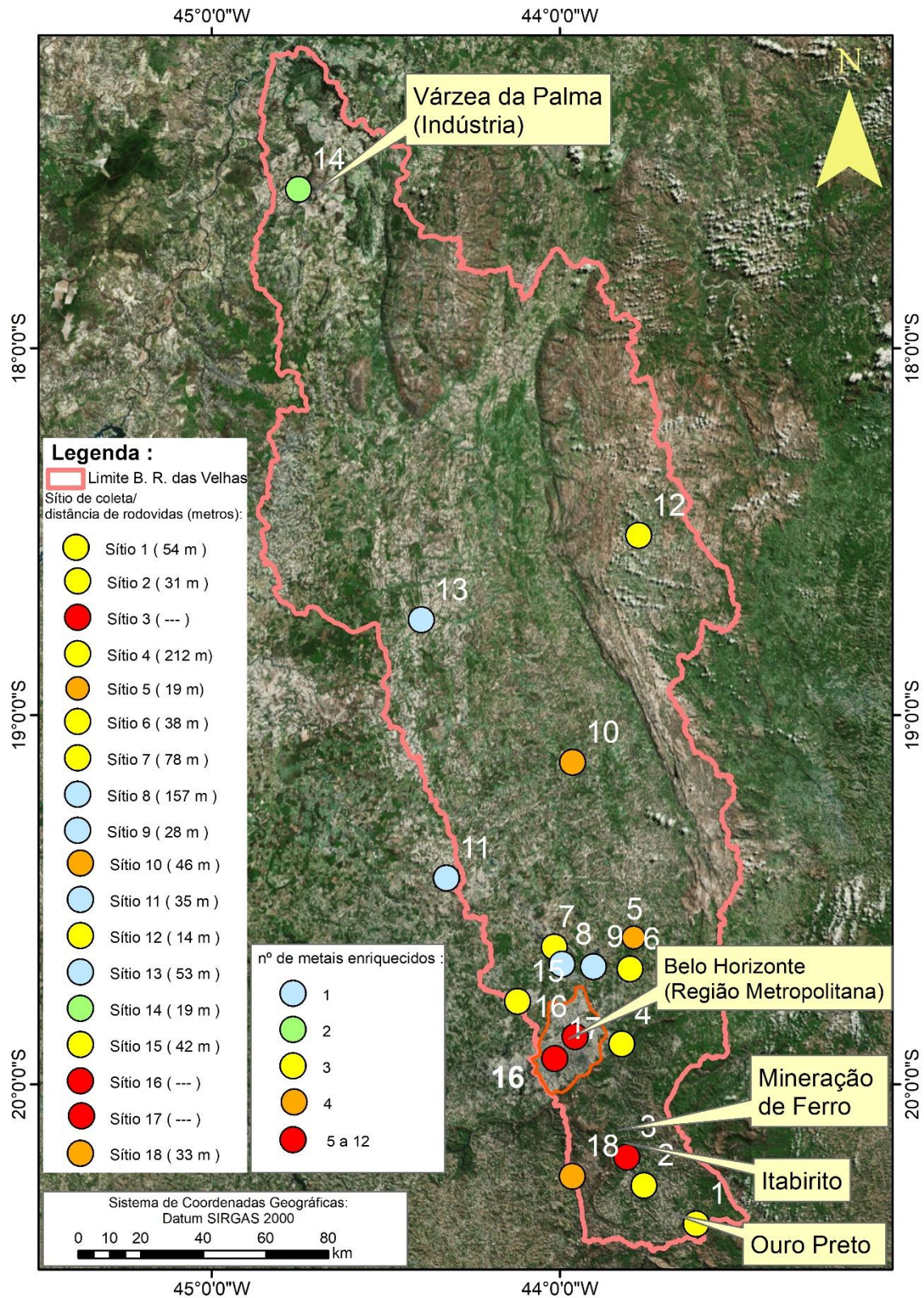


Figura 2- Distância dos pontos das rodovias e número (nº) de metais enriquecidos por sítio de coleta.

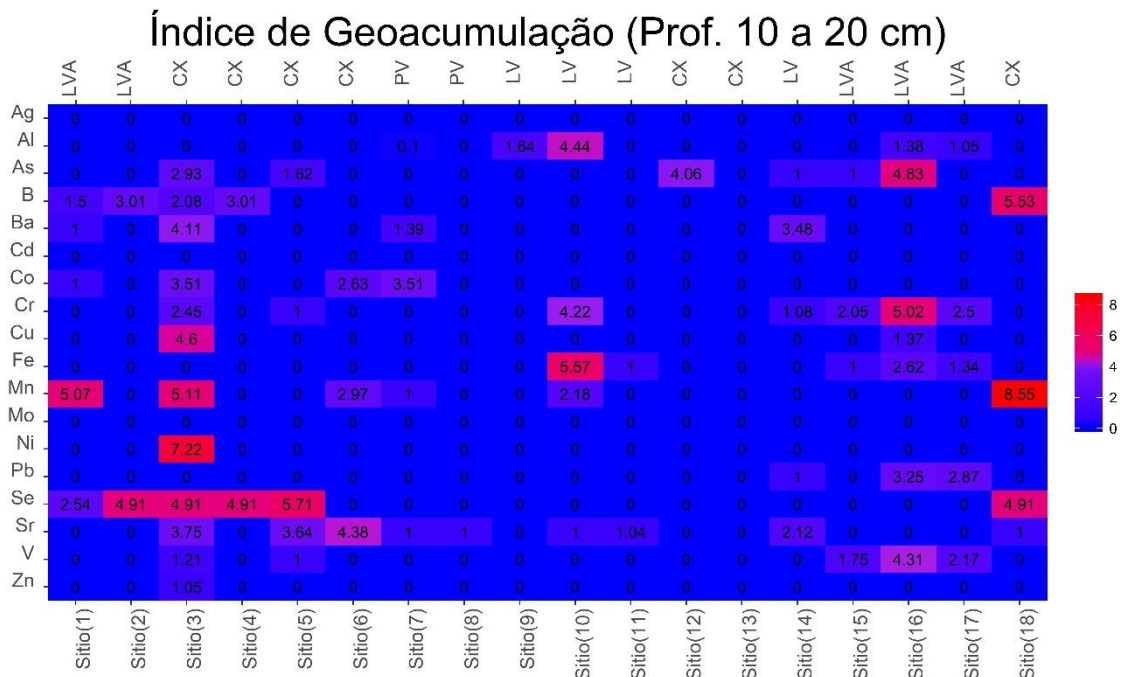
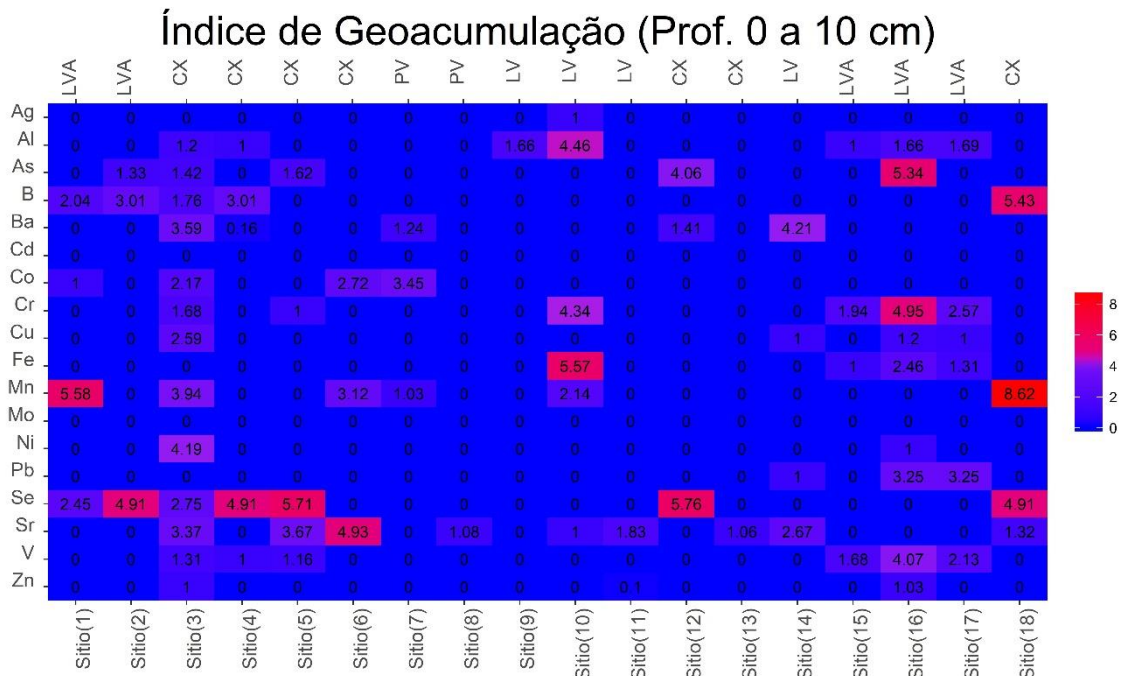


Figura 3- Índice de Geoacumulação da camada superficial (0 a 10 cm) e da camada subsuperficial (10 a 20 cm).

Relação por profundidade

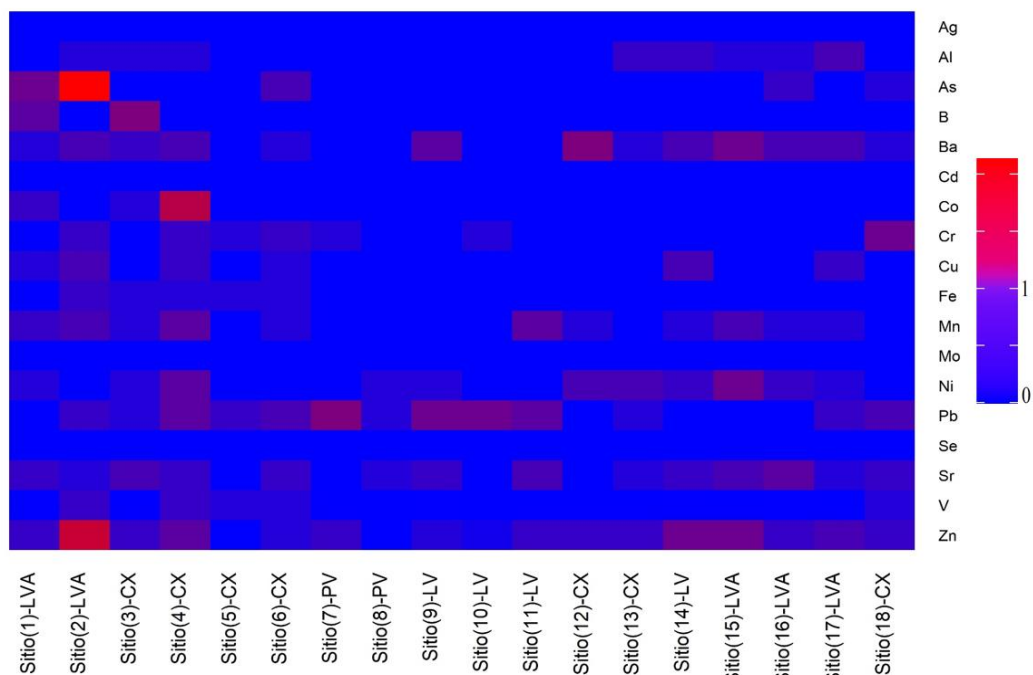
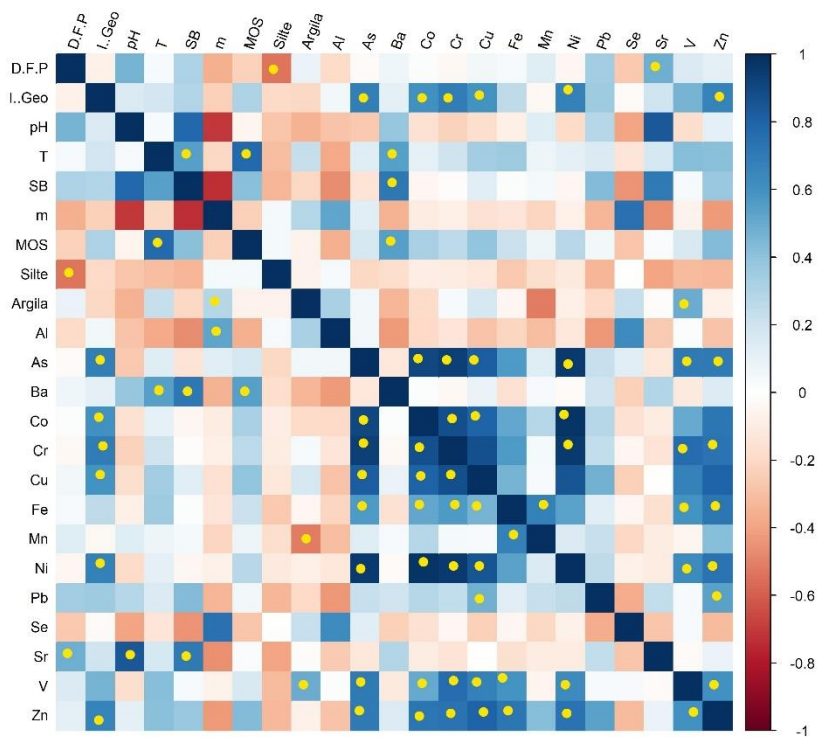


Figura 4- Relação entre os teores de metais por profundidade (0 a 10 cm) dividido por (10 a 20 cm) *.

*= Buscando facilitar a compreensão os valores abaixo de 1,0 foram iguados a zero. Dessa maneira, qualquer célula que tenha a tonalidade diferente da cor azul terá valor superior a 1,0.

Correlação de Pearson (Prof. 0 a 10 cm)



Correlação de Pearson (Prof. 10 a 20 cm)

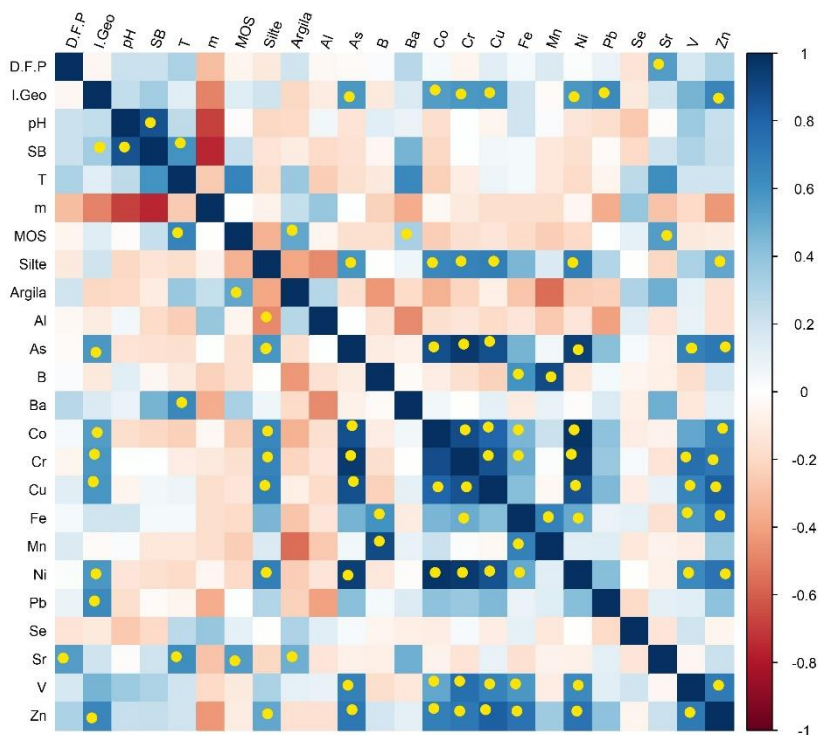


Figura 5 – Matriz de Correlação entre as propriedades do solo com os metais e metaloides analisados nas duas profundidades. (*= indica correlação significativa)

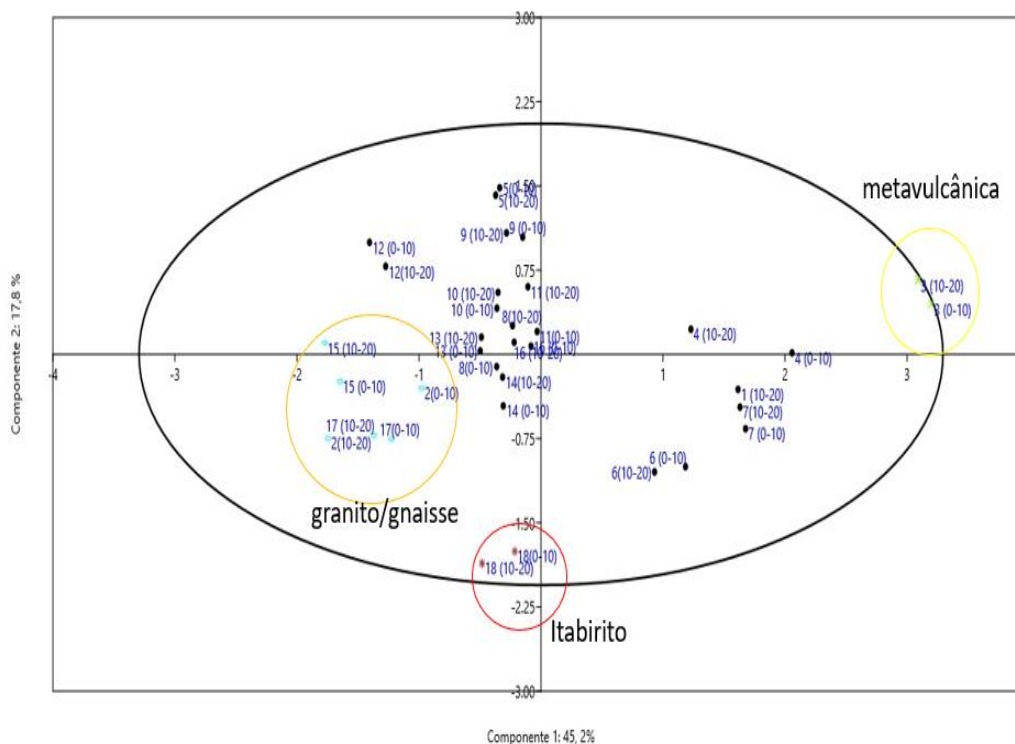


Figura 6- Autovalores da matriz de correlação e variação dos PC's nas duas profundidades de cada sítio

4. DISCUSSÃO

Os solos de modo geral apresentaram acidez de média a forte, baixa fertilidade e CTC (Tabela 2). Isto está de acordo com as características dos solos encontrados no Estado de Minas Gerais e com os resultados previamente obtidos para porção mineira da Bacia do Rio Doce –MG, indicando elevado intemperismo devido às condições tropicais (SOUZA et al., 2015; GUEVARA et al., 2017). Entretanto, mesmo em condições de intenso intemperismo, solos derivados de rochas sedimentares biogênicas ou clásticas apresentaram os maiores valores de saturação por bases e acidez fraca, indicando influência do material parental nestas propriedades do solo, a despeito da influência climática (FONTES, 2012; KÄMPF; CURI, 2012; GLOAGUEM, et al., 2017; SANTOS, et al., 2017).

A diversidade litológica registrada na Bacia do Rio das Velhas e também observada na Bacia do Rio Doce e no estado de Minas Gerais, influenciam nos resultados e geram elevados coeficientes de variação nas propriedades do solo (CAIRES, 2009; SOUZA et al., 2015; GUEVARA et al., 2017). Os menores valores de coeficiente de variação foram observados para metais que têm baixa solubilidade e mobilidade nas condições oxidantes e ácidas dominantes, como Al e Fe (KABATA-PENDIAS, 2011;

ALLOWAY, 2013) (Tabela 2). Esses resultados para elementos de baixa mobilidade são semelhantes aos encontrados em outros biomas do Brasil (BIONDI et al., 2011; SOUZA et al., 2015; ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016; SANTOS, et al., 2017) . As amostras antropizadas e minimamente antropizadas derivadas de granito/gnaiss e pelitos apresentam elevados teores de Al, enquanto os solos com origem de itabiritos obtiveram elevados teores de Fe, indicando a influência do material de origem (FONTES, 2012).

Elementos como Co, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn podem formar complexos organometálicos estáveis com a matéria orgânica do solo (CAMPOS, 2010; KABATA-PENDIAS, 2011; ALLOWAY, 2013). Entretanto, tal constatação não foi observada neste estudo pois não houve correlação significativa entre estes metais e a MOS, assim como um trabalho realizado na Nova Zelândia (VYSHNAVI; ISLAM; SUNDRIYAL, 2015).

4.1. Índice de Geoacumulação (Igeo)

O Igeo evidenciou que as amostras 3, 16 e 17, próximos a área urbana da cidade de Itabirito e a região metropolitana de Belo Horizonte, possuem os maiores problemas com enriquecimentos de metais (Figura 2 e 3). Trabalhos realizados em cidades da China (BING et al., 2011; CHEN et al., 2015; JIANG et al., 2017; LÜ et al., 2018), da Armenia (TEPANOSYAN et al., 2017), em Gana (ESSEL, 2017) e no Brasil (ZULIANI, 2006; PALMEIRAS; MORAES; HORN, 2010), indicam que a ocupação antiga de cidades e o intenso processo de urbanização estão relacionados ao enriquecimento de metais do solo. Dessa maneira, o mesma indicação se aplica à região de Itabirito, cuja urbanização teve início entre os séculos XVI e XVII, e de Belo Horizonte, que passou por uma expansão significativa da malha urbana nos últimos 100 anos (MOREIRA, 2006). No entanto, apenas o sítio 3 registrou teores de metais acima do VRQ estipulado para Minas Gerais.

O maior enriquecimento de metais na camada superficial (0 a 10 cm) pode ser atribuído ao contato direto com fontes exógenas (VYSHNAVI; ISLAM; SUNDRIYAL, 2015; LUO et al., 2015; LI; JI, 2017; TEPANOSYAN et al., 2017) (Figura 2). Tal efeito pode ser observado na RP para alguns metais como Ba, Mn, Pb, Sr e Zn. Vale ressaltar que o efeito da ocupação humana e emissões históricas dos veículos podem tornar a camada subsuperficial do solo contaminada e que as concentrações de metais podem variar devido suas características de mobilidade e a maneira que ocorreu o transporte do poluente (ZHANG et al., 2007; LUO et al., 2015).

Os metais que apresentaram maiores problemas com enriquecimento (entre 12 % e 23% das amostras) foram As, Ba, B, Cu, Cr, Mn, Pb e Sr. Entre esses destacam-se os elementos considerados mais perigosos devido suas características bioacumulação são As, Cu e Pb (WEISSMANNÓVÁ; PAVLOVSKÝ, 2017). Teores de Sr elevados foram encontrados em áreas urbanas de Gana e Armênia, porém a contaminação não foi considerada antrópica (ESSEL, 2017; TEPANOSYAN et al., 2017). Por outro lado, As, Ba, Cr e Cu geralmente estão ligados a contribuição antrópica (ZULIANI, 2006; ESSEL, 2017; TEPANOSYAN et al., 2017). O sítio 12 apresentou forte contaminação (Igeo >4 e <5) para Arsênio, onde o teor mediano deste metal pode ser mais elevado devido a intercalações de rochas metavulcânicas na região ou por deposição aérea pela formação de compostos voláteis (KABATA-PENDIAS, 2011; CODEMIG, 2014).

Os sítios 16 e 17 apresentaram enriquecimento para Cr, Pb, Ni e Zn e estão localizados próximos a indústrias da região Metropolitana de Belo Horizonte. Os maiores teores de Pb podem estar associados a grande frota de veículos automotores presentes em capitais (WEI; YANG, 2010; LUO; YU; LI, 2011; LUO et al., 2015; ZHAO; HAZELTON, 2016). Nas décadas de 70 e 80 o Pb era misturado à gasolina, fato que contribuiu para a contaminação de solos urbanos por este elemento (GUINAGLIA, 2006; SCHMIDT, 2010). No entanto, apenas o sítio 14 apresentou enriquecimento de Pb em rodovias fora das áreas urbanas como já amplamente constatado na China (LUO; YU; LI, 2011; XIA et al., 2011; JIANG et al., 2017) Gana (ESSEL, 2017), Austrália (ZHAO; HAZELTON, 2016a) e no Brasil (BROSKA et al., 2010). A contaminação indicada pelo Igeo para outros metais como Cr, Ni e Zn pode estar associado a poeira gerada em regiões industriais como Betim, Contagem e Ribeirão das Neves ou pela presença de autoestradas, já que estes elementos podem ser adicionados a gasolina ou estarem contidos em motores, peças galvanizadas, pneus e óleos lubrificantes (AJMONE-MARSAN; BIASIOLI, 2010; WEI; YANG, 2010; ZHAO; HAZELTON, 2016)

A influência das rodovias fora da área urbana não demonstrou um resultado claro pois existem dois sítios com distâncias menores que 46 metros, onde ocorreram enriquecimento de até 4 metais, enquanto, o sítio 9 (28metros) apresentou enriquecimento de apenas 1 metal (Figura 2). Por outro lado, o sítio 8 (157m) é o segundo mais distante de uma autoestrada e praticamente não possui contaminação, indicando que a contaminação por metais pode reduzir com a distância (WEI; YANG, 2010; LUO et al., 2015; ZHAO; HAZELTON, 2016).

O sítio 18 apresentou contaminação extrema (Igeo >5) para B e Mn (Figura 2). Neste caso, o enriquecimento por B e Mn pode ser de origem antrópica, pela proximidade com uma mineração de Ferro (cerca de 10km), corroborando com estudo realizado em uma mina Chinesa (LI; JI, 2017). Por outro lado, a ocorrência de itabirito como material de origem deste sítio também contribui para que estes valores sejam mais elevados (BURT et al., 2003; KABATA-PENDIAS, 2011).

O enriquecimento dos metais As, B, Cu e Ni no Cambissolo encontrado no sítio 3 (CX) pode ser atribuído à influência do material de origem. Essa classe de solo pode apresentar características próximas a seu material parental (Santos, et al., 2013), refletindo, portanto, os teores de metais encontrados nas rochas do Super Grupo Rio das Velhas. Solos com avançado grau de pedogênese (Sítios 1 e 2), localizados na região quadrilátero ferrífero, podem apresentar teores de alguns metais mais elevados devido a erosão/deposição dos solos de litologia diferente encontradas no topo da paisagem, como observado em sedimentos da planície aluvial do Rio do Carmo-MG (COSTA et al., 2010) e no sul da Bahia (GLOAGUEN; PASSE, 2017). Dos 18 sítios antropizados coletados, 5 estão localizados na região Quadrilátero Ferrífero, sendo que 3 deles apresentaram o maior número de metais acima do VRQ, reforçando a hipótese de que o material de origem pode influenciar nos teores das amostras antropizadas.

A ausência de enriquecimento por metais nos sítios 11(CX) e 13 (LV) (Figura 2), oriundos de rochas calcárias e conglomerados, evidencia os baixos teores de metais que podem ser encontrados nesse material de origem e a menor influência antrópica no local (ZÁLAN; SILVA, 2012).

4.1 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP)

A análise de componentes principais (ACP) das amostras antropizadas não separou as amostras em função da profundidade, indicando que os teores possam ser semelhantes nas duas camadas analisadas. No entanto, essa análise foi sensível para agrupar as amostras de acordo com o material de origem dos solos (Figuras 5). Neste sentido, quatro grupos distintos de solos foram observados: (1) solos derivados de itabiritos; (2) derivados de rochas metavulcânicas; (3) derivados de granitos; e (4) um grande grupo formado por solos de vários materiais parentais, incluindo xistos, filitos gnaisses e rochas sedimentares.

Os grupos 1 e 2 apresentaram os maiores teores de metais observados nas amostras antropizadas, tendo sofrido influência do processo de formação geológica da região do Quadrilátero Ferrífero. As rochas metavulcânicas do Super Grupo Rio das Velhas se formaram devido ao fluido hidrotermal rico com metais (Au, Cu, Co, Fe, Ni, Zn, etc.) dissolvidos junto com magma (AJMONE-MARSAN; BIASIOLI, 2010; UHLEIN; NOCE, 2012). Por outro lado, os itabiritos do Super Grupo Minas, se formaram após o metamorfismo de rochas sedimentares químicas ricas em Ferro (UHLEIN; NOCE, 2012).

O fato da ACP apresentar um resultado que não diferencie os teores de metais pela profundidade dos solos não descarta o efeito antrópico no enriquecimento na camada superficial (0 a 10 cm). Por outro lado, este agrupamento indica forte controle do material de origem na geoquímica dos elementos estudados, principalmente em solos com menor desenvolvimento pedogenético e com características próximas do material de origem (Santos, et al., 2013).

O grupo formado por solos de diferentes litologias, com dominância de rochas de origem sedimentar e granítica é constituído por solos pouco e muito desenvolvidos do ponto de vista pedogenético. A deposição para a formação de rochas sedimentares dessa região pode ter se iniciado a cerca 900 milhões de anos, em razão disso, seu material já foi retrabalhado e pré intemperizados dando origem a solos com baixas concentrações de metais (KER, 1997; ZÁLAN; SILVA, 2012).

A correlação positiva e significava ($r = > 0,85$) nas duas camadas do solo entre os metais As, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Zn também pode influenciar nos teores mais elevados. Tendo em vista que estes metais são comuns no núcleo da terra e são considerados siderófilos e Mn pode substituir o Ferro na estrutural mineral (KABATA-PENDIAS, 2011; Xavier, 2013; GRAY; BISHOP; WILFORD, 2016). Além disso, a acumulação de metais e metaloides pode estar relacionada ao comportamento geoquímico do ferro devido a co-precipitação e a substituição isomórfica em óxidos de Ferro (SANTOS, et al., 2017)

Em suma, o presente trabalho trata-se de estudo preliminar no sentido de melhor diagnosticar a distribuição de alguns elementos (metais e metaloides) em diferentes profundidades de solos urbanos na Bacia Hidrográfica do Rio das Velhas. Os resultados sugerem a necessidade de trabalhos futuros com maior número de amostras, abrangendo mais cidades com diferentes tipos de uso regiões de lixões, creches, favelas, além de

diferentes tipos de ocupação. Além disso, outras variáveis como a intensidade das chuvas e a direção das correntes dos ventos que podem dispersar metais por longas distâncias, também podem ser incluídas em estudos futuros (ZHAO; HAZELTON, 2016; ESSEL, 2017).

5. CONCLUSÃO

Os resultados encontrados indicaram que o enriquecimento de metais na camada superficial do solo ocorrer em áreas específicas da Bacia do Rio das Velhas. O Igeo indicou que a contaminação por metais pesados pode ser mais restrita as regiões de áreas urbanas com antigo histórico de ocupação, próximas a áreas de mineração e regiões industriais para Cr, B, Ni, Pb, Mn e Zn. A proximidade com rodovias fora de áreas urbanas não apresentou um resultado conclusivo. Características do material parental podem influenciar nos teores de metais pesados de solos antropizados, como observado nas amostras encontradas na região do Quadrilátero Ferrífero que apresentaram maior número de metais acima do VRQ de Minas Gerais. Apenas 2 sítios dos 18 analisados apresentaram resultados acima do VRQ do estado para pelo menos 4 elementos, enquanto, 9 sítios não apresentaram nenhum valor acima

O Igeo de metais pesados em diferentes profundidades indicou acúmulo superficial 15 % maior, podendo ser atribuído ao maior contato com fontes exógenas de contaminação. A relação dos teores de metais por profundidade (RP) indicou que elementos como Ba, Mn, Pb, Sr e Zn apresentaram enriquecimento na superfície em 13 dos 18 sítios analisados. Os resultados desta pesquisa têm o intuito informar e orientar novas políticas e estudos científicos que possam ser desenvolvidos pelos órgãos ambientais do estado.

6. REFERÊNCIAS:

- ABRAHÃO, W.A. P; MARQUES, J. **Coleta de Solos para Valores de Referência de Qualidade no Estado de Minas Gerais**. FEAM: Belo Horizonte, 2013.
- AJMONE-MARSAN, F.; BIASIOLI, M. Trace elements in soils of urban areas. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 213, n. 1–4, p. 121–143, 2010.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their Bioavailability**. 3 ed. New York: Springer, 2013.
- AZEVEDO, U. R. et al. **Geoparque Quadrilátero Ferrífero (MG)**. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (UFMG). 2012.

ALVAREZ, V.H. et al. Interpretação dos resultados das análises de solos. In: ALVARES, V.H. et al. **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5ª aproximação**. Viçosa, MG: UFV, 1999

BING, H. et al. Historical trends of heavy metal contamination and their sources in lacustrine sediment from Xijiu Lake, Taihu Lake Catchment, China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, n. 10, p. 1671–1678, 2011.

BIONDI, C. M. et al. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 1, p. 1057–1066, 2011.

BROSKA, C. Z. et al. Chumbo em solos às margens de estradas na região metropolitana de Curitiba. **Ciência Agrária**, v. 2010, n. I, p. 47–53, 2010.

BURT, R. et al. Major and trace elements of selected pedons in the USA. **Journal of environmental quality**, v. 32, n. 6, p. 2109–2121, 2003.

CAIRES, S. M. **Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de valores de referência de qualidade**. 2009. 321f. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

CAMARGOS, L. M. . **Plano diretor de recursos hídricos da Bacia Hidrográfica do Rio das Velhas**. Belo Horizonte: 2005, 2005.

CAMPOS, C. Atributos dos solos e riscos de lixiviação de metais pesados em solos tropicais Soil attributes and risk of leaching of heavy metals in tropical soils. **Ambiência**, v. 6, n. 3, p. 547–565, 2010.

CHEN, H. et al. Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. **Science of the Total Environment**, v. 512–513, p. 143–153, 2015.

CODEMIG et al. **Mapa Geológico do Estado de Minas Gerais**; 2014. p.1 [Belo Horizonte].

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009; 2009 [Brasil].

COPAM CE de PA. Deliberação Normativa COPAM nº 166, de Junho de 2011; 2011, p. 2–7 [Brasil].

CÔRREA, G. F. **Modelo de Evolução e Mineralogia da fração argila de solos do Planalto de Viçosa-MG**.1984. 101f. Tese (doutorado)- Univeridade Federal de Viçosa, Viçosas, 1984.

COSTA, A. T. et al. Análise estratigráfica e distribuição do arsênio em depósitos sedimentares quaternários da porção sudeste do Quadrilátero Ferrífero, bacia do Ribeirão do Carmo, MG. **Revista Escola de Minas**, v. 63, p. 703–714, 2010.

DE ALMEIDA JÚNIOR, A. B. et al. Background and reference values of metals in soils from Paraíba state, Brazil. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 40, p. 1–13, 2016.

DE SOUZA, J. J. L. L. et al. Geochemistry and spatial variability of metal(loid) concentrations in soils of the state of Minas Gerais, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 505, p. 338–349, 2015.

ESSEL, K. K. Heavy metals geochemistry in selected districts of upper east region soils, Ghana. **Environmental Earth Sciences**, v. 76, n. 10, p. 1–10, 2017.

FONTES, M. P. F. Intemperismo de rochas e minerais. In: KER, J. C. et.al. **Pedologia-Fundamentos**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo: 2012.

GRAY, J. M.; HUMPHREYS, G. S.; DECKERS, J. A. Distribution patterns of World Reference Base soil groups relative to soil forming factors. **Geoderma**, v. 160, n. 3–4, p. 373–383, 2011.

GLOAGUEN, T. V.; PASSE, J. J. Importance of lithology in defining natural background concentrations of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sedimentary soils, northeastern Brazil. **Chemosphere**, v. 186, p. 31–42, 2017.

GUEVARA, Y. Z. C. et al. Reference values of soil quality for the Rio Doce Basin. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 42, p. 1–16, 2018.

HORCKMANS, L. et al. Local background concentrations of trace elements in soils: A case study in the Grand Duchy of Luxembourg. **Catena**, v. 59, n. 3, p. 279–304, 2005.

HOU, D. et al. Integrated GIS and multivariate statistical analysis for regional scale assessment of heavy metal soil contamination: A critical review. **Environmental Pollution**, v. 231, p. 1188–1200, 2017.

IBGE. Censo 2010. Disponível em : < <https://censo2010.ibge.gov.br/resultados.html>>. Acesso em 20/05/2018.

IBGE. **Produção Agrícola Municipal**. Disponível <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pam/2012/default.shtm>>. Acesso em 20/05/2018>.

IBGE. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola - LSPA. **IBGE -Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**, 2015.

JIANG, Y. et al. Source apportionment and health risk assessment of heavy metals in soil for a township in Jiangsu Province, China. **Chemosphere**, v. 168, p. 1658–1668, 2017.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4ed. Taylor e Francis: 2011.

KARIM, Z. et al. Heavy metal content in urban soils as an indicator of anthropogenic and natural influences on landscape of Karachi - A multivariate spatio-temporal analysis. **Ecological Indicators**, v. 42, p. 20–31, 2014.

KÄMPF, N.; CURI, N. **Formação e evolução do solo (Pedogênese)**. In: KER, J. C. et. al. **Pedologia: Fundamentos**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2012

KER, J. C. Latossolos do Brasil: uma revisão. **Geonomos**, v. 5, n. 1, p. 17–40, 1998.

LI, H.; JI, H. **Chemical speciation, vertical profile and human health risk assessment of heavy metals in soils from coal-mine brownfield, Beijing, China**. [s.l.] Elsevier B.V, 2017. v. 183

LÜ, J. et al. Origin and spatial distribution of heavy metals and carcinogenic risk assessment in mining areas at You’xi County southeast China. **Geoderma**, v. 310, n. January 2017, p. 99–106, 2018.

LUO, X. S. et al. Source identification and apportionment of heavy metals in urban soil profiles. **Chemosphere**, v. 127, p. 152–157, 2015.

LUO, X. S.; YU, S.; LI, X. D. Distribution, availability, and sources of trace metals in different particle size fractions of urban soils in Hong Kong: Implications for assessing

- the risk to human health. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 5, p. 1317–1326, 2011.
- MOREIRA, E. A. **A ocupação da Bacia do Rio das Velhas relacionada aos tipos de solos e processos erosivos**. 2006. 85f. Dissertação (Mestrado em Geografia). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.
- MÜLLER, G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. **Geology Journal**, v. 2, p. 108–118, 1969.
- PALMEIRAS, P.; MORAES, F. DE; HORN, A. H. Teores dos metais pesados Cr, Cd e Zn em perfis de solos de veredas das Bacia do Rio Formoso, Município de Buritizeiro, Minas Gerais. **Geonômos**, v. 18, n. 2, p. 78–85, 2010.
- QUINAGLIA, G. A. **Caracterização dos níveis basais de concentração de metais pesados nos sedimentos do sistema estuarino da Baixada Santista**. 2006. 269f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- SANTOS, L. M. R. et al. Metal accumulation in soils derived from volcano-sedimentary rocks, Rio Itapicuru Greenstone Belt, northeastern Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 601–602, p. 1762–1774, 2017.
- SANTOS, H. G et. al. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3º ed. Brasília: Embrapa, 2013
- SCHMIDT, C. W. Lead in air: Adjusting to a new standard. **Environmental Health Perspectives**, v. 118, n. 2, 2010.
- TEIXEIRA, P. C et. al. **Manual de Métodos de análise de solo**. 3º ed. Brasília: Embrapa, 2017.
- TEPANOSYAN, G. et al. Heavy metals pollution levels and children health risk assessment of Yerevan kindergartens soils. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 142, n. April, p. 257–265, 2017.
- UFV; UFLA; FEAM; CETEC. **Mapa de Solos do Estado de Minas Gerais**. Col .1:650.00. Projeção Policônica. 2010.
- United States Environmental Protection Agency- USEPA. Method 3051 a – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. Whashington, DC; 2007.
- UHLEI, A; NOCE, C. M. Quadrilátero Ferrífero. In: HASUI, Y et. al. **Geologia do Brasil**. São Paulo: Beca, 2012.
- VYSHNAVI, S.; ISLAM, R.; SUNDRIYAL, Y. P. Comparative study of soil profiles developed on metavolcanic (basaltic) rocks in two different watersheds of Garhwal Himalaya. **Current Science**, v. 108, n. 4, p. 699–707, 2015.
- WACKERNAGEL, H. **Multivariate Geostatistics: An Introduction with Applications**. 3º ed. Berlin: 2003, 2003.
- WANG, Q. Y. et al. Accumulations of copper in apple orchard soils: distribution and availability in soil aggregate fractions. **Journal of Soils and Sediments**, v. 15, n. 5, p. 1075–1082, 2015.
- WEI, B.; YANG, L. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. **Microchemical Journal**, v. 94, n. 2, p. 99–107, 2010.
- WEISSMANNOVÁ, H. D.; PAVLOVSKÝ, J. Indices of soil contamination by heavy

metals – methodology of calculation for pollution assessment (minireview). **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 189, n. 12, 2017.

XAVIER, B. T. DE L. **Mineralogia e Teores naturais de metais pesados em solos da Bacia Sedimentar Amazônica**. 2013. 109f. Tese (doutorado)- Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

XIA, X. et al. Heavy metals in urban soils with various types of land use in Beijing, China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2–3, p. 2043–2050, 2011.

ZHANG, G. L. et al. Historical change of soil Pb content and Pb isotope signatures of the cultural layers in urban Nanjing. **Catena**, v. 69, n. 1, p. 51–56, 2007.

ZHAO, Z.; HAZELTON, P. Evaluation of accumulation and concentration of heavy metals in different urban roadside soil types in Miranda Park, Sydney. **Journal of Soils and Sediments**, v. 16, n. 11, p. 2548–2556, 2016.

ZULIANI, D. Q. **Elementos-Traço Em Águas , Sedimentos E Solos Da Bacia Do Rio Das Mortes , Minas Gerais**. 2006. 188f. Tese (doutorado)- Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2006.

ZALÁN, P. V; SILVA, P. C. R. Bacia do São Francisco. In: HASUI, Y et. al. **Geologia do Brasil**. São Paulo: Beca, 2012.

CONCLUSÕES GERAIS

Os valores de referência de qualidade propostos para a Bacia do Rio das Velhas ficaram acima dos estipulados para Minas Gerais. A variabilidade pedológica e litológica demonstra que um valor de background geoquímico não irá representar toda diversidade encontrada na bacia. Dessa maneira, sugere-se que sejam criados dois VRQ's: 1) uma para a região do Quadrilátero Ferrífero que possui características particulares, com elevados teores de metais; 2) outro para o resto da bacia que apesar da diversidade litológica e pedológica apresentam baixos teores de metais.

Solos menos desenvolvidos como CX e RL apresentaram estreita relação com o material de origem, sendo a matéria orgânica o principal componente para complexação de metais. Os óxidos de Fe e Al produzidos pelo processo de dessilicação/laterização em conjunto com a MOS são os agentes responsáveis pela complexação e adsorção de metais em solos mais desenvolvidos como LV e PVA. Os Argissolos Vermelhos acumulam os maiores teores de metais na camada subsuperficial possivelmente pela migração de argila do horizonta A para o Bt causada pelo processo de lessivagem. Assim a herança do material de origem é um bom indicador dos teores de metais e metaloides mas pode ser influenciado por processos pedogenéticos em solos desenvolvidos.

Os resultados encontrados neste trabalho indicaram que o enriquecimento de metais na camada superficial do solo ocorre em áreas antropizadas específicas da Bacia do Rio das Velhas. O Igeo demonstrou que a contaminação por metais e metaloides pode ser mais restrita a áreas urbanas com antigo histórico de ocupação e próximas a áreas de mineração e industriais para B, Cr, Co, Pb, Mn e Ni.