

ALBA LUCIA ARAUJO SKORUPA

DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE CHUMBO, ZINCO E PROPRIEDADES DE SOLOS SOB VEGETAÇÃO NATIVA EM MINAS GERAIS

LAVRAS - MG 2013

ALBA LUCIA ARAUJO SKORUPA

DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE CHUMBO, ZINCO E PROPRIEDADES DE SOLOS SOB VEGETAÇÃO NATIVA EM MINAS GERAIS

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Recursos Ambientais e Uso da Terra, para obtenção do título de Doutor.

Orientador

Dr. João José Marques

LAVRAS - MG 2013

Ficha Catalográfica Elaborada pela Coordenadoria de Produtos e Serviços da Biblioteca Universitária da UFLA

Skorupa, Alba Lucia Araujo.

Distribuição espacial de chumbo, zinco e propriedades de solos sob vegetação nativa em Minas Gerais / Alba Lucia Araujo Skorupa. – Lavras : UFLA, 2013.

187 p. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2013. Orientador: João José Marques. Bibliografía.

1. Metais pesados. 2. Variabilidade espacial. 3. Fitogeografia. 4. Krigagem. 5. Inventário Florestal - Minas Gerais. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD - 631.498151

ALBA LUCIA ARAUJO SKORUPA

DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE CHUMBO, ZINCO E PROPRIEDADES DE SOLOS SOB VEGETAÇÃO NATIVA EM MINAS GERAIS

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Recursos Ambientais e Uso da Terra, para obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 19 de setembro de 2013.

Dr. Ednaldo Carvalho Guimarães	FAMAT/UFU
Dr. João Herbert Moreira Viana	Embrapa Milho e Sorgo
Dr. José Roberto Soares Scolforo	DCF/UFLA
Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme	DCS/UFLA

Dr. João José Marques Orientador

> LAVRAS - MG 2013

A Lisa e Yuri **DEDICO**

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras, em especial ao Departamento de Ciência do Solo, que ofereceu as condições para realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de doutorado e taxa de bancada, Processo n. 142586/2009-9.

Aos Profs. João José Marques e Nilton Curi pela acolhida e contribuições ao trabalho desenvolvido.

Aos Profs. Luiz Roberto G. Guilherme e José Roberto Scolforo pela cessão das amostras de solos do Projeto Inventário Florestal de Minas Gerais (2005-2007) e pela oportunidade proporcionada. À equipe do Inventário Florestal.

Aos Profs. Ednaldo C. Guimarães (FAMAT, UFU), João Herbert M. Viana (Embrapa Milho e Sorgo), José Roberto Scolforo (DEF, UFLA) e Luiz R. G. Guilherme (DCS, UFLA) pela disponibilidade em participar da banca examinadora, pelos comentários e sugestões que enriqueceram este trabalho.

Aos laboratoristas e técnicos, especialmente Cristina Aparecida Botelho, José R. Fernandes (*Pezão*), Roberto Lelis Mesquita e Carlos A. Ribeiro, pelo inestimável apoio durante a triagem e análises laboratoriais.

À Marcília B. Teixeira (DEX, UFLA) pelo auxílio e revisão nos estimadores de semivariância. Ao Prof. J. D. Scalon (DEX, UFLA) por intermediar este apoio.

Aos Profs. Carlos Alberto Silva e Fátima M. de Souza Moreira, coordenadores da Pós-Graduação neste período, pela atenção.

À querida Dirce de Cássia Corrêa Macedo, Secretária do PPGCS/UFLA, pela competência na tramitação pertinente.

Às bolsistas/estagiárias de iniciação científica Samara Carvalho, Evanise Penido, Jéssica Faria, Thays Araújo C. Silva, e a Alessandro Pedroso, pelo importante apoio e agradável convivência.

Com carinho aos colegas do DCS Walbert Júnior R. dos Santos, Lívia Botelho de Abreu, Mayesse A. da Silva, Julian Lacerda, Teotônio S. de Carvalho, Letúzia Maria de Oliveira, Geila S. Carvalho e Guilherme Lopes, que bem sei foram importantes para a concretização de mais esta etapa de minha vida.

Com amor e gratidão à minha família, especialmente aos meus pais e irmãos pelo amor incondicional, sacrifícios pessoais e apoio. Ao Yuri pelo apoio, bom humor e estímulo na realização deste doutoramento. À pequena Lisa que mudou nossas vidas, raio de luz que nos alegra e encanta.

RESUMO

Os elementos-traço, apesar de suas pequenas concentrações no desempenhar ambiente. podem importante papel biológico como micronutrientes, mas também como elementos tóxicos. A compreensão sobre as concentrações naturais de elementos-traço nos solos permite a identificação e monitoramento de áreas contaminadas e seu papel em processos pedogenéticos. Este trabalho objetivou determinar teores semi-totais e disponíveis de Pb e Zn na camada de 0-20 cm de 337 solos sob vegetação nativa em Minas Gerais, bem como buscar correlações com outras propriedades do solo e avaliar sua variabilidade espacial por meio de técnicas geoestatísticas. Os teores semi-totais e disponíveis foram determinados por digestão nítrica, conforme métodos SW-846 3051A, USEPA, e Mehlich-1, respectivamente. Os teores de Pb semi-totais variaram entre 2 e 278 mg kg⁻¹, com percentis 75 e 90 de 14,1 e 17,8 mg kg⁻¹, respectivamente, enquanto os de Zn oscilaram entre 3 e 495 mg kg⁻¹, com percentis 75 e 90 de 12,6 e 21,1 mg kg⁻¹. Os teores de Pb-Mehlich tiveram amplitude de 0 a 7 mg kg⁻¹ e média 1 ± 1 mg kg⁻¹. Os teores de Zn-Mehlich foram mais variáveis, com amplitude entre 0 e 78 mg kg⁻¹ e média de 1 ± 4 mg kg⁻¹. Os maiores teores de Pb e Zn foram observados em Januária, no norte do território, provavelmente sobre rochas calcáreas do grupo Bambuí, com potencial para mineração. Com exceção do pH, as propriedades do solo não apresentaram distribuição normal e frequentemente apresentaram valores extremos. Assim, a variabilidade espacial foi modelada utilizando os estimadores de semivariância: clássico de Matheron, robusto de Cressie e Hawkins, e de medianas de Cressie, os dois últimos menos sensíveis a valores extremos. Isto permitiu a confecção de mapas digitais por krigagem de teores semi-totais de Pb e Zn, utilizando o estimador de medianas, e outras propriedades de solos, pelo estimador robusto, para o Estado de Minas Gerais. A análise de componentes principais mostrou que os teores de Pb e Zn semi-totais foram menos eficientes do que P-remanescente, teor de areia, Al trocável e carbono orgânico do solo, para explicar a distribuição das diferentes fitofisionomias em Minas Gerais.

Palavras-chave: Metais pesados. Variabilidade espacial. Krigagem. Fitogeografia. Inventário Florestal de Minas Gerais.

ABSTRACT

Although trace elements occur only in small concentrations in the environment, they have a major biological role as nutrients or as toxic elements. A proper understanding of natural concentrations of trace elements in soils is critical to identify and remediate contaminated areas, and to describe related pedogenic processes. This work aimed to determine semi-total and available concentrations of Pb e Zn in the 0-20 cm depth of 337 soils under native vegetation in Minas Gerais, Brazil; to explore correlations with other soil properties, and to assess the spatial variability by means of geostatistics. Semitotal concentrations were determined by nitric acid digestion, following USEPA method SW-846 3051A, whereas Mehlich-1 was used for available Pb e Zn. Semi-total Pb concentrations varied between 2 and 278 mg kg⁻¹, with 75th and 90th percentiles of 14.1 and 17.8 mg kg⁻¹, respectively. Semi-total Zn ranged between 3 and 495 mg kg⁻¹, with 75th and 90th percentiles of 12.6 and 21.1 mg kg⁻¹. Mehlich-1 Pb ranged between 0 and 7 mg kg⁻¹ with mean of 1 ± 1 mg kg⁻¹. Mehlich-1 Zn were more variable, ranging between 0 and 78 mg kg⁻¹ with mean $1 \pm 4 \text{ mg kg}^{-1}$. The highest Pb and Zn concentrations occurred in Januária, in the northernmost territory, most likely over Bambuí group calcareous rocks, mapped as potential mining sites. Except for pH, soils properties did not follow normal distributions and often show extreme values. Thus, spatial variability was modeled using the Matheron classical semivariance estimator, as well as the Cressie and Hawkins robust and Cressie median estimators, both less sensitive to extreme values. These procedures allowed us to develop digital maps by kriging of Pb and Zn concentrations with the median estimator, and other soil properties with the robust estimator, for the State of Minas Gerais. Principal component analysis showed that semi-total Pb and Zn concentrations were less effective than remnant P, sand, exchangeable aluminum and organic carbon concentrations to explain the distribution of plant physiognomies in Minas Gerais.

Keywords: Heavy metals. Spatial variability. Kriging. Phytogeography. Forest Survey of the State of Minas Gerais.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Exemplo de semivariograma	35
Figura 2	Mapa altimétrico do Estado de Minas Gerais	45
Figura 3a	Mapa de localização de fragmentos	47
Figura 3b	Alocação dos fragmentos, fitofisionomias e domínios da Caatinga, Cerrado e Mapa Atlântica	48
Figura 4	Distribuições de frequência para propriedades de solos – (a-h)	65
Figura 5	Semivariogramas de propriedades de solos – (a-o)	89
Figura 6	Validações cruzadas das krigagens – (a-o)	105
Figura 7	Mapas obtidos por krigagem ordinária – (a-m)	124
Figura 8	Análise de Componentes Principais – (a, b)	161

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Alguns minerais de Pb em rochas e solos	20
Tabela 2	Alguns minerais de Zn em rochas e solos	24
Tabela 3	Teores médios de Pb e Zn e propriedades de solos em	
	Minas Gerais	28
Tabela 4	Fitofisionomias dos fragmentos amostrados e respectivas	
	classificações	49
Tabela 5	Número de fragmentos e amostras por fitofisionomia	50
Tabela 6	Estatística descritiva das propriedades de solos	75
Tabela 7	Parâmetros dos melhores semivariogramas obtidos	81
Tabela 8	Parâmetros de validação cruzada de krigagens de	
	propriedades de solos	84
Tabela 9	Correlação de Spearman entre teores semi-totais de Pb e Zn	
	e propriedades de solos	143
Tabela 10	Sumário da análise mineralógica da fração argila de alguns	
· · ·	solos	146
Tabela 11	Classes de teores de Zn, frequência de fitofisionomias e	
	minerais indicadores	148
Tabela 12	Médias e desvio padrão de propriedades de solos, por	1.50
T 1 1 10	fitofisionomia em Minas Gerais – (a-h)	152
Tabela 13	Matriz de autovetores obtida na análise de componentes	1.00
	principais	160

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1	Elementos-traço	17
2.1.1	Chumbo	17
2.1.2	Zinco	22
2.1.3	Chumbo e zinco em solos brasileiros	26
2.2	Geoestatística aplicada ao estudo de elementos-traço	32
2.3	Fragmentação florestal em Minas Gerais	40
3	OBJETIVOS	42
4	HIPÓTESES	43
5	MATERIAIS E MÉTODOS	44
5.1	Descrição da área de estudo	44
5.2	Amostragem	45
5.3	Procedimentos analíticos de rotina	51
5.3.1	Granulometria	51
5.3.2	Acidez ativa (pH) do solo	52
5.3.3	Fósforo, potássio, ferro, chumbo, zinco e manganês disponíveis	52
5.3.4	Fósforo remanescente	53
5.3.5	Extração de cálcio, magnésio e alumínio	53
5.3.6	Acidez potencial (H ⁺ +Al ⁺³)	53
5.3.7	Carbono orgânico	54
5.4	Análises laboratoriais de metais de interesse	54
5.4.1	Teores semi-totais de chumbo e zinco	55
5.4.2	Óxidos de ferro e manganês	57
5.5	Difratometria de raios-X	58
5.6	Análises Estatísticas	59
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
6.1	Distribuição de frequência e estatística descritiva	63
6.2	Teores de chumbo e zinco	76
6.2.1	Teores de chumbo e zinco disponíveis	76
6.2.2	Teores de chumbo e zinco semi-totais	77
6.3	Variabilidade espacial: semivariogramas	80
6.4	Variabilidade espacial: validação cruzada de krigagens e mapas	104
6.5	Correlação de teores de Pb e Zn semi-totais com outras propriedades	142

6.6	Fitofisionomias e propriedades de solos	149
7	CONCLUSÕES	163
	REFERÊNCIAS	164
	ANEXO A	183

1 INTRODUÇÃO

Os elementos-traço podem ocorrer no solo como componentes principais ou acessórios em minerais, ou em formas solúveis ou sorvidas por argilominerais ou matéria orgânica do solo. Como seus teores são muito variáveis em rochas e solos, sua quantificação e a compreensão de seu comportamento no ambiente é importante porque alguns desses elementos possuem efeito de essencialidade e/ou toxidez biológica e riscos potenciais à saúde humana.

Nesse intuito, os Estados Unidos e vários países europeus e de outros continentes já estabeleceram valores orientadores para a concentração natural de elementos-traço no solo. No Brasil, recentemente, a Resolução nº. 420, de 28 de dezembro de 2009 do Conselho Nacional do Meio ambiente-CONAMA regulamentou e estabeleceu critérios e valores orientadores para concentrações naturais em solos e águas subterrâneas, bem como diretrizes para gerenciamento de áreas contaminadas. Para este fim, foram estabelecidos os seguintes termos e definições: 1. valor de referência de qualidade: concentrações naturais, determinadas com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de diversas amostras; 2. valor de prevenção: concentrações-limite de determinada substância, com o intuito de garantir a manutenção e/ou restauração do ecossistema, compatíveis com os usos previstos; 3. valor de investigação: definição usada para concentrações de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima do qual existem riscos potenciais à saúde humana. A determinação de concentrações naturais de um elemento ou substância no solo ("background"), sem influência antrópica, é um passo importante para a definição de valores orientadores e preventivos de contaminação do solo. Outro termo bastante comum na literatura é o nível de base ("baseline") que é a concentração de um determinado elemento ou substância em alguns pontos de

amostragem no tempo, e que pode incluir influência humana (ROHDE, 2008). Assim, o nível de base não corresponde necessariamente às concentrações naturais de elementos ou substâncias no solo ("*background*") e é definido como o intervalo de dois desvios-padrão em relação à média, ou seja, a inclusão de 95% dos resultados do intervalo (ROHDE, 2008), assumindo-se uma distribuição normal.

O Estado de São Paulo foi o primeiro do Brasil a estabelecer valores orientadores de qualidade do solo (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL-CETESB, 2001; 2005). Posteriormente, vários trabalhos de pesquisa foram realizados com o intuito de subsidiar regulações em outros Estados: Campos et al. (2003), em Minas Gerais; Fadigas et al. (2006), âmbito nacional; Licht et al. (2006), no Paraná; Caires (2009), em Minas Gerais; Paye et al. (2010), no Espírito Santo; Biondi et al. (2011), em Pernambuco, e Fernandes; Alleoni; Braz (2011), no Pará. Em Minas Gerais, o Conselho Estadual de Política Ambiental - COPAM, estabeleceu por meio da Deliberação Normativa nº 166, de 29 de junho de 2011, os valores de referência de qualidade dos solos, enquanto os valores de prevenção e investigação foram estabelecidos na Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH nº 02 de 08 de setembro de 2010.

Alguns autores acreditam que não existam solos plenamente livres de interferência ou poluição antrópica, em função da mudança do uso da terra e da deposição global de poluentes atmosféricos (CHEN; MA; HARRIS, 1999). A preocupação principal a respeito dos elementos-traço é relacionada a seu longo tempo de permanência no ambiente, e sua insolubilidade, uma vez adsorvidos pelos componentes minerais e orgânicos do solo (BASTA; RYAN; CHANEY, 2005). O segundo foco das preocupações é a bioacumulação na cadeia alimentar, com o eventual risco à saúde humana. Assim, justificam-se os investimentos em

estudos para o entendimento da influência das atividades humanas sobre as propriedades do solo, incluindo os elementos-traço (WILSON et al., 2008).

O Pb e o Zn são elementos-traço de grande interesse ambiental, pois estão associados à poluição pontual e não-pontual, mas também a diversos minerais sulfetados como a galena (PbS) e a esfalerita (ZnS). Por seu caráter calcófilo, a geoquímica desses dois elementos é similar, de modo que frequentemente segregam juntos na crosta terrestre e por vezes são extraídos simultaneamente na mesma mina como sulfetos (ALECRIM, 1982). Nos solos, o Pb é considerado o menos móvel dos elementos-traço mais comuns, e ocorre associado a minerais de argila, óxidos de Mn, Fe, hidróxidos de Al e matéria orgânica. Por outro lado, o Zn é relativamente móvel no solo, onde ocorre em maiores teores quando este deriva de rochas máficas, e também pode substituir Mg⁺² em vários silicatos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Os valores de referência e prevenção de solos estabelecidos para Minas Gerais foram, respectivamente para Pb: 19,5 e 72; e para Zn: 46,5 e 300 mg kg⁻¹, respectivamente (COPAM, 2011).

Os teores naturais de elementos-traço no solo dependem dos fatores de formação do solo, ou seja, material de origem, clima, tempo de formação do solo, relevo e vegetação, além dos diversos processos pedogenéticos. Minas Gerais compreende em seu território grande diversidade geológica, climática, altitudinal e algumas das principais províncias vegetacionais do Brasil, como parte dos biomas Cerrado, Floresta Atlântica e Caatinga, sendo um excelente laboratório para estudos da distribuição natural de elementos-traço. Contudo, o desflorestamento continua a ocorrer, tendo sido desmatados cerca de 110.000 ha em Minas Gerais, no período de 2005-2007 (SCOLFORO, 2008). Portanto, atualmente a maioria das formações vegetais nativas ocorre como fragmentos florestais isolados, que são talvez a única referência da qualidade original do solo e seus teores naturais de elementos-traço antes de sua antropização.

Contudo, informações em escala regional são raras, devido à grande variabilidade e extensão das áreas envolvidas. O Inventário Florestal de Minas Gerais (CARVALHO; SCOLFORO, 2008) é uma iniciativa importante não só para o monitoramento da área florestal e sua variação, mas também permite o conhecimento sistematizado sobre os solos do Estado, com um mínimo de interferência antrópica.

O objetivo central deste trabalho é a determinação de concentrações naturais, ou com mínima influência antrópica, de Pb e Zn em camadas superficiais de solos sob vegetação nativa em Minas Gerais, buscando auxiliar a consolidação de informações disponíveis, identificar padrões de relação com outros atributos do solo, assim como distribuição e variabilidade espacial.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Elementos-traço

O termo *elemento-traço* possui definições variáveis na literatura. Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC (MCNAUGHT; WILKINSON, 2012), é qualquer elemento de concentração média menor que 100 ppma (átomo/átomo), ou menor que 100 mg kg⁻¹, sem especificidade do material ou propósito. O glossário de termos de ciência do solo (SOIL SCIENCE SOCIETY OF AMERICA, 2001) define, para aplicações ambientais, elemento-traço como os naturais da crosta terrestre, exceto os oito mais abundantes como componentes de rocha: oxigênio, alumínio, silício, ferro, cálcio, sódio, potássio, e magnésio. O termo *metal pesado* também é às vezes usado no sentido de *elemento-traço*, geralmente para metais com peso específico acima de 5 g cm⁻³ (KING, 1996; ABREU; ABREU; BERTON, 2002), e adquiriu o significado popular de elemento tóxico. Uma definição muito utilizada em Ciência Ambiental é a de Kabata-Pendias e Pendias (2001), segundo a qual elementos-traço compreendem os que ocorrem na crosta terrestre em teores menores que 0,1% ou 1.000 mg kg⁻¹, conceito que será usado neste estudo.

2.1.1 Chumbo

O Pb é um metal de transição situado no grupo 14, número atômico 82, massa atômica 207,21 e densidade de 11,4 g cm⁻³ (WEBELEMENTS, 2010). A valência +2 é a mais comum no ambiente, e na valência +4, o Pb forma vários minerais altamente insolúveis (MCBRIDE, 1994), como a scrutinita e plattnerita (WIKIPEDIA, 2013). O Pb é sólido em condições normais de temperatura e pressão (WEBELEMENTS, 2010). O raio iônico do Pb⁺² é 0,143 nm (JOHNSTON; TOMBÁCZ, 2002), o que favorece a coordenação cúbica e dodecaedral típica (SCHULZE, 2002). De acordo com Kabata-Pendias e Pendias (2001), durante o processo de intemperização, a galena (PbS) oxida-se lentamente e o Pb pode formar carbonatos, ou ser incorporados aos argilominerais, óxidos de Fe e Mn e matéria orgânica. O Pb⁺² pode substituir K, Ba, Sr e Ca na estrutura de vários minerais e em sítios de sorção. Os elétrons desemparelhados das camadas externas são compartilhados, o que permite ligações e reações de sorção/complexação do tipo esfera interna (MCBRIDE, 1994; LINHARES et al., 2009).

Na crosta terrestre, sua abundância média equivale a 15 mg kg⁻¹, e é mais concentrado em rochas ígneas ácidas e sedimentos argilosos, numa amplitude de 10 a 40 mg kg⁻¹. Em rochas ultramáficas e sedimentos calcários, pode variar entre 0,1 a 10 mg kg⁻¹. No ambiente terrestre, dois tipos de Pb são conhecidos: o primário, de origem geogênica e incorporado nos minerais em sua formação, e o secundário, de origem radiogênica do decaimento de U e Th em alguns minerais primários. O Pb secundário é usado para datação desses materiais (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

A produção de Pb refinado no mundo foi estimada em 3,6 milhões de toneladas no ano de 2007, sendo China e Austrália os principais produtores mundiais, com 37% (1.320×10^3 ton.) e 18% (640×10^3 ton.), respectivamente. A produção brasileira é 0,45% (16×10^3 ton.) da mundial. De todo o chumbo produzido mundialmente, cerca de 80% é destinado à fabricação de baterias automotivas (Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM, 2010). No Brasil, desde 1993 toda gasolina é produzida sem adição de Pb. A contaminação do solo por Pb, mesmo para rodovias de tráfego intenso, é considerada insignificante em distâncias maiores que 50 m da estrada (DAVIES et al., 1999).

O Pb apresenta caráter fortemente calcófilo (afinidade por sulfetos) e o principal mineral que contém o metal é a galena (PbS), um sulfeto de chumbo

(Pb = 86,6% e S = 13,4%). O Pb possui caráter secundário siderófilo (afinidade por Fe) e litófilo (afinidade por Si). Assim, forma minerais com o zinco (Zn), arsênio (As), cobre (Cu), titânio (Ti) e selênio (Se), sendo comum encontrá-lo em minerais formados de óxidos como arrojadita, ferrazita e brumadoita (Tabela 1). Em solos, a mobilidade de Pb é baixa, devido à sua grande afinidade por óxidos de Fe e Mn e pela matéria orgânica. Em condições aeróbicas, o Pb⁺² torna-se menos solúvel com o aumento de pH, pois a complexação com a matéria orgânica, a quimiossorção com argilominerais e óxidos, e a precipitação com carbonatos, hidróxidos e fosfatos são favorecidos. Em solos alcalinos, a solubilidade pode aumentar pela formação de complexos Pb-orgânicos e Pb-hidróxidos solúveis. A afinidade de Pb por óxidos de Mn pode ser explicada pela oxidação do Pb⁺² a Pb⁺⁴ (íon muito insolúvel), segundo McBride (1994). É considerado o menos móvel dos elementos-traço (MCBRIDE, 1994). Os principais sólidos que controlam a solubilidade do Pb nos solos são Pb(OH)₂, PbCO₃, Pb₃(PO₄)₂, Pb₄O(PO₄)₂, Pb₅(PO₄)₃OH e PbS (KARATHANASIS, 2002).

As interações entre o Pb e os colóides dos solos são em geral específicas e pouco dependentes da quantidade de cargas superficiais (PIERANGELI et al., 2001) envolvendo formação de ligantes na superficie e arestas dos colóides. Isto tem sido sugerido como causa de alguns solos adsorverem metais acima da capacidade prevista com base na CTC (ABD-ELFATAH; WADA, 1981). Hurtarte, Arcanjo e Fontes (2011) reportaram que a afinidade de sorção de Pb é maior do que para Cr e Cu em horizontes A e B de Latossolo distroférrico, e confirmaram a alta afinidade de Pb a óxidos de Fe.

Mineral/Grupo	Ocorrência	
galena (sulfeto)	PbS	rochas ígneas e sedimentares. *Minas de Morro Agudo, Paracatu; *depósitos de Vazante e Januária- Itacarambi-Montalvânia, MG
arrojadita (PbFe) (fosfato)	$(PbFeNa_2Ca(Fe,Mn,Mg)_{13})$ $Al(PO_4)_{11}(PO_3OH)(OH,F)_2)$	Bacia do Rio Doce, MG
senaita (óxido)	(Pb(Ti,Fe,Mn) ₂₁ O ₃₈)	Curralinho, MG
ferrazita (fosfato)	$(Pb,Ba)_3(PO4)_2 \bullet 8(H_2O) (?)$	Diamantina, MG
brumadoita (teluratos)	$Cu_3(TeO_4)(OH)_4 \bullet 5H_2O$	Mina da Pedra Preta - Brumado, BA
bideauxita (haleto)	Pb ₂ AgCl ₃ (F,OH) ₂	Mina de St. Anthony, Arizona
plumbotsumita (silicato)	Pb ₅ Si ₄ O ₈ (OH) ₁₀	Mineral secundário da zona aeróbica sobre minérios de galena.
**cerrusita (carbonato)	PbCO ₃	Solos e soluções com calcita
<pre>**hidrocerrusita (carbonato)</pre>	[Pb ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂]	e Pb

Tabela 1 Alguns minerais de Pb em rochas e solos

Fonte: Mineralogy Database (2010), exceto: *Alecrim (1982); **Doner; Grossl (2002).

Linhares et al. (2009) trabalharam com isotermas de Langmuir e de Freundlich em solos superficiais e subsuperficiais em diferentes localidades de Minas Gerais, observando que, em geral, o pH e a CTC não influenciaram a adsorção do Pb. A adsorção de Pb caracterizou-se como predominantemente específica, com relevante participação dos óxidos de ferro e alumínio.

Os teores de Pb natural são fortemente relacionados ao material de origem das rochas. No entanto, é comum encontrar solos enriquecidos com Pb provindos de poluição, especialmente em horizontes superficiais. Kabata-Pendias e Pendias (2001) relatam teores naturais em horizontes superficiais de solos de vários países entre 10 a 67 mg kg⁻¹, com média de 32 mg kg⁻¹. Davies (1997) relata que 70 mg kg⁻¹ pode ser o limite superior estabelecido para Pb em solos naturais. Em um solo argiloso caulinítico, derivado de calcário e com alto

teor de Pb (460 mg kg⁻¹) sob vegetação nativa no Paraná, a maior parte do Pb estava contida no retículo cristalino de carbonatos, aluminossilicatos e gibbsita, e menos de 1,8 mg kg⁻¹ na forma trocável (KUMMER; MELO; BARROS, 2013).

Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001), teores naturais de Pb em plantas crescidas em áreas não contaminadas ou mineradas estão entre 0,1 a 10 mg kg⁻¹, com média 2 mg kg⁻¹. A toxicidade relativa para plantas é considerada moderada e em torno de 30-300 mg kg⁻¹, mas é contudo alta e acumulativa para mamíferos, de acordo com McBride (1994). Espécies arbóreas variam em sua tolerância à contaminação de Pb no solo. Souza et al. (2012) avaliaram diferentes indicadores fisiológicos em mudas de três leguminosas arbóreas brasileiras e encontraram maior tolerância para *Mimosa caesalpiniaefolia*. O Pb é um dos contaminantes mais comuns do ambiente, devido às inúmeras atividades industriais que favorecem sua distribuição. A Fundação Estadual do Meio Ambiente de Minas Gerais (FEAM) reportou, no Inventário de Áreas Contaminadas do Estado de Minas Gerais de 2012, que das 335 áreas monitoradas pela FEAM, o Pb é o segundo contaminante mais comum (26 áreas), enquanto o Zn ocorre em 12 áreas (FEAM, 2012).

A literatura documenta vários casos de contaminação ambiental por chumbo. Por exemplo, em 1956, com a instalação da Companhia Brasileira de Chumbo-COBRAC, em Santo Amaro da Purificação, no Recôncavo Baiano, que produzia anualmente 11.000 a 32.000 toneladas de chumbo, iniciou-se um processo de contaminação do solo por escória de chumbo. Entre 1960 e 1970, este material foi usado para pavimentação das ruas, pátios de escolas, em quintais residenciais etc., sem nenhum critério. Foram determinadas concentrações de até 13.000 mg kg⁻¹ na superfície dos solos e 200 µg kg⁻¹ para águas subterrâneas, ou 4 vezes o limite máximo estabelecido para água potável (MACHADO et al., 2004). Nos EUA, um incêndio em 04 de julho de 1866 em

Portland, ME, queimou cerca de 1.500 prédios. O chumbo contido na tinta virou cinzas e espalhou-se pela cidade, e em 2007, um estudo em 182 dessas casas reportou teores médios de Pb no solo em torno de 1.362 mg kg⁻¹, e alguns excederam 20.000 mg kg⁻¹ (ZIMMERMAN, 2013).

O chumbo não possui função fisiológica conhecida e seus efeitos tóxicos em animais superiores afetam quase todos os órgãos e sistemas vitais (XIE et al., 1998). O Pb entra no organismo humano principalmente pelas vias respiratória e gastrointestinal, e após absorção, pode ser encontrado no sangue, vísceras, ossos e dentes (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR, 1999). Em adultos, 95% do conteúdo corpóreo total do metal é armazenado nos ossos. A mobilização de Pb dos ossos para o sangue é maior durante os períodos de alteração óssea, tais como crescimento rápido na infância, gravidez, lactação, menopausa, desequilíbrios hormonais, entre outros (MOREIRA; MOREIRA, 2004). A ingestão máxima semanal de Pb era 25 µg kg⁻¹ (World Health Organization - WHO, 2010), mas foi revogada por ser insegura. A United States Food and Drug Administration -FDA (2010) estipula a ingestão máxima em 75 µg por dia (10% do valor que causa danos) para adultos.

2.1.2 Zinco

O zinco (Zn) foi descoberto pelo alemão Andreas Sigismund Marggraf em 1746. É um metal situado no grupo 12, número atômico 30 e massa atômica 65,41. A valência +2 é o único estado de oxidação possível em solos (WEBELEMENTS, 2010). Sólido em condições naturais, possui raio iônico (Zn⁺²): 0,088 nm (JOHNSTON; TOMBÁCZ, 2002), com coordenação octaedral (SCHULZE, 2002) e densidade de 7,13 g cm⁻³ (WEBELEMENTS, 2010).

O Zn é o 23° elemento mais abundante na crosta terrestre. Em geral, ocorre associado com rochas máficas (80 a 120 mg kg^{-1}) e ácidas

(40 a 60 mg kg⁻¹). A concentração de Zn é maior em sedimentos argilosos (80 a 120 mg kg⁻¹), enquanto em quartzitos e rochas carboníferas tende a ser menor (10 a 30 mg kg⁻¹). O Zn ocorre principalmente como sulfeto, mas também pode substituír Mg⁺² em silicatos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Existem poucos materiais de origem de solo com altas concentrações de Zn⁺², e de modo geral, a maioria dos materiais geológicos possui teores relativamente similares. Teores mais altos são observados em depósitos de rochas sulfetadas, e em rochas com o mineral esfalerita (ZnS), segundo Wilson et al. (2008). Alguns minerais com Zn são mostrados na Tabela 2.

A produção de Zn refinado no mundo foi estimada em 12,4 milhões de toneladas no ano de 2011, sendo os principais produtores mundiais a China com 31,5% (3,9 x 10^6 ton), e Austrália e Peru, ambos com 11,3% (1,4 x 10^6 ton). A produção brasileira é 1,6% (198 x 10^3 ton), sendo 45% do consumo nacional destinado para galvanização (Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM, 2011).

O Zn possui caráter calcófilo e, em solos aeróbicos ácidos, apresenta média mobilidade, controlada por formas trocáveis em argilas e matéria orgânica (AGBENIN; OLOJO, 2004), e adsorção específica por carbonatos, argilas, óxidos e matéria orgânica, segundo Wilson et al. (2008). No solo argiloso caulinítico, derivado de calcário e estudado por Kummer, Melo e Barros (2013), a maior parte dos 70 mg kg⁻¹ de Zn, estava retida em carbonatos e na fase residual extraída por HNO₃+HF+H₂O₂, sendo o teor trocável nulo.

Biondi et al. (2011) observaram que o teor de matéria orgânica na superfície do solo correlaciona-se aos teores de Zn, demonstrando a afinidade desse elemento pela matéria orgânica do solo. Tendência similar foi observada por Araújo e Nascimento (2005) em extrações sequenciais, onde os maiores teores de Zn foram associados às frações orgânicas e residuais. Porém, solos antropizados de aterros sanitários de Manaus - AM, apresentaram grande

adsorção de Zn e Pb em fases amorfas e cristalinas de ferro, o que não ocorreu em solos nativos, sugerindo grande poder de retenção por fases recém-formadas ou intemperizadas a partir de resíduos industriais (ANICETO; HORBE, 2012). Para solos de terra preta de índio no Pará, Silva et al. (2012) reportaram que a digestão $HClO_4 + HF$ apresentou teores de Zn variando entre 107 mg kg⁻¹ a 3 cm de profundidade e 68 mg kg⁻¹ a 80 cm de profundidade, enquanto os teores por Mehlich-1, variaram entre 8 e 0, nas mesmas profundidades. Houve uma maior variação do Mehlich-1 do que para a digestão $HClO_4 + HF$, sugerindo que o Mehlich-1 é um extrator que produz resultados mais variáveis em profundidade do que a digestão ácida.

Mineral/Grupo	Fórmula química	Ocorrência
Esfalerita* (sulfeto)	ZnS	Todos os tipos de rochas. Minas de Morro Agudo, Paracatu; Januária-Itacarambi- Montalvânia, MG
Guimaraesita (fosfato)	$\begin{array}{c} (Ca_2(Zn,Mg,Fe)_5\\Be_4(PO4)_6(OH)_4\bullet 6H_2O)\end{array}$	Pegmatito, Itutinga, MG
Zinc-zippeita (sulfato)	$(Zn(UO_2)_6(SO_4)_3)_{10} \cdot 16(H_2O))$	Mina Hillside, Arizona
*Willemita (silicato)	Zn_2SiO_4	Minerais metamorfizados. Mina de Vazante, MG
*Hemimorfita (silicato)	$[Zn_4Si_2O_7(OH)_2.H_2O]$	Mina de Vazante, MG
Minrecordita (carbonato)	$CaZn(CO_3)_2$	Mina Tsumeb, Namíbia
**Hydrozincita (carbonato)	[Zn ₅ (OH) ₆ (CO3) ₂]	Solos calcários contaminados
Zincita (óxido)	(Zn,Mn)O	Em minas de New Jersey

Tabela 2 Alguns minerais de Zn em rochas e solosMineral/GrupoFórmula química

Fonte: Mineralogy Database (2010), exceto: *Alecrim (1982); **Doner; Grossl (2002).

O pH é o principal fator associado com a adsorção e a disponibilidade de elementos-traço, devido à alteração das espécies em solução e pela influência do balanço de cargas elétricas superficiais (HARTER, 1983; CASAGRANDE et al., 2004; CASAGRANDE; SOARES; MOUTA, 2008). A quantidade de sítios de adsorção com maior afinidade pelo Zn aumenta com o aumento de pH (CASAGRANDE et al., 2004), pela protonação de cargas variáveis. O aumento de pH promove ainda a quimiossorção em óxidos e arestas de aluminossilicatos, e a complexação com a matéria orgânica, diminuindo fortemente sua solubilidade. Segundo Casagrande, Soares e Mouta (2008) existe uma forte dependência da adsorção do Zn com o pH, que independe do solo ou de sua profundidade. Esses autores observaram um aumento da adsorção variando de 20 a 90% em um intervalo de pH de 4-6. A presença de complexos Zn-orgânicos e condições altamente alcalinas (formando Zn-oxiânions), promovem o aumento da solubilidade de Zn no solo (MCBRIDE, 1994). KARATHANASIS (2002) observou que os principais sólidos que controlam a solubilidade do Zn são Zn(OH)₂, ZnCO₃, ZnSiO₄ e ZnS.

O Zn é um nutriente mineral essencial para plantas e animais e atua como cofator em muitas enzimas. Em plantas, seu papel mais importante é como componente de enzimas, como desidrogenases, proteinases, e fosfoidrolases, e também como funções relacionadas ao metabolismo de carboidratos, proteínas, fosfatos e formação de auxinas, RNA e ribossomos. Existem evidências de que o Zn estimula a resistência de plantas a períodos quentes e secos, e a doenças bacterianas e fúngicas, segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001). Sua toxicidade relativa é considerada baixa a moderada para plantas não altamente sensíveis ou tolerantes (~100-400 mg kg⁻¹), e baixa a moderada para mamíferos, de acordo com McBride (1994). Em humanos, o Zn ocorre em todos os tecidos e fluidos corporais, especialmente nos músculos esqueléticos (60% do total). O Zn é componente de mais de 300 enzimas envolvidas no metabolismo de outros

micronutrientes, proteínas, lipídeos e carboidratos, síntese de ácidos nucleicos, estabiliza a estrutura molecular de componentes celulares. Além disso, o Zn é essencial para transcrição de nucleotídeos, o que o faz essencial a todos os organismos vivos, e desempenha papel central no sistema imunológico (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION - FAO, 2001). A ingestão diária recomendada de zinco em adultos é em torno de 15 mg, segundo o Ministério da Saúde (Brasil, 1998). Estima-se que 31% da população humana está sujeita à deficiência de zinco, variando entre 4 e 73% a depender do local (CAULFIELD; BLACK, 2004). Assim, é comum o uso de suplementos nutricionais com Zn, mas isto implica em custo alto e possível dosagem em excesso. Segundo a National Academy of Sciences (2013), a dose máxima tolerável a longo prazo é de 40 mg dia⁻¹ para adultos > 19 anos. Atualmente, há grande interesse em melhorar a nutrição humana por meio de maior absorção de Zn pelas culturas agrícolas, prática chamada de biofortificação (WHITE; BROADLEY, 2009).

2.1.3 Chumbo e zinco em solos brasileiros

O estudo de elementos-traço em solos brasileiros é ainda incipiente. Em geral, os teores naturais de metais variam em função da composição do material de origem, das classes de solos, e de fatores como clima, processos pedogenéticos, organismos e vegetação. No Brasil, o CONAMA (2009) estabeleceu a normatização nacional sobre teores naturais de alguns elementos-traço em solos e reconheceu a importância das diferenças ambientais regionais. A recomendação do CONAMA (2009) em sua resolução 420/2009, anexo I, estabeleceu critérios e valores orientadores para substâncias químicas, assim como procedimentos e ações de investigação e gestão para o gerenciamento de áreas contaminadas por estas substâncias. O anexo I da Resolução acima sugere, para a interpretação dos resultados, o uso do percentil 75 ou percentil 90,

retiradas previamente as anomalias (*outliers*). Segundo Rohde (2008), do ponto de vista ambiental, a anomalia significativa ocorre quando um ou mais elementos apresentam concentrações superiores às concentrações naturais devido à existência de contaminação do ambiente. Por outro lado, a anomalia não-significativa ocorre em função de processos naturais do ambiente, desde que não apresentem ameaças do ponto de vista ambiental.

A tabela 3 mostra alguns teores de Pb e Zn encontrados no Estado de Minas Gerais e outras regiões do Brasil. Marques, Curi e Schulze (2002) relataram valores médios (\pm desvio padrão) de Pb em torno de 10 \pm 6 mg kg⁻¹ em alguns solos, na região do Cerrado. Os autores relataram ainda que as concentrações de Pb e Zn foram especialmente maiores em Latossolos derivados de basalto. Segundo Marques et al. (2004), em termos comparativos, os níveis de Zn e Pb no Cerrado atingiram aproximadamente 40% dos valores médios mundiais, o que foi atribuído à perda relativa pedogênica de elementos-traço bivalentes nestes solos ácidos e altamente intemperizados. Os valores médios (\pm desvio) de Zn de 38±54 mg kg⁻¹, em região de Cerrado, foram comparáveis às concentrações médias mundiais de 50 mg kg⁻¹ (MARQUES; CURI; SCHULZE, 2002).

n	Camada ou	localidade	Rocha	Pb	1	Zn	1	Argila	Carbono Mét	Carbono Método/		Fonte
	horizonte	locultuute	косни	(mg kg	·')	(mg kg	g ⁻¹)	¹ in gina	orgânico	leitura	I once	
				média	Р	média	P 75	$(g kg^{-1})$	$(g kg^{-1})$			
				(desvio)	75	(desvio)						
2	0-20 cm	Lavras, MG	Gnaisse	19 (3)	-	18 (8)	-	720	24 (6)	1/*	а	
2	0-20 cm	São João Del Rei, MG	Argilitos e siltitos	13 (4)	-	19 (3)	-	695 (23)	24 (6)	1/*	а	
71	A e B	Estado de MG	-	10	16	27	31	-	-	1/**	b	
191	A e B	Estado de MG	-	4	-	13	-	-	-	1/**	b	
5	0-20 cm	Noroeste MG	Arenito	6 (3)	-	15 (5)	-	220 (152)	12 (6)	4	c	
5	0-20 cm	Triângulo Mineiro, MG	basalto	10 (2)	-	45 (26)	-	453 (201)	20 (8)	4	c	
	В	Alto Paranaíba, MG	sedimentos argilosos	65	-	27	-	650	-	5/*	d	
	В	Juiz de Fora, MG	charnoquitos	54	-	36	-	700	-	5/*	d	
	В	Abre Campo, MG	gnaisse	50	-	42	-	600	-	5/*	d	
	В	São Gotardo, MG	tufito	92	-	32	-	860	-	5/*	d	
56	0-20 cm	Litoral, ES	-	5	< 5	21	30	-	36 (31)	3/**	e	
43	В	Estado do Paraná	Arenito, basalto etc	23 (6)	26	75 (32)	103	-	-	4	f	
84	0-20 cm	Estado de SP	-	-	17	-	60	405	10	2/*	g	

Tabela 3 Teores médios, (desvio padrão) e percentil 75 de Pb e Zn e propriedades do solo, no Brasil

Método: ¹digestão HNO₃ (USEPA, 3051 A); ²Aqua Regia HCl:HNO₃ (3:1); ³USEPA 3052; ⁴fluorescência de raios-X; ⁵ataque ácido: HNO₃-HF-H₂SO₄ e HCl. Leitura: *FAAS; **ICP OES. Fonte: ^aCAMPOS et al. 2003; ^bCAIRES (2009); ^cMARQUES (2000); ^dKER (1995); ^cPAYE et al. (2010); ^fLICHT et al. (2006); ^gCETESB (2005) – valores medianos para argila e carbono orgânico.

Tabela 3, conclusão

n	Camada ou horizonte	localidade	Rocha	Pb (mg kg ⁻¹)		Zn (mg kg	g ⁻¹)	Argila	Carbono orgânico	Método/ leitura	Fonte
				média (desvio)	P 75	média (desvio)	P 75	$(g kg^{-1})$	$(g kg^{-1})$		
10	А	Zona da Mata ⁽¹⁾ , PE	rochas metamórficas	-	-	24 (19)	39	-	22 (13)	1/**	h
11	А	Agreste, PE	sedimentos terciários	-	-	17 (12)	16	-	25 (15)	1/**	h
12	А	Sertão, PE	-	-	-	20 (15)	27	-	12 (5)	1/**	h
10	В	Zona da Mata, PE	-	-	-	18 (17)	27	-	7 (4)	1/**	h
11	В	Agreste, PE	-	-	-	12 (9)	14	-	19 (16)	1/**	h
12	В	Sertão, PE	- sedimentos	-	-	21 (18)	30	-	6 (3)	1/**	h
19	0-20 cm	MT, RO	terciários marinhos	8 (3)	9	7 (5)	3	307 (174)	13 (7)	1/*	i
19	0-20 cm	MT, RO	Idem ao anterior	15 (5)	18	22 (20)	40	307 (174)	13 (7)	2/*	i
132	0-20 cm	Pará, AM	-	-	5		8			1/**	i

Método: ¹digestão HNO₃ (USEPA, 3051 A); ²Aqua Regia HCl:HNO₃ (3:1). Leitura: *FAAS; **ICP OES. Fonte: ^hBIONDI et al. 2011; ⁱSANTOS (2011); ^jFERNANDES; ALLEONI; BRAZ (2011).

É bem conhecida a forte sorção de Pb, Zn e outros elementos traço por hematita e óxidos de Mn (MCKENZIE, 1980). Em Latossolos e Argissolos brasileiros, o aumento de pH com a calagem proporciona grande aumento na retenção de Zn e Pb (MATOS et al., 2001), as vezes causando deficiência de Zn. Por meio da variação da força iônica em suspensões de solos, demonstrou-se que a adsorção de Pb entre pH 4,5-6,5 foi predominantemente específica, com alta afinidade pelos óxidos de ferro, especialmente hematita, na ordem Latossolo Vermelho distroférrico>Latossolo Vermelho>Latossolo Vermelho-Amarelo>Latossolo Amarelo, sem efeito da matéria orgânica (PIERANGELI et al., 2001).

Gomes et al. (2001) mostraram que Cd, Zn and Ni, metais com baixos coeficientes de distribuição K_d (que expressa a afinidade de sorção pela fase sólida), são facilmente trocáveis por metais com altos valores de K_d , como o Cr, Cu e Pb. Assim, solos com altos teores de Cd, Zn e Ni podem representar uma ameaça para ambiente, já que podem ser mais facilmente mobilizados para a solução do solo, lençol freático e tecidos de plantas do que Cr, Cu e Pb. Esses resultados reforçam a idéia da alta adsorção de Pb e Cu em Latossolos comparado com Cd e Zn (FONTES et al., 2000), e a relativa imobilidade de Pb e Cu em contraposição a Cd e Zn ao longo de um perfil de Latossolo (MATOS et al., 1996).

De acordo com McBride (1994), a ordem de afinidade de metais divalentes pela matéria orgânica do solo observada é: Cu>Ni>Pb>Co>Ca>Zn>Mn. Em concordância, Gomes et al. (2001) observaram em solos brasileiros maior adsorção de Pb comparado com o Zn. O Pb foi mais fortemente adsorvido em solos mais jovens como Argissolos e Luvissolos com pH entre 6,0-6,7 e alta CTC, enquanto o Zn apresentou maior afinidade em Latossolos com pH 4,9-5,5. Após remoção de matéria orgânica, a adsorção potencial do Zn foi menor do que a de Pb (FONTES; GOMES, 2003). Segundo esses autores, a adsorção de Pb e Zn foi menor em Latossolos do que em Argissolos e Nitossolos.

A afinidade de certos elementos-traço pelo ânion fosfato representa potencial para uso em mitigação de solos contaminados. Harris (2002) relata que, com a adição de fosfatos naturais, o Pb reage com fosfato em solução e forma minerais pouco solúveis como a piromorfita, enquanto o Zn e o Cd podem formar complexos na superfície dos fosfatos. Biondi et al. (2011) afirmaram que solos de argila predominantemente caulinítica e baixos teores de óxidos de Fe e Mn possuem menor capacidade de reter metais pesados por processos de sorção. Devido a isso, esses metais podem ser mais facilmente perdidos do sistema.

A tabela 3 sintetiza uma revisão de literatura sobre teores de Pb e Zn em Minas Gerais e outras localidades no Brasil. Fadigas et al. (2002) estimaram as concentrações naturais de metais traços (método *aqua regia*) e avaliaram os resultados incluindo propriedades e materiais de origem de solos, por meio de correlações de Pearson e análise de componentes principais. Em geral, os teores médios (\pm desvio) de Zn foram 19,8 \pm 10,8 mg kg⁻¹, com quartil superior (75%) em torno de 24,5 mg kg⁻¹. Ainda, Fadigas et al. (2006) avaliaram estudos independentes, onde camadas de solos cultivados (horizontes A, B ou C) e diferentes métodos de digestão ácida foram usados para propor valores de referência em concentrações naturais de solos brasileiros. Neste estudo, solos sobre basaltos ou materiais derivados apresentaram valores com quartil superior (75%) de 79 e 19 mg kg⁻¹ para Zn e Pb, enquanto para sedimentos terciários e quaternários, o quartil superior (75%) foi 6 e 40 mg kg⁻¹ para Zn e Pb, respectivamente.

Por meio de digestão nítrica, Campos et al. (2003) trabalharam com solos em áreas experimentais não contaminadas, em diferentes regiões do Brasil e relataram teores médios (±desvio) de Pb e Zn de respectivamente 22±9 e 39±24 mg kg⁻¹, para Latossolos brasileiros predominantemente argilosos a 0-20 cm de profundidade. Com o método *aqua regia*, os autores mostraram teores de Pb variando entre 6 a 31 mg kg⁻¹, com valores médios em torno de 18 mg kg⁻¹, ou seja, 29% mais baixos em média, que os teores observados para digestão nítrica, o que pode ser devido ao sistema hermeticamente fechado no primeiro processo. Paye et al. (2010) reportaram para solos (0-20 cm) no litoral do Espírito Santo teores médios (\pm CV) de Pb e Zn em torno de 9 (\pm 159) e 23 (\pm 87) mg kg⁻¹, respectivamente, por digestão nítrico-fluorídrica.

Lemos (2000) propôs, para o estabelecimento dos valores de referência de qualidade para o Estado de São Paulo, o uso do quartil superior (75%) dos resultados analíticos. Para solos, com extração por *aqua regia*, os valores de referência de qualidade e prevenção sugeridos foram respectivamente 17 e 72 mg kg⁻¹ para Pb, e para Zn, 60 e 300 mg kg⁻¹, respectivamente, conforme estabelecido pela CETESB (2005).

2.2 Geoestatística aplicada ao estudo de elementos-traço

A estatística espacial difere da estatística clássica na forma de avaliar a variação dos dados. A estatística clássica considera que variáveis aleatórias, independentes ou não entre si, não precisam ser descritas em termos geográficos. Na estatística espacial, as variáveis estão ordenadas por coordenadas geográficas, e existem várias abordagens de acordo com a natureza estocástica da observação. A geoestatística trata da análise de dados em superfícies contínuas, e considera não somente as medidas de posição e dispersão das variáveis, mas a dependência dessa variação em relação ao espaço de amostragem, como por exemplo a distância entre os pontos amostrais (intervalo h) ou a direção em que estas distâncias são tomadas.

Em geoestatística, quanto mais próximas são as amostras, maior é a relação de dependência entre seus valores (CLARK, 1979). A dependência pode

ser dos tipos: (1) entre variáveis diferentes no mesmo ponto (dependência nãoespacial); (2) para a mesma variável em pontos adjacentes, que depende da direção e h; (3) de uma variável num ponto no espaço com outra em outro ponto; (4) dependência espacial de uma variável para com as coordenadas que descrevem sua posição. A geoestatística descreve a estrutura da variabilidade espacial e a correlação entre os dados por meio do semivariograma, e pela técnica de krigagem, estima o valor da variável em pontos não amostrados.

Uma variável em geoestatística pode ser expressa pela soma de dois componentes, conforme a equação 1:

$$Z(\mathbf{x}) = m(\mathbf{x}) + \varepsilon'(\mathbf{x}) \tag{1}$$

onde Z(\mathbf{x}) é a ocorrência da variável Z no ponto \mathbf{x} ; $m(\mathbf{x})$ é a média ou tendência constante da variável, que é determinísticaⁱ; $\varepsilon'(\mathbf{x})$ é o erro estocásticoⁱⁱ, que varia localmente. Estes dois componentes são referidos por variáveis regionalizadas, que conforme Matheron (1963) são funções espaciais aparentemente contínuas e cuja variação não pode ser descrita por funções matemáticas simples (VIEIRA, 2000).

Aplicações geoestatísticas requerem que uma das três hipóteses seja atendida:

1. estacionaridade de segunda ordem: estipula que o componente determinístico, $m(\mathbf{x})$, independe da posição \mathbf{x} , e a variância das

ⁱ Variáveis ligadas entre si por relações funcionais, ou seja, que podem ser calculadas com precisão por expressões determinísticas, ex.: y = a - bx.

ⁱⁱ Aleatório, ou não previsível. Podem ser determinadas por expressões estocásticas, ex: $y = a - bx \pm e$.

diferenças entre duas amostras adjacentes é finita e depende somente da distância **h** entre elas. Isto pode ser descrito pela equação 2

$$Var[Z(\mathbf{x}) - Z(\mathbf{x} + \mathbf{h})] = E\left\{ [Z(\mathbf{x}) - Z(\mathbf{x} + \mathbf{h})]^2 \right\} = 2\gamma(\mathbf{h})$$
(2)

onde $\gamma(\mathbf{h})$ é chamado de semivariância. Podemos reescrever a equação 2 como a equação 3:

$$Z(\mathbf{x}) = m(\mathbf{x}) + \gamma(\mathbf{h}) + \varepsilon'$$
(3)

Em outras palavras, como supomos $m(\mathbf{x})$ ser constante, a variação local das amostras (e seu relacionamento espacial) pode ser caracterizado pela semivariância, que mede o nível de dependência entre valores de uma variável em pontos separados por uma distância h, e é definida como metade da esperança matemática do quadrado da diferença entre estes valores, conforme a equação 4:

$$\gamma(\mathbf{h}) = \frac{E\left\{ \left[Z(\mathbf{x}) - Z(\mathbf{x} + \mathbf{h}) \right]^2 \right\}}{2}$$
(4)

- Hipótese intrínseca: é menos restritiva que a anterior, pois não requer variância finita, isto é, pode explicar fenômenos com capacidade infinita de dispersão, por isso é a mais utilizada em geoestatística (VIEIRA, 2000);
- 3. Hipótese de tendência: similar a Equação 1, porém o termo $m(\mathbf{x})$ representa uma tendência principal a ser determinada.

Ao se plotar a semivariância obtida para diferentes intervalos h, contra estas distâncias, obtem-se o semivariograma, que é a ferramenta utilizada para estimar a ocorrência, o grau e a região de dependência espacial entre as amostras. A figura 1 exemplifica um semivariograma obtido para teores de argila (g kg⁻¹) no solo.





Figura 1 Exemplo de semivariograma (adaptado de SKORUPA et al., 2012a)

A região de dependência espacial é caracterizada pela existência de declividade da curva, o que significa que a variância aumenta com o aumento de h. O efeito pepita é a estimativa de semivariância para intervalos h menores do que o mínimo h planejado, indicado aqui pela ordenada (16.300) na intersecção com a curva. O patamar é o valor máximo de semivariância, no caso 52.230, que não mais varia de acordo com h. O alcance é a distância h (no caso 360.000) que é o limite de dependência espacial, ou seja, a partir dele a semivariância se torna constante com independência espacial entre amostras (VALERIANO; PRADO, 2001). Conhecendo-se a dependência espacial entre as amostras por meio do semivariograma, é possível estimar valores da variável de interesse pelo método da krigagem ou *kriging*, nome dado por Georges Matheron (1963) em
homenagem ao matemático sul-africano Danie G. Krige (1919-2013). Esta técnica permite minimizar o erro ou variância associado a cada estimativa, em intervalos menores que h. Além da estimativa do valor da variável, a krigagem possibilita a estimativa da variância amostral para cada ponto (VIEIRA, 2000).

Muitas propriedades em ciência ambiental possuem distribuição assimétrica com alguns valores muito baixos ou muito altos com grande efeito sobre as medidas de posição e dispersão. Segundo Goovaerts (1997), estes valores extremos podem ser tratados por: remoção da base de dados, inserção em uma população separada, transformação de dados, e uso de estatística robusta. Para este caso, existem vários estimadores de semivariância na literatura, dentre os quais:

a) Estimador Clássico de Matheron (1962), equação 5

$$\gamma(h) = \frac{1}{2n(h)} \sum_{i=1}^{n(h)} [Z(x_i + h) - Z(x_i)]^2$$
(5)

b) Estimador Robusto de Cressie e Hawkins (1980), equação 6

$$\gamma(h) = \frac{\left[\frac{1}{n(h)}\sum_{i=1}^{n(h)} \left| Z(x_i + h) - Z(x_i) \right|^{0,5} \right]^4}{2\left(0,457 + \frac{0,494}{n(h)}\right)}$$
(6)

c) Estimador das Medianas de Cressie (1993), equação 7

$$\frac{med\left[\left|Z(x_{i}+h)-Z(x_{i})\right|^{0,5}\right]^{4}}{2(0,457)}$$
(7)

Teixeira e Scalon (2013) compararam estimadores de semivariância de Matheron, Cressie e Hawkins, Mediana, Hastlet e Genton em populações com diferentes *outliers* e tamanhos amostrais e concluiram que o estimador robusto de Cressie e Hawkins e da Mediana de Cressie mostraram bons desempenhos na presença de muitos *outliers* e não-normalidade.

As semivariâncias obtidas com os estimadores geram uma nuvem de pontos, sobre a qual é necessário ajustar um modelo teórico de semivariograma, para uma representação contínua da dependência espacial. Pode-se citar os seguintes modelos:

a) Esférico, equação 8

$$\gamma(h) = \begin{cases} C_0 + C_1 \left[\frac{3}{2} \left(\frac{h}{a} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{h}{a} \right)^3 \right], \text{ para } 0 \le h \le a \\ C_0 + C_1, \text{ para } h > 0 \end{cases}$$
(8)

b) Exponencial, equação 9

$$\gamma(h) = C_0 + C_1 \left[1 - e^{\left[-3(h/a) \right]} \right]$$
, se h \neq 0; se h=0, $\gamma(h) = 0$ (9)

c) Gaussiano, equação 10

$$\gamma(h) = C_0 + C_1 \left[1 - e^{\left[-3(h/a)^2 \right]} \right]$$
, se h \neq 0; se h=0, $\gamma(h) = 0$ (10)

d) Matérn, equação 11

$$\gamma(h) = \left[2^{\kappa-1}\Gamma(\kappa)\right]^{-1} \left(\frac{h}{a}\right)^{\kappa} K_{\kappa}\left(\frac{h}{a}\right), \text{ se } h \neq 0; \text{ se } h=0, \ \gamma(h) = 0$$
(11)

onde *K* é o parâmetro ordem que determina a suavidade do sinal. $\Gamma(\kappa)$ é a função Gama e K_K é a função Bessel.

e) Wave, equação 12

$$\gamma(h) = C_0^2 + \frac{a}{h} \operatorname{sen}\left(\frac{h}{a}\right), \text{ se } h \neq 0; \text{ se } h = 0, \ \gamma(h) = 0$$
(12)

$$\gamma(h) = C_0 + C_h$$
, se $h \neq 0$; se $h=0, \ \gamma(h) = 0$ (13)

g) Pepita Pura, equação 14

$$\gamma(h) = C_0$$
, se $h \neq 0$; se $h=0$, $\gamma(h) = 0$ (14)

A escolha do modelo de semivariograma a ser utilizado é uma etapa muito importante, visto que o semivariograma é a síntese das características estruturais do fenômeno ou processo e representa a dependência espacial de forma contínua (SOARES, 2000). Existem vários métodos para a escolha do modelo a ser utilizado, como, por exemplo, o coeficiente de determinação do ajuste dos pontos à curva do semivariograma, a soma de quadrados de resíduos e a validação cruzada da respectiva krigagem. Na validação cruzada, estima-se, a partir da vizinhança, o valor de um ponto conhecido. Após esta estimativa, o valor real desta amostra é reintroduzido à base de dados e o processo se repete para cada uma das outras amostras, comparando-se ao final os valores observados e os estimados.

No semivariograma, é útil delimitar uma distância h máxima (*Cut-off*) para a estimativa da semivariância. As estimativas de semivariância para distâncias maiores que a máxima delimitada costumam ser menos precisas, devido à menor quantidade de pares de pontos utilizados, e acabam perdendo o sentido prático (CLARK, 1979). Os pontos além desta distância máxima são considerados não-influentes (ISAAKS; SRIVASTAVA, 1989). Segundo Andriotti (2003), esta distância máxima não deve ser inferior a 50% da maior distância h nominal. O autor ressalta que um dos objetivos principais na modelagem do semivariograma é a avaliação do alcance, sendo importante que o modelo se ajuste bem aos primeiros pontos.

É importante notar que a variabilidade espacial, o semivariograma e a krigagem independem do tamanho da área amostral. Existe uma grande quantidade de informações sobre a variabilidade espacial de indicadores de fertilidade do solo ou produção vegetal em escala local, isto é, parcelas experimentais ou fazendas (MELLO et al., 2005; GUEDES FILHO et al., 2010; ZANÃO JÚNIOR et al., 2010), que compreendem áreas da ordem de poucos km². Sabe-se pouco sobre a viabilidade do emprego de ferramentas geoestatísticas para o estudo de solos em escala regional no Brasil. Silva, Souza Junior e Costa (2010) propuseram por meio de krigagem o mapa de classes de valores de suscetibilidade magnética do horizonte B de solos para todo o Estado do Paraná, num total de 45 pontos, embora não tenham sido mostrados os modelos dos semivariogramas e validação cruzada. Skorupa et al. (2012a) apresentaram mapas preliminares de pH, teores de carbono orgânico do solo e argila por krigagem ordinária (n=336) sob vegetação nativa em Minas Gerais, e os respectivos semivariogramas e validações cruzadas. Da mesma forma, mapas preliminares de teores de óxidos de Fe e Mn no solo, bem como de Pb e Zn por digestão nítrica, foram apresentados por Skorupa et al. (2012b, c). Mello et al. (2012) ajustaram semivariogramas exponenciais e gaussianos e construiram mapas por krigagem ordinária para precipitação e erosividade da chuva para a área total do Espírito Santo, baseados em informações de 129 estações pluviométricas de pelo menos 10 anos consecutivos. Segundo Minasny et al.

(2013), não há regra geral para espaçamento de grade (*grid*) e densidade de amostragem, para mapeamento digital de solos, mas a acurácia da predição aumenta com a última. Estes autores compilaram a literatura sobre mapas digitais de carbono orgânico do solo em diferentes escalas, incluindo semivariogramas para toda a Austrália e até mesmo para o globo terrestre, e concluíram que somente os mapeamentos geoestatísticos mostram estimativas de incerteza e apenas metade mostram algum tipo de validação.

2.3 Fragmentação florestal em Minas Gerais

A maioria das formações de vegetação nativa do Brasil compreende atualmente áreas descontínuas de tamanho altamente variável (fragmentos florestais), resultado do desmatamento generalizado. Contudo, estas áreas possuem fundamental importância para a biodiversidade e proteção de solos e água. A Mata Atlântica é um dos biomas mais ameaçados e abrange vários estados das regiões sul, sudeste, centro-oeste e nordeste, onde cerca de 70% da população brasileira se concentra. Diversas fisionomias vegetais compõem a Mata Atântica, como as florestas estacionais semideciduais, deciduais, e as florestas ombrófilas densa, aberta e mista. As Florestas Estacionais Semideciduais foram as mais alteradas pela ocupação humana (OLIVEIRA-FILHO; FLUMINHAN-FILHO, 1999); seus fragmentos ocupavam cerca de 5,2 milhões de hectares (ha) no ano de 2007, em Minas Gerais (SCOLFORO, 2008). Fragmentos preservados de Floresta Decidual de Terra Firme, também conhecida como mata seca, ocupavam cerca de 2 milhões de ha em 2007, em Minas Gerais (SCOLFORO, 2008).

O Cerrado brasileiro possui uma extensão de 204,7 milhões de ha. Considerada uma das savanas mais ricas em biodiversidade do mundo, compreende mais de 10.000 espécies de plantas, sendo 4.400 espécies endêmicas (ca. 1,5% do total de espécies vasculares do mundo), incluindo diversos tipos fitosionômicos (OLIVEIRA; MARQUIS, 2002). Em Minas Gerais, as áreas atualmente ocupadas por Campo Cerrado, Cerrado Sensu Stricto e Cerradão ocupavam em 2007 cerca de 1.489, 5.504 e 353 mil ha, respectivamente (SCOLFORO, 2008), especialmente nas regiões central e oeste. Ainda, reportou-se para Minas Gerais a ocorrência de formações campestres (Campo e Campo Rupestre) em grandes extensões (~4,5 milhões de hectares). Os fragmentos de Florestas Ombrófilas ocupavam cerca de 9,6 milhões de ha no domínio da Mata Atlântica (BRASIL, 2007) e 224.000 ha em Minas Gerais (SCOLFORO, 2008). Os fragmentos de Florestas Ombrófilas ocorrem comumente em maior altitude e sob alta precipitação pluvial média anual no sudeste de Minas Gerais, o que pode favorecer o acúmulo de matéria orgânica quando os solos possuem textura média ou argilosa e suficiente biomassa vegetal (DIAS et al., 2003). Ao todo, a área sob flora nativa em Minas Gerais compreendia aproximadamente 19,6 milhões de ha em 2007 (SCOLFORO, 2008).

Embora já exista a iniciativa da criação de bancos de dados de solos no Brasil (BENEDETTI et al., 2008), pouco se sabe sobre como as formações vegetais nativas se distribuem em relação à variabilidade e fertilidade natural de solos do Brasil. São conhecidos os trabalhos em Minas Gerais sobre florestas de galeria por Oliveira Filho et al. (1994), que propuseram uma classificação ecológica de espécies de acordo com fertilidade e topografía dos solos.

3 OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo é a determinação de concentrações naturais de Pb e Zn na camada de 0-20 cm de solos sob Cerrado e florestas nativas em Minas Gerais. Os objetivos específicos são:

- 1. determinar teores semi-totais e disponíveis de Pb e Zn em solos sob fragmentos florestais e Cerrado em Minas Gerais;
- avaliar a variabilidade espacial dos teores de Pb e Zn, por meio de técnicas geoestatísticas, bem como das demais propriedades de solos sob vegetação nativa;
- 3. avaliar se os teores semi-totais de Pb e Zn afetam a distribuição das fitofisionomias em Minas Gerais.

4 HIPÓTESES

Neste trabalho serão testadas as seguintes hipóteses:

- 1. Teores de Pb e Zn em solos de MG podem ser mapeados por técnicas geoestatísticas em escala estadual;
- 2. Teores de Pb e Zn afetam a distribuição das fitofisionomias nativas.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Descrição da área de estudo

Minas Gerais ocupa uma área total de 586.528 km², com grande variação altimétrica (Figura 2). A cobertura de flora nativa é de 196.552 km², envolvendo basicamente 13 tipos de fisionomias: floresta estacional (semidecidual montana e sub-montana e decidual montana e sub-montana), floresta ombrófila (montana, sub-montana, alto montana), Cerrado sensu stricto, Campo Cerrado, Campo Rupestre, Cerradão, Vereda, (SCOLFORO, 2008). Praticamente todos os tipos de materiais de origem do solo ocorrem em Minas Gerais, em especial o complexo granito-gnaisse, sedimentos arenosos, argilosos, calcários e, bem como derrames basálticos, intrusões máficas e ultramáficas, e formações ferríferas (COMPANHIA MINERADORA DE MINAS GERAIS -COMIG, 2003), o que proporciona grande variabilidade de solos para um levantamento de nível estadual. As principais ordens taxonômicas de solos são Latossolo, Cambissolo, Argissolo, Neossolo, e em menor escala Nitossolo, Gleissolo e Plintossolo (FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE - FEAM et al., 2010). A temperatura média anual varia entre 17,5°C (Maria da Fé, INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA -INMET, 2012) a 25°C (Aimorés), e a precipitação entre 750 mm (Espinosa) e 1.647 mm (Juiz de Fora). A evaporação média anual varia entre 698 mm (Cel. Pacheco) a 2.360 mm (Monte Azul) (BRASIL, 1992).



Figura 2 Mapa altimétrico de Minas Gerais e bacias hidrográficas federais (modelo de elevação digital a partir de dados do IBGE)

5.2 Amostragem

A amostragem de solos foi realizada pela equipe de campo do projeto Inventário Florestal do Estado de Minas Gerais, no período de 2005 a 2007 (CARVALHO; SCOLFORO, 2008). Tal amostragem foi concebida para fins de levantamento do número, frequência e produção de espécies da flora nativa das diferentes fitofísionomias do Estado. Em resumo, foi idealizada estratificação em duas bases, por sub-bacia hidrográfica e por fitofísionomia. Devido à grande área amostrada, optou-se pelo procedimento de amostragem em dois estágios ou subamostragem, no qual o primeiro estágio foram os fragmentos (n=315), e o segundo as parcelas ou subunidades agrupadas sistematicamente dentro de cada fragmento. A distribuição dos fragmentos foi proporcional à área com vegetação dentro de cada sub-bacia e também pela respectiva porcentagem das fitofisionomias. Foram empregados três tamanhos de parcelas: 250 m^2 em áreas de preservação permanente da bacia do São Francisco, 300 m^2 para áreas experimentais, e 1.000 m² para a maioria das parcelas (SCOLFORO et al., 2006).

Para o estudo de solos, dos 169 fragmentos que compuseram o Inventário Florestal 2005-2007, foram selecionados 112 fragmentos de flora nativa (Figura 3a), com áreas entre 4 a 85.388 ha, sob oito fitofisionomias florestais (Tabela 4, Figura 3b). A Tabela 5 sumariza as informações sobre os fragmentos amostrados em cada fitosionomia. O número de parcelas por fragmento era variável, de modo que optou-se por selecionar três parcelas em cada um, embora por problemas de identificação de amostras, alguns poucos fragmentos tivessem 1, 2, 6 e 9 parcelas, totalizando 337 parcelas. O anexo A mostra a relação de fragmentos incluídos no presente estudo e algumas informações pertinentes. Com exceção de trinta parcelas de 10 x 30 m e três de 10 x 25 m, conforme mencionada acima, cada parcela consistiu de uma faixa de 10 x 100 m. Para cada parcela, foi extraída uma amostra de solo, composta por duas subamostras, coletadas a 25 m de cada borda da parcela, na profundidade de 0-20 cm. Para evitar contaminação das amostras por metais, as amostras foram coletadas com trado de aço inoxidável. O ponto central de todas as parcelas foi georreferenciado.



Figura 3a Mapa da localização dos 169 fragmentos de vegetação nativa que compuseram o Inventário Florestal (2005-2007) e os 112 fragmentos selecionados para este estudo





Figura 3b Alocação dos fragmentos com as respectivas fitofisionomias e mapa de domínios da Caatinga, Cerrado e Mapa Atlântica (adaptado de CARVALHO et al., 2008)

Tabela	4	Fitofisionomias dos fragmentos amostrados e respectivas
		classificações, no Estado de Minas Gerais (CARVALHO;
		SCOLFORO, 2008; SCOLFORO; MELLO; OLIVEIRA, 2008;
		SCOLFORO; MELLO; SILVA, 2008; MELLO; SCOLFORO;
		CARVALHO 2008)

Classe (estrutura) Subclasse (clima/déficit hídrico)		Subgrupo (fisionomia)	Características	Abrangência latidudinal amostrada
Cerrado	, ,	Campo Cerrado	cobertura arbórea: 1- 55%, média 19% (Furley, 1999)	15,6-19,0 °S
Cerrado	Estacional	Cerrado Sensu Stricto	cobertura arbórea: >30% e 3-8 m de altura (Oliveira Filho; Ratter, 2002)	14,6-19,4 °S
Cerrado	Estacional	Cerradão	cobertura arbórea: 15- 85%, média de 46% (Furley, 1999); 50-90% e 8-12 m de altura (Oliveira Filho; Ratter, 2002)	18,5-19,7 °S
Floresta	Estacional	Semidecidual	4 a 6 meses secos ou 3 meses abaixo de 15°C (Veloso, 1992), com queda de 20 a 70% da massa foliar (Oliveira Filho et al., 2006)	15,4-22,2 °S
Floresta	Estacional	Semidecidual Ciliar	Idem ao anterior, porém adjacente a cursos d'água	15,4-22,2 °S
Floresta	Estacional	Decidual Terra firme	4 a 6 meses secos ou 3 meses abaixo de 15°C (Veloso, 1992), com queda > 70% da massa foliar (Oliveira Filho et al., 2006)	14,8-17,1 °S
Floresta	Estacional	Decidual Ciliar	idem ao anterior, porém adjacente a cursos d'água	14,8-17,1 °S
Floresta	Ombrófila	-	0 a 4 meses secos (Veloso, 1992), com queda < 20% da massa foliar (Oliveira Filho et al., 2006)	22,1-22,3 °S

Tabela 5 Número de fragmentos e amostras por fitofisionomia, e respectivas amplitudes e médias, de altitude, temperatura média anual, precipitação média anual, volume de madeira e área, em Minas Gerais (CARVALHO; SCOLFORO, 2008; MELLO; SCOLFORO; CARVALHO, 2008; SCOLFORO; MELLO; OLIVEIRA, 2008; SCOLFORO; MELLO; SILVA, 2008). Florestas Decidual e Semidecidual incluem formações ciliares

Fitofisionomia	Campo Cerrado	Cerrado	Cerradão	Decidual	Semidecidual	Ombrófila
Número de	5	46	5	8	43	5
fragmentos						
Número de amostras	15	123	18	24	142	15
Altitude (m)	522 - 1.041	500-1.047	359 - 900	349 - 722	198 - 1.664	993 - 2.035
	$(770)^1$	(697)	(618)	(486)	(667)	(1.574)
Temperatura média	22 - 23	20 - 24	21 - 23	23 - 25	17 -26	14 -17
anual ² (°C)	(22)	(22)	(22)	(24)	(22)	(15)
Precipitação média	908 - 1362	913 - 1.659	1.599 - 1.802	876 -962	860 - 1.733	1.591 - 1.808
anual (mm)	(1.116)	(1.230)	(1.678)	(914)	(1.303)	(1.706)
Volume lenhoso	12 - 23	16 - 107	105 - 180	56 - 187	23 - 339	212 - 370
$(m^3 ha^{-1})$	(18)	(49)	(129)	(90)	(213)	(287)
Área por fragmento	237 - 1.557	16 - 4.922	63 - 1.479	144 - 85.388	4 - 39.713	55 - 251
(ha)	(578)	(443)	(503)	(7.843)	(8.006)	(160)

¹média(desvio padrão); ²temperatura e precipitação médias anuais estimadas por interpolação entre estações vizinhas.

5.3 Procedimentos analíticos de rotina

As análises químicas de rotina e composição granulométrica foram realizadas nos laboratórios do Departamento de Ciência do Solo, UFLA, segundo métodos compilados pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa (1997), e conforme detalhado a seguir. As amostras de solos foram secas à sombra e peneiradas em malha de nylon de 2 mm de diâmetro para obtenção de terra fina seca ao ar (TFSA), com o intuito de evitar qualquer tipo de contaminação por metal.

5.3.1 Granulometria

A determinação da composição granulométrica foi realizada pelo método do hidrômetro de Bouyoucos modificado (CARVALHO et al., 1988; FONTES, 1982). Foram transferidos 50 g de TFSA para recipiente de 250 mL, adicionando-se 25 mL de NaOH 1 mol L⁻¹ para dispersão, e 200 mL de água destilada. O material permaneceu sob agitação lenta durante 16 horas a 30 rpm no agitador rotatório vertical. Em seguida, a suspensão foi passada pela peneira de 0,053 mm, com auxílio de jatos de água destilada, para coleta da areia. A fração areia retida na peneira foi transferida para um béquer de 100 mL, colocada em estufa a 105-110°C por 24 horas, e pesada para o cálculo da areia total. O material em suspensão que passou pela peneira foi transferido para a proveta de 1.000 mL, e o volume completado com água destilada. Após o tempo de sedimentação (3 h), coletou-se por sifonamento 5 cm da suspensão em uma proveta de 250 mL e com o auxílio do hidrômetro, foi realizada a leitura do teor de argila na supensão, posteriormente corrigido após medição da temperatura da suspensão. Com os resultados da areia total e da argila, calculou-se por diferença

percentagem do silte, e os resultados foram expressos como TFSE (terra fina seca em estufa) após correção para umidade higroscópica.

5.3.2 pH do solo

O pH do solo foi determinado em água na proporção de 1:2,5 com 10 cm³ de TFSA e água destilada. Agitou-se com bastão de vidro por aproximadamente 30 segundos, permanecendo em repouso por 1 hora. Realizou-se a leitura em potenciômetro com eletrodo combinado, após a agitação da suspensão.

5.3.3 Fósforo, potássio, ferro, chumbo, zinco e manganês disponíveis

Para extração, colocaram-se em um erlenmeyer de 250 mL, 10 cm³ de TFSA e 100 mL de solução extratora Mehlich-1 (H_2SO_4 0,025 mol L⁻¹ + HCl 0,05 mol L⁻¹), seguido por 5 minutos em agitador circular horizontal e repouso por 16 horas. Para determinação de P, foram pipetados 5 mL do sobrenadante, adicionados 10 mL de solução ácida de molibdato de amônio diluída e ácido ascórbico como redutor, agitando-se e deixando em repouso por 30 minutos, para desenvolver a cor. Logo após realizou-se a leitura no fotocolorímetro, usando filtro vermelho 725 nm. O K foi determinado por fotometria de chama. Para Fe, Pb, Zn e Mn foi determinado o peso do solo contido em 10 cm³ de TFSA, a determinação foi feita por absorção atômica, e os resultados expressos em mg kg⁻¹ de solo seco em estufa.

5.3.4 Fósforo remanescente

Para determinação do P-remanescente foram adicionados em um erlenmeyer de 125 mL, 5 cm³ de TFSA e 50 mL de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ contendo 60 mg L⁻¹ de P. A suspensão foi agitada por 5 minutos e deixada em repouso por 16 horas. Coletou-se uma alíquota de 10 mL do sobrenadante em balão volumétrico de 50 mL, completando-se o volume com água destilada. Misturou-se 5 mL da solução diluída com 5 mL da solução coquetel (solução 725 + ácido ascórbico). Decorrido 30 minutos, foi feita a leitura da absorbância no comprimento de onda de 725 nm.

5.3.5 Extração de cálcio, magnésio e alumínio

Para extração de Ca, Mg e Al, colocou-se em um erlenmeyer de 250 mL, 10 cm³ de TFSA e adicionou-se 100 mL de solução extratora KCl 1 mol L⁻¹, agitando-se durante 5 minutos em agitador circular horizontal, seguido de repouso por 16 horas. Após este período, o Ca e Mg foram determinados por absorção atômica e o Al foi titulado com NaOH 0,0125 mol L⁻¹, utilizando azul de bromotimol como indicador.

5.3.6 Acidez potencial (H⁺+Al⁺³)

Para extração da acidez potencial do solo (H^++Al^{3+}) , foram colocados em balão volumétrico de 1 L, nessa ordem: 106,2 g de CaCl₂.2H₂O, 6,0 g de K₂CrO₄, 4,0 g de acetato de cálcio e 5,0 mL de trietanolamina, e adicionados cerca de 700 mL de água deionizada, para preparo da solução SMP. Separadamente, dissolveu-se em béquer, 3,6 g de p-nitrofenol em cerca de 200 mL. Em seguida, após filtragem, transferiu-se a solução para o balão volumétrico. No dia seguinte, homogenizou-se e ajustou-se o pH para 7,0, completando o volume final. Transferiram-se 10 cm³ de TFSA e 5 mL de solução SMP tamponada a pH 7,0. Agitou-se por aproximadamente 15 minutos, e após repouso de 1 hora, H+Al³ foi determinado indiretamente pela variação do pH (QUAGGIO; RAIJ, 2001).

5.3.7 Carbono orgânico

O carbono orgânico foi determinado por oxidação em K₂CrO₄. Transferiu-se 1 cm³ de TFSA para um erlenmeyer de 250 mL. Adicionaram-se 10 mL de solução de Na₂Cr₂O₇ 0,167 mol L⁻¹ e rapidamente 20 mL de H₂SO₄ concentrado. Agitou-se essa mistura por 10 minutos em movimento circular horizontal a 180 rpm. Após 1 hora de repouso, adicionou-se 50 mL de água deionizada. No dia seguinte, após decantação, realizou-se a leitura por colorimetria do excesso de Cr⁺³ em solução, com λ = 650 nm (CANTARELLA; QUAGGIO; RAIJ, 2001).

5.4 Análises laboratoriais de metais de interesse

Amostras de aproximadamente 5 g de TFSA (< 2 mm) foram moídas em almofariz de ágata e passadas em peneira <0,150 mm de abertura de malha para a determinação da umidade residual, extração de Pb e Zn, e óxidos de Fe e Mn. Alíquotas de 0,5 g de TFSA foram colocadas em cadinhos com pesos conhecidos e secos em estufa de circulação forçada a 110°C por 24 h para determinação da umidade residual.

5.4.1 Teores semi-totais de chumbo e zinco

Cerca de 0,5 g de TFSA moídos < 0,150 mm foram colocados em tubos de digestão de alta pressão, adicionando-se 5 mL de ácido nítrico 65% (v/v) bidestilado para extração dos teores semi-totais de Pb e Zn, por ataque ácido em forno de microondas, conforme método SW-846 3051A (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA, 2011). O método tem como princípio dissolver componentes da matriz do solo, exceto minerais resistentes como quartzo, dióxido de titânio e outros óxidos, considerados estáveis no ambiente, e assim excluídos como fontes de poluentes (USEPA, 2011).

Os tubos foram aquecidos em forno de microondas marca CEM, modelo Mars 5 (Matthews, NC), com potência de 600 W a 175°C, em tubos Teflon® PTFE por 10 min, na pressão aproximada de 0,76 MPa. Os reagentes utilizados foram de alto grau de pureza (Sigma Aldrich® ou Merck®), sendo o HNO₃ previamente destilado antes da digestão. Após resfriamento (~20 min), os extratos foram filtrados com auxílio de 5 mL de água bidestilada e o volume final ajustado para 10 mL. As digestões e análises foram realizadas em duplicatas utilizando-se um branco e um solo padrão Orangeburg (2002/103) por série de 24 amostras. As soluções-padrão para calibração da curva analítica de Pb e Zn foram preparadas a partir de solução estoque de 1.000 mg kg⁻¹, nas concentrações da curva analítica de Zn de 0,00; 0,25; 0,50; 1,25; 2,50 mg kg⁻¹, e de Pb, 0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 mg kg⁻¹ (absorção atômica) e 0,0; 75; 150 e 300 µg (forno de grafite).

Os teores de Pb e Zn foram determinados em aparelho de absorção atômica de chama, por aspiração direta das soluções aquosas em chama aracetileno, com comprimentos de ondas para Pb: 220,35 e Zn: 213,35 nm. Amostras que apresentaram teores abaixo do limite de detecção foram lidas por espectrofotometria de absorção atômica Perkin Elmer Aanalyst 800 (Shelton, CT), com atomização em forno de grafite, no Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental, DCS - UFLA.

O controle de qualidade das digestões foi avaliado por meio de taxas de recuperação das amostras de solo de referência Orangeburg e calculado pela equação 15:

% recuperação =
$$100 \left(\frac{VM}{VR} \right)$$
 (15)

em que:

VM = valores medianos obtidos das amostras, após digestão, e VR = valores medianos das amostras do solo de referência.

O limite de detecção do método (*LDM*) foi calculado (Equação 16) pela média e o desvio padrão de 10 leituras dos brancos, em que: $\frac{1}{x}$ = média de 10 brancos; *t*=valor de Student a 0,01 de probabilidade e n-1 graus de liberdade (n=10 e α =0,01, *t*=3,250); *s*=desvio padrão dos 10 brancos; *d*=fator de diluição das amostras após a digestão, empregando-se a seguinte equação (16), segundo American Public Health Association – APHA (1989):

$$LDM = (x + t \times s) \times d \tag{16}$$

5.4.2 Óxidos de ferro e manganês

Os óxidos totais de Fe e Mn foram extraídos por ditionito-citratobicarbonato de sódio (DCB), a partir de amostra de 1 g de TFSA triturada < 0,150 mm. Adicionaram-se a um tubo de ensaio 5 mL de solução tampão citrato-bicarbonato (pH 7,1-7,3) e 0,2 g de ditionito de sódio, em banho-maria a 70°C (MEHRA; JACKSON, 1960). Agitou-se manualmente a cada 3 minutos durante os 15 minutos de extração. Removeram-se os tubos do banho-maria, adicionou-se 1 mL de solução saturada de NaCl e agitou-se manualmente. Em seguida, o material foi centrifugado por 5 minutos a 2.500 rpm, e o extrato transferido para balão de 100 mL. Repetiu-se esta operação por 3 até 10 extrações sucessivas, com o intuito de obter resíduo incolor. Ao final, efetuou-se uma lavagem com 10 mL de solução tampão e 1 mL de solução saturada de NaCl, transferindo-se os extratos para o mesmo balão volumétrico e ajustandose o volume final de 100 mL com água destilada. O ditionito de sódio (Na₂S₂O₄) reduz os óxidos de Fe³⁺ do solo, resultando na solubilização do Fe²⁺ e dos elementos sorvidos e/ou contidos na estrutura dos óxidos de Fe, como o Mn. O citrato de sódio (Na₃C₆H₅O₇.2H₂O) atua como agente quelante que mantém o Fe em solução, e o bicarbonato de sódio (NaHCO₃), como agente tamponante do pH da solução. A curva analítica do Fe foi elaborada com solução estoque de 100 mg kg⁻¹ e balões volumétricos de 50 mL, completando-se o volume com solução citrato-bicarbonato. Procedeu-se da mesma maneira para o Mn, tranferindo-se 0,25; 0,50; 1,25; e 2,5 mL. As concentrações da curva analítica de Fe foram 0,00; 1,0; 2,0; 5,0 e 10 mg kg⁻¹, e para Mn, 0,0; 0,5; 2,5 e 5,0 mg kg⁻¹. As leituras foram realizadas no espectofotômetro de absorção atômica, sendo o Fe lido a 248,3 nm, e o Mn a 279,5 nm.

Os teores de óxidos de Fe de baixa cristalinidade foram também determinados. Pesou-se 0.8 g de amostra de TFSA < 0.150 mm diretamente em

tubos de centrífuga de 100 mL com tampa e vedados à luz. Em seguida, adicionaram-se 40 mL de solução tampão de oxalato ácido de amônio (reagente de Tamm) a pH 2,9-3,0. Agitou-se mecanicamente por 2 horas, e em seguida, após centrifugação por 5 minutos a 2.500 rpm, o sobrenadante foi transferido para o balão e o volume final ajustado a 100 mL com água destilada. Para a preparação da curva analítica do Fe, transferiram-se 0,5; 1,0; 2,5 e 5,0 mL da solução estoque de 100 mg kg⁻¹ para balões volumétricos de 50 mL, completando o volume com reagente de Tamm. As leituras foram realizadas no espectrofotômetro de absorção atômica, a 248,3 nm. O tratamento com oxalato ácido no escuro remove a maioria dos óxidos de Fe não-cristalinos ou amorfos, pois a presença de luz favorece a remoção de ambos óxidos cristalinos e não-cristalinos a partir de materiais do solo (SCHWERTMANN, 1973).

5.5 Difratometria de raios-X

Para as análises de difratometria de raios-X, foram selecionadas 24 amostras de solos, com base nos teores de Pb da digestão nítrica, buscando-se as oito amostras com os teores mais baixos, as oito com os teores mais altos, e outras oito em torno da mediana. As frações argila e silte, separadas da areia por peneiramento em malha de 53 μ m, foram posteriormente separadas pipetando a fração argila após decorrido o devido tempo de sedimentação segundo a Lei de Stokes. A fração de argila separada foi saturada com MgCl₂ concentrado, e depois pipetada sobre lâminas de vidro, formando uma película com a evaporação à temperatura ambiente, permitindo deposição horizontal dos minerais planares, intensificando assim seus picos diagnósticos. Após a secagem, as lâminas foram levadas ao difratômetro de raios-X Phillips® PW 1830/1840 (Lelyweg, Holanda), com radiação CoK α e filtro de Fe, em passos de 0,01°, no intervalo de 5-45°20, a 25 mA e 35kV. A fração areia foi colocada em porta-amostra e levada ao difratômetro de raios-X para análise conforme descrito para a argila, no intervalo 5-70°20.

5.6 Análises Estatísticas

Para a interpretação estatística dos teores de Pb e Zn, em que alguns resultados analíticos foram menores que o LDM, considerou-se como resultado na matriz de dados o valor LDM/2, segundo procedimento sugerido pelo Anexo I do CONAMA (2009).

Para caracterização dos dados, todos os resultados foram sumarizados por estatística descritiva, considerando as medidas de posição, média, mediana, e de dispersão, valores mínimos e máximos, desvio padrão e coeficiente de variação, e percentil 75 e 90, assim como a distribuição de frequência e o respectivo teste de normalidade pelo método de Shapiro-Wilk, com o programa JMP 5.1 (SAS Institute, Cary, NC). A medida de assimetria de distribuição foi calculada pelo coeficiente de assimetria de Pearson pela equação 17:

$$Assimetria(As) = \frac{3(média - mediana)}{desvio \, padrão}$$
(17)

considerando-se a distribuição simétrica se |As| < 0,15; assimétrica moderada se $0,15 \le |As| < 1,0$; assimétrica forte, se $|As| \ge 1,0$. Quando a média aritmética é maior que a moda a distribuição é dita assimétrica à direita ou positiva, e quando menor a distribuição é simétrica à esquerda ou negativa (WEBSTER; OLIVER, 2001). Para analisar as relações entre as variáveis de interesse, foram determinadas correlações lineares de Spearman entre os teores de Pb e Zn, e demais propriedades de solos, com o programa JMP 5.1 (SAS Institute, Cary, NC).

A visualização da variação dos solos no espaço apresenta grande interesse para várias aplicações em diferentes áreas do conhecimento. Portanto, os resultados foram também submetidos a análise de variabilidade espacial, por elaboração de semivariograma isotrópico ajustado pelo método dos quadrados mínimos ordinários. Para o conjunto de 337 parcelas, notou-se que algumas eram tão próximas que foram descritas pelas mesmas coordenadas geográficas, de modo que optou-se por determinar as médias das mesmas, resultando em um número final máximo de 333 parcelas. Para elaborar os semivariogramas, foram utilizados dois estimadores: o clássico de Matheron (1962), adequado para dados com distribuição normal, e o robusto de Cressie e Hawkins (1980), menos sensível a valores extremos. Contudo, em alguns casos como para K, P, Zn_M foi necessário retirar 1 outlier para um ajuste efetivo, enquanto para Pb e Zn semitotais foi preciso retirar 2 valores extremos. Devido à importância ambiental desses valores extremos de Pb e Zn, foram também elaborados semivariogramas que os incluíssem. Para cada estimador foram testados seis modelos: exponencial, esférico, gaussiano, Matérn, wave e pepita pura (item 2.2). Para Pb e Zn semi-totais foi utilizado ainda o estimador de medianas de Cressie (1993). Em todos os casos, a elaboração dos semivariogramas permitiu observar menor semivariância para o estimador de Cressie e Hawkins, que foi então selecionado para este estudo. Para o Pb e Zn semi-totais, observou-se menor semivariância para o estimador de medianas, que foi então utilizado. Para todas as variáveis, notou-se a existência de gradientes direcionais (drifts ou trends-tendências), que não permitiram assumir a estacionaridade de segunda ordem ou mesmo a hipótese intrínseca (WEBSTER; OLIVER, 2001) e foram portanto modeladas ('retiradas') caso a caso. Utilizou-se como critérios para a seleção dos melhores modelos o menor efeito pepita, assim como o maior coeficiente de determinação (r²) e menor erro padrão de predição das validações cruzadas das respectivas krigagens. Quando estes indicadores eram similares, considerou-se ainda os

melhores interceptos e declives das validações cruzadas. Adotou-se 80% da maior distância nominal entre os pontos (~1.356 km) para o cálculo dos semivariogramas, exceto em poucos casos quando o ajuste foi melhor ao se adotar 60%. A distância mínima entre parcelas foi de 19 m. Quando os semivariogramas indicaram dependência espacial, foram elaborados mapas por krigagem ordinária da área do Estado. As análises de geoestatística efetuadas no presente estudo foram realizadas pelo programa R (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2013), pacote geoR: geostatistical analysis (RIBEIRO JÚNIOR; DIGGLE, 2001). A superfície gerada foi transportada para o programa ArcGIS 9.3 (Los Angeles, CA), em que foi manipulada com segmentação em classes e pré-editada com adição da base geográfica Datum Horizontal SAD 69. Nos mapas de krigagens, os intervalos de classes foram baseados, quando possível, em limites adotados para interpretação de análise de fertilidade do solo e valores orientadores estabelecidos para o Estado de Minas Gerais (ALVAREZ V. et al., 1999; COPAM, 2011).

A relação entre as diferentes propriedades de solos e a distribuição das fitofisionomias está incluída no escopo da fitogeografia, e apresenta uma série de dificuldades relacionadas à representatividade e intensidade da amostragem. Dada a natureza deste trabalho, i.e. a grande área amostral e diversidade de formações vegetais, há condições únicas de obter uma perspectiva sobre o papel dos solos na fitogeografia de Minas Gerais. O arranjo de dados amostrais referentes a variáveis selecionadas e correlacionadas pode ser visualizado pela Análise de Componentes Principais (ACP). Esta é uma análise que reduz a dimensionalidade de um conjunto de dados, mostra as direções mais proeminentes e permite retratar a estrutura dos dados da maneira mais completa e com o menor número de variáveis possíveis (FERREIRA, 2011). Para *n* variáveis, *n* componentes principais são formados: o primeiro é a combinação linear de variáveis padronizadas que explica a maior variância possível; o

segundo é a combinação que explica a segunda maior variação, e assim por diante.

Primeiramente, foi construída uma base de dados composta pelas médias por fragmento (n=112). Posteriormente, foi realizada a padronização das variáveis, pela conversão em unidades Z, conforme a equação 18:

$$Z = \frac{\left(X - Xm\right)}{s} \tag{18}$$

onde Z é o valor padronizado, X é cada valor mensurado, Xm é a média, e s é o respectivo desvio padrão. Os componentes principais foram obtidos pela decomposição em valores singulares da matriz de dados padronizada. O número total de componentes foi decidido pela seleção daqueles que compreenderam a variância acumulada de 72%. Para tanto, foi necessária a remoção de dois fragmentos da base, referentes a uma floresta semidecidual ciliar em Iguatama, e uma floresta decidual ciliar em Januária (esta contendo os teores extremos de Pb e Zn semi-totais).

Assim, foram selecionados três componentes principais. Os fatores obtidos na ACP foram estratificados pelas diferentes fitofisionomias. Para esta análise foi utilizado o programa R (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2013), pacote *vegan: community ecology* (OKSANEN et al., 2013).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Distribuição de frequência e estatística descritiva

Os resultados da distribuição de frequência das propriedades dos solos sob vegetação nativa de Minas Gerais são apresentados na figura 4. Nenhuma das propriedades apresentou distribuição normal, com exceção do pH do solo, provavelmente porque esta é uma variável logarítmica (Figura 4a). Somente duas propriedades apresentaram distribuição simétrica, o pH e teor de areia (Figuras 4a,d). Todas as demais propriedades apresentaram distribuição fortemente assimétrica, exceto Al⁺³, H+Al, T, saturação por Al⁺³ (m), Premanescente e teor de argila (Figuras 4b,c,d,e) que foram moderadamente assimétricos. As propriedades fósforo disponível (P), acidez trocável (Al), acidez potencial (H+Al), CTC efetiva (t), CTC a pH 7 (T), carbono orgânico do solo (COS), ferro extraído por ditionito (Fe_d), por oxalato (Fe_o) e por Mehlich (Fe_M), mostraram distribuição assimétrica à direita, com concentração de muitos pontos com valores baixos em poucos intervalos de classes (Figuras 4a-f). Em adição, cálcio trocável (Ca), magnésio trocável (Mg), soma de bases (SB), saturação por bases (V), manganês por Mehlich e ditionito (Mn_M, Mn_d), Zn-Mehlich (Zn_M), Pb-Mehlich (Pb_M), Pb e Zn semi-totais por ácido nítrico apresentaram assimetria forte à direita (Figuras 4a-c,f-h), com grande concentração de pontos no intervalo mais baixo, e uma longa cauda de distribuição. No entanto, como já mencionado, a saturação por Al (m, Figura 4c) apresentou distribuição assimétrica à esquerda, com concentração de valores em intervalos de classes acima da média. Estas distribuições de frequência foram similares aos resultados reportados para as mesmas propriedades de análise de rotina em 518 solos na região central dos Cerrados (LOPES; COX, 1977).

Em relação à análise granulométrica do solo, o teor de silte (Figura 4d) apresentou assimetria forte à direita, denotando o predomínio de baixos valores. A fração argila (Figura 4e) mostrou distribuição moderadamente assimétrica à direita, enquanto a frequência do teor de areia foi simétrica (Figura 4d), igualmente distribuída ao longo de todas as classes. Estas duas propriedades apresentaram ainda caráter bimodal.



Figura 4a Distribuições de frequência para propriedades de solos. Nos diagramas *box-plot*, as 4 barras acima da caixa representam os percentis (%) 100 (máximo); 99,5; 97,5 e 90,0; dentro da caixa representam 75,0; média aritmética (dentro do losango); 50 (mediana) e 25; e abaixo, 10; 2,5; 0,0 (mínimo)



Figura 4b Distribuições de frequência para propriedades de solos



Figura 4c Distribuições de frequência para propriedades de solos



Figura 4d Distribuições de frequência para propriedades de solos



Figura 4e Distribuições de frequência para propriedades de solos



Figura 4f Distribuições de frequência para propriedades de solos



Figura 4g Distribuições de frequência para propriedades de solos


Figura 4h Distribuições de frequência para propriedades de solos

Os resultados da estatística descritiva das propriedades de solos estão na tabela 6. Os intervalos de classes foram mapeados considerando os critérios de interpretação de fertilidade do solo para fins agronômicos (ALVAREZ V. et al., 1999), quando disponível. O pH dos solos variou entre 3,6 a 6,7, com 50% dos resultados entre 4,4 a 5,2, e 90% menores ou igual a 5,6. No trabalho de Lopes e Cox (1977), a amplitude de pH reportada para o Cerrado foi menor, pois no presente estudo foram incluídas florestas ombrófilas e deciduais, com valores respectivamente menores e maiores de pH, do que a média geral (SKORUPA et al., 2012a).

Em 75 e 50% dos solos estudados, os teores de Ca e Mg trocáveis foram menores ou igual a 0,7 e 0,1 cmol_c dm⁻³, respectivamente, classificados como baixo e muito baixo. Em geral, o K disponível variou entre 11 a 406 mg dm⁻³, com média 63,3 mg dm⁻³, e 90% dos solos apresentaram teores até 128,2 mg dm⁻³. Como ocorrido para o pH, as amplitudes neste estudo foram maiores para Ca, Mg e K que as de Lopes e Cox (1977), devido à maior variabilidade de fitofisionomias e ambientes amostrados.

A soma de bases (SB) apresentou amplitude entre 0,2 a 40 cmol_c dm⁻³, e 75% dos resultados com teores até 1,5 cmol_c kg⁻¹, valores considerados baixos. Para a saturação por bases (V), mais de 75% dos resultados foram inferiores a 15,2%, valor considerado muito baixo.

O Al trocável variou entre 0 a 4,6 cmol_c dm⁻³, com 50% dos resultados entre 0,5 a 2 cmol_c dm⁻³, sendo 90% até 2,4 cmol_c dm⁻³. A acidez potencial (Al+H) variou entre 2 a 30 cmol_c dm⁻³, com média 10 cmol_c dm⁻³. Em geral, 50% dos solos apresentaram teores entre 4,5 a 14 cmol_c dm⁻³, e 90% dos resultados foram menores ou iguais a 19 cmol_c dm⁻³. A saturação por Al variou entre 0 a 92%, e cerca de 25% dos resultados apresentaram valores considerados médios a baixos.

A CTC efetiva variou entre 0,5 a 40 cmol_c dm⁻³, com 90% dos valores até 5,8 cmol_c dm⁻³, e a mediana de 2,2 cmol_c dm⁻³ mostra que metade dos solos apresentaram valores baixos a muito baixos. Classificação mais favorável foi encontrada para a CTC a pH 7, que variou entre 2 a 42 cmol_c dm⁻³ e apresentou 90% das amostras com valores maiores que 4,3 cmol_c dm⁻³, considerados médios a muito bons. Como os teores da CTC efetiva foram baixos, isto sugere que a maior parte da CTC a pH 7 é devida a grupos H⁺ protonáveis da matéria orgânica, o que está em acordo com a presença de vegetação nativa.

Em geral, os teores de P disponível variaram entre 0,7 a 47 mg dm⁻³, com média 3,8 mg dm⁻³. Ainda, 50% dos solos apresentaram teores de P disponível até 3 mg dm⁻³, valor próximo do limite considerado como muito baixo para solos de qualquer classe textural. Para o P-remanescente, os resultados variaram entre 0,6 a 60 mg L⁻¹, com 25% dos solos apresentando valores até 13,2 mg L⁻¹, sugerindo alta capacidade de retenção de P.

Os teores de argila variaram entre 40 a 840 g kg⁻¹, com 25% dos solos apresentando teores até 150 g kg⁻¹ e 50% com valores menores ou iguais a 290 g kg⁻¹. A amplitude dos teores de areia foi entre 10 a 960 g kg⁻¹, com 50% dos solos com teores entre 190 e 752 g kg⁻¹. Uma grande variação foi também observada para a fração silte, entre 0 a 700 g kg⁻¹, sendo 50% dos solos com teores até 130 g kg⁻¹ e 90% dos resultados até 500 g kg⁻¹.

Em termos gerais, 90% dos solos apresentaram teores de Fe_d e Mn_d em torno de 107 g kg⁻¹ e 532 mg kg⁻¹, respectivamente. Os teores de Mn foram em geral compatíveis com a amplitude reportada para Ferralsols por Kabata-Pendias e Pendias (2001), que ressaltam a predominância do Mn no solo na forma de óxidos e hidróxidos. Os maiores teores de Fe_d e Mn_d (~222 g kg⁻¹ e 3.000 mg kg⁻¹, respectivamente) foram comparáveis aos encontrados na região central de Minas Gerais (CARVALHO FILHO; CURI; SHINZATO, 2010; CARVALHO FILHO et al., 2011) para solos desenvolvidos sobre itabirito e dolomito ferruginoso, que são importantes minérios de Fe. Os teores de Fe_o variaram entre 0 a 11 g kg⁻¹ com 90% dos solos com teores até 4 g kg⁻¹. A taxa Fe_o/Fe_d variou entre 0 a 0,78 com 90% dos valores até 0,21. Os teores de Fe e Mn extraídos por Mehlich-1 (Fe_M e Mn_M) apresentaram amplitudes similares, com média 94 e 45 mg kg⁻¹, respectivamente. Porém, a razão Fe_M/Fe_d foi menor, com média 0,5% e máximo 4,9%, enquanto a razão Mn_M/Mn_d teve média 25% e máximo 95%, sugerindo maior disponibilidade relativa do Mn nos solos.

Tabela 6 Estatística descritiva das propriedades de solos

	pН	Р	К	Ca	Mg	SB	Al ⁺³	Al+H
mínimo	3,6	0,70	11,0	0,10	0,10	0,20	0,00	1,66
máximo	6,7	46,9	406	38,5	5,00	40,1	4,60	29,9
média	4,8	3,76	63,3	1,14	0,48	1,78	1,22	9,70
desvio	0,6	3,47	48,9	2,98	0,68	3,49	0,87	5,99
CV	0,12	0,92	0,77	2,62	1,44	1,97	0,71	0,62
assimetria	0,11	6,83	2,35	7,24	2,90	5,48	0,75	0,81
mediana	4,8	2,90	47,0	0,10	0,20	0,50	1,10	7,90
75%	5,2	4,32	78,0	0,70	0,55	1,50	1,80	13,7
90%	5,6	6,49	128,2	3,72	1,40	5,27	2,40	19,1
n	337	337	337	337	337	337	337	337
	t	Т	V	m	COS	P-rem	Areia	silte
mínimo	t 0,50	T 2,33	V 1,13	m 0	COS 3,14	P-rem 0,61	Areia 10,0	silte 0
mínimo máximo	t 0,50 40,1	T 2,33 42,2	V 1,13 95,1	m 0 92,1	COS 3,14 70,9	P-rem 0,61 60,0	Areia 10,0 960	silte 0 700
mínimo máximo média	t 0,50 40,1 3,08	T 2,33 42,2 11,5	V 1,13 95,1 15,9	m 0 92,1 58,2	COS 3,14 70,9 18,8	P-rem 0,61 60,0 26,7	Areia 10,0 960 463	silte 0 700 192
mínimo máximo média desvio	t 0,50 40,1 3,08 3,54	T 2,33 42,2 11,5 5,84	V 1,13 95,1 15,9 21,8	m 0 92,1 58,2 30,6	COS 3,14 70,9 18,8 10,6	P-rem 0,61 60,0 26,7 16,3	Areia 10,0 960 463 298	silte 0 700 192 172
mínimo máximo média desvio CV	t 0,50 40,1 3,08 3,54 1,15	T 2,33 42,2 11,5 5,84 0,51	V 1,13 95,1 15,9 21,8 1,37	m 0 92,1 58,2 30,6 0,52	COS 3,14 70,9 18,8 10,6 0,57	P-rem 0,61 60,0 26,7 16,3 0,61	Areia 10,0 960 463 298 0,64	silte 0 700 192 172 0,90
mínimo máximo média desvio CV assimetria	t 0,50 40,1 3,08 3,54 1,15 5,73	T 2,33 42,2 11,5 5,84 0,51 0,94	V 1,13 95,1 15,9 21,8 1,37 1,80	m 0 92,1 58,2 30,6 0,52 -0,90	COS 3,14 70,9 18,8 10,6 0,57 1,53	P-rem 0,61 60,0 26,7 16,3 0,61 0,29	Areia 10,0 960 463 298 0,64 0,14	silte 0 700 192 172 0,90 1,05
mínimo máximo média desvio CV assimetria mediana	t 0,50 40,1 3,08 3,54 1,15 5,73 2,20	T 2,33 42,2 11,5 5,84 0,51 0,94 10,8	V 1,13 95,1 15,9 21,8 1,37 1,80 5,60	m 0 92,1 58,2 30,6 0,52 -0,90 71,2	COS 3,14 70,9 18,8 10,6 0,57 1,53 16,9	P-rem 0,61 60,0 26,7 16,3 0,61 0,29 23,4	Areia 10,0 960 463 298 0,64 0,14 430	silte 0 700 192 172 0,90 1,05 130
mínimo máximo média desvio CV assimetria mediana 75%	t 0,50 40,1 3,08 3,54 1,15 5,73 2,20 3,20	T 2,33 42,2 11,5 5,84 0,51 0,94 10,8 14,6	V 1,13 95,1 15,9 21,8 1,37 1,80 5,60 15,2	m 0 92,1 58,2 30,6 0,52 -0,90 71,2 81,3	COS 3,14 70,9 18,8 10,6 0,577 1,533 16,9 25,0	P-rem 0,61 60,0 26,7 16,3 0,61 0,29 23,4 41,0	Areia 10,0 960 463 298 0,64 0,14 430 752	silte 0 700 192 172 0,90 1,05 130 300
mínimo máximo média desvio CV assimetria mediana 75% 90%	t 0,50 40,1 3,08 3,54 1,15 5,73 2,20 3,20 5,76	T 2,33 42,2 11,5 5,84 0,51 0,94 10,8 14,6 19,5	V 1,13 95,1 15,9 21,8 1,37 1,80 5,60 15,2 57,0	m 0 92,1 58,2 30,6 0,52 -0,90 71,2 81,3 87,0	COS 3,14 70,9 18,8 10,6 0,57 1,53 16,9 25,0 31,8	P-rem 0,61 60,0 26,7 16,3 0,61 0,29 23,4 41,0 50,2	Areia 10,0 960 463 298 0,64 0,14 430 752 890	silte 0 700 192 172 0,90 1,05 130 300 500

Teores de P, K em mg dm⁻³; Ca, Al, Al + H, SB, t, T a pH 7 em cmol_c dm⁻³; COS, areia e silte em g kg⁻¹; saturação por bases (V) e saturação por Al⁺³ (m) em %; P-remanescente (P-rem) em mg L⁻¹; CV: coeficiente de variação.

Tabela 6, conclusão

	Argila	Feo	Fed	Fe _o / Fe _d	Fe _M	Fe _M / Fe _d	Mn _M	$\mathbf{Mn}_{\mathbf{d}}$
mínimo	40	0	0,48	0	5,68	0,01	0,21	0,36
máximo	840	10,9	222	0,78	509	4,89	479	3.086
média	344	2,08	46,3	0,08	93,9	0,48	44,5	194
desvio	214	1,83	45,4	0,09	85,4	0,71	70,7	369
CV	0,62	0,88	0,98	1,12	0,91	1,48	1,58	1,91
assimetria	0,40	2,19	1,70	3,56	2,09	2,97	2,51	4,12
mediana	290	1,68	34,2	0,05	64,4	0,18	11,9	60,4
75%	530	2,67	67,0	0,08	119	0,55	54,3	167
90%	650	3,81	107	0,21	200	1,33	142,8	532
n	314	222	222	222	330	216	330	216
	Mn _M / Mn _d	Pb _M	Pb	Pb _M / Pb	Zn _M	Zn _M / Zn	Zn	
mínimo	3,63	0	2,11	0	0	0	2,66	
máximo	95,4	6,92	278	96,3	78,2	76,6	495	
média	25,2	0,77	11,0	8,76	1,03	7,59	11,9	
desvio	18,0	0,89	16,4	10,1	4,49	9,16	29,1	
CV	0,71	1,16	1,49	1,15	4,34	1,21	2,44	
assimetria	1,42	2,73	13,30	3,37	15,7	3,43	14,0	
25%	1,50	0,11	5,48	1,57	0,16	2,45	2,66	
mediana	21,6	0,54	9,35	6,48	0,32	4,52	7,70	
75%	33,6	1,14	14,1	12,8	0,76	8,86	12,6	
90%	47,7	1,80	17,8	19,0	2,50	17,2	21,1	
97,5%	78,3	2,93	24,0	31,3	4,24	34,4	45,0	
99,5%	95,1	6,71	148	71,8	35,5	62,4	250,0	
n	207	330	337	330	330	330	337	

Teores de argila, $Fe_d e Fe_o em g kg^{-1}$; $Fe_M Mn_M, Mn_d, Pb_M Pb$ semi-total Zn_M, Zn semi-total em mg kg⁻¹; Fe_M/Fe_d , Mn_M/Mnd , Pb_M/Pb , Zn_M/Zn em%; CV: coeficiente de variação.

6.2 Teores de Pb e Zn

6.2.1 Teores de Pb e Zn disponíveis

O limite de detecção para o Pb e Zn pelo método Mehlich-1 foi 0,1 mg kg⁻¹. O teor de Pb_M atingiu valor máximo de 6,92 mg kg⁻¹, com mediana de 0,54

e média 0,77 mg kg⁻¹, com CV de 116%. O teor de Zn_M foi mais variável, atingindo máximo de 78, com mediana 0,32 e média 1,03 mg kg⁻¹, com CV 434%, a maior variação dentre todas as variáveis analisadas. Estes números indicam que o Zn_M mostra mais valores baixos do que o Pb_M, embora os valores altos de Zn_M sejam uma ordem de grandeza maiores, resultando em maior média.

Em termos de disponibilidade relativa (teor extraído por Mehlich/teor semi-total), nota-se que o Pb e Zn apresentaram distribuições de frequência e médias semelhantes de 8,76 e 7,59%, respectivamente. Para ambos os elementos, 90% dos solos apresentam disponibilidade relativa de até 19%. O Pb apresentou disponibilidade relativa máxima de 96,3% e o Zn 76,6%, referentes a apenas 1 ou 2 amostras da base de dados, cujos teores semi-totais foram baixos (<LD), sem portanto indicar risco potencial ao ambiente.

6.2.2 Teores de Pb e Zn semi-totais

Os limites de detecção do método encontrados foram, para Pb, 4,22 \pm 0,05 mg kg⁻¹ e 5,31 \pm 0,05 mg kg⁻¹ para Zn. Para cada um desses limites considerou-se um fator de 20 vezes, o que indica limites de detecção para o aparelho de 0,21 e 0,27 mg L⁻¹, para Pb e Zn, respectivamente. O solo de referência Orangeburg apresenta como valor padronizado os teores de Pb: 6,1 \pm 4,65 e Zn: 16,8 \pm 4,7 mg kg⁻¹ (mediana \pm desvio), respectivamente. No presente estudo, os teores recuperados obtidos foram, para Pb: 4,84 \pm 2,0, e para Zn: 13,81 \pm 1,2 mg kg⁻¹. Os teores semi-totais de Pb foram extremamente variáveis, entre 2,1 a 277,9 mg kg⁻¹. A média geral (10,96 mg kg⁻¹) foi inferior à média mundial de 25 mg kg⁻¹ reportada por Kabata-Pendias e Pendias (2001), mas compatível com valores observados em solos brasileiros derivados de rochas ricas em Fe (MARQUES; CURI; SCHULZE, 2002). Para Zn, os valores

oscilaram entre 2,66 e 495 mg kg⁻¹, com teor médio em torno de 11,92 mg kg⁻¹, inferior à média global de 64 mg kg-1, reportada por KABATA-PENDIAS e PENDIAS (2001). No entanto, tal média foi similar a de solos derivados de petroplintita (MARQUES; CURI; SCHULZE, 2002). Os valores médios reportados aqui foram em geral menores do que as médias observadas em outros locais do Brasil, mas compatíveis aos reportados por Caires (2009) em 191 solos de Minas Gerais, que foram de 4 e 13 mg kg⁻¹ para Pb e Zn, respectivamente, pelo método USEPA 3051 A. Por meio de digestão nítrica, Campos et al. (2003) relataram teores médios de Pb e Zn de respectivamente 22 ± 9 e 39 ± 24 mg kg⁻¹, para Latossolos brasileiros predominantemente argilosos a 0-20 cm de profundidade. Paye et al. (2010) reportaram para solos (0-20 cm) no litoral do Espírito Santo valores médios de Pb e Zn em torno de 9 e 23 mg kg⁻¹, respectivamente, por digestão nítrico-fluorídrica, enquanto Burak et al. (2010) relataram para o noroeste de Minas Gerais valores médios de Pb e Zn em torno de 40,34 e 44,97 mg kg⁻¹, respectivamente, por digestão nítrico-clorídrica, associados a maciços de rochas carbonáticas. Em termos gerais, 90% dos solos apresentaram teores de Pb e Zn até 17,8 mg kg⁻¹ e 21,1 mg kg⁻¹. Para Pb, 75% dos teores mensurados foram < 14,1 mg kg⁻¹, ou 72% do P 75 obtido para estipular o valor de referência de qualidade publicado pela COPAM (2011), que foi de 19,5 mg kg⁻¹. Para Zn, esta diferença foi ainda maior, pois o P 75 obtido no presente trabalho (12,6 mg kg⁻¹) foi apenas 27% do fixado pela COPAM (2011) de 46,5 mg kg⁻¹. É provável que tais diferenças sejam devidas ao fato do presente trabalho incluir apenas amostras de solos sob vegetação nativa, enquanto a base de dados utilizada para a definição da Deliberação Normativa nº 166, de 29 de Junho de 2011 não especifica o uso atual das áreas amostradas (MELLO; ABRAHÃO, 2013). A grande diferença entre os valores percentil 0,75 para Zn no presente trabalho e na Deliberação Normativa acima, em comparação à verificada para o Pb, sugere que solos sob cultivo agrícola foram utilizados, uma vez que o Zn é utilizado como fertilizante e fungicida. Isto sugere ainda que calibração de valores de referência de qualidade utilizando apenas solos sob vegetação nativa seria inadequada para fins de controle da qualidade ambiental em áreas agrícolas ou antropizadas, pois a maioria estaria acima dos valores P 75 estabelecidos neste estudo. Porém, o fato de que valores de Pb e Zn acima do limite de prevenção (72 e 300 mg kg⁻¹) tenham sido detectados em solos sob florestas ciliares neste e em outro estudo (TOLEDO, 2012), na bacia do São Francisco, demonstra que nem sempre a contaminação antrópica deve ser considerada a causa mais provável de valores anômalos de elementos-traço. Situação semelhante foi encontrada em Fernando de Noronha, onde apesar da baixa atividade humana, níveis de Ba, Cr, Ni e Sb no solo superam valores de prevenção, devido à geologia vulcânica local (NASCIMENTO; BIONDI, 2013). No presente trabalho, a remoção desses 'outliers' da base de dados não afetou os valores médios, medianas, P 75 e P 90, de modo que optou-se por mantê-los. Ainda, sua eventual remoção resultaria na má representação da variabilidade natural desses elementos, e poderia induzir à noção de que solos com estes valores seriam necessariamente contaminados, ensejando mesmo autuações indevidas de proprietários rurais por parte de órgãos ambientais.

Finalmente, foi observado que os valores P 75 para Pb_M e Pb semi-total foram maiores do que para Zn_M e Zn semi-total, respectivamente, o que era inesperado devido à maior ocorrência de Zn na crosta terrestre. É possível que isto seja devido à maior solubilidade do Zn e sua lixiviação mais pronunciada. Contudo, os percentis 90% e superiores para Zn foram maiores do que para Pb, devido aos valores extremos de Zn serem relativamente mais altos do que os de Pb.

6.3 Variabilidade espacial: semivariogramas

A tabela 7 mostra os modelos e parâmetros obtidos para os três melhores semivariogramas ajustados para cada propriedade de solos. Os modelos exponencial, esférico e gaussiano explicaram melhor as semivariâncias encontradas para a maioria das propriedades, enquanto modelos do tipo *wave* e *Matérn* foram adequados para as propriedades Fe_o , Fe_o/Fe_d , Mn_d , Pb_M e Zn_M . O modelo pepita pura foi usado quando houve independência espacial para todos os valores de intervalo de distância h (variância constante), como para Pb_M/Pb . A tabela 8 apresenta os parâmetros das validações cruzadas das krigagens referentes aos modelos mostrados na tabela 7. Os coeficientes de determinação referentes aos modelos efetivamente selecionados para a confecção dos mapas variaram entre 0,102 (Fe_o/Fe_d , *Matérn*) e 0,683 (P-remanescente, esférico). Em

geral, as krigagens com $r^2 > 0,40$ apresentaram intercepto não-significativo e declive próximo a 1, denotando o bom poder de predição das propriedades. Por outro lado, as propriedades que apresentaram $r^2 < 0,3$ tenderam a apresentar declives maiores ou menores que 1,0, indicando subestimativa ou superestimativa dos dados, respectivamente.

Tabela 7 Parâmetros dos melhores semivariogramas obtidos

Variável	Modelo	^a C ₀	¹⁰ C ₁	^с А (m)	$^{a}C_{0}+C_{1}$	$^{e}C_{1}/(C_{0}+C_{1})$
pН	exponencial	0,125	0,077	93.631	0,202	0,382
pН	gaussiano	0,168	0,032	209.073	0,200	0,160
pН	esférico	0,044	0,156	92.506	0,199	0,781
^f P	exponencial	2,031	3,111	576.201	2,031	0,605
${}^{\mathrm{f}}\mathrm{P}$	gaussiano	2,399	1,941	407.181	4,340	0,447
${}^{\mathrm{f}}\mathrm{P}$	esférico	2,134	2,209	848.002	4,343	0,509
${}^{\mathrm{f}}\mathrm{K}$	exponencial	380,3	962,4	29.941	1.343	0,717
${}^{\mathrm{f}}\mathrm{K}$	gaussiano	793,5	552,0	57.467	1.345	0,410
^f K	esférico	669,8	674,9	112.372	1.345	0,502
Ca	exponencial	0,480	1,645	148.911	2,125	0,774
Ca	gaussiano	0,855	1,216	180.834	2,071	0,587
Ca	esférico	0,738	1,346	412.076	2,084	0,646
Mg	exponencial	0,144	0,092	189.185	0,236	0,390
Mg	gaussiano	0,167	0,071	277.962	0,238	0,298
Mg	esférico	0,142	0,078	253.755	0,220	0,355
SB	exponencial	1,502	2,362	136.160	3,864	0,611
SB	gaussiano	2,069	1,730	171.440	3,799	0,455
SB	esférico	1,914	1,907	395.798	3,822	0,499
Al	exponencial	0,409	0,084	157.186	0,493	0,170
Al	gaussiano	0,410	0,081	157.186	0,491	0,164
Al	esférico	0,380	0,111	276.946	0,491	0,226
Al+H	exponencial	6,055	12,305	134.730	18,360	0,670
Al+H	gaussiano	7,306	10,364	113.551	17,671	0,586
Al+H	esférico	2,090	15,215	132.934	17,305	0,879
t	exponencial	1,793	2,014	96.062	3,807	0,529
t	gaussiano	2,242	1,527	115.643	3,769	0,405
t	esférico	1,915	1,844	216.904	3,759	0,491
Т	exponencial	9,48	9,48	134.730	18,960	0,500
Т	gaussiano	10,545	7,833	85.973	18,378	0,426
Т	esférico	7,558	10,721	132.934	18,279	0,586

^a C_0 =efeito pepita; ^b C_1 =diferença entre patamar e efeito pepita; ^cA=alcance em m; ^d C_0 + C_1 = patamar; ^egrau de dependência espacial (%). ^fFoi feita a remoção de alguns valores extremos (ver 5.6)

Tabela 7, continuação

Variável	Modelo	^a C ₀	^b C ₁	^c A (m)	$^{d}C_{0}+C_{1}$	${}^{e}C_{1}/(C_{0}+C_{1})$
V	exponencial	116,52	203,91	224.551	320,4	0,636
V	gaussiano	174,0	126,8	260.559	300,8	0,422
V	esférico	163,8	142,5	638.398	306,4	0,465
m	exponencial	421,6	259,9	49.710	681,5	0,381
m	gaussiano	285,3	392,4	33.979	677,7	0,579
m	esférico	262,9	414,8	80.731	677,7	0,612
COS	exponencial	17,68	52,92	224.551	70,60	0,749
COS	gaussiano	23,33	35,00	157.185	58,33	0,600
COS	esférico	14,58	43,65	276.946	58,23	0,750
P-rem	exponencial	69,19	109,55	67.669	178,74	0,613
P-rem	gaussiano	64,48	107,06	62.847	171,54	0,624
P-rem	esférico	43,14	128,41	127.537	171,55	0,749
Areia	exponencial	20.291	32.743	55.334	53.034	0,617
Areia	gaussiano	17.099	35.610	55.792	52.709	0,676
Areia	esférico	8.386	44.277	107.661	52.663	0,841
Silte	exponencial	10.890	10.220	40.807	21.110	0,484
Silte	gaussiano	11.931	9.176	52.763	21.107	0,435
Silte	esférico	11.068	11.520	63.078	22.588	0,510
Argila	exponencial	11.604	17.437	46.080	29.041	0,600
Argila	gaussiano	10.095	18.914	51.054	29.010	0,652
Argila	esférico	5.876	23.140	10.294	29.017	0,797
Feo	exponencial	0,865	1,866	740.076	2,731	0,683
Feo	gaussiano	1,073	1,083	477.977	2,156	0,502
Feo	wave	1,087	0,818	181.362	1,904	0,429
Fed	exponencial	298,7	990,8	102.815	1.289,4	0,768
Fed	gaussiano	593,0	688,7	153.148	1.281,8	0,537
Fed	esférico	492,0	790,2	319.223	1.580,4	0,616
Fe _o /Fe _d	gaussiano	0,002	0,005	583.090	0,007	0,656
Fe _o /Fe _d	wave	0,003	0,004	269.119	0,007	0,624
Fe _o /Fe _d	Matérn	0,002	0,006	663.825	0,008	0,805

 ${}^{a}C_{0}$ =efeito pepita; ${}^{b}C_{1}$ =diferença entre patamar e efeito pepita; ${}^{c}A$ =alcance em m; ${}^{d}C_{0}$ + C_{1} = patamar; c grau de dependência espacial (%). f Foi feita a remoção de alguns valores extremos (ver 5.6)

Tabela 7, conclusão

Variável	Modelo	^a C ₀	^b C ₁	^c A (m)	$^{d}C_{0}+C_{1}$	${}^{e}C_{1}/(C_{0}+C_{1})$
Mn _M	gaussiano	1.995	607,6	244.421	2.603	0,233
Mn _M	exponencial	943,7	1.730	118.420	2.674	0,647
Mn _M	esférico	1.901	683,5	467.899	2.585	0,264
Mn _d	wave	37.898	20.422	58.319	179.094	0,649
Mn _d	gaussiano	50.775	20.478	71.254	493.810	0,713
Mn _d	Matérn	14.557	134.663	155.699	149.220	0,902
Pb _M	gaussiano	0,320	0,153	81.206	0,473	0,324
Pb _M	wave	0,355	0,118	53.128	0,472	0,249
Pb _M	exponencial	0,290	0,183	51.848	0,472	0,387
Pb	exponencial	17.619	18.663	208.645	36.282	0,514
Pb	gaussiano	17.420	16.355	152.082	33.775	0,484
Pb	esférico	13.320	20.264	279.438	33.584	0,603
^f Pb	exponencial	6.470	18.055	65.690	24.525	0,736
^f Pb	gaussiano	5.750	18.418	61.103	24.168	0,762
^f Pb	esférico	5.750	18.433	142.249	24.183	0,762
Pb_M/Pb	pepita pura	60,7	0	0	60,7	0
^f Zn _M	gaussiano	0,306	0,338	314.371	0,644	0,525
^f Zn _M	wave	0,357	0,334	225.330	0,691	0,484
^f Zn _M	Matérn	0,200	0,747	682.791	0,947	0,789
Zn	exponencial	7.954	63.634	208.645	71.588	0,889
Zn	gaussiano	21.500	48.887	285.190	70.387	0,695
Zn	esférico	17.200	49.450	507.515	66.650	0,742
^f Zn	exponencial	13.360	20.040	152.255	33.400	0,600
^f Zn	gaussiano	20.759	9.769	169.172	30.528	0,320
^f Zn	esférico	14.310	16.220	208.645	30.530	0,531
Zn_M/Zn	gaussiano	29,01	37,82	808.383	66,83	0,566
Zn_M/Zn	Matérn	22,79	35,90	606.287	58,69	0,612
Zn _M /Zn	wave	29,43	30,20	314.371	59,63	0,506

^a C_0 =efeito pepita; ^b C_1 =diferença entre patamar e efeito pepita; ^cA=alcance em m; ^d C_0 + C_1 = patamar; ^egrau de dependência espacial (%). ^fFoi feita a remoção de alguns valores extremos (ver 5.6)

				Erro		Erro
Variável	Modelo	Intercepto	Declive	padrão	\mathbf{r}^2	padrão
				declive		predição
pН	exponencial	-0,844**	1,175***	0,058	0,551	0,381
pН	gaussiano	$-0,702^{ns}$	1,146***	0,081	0,379	0,447
^k pH	esférico	0,118 ^{ns}	0,976***	0,043	0,608	0,356
^{k1}P	exponencial	$-0,446^{ns}$	1,122***	0,093	0,306	2,131
${}^{1}\mathbf{P}$	gaussiano	0,011 ^{ns}	0,997***	0,115	0,186	2,309
${}^{1}\mathbf{P}$	esférico	-0,461 ^{ns}	1,126***	0,098	0,286	2,162
¹ K	exponencial	7,38 ^{ns}	0,882***	0,059	0,398	35,27
¹ K	gaussiano	-5,930 ^{ns}	1,094***	0,082	0,349	36,68
^{k1} K	esférico	-2,796 ^{ns}	1,044***	0,072	0,387	35,61
^k Ca	exponencial	0,013 ^{ns}	0,988***	0,079	0,318	2,477
Ca	gaussiano	0,305 ^{ns}	0,728***	0,142	0,074	2,886
Ca	esférico	-0,107 ^{ns}	1,089***	0,112	0,223	2,643
^k Mg	exponencial	-0,221***	1,458***	0,119	0,312	0,570
Mg	gaussiano	0,046 ^{ns}	0,900***	0,213	0,051	0,670
Mg	esférico	-0,185**	1,383***	0,115	0,303	0,574
^k SB	exponencial	$-0,220^{ns}$	1,120***	0,093	0,305	2,930
SB	gaussiano	0,348 ^{ns}	0,801***	0,148	0,081	3,371
SB	esférico	-0,348 ^{ns}	1,191***	0,1273	0,209	3,127
Al	exponencial	-0,278*	1,226***	0,095	0,335	0,710
Al	gaussiano	-0,137 ^{ns}	1,112***	0,096	0,287	0,736
^k Al	esférico	-0,209 ^{ns}	1,170***	0,090	0,336	0,71
Al+H	exponencial	-0,455 ^{ns}	1,047***	0,042	0,656	3,52
Al+H	gaussiano	$-0,102^{ns}$	1,011***	0,050	0,553	4,014
^k Al+H	esférico	0,430 ^{ns}	0,955***	0,036	0,681	3,391
^k t	exponencial	0,227 ^{ns}	0,924***	0,108	0,180	3,227
t	gaussiano	1,049*	0,658***	0,150	0,055	3,466
t	esférico	0,237 ^{ns}	0,921***	0,120	0,150	3,286
Т	exponencial	-0,972 ^{ns}	1,084***	0,056	0,533	4,007
Т	gaussiano	-1,113 ^{ns}	1,097***	0,063	0,475	4,249
ĸТ	esférico	-0,876 ^{ns}	1,076***	0,053	0,557	3,904
^{k}V	exponencial	-4,458**	1,276***	0,069	0,504	15,37
V	gaussiano	-1,113 ^{ns}	1,097***	0,063	0,475	4,249
V	esférico	-0,876 ^{ns}	1,076***	0,053	0,557	3,904

 Tabela 8 Parâmetros de validação cruzada de krigagens (valor observado x valor estimado)

^kmodelo selecionado para krigagem. ¹sem alguns valores extremos (ver 5.6)

Tabela 8, continuação

				Erro		Erro
Variável	Modelo	Intercepto	Declive	padrão	\mathbf{r}^2	padrão
				declive		predição
m	exponencial	-23,224***	1,399***	0,069	0,553	20,43
m	gaussiano	-8,147*	1,140***	0,053	0,581	19,78
^k m	esférico	-7,579*	1,130***	0,050	0,602	19,28
COS	exponencial	-0,965 ^{ns}	1,051***	0,042	0,655	6,261
COS	gaussiano	$-0,642^{ns}$	1,035***	0,053	0,533	7,288
^k COS	esférico	-0,685 ^{ns}	1,036***	0,041	0,659	6,228
P-rem	exponencial	-1,934 ^{ns}	1,072***	0,040	0,681	9,208
P-rem	gaussiano	-1,690 ^{ns}	1,062***	0,042	0,662	9,476
^k P-rem	esférico	-0,238 ^{ns}	1,009***	0,038	0,683	9,183
Areia	exponencial	-21,010 ^{ns}	1,047***	0,043	0,659	174,0
Areia	gaussiano	-5,677 ^{ns}	1,013***	0,043	0,645	177,4
^k Areia	esférico	28,055 ^{ns}	0,942***	0,039	0,653	175,5
Silte	exponencial	-22,713 ^{ns}	1,116***	0,064	0,497	122,9
Silte	gaussiano	-23,046 ^{ns}	1,118***	0,072	0,439	129,8
^k Silte	esférico	-18,776 ^{ns}	1,095***	0,063	0,497	122,9
Argila	exponencial	-27,021 ^{ns}	1,077***	0,047	0,628	130,4
Argila	gaussiano	-12,887 ^{ns}	1,037***	0,047	0,612	133,2
^k Argila	esférico	12,248 ^{ns}	0,961***	0,042	0,627	130,6
^k Fe _o	exponencial	-0,017 ^{ns}	1,011***	0,140	0,194	1,654
Feo	gaussiano	0,354 ^{ns}	0,831***	0,165	0,104	1,744
Feo	wave	0,311 ^{ns}	0,851***	0,168	0,105	1,742
^k Fe _d	exponencial	4,438 ^{ns}	0,901***	0,071	0,425	34,53
Fed	gaussiano	3,33 ^{ns}	0,929***	0,094	0,309	37,87
Fed	esférico	-0,161 ^{ns}	1,002***	0,084	0,392	35,53
Fe _o /Fe _d	gaussiano	0,015 ^{ns}	0,810***	0,184	0,081	0,095
Fe _o /Fe _d	wave	0,009 ^{ns}	0,890***	0,195	0,087	0,095
^k Fe _o /Fed	Matérn	0,022 ^{ns}	0,729***	0,146	0,102	0,094
Mn _M	gaussiano	-1,509 ^{ns}	1,031***	0,178	0,093	67,76
^k Mn _M	exponencial	-4,986 ^{ns}	1,107***	0,069	0,443	53,1
Mn _M	esférico	-20,58**	1,455***	0,148	0,230	62,44
Mn _d	wave	42,218 ^{ns}	0,781***	0,274	0,037	364,4
Mn _d	gaussiano	47,174 ^{ns}	0,753***	0,172	0,083	355,5
^k Mn _d	Matérn	56,51 ^{ns}	0,701***	0,123	0,133	345,6

^kmodelo selecionado para krigagem. ¹sem alguns valores extremos (ver 5.6)

				Erro		Erro
Variável	Modelo	Intercepto	Declive	padrão	r^2	padrão
				declive		predição
Pb _M	gaussiano	0,064	0,914	0,130	0,1328	0,834
Pb _M	wave	0,125	0,835	0,168	0,071	0,864
^k Pb _M	exponencial	-0,018	1,020	0,111	0.207	0,798
Pb	exponencial	0,852 ^{ns}	0,921***	0,165	0,086	15,72
Pb	gaussiano	5,318*	0,513*	0,206	0,018	16,3
^k Pb	esférico	1,673 ^{ns}	0,846***	0,137	0,103	15,57
¹ Pb	exponencial	0,993 ^{ns}	0,901***	0,058	0,422	4,561
¹ Pb	gaussiano	1,158 ^{ns}	0,883***	0,060	0,394	4,67
^{k1} Pb	esférico	1,036 ^{ns}	0,896***	0,058	0,419	4,573
¹ Zn _M	gaussiano	0,189 ^{ns}	0,763*	0,217	0,037	1,391
¹ Zn _M	wave	0,295 ^{ns}	0,632*	0,283	0,015	1,407
$k^{1}Zn_{M}$	Matérn	-0,187 ^{ns}	1,230***	0,112	0,210	1,208
^k Zn	exponencial	4,423*	0,628***	0,094	0,120	27,46
Zn	gaussiano	8,489*	0,290 ^{ns}	0,281	0,003	29,23
Zn	esférico	2,902 ^{ns}	0,755***	0,142	0,078	28,1
^{k1} Zn	exponencial	0,013 ^{ns}	0,998***	0,090	0,273	8,54
¹ Zn	gaussiano	1,038 ^{ns}	0,896***	0,097	0,206	8,92
¹ Zn	esférico	-0,050 ^{ns}	1,004***	0,094	0,256	8,64
Zn_M/Zn	gaussiano	2,114 ^{ns}	0,722**	0,253	0,024	9,102
^k Zn _M /Zn	Matérn	-2,077 ^{ns}	1,270***	0,129	0,229	8,09
Zn_M/Zn	wave	2,237 ^{ns}	0,706**	0,260	0,022	9,112

Tabela 8, conclusão

_

^kmodelo selecionado para krigagem. ¹ sem alguns valores extremos (ver 5.6)

A figura 5 mostra graficamente os semivariogramas escolhidos para a realização das krigagens. Os alcances dos modelos adotados para krigagem variaram entre 10.200 m para teor de argila a 740.000 m para Fe_o (Tabela 7, Figura 5i), sendo em geral maiores para os ajustes (r^2) mais fracos (Tabela 8). A relação entre o efeito pepita e o patamar [$C_1/(C_0+C_1)$] define o grau de dependência espacial (CAMBARDELLA et al., 1994), que foi inexistente para o Pb_M/Pb, forte (< 0,25) para Al, fraca (> 0,75) para pH, Al + H, areia, argila, Fe_d, Fe_o/Fe_d, Mn_d, Pb sem *outliers*, Zn_M, Zn com *outliers* e moderada (0,25 a 0,75) para as demais propriedades (Tabela 7).

As variáveis pH, K, Ca, Al, Al+H, T, m, COS, P-remanescente, areia, silte e argila foram descritas por semivariogramas de modelo esférico, e alcances menores que 400 km (Figuras 5a,b,d-i) com graus de dependência espacial moderados, indicando melhores ajustes para a elaboração da krigagem. O modelo exponencial foi o que proporcionou os melhores semivariogramas para as propriedades P, Mg, SB, t, V, Fe_o, Fe_d, Mn_M e Pb_M (Figuras 5a,c,e,f,i,j,k,l), e alcances em geral maiores que para os modelos esféricos. Os modelos gaussiano e *wave*, embora tenham sido considerados dentre os três melhores para explicar os semivariogramas de várias propriedades, não foram escolhidos para realizar os mapeamentos, de modo que não serão comentados aqui. As variáveis Fe_o/Fe_d, Mn_d, Zn_M e Zn_M/Zn (Figuras 5j,k,m) tiveram seus semivariogramas melhor descritos pelo modelo *Matérn*.

Neste trabalho, buscou-se estimar os semivariogramas mantendo as bases de dados integrais, i.e. sem remover valores extremos ou outliers. Contudo, isto não foi possível para o K, P e Zn_M, para os quais foi necessária a remoção de um valor extremo para cada (406, 46,9 e 78 mg kg⁻¹, respectivamente) a fim de obter resultados satisfatórios de semivariogramas. Para Pb e Zn semi-totais, pelo mesmo motivo, foram retirados os dois valores extremos de cada um. Porém, devido a significância do risco ambiental de valores extremos dessas duas propriedades, optou-se por mostrar também os semivariogramas e krigagens mantendo os valores extremos (89 e 278 mg kg⁻¹ para Pb, e 140 e 495 mg kg⁻¹ para Zn). Notou-se que a remoção dos outliers resultou em diminuição da variância geral, ou mais especificamente, dos parâmetros C_1 , $C_0 + C_1$ e alcance nos dois casos, mantendo-se o modelo esférico para o Pb e o exponencial para o Zn (Tabela 7, Figuras 5m,o). Ainda, a tabela 8 mostra que a remoção dos outliers resultou em grande melhoria do ajuste das validações cruzadas, especialmente para o Pb. Idealmente, o procedimento a ser adotado nestes casos seria obter mais amostras do fragmento florestal que

contêm os valores extremos e realizar novas análises geoestatísticas da área de interesse, o que não foi possível neste estudo.

A razão Pb_M/Pb apresentou semivariograma constante (Figura 51), ou efeito pepita pura (WEBSTER; OLIVER, 2001). Os valores de pepita e o patamar foram os mesmos para qualquer valor de h e não houve correlação espacial. Desta forma, a variância foi constante, ou seja, a variável apresentou independência espacial, e portanto, não foi mapeável por krigagem.



Figura 5 Semivariogramas de propriedades de solos: a) pH e P



Figura 5 Semivariogramas de propriedades de solos: b) K e Ca



Figura 5 Semivariogramas de propriedades de solos: c) Mg e SB



Figura 5 Semivariogramas de propriedades de solos: d) Al e Al+H



Figura 5 Semivariogramas de propriedades de solos: e) t e T



Figura 5 Semivariogramas de propriedades de solos: f) V e m



COS (carbono orgânico do solo)

Figura 5 Semivariogramas de propriedades de solos: g) COS e P-rem



Teor de areia

Figura 5 Semivariogramas de propriedades de solos: h) areia e silte



Figura 5 Semivariogramas de propriedades de solos: i) argila e Feo



Fe_d (extraído por ditionito)



Figura 5 Semivariogramas de propriedades de solos: k) Mn_M e Mn_d



Figura 5 Semivariogramas de propriedades de solos: l) $Pb_M e Pb_M/Pb$



Zn_M (Zn disponível por Mehlich-1)

Figura 5 Semivariogramas de propriedades de solos: m) Zn_M e Zn_M/Zn



Figura 5 Semivariogramas de propriedades de solos: n) Pb (com e sem outliers)



Zn semi-total (com outliers)

Figura 5 Semivariogramas de propriedades de solos: o) Zn (com e sem outliers)

6.4 Variabilidade Espacial: validação cruzada de krigagens e mapas

A figura 6 mostra as distribuições de pontos referentes às validações cruzadas das krigagens efetivamente modeladas. Todos os modelos foram significativos para p<0,05, sendo a maioria para p<0,001. Ainda, a Figura 6a-e, i-k mostra que as variáveis com $r^2 < 0,4$ (P, K, Ca, Mg, Al⁺³, SB, t, Fe_o, Fe_o/Fe_d, Mn_d) tenderam a uma concentração de pontos em valores próximos às origens dos eixos, ou seja, apresentando valores predominantemente baixos, enquanto as variáveis com $r^2 > 0,5$ ocupam uma distribuição mais homogênea ao longo da reta dos valores observados vs. estimados. As variáveis pH, Al+H, COS, argila, areia e P-remanescente apresentaram concomitantemente os melhores ajustes ($r^2 > 0,6$, Tabela 7) e distribuições de pontos (Figura 6a,d,g,h,i). Por outro lado, as variáveis V, m e silte tiveram r^2 em torno de 0,5-0,6, apresentaram distribuição irregular ao longo da reta (Figura 6f,h). As variáveis e T e Fed, MnM mostraram $r^2 > 0,4$, com distribuição irregular dos pontos observados vs. estimados (Figura 6e,j,k).



Valores estimados Figura 6 Validações cruzadas das krigagens: a) pH e P



Figura 6 Validações cruzadas das krigagens: b) K e Ca



Figura 6 Validações cruzadas das krigagens: c) Mg e SB


Figura 6 Validações cruzadas das krigagens: d) Al e Al+H



Figura 6 Validações cruzadas das krigagens: e) t e T



Figura 6 Validações cruzadas das krigagens: f) V e m



Figura 6 Validações cruzadas das krigagens: g) COS e P-rem



Figura 6 Validações cruzadas das krigagens: h) teor de areia e silte



Figura 6 Validações cruzadas das krigagens: i) teor de argila e Fe_o



Figura 6 Validações cruzadas das krigagens: j) Fe_d e Fe_o/Fe_d



Figura 6 Validações cruzadas das krigagens: k) Mn_M e Mn_d



Figura 6 Validações cruzadas das krigagens: l) Pb_M



Figura 6 Validações cruzadas das krigagens: m) Zn_M e Zn_M/Zn



Figura 6 Validações cruzadas das krigagens: n) Pb, com e sem outliers



Figura 6 Validações cruzadas das krigagens: o) Zn, com e sem outliers

Em geral, os ajustes podem ser considerados adequados, considerando a grande extensão de Minas Gerais e a densidade de amostragem empregada. Por exemplo, para o teor de COS, uma das poucas propriedades do solo para as quais há iniciativas de mapeamento digital em larga escala na literatura, o r^2 aqui reportado foi de 0,66, superior aos obtidos por krigagem de regressão ou cokrigagem (r^2 =0,21 e 0,42) para áreas > 13.000 km², compilados por Minasny et al. (2013), ou para a Pennsilvânia (r^2 =0,23 e 0,36, KUMAR; LAL; LIU, 2012).

Os teores de Pb e Zn disponíveis por Mehlich-1 apresentaram $r^2 < 0,21$, com concentração de pontos em baixos valores. A razão Zn_M/Zn apresentou distribuição e r^2 similares aos de Zn_M. A razão Pb_M/Pb apresentou semivariograma de pepita pura e assim não foi mapeada por krigagem. As variáveis Pb e Zn semi-totais apresentaram melhoria considerável no r^2 após eliminação de dois valores extremos: para Pb, o r^2 aumentou de 0,10 para 0,50, e para o Zn este aumento foi de 0,12 para 0,27 (p<0,001, Tabela 8). Em geral, a retirada de valores extremos melhorou a distribuição dos pontos ao longo da reta observado vs. estimado, mas ainda houve concentração de pontos no quadrante inferior. Assim, os resultados permitem aceitar a primeira hipótese deste trabalho, que estipulou ser possível o mapeamento digital por krigagem dos teores semi-totais de Pb e Zn em solos sob vegetação nativa em Minas Gerais.

A figura 7 mostra os mapas obtidos por krigagem ordinária das diferentes propriedades dos solos sob vegetação nativa em Minas Gerais. Os intervalos de classes foram mapeados considerando os critérios de interpretação de fertilidade do solo para fins agronômicos (ALVAREZ V. et al., 1999), quando disponíveis. Para o pH (ou acidez ativa, Figura 6a), observou-se que os menores valores, que corresponderam ao critério de muito baixo (< 4,5), ocorreram na faixa leste de MG, onde predominam diferentes rochas do complexo granito-

gnaisse. Os valores de pH considerados como baixos (4,51 - 5,4) ocorreram na maior parte do território de MG, incluindo uma pequena parte da faixa sudeste. Os valores considerados bons e altos (pH entre 5,4-6,4) compreenderam a parte norte do vale do São Francisco, onde predominam calcários, margas e siltitos do grupo Bambuí (Neoproterozóico) e coberturas detríticas do Quaternário (COMIG, 2003). Outras áreas menores com pH > 5,4 ocorreram também nas bacias do Paranaíba, Grande e Jequitinhonha.

Os valores de P disponível foram em geral menores que 4 mg kg⁻¹ para todo o território estadual, com exceção da região sul e algumas áreas do Triângulo Mineiro e bacias do São Francisco e Jequitinhonha (Figura 7a), associados a teores de argila menores que 300 g kg⁻¹.

Em relação aos mapas de K disponível, Ca e Mg trocáveis e soma de bases (SB) nota-se que os maiores valores destas propriedades ocorreram no vale do São Francisco, bacias do Paranaíba e Grande, além de áreas menores no Jequitinhonha (Figura 7b,c). Para o K, a maior parte do território mineiro compreende níveis considerados médios a bons (40,1 a 120 mg dm⁻³), enquanto os valores muito baixos (< 15 mg dm⁻³), ocorreram em áreas do norte da bacia do São Francisco. Valores muito bons de K foram observados especialmente no sudoeste do Estado, nas áreas com predomínio de gnaisses migmatizados, do grupo Varginha-Guaxupé (COMIG, 2003). Para o Ca e Mg trocáveis, a grande maioria do território compreendeu teores baixos (< 1,20 e 0,45 cmol_c dm⁻³, respectivamente), embora valores bons a muitos bons (> 2,40 e 0,90 cmol_c dm⁻³, respectivamente) tenham ocorrido no oeste do Triângulo Mineiro, vale do Jequitinhonha, e em solos desenvolvidos de sedimentos calcários do grupo Bambuí, no vale do São Francisco. O mapa da soma de bases (SB) foi semelhante ao apresentado pelo Mg trocável, com valores baixos na maioria do Estado, porém incluindo teores médios a altos (> 1,81 cmol_c dm⁻³) em pequenas

áreas nas bacias do Jequitinhonha, São Francisco e Grande, bem como do Triângulo Mineiro.

A maior parte do território estadual apresentou valores altos de Al ou acidez trocável (1,0-2,0 cmol_c dm⁻³), incluindo teores muito altos (> 2,0 cmol_c dm⁻³) nas regiões sul, nordeste e áreas da bacia do São Francisco (Figura 7d). Os teores médios de Al (0,51-1,0 cmol_c dm⁻³) ocorreram no Triângulo Mineiro e norte da bacia do São Francisco, enquanto os teores baixos (0,34-0,50 cmol_c dm⁻³) foram mapeados na calha norte do São Francisco. O mapa de acidez potencial (Al+H) mostra que os menores teores (1,8-5,0 cmol_c dm⁻³), considerados baixos a médios em termos de fertilidade do solo, ocorreram no norte da bacia do São Francisco e noroeste do Triângulo Mineiro, onde predominam sedimentos arenosos. A maioria do Estado de MG encontra-se com teores considerados muito altos de Al+H (> 9,0 cmol_c dm⁻³), especialmente na faixa nordeste e sul, o que pode ser devido aos altos teores de matéria orgânica tipicamente encontrados sob vegetação florestal nativa (Figura 7d).

O mapa da CTC efetiva (t) mostrou valores médios $(2,31-4,6 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3})$ em cerca de metade do território, tendo ocorrido uma área significativa com valores baixos (< 2,3 cmol_c dm⁻³), e pequenas áreas com valores altos (> 4,6 cmol_c dm⁻³) no sul e bacias do São Francisco e Paranaíba (Figura 6e). O mapa de CTC a pH 7,0 é similar ao da acidez potencial (A1+H), com teores bons a muito bons (> 8,61 cmol_c dm⁻³) ocupando a maior parte do território mineiro, especialmente no sul e nordeste (Figura 7e). Os teores baixos ocorrem numa pequena área no norte da bacia do São Francisco, associados a sedimentos arenosos.

O mapa de saturação por bases (V) apresentou valores muito baixos (\leq 20%) na maior parte do território mineiro, sendo os valores baixos (20,1 – 40%) encontrados no norte da bacia do São Francisco, oeste do Triângulo Mineiro e áreas das bacias do Jequitinhonha e Grande. Valores considerados médios ou

bons (>40,1%) ocorreram pontualmente em pequenas áreas do território, especialmente no vale do São Francisco (Figura 7f).

O mapa de saturação por Al (m) mostrou valores altos a muito altos (>50,1%) para a maior parte do Estado de MG, com valores baixos a médios (30 a 50%) principalmente no norte do São Francisco, onde predominam os sedimentos calcáreos do grupo Bambuí, além das bacias do Jequitinhonha e Grande, e oeste do Triângulo Mineiro (Figura 7f).

O mapa de COS (Figura 7g) mostra que os teores baixos $(5,3 \text{ a } 11 \text{ g kg}^{-1})$ ocorreram no norte da bacia do São Francisco, concordando com os teores baixos de argila e Al+H, e oeste do Triângulo Mineiro, sendo quase metade da área do território mineiro com teores altos a muito altos (23–64 g kg⁻¹). Uma versão preliminar deste mapa, com resolução mais grosseira (pixel de 10 x 10 km) e sem adotar intervalos de classes de interpretação de fertilidade, foi publicado por Skorupa et al. (2012a).

O mapa de P-remanescente apresentou valores altos (> 44 mg L⁻¹) no norte da Bacia do São Francisco e no extremo oeste do Triângulo Mineiro, associado a baixos teores de argila, e por isso baixa sorção de fósforo da solução de equilíbrio. Valores baixos (< 19 mg L⁻¹) ocorreram aproximadamente na metade do território mineiro, especialmente no sudeste do Triângulo Mineiro, e nas faixas central e sudeste. Valores muito baixos (< 10 mg L⁻¹) foram encontrados em áreas esparsas no sudeste do Triângulo Mineiro, associado a basaltos e petroplintitas derivadas, e algumas áreas das bacias do São Francisco e Jequitinhonha. Valores muito baixos com mineralogia gibbsítica e valores de P-remanescente similares (< 10 mg L⁻¹), denotando alta sorção de fósforo (Figura 7g).



Figura 7 Mapas digitais obtidos por krigagem ordinária: a) pH e P



Figura 7 Mapas digitais obtidos por krigagem ordinária: b) K e Ca



Figura 7 Mapas digitais obtidos por krigagem ordinária: c) Mg e SB



Figura 7 Mapas digitais obtidos por krigagem ordinária: d) Al e Al+H



Figura 7 Mapas digitais obtidos por krigagem ordinária: e) t e T



Figura 7 Mapas digitais obtidos por krigagem ordinária: f) V e m



Figura 7 Mapas digitais obtidos por krigagem ordinária: g) COS e P-rem

100 200

0

400 km



Figura 7 Mapas digitais obtidos por krigagem ordinária: h) areia e silte



Figura 7 Mapas digitais obtidos por krigagem ordinária: i) argila e Fe_o

100 200

400 km



Figura 7 Mapas digitais obtidos por krigagem ordinária: j) Fe_d e Fe_o/Fe_d



Figura 7 Mapas digitais obtidos por krigagem ordinária: k) $Mn_M e Mn_d$



Figura 7 Mapas digitais obtidos por krigagem ordinária: l) Pb_M



Figura 7 Mapas digitais obtidos por krigagem ordinária: m) Zn_M e Zn_M/Zn



Figura 7 Mapas digitais obtidos por krigagem ordinária: n) Pb (com e sem outliers



Figura 7 Mapas digitais obtidos por krigagem ordinária: o) Zn (com e sem outliers)

Os teores mais altos de areia ocorreram no norte da bacia do São Francisco e oeste do Triângulo Mineiro (Figura 7h), e estão geralmente associados a baixos teores de argila, COS, CTC a pH 7,0, Al e Al+H, e altos valores de P-remanescente. Os teores mais baixos de areia ocorrem na área central, com orientação sudoeste-nordeste, onde os teores de silte e argila são maiores e predominam os sedimentos calcáreos do grupo Bambuí. A maior parte do território compreende baixos teores de silte (< 200 g kg⁻¹), consistente com a presença de solos altamente intemperizados, sendo os teores mais altos localizados na faixa central, com predomínio de sedimentos calcáreos do grupo Bambuí (COMIG, 2003), onde se desenvolveram principalmente Cambissolos e Neossolos (FEAM et al., 2010). Outras áreas com teores médios de silte aparecem na região sul e leste, provavelmente associados ao intemperismo de granitos e quartzitos (Figura 7h). O mapa de teor de argila (Figura 7i) mostrou valores mais baixos (< 200 g kg⁻¹) no norte da bacia do São Francisco, onde predominam arenitos e conglomerados Cretáceos do grupo Urucuia, e oeste do Triângulo Mineiro, com predominância de arenitos Cretáceos do grupo Bauru. Teores altos de argila (> 500 g kg⁻¹) ocorreram na faixa central e nordeste do território.

Para o Fe ligado a óxidos pouco cristalinos, extraído por oxalato (Fe_o), praticamente toda a área do Estado de MG apresentou valores baixos, $< 4 \text{ g kg}^{-1}$ (Figura 7i). Contudo, teores $> 6 \text{ g kg}^{-1}$ ocorreram em pequenas áreas de maior altitude no sul, provavelmente associados a altos teores de matéria orgânica, e na bacia do São Francisco, talvez devido à presença de altos teores de umidade do solo e possível redoximorfísmo. O mapa de teores de Fe extraído por ditionito (Fe_d, Figura 7j), referente a óxidos totais de ferro, mostrou valores baixos ($< 56 \text{ g kg}^{-1}$), segundo critério estabelecido para ataque sulfúrico no Sistema Brasileiro de Classificação do Solo (Embrapa, 2006), na maior parte da área de MG, em especial na região norte. Teores médios (56-120 g kg⁻¹) ocorreram na faixa sudeste do Estado e leste do Triângulo Mineiro. Os maiores teores de Fe_d (> 120 g kg⁻¹) foram mapeados principalmente no leste do Triângulo Mineiro, com predomínio de solos derivados de basalto e petroplintitas, onde ocorreram também os menores valores de P-remanescente (Figura 7g). A relação Fe_o/Fe_d (Figura 7j) compreendeu valores menores que 0,08 em praticamente todo o Estado, consistente com a predominância de solos muito intemperizados. As partes norte, nordeste e sul apresentaram relações Fe_o/Fe_d entre 0,09-0,16, sugerindo a ocorrência importante de solos menos intemperizados (Cambissolos, Neossolos e Argissolos), inclusive com áreas esparsas com altos valores (0,17 – 0,75), que podem ser devido a solos pouco intemperizados ou hidromórficos.

O teor de manganês extraído por Mehlich-1 (Mn_M) foi < 22 mg kg⁻¹ na maior parte de Minas Gerais, com maiores valores no oeste do Triângulo Mineiro, calha do São Francisco e bacia do Rio Grande (Figura 7k). Teores de manganês extraído por ditionito (Mn_d), i.e. na forma de óxidos, ocorreram na maior parte do território de MG, com valores < 100 mg kg⁻¹, sendo os valores mais altos notados no sudoeste do Triângulo Mineiro e norte da bacia do São Francisco (Figura 7k).

Teores de Pb_M foram < 1,8 mg kg⁻¹ na maior parte do território (Figura 7l), e os maiores teores (1,81-6,6 mg kg⁻¹) foram observados na bacia do Paraíba do Sul, alto e médio São Francisco, e algumas áreas do sul e leste do Estado. Os teores de Zn_M (Figura 7m) foram muito baixos ou baixos (<0,9 mg kg⁻¹), segundo Alvarez V. et al. (1999), na maior parte do Estado. Teores altos e muito altos foram observados em áreas menores por todo o Estado, destacando-se parte da calha norte do São Francisco, bacias do Jequitinhonha e Triângulo Mineiro. A disponibilidade relativa do Zn (% Zn_M/Zn) foi < 15% em praticamente todo o Estado, apenas excedendo 30% nas regiões basálticas de Poços de Caldas e Ituiutaba, assim como Quadrilátero Ferrífero e vale do Jequitinhonha.

A figura 7n mostra o mapa de teores de Pb semi-total com e sem os dois valores extremos (ver ítem 5.6). Nota-se que, com exceção da área vizinha à ocorrência dos *outliers* no município de Januária, não houve efeito considerável da remoção dos *outliers* no mapeamento do restante do Estado. Isto ocorreu apesar dos melhores ajustes de semivariogramas e validações cruzadas nas bases de dados sem valores extremos. A grande maioria do Estado de MG apresentou teores menores que 19,5 mg kg⁻¹, valor de referência para solos não-contaminados definido pela COPAM (2011). As partes oeste do Triângulo Mineiro e norte do território mostraram em geral teores < 7,4 mg kg⁻¹, e a faixa centro-sul compreendeu teores até 19,5 mg kg⁻¹. Os teores mais altos de Pb (> 19,5 mg kg⁻¹) ocorreram em áreas restritas das bacias do Doce, Paraíba do Sul e norte do São Francisco.

A figura 60 mostra similarmente os mapas de teores semi-totais de Zn com e sem outliers. Os resultados mostraram novamente grande semelhança entre os mapas, exceto obviamente para a região de Januária, porém observou-se menor área de teores < 6 mg kg⁻¹ no oeste do Triângulo Mineiro, nordeste do Estado e bacia do São Francisco, quando foram removidos os valores extremos. É possível que tal diferença entre o mapeamento de Pb e Zn se deva à redução relativamente maior da variância (> 50%) do Zn quando da remoção dos outliers (Figuras 5n,o, Tabela 7). Teores menores ou iguais a 26 mg kg⁻¹ foram observados na maior parte do território, em acordo com Caires (2009), que reportou 80% dos resultados < 19 mg kg⁻¹. Os valores acima da referência de qualidade (> 46,5 mg kg⁻¹, COPAM, 2011) ocorreram em uma pequena área próxima à cidade de Manga, na calha norte do São Francisco, à jusante da área de ocorrência dos outliers de Pb e Zn. Nesta área, Alecrim (1982) identificou grandes extensões como "áreas promissoras" para mineração de Pb, Zn, V e F nos depósitos de Januária-Itacarambi-Montalvânia, associados a rochas carbonáticas do grupo Bambuí. No presente estudo, os valores extremos de Pb e Zn ocorreram associados a valores altos de Mn_d e pH, Ca e SB, justificados em parte pela presença de coberturas detríticas e depósitos aluviais Quaternários, associados a sedimentos carbonáticos neoproterozóicos do grupo Bambuí e subgrupo Paraobeba (650 Ma, COMIG, 2003). É possível que o clima seco desta área (precipitação média anual ~826 mm em Januária, INMET, 2012), tenha contribuído também para explicar parte destes valores altos, devido a um menor intemperismo e lixiviação. Cabe notar que esta locação não coincide com os seis locais cujos teores de Pb excedem o valor de prevenção de 72 mg kg⁻¹, segundo Alexandrino et al. (2013).

6.5 Correlação de teores de Pb e Zn semi-totais com outras propriedades

A tabela 9 mostra os coeficientes de correlação de Spearman para teores de Pb e Zn semi-totais com outras propriedades de solos. Mesmo correlações baixas, por exemplo (r=0,12) foram significativas para p<0,05, devido ao número relativamente grande de amostras. Desta forma, somente as maiores correlações foram discutidas. Os resultados mostraram que Pb e Zn semi-totais mostraram correlação positiva (r=0,50). Uma vez que os teores médios e demais medidas de posição e dispersão foram similares (Tabela 6), tal correlação está de acordo com a afinidade geoquímica de ambos os elementos nos solos de Minas Gerais, apesar da menor solubilidade do Pb no solo. O teor de Pb semi-total mostrou maior correlação com Fe_o (r=0,51), Fe_d e Pb_M (r=0,49), enquanto o Zn semi-total foi melhor correlacionado a Zn_M (r=0,65) e Mn_d (r=0,60). Porém, nenhuma destas variáveis é determinada rotineiramente e apenas Zn_M é mais comumente solicitado para fins de análise de fertilidade do solo.

Variável	Pb	Zn	Variável	Pb	Zn
Pb	1	0,50***	Mg	0,14**	0,44***
Zn	0,50***	1	Al	0,12*	-0,03ns
Pb_M	0,49***	0,19**	Al+H	0,29***	0,14*
Zn _M	0,43***	0,65***	SB	0,22***	0,48***
Fe _M	0,11ns	0,14**	t	0,26***	0,54***
Mn_M	0,29***	0,52***	Т	0,40***	0,40***
Feo	0,51***	0,56***	V	-0,08ns	-0,20***
Fe _d	0,49***	0,46***	m	-0,03ns	-0,25***
Mn _d	0,37***	0.60***	COS	0,42***	0,35***
pН	-0,07 ns	0,10ns	P-rem	-0,50***	-0,29***
Р	-0,19***	0,01ns	Areia	-0,47***	-0,49***
K	0,30***	0,50***	Silte	0,49***	0,57***
Ca	0,15**	0,42***	Argila	0,40***	0,30***

Tabela 9 Coeficientes de correlação de Spearman entre teores semi-totais de Pb e Zn e algumas propriedades de solos

ns: não-significativo; *significativo para p<0,05; **p<0,01;***p<0,001

A ocorrência de solos com altos teores semi-totais de Pb e Zn motivou estudos mais detalhados destas amostras, para comparação com os demais solos de baixos e médios teores. A tabela 10 apresenta o sumário da análise mineralógica por difração de raios-X da fração argila de alguns solos, selecionados com base nos teores semi-totais de Pb (8 maiores, 8 menores e 8 próximos à mediana). Em geral, todos os solos apresentaram caulinita, enquanto goethita e gibbsita não foram detectados em dois e quatro, respectivamente, dos 24 solos selecionados para a investigação mineralógica. Embora os solos tenham sido selecionados e ordenados pelo teor de Pb, isto foi pouco eficiente em identificar padrões de mineralogia e características dos solos. Porém, quando os dados foram agrupados em ordem crescente de teor semi-total de Zn (Tabela 10), observou-se uma série de tendências que podem ajudar a explicar sua distribuição.

Observou-se que os dois solos com maiores teores de Pb (89 e 278 mg kg⁻¹, acima do limite de prevenção) e Zn (140 e 495 mg kg⁻¹, este acima do
limite de prevenção), ocorreram associados a teores de Pb_M de 6,6 e 6,9 mg kg⁻¹ e Zn_M de 12,4 e 78,2 mg kg⁻¹. Desta forma, e embora outra amostra com Zn_M de 13 mg kg⁻¹ tenha apresentado teor de Zn semi-total de 61 mg kg⁻¹, a identificação preliminar de solos com potencial risco ambiental poderia ser feita pelo critério de níveis superiores a 6 mg kg⁻¹ de Pb_M e/ou 12 mg kg⁻¹ de Zn_M. Assim, tais níveis podem ser considerados como indicadores de teores semi-totais de Pb e Zn potencialmente acima dos limites de prevenção, o que deve ser melhor investigado.

A tabela 11 resume as ocorrências de fitofisionomias e minerais de argila com maior potencial explicativo dos teores semi-totais de Zn, bem como as médias (n = 8) de algumas propriedades dos solos. A classe com baixos teores de Zn semi-total compreende três fragmentos de Cerrado e nenhum de mata ciliar, enquanto a classe de altos teores inclui quatro matas ciliares e nenhum Cerrado. A mineralogia foi ainda mais indicativa: solos mais ricos em Zn semitotal tendem a apresentar illita e vermiculita (inclusive na fração areia, para os dois solos com teores extremos de Zn), em detrimento da hematita, e somente um apresenta difratograma com aspecto gibbsítico. Por outro lado, os solos mais pobres em Zn sempre apresentaram hematita e quatro destes tenderam a um aspecto gibbsítico, e a presença de vermiculita e illita foi rara. Notou-se ainda que os solos ricos em Zn apresentaram igualmente maior pH e teores de Pb semi-total, Pb_M, Zn_M, COS e SB, embora os solos pobres e medianos em teores de Zn semi-total pouco diferiram entre si nestas propriedades. Por outro lado, o teor de argila não variou de acordo com as classes. Estes resultados sugerem que solos com altos teores de Zn semi-total em Minas Gerais tendem a apresentar mineralogia menos intemperizada, menor lixiviação de bases, maiores teores de Pb_M e Zn_M, e a ocorrer em matas ciliares, que são ambientes de deposição de sedimentos e solutos. Ao contrário, solos com baixos teores de Zn semi-total tenderam a apresentar mineralogia oxídica e alta lixiviação de bases,

características comuns no Cerrado. A presença de vegetação semidecidual, caulinita e goethita parecem pouco relacionadas à distribuição das classes de Zn semi-total.

¹ Bacia	Município	² Fitofisionomia	'Mineralogia	Pb	Zn	Pb _M	Zn _M	COS	Argila	pН	SB
					(mg k	g ⁻¹)		g	kg ⁻¹		cmol _c dm ⁻³
SF	Varzelândia	Cerrado	gi~go>c,he	2,11	2,66	0,67	0,19	15,7	290	5,5	0,50
SF	Matias Cardoso	F. Decidual TF	c~go,he	11,31	2,66	nd	nd	6,4	70	5,1	0,80
SF	João Pinheiro	Cerrado	c~gi~,go,he	2,11	5,48	0,41	0,16	5,8	100	4,8	0,30
PS	Lima Duarte	F. Ombrófila	c,go,gi,he	12,90	6,01	2,62	2,72	32,6	320	3,7	0,30
SF	Curvelo	Cerrado	c>i,gi,go,he,vi	28,70	7,72	3,57	0,14	14,4	620	5,6	2,54
PS	Juiz de Fora	F. Semidecidual	gi>c,he, gi~go,	25,86	8,20	2,35	0,61	25,6	100	3,9	0,30
DO	Diogo de Vasconcelos	F. Semidecidual	gi>c,go,he	35,02	10,02	2,21	0,31	28,5	430	3,9	0,30
JQ	Jequitinhonha	F. Semidecidual	c~go>he,gi	7,23	10,73	0,00	0,16	29,7	650	4,2	0,30
GD	Monte Belo	F. Semidecidual	c>gi,go,vi	21,77	11,71	1,12	0,61	17,4	560	4,2	0,40
SF	Paraopeba	Cerrado	c>i,go,gi,ve,he	18,77	12,05	2,04	0,84	15,7	350	5,0	0,70
DO	Piranga	F. Semidecidual	c>i,gi,go,li	11,44	12,08	1,51	0,46	22,1	80	3,7	0,30
SF	Vargem Bonita	F. Semidecidual	c>gi,go,he	7,59	12,48	0,74	0,82	8,8	100	5,3	0,52
DO	Piranga	F. Semidecidual	c~gi~go>he	10,14	13,25	nd	nd	21,5	480	4,3	0,30

Tabela 10 Sumário da análise mineralógica da fração argila de solos selecionados e algumas propriedades

¹SF: São Francisco; PS: Paraíba do Sul; DO: Doce; GD: Grande. ²Cerrado: Cerrado *Sensu Stricto*; F. Decidual TF: Floresta Decidual Terra Firme; F. Ombrófila: Floresta Ombrófila; F. Semidecidual: Floresta Semidecidual; F. Semidecidual Cl: Floresta Semidecidual Cliar; F. Decidual Cl: Floresta Decidual Cliar. ³c: caulinita; gi: gibbsita; go: goethita; he: hematita; i: illita; li: litioforita; ve: vermiculita; vi: vermiculita interestratificada. nd: não determinado.

Tabela 10, conclusão

¹ Bacia	Município	² Fitofisionomia	³ Mineralogia	Pb	Zn	$\mathbf{Pb}_{\mathbf{M}}$	$\mathbf{Z}\mathbf{n}_{\mathbf{M}}$	COS	Argila	pН	SB
					(mg kg	g ⁻¹)		g	kg ⁻¹		cmol _c dm ⁻³
SF	Jaíba	F. Decidual TF	c>gi,go,he,i	35,2	13,2	1,07	0,47	15,7	100	5,9	7,30
SF	Bocaiúva	Cerrado	c~gi,go,he	4,4	14,4	1,29	0,27	30,8	730	4,4	0,30
SF	Montes Claros	F. Semidecidual	c~i>go,he	24,7	19,3	3,36	0,73	19,8	440	4,8	2,20
GD	Sacramento	F. Semidecidual	gi~he,go>>c	12,9	29,8	0,26	0,80	34,9	256	5,4	1,60
GD	Delfinópolis	F. Semidecidual	c~i>gi,he,vi	10,4	48,9	1,24	4,33	19,8	250	5,8	7,41
SF	Iguatama	F. Semidecidual Cl	c>i,go,gi,ve	15,5	61,1	2,69	13,0	39,1	610	6,0	18,2
DO	Piranga	F. Semidecidual	c>i,go,he	8,2	63,9	1,33	0,52	30,8	80	4,3	0,90
SF	Matias Cardoso	F. Decidual TF	c>i	18,7	68,7	nd	nd	16,9	180	5,8	11,6
SF	Iguatama	F. Semidecidual Cl	c>i,go,ve,gi	21,7	70,3	0,71	7,19	23,8	460	6,2	40,1
SF	Januária	F. Decidual Cl	c>gi,go,i,vi	88,9	139,7	6,60	12,4	20,7	210	6,1	7,00
SF	Januária	F. Decidual Cl	c>gi,go,i,vi	278	495	6,92	78,2	22,3	380	6,0	19,7

¹SF: São Francisco; PS: Paraíba do Sul; DO: Doce; GD: Grande. ²Cerrado: Cerrado Sensu Stricto; F. Decidual TF: Floresta Decidual Terra Firme; F. Semidecidual: Floresta Semidecidual; F. Semidecidual Cl: Floresta Semidecidual Cl: Floresta Decidual Cl: Floresta Decidual Cl: Floresta interestratificada. nd: não determinado.

Zn (n	ng kg ⁻¹)	Fitofisio	nomia	Μ	linera	is	⁵ Aspecto gibbsítico	Pb	Zn	Pb _M	Zn _M	COS	Argila	pН	SB
alagga	amm litu da	¹ Cerrado	² Ciliar	Illita	³ VI	⁴ He	(m)		ma l	-1		a 1			cmol
classe	ampiltude	(n)	(n)	(n)	(n)	(n)	(11)	mg kg ⁻				у кд			dm ⁻³
Baixo	2,7-10,7	3	0	1	1	8	4	15,7	6,7	1,69	0,61	19,8	322	4,6	0,67
Mediano	11,7-19,3	1	0	4	2	6	2	16,7	13,6	1,59	0,60	19,0	355	4,7	1,50
Alto	29,8-495	0	4	7	5	3	1	56,8	122,2	2,82	16,6	26,0	303	5,7	13,3

 Tabela 11 Classes de teores de Zn semi-total, respectivas frequências de fitofisionomias e de minerais indicadores, e

 médias (n = 8) de algumas propriedades do solo, sumarizadas da Tabela 10.

¹Cerrado: Cerrado *Sensu Scricto*; ²Florestas Semidecidual Ciliar e Decidual Ciliar; ³VI: vermiculita interestratificada; ⁴He: hematita; ⁵representa o número de difratogramas com aspecto gibbsítico, i.e. com pouca diferença de altura entre picos de caulinita e gibbsita.

6.6 Fitofisionomias e propriedades de solos

A relação entre propriedades de solos e a distribuição de fitofisionomias no Brasil é pouco conhecida para uma escala regional como a abrangida no presente estudo. A tabela 12 mostra as médias e desvios-padrão das propriedades dos solos para as diferentes fitofisionomias em Minas Gerais. Pode-se notar grande diferença em praticamente todas as variáveis estudadas, entre as oito fisionomias. Como nenhuma variável, exceto pH, apresentou distribuição normal, não é recomendada a aplicação de testes de médias para detectar diferenças significativas na mesma propriedade entre as diferentes fitofisionomias. Ainda, o grande número de variáveis dificulta identificar qual ou quais podem estar mais relacionadas a uma fitofisionomia específica. Estas duas limitações justificaram o emprego da Análise de Componentes Principais (ACP) para melhor visualização das tendências.

Inicialmente, buscou-se eliminar, por meio de sucessivos testes, as variáveis dependentes da base de dados: por exemplo, Ca, Mg e K foram removidos, uma vez que são sumarizados como soma de bases (SB). Da mesma forma, teores de argila e silte foram removidos, mantendo-se apenas o teor de areia. A tabela 13 mostra as correlações entre as propriedades do solo e os componentes principais, enquanto a figura 8a mostra a distribuição das variáveis selecionadas ao longo dos dois componentes principais, CP1 e CP2. O CP1, que explica a maior parte da variação dos dados (41%), pode ser melhor apreciado pelas variáveis cujos vetores são maiores e mais ortogonais a seu eixo de origem (0), que são o P-remanescente (P-rem) e teor de areia no campo positivo (à direita), e teor de COS e altitude no campo negativo (à esquerda). Em termos práticos, isto faz sentido pois P-rem é uma variável que ocorre em altos valores em solos mais arenosos, onde os teores de COS são geralmente mais baixos. O CP2 explica 20% da variação total e abrange principalmente SB, pH e teor de Zn

semi-total no campo negativo, e Al trocável no campo positivo, em concordância com as conclusões referentes às tabelas 10 e 11. O CP3 explica somente 11% da variação, e é de difícil interpretação na figura 8b, pois as variáveis mais ortogonais à sua origem são mais fortemente alinhados ao CP1.

Observou-se na figura 8a claro agrupamento dos pontos referentes à floresta semidecidual na parte negativa do CP1, denotando baixos teores de areia e P-rem, em acordo com a tabela 12. Parece haver também dois grupos nesta fisionomia, um marcado por maior altitude e altos teores de Al trocável (quadrante superior esquerdo, Figura 8a), e outro com altos teores de Fe_d e Pb e Zn semi-total (quadrante inferior esquerdo, Figura 8a) e maior volume lenhoso. De fato, a ocorrência preferencial desta formação no leste, sul e região central do Estado (Figura 3) coincide com o mapeamento por krigagem da areia, Premanescente, Al trocável e Fed (Figuras 7d,g,h,j). Pode-se interpretar estas tendências como uma maior probabilidade de ocorrência de florestas semideciduais em solos altamente intemperizados com alto teor de argila rica em óxidos de ferro (e provavelmente gibbsita), e mais ricos em matéria orgânica. Em contraste, os pontos referentes ao Cerrado Sensu Stricto estão espalhados por todo o gráfico da figura 8a, o que sugere uma maior distribuição ao longo das diferentes condições edáficas, embora os fragmentos de Cerrado sejam preferencialmente distribuídos na região central e norte do Estado (Figura 3). Porém, observou-se um grupo caracterizado por baixo volume lenhoso que ocorre em solos mais arenosos e pobres em COS e óxidos de ferro (quadrante superior direito, Figura 8a), em acordo com as figuras 7g,h. Observou-se ainda outro grupo marcado por textura média, alto Al trocável e teores mais elevados de COS (quadrante superior esquerdo, Figura 8a), que parece ocorrer no médio São Francisco e bacia do Jequitinhonha (Figuras 7d,g). Ambos os grupos de Cerrado são caracterizados por baixos pH, soma de bases e teores de Pb e Zn semi-totais. Ruggiero et al. (2002) reportaram maiores teores médios de COS para Floresta Semidecidual em relação ao Cerrado, para a profundidade de 0-5 cm, em uma reserva natural no norte de São Paulo. Para uma base nacional de dados de teores de carbono orgânico ao longo do perfil dos solos, notou-se similarmente valores menores para o bioma Cerrado em comparação com a Mata Atlântica (SANTOS; LACERDA; ZINN, 2013).

O agrupamento de pontos referentes a Floresta Ombrófila (parte superior esquerda da figura) está em acordo com os maiores valores médios de altitude e volume lenhoso (Tabela 5), Al (2,21 cmol_c dm⁻³) e COS (40,4 g kg⁻¹), bem como os menores de P-remanescente (15 mg L⁻¹) dentre todas as vegetações (Tabela 12). Isto está parcialmente em acordo com a distribuição dos fragmentos de Floresta Ombrófila (Figura 3) e os valores mapeados por krigagem (Figura 7d,g). Schaefer et al. (2009) também reportaram altos teores de Al+H e COS sob Floresta Ombrófila em Minas Gerais, comparado com outras fitofisionomias. Os pontos referentes ao Campo Cerrado ocorreram junto a uma concentrações de pontos do Cerrado, em acordo com sua distribuição geográfica (Figura 3) e valores médios similares de COS (~15 g kg-1) e outras propriedades (Tabela 12). As fitofisionomias de Floresta Decidual (Terra Firme e Ciliar) e Semidecidual Ciliar apresentaram similarmente um agrupamento que confirma os maiores valores médios de pH (>5,3), SB (>4,8 cmol_c dm⁻³), concomitantemente a baixos valores de Al (<0,72 cmol_c dm⁻³), Al+H (<5,9 cmol_c dm⁻³), e COS (<18,9 g kg⁻¹) (Tabela 12). Tais tendências são ainda corroboradas pela ocorrências dessas formações (Figura 3) no norte do Estado e calha do São Francisco, onde esses valores foram mapeados (Figura 7a-d,g). É possível que os maiores valores médios de pH, SB e V sob Floresta Semidecidual Ciliar em relação à Floresta Semidecidual sejam devidos ao aporte de bases solúveis por fluxo lateral subterrâneo da parte superior da paisagem. Tendência similar foi notada em floresta de galeria no Cerrado de Brasília, DF, por Skorupa et al. (2013).

	pН	Р	K	Ca	Mg	SB	Al ⁺³	Al+H
média	4,93	2,12	45,1	0,11	0,15	0,38	1,33	7,63
desvio	0,25	0,61	17,4	0,04	0,08	0,13	0,62	3,03
n	15	15	15	15	15	15	15	15
	t	Т	V	m	COS	P-rem	Areia	silte
média	1,72	8,03	5,26	75,9	15,1	25,0	428	183
desvio	0,63	3,04	1,99	7,72	6,93	15,9	311	166
n	15	15	15	15	15	15	13	13
		A noile	Fe	Fo	Fe _o /	Fo	Fe _M /	Mn
		Argiia	reo	red	Fed	re _M	Fed	WIIIM
média		388	1,25	54,4	0,03	69,8	0,27	6,12
desvio		221	0,75	47,1	0,01	44,7	0,34	8,35
n		13	12	12	12	15	12	15
	Ma	Mn _M /	DL	ու	Pb _M /	7	7	Zn _M /
	IVIII _d	Mn _d	PDM	PD	Pb	ZIIM	Zn	Zn
média	63,8	24,6	0,45	7,17	9,38	0,12	6,07	2,5
desvio	90,9	32,4	0,46	2,89	14,7	0,07	4,46	1,6
n	12	12	15	15	15	15	15	15

Tabela 12a Médias e desvio padrão das propriedades de solos, por fitofisionomia em Minas Gerais: Campo Cerrado

	pН	Р	K	Ca	Mg	SB	Al ⁺³	Al+H
média	4,86	2,86	44,2	0,30	0,22	0,64	1,23	8,47
desvio	0,37	1,43	29,6	0,64	0,27	0,89	0,76	5,50
	123	123	123	123	123	123	123	123
	t	Т	V	m	COS	P-rem	Areia	silte
média	1,87	9,12	8,18	69,0	14,8	29,5	520	138
desvio	1,04	5,50	10,2	20,1	9,33	18,2	331	155
	123	123	123	123	123	123	117	117
		Angilo	Fo	Fo	Fe _o /	Fo	Fe _M /	Mn
		Argiia	re _o	red	Fed	re _M	Fed	MIM
média		341	1,21	30,0	0,07	55,6	0,57	13,3
desvio		259	0,98	28,0	0,07	42,9	0,78	27,8
n		117	89	89	89	120	86	120
	Ма	Mn _M /	ու	ԵԻ	Pb _M	7-	7	Zn _M /
	wind	Mn _d	POM	PD	/Pb	LIIM	Zn	Zn
média	76,8	28,4	0,66	7,73	10,6	0,21	6,23	4,04
desvio	138	30,5	0,71	5,93	10,6	0,28	5,10	3,88
n	83	80	120	123	120	120	123	120

Tabela 12b Médias e desvio padrão das propriedades de solos, por fitofisionomia em Minas Gerais: Cerrado Stricto Sensu

	pН	Р	K	Ca	Mg	SB	Al^{+3}	Al+H
média	5,10	3,60	54,9	0,75	0,43	1,35	0,70	5,53
desvio	0,27	1,45	22,4	0,99	0,25	1,17	0,34	1,53
n	18	18	18	18	18	18	18	18
	t	Т	V	m	COS	P-rem	Areia	silte
média	2,05	6,87	18,9	42,6	12,0	35,4	741	70
desvio	1,01	1,54	13,7	22,2	3,88	11,9	174	68
	18	18	18	18	18	18	18	18
		Angilo	Fa	Fo	Fe _o /	Fo	Fe _M /	Mn
		Argiia	re _o	red	Fed	ге _М	Fed	WIIIM
média		189	1,27	49,6	0,04	57,8	0,13	45,8
desvio		113	0,48	50,3	0,02	38,5	0,07	29,2
n		18	9	9	9	18	9	18
	М.,	Mn _M /	DL	DL	Pb _M /	7	7	Zn _M /
	WIN d	Mn _d	POM	PD	Pb	Ζn _M	Zn	Zn
média	189	26,3	0,36	7,99	4,5	0,26	6,00	5,02
desvio	185	16,8	0,48	5,29	5,5	0,28	3,08	4,59
n	9	9	18	18	18	18	18	18

Tabela 12c Médias e desvio padrão das propriedades de solos, por fitofisionomia em Minas Gerais: Cerradão

	pН	Р	K	Ca	Mg	SB	Al ⁺³	Al+H
média	4,48	3,74	68,4	0,77	0,37	1,31	1,51	13,2
desvio	0,56	3,15	60,0	1,94	0,52	2,51	0,81	4,80
n	106	106	106	106	106	106	106	106
	t	Т	V	m	COS	P-rem	Areia	silte
média	3,07	14,5	9,80	65,7	24,6	18,3	362	207
desvio	3,43	3,97	17,4	27,3	6,75	11,8	191	147
	106	106	106	106	106	106	96	96
		A naile	Fa	Fe	Feo	Fo	Fe _M /	Mn
		Argiia	reo	red	/Fe _d	re _M	Fed	MIM
média		431	2,60	71,6	0,05	109	0,34	49,4
desvio		171	1,28	56,5	0,07	65,6	0,57	77,2
n		96	74	75	74	104	73	104
	Ma	Mn _M /	ու	ու	Pb _M /	7	7	Zn _M /
	IVIIId	Mn _d	POM	PD	Pb	LIM	Zn	Zn
média	224	22,8	0,84	12,3	7,43	0,84	12,0	9,55
desvio	331	14,8	0,9	5,56	11,1	0,95	10,2	12,2
n	74	73	104	106	104	104	106	104

Tabela 12d Médias e desvio padrão das propriedades de solos, por fitofisionomia em Minas Gerais: Semidecidual

	pН	Р	K	Ca	Mg	SB	Al ⁺³	Al+H
média	5,29	5,32	103	4,29	1,37	5,92	0,72	5,89
desvio	0,49	2,94	44,4	6,62	0,97	6,87	1,03	4.42
	t	Т	V	m	COS	P-rem	Areia	silte
média	6,65	11,8	47,6	19,0	13,6	34,5	320	376
desvio	6,57	6,82	24,7	27,2	6,63	12,6	301	197
		Argila	Feo	Fed	Fe₀/ Fe _d	Fe _M	Fe _M / Fe _d	Mn _M
média		305	4,24	33,0	0,17	213	1,13	131
desvio		167	2,70	23,8	0,10	150	1,1	96,5
n		36	15	15	15	36	15	36
	Mn _d	Mn _M / Mn _d	Pb _M	Pb	Pb _M / Pb	Zn _M	Zn	Zn _M / Zn
média	442	33,5	0,67	11,1	6,78	2,23	18,0	12,5
desvio	355	16,1	0,6	4,55	6,06	2,37	14,6	8,05
n	15	15	36	36	36	36	36	36

Tabela 12e Médias e desvio padrão das propriedades de solos, por fitofisionomia em Minas Gerais: Semidecidual Ciliar

Internet of the terminal Sectors. Decidinal Terra Timle								
	pН	Р	K	Ca	Mg	SB	Al ⁺³	Al+H
média	5,44	5,39	108	3,16	1,06	4,50	0,45	4,90
desvio	0,43	9,57	60,4	3,12	0,73	3,59	0,57	2,13
	t	Т	V	m	COS	P-rem	Areia	silte
média	4,95	9,43	43,5	17,4	15,1	42,7	543	253
desvio	3,31	3,39	22,5	24,6	4,81	11,1	248	198
	21	21	21	21	21	21	19	19
		Argila	Feo	Fed	Fe _o /	Fe _M	Fe _M /	Mn _M
. 1.		2 04	1 52	10 -	red	20.1	red	
média		204	1,73	19,7	0.09	39,1	0,44	80,8
desvio		85	2,21	27.2	0,10	32,9	0,62	60,2
n		19	13	14	13	19	11	19
	Mn	Mn _M /	Dh	Dh	Pb _M /	7n	Zn	Zn _M /
	IVIIId	Mn _d	го _М	ГD	Pb	$\Sigma \Pi_{M}$	ZII	Zn
média	433	37,4	0,67	9,85	9,16	1,3	15,4	10,7
desvio	785	15,5	0,62	7.65	6,71	1,26	15,2	11,8
n	13	11	19	21	19	19	21	19

Tabela 12fMédias e desvio padrão das propriedades de solos, por
fitofisionomia em Minas Gerais: Decidual Terra Firme

	pН	Р	K	Ca	Mg	SB	Al ⁺³	Al+H
média	6,13	5,14	39,0	8,4	3,17	11,7	0,00	2,42
desvio	0,15	0,89	22,0	5,29	1,65	6,9	0,00	0,29
n	3	3	3	3	3	3	3	3
	t	Т	V	m	COS	P-rem	Areia	silte
média	11,7	14,1	80,5	0,00	18,9	38,5	543	193
desvio	6,95	7,05	7,69	0,00	4,57	13,1	117	80,8
	3	3	3	3	3	3	3	3
		Argila	Feo	Fed	Fe _o / Fe _d	Fe _M	Fe _M / Fe _d	Mn _M
média		263	2,09	47,1	0,05	97,1	0,02	203
desvio		101	1,32	34,7	0,01	155	0,01	94,5
n		3	2	2	2	3	2	3
	Mn _d	Mn _M / Mn _d	Pb _M	Pb	Pb _M / Pb	Zn _M	Zn	Zn _M / Zn
média	1.885,0	18,1	5,08	128	6,3	31,4	218	14,4
desvio	1.697,0	11,5	2,92	133	3,39	40,4	247	9,7
n	2	2	3	3	3	3	3	3

Tabela 12g Médias e desvio padrão das propriedades de solos, por fitofisionomia em Minas Gerais: Floresta Decidual Ciliar

	pН	Р	K	Ca	Mg	SB	Al ⁺³	Al+H
média	4,18	6,87	58,2	0,21	0,17	0,53	2,21	19,4
desvio	0,45	3,19	24,9	0,23	0,10	0,37	0,81	6,24
n	15	15	15	15	15	15	15	15
	t	Т	V	m	COS	P-rem	Areia	silte
média	2,74	19,9	2,76	80,1	40,4	15,0	614	152
desvio	0,95	6,37	1,50	9,68	18,7	11,5	98,9	73,9
	15	15	15	15	15	15	12	12
		Argila	Feo	Fed	Fe _o / Fe _d	Fe _M	Fe _M / Fe _d	Mn _M
média		236	5,48	34,7	0,21	120	0,44	11,1
desvio		75,1	3,76	24,3	0,15	53	0,32	8,34
n		12	8	8	8	15	8	15
	Mn _d	Mn _M / Mn _d	Pb _M	Pb	Pb _M / Pb	Zn _M	Zn	Zn _M / Zn
média	41,1	32	1,49	12,8	12,4	1,52	10,4	13,5
desvio	34,6	16,6	0,73	4,79	5,67	1,63	6,74	8,58
n	8	8	15	15	15	15	15	15

Tabela 12h Médias e desvio padrão das propriedades de solos, por fitofisionomia em Minas Gerais: Floresta Ombrófila

Os pontos relativos ao Cerradão denotam altos valores de Premanescente e areia. O Cerradão apresentou ainda os menores valores médios (Tabela 12) de COS (12 g kg⁻¹), o que pode ser associado aos maiores teores de areia (741 g kg⁻¹). A figura 3 mostra a distribuição dos fragmentos de Cerradão no Triângulo Mineiro, onde ocorrem baixos teores de COS associados a altos teores de P-remanescente e areia (Figuras 7g,h).

Observou-se, portanto, que as propriedades que parecem melhor explicar a ocorrência das diferentes fitofisionomias não foram Pb e Zn semi-totais, mas propriedades de determinação de rotina. Apenas o teor de Pb semi-total parece influenciar a ocorrência de um subgrupo da Floresta Semidecidual, mas é possível também que esse efeito seja devido ao teor de Fe_d. Assim, os dados obtidos não permitiram aceitar a segunda hipótese deste trabalho, que estipulou que os teores semi-totais de Pb e Zn afetam a distribuição das fitofisionomias em Minas Gerais, ao menos na escala empregada.

		1	1 1
Variáveis	CP1	CP2	CP3
pH	0,275	-0,429	0,123
altitude	-0,317	0,15	-0,364
volume	-0,259	-0,147	-0,587
Fed	-0,301	-0,218	0,171
Pb	-0,303	-0,261	0,032
Zn	-0,196	-0,433	-0,085
SB	0,101	-0,558	-0,163
Al	-0,314	0,327	0,197
P-rem	0,426	0,004	-0,263
areia	0,289	0,223	-0,537
COS	-0,403	0,022	-0,219

Tabela 13 Matriz de autovetores obtida na análise de componentes principais



Figura 8a Resultados da Análise de Componentes Principais ordenada por fitofisionomia: CP1 vs CP2



Figura 8b Resultados da Análise de Componentes Principais ordenada por fitofisionomia: CP1 vs CP3

7 CONCLUSÕES

Os teores de Pb semi-totais apresentaram percentis 75 e 90 de 14,1 e 17,8 mg kg⁻¹, respectivamente, enquanto os de Zn tiveram 12,6 e 21,1 mg kg⁻¹, respectivamente . Dentre as 337 amostras de solos estudadas, apenas 18 amostras (ou 5%) apresentaram teores semi-totais de Pb acima do limite de referência de qualidade (COPAM, 2011) de 19,5 mg kg⁻¹, incluindo duas acima do limite de prevenção (CONAMA, 2009) de 72 mg kg⁻¹, atingindo 89 e 278 mg kg⁻¹. Para o Zn, teores semi-totais acima do limite de referência de qualidade (46,5 mg kg⁻¹) ocorreram em apenas 7 amostras (2% do total) e apenas uma (495 mg kg⁻¹) ultrapassou o limite de prevenção (300 mg kg⁻¹). Os dois solos com altos teores semi-totais de Pb e Zn ocorreram sob Floresta Decidual Ciliar, em região pouco industrializada, sugerindo que essas anomalias possuem causa natural. Estes dois solos apresentaram valores igualmente altos de pH, soma de bases (SB) e Zn_M, bem como argila caulinítica com illita e vermiculita interestratificada.

A análise da variabilidade espacial foi feita utilizando os estimadores de semivariância robusto de Cressie e Hawkins e o de medianas de Cressie. Isto possibilitou construir mapas por krigagem da distribuição dos teores semi-totais de Pb e Zn e outras propriedades de solos sob vegetação nativa em Minas Gerais. Assim, foi aceita a primeira hipótese deste trabalho, que estipulou ser possível o mapeamento digital por geoestatística dos teores de Pb e Zn.

Os resultados da análise de componentes principais mostraram que os teores de Pb e Zn semi-totais não afetam em geral a distribuição das fitofisionomias em Minas Gerais, o que rejeita a segunda hipótese deste estudo, embora tenha-se notado padrões de ocorrência das vegetações devidos ao teor de areia, Al trocável, bases trocáveis e P-remanescente, dentre outras propriedades.

REFERÊNCIAS

ABD-ELFATTAH, A.; WADA, K. Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt, and cadmium by soils that differ in cation exchange materials. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 32, n. 2, p. 271-283, 1981.

ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S. Análise química de solo para metais pesados. In: ALVAREZ V., V. H. et al. (Ed.). **Tópicos em Ciência do Solo.** Viçosa: SBCS, 2002. p. 645-692.

AGBENIN, J. O.; OLOJO, L. A. Competitive adsorption of copper and zinc by a Bt horizon of a savanna Alfisol as affected by pH and selective removal of hydrous oxides and organic matter. **Geoderma**, Amsterdam, v. 119, n. 01/02, p. 85-95, 2004.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for lead**. Atlanta: US Department of Health and Human Services, Public Health Service, 1999.

ALECRIM, J. D. **Recursos minerais do Estado de Minas Gerais**. Belo Horizonte: METAMIG, 1982. 299 p.

ALEXANDRINO, R. C. S. et al. Investigação da concentração natural de Pb em solos do Estado de Minas Gerais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 34., 2013, Florianópolis. **Anais**... Florianópolis: SBCS, 2013. p. 1-4.

ALVAREZ V., V. H. et al. Interpretação dos resultados das análises de solos. In: RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ V., V. H. (Ed.). **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais :** 5^ª aproximação. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999. p. 25-36. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and wastewater. 17 ed. Washington, 1989. sp.

ANDRIOTTI, J. L. S. **Fundamentos de estatística e geoestatística**. São Leopoldo: UNISINOS, 2003. 165 p.

ANICETO, K. C. P.; HORBE, A. M. C. Solos urbanos formados pelo acúmulo de resíduos em Manaus, Amazonas, Brasil. **Acta Amazonica**, Manaus, v. 42, n. 1, p 135-148, 2012.

ARAÚJO, J. C. T. de; NASCIMENTO, C. W. A. Fracionamento e disponibilidade de zinco por diferentes extratores em solos incubados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, n. 6, p. 977-985, nov./dez. 2005.

BASTA, N. T.; RYAN, J. A.; CHANEY, R. L. Trace element chemistry in residual-treatment soil: Key concepts and metal bioavailability. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 34, p. 49-63, 2005.

BENEDETTI, M. M. et al. Representatividade e potencial de utilização de um banco de dados de solos do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, n. 6, p. 2591-2600, nov./dez. 2008.

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**, Viçosa, v. 35, n. 3, jun. 2011.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. **Normais climatológicas (1961-1990)**. Brasília: Serviço de Produção de Informação – SPI/Embrapa, 1992. 84 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância Sanitária. Portaria n.33, de 13 de janeiro de 1998. Ingestão Diária Recomendada (IDR) para adultos.

Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 16 jan. 1998, Seção I-E, p. 5.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. PROBIO. **Projeto de conservação e utilização sustentável da diversidade biológica brasileira. Subprojeto mapeamento dos biomas brasileiros**. Brasília: MMA/CNPq. 2007. Disponível em: http://www.mma.gov.br/portalbio. Acesso em: 10 maio 2013.

BURAK, D. L. et al. Geochemistry and spatial distribution of heavy metals in Oxisols in a mineralized region of the Brazilian Central Plateau. **Geoderma**, Amsterdam, v. 160, p. 131-142, 2010.

CAIRES, S. M. de. **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. 304 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) –Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

CAMBARDELLA, C. A. et al. Field-scale variability of soil properties in Central Iowa soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 58, p. 1501-1511, 1994.

CAMPOS, M. L. et al. Baseline concentration of heavy metals in Brazilian Latosols. **Communications in Soil Science and Plant Analysis,** New York, v. 34, n. 3-4, p. 547–557, 2003.

CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; RAIJ, B. van. Determinação da matéria orgânica. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H. (Ed.). **Análise química para avaliação de fertilidade de solos tropicais**. Campinas: IAC, 2001. p. 173-180.

CARVALHO FILHO, A. et al. Óxidos de manganês em solos do Quadrilátero Ferrífero (MG). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 35, n. 3, maio/jun. 2011.

CARVALHO FILHO, A.; CURI, N.; SHINZATO, E. Relações solo-paisagem no Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 45, n. 8, p. 903-916, ago. 2010.

CARVALHO, L. M. T. de et al. Análises espaciais e estatísticas da flora nativa em Minas Gerais. In: CARVALHO, L. M. T. de; SCOLFORO, J. R. (Ed.). **Inventário florestal de Minas Gerais:** monitoramento da flora nativa 2005-2007. Lavras: UFLA, 2008. 357. p. 25-316.

CARVALHO, L. M. T. de; SCOLFORO, J. R. Inventário florestal de Minas Gerais: monitoramento da flora nativa 2005-2007. Lavras: UFLA, 2008. 357 p.

CARVALHO, M. A. et al. Eficiência de dispersantes na análise granulométrica de materiais de solos com horizonte B textural. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 23, n. 4, p. 415-421, abr. 1988.

CASAGRANDE, J. C. et al. Effects of pH and ionic strength on zinc sorption by a variable charge soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 35, n. 15-16, p. 2087-2095, 2004.

CASAGRANDE, J. C.; SOARES, M. R.; MOUTA, E. R. Zinc adsorption in highly weathered soils. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 43, n. 1, p. 131-139, 2008.

CAULFIELD, L. E.; BLACK, R. E. Zinc deficiency. In: EZZATI, M. et al. **Comparative quantification of health risks:** global and regional burden of disease attributable to selected major risk factors. Genebra: World Health Organization, 2004. p. 257-279.

CHEN, M.; MA, L. Q.; HARRIS, W. G. Baseline concentrations of 15 trace elements in Florida surface soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 28, n. 4, p. 1173-1181, Jul./Aug. 1999.

CLARK, I. Practical geostatistics. London: Applied Science, 1979. 129 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, 2001. 73 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo: decisão de diretoria n. 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. São Paulo, 2005. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em: 3 nov. 2012.

COMPANHIA MINERADORA DE MINAS GERAIS. **Mapa geológico do Estado de Minas Gerais**. Belo Horizonte, 2003.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL. Deliberação Normativa COPAM n. 166, de 29 de junho de 2011, que altera o Anexo I da Deliberação Normativa Conjunta COPAM CERH n. 2 de 6 de setembro de 2010, e estabelece os Valores de Referência de Qualidade (VRQs) dos solos do Estado de Minas Gerais. **Diário Oficial [do] Estado de Minas Gerais,** Belo Horizonte, MG, n. 140, de 27 jul. 2011. p. 18-20.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL; CONSELHO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH n. 02, de 08 de setembro de 2010. "Institui o Programa Estadual de gestão de áreas contaminadas, que estabelece as diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por substâncias químicas". **Diário Oficial [do] Estado de Minas Gerais**, Belo Horizonte, MG, 16 set. 2010. p. 59. Disponível em: < http://www.siam.mg.gov.br/sla/download. pdf?idNorma=14670>. Acesso em: 26 set. 2010.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução n. 420, de 28 de dezembro de 2009. "Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o

gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas", **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil,** Brasília, DF, n. 249, de 30 dez. 2009. p. 81-84. Disponível em <http:// www.mma.gov.br/port/ conama/legiano1>. Acesso em: 10 dez. 2009.

CRESSIE, N. A. C. Statistics for spatial data. New York: J. Wiley, 1993. 900 p.

CRESSIE, N. A. C.; HAWKINS, D. M. Robust estimation of the variogram. **Mathematical Geology**, New York, v. 12, n. 2, p. 115-125, 1980.

DAVIES, B. E. et al. Aqua regia extractable trace elements in surface soils of Venezuela. **Environmental Geochemistry and Health**, Berlim, v. 21, n. 3, p. 227-256, 1999.

DAVIES, B. E. Heavy metal contaminated soils in an old industrial area of Wales, Great Britain: source identification through statistical data interpretation. **Water, Air and Soil Pollution**, Berlim, v. 94, n. 1-2, p. 85-98, Feb. 1997.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Sumário Mineral 2008**. http://www.dnpm.gov.br/ portal/assets/galeriaDocumento/ SumarioMineral2008/chumbo.pdf>. Acesso em: 2 abr. 2010.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Zinco**. <<u>https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_</u> imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7415>. Acesso em: 2 abr. 2011.

DIAS, H. C. T. et al. Caracterização de solos altimontanos em dois transectos no Parque Estadual do Ibitipoca (MG). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 3, p. 469-481, maio/jun. 2003.

DONER, H. E.; GROSSL, P. R. Carbonates and evaporites. In: DIXON, J. B.; SCHULZE, D.G. (Ed.). **Soil mineralogy with environmental applications**. Madison: SSSA, 2002. p. 199-228.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro, 2006. 306 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Manual de métodos de análise de solos- 2. ed. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

FADIGAS, F. S. et al. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, Campinas, v. 61, n. 2, p. 151-159, maio/ago. 2002.

FADIGAS, F. S. et al. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 10, n. 3, p. 699-705, 2006.

FERNANDES, A. R.; ALLEONI, L. R. F.; BRAZ, A. M. de S. Valores de referência de qualidade de metais pesados dos solos da Amazônia Oriental. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 33., 2011, Uberlândia. **Anais**... Uberlândia: SBCS, 2010. 1 CD-ROM.

FERREIRA, D. F. Estatística multivariada. Lavras: UFLA, 2011. 676 p.

FIALHO, R. C. **Carbono, física e química de solos sob reflorestamento em clima tropical de altitude**. 2012. 86 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

FONTES, L. E. F. Nova proveta para sedimentação da suspensão de solo na determinação da fração argila por densimetria. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 6, n.2, p. 152-154, maio/ago. 1982.

FONTES, M. P. F. et al. Competitive adsorption of Zn, Cd, Cu and Pb in three highly weathered Brazilian soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.31, n. 17 e 18, p. 2939-2958, 2000.

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

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Human vitamin and mineral requirements**. Roma, 2001. 286 p. Disponível em: <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/004/y2809e/ y2809 e00.pdf>. Acesso em: 14 nov. 2013.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. 2012. **Inventário de áreas contaminadas do Estado de Minas Gerais – 2012**. Disponível em: < http://www.feam.br/images/stories/fean/2012/ inventrio %20ac%202012.pdf>. Acesso em: 23 dez. 2012.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE et al. **Mapa de solos do Estado de Minas Gerais**. Belo Horizonte, 2010. 49 p. Disponível em: <http://www.feam.br/notícias/949-mapas-de-solo-do-estado-de-minas-gerais>. Acesso em: 27 de out. de 2010.

FURLEY, P. A. The nature and diversity of neotropical savanna vegetation with particular reference to the Brazilian Cerrados. **Global Ecology and Biogeography**, Oxford, v. 8, p. 223-241, 1999.

GOMES, P. C. et al. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 65, p. 1115-1121, 2001.

GOOVAERTS, P. Geostatistics for natural resources evaluation. New York: Oxford University Press, 2007. 483 p.

GUEDES FILHO, O. et al. Spatial and temporal variability of crop yield and some Rhodic Hapludox properties under no-tillage. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, p. 1-14, 2010.

HARRIS, W. G. Phosphate Minerals. In: DIXON, J. B.; SCHULZE, D. G. (Ed.). **Soil Mineralogy with environmental applications**. Madison: SSSA, 2002. p. 637-665.

HARTER, R. D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 47, p. 47-51, 1983.

HURTARTE, L. C. C.; ARCANJO, G. S.; FONTES, M. P. F. Adsorção de chumbo, cobre e cromo em Latossolo Vermelho Distroférrico típico em sistema não competitivo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 33., 2011, Uberlândia. **Anais...** Uberlândia: SBCS, 2011. 1 CD-ROM.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. **Estações convencionais**. http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=estacoes/ estacoes/ esta

ISAAKS, E. H.; SRIVASTAVA, R. M. **Applied geoestatistics**. Oxford: Oxford University, 1989. 560 p.

JOHNSTON, C.T.; TOMBÁCZ, E. Surface chemistry of soil minerals. In: DIXON, J. B.; SCHULZE, D. G. (Ed.). Soil mineralogy with environmental applications. Madison: SSSA, 2002. 38-65 p.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. **Trace elements from soil to human**. New York: Springer-Verlag, 2007. 550 p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC, 2001. 331 p.

KARATHANASIS, A. D. Mineral equilibria in environmental soil systems. In: DIXON, J. B.; SCHULZE, D. G. (Ed.). Soil mineralogy with environmental applications. Madison: SSSA, 2002. 109-151 p.

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

KING, L. D. Soil heavy metals. In: ALVAREZ V., V. H.; FONTES, L. E. F.; FONTES, M. P. F. (Ed.). O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado. Viçosa: SBCS, 1996. p. 823-836.

KUMAR, S.; LAL, R.; LIU, D. A geographically weighted regression kriging approach for mapping soil organic carbon stock. **Geoderma**, Amsterdam, v. 189–190, p. 627–634, Sept. 2012.

KUMMER, L.; MELO, V. de F.; BARROS, Y. J. Lead and zinc in the structure of organic and mineral soil components. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 37, n. 2, p. 438-449, mar./abr. 2013.

LEMOS, M. M. G. Metodologia adotada para o estabelecimento dos valores de referência de qualidade para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo. In: **Prevenção e controle da poluição do solo e das águas subterrâneas**. São Paulo: CETESB, 2000. p. 68-77.

LICHT, O. A. B. et al. Average reference values of geochemical and geophysical variables in stream sediments and soils, State of Paraná, Brazil. **Boletim Paranaense de Geociências**, Curitiba, v. 58, p. 59-87, 2006.

LINHARES, L. A. et al. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 44, n. 3, p. 291-299, mar. 2009.

LOPES, A. S.; COX, F. R. Cerrado vegetation in Brazil: an edaphic gradient. **Agronomy Journal**, Madison, v. 69, p. 828-831, Sept./Oct. 1977.

MACHADO, S. L. et al. Diagnóstico da contaminação por metais pesados em Santo Amaro, BA. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 9, n. 2, p. 140-155. abr./jun. 2004.

MARQUES, J. J. et al. Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 121, p. 31-43, Jul. 2004.

MARQUES, J. J. G. S. M. **Trace element distributions in Brazilian Cerrado** soils at the landscape and micrometer scales. 2000. 183 p. Thesis (Ph.D. in Soil Chemistry) – Purdue University, West Lafayette, 2000).

MARQUES, J. J. G. S. M.; CURI, N.; SCHULZE, D. G. Trace elements in Cerrado soils. In: ALVAREZ V., V. H. et al. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: SBCS, 2002. v. 2, p. 103-142.

MATHERON, G. Traité de géostatistique appliquée. Tome I. Mémoires du Bureau de Recherches Géologiques et Minières, 14, Paris: Editions Technip, 1962.

MATHERON, G. Principles of geostatistics. **Economic Geology**, Littleton, v. 58, p. 1246-1266, 1963.

MATOS, A. T. et al. Heavy metals mobility and retention forms in a Brazilian Oxisol. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 20, n. 3, p. 379-386, 1996.

MATOS, A. T. et al. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. **Environmental Pollution**, Amsterdam, v. 111, p. 429-435, 2001.

MCBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 406 p.

MCKENZIE, R. M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 18, n. 1, p. 61-73, 1980.

MCNAUGHT, A.D.; WILKINSON, A. (Comp.). IUPAC. **Compendium of chemical terminology.** 2. ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997. (The "Gold Book"). Disponível em: http://goldbook. iupac.org>. Acesso: 24 dez. 2012.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate-bicarbonate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays and Clay Minerals**, Chantilly, v. 7, p. 317-327, 1960.

MELLO, C. R. de et al. Distribuição espacial da precipitação e da erosividade da chuva mensal e anual no Estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 36, n. 6, p. 1878-1891, 2012.

MELLO, J. M. de et al. Ajuste e seleção de modelos espaciais de semivariograma visando à estimativa volumétrica de *Eucalyptus grandis*. **Revista Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 69, p. 25-37, dez. 2005.

MELLO, J. M. de; SCOLFORO, J. R.; CARVALHO, L. M. T. de. **Inventário florestal de Minas Gerais:** floresta estacional decidual: florística, estrutura, diversidade, similaridade, distribuição diamétrica e de altura, volumetria, tendências de crescimento e manejo florestal. Lavras: UFLA, 2008. 266 p.

MELLO, J. W. V. de; ABRAHÃO, W. A. P. Valores de referência de qualidade para elementos traço nos solos de Minas Gerais e Espírito Santo: os bastidores de uma experiência. In: ALVAREZ V., V. H.; CANTARUTTI, R. B.; NOVAIS, R. F. de (Ed.). **Solos contaminados no Brasil: o desafio de definir valores de referência**. Viçosa: SBCS, 2013. v. 38, p. 12-17.

MINASNY, B. et al. Digital mapping of soil carbon. In: SPARKS, D. L. (Ed.). Advances in Agronomy. Amsterdam: Elsevier, 2013. v. 118, p. 2-47.

MINERALOGY DATABASE. **Mineral data**. Disponível em: <<u>http://webmineral.com></u>. Acesso em: 1 Abr. 2010.

MOREIRA, M. F. R.; MOREIRA, J. C. A cinética do chumbo no organismo humano e sua importância para a saúde. **Ciência & Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v. 9, n. 1, p. 167-181, Set. 2004.

NACIONAL ACADEMY OF SCIENCES. **Dietary Reference Intakes (DRIs):** estimated average requirements. Washington, 2013. Disponível em: < http://www.iom.edu/Activities/Nutrition/SummaryDRIs/~/media/ Files/Activity%20Files/Nutrition/DRIs/1_%20EARs.pdf>. Acesso em: 14 nov. 2013.

NASCIMENTO, C. W. A. do; BIONDI, C. M. Teores orientadores de qualidade do solo em Estados do Nordeste. In: ALVAREZ V., V. H.; CANTARUTTI, R. B.; NOVAIS, R. F. de (Ed.). Solos contaminados no Brasil: o desafio de definir valores de referência. Viçosa: SBCS, 2013. v. 38, p. 29-32.

OKSANEN, J. et al. **Vegan: community ecology package**. 2013. R package version 2.0-7. Disponível em: < http://CRAN.R-project.org/ package=vegan>. Acesso em: 1 nov. 2013.

OLIVEIRA FILHO, A. T. et al. Definição e delimitação de domínios e subdomínios das paisagens naturais do Estado de Minas Gerais. In: SCOLFORO, J. R.; CARVALHO, L. M. de. (Ed.) **Mapeamento e inventário**

da flora nativa e reflorestamento de Minas Gerais. Lavras: UFLA, 2006. v. 1, p. 21-35.

OLIVEIRA FILHO, A. T. et al. Effects of soils and topography on the distribution of tree species in a tropical riverine forest in south-eastern Brazil. **Journal of Tropical Ecology**, Cambridge, v. 10, p. 483-508, 1994.

OLIVEIRA FILHO, A. T.; FLUMINHAN-FILHO, M. Ecologia da vegetação do Parque Florestal Quedas do Rio Bonito. **Revista Cerne**, Lavras, v. 5, n. 2, p. 51-64, jul. 1999.

OLIVEIRA FILHO, A.T.; RATTER, J.A. Vegetation physiognomies and woody flora of the cerrado biome. In: OLIVEIRA, P. S.; MARQUIS, R. J. (Ed.). **The cerrados of Brazil:** ecology and natural history of a neotropical savanna. New York: Columbia University Press, 2002. p. 91-120.

OLIVEIRA, P. S.; MARQUIS, R. J. Introduction: development of research in the cerrados. In: OLIVEIRA, P. S.; MARQUIS, R. J. (Ed.) **The cerrados of Brazil:** ecology and natural history of a neotropical savanna. New York: Columbia University Press, 2002. p. 1-10.

PAYE, H. et al.Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n. 6, p. 2041-2051, nov./dez. 2010.

PIERANGELI, M. A. P. et al. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, p. 279-288, 2001.

QUAGGIO, J. A.; RAIJ, B. van. Determinação do pH em cloreto de cálcio e da acidez total. In: RAIJ, B. van. ; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. (Ed.) Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas: Instituto Agronômico de Campinas, 2001. 181-188 p.

R DEVELOPMENT CORE TEAM. R: a language and environment for statistical computing. Vienna: R Foundation for Statistical Computing, 2013. Disponível em: http://www.r-project.org>.

RIBEIRO JÚNIOR, P. J.; DIGGLE, P. J. GeoR: a package for geostatistical analysis. **R-news**, v. 1, n. 2, p. 15-18, 2001.

ROHDE, G. M. **Geoquímica ambiental e estudos de impacto**. 3. ed. São Paulo: Signus, 2008. 184 p.

RUGGIERO, P. G. C. et al. Soil-vegetation relationship in cerrado (Brazilian savanna) and semideciduous forest, Southeastern Brazil. **Plant Ecology**, Dordrecht, v. 160, p. 1-16, 2002.

SANTOS, L. L.; LACERDA, J. J. J.; ZINN, Y. L. Partição de substâncias húmicas em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 37, n. 4, ago. 2013.

SANTOS, S. N. dos. Valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia. 2011. 101 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

SCHAEFER, C. E. G. R. et al. Relações solo-vegetação em alguns ambientes brasileiros: falores edáficos e florística. In: MARTINS, S. V. (Ed.) **Ecologia de florestas tropicais do Brasil**. Viçosa: UFV, 2009. p. 143-184.

SCHULZE, D. G. An introduction to soil mineralogy. In: DIXON, J. B.; SCHULZE, D. G. (Ed.). **Soil mineralogy with environmental applications**. Madison: SSSA, 2002. p. 1-47.

SCHWERTMANN, U. Use of oxalate for Fe extraction from soils. Canadian Journal of Soil Science, v. 53, p. 244-246, 1973.

SCOLFORO, J. R. S. Características e produção das fisionomias do Cerrado em Minas Gerais. In: FALEIRO, F. G.; FARIAS NETO, A. L. (Ed.) **Savanas: desafios e estratégias para o equilíbrio entre sociedade, agronegócio e recursos naturais**. Planaltina: Embrapa Cerrados, 2008. p. 505-610.

SCOLFORO, J. R. et al. Procedimento de inventário florestal: flora nativa. In: SCOLFORO, J. R.; CARVALHO, L. M. T. de (Ed.) Mapeamento e inventário da flora nativa e dos reflorestamentos de Minas Gerais. Lavras: UFLA, 2006. p. 63-74.

SCOLFORO, J. R. S; MELLO, J. M. de; OLIVEIRA, A. D. de. **Inventário florestal de Minas Gerais:** Cerrado: florística, estrutura, diversidade, similaridade, distribuição diamétrica e de altura, volumetria, tendências de crescimento e áreas aptas para manejo florestal. Lavras: UFLA, 2008. 1029 p.

SCOLFORO, J. R. S; MELLO, J. M. de; SILVA, C. P. de C. **Inventário florestal de Minas Gerais:** Floresta Estacional Semidecidual e Ombrófila: florística, estrutura, diversidade, similaridade, distribuição diamétrica e de altura, volumetria, tendências de crescimento e áreas aptas para manejo florestal. Lavras: UFLA, 2008. 816 p.

SILVA, A. K. T. da. et al. Mineralogia e geoquímica de perfis de solo com terra preta arqueológica de Bom Jesus do Tocantins, sudeste da Amazônia. Acta Amazonica, Manaus, v. 42, n. 8, p. 477-490, 2012.

SILVA, A. R. da; SOUZA JUNIOR, I. G.; COSTA, A. C. S. da. Suscetibilidade magnética do horizonte B de solos do Estado do Paraná. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n. 2, p. 329-337, 2010.

SKORUPA, A. L. A. et al. Propriedades de solos sob vegetação nativa em Minas Gerais: distribuição por fitofisionomia, hidrografia e variabilidade espacial. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 36, n. 1, p. 11-22, 2012a.

SKORUPA, A. L. A. et al. Distribuição e variabilidade espacial de óxidos de Fe e Mn em solos de Minas Gerais, Brasil. In: CONGRESO
LATINOAMERICANO DE LA CIENCIA DEL SUELO, 19., 2012, Mar del Plata. **Anales...** Mar del Plata: SLCS/AACS, 2012b. 1 CD-ROM.

SKORUPA, A. L. A. et al. Teores e variabilidade espacial de Pb e Zn em solos de Minas Gerais, Brasil In: CONGRESO LATINOAMERICANO DE LA CIENCIA DEL SUELO, 19., 2012, Mar del Plata. **Anales**... Mar del Plata: SLCS/AACS, 2012c. 1 CD-ROM.

SKORUPA, A. L. A. et al. Assessing hydric soils in a gallery forest in the Brazilian Cerrado. **Soil Use and Management**, Oxford, v. 29, n. 1, p. 119-129, 2013.

SOARES, A. **Geoestatística para as ciências da terra e do ambiente**. 2. ed. Lisboa: IST, 2000. 214 p. (Ensino da Ciência e da Tecnologia, 9).

SOIL SCIENCE SOCIETY OF AMERICA. **Glossary of Soil Science Terms**. Madison: SSSA, 2001. 135 p.

SOUZA, S.C.R. de et al. Lead tolerance and phytoremediation potential of Brazilian leguminous tree species at the seedling stage. **Journal of Environmental Management**, Amsterdam, v. 110, p. 299-307, 2012.

TEIXEIRA, M. B. dos R.; SCALON, J. D. Comparação entre estimadores de semivariância. **Revista Brasileira de Biometria**, São Paulo, v. 31, n. 2, p. 248-269, 2013.

TOLEDO, G. C. de. **Elementos-traço em solos sob florestas ciliares na bacia do Rio São Francisco**. 2012. 96 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Ambientais e Uso da Terra) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3051A:** microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. (Technical Resource Document, EPA SW 846). Disponível em: <http://www.epa.gov/wastes/hazard/ testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>. Acesso em: 18 dez. 2011.

UNITED STATES FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. **Report from ConsumerLabs**. Silver Spring: US Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2010. Disponível em: <http://perpelle.files.wordpress.com/2011/01/supergreens_clctesting.pdf>. Acesso em: 13 nov. 2013.

VALERIANO, M. M.; PRADO, H. Técnicas de geoprocessamento e de amostragem para mapeamento de atributos anisotrópicos do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, p. 997-1005, 2001.

VELOSO, H. P. Sistema fitogeográfico. In: IBGE (Ed.). Manual técnico da vegetação brasileira. Brasília: IBGE, 1992. p. 8-38. (Séries Manuais Técnicos em Geociências, v.1).

VIEIRA, S. R. Geoestatística em estudos de variabilidade do solo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R. (Ed.). **Tópicos em** ciência do solo. Viçosa: SBCS, 2000. v. 1, p. 1-54.

WEBELEMENTS. **Periodic table of the elements**. Disponível em: <<u>http://www.webelements.com</u>>. Acesso em: 02 Apr. 2010.

WEBSTER, R.; OLIVER, M. A. Geostatistics for environmental scientists. Chichester: J. Wiley, 2001. 271 p.

WHITE, P. J.; BROADLEY, M. R. Biofortification of crops with seven mineral elements often lacking in human diets – iron, zinc, copper, calcium, magnesium, selenium and iodine. **New Phytologist**, Lancaster, v. 182, p. 49-84, 2009.

WIKIPEDIA. **Lead dioxide**. Disponível em: http://en.wikipedia.org/wiki/Lead_dioxide#References. Acesso em: 13 ago. 2013.

WILSON, M. A. et al. Geochemistry in the modern soil survey program. **Environmental Monitoring and Assessment**, Berlim, v. 139, n. 1-3, p. 151-171, 2008.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Preventing disease through healthy environments**. 6 p. Disponível em <<u>http://www.who.</u> int/ipcs/features/lead.pdf>.Acesso em: 12 nov. 2013.

XIE, Y. et al. Studies on lead–binding protein and interaction between lead and selenium in the human erythrocytes. **Industrial Health**, Tokyo, v. 36, p. 234-239, 1998.

ZANÃO JÚNIOR, L. A. et al. Variabilidade espacial dos teores de macronutrientes em latossolos sob sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n. 2, p. 389-400, mar. /abr. 2010.

ZIMMERMAN, C. Is the soil in my backyard safe? Looking at the problem of lead-contaminated soils in urban areas. **Soil Horizons**, Madison: SSSA, v. 54, n. 5, p. 1-2, Sep./Oct. 2013.

ANEXO A - Localização e fase de regeneração dos fragmentos amostrados
neste estudo. Para cada fragmento, foram utilizadas três parcelas
exceto quando especificado entre parênteses. Dados compilados e
cedidos pela equipe do Inventário Florestal de Minas Gerais

Município	Fragmento	Fitofisionomia	Fase de regeneração
Abaeté	Mata 22	Semidecidual	madura
Águas Formosas	Águas Formosas	Semidecidual	madura
Antônio Dias	Machado	Semidecidual	avancada
Aracuaí	Vendinha	Decidual Terra Firme	madura
Araguari	Fazenda Arara	Cerradão	Cerradão
Araponga	P. E. do Brigadeiro	Semidecidual	madura
Baependi	P. E. do Papagaio (2)	Floresta Ombrófila	madura
Baependi	Papagaio-Araucária (1)	Floresta Ombrófila	madura
Bocaiúva	Corredor, Corredores (1)	Cerrado	avançada
Bocaiúva	Corredor, Fragmento (2)	Cerrado	denso
Bonito de Minas	Amescla	Cerrado	fortemente antropizado
Brasilândia de Minas	Brejão-Mata 1	Campo Cerrado	-
Brasilândia de Minas	Brejão-Mata 2	Cerrado	média
Brasilândia de Minas	Brejão-Mata 3	Cerrado	avançada
Brasilândia de Minas	Mata 114 Brejão (9)	Semidecidual Ciliar	madura
Buritizeiro	Formoso II	Cerrado	avançada
Buritizeiro	Mata 112 Biluca (6)	Semidecidual Ciliar	madura
Camanducaia	Fazenda Levantina	Floresta Ombrófila	madura
Campo Azul	Campo Azul	Cerrado	avançada
Canápolis	Faz Bartira (6)	Cerradão	avançada
Capelinha	Fartura	Semidecidual	madura
Carandaí	Itamarandiba	Semidecidual	Avançada
Carneirinho	Congonhas	Cerradão	avançada
			moderada/
Chapada Gaúcha Acari		Cerrado	não antropizado
Comend.Gomes	Mata Grande	Cerradão	-

ANEXO A, continuação

Municipio	Engemente	Fitoficionomio	Fase
Municipio	r ragmento	r itorisionomia	de regeneração
Cônego Marinho	Peruaçu	Cerrado	moderada/
			não antropizado
Curvelo	Pindaíbas - mata (2)	Semidecidual	avançada
Curvelo	Renascença 2	Cerrado	avançada
Curvelo	Renascença	Cerrado	avançada
Curvelo	Pindaíbas - cerrado (1)	Cerrado	moderada/
			não antropizado
Curvelo	Renascença 1	Cerrado	média
Delfinópolis	Serra de Santa Maria	Semidecidual	madura
Diogo de Vasconcelos	Dante	Semidecidual	avançada
Frei Gaspar	Sítio dos Prazeres	Semidecidual	avançada
Fruta de Leite	Fruta	Campo Cerrado	-
Gurinhatã	Pratinha	Cerradão	Cerradão
Ibiá	São Pedro	Semidecidual	madura
Iguatama	Mata 14 São Miguel	Semidecidual Ciliar	madura
Indaiabira	Indaiabira	Cerrado	denso, avançada
Itacambira	Alberto Pequiris	Cerrado	moderada/ não antropizado
Itamarandiba	Acesita	Cerrado	avançada
Ituiutaba	Capão da Alagoa	Semidecidual	avançada
Jaíba	Reserva Biológica	Decidual	avançada
	Serra Azul	Terra Firme	
Januária	Poço Verde A (2)	Cerrado	moderada/ não antropizado
Januária	Poço Verde B (1)	Cerrado	moderada/ não antropizado
Januária	Gentil Viana	Cerrado	avançada
Januária	Mata 77 Funil	Decidual Ciliar	madura
Januária	Caiueiro	Cerrado	fortemente
			antropizado
Jenipapo de	Jenipa	Decidual	média
Minas		Terra Firme	
Jequitaí	Grupo Corrente	Cerrado	fortemente antropizado

ANEXO A, continuação

Municipio	Fragmento	Fitofisionomia	Fase
			de regeneração
Jequitinhonha	Mata do Francês /	Semidecidual	média
	Alegria do Morete (6)		
Jequitinhonha	Porto Novo	Cerrado	média
João Monlevade	RPPN - Belgo	Semidecidual	avançada
João Pinheiro	Brejo A (1)	Cerrado	denso, avançada
João Pinheiro	Brejo B (2)	Cerrado	denso, avançada
João Pinheiro	Campo Alegre	Cerrado	denso, avançada
João Pinheiro	Chapadinha	Cerrado	denso, avançada
Juiz de Fora	Poços d'Antas	Semidecidual	madura
Lagoa Grande	Gameleira	Cerrado	denso, avançada
Lagoa Grande	Patagônia	Cerrado	denso, avançada
Lambari	P. Est.	Semidecidual	madura
	Nova Baden		
Lavras	Poço Bonito	Semidecidual	madura
Leme do Prado	Reserva Bio Acauã	Cerrado	denso, avançada
Lima Duarte	P. Est. Ibitipoca	Floresta Ombrófila	madura
Luz	Mata 17 Usina Luciânia	Semidecidual Ciliar	madura
Martinho Campos	Mata 27 Rio Picão (6)	Semidecidual Ciliar	madura
Mateus Leme	Represa Monte Azul	Semidecidual	avançada
Matias Cardoso	R B do Verde Grande	Decidual Terra Firme	madura
Matias Cardoso	R B Jaíba I	Decidual Terra Firme	madura
Minas Novas	Acesita	Cerrado	avançada
Montalvânia	Pitangui	Cerrado	fortemente antropizado
Monte Belo	Usina Açúcar Monte Azul	Semidecidual	madura
Montes Claros	Nova Esperança -mata (2)	Semidecidual	avançada
Montes Claros	Nova Esperança – cerrado (1)	Cerrado	avançada

ANEXO A, continuação

Municipio	Fragmento	Fitofisionomia	Fase
			de regeneração
Montezuma	Fazenda Perfil (1)	Cerrado	moderada/
			não antropizado
Morada Nova	Congonhas	Cerrado	denso,
de Minas		a	avançada
Morro do Pilar	Salvador	Semidecidual	avançada
Nova Ponte	Varginha	Semidecidual	madura
Ouro Preto	P. Est. do Itacolomi	Semidecidual	madura
Pai Pedro	Furada Conceição	Decidual Terra Firme	avançada
Paineiras	Galheiros	Campo Cerrado	-
Papagaios	Junco	Cerrado	denso
Paracatu	Agropecuaria	Cerrado	moderada/
	Rossato		não antropizado
Paracatu	Cooperativa Mundo Novo	Semidecidual	madura
Paraopeba	Lagoa DouradaII	Cerrado	avançada
Paraopeba	Lagoa Dourada I	Cerrado	moderada/
-	-		não antropizado
Paraopeba	São Jorge	Cerrado	moderada/
			não antropizado
Patos de Minas	Córrego da Mata	Semidecidual	avançada
Pintópolis	Mata 66 Jaburu	Semidecidual Ciliar	avançada
Piranga	Sr. Odice / Córrego do Pimenta	Semidecidual	média
Piranga	Dona Maria	Semidecidual	média
Piranga	Prefeitura	Semidecidual	madura
Pompéu	Diamante	Cerrado	denso, avançada
Pouso Alegre	Horto Florestal	Semidecidual	madura
Prata	Douradinha	Cerrado	moderada/ não antropizado
Rio Pardo de Minas	Fazenda do Benedito	Campo Cerrado	-
Sacramento	Reserva Prefeitura	Semidecidual	avançada
Salinas	Contendas - SAL 2	Decidual Terra Firme	avançada
Salinas	Bacia da Lagoa	Cerrado	média

Municipio	Fragmento		Fase
		F ITOHSIOHOIIIIA	de regeneração
Santa Rita de	Gineta	Semidecidual	madura
Caldas			
São João	Escola Agrotécnica	Semidecidual	madura
Evangelista			
Teófilo Otôni	Recanto das Águas	Semidecidual	avançada
Timóteo	P. Est. do Rio Doce	Semidecidual	madura
Ubaí	Ubaí	Cerrado	avançada
Urucuia	Barrocão	Cerrado	moderada/
			não antropizado
Urucuia	Mata 55	Semidecidual Ciliar	madura
Vargem Bonita	Mata 2	Semidecidual	madura
Varjão de Minas	São José	Semidecidual	madura
Várzea da Palma	Taylândia	Cerrado	denso, avançada
Varzelândia	Bebedouro	Cerrado	média
Venceslau Brás	IMBEL	Floresta Ombrófila	madura
Veredinha	Acesita	Campo Cerrado	-

ANEXO A, conclusão