UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Geociências

Programa de Pós-graduação em Geologia

Gustavo Filemon Costa Lima

ANÁLISE GEOQUÍMICA DE METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS DE CORRENTE NA REPRESA DA CEMIG - TRÊS MARIAS/MG: distribuição e influência dos processos naturais e antropogênicos

Nº 210

BELO HORIZONTE 2020 Gustavo Filemon Costa Lima

ANÁLISE GEOQUÍMICA DE METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS DE CORRENTE NA REPRESA DA CEMIG - TRÊS MARIAS/MG: distribuição e influência dos processos naturais e antropogênicos.

Versão Final

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito para obtenção do título de Mestre em Geologia.

Área de concentração: Geologia Econômica e Aplicada.

Orientador: Prof. Adolf Heinrich Horn

Coorientador: Prof. Hernando Baggio Filho.

BELO HORIZONTE

L732a 2020	Lima, Gustavo Filemon Costa Análise geoquímica de metais pesados em sedimentos de corrente na represa da CEMIG - Três Marias/MG [manuscrito] : distribuição e influência dos processos naturais e antropogênicos / Gustavo Filemon Costa Lima. – 2020. 137 f., enc.: il. (principalmente color.)	
	Orientador: Adolf Heinrich Horn. Co-orientador: Hernando Baggio Filho. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Geociências, 2020. Área de concentração: Geologia Econômica e Aplicada. Bibliografia: f. 132-137.	
	1. Geoquímica – Três Marias, Reservatório de (MG) – Teses. 2. Metais pesados – Contaminação – Teses. 3. Sedimentos (Geologia) – Três Marias, Reservatório de (MG) – Teses. 4. Analise multivariada – Teses. I. Horn, Adolf Heinrich. II. Baggio Filho, Hernando. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Instituto de Geociências. IV. Título.	
	CDU: 550.84(815.1)	
Ficha catalográfica elaborada por Rosana de Aguiar Vieira – CRB6 2327		



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA



FOLHA DE APROVAÇÃO

ANÁLISE GEOQUÍMICA DE METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS DE CORRENTE NA REPRESA DA CEMIG - TRÊS MARIAS/MG: DISTRIBUIÇÃO E INFLUÊNCIA DOS PROCESSOS NATURAIS E ANTROPOGÊNICOS

GUSTAVO FILEMON COSTA LIMA

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em GEOLOGIA, como requisito para obtenção do grau de Mestre em GEOLOGIA, área de concentração GEOLOGIA ECONÔMICA E APLICADA.

Aprovada em 07 de fevereiro de 2020, pela banca constituída pelos membros:

Prof. Adolf Heinrich Horn (Orientador) UFMG

Prof. Eduardø Duarte Marques CPRM

de. Kodrigo Sergio de Paula **UFMG**

Belo Horizonte, 7 de fevereiro de 2020.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe pelo apoio incondicional ao longo de toda minha vida.

Ao meu pai pela coragem e inspiração.

Aos meus pais, familiares e amigos pelo constante apoio e paciência.

A minha irmã pelo carinho e companheirismo.

Agradeço especialmente ao docente e amigo prof. Adolf Heinrich Horn pelo apoio, ensino, disponibilidade, orientação e confiança no meu trabalho.

Ao Ciro Couto pela grande amizade e parceria nesta longa jornada que passamos.

Ao geólogo e pesquisador Eduardo Duarte Marques pela amizade, atenção, didática e pela enorme paciência em me ensinar ferramentas fundamentais para meu trabalho.

Ao William Fonseca de Figueiredo Santos pela amizade, conversas e apoio nas análises químicas.

Ao Erick Marcio pela amizade e suporte.

Ao Fernando Cesar da Costa, funcionário do laboratório de geomorfologia pelas sugestões, apoio nas análises laboratoriais e nossas longas conversas sobre metodologia analítica.

A banca avaliadora pela disponibilidade e ensino.

A Lida Jouca pela atenção, carinho e dicas imprescindíveis para execução do meu trabalho.

Ao Hernando Baggio pela atenção e coorientação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo suporte logístico e financeiro ao bolsista.

Ao ICMBio pelo apoio logístico e um agradecimento especial ao João que além de um excelente guia, foi um amigo e um professor nos trabalhos de campo.

Aos meus amigos e colegas do colegiado da pós-graduação em geologia – IGC/UFMG.

RESUMO

A contaminação dos recursos hídricos e dos sedimentos de fundo é uma adversidade ambiental de abrangência mundial. Os fluxos de elementos potencialmente tóxicos são um perigoso mecanismo de contágio para a biota e para os seres humanos, podendo gerar danos incalculáveis. Neste cenário, torna-se fulcral a constante avaliação e o monitoramento dos processos ambientais para manutenção das especificidades de cada ecossistema. Um estudo ambiental pautado em geoquímica de sedimentos deve se objetivar em quantificar as concentrações dos elementos presentes, bem como deve se avaliar as possíveis fontes de contaminantes para o meio ambiente, sejam elas geogênicas ou antropogênicas. Assim, este trabalho teve como meta a avaliação geoquímica em sedimentos de fundo na represa de Três Marias – Minas Gerais – Brasil. A área em estudo apresenta grande relevância socioeconômica em escala nacional, bem como conta com uma diversidade de práticas antropogênicas como agricultura, pecuária, pesca, piscicultura, transporte hidroviária, turismo, hotelaria e silvicultura que podem, de alguma forma, impactar a qualidade ambiental da represa. Ainda assim, em fevereiro de 2019 ocorreu a ruptura da Barragem do Córrego do Feijão/Brumadinho, um dos maiores desastres ambientais que despejou toneladas de rejeito no rio Paraopeba, um dos principais tributários da represa de Três Marias. A pesquisa aqui apresentada conta com uma avaliação ambiental pretérita ao acidente ocorrido. A execução do trabalho ocorreu através de duas campanhas de campo coletando ao todo 78 amostras ao longo da represa. Os sedimentos foram peneirados e a fração fina (<0,063mm) foi submetida ao processo de extração parcial com HNO3 concentrado, seguindo o método USEPA-3051a. Assim obteve-se a concentração dos elementos Fe; Al, Mg, Ca, Mn, Cr, Cu, Co, Cd, Ni, Pb, Zn, Ba, Ti através da análise por ICP-OES. Os resultados obtidos foram submetidos a um tratamento estatístico com box-plots, análise de outliers, coeficiente de correlação de Spearman e análise fatorial com dados transformados através da centered-log ratio. A matriz de loadings juntamente com os mapas multielementares explicitam três estruturas geológicas que controlam o aporte sedimentar local: o Grupo Bambuí, a formação Mata da Corda e os Latossolos que margeiam a represa. Os teores de elementos traços também foram avaliados com a comparação com a legislação ambiental vigente (CONAMA 454/2012) e através de índices como de fator de enriquecimento, fator de contaminação, índice de

geoacumulação e grau de contaminação modificado. De forma geral, a represa apresenta índices de qualidade ambientais favoráveis, no entanto conta com fontes pontuais de poluição que devem ser monitoradas para manutenção do equilíbrio daquele ecossistema.

PALAVRAS-CHAVE: Metais Pesados no reservatório de Três Marias. *Background* Geoquímico no Alto São Francisco. Análise multivariada aplicada a geoquímica.

ABSTRACT

The contamination of water bodies and their sediments is universal environmental adversity. The potentially toxic elements flows are a hazardous mechanism that transfers contaminants for the biosphere and the anthroposphere and consequently bringing massive ecological damage. In this scenario, constant assessment and monitoring of environmental processes to maintain the specificities of ecosystems becomes crucial. Environmental geochemistry evaluations should consider the trace elements concentration at sediments regarding all potential sources for it, even if it is a geogenic or an anthropogenic one. This research took as main goal to evaluate bottom sediments geochemistry in Três Marias reservoir – Minas Gerais – Brazil. The study area has crucial social and economical relevance in a national scale. There also is a very economically diversificate area. The area under study has high socioeconomic relevance on a national scale. Also, it has a wide variety of anthropogenic practices such as agriculture, livestock, fishing, fish farming, waterway transport, tourism, hotels, and forestry that can impact the environmental quality of the area. In February 2019, the most significant environmental South America hazard happened in Três Maria's vicinity. A rupture on a mining dam in Brumadinho – Minas Gerais throw tonnes of Fe water waste on Paraopeba river, one of the main Três Marias tributaries. The following results show a preterit ecological evaluation of Brumadinho's break down. The field trip was divided into two campaigns considering seasonal criteria, sampling a total of 78 sediments along the reservoir. The fine particle size (<0.063mm) was submitted to a single extraction with HNO3 following the USEPA-3051a method. Using an ICP-AES, the Fe; AI, Mg, Ca, Mn, Cr, Cu, Co, Cd, Ni, Pb, Zn, Ba. and Ti concentrations were measured. Data exploration were performed through box-plots, outliers evaluation, Spearman correlation rank, and factorial analysis using centered-log transformed data. Loading matrices concomitantly with multielementary geochemical mapping indicates three main geological structures that control the supply of sediments in Três Marias: Bambuí Group, Mata da Corda formation and Latossoils adjacent the reservoir. The trace elements evaluation was executed through geoaccumulation index, enrichment factor, contamination factor, degree of contamination, and using CONAMA 454/2012 as guidelines. Overall, Três Marias has acceptable environmental quality; however, exist punctual sources of pollution that should be monitored to ensure the maintenance of the ecosystem characteristics.

KEYWORDS: Heavy metals in Três Marias reservoir. Geochemical background. Bottom sediments. Multivariate analysis applied to geochemistry.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Diagrama representativo das fontes e possíveis mecanismos transportadores
de metais para um ambiente aquático. Fonte: Adaptado de Foster e Charlesworth
(1996)23
Figura 2 - Transporte e transformação do material sedimentar remobilizado. Fonte:
(Eggleton e Thomas (2004 <i>apud</i> Lyman, 1995)29
Figura 3 - Mapa de localização da área de estudo. Fonte: Próprio autor
Figura 4 - Compartimentação geotectônica do estado de Minas Gerais. Fonte:
(ALKMIN, 2018)
Figura 5 - Perfil estratigráfico do registro pré-cambriano da Bacia do São Francisco.
Fonte: Reis (2018)
Figura 6 - Mapa Geológico do reservatório de Três Marias. Fonte: CODEMIG (2011)
Figura 7 - Pluviometria representativa da região de Três Marias/MG. Fonte:
CLIMATEMPO, (2019)
Figura 8 - Diferentes biomas presentes ao longo da bacia do São Francisco. O
polígono delimita a represa de Três Marias na área de estudo. Fonte: MMA
(2006)
Figura 9 - Subdivisão da bacia São Franciscana em 4 seguimentos. *A) Alto São
Francisco; B) Médio São Francisco; C) Sub-médio São Francisco; D) Baixo São
Francisco. Fonte:Euclydes et. al. (2001)40
Figura 10 - Camadas pedogênicas no seguimento do Alto São Francisco. Fonte:
Passos et al. (2014)
Figura 11 - Piscicultura na represa de três marias44
Figura 12 - Fluxograma de possíveis pathways de contaminantes para o rio São
Francisco. Fonte: Almeida (2010)45
Figura 13 - Mapa de uso e ocupação do solo.Fonte: Adaptado de A Infraestrutura de
Dados Espaciais do Sistema Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos
(2013)
Figura 14 - Mapa de pontos na represa de Três Marias nas duas campanhas49
Figura 15 - Instrumentos usados na análise da água. A) Analisador de Multiparâmetros
Hanna HI98194; B) Turbidímetro Hanna HI9370350
Figura 16 - Classificação de outliers em ordens de anomalias. Fonte: (PEREIRA, 2018
apud CPRM)

Figura 17 - Representação dos diferentes limites gráficos de um boxplot. Fonte: (REIMANN; FILZMOSER; GARRETT, 2005 apud REIMANN et al., 1998)......59 Figura 18 – Pontos de amostragem e zoneamento proposto para a Represa de Três Marias. A- Vale Noroeste da represa; B- Vizinhança de Morada Nova; C - Zona Figura 19 - Box-plot da primeira campanha (inverno) dos elementos maiores e da matéria orgânica (LOI) logtransformados......73 Figura 20 - Box-plot da segunda campanha (estação úmida) dos elementos maiores e da matéria orgânica (LOI) logtransformados.....74 Figura 21 - Box-plot dos elementos maiores e da matéria orgânica (LOI) Figura 22 - Box-plot da primeira campanha (inverno) dos elementos menores Figura 23 - Box-plot da estação úmida (verão) dos elementos menores Figura 25 - Box-plot da primeira campanha (inverno) dos elementos traços Figura 26 - Box-plot da segunda campanha (verão) dos elementos traços Figura 27 - Box plot dos elementos traços analisados com os dados das duas campanhas em concomitância......80 Figura 28 - Mapa geoquímico multielementar do primeiro fator extraído na análise fatorial. Os scores positivos obtidos do fator 1 estão sinalizados em vermelho enquanto os scores negativos estão sinalizados em verde. A- Vale Noroeste da represa; B - Vizinhança de Morada Nova; C - Zona do Rio São Francisco e D-Figura 29 - Mapa Geoquímico Multielementar do segundo fator extraído na análise fatorial. Os scores positivos obtidos do fator 2 estão sinalizados em vermelho enquanto os scores negativos estão sinalizados em verde. A- Vale Noroeste da represa; B - Vizinhança de Morada Nova; C - Zona do Rio São Francisco e D-

Zona do Rio Paraopeba......87

Figura 30 - Mapa Geoquímico Multielementar do terceiro fator extraído na análise fatorial. Os scores positivos obtidos do fator 3 estão sinalizados em vermelho

- Figura 32 Mapa geoquímico do Cromo na represa de Três Marias durante a Estação úmida. A Vale Noroeste da Represa; B Vizinhança de Morada Nova; C Zona do Rio São Francisco; D- Zona do Rio Paraopeba. Q1- Primeiro Quartil; Q3- Terceiro Quartil. Os dados interpolados foram previamente logtransformados. Não houve *outliers*.
- Figura 33 Mapa geoquímico do Cobre na represa de Três Marias durante a Estação seca. A Vale Noroeste da Represa; B Vizinhança de Morada Nova; C Zona do Rio São Francisco; D- Zona do Rio Paraopeba. Q1- Primeiro Quartil; Q3- Terceiro Quartil. Os dados interpolados foram previamente logtransformados. A amostra 11 e 39 são *outliers* positivos e a amostra 1 um *outlier* negativo.92
- Figura 34 Mapa geoquímico do Cobre na represa de Três Marias durante a Estação úmida. A Vale Noroeste da Represa; B Vizinhança de Morada Nova; C Zona do Rio São Francisco; D- Zona do Rio Paraopeba. Q1- Primeiro Quartil; Q3- Terceiro Quartil. Os dados interpolados foram previamente logtransformados. A amostra 11 é um *outlier* positivo.

- Figura 38 Mapa geoquímico do Bário na represa de Três Marias durante a Estação úmida. A Vale Noroeste da Represa; B Vizinhança de Morada Nova; C Zona do Rio São Francisco; D- Zona do Rio Paraopeba. Q1- Primeiro Quartil; Q3- Terceiro Quartil. Os dados interpolados foram previamente logtransformados. A amostra 22 é um *outlier* negativo.
- Figura 39 Mapa geoquímico do Chumbo na represa de Três Marias durante a Estação seca.A Vale Noroeste da Represa; B Vizinhança de Morada Nova; C
 Zona do Rio São Francisco; D- Zona do Rio Paraopeba. Q1- Primeiro Quartil; Q3- Terceiro Quartil. Os dados interpolados foram previamente logtransformados. Não houve *outliers*.
- Figura 40 Mapa geoquímico do Chumbo na represa de Três Marias durante a Estação úmida. A Vale Noroeste da Represa; B Vizinhança de Morada Nova;
 C Zona do Rio São Francisco; D- Zona do Rio Paraopeba. Q1- Primeiro Quartil;
 Q3- Terceiro Quartil. Os dados interpolados foram previamente logtransformados.
 A amostra 10 é um *outlier* positivo.
- Figura 41 Mapa geoquímico do Zinco na represa de Três Marias durante a Estação seca. A Vale Noroeste da Represa; B Vizinhança de Morada Nova; C Zona do Rio São Francisco; D- Zona do Rio Paraopeba. Q1- Primeiro Quartil; Q3- Terceiro Quartil. Os dados interpolados foram previamente logtransformados. A amostra 11, 36 e 39 são *outliers* positivos enquanto as amostras 1, 18 e 21 são *outliers* negativos.
- Figura 42 Mapa geoquímico do Zinco na represa de Três Marias durante a Estação úmida. A Vale Noroeste da Represa; B Vizinhança de Morada Nova; C Zona do Rio São Francisco; D- Zona do Rio Paraopeba. Q1- Primeiro Quartil; Q3- Terceiro Quartil. Os dados interpolados foram previamente logtransformados. A amostra 10 é um *outlier* positivo.
- Figura 43 Mapa geoquímico do Níquel na represa de Três Marias durante a Estação seca. A – Vale Noroeste da Represa; B – Vizinhança de Morada Nova; C - Zona do Rio São Francisco; D- Zona do Rio Paraopeba. DL – Limite de detecção do

- Figura 47 Mapa geoquímico do Cobalto na represa de Três Marias durante a Estação úmida. A – Vale Noroeste da Represa; B – Vizinhança de Morada Nova; C - Zona do Rio São Francisco; D- Zona do Rio Paraopeba. Os dados interpolados foram previamente logtransformados. A amostra 11 é um *outlier* positivo......106
- Figura 49 Valores de EF médios para o compartimento da Vizinhança de Morada Nova e do Vale do noroeste da represa......112
- Figura 50 Valores de Igeo para Cu, Pb e Ba em cada amostra. A Vale Noroeste da represa; B – Vizinhança de Morada Nova; C- Zona do Rio São Francisco; D – Zona do Rio Paraopeba......115

Figura 51 - Valores de Igeo para Ti, Zn e Cr em cada amostra. A – Vale Noroeste da represa; B – Vizinhança de Morada Nova; C- Zona do Rio São Francisco; D – Zona do Rio Paraopeba......116

Figura 52 - Box-plot dos Elementos maiores e matéria orgânica relativa aos compartimentos propostos na Represa de Três Marias. Linha Contínua: valores de UCC; Tracejada – TEL (Nível 1 CONAMA); Linha Pontilhada – PEL (Nível 2 CONAMA).

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Valores limites de pH para remobilização de metais pesados em
sedimentos28
Tabela 2 - Malha das peneiras utilizadas51
Tabela 3 Limite de detecção inferior do ICP-OES54
Tabela 4 - Classificação dos índices de Geoacumulação63
Tabela 5 - Intervalo de classificação dos fatores de enriquecimento
Tabela 6 - Critérios de classificação para os fatores de contaminação66
Tabela 7 - Critérios de classificação para os graus de contaminação modificados67
Tabela 8 - Grau de detecção referente as análises de espectroscopia em cada
campanha70
Tabela 9 Sumário Estatístico referente a primeira campanha - Estação Seca71
Tabela 10 Sumário Estatístico referente a segunda campanha - Estação Úmida72
Tabela 11 - Valores do coeficiente de correlação de Spearman para os dados
obtidos na estação seca81
Tabela 12 - Valores do coeficiente de correlação de Spearman para os dados
obtidos na estação úmida82
Tabela 13 – Valores do coeficiente de correlação de Spearman para todos os dados
coletados em análise simultânea82
Tabela 14 - Autovalores e variância associada aos fatores retidos84
Tabela 15 - Cargas relacionadas a cada um dos fatores após a rotação varimax
normalizada84
Tabela 16 - Variáveis associadas através dos eixos de cada fator85
Tabela 17 - Valores de background e sumário estatístico separado por estações .107
Tabela 18 Valores de Background para o compartimento do Rio Paraopeba nas
duas estações108
Tabela 19 Valores de Background para o compartimento do Rio São Francisco nas
duas estações109
Tabela 20 Valores de Background para o compartimento da Vizinhança de Morada
Nova nas duas estações109
Tabela 21 Valores de Background para o compartimento do Vale Noroeste da
Represa nas duas estações110
Tabela 22 - Variação entre as classes dos índices de geoacumulação considerando
o compartimento e a variação sazonal113

Tabela 23 - Fatores de Contaminação (Cf) e Grau de Contaminação modificado	
(mCd) para represa de Três Marias	124

1. Introdução.				
1.1.Objetiv	vos19			
1.1.1.	Objetivos Gerais19			
1.1.2.	Objetivos Específicos19			
1.2.Trabal	lhos pretéritos executados e problemática ambiental20			
2. Elementos j	potencialmente tóxicos em sedimentos e qualidade ambiental21			
2.1.Conce	eitos introdutórios e Dinâmica Ambiental dos Elementos traços21			
2.2. Fontes	s de elementos potencialmente poluentes para ambientes aquáticos.22			
2.2.1.	Fontes geogênicas de elementos potencialmente poluentes23			
2.2.2. ambient	Fontes antropogênicas de elementos potencialmente poluentes para tes aquáticos24			
2.3.Caract	terísticas dos sedimentos de fundo e sua relevância na dinâmica de			
elementos to	óxicos25			
2.3.1.	Fases Geoquímicas do Extrato Sedimentar25			
2.3.2.	Fatores Condicionantes na Mobilização de Poluentes			
3. Caracteriza	ção da área de trabalho31			
3.1.Aspec	tos gerais, Localização e Acesso31			
3.2. Geolog	gia Regional e Arcabouço Geotectônico32			
3.2.1.	Estratigrafia			
3.2.2.	Geologia Local			
3.3.Aspec	tos Fisiográficos37			
3.3.1.	Clima			
3.3.2.	Vegetação			
3.3.3.	Geomorfologia e Hidrografia			
3.3.4.	Pedologia41			
3.4. Aspectos Socioeconômicos43				
3.5.Uso e Ocupação do solo45				

SUMÁRIO

4. Materiais e	Métodos	47
4.1.Etapa	is de Campo	47
4.1.1.	Malha Amostral	47
4.1.2.	Coleta e armazenamento das amostras	50
4.2. Proce	essamento Laboratorial	50
4.2.1.	Análise granulométrica	51
4.2.2.	Avaliação da Cor	52
4.2.3.	Teor de matéria orgânica e carbono orgânico	52
4.2.4.	Digestão ácida e leitura no ICP-OES	53
4.2.5.	рН	55
4.3.Trata	mento estatístico e mapeamento geoquímico	55
4.3.1.	Normalização dos dados e estatística univariada	55
4.3.2.	Estatística Bivariada	59
4.3.3.	Estatística Multivariada – Análise Fatorial	60
4.4.Levar	ntamento dos índices ambientais	63
4.4.1.	Índice de Geoacumulação	63
4.4.2.	Fator de Enriquecimento	64
4.4.3.	Fator de Contaminação e grau de contaminação modificado	66
5. Resultados	3	67
5.1.Divisá	áo da área de estudo	67
5.2.Estati	ística Univariada	69
5.2.1.	Sumário estatístico	70
5.2.2.	Estatística univariada - Avaliação de anomalias	72
5.3.Estati	ística Bivariada	80
5.3.1.	Análise de correlação	80
5.4.Estati	ística Multivariada	83
5.4.1.	Análise Fatorial	83

5.5. Mapeamento Geoquímico Multielementar85				
5.6. Mapeamento Geoquímico Unielementar89				
5.7. Avaliação do <i>Background</i> 107				
5.7.1. Background regional107				
5.7.2. Background por compartimentação da represa108				
5.8. Fator de Enriquecimento110				
5.9. Índices e Fatores de Qualidade Ambiental112				
5.9.1. Avaliação dos Índices de Geoacumulação112				
5.10.Comparação de teores com os valores de referência – CONAMA 454/2012 e da média crustal117				
5.11.Fatores de Contaminação e grau de Contaminação modificado 124				
6. Discussão125				
6.1. Proveniencia Geoquímica Sedimentar125				
6.2. Avaliação de Impacto Ambiental127				
6.2.1. Valores de Cu, Pb, Zn e Cr nas zonas de Silvicultura - Área 1128				
6.2.2. Valores de Pb, Ti e Cr nas proximidades de atividade agrícola - Área 2 129				
6.3. Indices de Geoacumulação e Fatores de Contaminação130				
7. Conclusões				
8. Referências				

1. INTRODUÇÃO

Não se pode olvidar que o homem atua como uma força impactante nas dinâmicas ambientais. O contemporâneo e acelerado desenvolvimento social, tecnológico e econômico se deu, sobretudo, sob a utilização e manejo dos recursos naturais.

A constante interação entre homem-recursos naturais faz da antroposfera uma importante integrante dos ciclos biogeoquímicos, sempre passível de alterar significativamente as sensíveis dinâmicas ambientais.

É neste contexto que os estudos geoquímicos ambientais se mostram fulcrais, pois entender os meios e as consequências das práticas antrópicas nos ecossistemas é o primeiro passo para se alcançar o desenvolvimento sustentável.

Assim, primeiramente deve-se entender que um sistema ambiental é um sensível sistema de influxos e efluxos geoquímicos entre compostos bióticos e abióticos, onde a alteração destas interações poderia acarretar perdas incalculáveis e irreversíveis.

Em se tratando de ecossistemas aquáticos, os sedimentos de fundo atuam como um reservatório geoquímico, atuando, portanto, como um regente no transporte, armazenamento e liberação de elementos químicos. É nesta dinâmica que muitas vezes os sedimentos de fundo acabam por reter ou disseminar contaminantes tóxicos a biota.

Como bem relata (Birch, Taylor e Matthai (2001), em função das propriedades ambientais, uma avaliação geoquímica em sedimentos de fundo permite compreender processos pretéritos, dinâmicas atuais e estabelecimento de previsões futuras acerca das susceptibilidades de um ambiente, principalmente no que tange aos elementos potencialmente tóxicos.

Uma vez bem estruturados, estudos geoquímicos em sedimentos são basilares para projetos multifuncionais como em trabalhos de prospecção mineral, gestão ambiental, avaliação geomédica, estudos limnológicos dentre outras potencialidades. Neste cenário, o trabalho aqui executado consiste em uma profunda avaliação dos sedimentos de fundo da represa de Três Marias/MG, um recurso hídrico fundamental para dinâmica socioeconômica de milhares de pessoas e localizado em pleno rio São Francisco, um dos cursos hídricos mais importantes do Brasil.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivos Gerais

O cerne do trabalho é quantificar e avaliar a concentração e a dinâmica dos elementos químicos (Mg, Al, Ca, Cr, Fe, Co, Cu, Cd, Ti, Mn, Ni, Zn, Ba, Pb) nos sedimentos de fundo da represa de Três Marias, na Bacia do rio São Francisco.

Isto posto, os valores quantificados serão confrontados com as diretrizes legais regida pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), criando assim um panorama atual sobre as características ambientais da represa. Por fim, objetivase discorrer sobre as possíveis fontes antrópicas e geogênicas para os teores ali encontrados.

1.1.2. Objetivos Específicos

Dentre os objetivos específicos do trabalho, tem-se que:

- a) Caracterizar os sedimentos de fundo com base em suas propriedades texturais e físico-químicas.
- b) Estabelecer uma avaliação sazonal da represa de Três Marias.
- c) Comparar os teores obtidos com os Valores de Qualidade Guia (SQG) de referência.
- d) Elaborar mapas de distribuição geoquímica e, se possível, concatenar os impactos do uso e ocupação do solo na região com a configuração geoquímica da represa.
- e) Elaborar um panorama geoquímico com bases em índices referências de avaliação e com os recursos estatísticos compatíveis.

1.2. TRABALHOS PRETÉRITOS EXECUTADOS E PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

Em meio a um intenso dinamismo econômico e complexas peculiaridades ambientais, a represa de Três Marias desempenha um papel crucial no desenvolvimento do Alto São Francisco. Para além do fornecimento energético, hoje a presença da represa fomenta atividades como pesca, piscicultura, pecuária, agricultura, turismo, transporte e hotelaria, ressaltando, portanto, sua valoração ao cotidiano da população circunvizinha.

Criada na década de 60, a instalação da represa de Três Marias na década de 60 trouxe um grande desenvolvimento socioeconômico para o seguimento do Alto São Francisco, fomentando, por conseguinte, uma relação canônica entre o uso e manejo do espaço e a configuração dos aspectos ambientais do ecossistema em questão.

Muito se estuda a porção do rio São Francisco localizada entre a represa de Três Marias e as vizinhanças de Pirapora/Mg devido a influência direta das atividades metalúrgicas e siderúrgicas nos recursos hídricos locais (BAGGIO; HORN, 2008; RONALD et al., 2013; HORN; BAGGIO; SCHIMITH, 2014). Os estudos de alunos da "Fachhochschule München" já apontavam o *stress* antropogênico advindos dos diferentes tipos de uso e atividades econômicas praticadas na represa e nas margens do curso hídrico a jusante.

Almeida (2010) também promoveu estudos focados em gestão ambiental em sedimentos na região de Três Marias, novamente com maior enfoque nos setores a jusante da barragem.

Já os estudos publicados por Horn, Baggio e Schimith (2014) compilam análises coletadas entre os períodos 1991-2012, indicando forte influência das transformações socioeconômicas nas adjacências da represa, onde a agricultura, efluentes urbanos e indústrias de pequeno porte tomam o protagonismo entre as atividades antrópicas mais impactantes quando se avalia a qualidade dos sedimentos.

Em fevereiro de 2019 a região foi alvo indireto de um dos maiores acidentes ambientais da América Latina, o rompimento da barragem do Corrego do Feijão – Brumadinho/MG. A ruptura súbita de 12 milhões de metros cúbicos de rejeito da mineração vitimou centenas de moradores e trabalhadores locais, destroçou a estrutura dos municípios locais, interrompeu o abastecimento hídrico na região e carreou um aporte de contaminantes ao rio Paraopeba, um dos principais afluentes diretos da represa de Três Marias e, portanto, muito se discute o desastre como modificador das características ambientais da represa.

A investigação aqui proposta gera uma avaliação prévia ao contexto da barragem de brumadinho. Logo, os dados aqui levantados permitem traçar um perfil evolutivo socioambiental da represa até o momento do desastre, bem como abre portas para uma avaliação comparativa entre o panorama prévio e posterior ao acidente, promovendo, portanto, uma estruturação técnico-ambiental para estudos posteriores.

2. ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SEDIMENTOS E QUALIDADE AMBIENTAL

Para melhor compreensão da avaliação ambiental e da terminologia aplicada nos capítulos a seguir, primeiro é necessário a definição de alguns conceitos base.

2.1. CONCEITOS INTRODUTÓRIOS E DINÂMICA AMBIENTAL DOS ELEMENTOS TRAÇOS

O conceito de metais pesados é amplamente debatido no âmbito legal e científico (DUFFUS, 2002). Mesmo com nuanças terminológicas, denota-se metais pesados como elementos traços inorgânicos (metais e semimetais) que, mesmo em concentrações relativamente baixas, ocasionam complicações para a saúde ou para o seu respectivo ecossistema (WUANA; OKIEIMEN, 2011). Assim, temos como principais representantes do grupo: Chumbo (Pb), Cromo (Cr), Arsênio (As), Zinco (Zn), Cadmio (Cd), Cobre (Cu), Mercúrio (Hg) e Níquel (Ni).

Por ser um termo demasiadamente restritivo e por abarcar algumas imprecisões conceituais químicas, o termo "Metais Pesados" aos poucos, vem sendo substituído por "Elementos Potencialmente Poluentes" (PTEs). Ainda assim é comum utilizarem estes dois termos como sinônimos. Os PTEs consistem em quaisquer elementos traços passíveis de apresentar toxicidade ao meio ambiente, quando presentes em concentrações suficientemente alta. (HOODA, 2010)

Todo ecossistema pode ser analisado através série de influxos e efluxos geoquímicos onde os componentes naturais, isto é, ar, água, solo, rochas e a biota, atuam como reservatórios e emissores de elementos químicos. Estas relações configuram uma delicada dinâmica ambiental na qual compreender os fluxos existentes entre atmosfera-litosfera-biosfera-hidrosfera torna-se fulcral para qualquer avaliação ecossistêmica fundamentada.

Em ambientes aquáticos, a mobilidade dos PTEs são governadas por propriedades físicas, químicas e biológicas locais, sendo que o maior gradiente de interações geoquímicas é concentrado na interface sedimento-água (SANTSCHI et al., 1990).

Uma vez que, os PTEs adentram a um sistema aquático, eles interagem com os elementos circunvizinhos e assim, configuram uma nova dinâmica de mobilidade de contaminantes. Este novo ciclo biogeoquímico pode acarretar um mecanismo que dissemina poluentes tanto para a biota como para os humanos.

2.2. FONTES DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE POLUENTES PARA AMBIENTES AQUÁTICOS

É primordial entender que a variabilidade de elementos traços presentes na natureza é algo comum, contudo, a sua concentração em teores elevados é que, de fato, se configura um risco ambiental.

Os elementos traços podem ser carreados para um ambiente aquático tanto por meios diretos, isto é, por um influxo de metais que entram em contato direto com o corpo hídrico, ou por meios indiretos, que no caso seria a contaminação atmosférica e a posterior deposição em um lago (BAIRD, 2001)

Ao identificar um alto teor de PTEs, torna-se fulcral definir sua proveniência e em qual fase geoquímica este material se encontra. Assim classificamos as origens e os processos acumuladores de elementos traços em dois principais grupos, são eles as fontes Geogênicas (naturais) e as fontes Antropogênicas (Figura 1).



Figura 1 Diagrama representativo das fontes e possíveis mecanismos transportadores de metais para um ambiente aquático. Fonte: Adaptado de Foster e Charlesworth (1996).

2.2.1. Fontes geogênicas de elementos potencialmente poluentes

Os fatores geogênicos são fontes e fenômenos naturais passíveis de promover a concentração de elementos específicos. Como principais mecanismos geogênicos se destacam o intemperismo e a erosão, que juntamente com o ciclo hidrológico, promovem o subsequente transporte de metais pesados para ambientes aquáticos. (FOSTER; CHARLESWORTH, 1996) Foster e Charlesworth (1996)

Ainda sobre fatores geogênicos, uma série de estudos em macroescala apontam os seguintes fenômenos como os principais emissores naturas de elementos traços para o meio ambiente: (FOSTER; CHARLESWORTH, 1996; LAMBERT; LE CLOAREC; PENNISI, 1988; NRIAGU, 1989)

- Emissões por atividade vulcânica.
- Consumo de biomassa por queimadas naturais.
- Emissões por processos hidroquímicos marinhos.
- Metabolismo biogênico.
- Carreamento de partículas através de intemperismo-erosão.
- Alterações das condições físico-químicas de um determinado sistema.

2.2.2. Fontes antropogênicas de elementos potencialmente poluentes para ambientes aquáticos

O desenvolvimento humano e a relação homem-recursos naturais são fatores em constante transformação ao longo da história. As novas ramificações da demanda de mercado e a globalizada transformação dos padrões de produção guiaram a sociedade para um estilo de consumo voraz dos bens naturais. Consecutivamente, este novo estilo produtivo fomentou uma série de passivos ambientais crassos, além de uma interferência na dinâmica cíclica de elementos traços no meio ambiente.

Observações geoarqueológicas já evidenciam sinais de impactos ambientais oriundos da interação do homem-recursos naturais. No entanto o acúmulo de elementos tóxicos passou a ser mais expressivos a partir do desenvolvimento da mineração, da agricultura e dos processos metalúrgicos. (RENFREW; BAHN, 1991; CHAMBERS, 1993; FOSTER; CHARLESWORTH, 1996).

Ao longo das décadas, a intensificação da poluição atmosférica tem injetado um enorme aporte de metais pesados em nossos ecossistemas. Estes elementos tendem a interagir com os ambientes aquáticos, e consequentemente, com os sedimentos dos corpos lacustres, formando assim um registro antrópico secular de toxicidade ao nosso meio ambiente.(KATAHIRA et al., 2009)

Hoje a pedosfera (solos e sedimentos) atuam como um dos maiores receptores de metais na natureza, muitas vezes apresentando teores dispares quando comparados as outras esferas (hidrosfera, atmosfera e litosfera) correlatas. Como principais fontes antrópicas de contaminação temos (BRYAN; LANGSTON, 1992; FOSTER; CHARLESWORTH, 1996; HAN et al., 2002):

- O extrativismo mineral, com destaque para os subprodutos do beneficiamento mineral, as barragens de rejeitos e as pilhas de estéril.
- A indústria metalúrgica e a siderurgia:
- A agricultura com destaque para o uso de pesticidas e práticas de correção do solo
- A pecuária juntamente com seus respectivos tipos de manejo do solo.
- Efluentes domésticos principalmente em áreas deficientes em saneamento básico.

• O consumo de combustíveis fósseis.

2.3. CARACTERÍSTICAS DOS SEDIMENTOS DE FUNDO E SUA RELEVÂNCIA NA DINÂMICA DE ELEMENTOS TÓXICOS

Os sedimentos de fundo são integrantes da litosfera/pedosfera de grande heterogeneidade composicional. Esta gama de componentes na massa de sedimento estabelece específicas interações com os elementos químicos disponíveis no sistema, sendo que, o agrupamento de materiais de mesmo comportamento/origem dá-se o nome de fase geoquímica.

2.3.1. Fases Geoquímicas do Extrato Sedimentar

Estima-se que mais de 90% dos elementos potencialmente tóxicos contidos em um ambiente aquático se encontram associados aos materiais particulados, seja na carga em suspensão, seja na camada sedimentar de fundo (CALMANO et al., 1993).

Esta camada sedimentar de fundo apresenta uma grande diversidade composicional as quais são classificadas como fases geoquímicas sedimentares. Assim, destaca-se como principais fases de um sedimento: minerais primários, argilominerais, oxi-hidroxidos de ferro e manganês, carbonatos, sulfetos, substâncias orgânicas e bioclastos. (CALMANO et al., 1993; PENG et al., 2009)

A distribuição dos PTEs está intimamente ligada a heterogeneidade composicional dos estratos sedimentares. Os compostos ali presentes vão estabelecer relações químicas com os elementos traços, assim poderão reter estes metais na pedosfera, ou mobiliza-los para o ambiente aquático e para a biota, quando assim condicionados pelo ambiente.

Alguns estudos agrupam as relações químicas dos metais pesados com os sedimentos da seguinte forma: (CALMANO et al., 1993; MAIZ et al., 2000; TESSIER et al., 1979)

- Fração Móvel: Íons simples ou complexos nas soluções intersticiais do sedimento, também determinado como fração mobilizável (Mobilized Fractions).
- Fração Trocável: Elementos fracamente adsorvidos na superfície das fases geoquímicas supracitadas. São muito suscetíveis as modificações físicoquímicas do ambiente (Exchangeable fraction).
- Ligados a carbonatos: Elementos traços que podem tanto precipitar ou coprecipitar com o íon carbonato, bem como podem ser especificamente adsorvidos nesta fração sedimentar (Bound to Carbonates).
- Ligados a estruturas orgânicas: Os elementos potencialmente poluentes podem se ligar a estruturas orgânicas de diferentes formas: seja em partículas orgânicas coloidais, detríticas (bioclastos) ou até no próprio organismo vivo (bioacumulação). Esta associação é extremamente sensível às variações químicas locais, podendo resultar na mobilização dos elementos traços para o ambiente aquático (Bound to Organic Matter).
- Ligados aos oxi-hidróxidos de Ferro e Manganês: Sejam como nódulos, concreções, cimentos ou revestimentos na estrutura de minerais, esta fase geoquímica é uma excelente receptora de PTEs. Sua instabilidade termodinâmica a confere uma capacidade de rápida assimilação e liberação de elementos tóxicos (Bound to Iron and Manganese oxyhydroxides).
- Fração Residual: Diferentemente das outras frações citadas, os PTEs residuais são considerados os elementos que estão fortemente associados aos extratos sedimentares. Normalmente compõem as estruturas cristalinas dos minerais primários e secundários. Neste caso, estes elementos dificilmente serão remobilizados para o ambiente aquático e, portanto, não são considerados um fator de risco ambiental.

Para a investigação aqui proposta, não faremos a distinção entre as fases ligantes aos metais investigados de maneira direta (analítica). Iremos analisar em duas grandes vertentes: Frações facilmente mobilizadas ao ambiente aquático (Fração móvel facilmente trocável) e as frações mais fortemente ligadas aos minerais, porém passíveis de serem redistribuídas ao ambiente lacustre (Todas as frações com exceção da fração residual).

2.3.2. Fatores Condicionantes na Mobilização de Poluentes

Os metais componentes do leito sedimentar podem se apresentar em diferentes formas, compostos com diferentes ligantes e até mesmo com valências variadas. A versatilidade de fases que um elemento pode apresentar, dá-se o nome de especiação.

A especiação geoquímica de cada elemento traço é uma resultante de equilíbrio entre fatores físicos e químicos que atuam concomitantemente no ecossistema. Esta configuração representa um equilíbrio tênue onde a mínima perturbação pode provocar uma complexa redistribuição dos poluentes locais. (PENG et al., 2009)

Dentro da simultaneidade de fatores atuantes na interface sedimento-água, alguns fenômenos se destacam por sua maior influência na distribuição dos metais pesados, são eles o pH, eH, a presença de O₂ e o teor de matéria orgânica. Isso não excluí a validade de se considerar outros pormenores como temperatura e salinidade para que assim, obtenha-se uma avaliação ambiental consistente. (SANTSCHI et al., 1990; CALMANO et al., 1993; PENG et al., 2009;)

• pH

De maneira simplificada, o potencial hidrogeniônico (pH) é representado em uma escala logarítmica que varia de 1 a 14, onde valores menores que 7 implicam em um meio ácido e os valores acima de 7 são tidos como básicos. O significado prático desta escala infere a disponibilidade de íons H⁺ em um determinado local. Por ser uma escala logarítmica, quaisquer pequenas variações na magnitude do pH indicam grandes mudança na disponibilidade dos íons H⁺.

O pH é um fator discriminante na adsorção e acumulação de metais nos sedimentos. A redução do pH de um meio significa uma maior competitividade entre os íons H⁺ e os ligantes dissolvidos como OH⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, HCO₃, HS⁻, S²⁻ nas superfícies de adsorção, podendo provocar a remobilização parcial ou completa dos elementos ali presentes. (GUNDERSEN; STEINNES, 2003; PENG et al., 2009)

A redução do pH ocorre na natureza por processos como a degradação da matéria orgânica (produzindo ácidos húmicos e fúlvicos) e a oxidação de sulfetos.

Entretanto os influxos antrópicos em corpos hídricos promovem alterações mais bruscas no pH de um local (EGGLETON; THOMAS, 2004).

Peng et al. (2009) ainda sugerem que, para cada elemento, existe um pH limiar específico que controla a mobilidade de cada metal, ou seja, determinado elemento só passa a ser remobilizado quando a acidez do local ultrapassa os valores limites estipulados na tabela 1. Sob o mesmo pH, os elementos apresentam uma susceptibilidade relativa inerente a outras propriedades químicas.

Zn	6.0 - 6.5
Cd	6.0
Ni	5.0 - 6.0
As	5.5 - 6.0
Cu	4.5
Pb	4.0
Al	2.5
Fe	2.5

Tabela 1 - Valores limites de pH para remobilização de metais pesados em sedimentosMetaispH limitante

Fonte: Peng et al.(2009).

Conteúdo em Matéria Orgânica

A matéria orgânica pode estar presente na forma dissolvida, coloidal ou particulada e constantemente manifesta uma ampla gama composicional. Devido a estas características, prever o comportamento das partículas orgânicas em um ecossistema ainda é um desafio para a geoquímica ambiental (GUNDERSEN; STEINNES, 2003).

Ainda assim, o conteúdo orgânico atua como um eminente captador de metais pesados em um ambiente aquático. Os metais dissolvidos podem se complexar com o carbono orgânicos dissolvido (DOC), bem como podem se adsorver nas moléculas em suspensão, tendo assim a sua mobilidade reduzida. (GUNDERSEN; STEINNES, 2003; PENG et al., 2009) • Potencial de Oxi-redução (Eh)

Para entender a influência do Eh na remobilização de elementos traços, é importante considerar previamente as características do extrato sedimentar. Como bem descrevem Calmano et al. (1993), a camada de sedimentos em um ambiente aquático encontra-se saturada. Pouco a pouco, os organismos bentônicos tendem a consumir o oxigênio das águas intersticiais, gerando assim um ambiente anóxido (sem O₂). Esta nova condição físico-química fomenta o predomínio de micro-organismos anaeróbicos, bem como condicionam formas mais estáveis aos metais tóxicos (comumente sulfetos).

Sobre várias circunstâncias (naturais ou não), os sedimentos estáveis sob uma zona anóxica poderão ser remobilizados para uma zona óxica. Fenômenos como as marés, ondas, circulação atmosférica, ciclos de desestratificação da água, tempestades, ciclos de inundações e até mesmo dragagens e garimpos podem colocar em suspensão materiais outrora estáveis e reativar novos mecanismos de transformação e redistribuição de elementos tóxicos ao ambiente (CALMANO et al., 1993; EGGLETON; THOMAS, 2004; PENG et al., 2009).

A figura 2 exemplifica mecanismos de resuspensão do aporte sedimentar de fundo e algumas transformações químicas decorrentes do processo.



Figura 2 - Transporte e transformação do material sedimentar remobilizado. Fonte: (Eggleton e Thomas (2004 *apud* Lyman, 1995).

• Granulometria

As propriedades físicas dos sedimentos de fundo também são determinantes para a distribuição de metais em um ambiente lacustre. As heterogeneidades composicionais juntamente com a distribuição e tamanho das partículas influenciam nos processos difusivos de poluentes (THORNE; NICKLESS, 1981). A distribuição granulométrica de um ambiente condiz com a história sedimentar e diagenética local, bem como percebe novas características ao ecossistema deposicional.

Há três principais fatores que conferem as menores partículas, uma maior capacidade de interação com elementos potencialmente tóxicos: a sua maior área superficial; sua composição mineralógica; e a presença de carga orgânica em uma determinada fração mineralógica. (MASLENNIKOVA et al., 2012; TANSEL; RAFIUDDIN, 2016)

As frações mais finas em uma camada sedimentar, isto é, as frações silteargilosas, são compostas majoritariamente por produtos secundários do intemperismo. Assim, temos como principais componentes os óxidos de Fe e Mn, os argilominerais e as frações orgânicas. Estas partículas possuem cargas superficiais consideráveis que promovem os fenômenos de sorção para com os metais pesados (WANG et al., 2003).

Uma infinidade de estudos realizados em ambientes lacustres, fluviais e marinhos, apontam de forma direta e indireta, a intrínseca relação existente entre metais pesados e os sedimentos finos (FILIPEK; OWEN, 1979; LANE et al., 1947; MASLENNIKOVA et al, 2012; TANSEL; RAFIUDDIN, 2016; THORNE; NICKLESS, 1981; WANG et al., 2003).

Portanto, torna-se essencial especificar a atuação de cada condicionante para compreender a dinâmica geoquímica, os riscos associados e as possíveis remediações cabíveis, quando assim necessário.

3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE TRABALHO

3.1. ASPECTOS GERAIS, LOCALIZAÇÃO E ACESSO

Criada em 1963, a represa de Três Marias (figura 3) teve como primordial função suprir a demanda energética local, bem como atuou como medida remediaria aos então, corriqueiros eventos de inundação do rio São Francisco. Hoje, administrada pela CEMIG, o reservatório abrange os municípios de São Gonçalo do Abaeté, Felixlândia, Morada Nova de Minas, Biquinhas, Paineiras, Pompéu, Martinho Campos, Abaeté e Três Marias, desempenhando um papel fundamental na economia local.

A área da represa é delimitada do barramento do curso hídrico em Três Marias até aproximadamente 120km a sua montante nas vizinhanças de Abaeté e Pompéu. Destacam-se como principais vias de acesso as rodovias BR-040 e a MG-415.



Figura 3 - Mapa de localização da área de estudo.

Os municípios adjacentes a represa apresentam a maior densidade populacional do Alto do São Francisco e, por consequência, a área de relativo maior desenvolvimento econômico (EUCLYDES et al., 2001). Assim, dispõe-se como funções ordinárias da represa o fornecimento de energia, abastecimento hídrico; dessedentação animal; agricultura; piscicultura; turismo e a navegação (ICMBIO, 2013).

3.2. GEOLOGIA REGIONAL E ARCABOUÇO GEOTECTÔNICO

A complexa geodiversidade do estado de Minas Gerais é caracterizada por terrenos pré-cambrianos mesclada com coberturas fanerozoicas. O arcabouço geotectônico do estado (figura 4) é representado centralmente pela bacia do São Francisco margeada ao leste pelo Orógeno Araçuaí, ao oeste pela faixa Brasília e bordejada no extremo sul pela faixa Ribeira (ALKMIN., 2018).



Figura 4 - Compartimentação geotectônica do estado de Minas Gerais. Fonte: (ALKMIN, 2018).

A bacia do São Francisco se encontra em um cráton homônimo e, suscintamente, pode ser compreendida como uma bacia sedimentar intracratônica junto a um embasamento arqueano-paleoproterozoico sobrepostos a ciclos deposicionais oriundos de diferentes contextos climáticos e ambientes geotectônicos distintos (REIS, 2017).

3.2.1. Estratigrafia

Conforme bem ilustra a figura 5 (REIS, 2018) bacia é preenchida, predominantemente, por rochas sedimentares proterozóicas (Supergrupo Espinhaço e Grupos Arai, Paranoá, Macaúbas e Bambuí), e ocorrência sedimentares locais de rochas permo-carboníferas (Grupo Santa Fé), eocretácicas (Grupo Areado), de rochas vulcânicas neocretácicas (Grupo Mata da Corda) e por uma chapada composta por arenitos de idade neocretácica (Grupo Urucuia) (SGARBI et al. 2001; ZALÁN; SILVA; 2007).

A Bacia do São Francisco exemplifica a sedimentação continental fanerozóica do Brasil. Seu preenchimento é relacionado com o último megaciclo geodinâmico que afetou a bacia intracratônica neoproterozóica do São Francisco após a sedimentação dos grupos Macaúbas, Paranoá e Bambuí. Isto posto, Reis *et al.* (2017) discorre sobre o arcabouço São Franciscano em três sequências:

Sequência Paranoá-Espinhaço superior: Caracterizada por depósitos proterozoicos e de ambiente variando de continental a transicional marinho. Estudos prospectivos de *shale gás* assinalaram ocorrências profundas (em média 900m) de litotipos como arenitos, arenitos conglomeráticos, arcósios e conglomerados fluviais e deltaicos, localmente intrudidos por diques e sills máficos (REIS *et al.* 2017). Neste ambiente o grupo Mata da Corda, representada em sua maioria por rochas ultrabásicas potássicas kamafugiticas, se destaca como uma das principais fontes de sedimentos para a represa de Três Marias (FONSECA et al., 2011).


Figura 5 - Perfil estratigráfico do registro pré-cambriano da Bacia do São Francisco. Fonte: Reis (2018).

Sequência Macaúbas: Representa um segundo período de rifteamento atuante em concomitância com um evento glacial que recobriu parte do cráton São Francisco (KARFUNKEL; HOPPE, 1988). Portanto esta sequência apresenta unidades pré-glaciais, glaciais e transicionais em sua estrutura, sendo caracterizadas assim por litotipos como diamictitos, quatzitos e metapelitos (MARTINS et al., 2008).

Sequência Bambuí: Caracterizada pelas coberturas neoproterozoicas siliciclasticas e carbonáticas, a sequência Bambuí refere-se aos litotipos de maior abrangência na bacia do São Francisco (IGLESIAS; UHLEIN, 2009). O grupo Bambuí é compartimentado em seis formações distintas descritas como: Formação Carrancas (diamictitos, brechas e pelitos); Formação Sete Lagoas (Calcários); Lagoa do Jacaré (calcarenito, calcissiltito, biolitito, dolomito, marga e siltito), Serra da Saudade (siltito e lentes de calcissiltito), Três Marias (arenito feldspático e siltito), bem como a Formação Lagoa Formosa (síltito e diamictito) (FRAGOSO, 2011; ALKMIN 2017). Fonseca *et al.*

(2011) destaca a formação Três Marias como uma das principais fontes de sedimentos para a represa de Três Marias.

3.2.2. Geologia Local

Conforme o mapa geológico (figura 6) confeccionado pela antiga Companhia de Desenvolvimento Econômico do Estado de Minas Gerais (CODEMIG), os litotipos predominantes à área de estudo são as rochas sedimentares do Grupo Bambuí, assim como os membros siliciclasticos da formação Mata da Corda e as coberturas fanerozóicas-cenozoicas locais.

Fonseca *et al.* (2011) ao fazer um estudo de proveniência dos sedimentos do reservatório, também apontam o Grupo Bambuí e a Formação Mata da Corda como as principais litologias drenadas para a represa. Daí uma necessidade de descrever detalhadamente cada uma dessas formações as quais discorro a seguir:

<u>Grupo Bambuí na área de estudo:</u> Representado majoritariamente pela formação Três Marias, estas rochas são caracterizadas principalmente por um material sedimentar detrítico cimentado em matriz carbonática, juntamente com intercalações de calcários e mármores de baixo grau metamórfico (TORRES et al. 2016).

<u>Formação Mata da Corda na área de estudo:</u> Caracteriza-se por rochas intrusivas e extrusivas de máficas a ultramáficas (kamafugiticas), com presença de tufos e *breccias* vulcânicas (FONSECA et al. 2011).

<u>Cobertura pedológica local</u>: Predomínio de Cambissolos Háplicos, Latossolos Vermelhos e Latossolos Vermelho-amarelos, este material é composto massivamente por argilominerais (destaque para caolinita e ilita) juntamente com óxidos de Fe e Al (PEREIRA et al. 2010).



3.3. ASPECTOS FISIOGRÁFICOS

3.3.1. Clima

A bacia hidrográfica do rio São Francisco apresenta em sua extensão, uma alta variabilidade quanto ao seu regime de precipitação, logo seus regimes climáticos são regidos primordialmente pela distribuição das chuvas ao longo do ano. Assim, a bacia são franciscana é denotada por alcançar dois extremos climáticos, o clima úmido e semiúmido na porção alto do São Francisco e o semiárido da sua porção nordestina (SILVA; CLARKE, 2004).

Oliveira e Horn (2006) descreve o clima local com médias anuais próximos a 24°C, com regime pluviométrico típico de climas tropicais e com precipitação anual média em torno de 1.022 mm. A figura 7 permite uma avaliação do comportamento climático comum a região.



Figura 7 - Pluviometria representativa da região de Três Marias/MG. Fonte: CLIMATEMPO, (2019)

Torres *et al.* (2016) descreve o clima na área de investigação como um típico clima tropical chuvoso marcado por um verão chuvoso entre novembro a março e um inverno seco de abril a outubro.

3.3.2. Vegetação

Inserida no cerrado brasileiro, a bacia do Alto São Francisco é caracterizada pela presença de solos levemente ácido em concomitância com o regime pluvial de um clima semiúmido, aferindo a vegetação local o predomínio de gramíneas, arbustos e árvores de pequeno a médio porte com galhos retorcidos (OLIVEIRA, 2007).

A extensão longitudinal da bacia do São Francisco é marcada por significantes variações quanto ao regime hídrico, climático, pluviométrico e pedológico, gerando, por conseguinte, significativas modificações na vegetação da bacia, sendo esta, uma resultante dos fatores regionais supracitados. Como consequência, a região é marcada por uma massiva diversidade biogeográfica (Figura 8), alcançando desde o Cerrado e a Floresta Atlântica nas porções do Alto e Médio São Francisco a Caatinga do médio e submédio São Francisco (MMA, 2006).



Figura 8 - Diferentes biomas presentes ao longo da bacia do São Francisco. O polígono delimita a represa de Três Marias na área de estudo. Fonte: MMA (2006).

O caderno da região hidrográfica do São Francisco publicado pelo Ministério do Meio Ambiente (2006) descreve a vegetação do Alto São Francisco como: "Savana Gramíneo-Lenhosa e Savana Arborizada (Cerrado), predominantes na sua maior extensão; região bastante antropizada, especialmente por pastagens e, em menor escala, por atividades agrícolas. Áreas de Tensão Ecológica (Savana-Floresta Estacional), em especial ao longo do Vale do Rio Indaiá, também bastante antropizadas. Floresta Estacional Semidecidual no alto curso dos rios Paraopeba (MG) e das Velhas (MG), em sua maioria, está sob forte ação antrópica ou recobertas de vegetação secundária em função do extrativismo vegetal (lenha e carvão vegetal). No alto curso do rio Jequitaí (MG – Serra do Cabral), observam-se ainda áreas de Refúgio Montano". O peso da atividade antrópica na vegetação local condiz com o intenso desenvolvimento econômico em conjunto com o *boom* demográfico denotado por Euclydes *et al.*, (2001).

3.3.3. Geomorfologia e Hidrografia

A Bacia do São Francisco é compartimentada em quatro subáreas (Figura 9) com diferentes regimes climáticos, geomorfológicos, biogeográficos e geológicos, são elas: A) Alto São Francisco; B) Médio São Francisco; C) Sub-médio São Francisco e D) Baixo São Francisco. (EUCLYDES et al., 2001; MMA, 2006; OLIVEIRA, 2007; TORRES; HORN; LEMOS, 2019; TRINDADE et al., 2018).



Figura 9 - Subdivisão da bacia São Franciscana em 4 seguimentos. *A) Alto São Francisco; B) Médio São Francisco; C) Sub-médio São Francisco; D) Baixo São Francisco. Fonte:Euclydes et. al. (2001).

A represa de Três Marias está localizada no seguimento do Alto São Francisco, sendo este delimitado na nascente do fluvio principal na serra da Canastra (São Roque de Minas e Serra d'Água), em Medeiros, até a foz do Jequitaí, a jusante da cidade de Pirapora (MG). Assim o Alto São Francisco abarca as sub-bacias dos rios Pará, Paraopeba, das Velhas e Jequitaí pela margem direita; e Indaiá e Abaeté pela esquerda, que conformam seus limites (TRINDADE, 2010).

A bacia contribuinte ao reservatório de Três Marias tem área de drenagem de cerca de 50.000 Km², com altitude no local da barragem superior a 500 m. O reservatório tem área de espelho d'água de 1.050 Km² e volume de 21x109 m³ e recebe como principais tributários pela margem direita os rios São Miguel, Ribeirão Santana, rio Pará, rio Paraopeba e Ribeirão da Extrema Grande; e pela margem esquerda, rio Samburá, rio Ajudas, rio Bambuí, Ribeirão Jorge Grande, rio Marmelada, rio Indaiá e rio Borrachudo (EUCLYDES et al., 2001; OLIVEIRA, 2007).

As águas do rio São Francisco apresentam grandes variações em termos de qualidade hídrica, tudo isso devido a especificidades geogênicas e antropogênicas que se modificam ao longo da bacia hidrográfica. Dentre as principais atividades que impactam a qualidade hídrica do rio, destaca-se as atividades minerarias, os efluentes domésticos e as zonas agropastoris (MMA, 2006).

O relevo do Alto São Francisco é regido pelo arcabouço litológico local, gerando assim planos, depressões e áreas dissecadas, ambos resultantes de processos morfoclimáticos associados ao condicionamento geológico. Dentro das unidades geomorfológicas identificadas temos: Planalto Dissecado do Centro-Sul e Leste de Minas; Depressão São Franciscana; Planalto do São Francisco (EUCLYDES et al. 2001).

3.3.4. Pedologia

Avaliar a distribuição e o comportamento dos solos é fundamental para uma avaliação ambiental consistente. Os solos são resultantes da alteração de fontes geogênicas e muitas vezes carregam consigo uma composição mista entre componentes geológicos e antropogênicos (TRINDADE, 2010).

Por toda a extensão da Bacia São Franciscana são descritas cinco classes de solo em primeiro nível categórico (Neossolos, Gleissolos, Argissolos, Cambissolos e Latossolos), estas podendo apresentar diversas subcategorias de acordo com especificidades regionais (CETEC 2008).

Nas adjacências do reservatório de Três Marias, Passos et al. (2014) definiram como solos predominantes na área os Cambissolos Háplicos, Latossolos Vermelhos e Latossolos Vermelho-amarelado (figura 10).



Figura 10 - Camadas pedogênicas no seguimento do Alto São Francisco. Fonte: Passos et al. (2014).

De acordo com o Sistema de Classificação de Solos (2018) pode-se descrever os solos supracitados da seguinte forma:

<u>Cambissolos Háplicos</u>: "Cambissolos são solos constituídos por material mineral com horizonte B incipiente subjacente a qualquer tipo de horizonte superficial (exceto hístico com 40 cm ou mais de espessura) ou horizonte A chernozêmico quando o B incipiente apresentar argila de atividade alta e saturação por bases alta. "

Latossolos Vermelhos: Latossolos são solos constituídos por material mineral, apresentando horizonte B latossólico precedido de qualquer tipo de horizonte A dentro de 200 cm a partir da superfície do solo ou dentro de 300 cm se o horizonte A apresenta mais que 150 cm de espessura Solos com matiz 2,5YR ou mais vermelho na maior parte dos primeiros 100 cm do horizonte B (inclusive BA).

<u>Latossolos Vermelho-Amarelos</u>: Latossolo com características semelhantes ao supracitado, contudo apresenta diferentes valores de matiz e croma na classificação de Munsell. Ribeiro (2010) ainda descreve a presença de Neossolos flúvicos Aluviais nas proximidades de Abaeté, principalmente associados aos afloramentos da formação Três Marias.

3.4. ASPECTOS SOCIOECONÔMICOS

Não se pode olvidar que a bacia do São Francisco é o mais influente recurso hídrico nos fenômenos socioeconômicos brasileiros. Os afluentes do São Francisco exercem importância histórica desde a colonização portuguesa até a contemporaneidade.

O Alto São Francisco registra constantes mudanças fisiográficas principalmente devido a expansão das manchas urbanas, as atividades agropastoris, as operações minerárias e ao desenvolvimento, todas capazes de impactar, de alguma forma, a vegetação e os recursos hídricos locais (MMA, 2006).

<u>Mineração</u>: O alto do São Francisco é marcado principalmente pela exploração de minério de ferro e de recursos minerais não metálicos. O beneficiamento mineral destas *commodities* não advém de processos de separação química, o que traz uma maior segurança para a manutenção dos recursos hídricos locais. Contudo há registros de garimpos ilegais de ouro, estes sim podem trazer um grande aporte de elementos potencialmente tóxicos para o meio ambiente (MMA, 2006).

<u>Pesca e Piscicultura:</u> Conforme expõe o plano de manejo realizado pelo ICMBIO (2013), a pesca e seus derivados é a principal atividade econômica exercida no reservatório de Três Marias e seu entorno. Até 2012 o município de Morada Nova de Minas foi o maior exportador de Tilápias do estado de Minas Gerais. Hoje a pesca local é praticada desde o nível amador ao profissional (GODINHO; GODINHO, 2003).

As investigações de campo constataram locais onde a piscicultura de tilápias e tucunaré eram amplamentes praticadas (figura 11).



Figura 11 - Piscicultura na represa de três marias.

<u>Agricultura e Pecuária:</u> É descrito como atividade corriqueira o predomínio da pecuária intensiva, o plantio de milho, feijão e abóbora, como também a silvicultura para produção de carvão vegetal em indústrias locais. A silvicultura local está atrelada ao intenso uso de produtos fitossanitários, bem como o próprio impacto no solo inerente as práticas de monocultura de espécies como o Eucalipto.

<u>Outras Atividades</u>: Devido a beleza exuberante e o potencial de navegação proporcionado pela represa, o local se tornou um ponto turístico, fomentando o crescimento de grupos de pescas, hotéis e chácaras nas áreas adjacentes. O reservatório ainda conta com a estação de pirapitinga, uma unidade de conservação administrada pelo ICMBio.

Um problema que assola as cidades aos redores da cidade é o lixo. A infraestrutura urbana e sanitária não acompanhou o alto desenvolvimento demográfico apontado por Euclydes et al. (2001). A cidade de Três Marias tem um projeto em andamento para a construção de um aterro sanitário custeado pela

Votorantim Metais Zinco S/A, contudo os outros municípios acabam despejando seus efluentes industriais e domésticos em córregos ou a céu aberto, gerando um influxo de contaminantes para o solo, rios e lagos (ICMBIO, 2013).

Isto posto, podemos sintetizar os fatores antropogênicos mais influentes no Rio São Francisco de acordo com o fluxograma (figura 12) proposto por (Almeida, 2010).



IMPACTO NAS ÁGUAS DO RIO SÃO FRANCISCO

Figura 12 - Fluxograma de possíveis pathways de contaminantes para o rio São Francisco. Fonte: Almeida (2010).

3.5. USO E OCUPAÇÃO DO SOLO

O tipo de uso e ocupação do solo diz muito sobre a história sedimentar e sobre as condições hidrogeoquímicas de um determinado ecossistema. Como bem demonstra Passos et al. (2014), o tipo de uso da terra juntamente com as características de declividade e pluviosidade podem promover um grande aporte sedimentar para os rios no Alto do São Francisco.

Desde a criação da represa de Três Marias, a região é constantemente modificada para inserção de novas atividades econômicas, o que muitas vezes, estão associadas ao aumento do desmatamento ou ao crescimento exacerbado na demanda por recursos hídricos (CETEC, 1980).

O mapa (figura 13) produzido pelo com dados do IBGE e apresentado pela Infraestrutura de Dados Espaciais do Sistema Estadual de Meio Ambiente e Recursos





Figura 13 - Mapa de uso e ocupação do solo. Fonte: Adaptado de A Infraestrutura de Dados Espaciais do Sistema Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (2013).

Observa-se que as margens do reservatório são predominantemente ocupadas por zonas de pastagens naturais, silvicultura, zonas de pastagem com manejo do solo e áreas de atividade agrícola.

Como Vaz (2017) bem descreve, estes tipos de uso e ocupação da terra podem ser descritos como:

<u>Pastagens naturais</u>: Área ocupada por vegetação campestre (natural), sujeita a pastoreio e outras atividades antrópicas de baixa intensidade.

<u>Silviculturas</u>: Área com mais de 75% caracterizada pelo cultivo de florestas plantadas com espécies exóticas.

Zonas de pastagem com manejo do solo: Locais com plantações herbáceas cultivadas destinada ao pastoreio e atividades afins. Comumente há o predomínio de uma vegetação perene.

<u>Atividade Agrícola</u>: Aquela com mais de 75% do polígono ocupada por lavouras permanentes. Incluí todas as terras cultivadas que podem estar plantadas ou em descanso.

De acordo com o plano de manejo publicado pela unidade de conservação de Pirapitinga – ICMBIO (2013), os municípios vizinhos se destacam pelo predomínio da pesca amadora, esportiva e profissional, bem como a instalação de aquicultores em pontos estratégicos e que podem impactar diretamente nos parâmetros do ecossistema local.

Ainda no plano de manejo, é descrito como atividade corriqueira o predomínio da pecuária intensiva, o plantio de milho, feijão e abóbora, como também a instalação de indústrias ao redor do lago, criando frequentes conflitos entre os empresários e os moradores locais.

Por fim, destaca-se também a silvicultura para produção de carvão vegetal em indústrias locais. A esta atividade, atribui-se ao intenso uso de produtos fitossanitários, bem como o próprio impacto no solo inerente as práticas de monocultura de espécies como o Eucalipto.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. ETAPAS DE CAMPO

A investigação de campo foi estruturada em duas etapas visando acompanhar as variações sazonais, registando assim as nuanças geoquímicas inerentes ao ciclo hidrológico.

4.1.1. Malha Amostral

Neste trabalho foram seguidos os procedimentos contidos no manual da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) exposto em Filizola (2006).

As investigações de campo foram realizadas conjuntamente com uma equipe de pesquisadores da Universidade Federal do Vale do Jequitinhonha e Mucurí

(UFVJM) que visavam avaliar a qualidade da água na represa, portanto os pontos seguiram a mesma numeração para auxiliar a correlação de trabalhos futuros.

O trabalho foi estruturado em duas campanhas de campo pautadas em analisar o comportamento geoquímico sob diferenças sazonais. A primeira etapa se deu nos dias 19 a 21 de julho de 2018 (inverno) e, em sequência, foi realizado um segundo trabalho entre as datas 21 a 24 de fevereiro de 2019 (verão).

A malha de pontos (figura 14) foi estruturada no enfoque de caracterizar os principais afluentes da represa com suas respectivas zonas mistas, os principais pontos de baixo fluxo energético e as localidades próximas dos diferentes tipos de uso e ocupação do solo. Por fim, tomou-se as condicionantes logísticas-financeira do projeto como um fator limitante.

Portanto foi gerado uma rede amostral irregular totalizando em 78 amostragens em sedimentos de fundo ao longo da represa, sendo 40 amostras na primeira campanha e 38 amostras na campanha seguinte.

Como padronização, adotamos a mesma numeração dos pontos nas duas campanhas, sendo que os pontos coletados em julho, na estação seca, e os coletados em fevereiro, na estação úmida, serão denotados com a letra DS (*Dry Season*) e RS (*Rainy* Season) respectivamente. A numeração dos pontos seguiu sentido montante \rightarrow jusante indo sequencialmente do número 1 (amostra mais a montante no rio Paraopeba) ao número 40 (ponto mais próximo as turbinas do reservatório).



Figura 14 - Mapa de pontos na represa de Três Marias nas duas campanhas.

4.1.2. Coleta e armazenamento das amostras

Através de pás e recipientes não metálicos foram coletados aproximadamente 2 kg de sedimentos da porção superficial, isto é, no máximo 10 cm de profundidade, em seguida, foram acondicionados em recipientes térmicos com gelo até que fossem devidamente encaminhadas para o laboratório.

Para cada amostra, obteve-se também uma caracterização *in* situ determinando a turbidez, cor, pH, eH, condutividade elétrica, resistividade elétrica, oxigênio dissolvido, sólidos totais dissolvidos e temperatura da água. Para tal, foi utilizado uma sonda de multiparâmetros Hanna HI98194 e um turbidímetro Hanna HI93703 apresentados na figura 15.



Figura 15 - Instrumentos usados na análise da água. A) Analisador de Multiparâmetros Hanna HI98194; B) Turbidímetro Hanna HI93703.

Todas as amostras foram encaminhadas ao NGqA onde foram transferidas para um refrigerador a 4 °C.

4.2. PROCESSAMENTO LABORATORIAL

Todo o processamento laboratorial ocorreu nas dependências da Universidade Federal de Minas Gerais através da colaboração mútua entre o Núcleo de Geoquímica Ambiental (NGqA) e o laboratório de Geomorfologia e Recursos Hídricos no Instituto de Geociências (IGC).

Foram realizados análise granulométrica, extração parcial dos sedimentos. leitura através de Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), obtenção dos teores de matéria orgânica e análise do pH dos sedimentos para que, assim, pudesse se estabelecer uma avaliação ambiental consistente.

4.2.1. Análise granulométrica

Em laboratório, o sedimento foi armazenado em um refrigerador de temperatura controlada e, aos poucos, as amostras foram submetidas na estufa a 45°C por aproximadamente três dias para secagem.

Seguindo os preceitos da resolução CONAMA nº 354 de 2012 juntamente com a NBR 7181, a granulometria foi obtida através das seguintes etapas: Masseração; Quarteamento; Peneiramento e Pesagem.

A maceração do material foi realizada com um almofariz de porcelana onde o processo de destorroamento procedeu com a cautela para que as partículas fossem desagregadas tentando evitar que o tamanho originário do material fosse alterado.

O quarteamento foi realizado manualmente, o material desagregado foi misturado e dividido em quatro segmentos de aproximadamente 500g para garantir a homogeneização do objeto em análise.

Para o peneiramento foram processadas 500g de sedimento por 15 min cada. Assim, foram utilizados um agitador de peneiras e uma série de peneiras de latão de malhas especificadas na tabela 2.

TAMANHO	ABNT	ABERTURA	MESH
CASCALHO	10	2mm	9
AREIA (MG)	18	1mm	16
AREIA (G)	35	0,5mm	32
AREIA (M)	60	0,250mm	60
AREIA (F)	120	0,125mm	115
AREIA (MF)	230	0,062mm	230
PELITOS	-	Passante	-

Tabela 2 - I	Malha	das pe	eneiras	utilizada	as
TAMANHC) ABI	NT AB	ERTUR	A MESH	1

4.2.2. Avaliação da Cor

Para avaliação das cores dos sedimentos foi transposto o conceito de classificação de cores de solos, utilizando como referência a carta de cores de Munsell. Todas as amostras foram avaliadas em termos de cor antes e após a secagem, obtendo-se assim dois valores diferentes para cada sedimento expressos em Matiz Valor/Croma, conforme é sugerido pela classificação.

4.2.3. Teor de matéria orgânica e carbono orgânico

Obteve-se os teores percentuais de matéria orgânica utilizando o método de Queima por Ignição (LOI) bem descrito por (BALL, 1964; DEAN, 1974; HEIRI; LOTTER; LEMCKE, 2001).

Um montante de aproximadamente 0,5g de sedimento seco foi pesado em uma balança com precisão de quatro casas decimais, posteriormente foi submetido a um primeiro aquecimento até 105°C por uma hora para que se extraísse sua umidade higroscópica. Então o material foi novamente pesado.

Em seguida o sedimento foi novamente aquecido a uma temperatura de 550°C por quatro horas e novamente pesado em uma balança de precisão com quatro casas decimais.

Objetivando quantificar a matéria orgânica volatilizada por ignição, os valores medidos foram submetidos a seguinte função:

$$LOI = \frac{(Wi - Wf)}{Wi} * 100$$

Onde:

Wi = Peso medido a 105°C

Wf = Peso obtido a 550°C

LOI = Teor de matéria orgânica em percentual.

Como bem discute Heaton, Fullen e Bhattacharyya (2016), o valor obtido através do LOI indicará o conteúdo de matéria orgânica dada uma matriz sedimentar

(SOM), que por sua vez, poderá ser convertido no teor de carbono orgânico da matriz sedimentar (SOC) através do fator de Bemmelen utilizando o seguinte artificio algébrico:

$$SOC = 0,58 SOM$$

Onde o 0,58 é o fator de Bemmelen.

4.2.4. Digestão ácida e leitura no ICP-OES

Todo o procedimento analítico foi realizado no Núcleo de Geoquímica Ambiental (NGqA) pertencente ao Centro (CPMTC) – Instituto de Geociências – Universidade Federal de Minas Gerais.

Com o intuito de avaliar os metais pesados e considerando critérios como eficácia, orçamento e logística, optou-se pela abertura parcial das amostras (*single extraction*) em HNO₃ assistido por micro-ondas seguindo rigorosamente o padrão da US EPA (1998).

Para a quantificação dos elementos traços nos sedimentos, foram utilizados 0,5g da fração pelítica (< 200 mesh) seca para ao ataque ácido com 10 mL de ácido nítrico concentrado (HNO₃). A solução foi transferida para tubos de digestão de Teflon do tipo X-Press e colocados em um forno micro-ondas do tipo MARS-CEM 5 através do método SW-846-3051a. Realizou-se também a abertura das amostras utilizando HNO3 a 10% e outra somente com água milli-Q como reagente extractante, no entanto estes resultados não foram trabalhados nesta dissertação pois os dados da segunda campanha não ficaram prontos em tempo hábil.

O método SW-846-3051 – US EPA consiste em um aquecimento gradual por radiação de micro-ondas por 10 minutos (tempo de rampa) e estabilização da temperatura a 180°C e pressão (350 psi) por 4' 30" (tempo de Hold), até a digestão da amostra. Ao término da programação e resfriamento foi realizada filtragem com nitrato de celulose 0,45 µm para retirada do material não solúvel, em seguida foram transferidas para balões volumétricos de 50 mL com a adição de água milli-Q completando o volume. Para elementos abundantes na matriz sedimentar como ferro e alumínio, foi realizado uma nova diluição para o balão de 100 mL.

A leitura dos elementos-traço nos sedimentos foi realizada por ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy*), com Plasma Indutivamente Acoplado de Argônio – aparelho modelo M 4165 – Epectroflame – *Spectro.* Na geração da curva de calibração do espectrômetro para a quantificação dos metais pesados dos sedimentos foi utilizado o padrão geoquímico para solos distribuído pelo United States Geological Survey (USGS). Os valores encontrados foram comparados com a Resolução do CONAMA nº 354 de 25 de 2012. O limite inferior de detecção do método é apresentado na tabela 3, enquanto amostras com concentrações acima do limite de detecção foram diluídas até que os teores se tornassem compatíveis com o processo analítico.

Liemento	Uniuaue	LD – T Campanna	LD – T Campanna
Mg	%	0,0057	0,0055
AI	%	0,0516	0,008
Ca	%	0,0298	0,0042
Fe	%	0,0056	0,0026
Co	mg/Kg	0,007	0,0099
Cd	mg/Kg	0,001	0,0103
Cr	mg/Kg	0,0381	0,0103
Cu	mg/Kg	0,0064	0,0112
Ti	mg/Kg	0,0004	0,006
Mn	mg/Kg	0,0132	0,0055
Ni	mg/Kg	0,0635	0,0377
Zn	mg/Kg	0,0058	0,0019
Ba	mg/Kg	0,0243	0,0454
Pb	mg/Kg	0,0736	0,0577

Tabela 3 - Limite de detecção inferior do ICP-OES

LD – Limite de detecção inferior.

O pH dos sedimentos foi obtido de acordo com a metodologia proposta pelo Manual de Métodos de Análise de Solos da EMBRAPA (2017).

Os valores de pH nos sedimentos foram obtidos utilizando água milli-Q e cloreto de potássio (KCL) como reagentes. Em ambos os casos 25 mL de reagentes foram adicionados em 10 g de sedimentos em recipientes plásticos, onde ficaram em repouso por 1 hora e posteriormente lidos por um pH-metro de bancada.

4.3. TRATAMENTO ESTATÍSTICO E MAPEAMENTO GEOQUÍMICO

Uma problemática da geoquímica ambiental é como gerir os dados obtidos de forma a evidenciar o comportamento composicional da área investigada, definindo assim, as proveniências sedimentares e os possíveis riscos atribuídos aos elementos quantificados.

Isto posto, as ferramentas estatísticas se dispõe com grande valia para a intepretação de dados geoquímicos. Através de testes univariados, bivariados e multivariados, pode-se ressaltar pontos fulcrais para uma avaliação geoquímica ambiental.

4.3.1. Normalização dos dados e estatística univariada

Uma análise univariada permite avaliar, individualmente, a distribuição de uma variável dado uma população amostral. Neste trabalho, os métodos estatísticos univariados foram ferramentas iniciais para compreender o comportamento geoquímico dos elementos menores e traços em investigação.

Através de uma abordagem quantitativa e visual, utilizamos de ferramentas como histogramas, definição de valores médios e desvio padrão, testes de distribuição normal e gráficos do tipo *box-plot* para evidenciar o comportamento de cada variável.

Todas as operações estatísticas utilizadas neste trabalho foram realizadas através de softwares especializados como o STATISTICA 10.0.228.8 e o Minitab 2017.

<u>Histogramas e Normalização dos dados:</u> Trata-se de uma representação gráfica que relaciona os teores obtidos (sejam eles individualizados ou em classes) em relação a sua frequência (absolutas ou relativas) (LITCH, MELLO & SILVA, 2007). Assim, um histograma ilustra o comportamento amostral de uma variável, ou seja, a sua dinâmica de distribuição, que por sua vez, é de fundamental importância para utilização de métodos estatísticos adequados àquela população amostral.

Dentre as distribuições mais comuns a uma população estatística, destaca-se a curva de Gauss, também conhecida como curva normal. Uma distribuição normal apresenta características distintivas que admitem uma abordagem estatística diferenciada, permitindo a flexibilização dos dados como poucas outras distribuições poderiam admitir. Os testes que se aplicam em uma distribuição gaussiana ou a qualquer distribuição teórica de comportamento conhecido são denominados como paramétricos, ao passo que o restante das outras distribuições admite testes estatísticos não-paramétricos.

Entre a vasta gama de testes para verificação de uma distribuição normal, optamos pelo método de Shapiro-Wilk onde, se obtiver um valor para p ≥ 0,05 então a população investigada se encontra em uma distribuição normal.

Raramente dados geológicos e geoquímicos apresentam uma distribuição normal, no entanto algumas operações algébricas permitem a transformação do seu banco de dados para que siga uma distribuição paramétrica (ANDRIOTTI, 2010). Dentre os mecanismos para transformação de dados, temos a transformação B*ox*-*Cox* e a transformação logarítmica (lognormal), sendo esta a mais comum em estudos prospectivos e ambientais.

<u>Boxplot:</u> Trata-se de uma ferramenta gráfica de explicita a distribuição univariada de uma população ou de uma amostra. O retângulo representa na sua base e no topo respectivamente o 1 e o 3 quartis (Q1 e Q3), isto é, a faixa entre 25% e 75% das amostras em análise. A região interquartil (IQR) é seccionada no meio pela mediana e numericamente, é definido pela diferença entre Q1 e Q3, abarcando assim, a variação de 50% das minhas amostras. As linhas (*whiskers*) estendem até alcançar

os extremos positivos e negativos da distribuição ou, alternativamente, até 1,5 vezes (inferior e superior) a amplitude da porção interquartil. Valores aberrantes (positivos ou negativos) além do limiar (*threshold*) das linhas de um *blox-plot* é tido como *outliers* cujo o conceito discorro a seguir:

<u>Outliers:</u> São interpretados a priori como valores anômalos por assim apresentarem conteúdo díspares em relação as outras medidas obtidas (LITCH; MELLO; SILVA, 2007). Seus valores são tão distintos do resto da distribuição que suscitam a possibilidade de não pertencerem ao grupo de dados analisados. No entanto, a decisão de manter ou excluir tais dados de sua análise estatística exige cautela, pois ao mesmo tempo eles podem enviesar os testes estatísticos multivariados subsequentes, podem ser indicativos de processos pontuais importantes à área de estudo, como mineralizações ou fluxos de contaminantes pontuais (ANDRIOTTI, 2010). Portanto a decisão de se utilizar *outliers* em um teste estatístico demanda um refinamento dos dados que considere os objetivos do projeto e os processos inerentes a obtenção de dados (amostragem, processos analíticos, erros de digitação e afins).

Os valores discrepantes podem ser avaliados em anomalias negativas quando abaixo da faixa de *background* ou anomalias positivas quando acima do limiar positivo de background. Esta classificação também permite categorizar os *outliers* em função da sua magnitude (figura 16), isto é, o quanto um valor discrepante excede o intervalo denotado pela amplitude interquartil.



Figura 16 - Classificação de *outliers* em ordens de anomalias. Fonte: (PEREIRA, 2018 apud CPRM, 2012).

Estimativa de Background: O conceito e nuanças atreladas a definição de background geoquímico é amplamente debatida na literatura (DUNG et al., 2013; REIMANN; FILZMOSER & GARRETT, 2005; RODRIGUES & NALINI JÚNIOR, 2009). Os valores de background são intervalos estimados para estipular concentrações "comuns", ou seja, geogênicas a um determinado ambiente de estudo. Avaliar os teores naturais a determinado ecossistema é essencial para segregar influências controladas por influxos naturais das influências de atividades antropogênicas. Isto posto, os valores de background são adotados como um intervalo de teores normais àquele ambiente, muitas das vezes representados por valores centrais (média e mediana) para cálculos de índices ambientais. Muitas são as formas de se estipular um background para determinada área (RODRIGUES & NALINI JÚNIOR, 2009).

Neste trabalho utilizamos o método exploratório de dados dos *Boxplots* com dados logtransformados, valendo-se dos valores referentes ao primeiro e terceiro quartis como intervalo geoquímico natural a represa de Três Marias e tomando o *Upper Inner Fence* (equivalente ao terceiro quartil somado a 1,5 amplitude interquatil representado na figura 17 como representação do limiar (*threshold*) entre os valores comuns a área e as anomalias positivas.



Figura 17 - Representação dos diferentes limites gráficos de um *boxplot.* Fonte: (REIMANN; FILZMOSER & GARRETT, 2005 apud REIMANN et al., 1998).

4.3.2. Estatística Bivariada

A análise bivariada permite uma avaliação estatística da dispersão entre duas variáveis simultaneamente avaliando o comportamento de duas distribuições e denotando o respectivo grau de correlação existente.

Os métodos bivariados denotam coeficientes (R^2) entre -1 a 1 para representar o quão próximo é a relação entre duas variáveis sendo ±1 uma perfeita correlação 1:1 entre duas variáveis, 0 a completa ausência de correlação entre os elementos e correlações além de ±0,5 são consideradas significativas, no entanto todo este estudo depende do seu tamanho amostral (REIMANN et al., 2008).

Para tal, vale-se do método de Correlação de Spearman pois, como bem explica Reimann et al (2008), trata-se de um procedimento robusto não paramétrico onde os efeitos de *outliers* são atenuados por abordar uma distribuição de acordo com

seu ordenamento (Spearman rank) e assim não demanda a completa normalização dos dados (LITCH; MELLO & SILVA, 2007).

Em estudos geológicos, os coeficientes de correlação podem evidenciar influências majoritárias de determinados litotipos, bem como destacar a influência de minerais específicos ou de elementos adsorvidos em um determinado local (PEREIRA, 2018).

4.3.3. Estatística Multivariada – Análise Fatorial

Uma das funções primordiais métodos estatísticos multivariados é a reestruturação de um banco de dados para uma nova dinâmica de mais fácil interpretação. Dentre os recursos mais comuns aplicáveis a geoquímica ambiental temos a Análise de Componentes Principais (PCA) e a Análise Fatorial. Neste trabalho optamos por trabalhar com a análise fatorial por se tratar de um mecanismo que leva em consideração somente a variância comunal das variáveis e por trabalharmos com um volume de pontos suficientemente robusto para o tamanho da nossa área de estudo.

A análise fatorial é um método exploratório multivariado de dados que objetiva a redução de um banco de dados de muitas variáveis para poucas variáveis, facilitando assim sua interpretação.

Neste sistema as variáveis são expressas em vetores inseridos num sistema de coordenadas ortogonais, sendo que o comprimento dos vetores é adotado como sua magnitude e a sua projeção em cada eixo é tida como a carga (*loading*) de determinada variável naquele eixo. A obtenção dos fatores ocorre ao se posicionar os eixos paralelamente aos principais agrupamentos de vetores e de forma ortogonal entre si (LITCH; MELLO & SILVA, 2007).

Como bem explicitado por Hair et al. (2009), a análise fatorial pode ser concebida em importantes estágios sequencias:

Estágio 1 – Objetivos da sua análise fatorial: Definir seu objetivo é fundamental para determinar as etapas processuais de uma análise fatorial. Deve-se definir se o objetivo é a redução de dados, isto é, atribuir valores empíricos para suas

variáveis (scores) no intuito de uma nova interpretação ou se o objetivo final é o resumo de dados, este por sua vez compreende a estrutura dos dados que pode criar generalizações (conjuntos) de variáveis em um fator ou até mesmo isola-las.

Nesta etapa deve-se atentar as seleções das variáveis: Neste processo devese inserir variáveis condizentes com o objetivo da investigação, lembrando que uma inserção indiscriminada de variáveis pode acarretar um ruído no seu resultado final gerando fatores com resultados explicativos pobres.

Estágio 2 – Planejamento da análise fatorial: Atente-se a matriz de correlação de determina amostra (neste caso obtida através da Correlação de Spearman) e observe se é possível remover variáveis não correlacionadas ao seu estudo. Nesta etapa também deve-se atentar aos critérios de dimensionalidade, isto é, a relação entre número de amostras e o número de variáveis.

Sobre a dimensionalidade, Le Maitre (1982) propõe que uma relação variáveis-amostras adequada ao processamento fatorial deve satisfazer a equação subjacente:

$$n > p^2 + 3p + 1$$

Sendo que:

n – número de amostras analisadas

p – número de variáveis adicionadas na análise fatorial.

Contudo esta relação é extremamente difícil de se aplicar em estudos geoquímicos, portanto critérios mais brandos tem sido adotados como n>p², n>9p ou até mesmo n>8p (REIMANN; FILZMOSER & GARRETT, 2005). Alguns autores preferem adotar valores absolutos mínimos para n ao invés de estipular uma equação algébrica entre n e p (p.ex. n=50) (HAIR et al., 2009). Do exposto, recomenda-se, sempre que possível, ampliar o número de indivíduos em análise e adequar-se ao máximo o número de variáveis inseridas.

Estágio 3 – Suposições na análise fatorial: O pesquisador deve garantir que as variáveis inseridas apresentam correlações suficientes para se justificar o uso da análise fatorial. Isto implica em um profundo conhecimento do significado individual das análises inseridas, bem como exige uma prévia analise univariada e bivariada dos dados. Estágio 4 – Determinação de fatores e avaliação do ajuste geral: Uma vez obtida os fatores da análise fatorial, deve-se definir critérios condizentes com seus objetivos para seleciona-los. Dentre a vasta gama de critérios de seleção de fatores destacam-se os:

Critério da raiz latente: Amplamente difundido como critério de Kaiser (1960), este método sugere que fatores com autovalores maiores que 1 deverão ser adotados como significantes para interpretação do seu banco de dados. Hair et al. (2009) ressalta este critério como mais eficiente ao se trabalhar com 20 a 50 variáveis para que atenue riscos de se adotarem um número "insuficiente" de fatores ou fatores "demasiados".

Critério de percentagem de variância: Esta abordagem pauta-se na explicação cumulativa percentual dos fatores. Define-se um percentual mínimo de explicação dos dados (p. ex. >70%) para assegurar uma significância prática do procedimento.

Critério do teste *scree*: Desenvolvido por (CATTELL, 1966), trata-se de uma abordagem gráfica de seleção dos fatores onde se define um fator ótimo com base na mudança da inclinação da reta do gráfico de *scree plot* para uma configuração sub-horizontal.

Critério a *priori*: Ocorre quando o analista possuí um conhecimento profundo sobre seu banco de dados e estabelece um número exato de fatores que serão adotados antes da execução do teste fatorial.

Estágio 5 – Interpretação dos fatores: Exige uma fundamentação conceitual sobre o comportamento individual de suas análises. Assim, analisa-se as cargas fatoriais, isto é, a correlação de cada variável em cada fator adotado na etapa anterior, definindo assim, quais variáveis atuam em concomitância em cada fator. Pode-se também aplicar métodos de rotação de fatores para realçar as cargas fatoriais ou até mesmo evidenciar processos ou simplificar sua estrutura fatorial (HAIR et. al., 2009).

Estágio 6 – Avaliação do resultado e reaplicação dos testes fatoriais: Os resultados obtidos podem ser testados e comparados com outros métodos multivariados, como também permite a reavaliação do método inserindo ou removendo variáveis que geram pouco significado na estrutura geral dos dados.

4.4. LEVANTAMENTO DOS ÍNDICES AMBIENTAIS

4.4.1. Índice de Geoacumulação

Os índices de geoacumulação (I_{geo}) são mecanismos matemáticos amplamente utilizados para mensurar a concentração e o comportamento de elementos traços nos sedimentos de fundo (JI et al., 2008). Desenvolvido por Müller (1969 *apud* TRINDADE; HORN & RIBEIRO, 2012), este índice permite avaliar a concentração de um elemento traço no meio ambiente dado um valor de referência esperado àquela região (valores de *background*) (BARBIERI, 2016).

Do exposto, o Igeo é definido da seguinte forma:

Igeo =
$$\log(\frac{Cn}{1.5 \times Bn})$$

Onde:

Cn = Concentração do elemento traço medida na fração fina (<0.063mm) da amostra;

Bn = Valores para *background* escolhidos para balizar os resultados de acordo com a área em análise;

1.5 = Constante definida para adequar o índice às possíveis flutuações nos valores de *background* na região de estudo.

Para avaliação do grau de contaminação de uma determinada área, os resultados dos Igeo obtidos são confrontados com os seguintes níveis categóricos da tabela 4:

0	I _{geo} < 0	Não poluído
1	0< I _{geo} <1	Pouco a moderadamente poluído
2	1< I _{geo} <2	Moderadamente poluído
3	2< I _{geo} <3	Moderado a fortemente poluído
4	3< I _{geo} <4	Fortemente poluído
5	4< I _{geo} <5	Forte a extremamente poluído
6	l _{geo} > 5	Extremamente poluído

Tabela 4 -	Classificação	dos índices de	Geoacumulação
Classe	Valores	Qualidade dos	Sedimentos

Fonte: Loska et al. (1997 apud MULLER, 1981).

Com a seleção de valores para *background* adequados, o índice de geoacumulação pode ser amplamente utilizado para estudos de contaminação em critérios temporais e espaciais.

Ainda com as notadas variações composicionais da crosta, durante muito tempo se utilizou teores médios crustais como medidas de *background* para os índices de geoacumulação (JI et al., 2008). Atualmente busca-se por utilizar concentrações de base regionais sendo que, na ausência destes, pode-se utilizar o valor da menor concentração local como *baseline* para os cálculos (LOSKA & WIECHUŁA, 2003; TRINDADE; HORN & RIBEIRO, 2012).

4.4.2. Fator de Enriquecimento

O fator de enriquecimento (EF) é um mecanismo distintivo entre o acumulo de elementos traços de proveniência antrópica ou de fenômenos geogênicos (BARBIERI, 2016). Assim, este índice pode ser definido através da normatização de um elemento traço específico em relação um outro elemento referencial, ambos considerando os teores nas frações mais finas dos sedimentos (<0,063mm) (LOSKA et al., 1997).

Quando aplicados a sedimentos de fundo, os valores de referência (*background*) deverão ser selecionados criteriosamente para que se balize os dados em torno de uma variável de baixa ou nenhuma contribuição antropogênica (BARBIERI, 2016). Em determinadas situações, o fator de enriquecimento pode também fomentar interpretações quanto a relação entre os elementos traços detectados e as fases geoquímicas sedimentares presentes (SILVA-FILHO et al., 2014).

Do exposto, define algebricamente o fator de enriquecimento como (BARBIERI, 2016; SILVA-FILHO et al., 2014):

$$EF = \frac{[Me]/_{\rm NS}}{[Mb]/_{\rm Nb}}$$

Onde:

[Me] = Concentração do metal investigado em um local.

[Mb] = Concentração do metal investigado no background.

Ns = Concentração do elemento de referência (normalizador) no local.

Nb = Concentração do elemento normalizador no background.

A tabela 5 apresenta os valores de contaminação com pauta nos valores obtidos para fatores de enriquecimento:

EF < 2	Empobrecimento
2 < EF < 5	Enriquecimento Moderado
5 < EF < 20	Enriquecimento significativo
20 < EF < 40	Enriquecimento muito alto
EF > 40	Enriquecimento extremamente alto

Tabela 5 - Intervalo de classificação dos fatores de enriqueClassificaçãoQualidade dos Sedimentos

Fonte: Araújo e Souza (2012)

Os valores de enriquecimento também podem ser determinados em dados percentuais através da formulação a seguir (LOSKA & WIECHUŁA, 2003; TORRES; HORN & LEMOS, 2019):

$$EF = \frac{(C - Cmin)}{(Cmax - Cmin)} * 100$$

Sendo que:

C = Concentração média de um determinado elemento;

Cmin = Concentração mínima de um determinado elemento;

Cmax = Concentração máxima de um determinado elemento.

Esta segunda equação, por se tratar de uma classificação percentual com base em valores máximos, mínimos e medianos, facilitam a classificação por agrupamento regional de dados (TRINDADE et al., 2018). 4.4.3. Fator de Contaminação e grau de contaminação modificado

O fator de contaminação (C_f) proposto por Loska et al. (1997 apud HAKASON, 1980), é um indicador para poluição que leva em consideração um elemento em relação ao seu próprio valor de referência (background). Representado por uma razão, este indicador quantifica, em ordem de grandeza, o quanto determinado elemento excede sua concentração natural (PEREIRA, 2018). Do exposto, define-se os fatores de contaminação da seguinte forma:

$$Cf = \frac{Cm}{Cb}$$

Sendo:

C_f = Fator de contaminação;

C_m = Concentração média de determinado elemento na fração fina dos sedimentos (<0,063m), deve-se levar em consideração o valor médio de ao menos cinco amostras:

C_b = Concentração de *background* adotada para o elemento em investigação.

Uma vez obtidos os valores para os fatores de contaminação, a área poderá ser classificada com os seguintes critérios (tabela 6):

Intervalos de classificação	Nível categórico
C _f <1	Baixo fator de contaminação
1≤ C _f < 3	Moderado fator de contaminação
$3 \le C_f < 6$	Considerável fator de contaminação
6 ≤ C _f	Muito alto fator de contaminação

Intervalos de classificação	Nível categórico	
C _f <1	Baixo fator de contaminação	
1≤ C _f < 3	Moderado fator de contaminação	

Fonte: adaptado de Liu et al. (2005).

Com base nos cálculos para fatores de contaminação, o trabalho de Abrahim (2008 apud ABRAHIM, 2005) propõe uma reformulação algébrica que define, em escala quantitativa, um valor único para o grau de contaminação dada uma área de estudo. A esta constante, deu-se o nome de Grau de Contaminação modificado (mCd) que é definida por:

$$mCd = \frac{\sum_{l=1}^{i=n} Cf}{n}$$

Onde:

C_f = O fator de contaminação de cada elemento analisado;

n = Número de elementos analisados.

Por fim, o grau de contaminação modificado de um local pode ser classificado nas categorias subjacentes (tabela 7):

Tabela 7 - Critérios de classificação para os graus de contaminação modificadosIntervalos de classificaçãoNível Categórico

mCd < 1	Nula a muito baixo grau de contaminação
1,5 ≤ mCd < 2	Baixo grau de contaminação
2 ≤ mCd < 4	Moderado grau de contaminação
4 ≤ mCd < 8	Alto grau de contaminação
8 ≤ mCd < 16	Muito alto grau de contaminação
16 ≤ mCd < 32	Extremo grau de contaminação
mCd > 32	Ultra extremo grau de contaminação

Fonte: Abrahim e Parker (2008).

5. RESULTADOS

Parte dos resultados a seguir foram submetidos e apresentados em periódicos e congressos na área de Geologia, Geoquímica e estudos ambientais.

5.1. DIVISÃO DA ÁREA DE ESTUDO

Para melhor compreensão dos resultados a seguir, a área de estudo foi segmentada em quatros zonas principais, conforme exposto no mapa de pontos da figura 18.

A divisão da área de estudo aqui utilizada foi uma adaptação da segmentação proposta no trabalho de Horn, Baggio & Schimith (2014). As quatro principais áreas

propostas foram separadas com base nos principais tributários da região, no tipo de uso e ocupação do solo e das principais práticas econômicas na região drenada pelos afluentes.



Compartimentação Proposta para a Represa de Três Marias - Minas Gerais

Figura 18 – Pontos de amostragem e zoneamento proposto para a Represa de Três Marias. A- Vale Noroeste da represa; B- Vizinhança de Morada Nova; C - Zona do Rio São Francisco; e D- Zona do Rio Paraopeba.

Para cada estação de coleta alocada, foi amostrado sedimentos na estação seca (inverno) e na estação chuvosa (verão).

As zonas foram compartimentadas com base nos seguintes critérios:

<u>A – Vale Noroeste (Amostras 26 a 40):</u> Compreende o fluxo de saída de água das turbinas na represa. Drenada pelo Ribeirão do Boi e o rio Borrachudo, tem como principais características a agricultura familiar e das áreas de pastagens naturais.

<u>B – Vizinhança de Morada Nova (Amostras 14 a 25)</u>: Drenada principalmente pelo rio Indaiá, destaca-se pela intensa atividade de pesca e piscicultura, a agricultura de pequeno porte, áreas de pastagens naturais e uma forte influência do tráfego hidroviário em sua porção leste.

<u>C – Zona do Rio São Francisco (Amostras 4 a 13)</u>: Tem como principais tributários o rio São Francisco e o Ribeirão Extrema. Esta zona é definida pelo predomínio da silvicultura e da agricultura de grande porte (agricultura intensiva).

<u>D - Zona do Rio Paraopeba (Amostras 1 a 3)</u>: Drenada pelo rio de nome homônimo, este segmento é caracterizado pela presença de indústrias metalúrgicas e práticas agrícolas de pequeno porte (agricultura familiar). Nota-se também a vasta presença da silvicultura.

A divisão proposta também levou em consideração diferenças no comportamento geoquímico e estatístico de cada zona, conforme será apresentado no decorrer do trabalho. Esta compartimentação será utilizada a posteriori para melhor compreensão das dinâmicas ambientais em avaliação.

5.2. ESTATÍSTICA UNIVARIADA

Todo o tratamento estatístico apresentado a seguir foi executado com o *software* Statistica 12.5.192.7.
5.2.1. Sumário estatístico

Inicialmente a tabela de dados das duas campanhas foram devidamente padronizadas e, para os teores abaixo do limite de detecção (LD), foram considerados a metade do valor de LD fornecido pelo ICP-OES.

Para o tratamento estatístico foi determinado um grau de detecção mínimo de 20% das amostras considerando nossa população amostral igual a quarenta (n=40) e trinta e oito (n=38) na estação seca e úmida respectivamente, ou seja, variáveis onde mais de 8 amostras assinalaram um teor inferior ao limite de detecção não foram consideradas para o tratamento estatístico a seguir. Assim sendo, os elementos Cd e Ni não foram considerados para o processamento estatístico enquanto o Co foi removido somente do tratamento da estação seca. A remoção destas variáveis foi necessária pois o baixo grau de detecção nesses elementos poderia gerar ruídos no processamento multivariado e mascarando a real estruturação do banco de dados, por conseguinte.

A tabela 8 mostra o grau de detecção e o Limite Inferior de Detecção obtido para a leitura analítica, o limite superior foi desconsiderado pois todas as amostras que ficaram acima do limite superior foram novamente diluídas até alcançar uma concentração factível com a capacidade de leitura do ICP-OES.

		1 Campan	ha – Estação Seca	2 Campanha – Estação Úmida			
Elementos	Unidade	Grau de Limite Inferior de		Grau de	Limite Inferior de		
		Detecção	Detecção Inferior	Detecção	Detecção Inferior		
Mg	%	100%	0,0057	100%	0,0055		
Al	%	100%	0,0516	100%	0,008		
Са	%	100%	0,0298	100%	0,0042		
Fe	%	100%	0,0056	100%	0,0026		
Со	ppm	20%	0,007	92,50%	0,0099		
Cd	ppm	0%	0,001	55%	0,0103		
Cr	ppm	100%	0,0381	100%	0,0103		
Cu	ppm	100%	0,0064	100%	0,0112		
Ti	ppm	100%	0,0004	100%	0,006		
Mn	ppm	100%	0,0132	100%	0,0055		
Ni	ppm	17,50%	0,0635	55,26%	0,0377		
Zn	ppm	100%	0,0058	100%	0,0019		
Ва	ppm	100%	0,0243	100%	0,0454		
Pb	ppm	100%	0,0736	100%	0,0577		

Tabela 8 - Grau de detecção referente as análises de espectroscopia em cada campanha.

*Os valores em amarelo ressaltam os elementos que tiveram mais de 20% das amostras aquém do grau de detecção.

A tabela 9 e a tabela 10 apresentam o sumário estatístico referente a primeira e a segunda campanha de campo respectivamente. Os valores de média, mediana, mínimo e máximo foram obtidos através dos dados logtransformados seguidos por uma retrotransformação (antilogarítmica) para valores brutos. Os resultados de 'p', 'p-LOG' e 'p- Box-Cox' representam os valores obtidos no teste de Shapiro-Wilk para normalidade dos dados brutos, logtransformados e Box-Cox transformados respectivamente.

Com o intuito de amenizar a influência de *outliers* e evitar efeitos de múltiplas populações, os dados foram transformados através das operações de logtransformação (utilizando logaritmo de base 10) e do método Box-Cox, a fim de aproximar o comportamento das variáveis de uma distribuição gaussiana. Uma vez transformadas, as distribuições tiveram sua normalidade testada através do teste de Shapiro-Wilk, onde histogramas com valores de p≥0,05 são consideradas em uma disposição gaussiana.

Ao comparar os resultados obtidos de 'p' na transformação logarítmica e no método Box-Cox (tabela 8 e tabela 9), torna-se nítido que, para os dados em estudo, a transformação logarítmica e a Box-Cox se mostrara eficiente em aproximar as variáveis de um comportamento gaussiano.

	Sumario estatístico - Estáção Seca									
	N*	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	р	p- LOG	p - Box-Cox		
Mg (%)	40	0,03	0,02	0,01	0,12	0,000	0,00	0,55		
AI (%)	40	1,45	0,85	0,31	5,95	0,000	0,01	0,68		
Ca (%)	40	0,04	0,04	0,02	0,09	0,000	0,39	0,59		
Fe (%)	40	1,74	1,31	0,38	6,94	0,000	0,23	0,24		
Mn (%)	40	0,11	0,09	0,02	0,28	0,000	0,33	0,33		
Cr (mg/kg)	40	22,69	16,44	2,01	83,80	0,000	0,52	0,53		
Cu (mg/kg)	40	35,89	29,62	7,18	120,20	0,000	0,24	0,24		
Ti (mg/kg)	40	40,68	20,79	7,32	253,00	0,000	0,02	0,33		
Ba (mg/kg)	40	19,02	15,01	0,96	68,80	0,000	0,83	0,66		
Zn (mg/kg)	40	31,46	25,69	8,40	91,00	0,000	0,02	0,02		
Pb (mg/kg)	40	21,70	18,73	6,80	57,20	0,000	0,86	0,86		
LOI (wt.%)	40	7,34	6,40	0,46	15,55	0,001	0,00	0,02		

Tabela 9 - Sumário Estatístico referente a primeira campanha - Estação Seca Sumário estatístico - Estação Seca

Os resultados destacados em verde indicam que a transformação aplicada foi suficiente para normalização dos dados. Os valores de média, mediana, mínimo e máximo foram obtidos através da logtransformação e retrotransformados em sequência. *N = número de amostras analisadas. Fonte: Próprio autor.

	Sumano Estatístico – Estação Onnua								
	Ν	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	р	p- LOG	p - Box-Cox	
Mg (%)	38	0,03	0,02	0,01	0,12	0,000	0,00	0,20	
AI (%)	38	2,15	1,70	0,45	9,52	0,000	0,84	0,84	
Ca (%)	38	0,03	0,03	0,01	0,12	0,000	0,01	0,01	
Fe (%)	38	3,73	3,36	1,84	7,07	0,004	0,56	0,56	
Mn (%)	38	98,56	75,30	24,15	488,70	0,000	0,14	0,94	
Cr (mg/kg)	38	42,95	31,01	8,35	150,60	0,000	0,54	0,17	
Cu (mg/kg)	38	31,11	28,16	18,88	80,00	0,000	0,02	0,97	
Ti (mg/kg)	38	44,01	20,30	6,08	250,30	0,000	0,02	0,33	
Ba (mg/kg)	38	42,57	42,38	12,11	115,50	0,001	0,71	0,71	
Zn (mg/kg)	38	17,65	15,03	4,34	79,80	0,000	0,44	0,44	
Pb (mg/kg)	38	34,24	28,87	18,20	70,80	0,000	0,08	0,48	
LOI (wt.%)	38	8,03	6,32	3,99	16,81	0,001	0,01	0,03	

Tabela 10 - Sumário Estatístico referente a segunda campanha - Estação Úmida Sumário Estatístico – Estacão Úmida

Os resultados destacados em verde indicam que a transformação aplicada foi suficiente para normalização dos dados. Os valores de média, mediana, mínimo e máximo foram obtidos através da logtransformação e retrotransformados em sequência. *N = número de amostras analisadas. Fonte: Próprio autor.

5.2.2. Estatística univariada - Avaliação de anomalias

Dentre os vários métodos para análise de *outliers*, optou-se pela avaliação através dos *Box-plot* com dados logtransformados por se tratar de um processo visualmente simples e eficiente.

A prévia transformação logarítmica foi utilizada para atenuar efeitos de uma distribuição altamente assimétrica ou de possíveis influências dos *outliers* na própria distribuição, evitando, portanto, uma superestimação de anomalias e contração exacerbada da faixa do *background* regional (REIMANN; FILZMOSER; GARRETT, 2005).

Para cada variável estabelecemos uma análise de *outliers* com os dados na estação seca (inverno), estação úmida (verão) e, por fim, efetuou-se um Box-Plot com a junção dos dados das duas campanhas com o intuito de compor um banco de dados mais robusto e uma representação geral da área de estudo.

<u>Elementos Maiores</u>: Para a análise de anomalias dos elementos Ca, Mg, Fe, Al e LOI utilizando Box-Plot na estação seca (figura 19) observa-se que o Ca apresenta um *outlier* positivo e um negativo; o AL, Mg e Fe apontam uma anomalia de positiva e uma anomalia negativa e para os valores de matéria orgânica, obtevese somente uma anomalia negativa.



Figura 19 - *Box-plot* da primeira campanha (inverno) dos elementos maiores e da matéria orgânica (LOI) logtransformados.

Considerando os *Box-Plot* da estação úmida (segunda campanha - figura 20), denota-se duas anomalias negativas para o Ca; uma anomalia positiva para o Mg e Al e nenhum *outliers* para o Fe e a LOI.



Figura 20 - *Box-plot* da segunda campanha (estação úmida) dos elementos maiores e da matéria orgânica (LOI) logtransformados.

Ressalta-se que todas as anomalias positivas encontradas em ambas campanhas foram consideradas de terceira ordem de acordo com a classificação exposta na figura 16.

Por fim, estabelecemos um *box-plot* com os dados das duas estações simultaneamente (figura 21) no intuito de observar um comportamento geoquímico geral de sedimentos na represa de Três Marias. Consecutivamente para o Mg, Ca e Al obteve-se cinco, quatro e uma anomalia de terceira ordem respectivamente; para o LOI denota-se apenas uma anomalia negativa e já o ferro não apresenta *outliers*.



Figura 21 - *Box-plot* dos elementos maiores e da matéria orgânica (LOI) logtransformados referentes a todas as amostras coletadas.

<u>Elementos Menores:</u> Como elementos menores foram considerados os teores de Mn e Ti novamente logtransformados. Os gráficos referentes a estação seca apontam uma anomalia positiva de terceira ordem para o Ti e nenhuma anomalia para os valores de Mn (figura 22).





Os resultados da estação úmida (figura 23) evidenciam uma anomalia positiva de terceira ordem para Mn e nenhum *outlier* para os teores de Ti.



Figura 23 - Box-plot da estação úmida (verão) dos elementos menores logtransformados.

Quando todas as amostras coletadas são analisadas em conjunto (figura 24) não se observa anomalias para Mn e Ti.



Figura 24 - Box plot dos elementos maiores de todos os pontos.

<u>Elementos Traços</u>: Entende-se como elementos traços os componentes que apresentam teores abaixo de 0,1%, ou seja, na ordem de ppm ou ppb, assim abarcamos nesta análise os *box-plots* do Cu, Zn, Ba, Pb, Cr e o Co, sendo este último abordado somente na segunda campanha devido ao seu grau de detecção.

Na primeira campanha (figura 25) denotou-se duas anomalias positivas de terceira ordem e uma anomalia negativa para o Cu; três anomalias positivas de terceira ordem e duas anomalias negativas para o Zn, já o Ba, Pb e o Cr não apresentaram *outliers*.



Figura 25 - Box-plot da primeira campanha (inverno) dos elementos traços logtransformados.

Na segunda campanha (figura 26) obteve-se uma anomalia positiva de terceira ordem para o Co; Cu; Pb e Zn; uma anomalia negativa para os teores de Ba e o cromo não apresentou valores de *outliers*.



Figura 26 - Box-plot da segunda campanha (verão) dos elementos traços logtransformados.

Quando se interpola os dados das duas campanhas (figura 27), obtém-se um aumento significativo no número de *outliers*, para o Zn foram observados três anomalias positivas de terceira ordem e duas anomalias negativas; o Cu apresenta duas anomalias positivas de terceira ordem e duas anomalias negativas; o Cr apresenta três anomalias negativas, o Pb indica duas anomalias negativas e o Ba não aponta *outliers*.



Figura 27 - *Box plot* dos elementos traços analisados com os dados das duas campanhas em concomitância.

5.3. ESTATÍSTICA BIVARIADA

5.3.1. Análise de correlação

Neste estudo, as análises de correlações foram utilizadas como etapa prévia ao tratamento multivariado dos dados no intuito de selecionar variáveis mais significativas e eliminar possíveis ruídos ao tratamento fatorial. Para tanto, optou-se por estabelecer matrizes de correlação considerando as sazonalidades para evidenciar possíveis diferenças de variações geoquímicas atrelado as estações e uma terceira matriz referente a junção dos dados das duas campanhas, visto que a análise bivariada de Spearman é sensível ao número de amostras (REIMANN et al., 2008) e o estudo dos dados em conjunto podem ressaltar os processos geogênicos predominantes no local.

Como principal método analítico bivariado adotamos o teste não paramétrico de correlação de Spearman. A matriz de correlação foi estabelecida separadamente para as estações seca (tabela 11) e úmida (tabela 12) e, em seguida, avaliou-se os

dados da segunda campanha simultaneamente, gerando então uma terceira matriz de correlação (tabela 13). Em todos os casos os dados inseridos foram previamente logtransformados para atenuar a presença de *outliers*.

<u>Estação Seca - Primeira Campanha:</u> Os coeficientes de correlação de Spearman não apontaram correlações muito forte, isto é (1≥R²≤0,80) entre as variáveis selecionadas. Para faixa de correlação elevada (0,80>R²≤0,65) temos a associação entre Mg/Ba; Cr/Ti; Cr/LOI; Ti/Pb; Al/LOI; Cr/Pb e Cu;Zn. No intervalo entre correlações moderadas, ou seja, 0,65>R²≤0,50 pode-se associar o Al/Cr; Al/Ti; Cu/Mn; Cu/Pb; Mn/Zn e Pb/LOI.

	Coeficientes de Correlação de Spearman – Estação Seca											
	Mg									Lege	enda	
Mg	1,00	AI								Interv	valos	
AI	-0,02	1,00	Са							1,00	0,80	
Са	0,16	0,24	1,00	Cr						0,79	0,65	
Cr	0,19	0,64	0,45	1,00	Fe					0,64	0,50	
Fe	-0,07	0,42	-0,08	0,19	1,00	Cu						
Cu	0,34	-0,11	0,30	0,22	0,05	1,00	Ti					
Ті	0,10	0,59	0,33	0,79	0,14	0,06	1,00	Mn				
Mn	0,29	-0,38	0,34	0,05	-0,25	0,56	-0,05	1,00	Zn			
Zn	0,47	-0,20	0,39	0,20	-0,05	0,69	0,12	0,53	1,00	Ва		
Ва	0,71	-0,14	0,17	0,06	-0,15	0,43	0,06	0,47	0,38	1,00	Pb	
Pb	0,44	0,42	0,39	0,75	0,16	0,52	0,71	0,42	0,44	0,46	1,00	LOI
LOI	0,05	0,72	0,34	0,66	0,33	0,20	0,53	0,07	0,06	-0,03	0,56	1,00

 Tabela 11 - Valores do coeficiente de correlação de Spearman para os dados obtidos na estação seca.

Células amarelas - correlações extremamente altas; Células Verdes - Correlações altas e Células azuis – Correlações moderadas.

<u>Estação Úmida - Segunda Campanha:</u> Em relação aos valores obtidos para as correlações muito alta temos os elementos AI/Cr; AI/Fe; Cr/Fe; Cr/Ti; Cr/Pb e Fe/Pb. Para correlações elevadas temos AI/Ti; AI/Pb; Fe/Ti; Cu/Zn; Ti/Pb e Mn/Zn. Por fim, para as correlações moderadas foram associadas o Mg/Zn; Mg/Ba; AI/LOI; Cu/Mn; Cu/Ba; Cu/Pb; Cr/LOI; Fe/Cu; Fe/LOI; Ti/LOI; Zn/Ba e Pb/LOI.

	Coeficientes de Correlação de Spearman - Segunda Campanha											
	Mg									Lege	enda	
Mg	1,00	AI								Interv	/alos	
AI	0,02	1,00	Са							1,00	0,80	
Ca	0,19	0,08	1,00	Cr						0,79	0,65	
Cr	-0,08	0,82	0,21	1,00	Fe					0,64	0,50	
Fe	-0,04	0,82	0,11	0,87	1,00	Cu						
Cu	0,49	0,28	0,18	0,35	0,52	1,00	Ti					
Ti	-0,19	0,77	0,16	0,85	0,75	0,16	1,00	Mn				
Mn	0,30	0,01	0,07	0,24	0,41	0,62	-0,04	1,00	Zn			
Zn	0,64	0,00	0,29	0,11	0,29	0,73	-0,06	0,65	1,00	Ва		
Ва	0,59	-0,12	0,16	-0,05	0,01	0,52	-0,15	0,43	0,53	1,00	Pb	
Pb	-0,03	0,76	0,19	0,84	0,94	0,55	0,71	0,42	0,30	0,14	1,00	LOI
LOI	-0,36	0,57	-0,07	0,53	0,64	0,19	0,56	0,17	-0,07	-0,25	0,62	1,00

Tabela 12 - Valores do coeficiente de correlação de Spearman para os dados obtidos na estação úmida.

Células amarelas - correlações extremamente altas; Células Verdes - Correlações altas e Células azuis – Correlações moderadas.

<u>Associação simultânea entre as duas campanhas</u>: Associando os pontos entre as duas campanhas obteve-se para correlações muito elevadas somente a relação entre Cr/Pb. Para correlações elevadas temos Al/Cr; Al/Fe; Al/Pb; Cr/Ti; Fe/Pb e Cu/Zn. Entre as correlações moderadas temos o Mn/Zn; Mg/Ba; Al/Ti; Mn/Zn; Cr/Fe; Cu/Mn e Ti/Pb.

	Correlação de Spearman – Todos os Pontos										
	Mg										
Mg	1,00	AI									
AI	-0,01	1,00	Са						1,00	0,80	
Са	0,15	0,02	1,00	Cr					0,79	0,65	
Cr	0,06	0,80	0,11	1,00	Fe				0,64	0,50	
Fe	-0,04	0,67	-0,30	0,60	1,00	Cu					
Cu	0,39	0,03	0,23	0,22	0,09	1,00	Ti				
Ti	-0,04	0,63	0,23	0,71	0,28	0,10	1,00	Mn			
Mn	0,30	-0,19	0,27	0,08	-0,06	0,59	-0,03	1,00	Zn		
Zn	0,54	-0,11	0,33	0,12	0,02	0,70	0,03	0,60	1,00	Ва	
Ва	0,62	0,02	-0,04	0,17	0,13	0,37	-0,04	0,35	0,38	1,00	Pb

Tabela 13 – Valores do coeficiente de correlação de Spearman para todos os dados coletados em análise simultânea.

Células amarelas - correlações extremamente altas; Células Verdes - Correlações altas e Células azuis – Correlações moderadas.

Nas três matrizes de Spearman é identificável a alta correlação existente entre o Al/Cr; Al/Pb e Al/Ti, dando indícios de uma associação de rochas máficas a ultramáficas como possível rocha parental. Nota-se também a significante correlação entre matéria orgânica (representada pelo LOI) com os elementos AI, Cr, Pb e Ti, fomentando uma relação de adsorção ou coprecipitação do aporte orgânico com os elementos supracitados.

A alta correlação presente entre Cu/Zn nas três campanhas dão indícios das mineralizações de sulfetos de Cu e Zn presentes nas formações dolomíticas existentes no grupo Bambuí. Corroborando esta evidencia temos uma correlação moderada entre o Mg/Zn mostrando este possível vínculo entre as mineralizações de Zn e as formações dolomíticas/carbonáticas descritas no Supergrupo São Francisco.

A correlação extremamente alta do Al/Fe na segunda campanha, juntamente com a correlação alta entre Al/Fe na análise simultânea dos dados é de difícil identificação no contexto litológico local. Levanta-se então a hipótese do aporte de cunho pedogênico advindos dos Latossolos e Cambissolos típicos de terrenos tropicais ricos em óxidos e hidróxios de Fe e Al.

5.4. ESTATÍSTICA MULTIVARIADA

5.4.1. Análise Fatorial

Com o intuito de estabelecer uma estruturação geoquímica geral para a represa de Três Marias, a análise fatorial foi executada utilizando os dados das duas campanhas simultaneamente, assim suavizando a relação entre número de amostras – número de variáveis inseridas previamente discutida na sessão 4.3.3 desta dissertação.

Os dados brutos foram tratados como dados composicionais permitindo uma melhor estruturação do banco de dados analisados. Para tanto, usufruiu-se do método de transformação da razão de log-centralizada (*centred-log-ratio*) através do *software* livre CoDaPack v2 (2016).

Os fatores significantes (tabela 14) foram adotados usando o critério de raiz latente (KAISER, 1960) onde autovalores maiores que um indicam os fatores relevantes para interpretação do processo. Assim, reteve-se três fatores explicando 76,48% da variação total da estrutura dos dados.

Tabela 14 - Autovalores e variância associada aos fatores retidos.							
	Autovalores	Variância específica (%)	Variância acumulada (%)				
Fator 1	4,38	36,46	36,46				
Fator 2	3,75	31,23	67,69				
Fator 3	1,06	8,79	76,48				

A matriz fatorial (tabela 14) mostra a carga (*loadings*) de cada variável nos fatores. Como os dados foram inseridos após a transformação CLR, torna-se possível segmentar cada fator em eixo positivo e eixo negativo, portanto cria-se um agrupamento mais nítido entre os elementos associados, permitindo assim, obter um maior número de informações do banco de dados. A utilização da rotação Varimax normalizada aumenta a definição da carga de cada elemento nos fatores em estudo.

	Fator 1	Fator 2	Fator 3
clr.Mg	-0,046	-0,86	0,18
clr.Al	0,78	0,13	-0,46
clr.Ca	0,37	-0,76	0,12
clr.Cr	0,70	0,48	0,04
clr.Fe	0,17	0,14	-0,89
clr.Co	-0,82	0,33	0,26
clr.Cu	0,18	-0,84	0,14
clr.Ti	0,92	0,076	0,09
clr.Mn	-0,69	0,57	0,06
clr.Zn	-0,01	-0,62	0,59
clr.Ba	-0,18	-0,75	0,01
clr.Pb	0,81	-0,16	-0,09

*Os *loadings* em azul indicam os elementos no eixo positivo ao passo que os *loadings* em rosa indicam o eixo negativo.

Adotando uma significância de 95% e avaliando as cargas fatoriais de cada elemento, propõe-se uma separação das variáveis conforme exposto na tabela 16:

Fatores	Associações
(+)1	Al;Cr;Ti;Pb
(-)1	Co;Mn
(+)2	Cr;Mn;
(-)2	Mg; Ca; Cu; Zn; Ba
(+)3	Zn
(-)3	Al; Fe

Tabela 16 - Variáveis associadas através dos eixos de cada fator.

5.5. MAPEAMENTO GEOQUÍMICO MULTIELEMENTAR

Como resultado da análise multivariada obteve-se as associações geoquímicas expressas em fatores (tabelas 15 e 16), bem como foi extraído os scores para cada amostra. Estes scores podem ser compreendidos como um montante indicativo da influência de cada amostra em relação a cada fator. Através do mapa de scores, torna-se possível denotar, espacialmente, as associações geoquímicas extraídas em cada fator e suas relações com os sedimentos da represa de Três Marias.

Os pontos foram interpolados utilizando a ponderação do inverso da distância (IDW) e os resultados foram plotados através do software livre QGIS 3.6.3.

Como a figura 28 bem ilustra, a associação geoquímica de Al, Cr, Ti e Pb exerce uma forte influência nos domínios sul da represa, com destaque para a Zona do Rio São Francisco (figura 18) enquanto os hidróxidos de Mn com o Co predominam ao oeste da região na Vizinhança de Morada Nova.

O segundo fator (figura 29) indica um predomínio de Ca, Mg, Cu, Zn e Ba nas porções norte e oeste da represa (Vizinhança de Morada nova e Vale noroeste) enquanto a associação entre Mn e Cr está bem distribuída ao longo de toda a extensão do lago.

O terceiro fator (figura 30) mostra uma associação entre AI e Fe concentradas também no domínio da Vizinhança de Morada Nova (figura 18).



Figura 28 - Mapa geoquímico multielementar do primeiro fator extraído na análise fatorial. Os scores positivos obtidos do fator 1 estão sinalizados em vermelho enquanto os scores negativos estão sinalizados em verde. A- Vale Noroeste da represa; B - Vizinhança de Morada Nova; C - Zona do Rio São Francisco e D- Zona do Rio Paraopeba.



Figura 29 - Mapa Geoquímico Multielementar do segundo fator extraído na análise fatorial. Os scores positivos obtidos do fator 2 estão sinalizados em vermelho enquanto os scores negativos estão sinalizados em verde. A- Vale Noroeste da represa; B - Vizinhança de Morada Nova; C - Zona do Rio São Francisco e D- Zona do Rio Paraopeba.



Figura 30 - Mapa Geoquímico Multielementar do terceiro fator extraído na análise fatorial. Os scores positivos obtidos do fator 3 estão sinalizados em vermelho enquanto os scores negativos estão sinalizados em verde. A- Vale Noroeste da represa; B - Vizinhança de Morada Nova; C - Zona do Rio São Francisco e D- Zona do Rio Paraopeba.

5.6. MAPEAMENTO GEOQUÍMICO UNIELEMENTAR

O mapeamento geoquímico unielementar foi estabelecido com os dados logtransformados para atenuar as discrepâncias causadas por *outliers*, gerando assim, um mapa mais representativo da realidade.

Os pontos foram interpolados utilizando a ponderação do inverso da distância (IDW). Este método considera que dados espacialmente mais próximos apresentam resultados mais comparáveis entre si, portanto pontos vizinhos apresentarão maior influência ao se computar a interpolação entre as amostras. Sedimentos espacialmente mais próximos tendem estar sujeitos aos mesmos processos naturais como clima, litotipos, uso e ocupação do solo, atividades socioeconômicas, dentre outros, o que torna o método IDW adequado para interpolar os mapas geoquímicos unielementares e multielementares.

O mapeamento geoquímico do Ni (figura 43 e 44) do Cd (figura 45) e da estação seca do Co (figura 46) considerou todas as amostras acima do limite de detecção como *outliers* da distribuição, já que as variáveis em questão apresentaram um baixo grau de detecção (tabela 8). Não foi apresentado o mapa geoquímico do Cd na estação seca pois todas as amostras apresentaram teores abaixo do limite de detecção.

Na legenda de todos os mapas geoquímicos (figura 31 a figura 47) os pontos amostrados foram compartimentados de acordo com a distribuição dos teores avaliados em *boxplots* de acordo com a legenda abaixo.



Figura 31 - Mapa geoquímico do Cromo na represa de Três Marias durante a Estação seca. A- Vale Noroeste da represa B- Vizinhança de Morada Nova; C- Zona do Rio São Francisco e D- Zona do Rio Paraopeba. Q1- Primeiro Quartil; Q3 – Terceiro Quartil. Os dados interpolados foram previamente logtransformados. Não houve *outliers*.



Figura 32 - Mapa geoquímico do Cromo na represa de Três Marias durante a Estação úmida. A – Vale Noroeste da Represa; B – Vizinhança de Morada Nova; C - Zona do Rio São Francisco; D- Zona do Rio Paraopeba. Q1- Primeiro Quartil; Q3- Terceiro Quartil. Os dados interpolados foram previamente logtransformados. Não houve *outliers*.



Figura 33 - Mapa geoquímico do Cobre na represa de Três Marias durante a Estação seca. A – Vale Noroeste da Represa; B – Vizinhança de Morada Nova; C - Zona do Rio São Francisco; D- Zona do Rio Paraopeba. Q1- Primeiro Quartil; Q3- Terceiro Quartil. Os dados interpolados foram previamente logtransformados. A amostra 11 e 39 são *outliers* positivos e a amostra 1 um *outlier* negativo.



Figura 34 - Mapa geoquímico do Cobre na represa de Três Marias durante a Estação úmida. A – Vale Noroeste da Represa; B – Vizinhança de Morada Nova; C - Zona do Rio São Francisco; D- Zona do Rio Paraopeba. Q1- Primeiro Quartil; Q3- Terceiro Quartil. Os dados interpolados foram previamente logtransformados. A amostra 11 é um *outlier* positivo.



Figura 35 - Mapa geoquímico do Titânio na represa de Três Marias durante a Estação seca. A – Vale Noroeste da Represa; B – Vizinhança de Morada Nova; C - Zona do Rio São Francisco; D- Zona do Rio Paraopeba. Q1- Primeiro Quartil; Q3- Terceiro Quartil. Os dados interpolados foram previamente logtransformados. A amostra 22 é um *outlier* positivo.



Figura 36 - Mapa geoquímico do Titânio na represa de Três Marias durante a Estação úmida. A – Vale Noroeste da Represa; B – Vizinhança de Morada Nova; C - Zona do Rio São Francisco; D- Zona do Rio Paraopeba. Q1- Primeiro Quartil; Q3- Terceiro Quartil. Os dados interpolados foram previamente logtransformados. A amostra 22 é um *outlier* positivo.



Figura 37 Mapa geoquímico do Bário na represa de Três Marias durante a Estação seca. A – Vale Noroeste da Represa; B – Vizinhança de Morada Nova; C - Zona do Rio São Francisco; D- Zona do Rio Paraopeba. Q1- Primeiro Quartil; Q3- Terceiro Quartil. Os dados interpolados foram previamente logtransformados. Não houve *outliers*.



Figura 38 - Mapa geoquímico do Bário na represa de Três Marias durante a Estação úmida. A – Vale Noroeste da Represa; B – Vizinhança de Morada Nova; C - Zona do Rio São Francisco; D- Zona do Rio Paraopeba. Q1- Primeiro Quartil; Q3- Terceiro Quartil. Os dados interpolados foram previamente logtransformados. A amostra 22 é um *outlier* negativo.



Figura 39 - Mapa geoquímico do Chumbo na represa de Três Marias durante a Estação seca.A – Vale Noroeste da Represa; B – Vizinhança de Morada Nova; C - Zona do Rio São Francisco; D- Zona do Rio Paraopeba. Q1- Primeiro Quartil; Q3- Terceiro Quartil. Os dados interpolados foram previamente logtransformados. Não houve *outliers*.



Figura 40 - Mapa geoquímico do Chumbo na represa de Três Marias durante a Estação úmida. A – Vale Noroeste da Represa; B – Vizinhança de Morada Nova; C - Zona do Rio São Francisco; D- Zona do Rio Paraopeba. Q1- Primeiro Quartil; Q3- Terceiro Quartil. Os dados interpolados foram previamente logtransformados. A amostra 10 é um *outlier* positivo.



Figura 41 - Mapa geoquímico do Zinco na represa de Três Marias durante a Estação seca. A – Vale Noroeste da Represa; B – Vizinhança de Morada Nova; C - Zona do Rio São Francisco; D- Zona do Rio Paraopeba. Q1- Primeiro Quartil; Q3- Terceiro Quartil. Os dados interpolados foram previamente logtransformados. A amostra 11, 36 e 39 são *outliers* positivos enquanto as amostras 1, 18 e 21 são *outliers* negativos.



Figura 42 - Mapa geoquímico do Zinco na represa de Três Marias durante a Estação úmida. A – Vale Noroeste da Represa; B – Vizinhança de Morada Nova; C - Zona do Rio São Francisco; D- Zona do Rio Paraopeba. Q1- Primeiro Quartil; Q3- Terceiro Quartil. Os dados interpolados foram previamente logtransformados. A amostra 10 é um *outlier* positivo.



Figura 43 - Mapa geoquímico do Níquel na represa de Três Marias durante a Estação seca. A – Vale Noroeste da Represa; B – Vizinhança de Morada Nova; C - Zona do Rio São Francisco; D- Zona do Rio Paraopeba. DL – Limite de detecção do método analítico. Todas as amostras acima do limite de detecção foram interpretadas como *outliers* no mapa devido ao baixo grau de detecção obtido para os teores de Níquel.



Figura 44 - Mapa geoquímico do Níquel na represa de Três Marias durante a Estação úmida. A – Vale Noroeste da Represa; B – Vizinhança de Morada Nova; C - Zona do Rio São Francisco; D- Zona do Rio Paraopeba. DL – Limite de detecção do método analítico. Todas as amostras acima do limite de detecção foram interpretadas como *outliers* no mapa devido ao baixo grau de detecção obtido para os teores de Níquel.



Figura 45 - Mapa geoquímico do Cádmio na represa de Três Marias durante a Estação úmida. A – Vale Noroeste da Represa; B – Vizinhança de Morada Nova; C - Zona do Rio São Francisco; D- Zona do Rio Paraopeba. DL – Limite de detecção do método analítico. Todas as amostras acima do limite de detecção foram interpretadas como *outliers* no mapa devido ao baixo grau de detecção obtido para os teores de Cádmio.



Figura 46 - Mapa geoquímico do Cobalto na represa de Três Marias durante a Estação seca. A – Vale Noroeste da Represa; B – Vizinhança de Morada Nova; C - Zona do Rio São Francisco; D- Zona do Rio Paraopeba. DL – Limite de detecção do método analítico. Todas as amostras acima do limite de detecção foram interpretadas como *outliers* no mapa devido ao baixo grau de detecção obtido para os teores de Cobalto.


Figura 47 - Mapa geoquímico do Cobalto na represa de Três Marias durante a Estação úmida. A – Vale Noroeste da Represa; B – Vizinhança de Morada Nova; C - Zona do Rio São Francisco; D- Zona do Rio Paraopeba. Os dados interpolados foram previamente logtransformados. A amostra 11 é um *outlier* positivo.

5.7. AVALIAÇÃO DO BACKGROUND

5.7.1. Background regional

O background regional delimita um intervalo de teores que são considerados normais, isto é, mínimos e máximos dados naturais ao ambiente de estudo (REIMANN & GARRETT, 2005). Estipulou-se como faixa de *background* os valores entre o *lower whisker* ao *upper whisker* (figura 15), sendo este último adotado como o limiar (*threshold*) entre os valores comuns e as anomalias locais.

Para levantamento dos respectivos índices ambientais trabalhados em sequência, adotou-se os valores de mediana como representativos do *background* local por ser uma representação empírica de um teor real, se contrapondo, neste caso, a média da distribuição, que por sua vez é uma medida estipulada e sujeita a significativa flutuação e influência de *outliers* quando modificado o número da população amostral.

Como a avaliação sazonal mostra significativa diferença entre os valores de média/mediana, adotou-se valores distintos de background para as duas campanhas. Assim, adotou-se a mediana das distribuições em cada campanha como *background* local (tabela 17).

	Background	d - Estação S	Seca (n=40)	Background - Estação Úmida (n=38)			
	Mediana	Mínimo	Máximo	Mediana	Mínimo	Máximo	
Fe (wt%)	1,30	0,38	6,94	3,36	1,84	7,07	
AI (wt%)	0,84	0,31	5,95	1,70	0,45	9,52	
Ca (wt%)	0,04	0,02	0,09	0,03	0,01	0,12	
Mg (‰)	0,22	0,11	1,23	0,23	0,13	1,15	
Mn (‰)	0,091	0,021	0,284	0,08	0,02	0,49	
Cr (mg kg-1)	16,61	2,01	83,80	31,01	8,35	150,60	
Co (mg kg-1)	0,21	0,21	22,48	3,20	0,99	30,75	
Cu (mg kg-1)	29,60	7,18	120,20	28,16	18,88	80,00	
Cd (mg kg-1)	-	<0,12	<0,12	-	<0,74	2,06	
Ti (mg kg-1)	21,40	7,32	253,00	20,30	6,08	250,30	
Ni (mg kg-1)	-	<0,595	15,47	-	<3,77	29,24	
Zn (mg kg-1)	44,89	0,96	68,80	15,03	4,34	79,80	
Ba (mg kg-1)	25,91	8,40	91,00	42,38	12,11	115,50	
Pb (mg kg-1)	18,74	6,80	57,20	28,87	18,20	70,80	
LOI (wt%)	0.46	0.46	15.55	6.32	3.99	16.81	

Tabela 17 - Valores de background e sumário estatístico separado por estações

A mediana foi considerada como o valor representativo do background regional de cada elemento.

Como os elementos Cd, Ni e Co tiveram um baixo grau de detecção, não foi possível estabelecer um valor médio/mediano de *background* representativo para o local, logo foram excluídos da avaliação dos índices de geoacumulação e do fator de enriquecimento, pois ambos métodos requerem um valor de *background* de referência.

5.7.2. Background por compartimentação da represa

A análise multivariada juntamente com o mapeamento geoquímico multielementar mostraram uma heterogeneidade nos compartimentos propostos para a represa. Para uma análise mais precisa dos processos geogênicos/antropogênicos, recomenda-se nestes casos a setorização do *background* (REIMANN & GARRETT, 2005), gerando portanto, um *background* local para as quatro zonas da represa.

As tabelas 18, 19, 20 e 21 trazem os valores mínimos e máximos esperados como natural a cada compartimento, sendo este *background* muitas vezes representado por medidas de centralidade da distribuição, como neste caso, a mediana.

Compartimento do Nio Faraopeda						
Flomentee	E	stação Se	ca	Estação Úmida		
Elementos	Mínimo	Mediana	Máximo	Mínimo	Mediana	Máximo
Fe (wt%)	0,384	0,457	0,511	1,839	3,775	4,330
AI (wt%)	0,823	0,844	0,990	0,771	1,741	2,910
Ca (wt%)	0,034	0,035	0,044	0,024	0,027	0,051
Mg (‰)	0,113	0,226	0,325	0,128	0,164	0,336
Mn (‰)	0,051	0,072	0,157	0,039	0,206	0,240
Cr (mg kg-1)	2,410	16,610	38,070	21,250	35,170	49,540
Cu (mg kg-1)	7,180	22,190	34,290	21,830	29,820	49,660
Ti (mg kg-1)	8,920	16,730	32,300	12,510	21,240	27,660
Zn (mg kg-1)	3,440	13,270	20,020	4,340	15,390	27,670
Ba (mg kg-1)	14,140	25,910	50,800	26,260	55,300	59,500
Pb (mg kg-1)	6,800	16,780	26,110	18,430	33,670	45,110
LOI (wt%)*	4,092	6,528	14,473	4,911	9,448	10,754

Tabela 18 - Valores de Background para o compartimento do Rio Paraopeba nas duas esta	ções
Compartimento do Rio Paraopeba	

* Os valores de LOI – *Loss on Ignition* referem-se ao percentual de matéria orgânica obtida na fração fina do sedimento.

estações							
Rio São Francisco							
Flomentes	E	stação Seo	ca	E	Estação Úmida		
Elementos	Mínimo	Mediana	Máximo	Mínimo	Mediana	Máximo	
Fe (wt%)	0,537	1,358	4,807	2,329	3,916	6,875	
AI (wt%)	0,379	0,857	5,950	1,118	1,852	5,575	
Ca (wt%)	0,026	0,049	0,085	0,023	0,036	0,119	
Mg (‰)	0,167	0,229	1,234	0,129	0,285	1,152	
Mn (‰)	0,074	0,135	0,221	0,042	0,087	0,489	
Cr (mg kg-1)	3,610	17,279	77,500	23,790	36,033	80,600	
Cu (mg kg-1)	25,830	47,063	120,200	23,060	35,529	80,000	
Ti (mg kg-1)	9,440	18,738	115,400	15,030	29,746	84,900	
Zn (mg kg-1)	9,830	20,080	68,800	11,090	20,278	79,800	
Ba (mg kg-1)	13,810	33,118	79,300	20,940	42,519	115,500	
Pb (mg kg-1)	13,270	22,473	57,200	24,500	38,682	70,800	
LOI (wt%)*	5,120	8,239	14,565	4,785	6,418	15,043	

Tabela 19 - Valores de Background para o compartimento do Rio São Francisco nas duas estações

* Os valores de LOI – *Loss on Ignition* referem-se ao percentual de matéria orgânica obtida na fração fina do sedimento.

Vizinhança de Morada Nova							
Elementes	E	stação Seo	ca	E	Estação Úmida		
Elementos	Mínimo	Mediana	Máximo	Mínimo	Mediana	Máximo	
Fe (wt%)	0,870	2,161	6,937	2,690	3,815	7,070	
AI (wt%)	0,351	1,476	5,754	1,354	1,867	9,515	
Ca (wt%)	0,017	0,036	0,079	0,012	0,025	0,045	
Mg (‰)	0,115	0,210	0,322	0,138	0,245	0,323	
Mn (‰)	0,019	0,061	0,284	0,036	0,075	0,103	
Cr (mg kg-1)	9,700	20,323	83,800	24,310	27,570	42,330	
Cu (mg kg-1)	11,440	29,274	60,100	8,520	20,540	250,300	
Ti (mg kg-1)	7,320	23,598	253,000	36,380	75,400	103,300	
Zn (mg kg-1)	0,960	12,729	20,790	5,750	13,060	24,580	
Ba (mg kg-1)	14,930	20,570	91,000	12,110	42,950	72,800	
Pb (mg kg-1)	9,230	18,795	52,000	22,540	34,390	68,900	
LOI (wt%)*	2.130	7,414	15.548	3.994	8.410	16.808	

Tabela 20 - Valores de Background para o compartimento da Vizinhança de Morada Nova nas duas estações

* Os valores de LOI – *Loss on Ignition* referem-se ao percentual de matéria orgânica obtida na fração fina do sedimento.

		uuua	s colaçõeo				
Vale Noroeste da Represa							
Elementee	E	stação Seo	ca	E	Estação Úmida		
Elementos	Mínimo	Mediana	Máximo	Mínimo	Mediana	Máximo	
Fe (wt%)	0,732	1,283	2,184	2,040	2,977	4,185	
AI (wt%)	0,306	0,731	1,929	0,448	1,124	3,085	
Ca (wt%)	0,024	0,035	0,061	0,011	0,027	0,047	
Mg (‰)	0,12	0,22	0,66	0,15	0,23	0,95	
Mn (‰)	0,02	0,06	0,28	0,02	0,06	0,26	
Cr (mg kg-1)	2,010	8,530	30,700	8,350	24,056	64,800	
Cu (mg kg-1)	15,120	27,930	117,800	18,880	23,809	36,750	
Ti (mg kg-1)	9,430	21,400	69,800	6,080	17,030	97,700	
Zn (mg kg-1)	4,570	15,120	60,300	6,680	13,707	44,230	
Ba (mg kg-1)	8,400	27,110	63,500	19,610	39,336	63,600	
Pb (mg kg-1)	8,600	18,410	28,930	18,200	27,620	35,370	
LOI (wt%)*	0,456	5,071	8,558	4,320	5,897	11,953	

Tabela 21 - Valores de Background para o compartimento do Vale Noroeste da Represa nas duas estações

* Os valores de LOI – Loss on Ignition referem-se ao percentual de matéria orgânica obtida na fração fina do sedimento.

5.8. FATOR DE ENRIQUECIMENTO

Como visto em Silva-Filho et al. (2014), o fator de enriquecimento, por comparar razões entre o elemento de estudo com um elemento normalizador, pode ser utilizado como um indicador indireto de afinidade geoquímica entre determinado elemento traço e sua fase geoquímica sedimentar ligante. O percurso algébrico para se determinar os montantes do EF seguiu as especificações detalhadas na sessão 4.4.2 desta dissertação.

Assim, o fator de enriquecimento foi calculado utilizado quatro diferentes normalizadores: o Al, Mn + Fe, Ca e a matéria orgânica. Neste contexto o Al representa os argilominerais, o Mn juntamente com o Fe é representativo dos óxidos e hidróxidos no sedimento, a matéria orgânica é representada pelos valores de LOI e o Ca foi escolhido como referência para os carbonatos presentes do Grupo Bambuí.



Figura 48 - Valores de EF médios para a Zona do Rio Paraopeba e da Zona do Rio São Francisco.

Na figura 48 estipulou-se o fator de enriquecimento médio para cada elemento traço considerando os quatros normalizadores propostos no compartimento do São Francisco e do rio Paraopeba.

No Zona do Rio Paraopeba todos os elementos mostraram um enriquecimento maior quando associados aos oxi-hidróxidos de Fe e Mn, seguido pelos argilominerais (AI).

A Zona do Rio São Francisco por sua vez apresenta valores de EF relevantes quando comparado principalmente aos argilominerais, exceto pelo Cr que demonstra comportamento similares ao AI e ao Mn+Fe.

As razões de EF no compartimento na região de Morada Nova (figura 49) ilustra uma presença predominante do Ca como fase associada para todos os elementos traços, com exceção do Ba onde os valores de EF para o Ca e o Al se equiparam.



Figura 49 - Valores de EF médios para o compartimento da Vizinhança de Morada Nova e do Vale do noroeste da represa.

Nas porções mais a jusantes representada pelo Vale Noroeste da Represa (figura 49) temos uma maior influência dos argilominerais (AI) seguidas pela influência da matéria orgânica (LOI).

5.9. ÍNDICES E FATORES DE QUALIDADE AMBIENTAL

5.9.1. Avaliação dos Índices de Geoacumulação

A avaliação ambiental utilizando o índice de geoacumulação (Igeo) foi aplicada somente nos elementos traços. Os elementos Cd, Ni e Co tiveram baixo grau de detecção e assim não serão considerados para a avaliação de índices de geoacumulação.

Partindo da compartimentação da represa proposta na figura 18, levantou-se a variação entre Igeo classes (tabela 4) em cada uma das áreas (tabela 22).

	Classificação dos índices de geoacumulação (Igeo)								Qualidade do Sedimento
	A – Vale da re	Noroeste presa	B — Vizinhança de Morada Nova		C – Zona do Rio São Francisco		D – Zor Para	na do Rio opeba	Avaliação geral
	Estação	Estação	Estação	Estação	Estação	Estação	Estação	Estação	Variação do
	Seca	Úmida	Seca	Úmida	Seca	Úmida	Seca	Úmida	lgeo
Cr	0	0-1	0-2	0-2	0-2	0-1	0-1	0	0-2
Cu	0-2	0	0-1	0	0-1	0-1	0	0-1	0-2
Ti	0-1	0-1	0-3	0-2	0-2	0-1	0	0	0-3
Zn	0-2	0-1	0	0	0-2	0-2	0	0-1	0-2
Ва	0-1	0	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0	0-1
Pb	0	0	0-1	0-1	0-1	0-1	0	0	0-1

Tabela 22 - Variação entre as classes dos índices de geoacumulação considerando o compartimento e a variação sazonal.

Em uma avaliação geral, todos os segmentos variam de não poluído até moderadamente poluído, com exceção do Ti que apresenta valores de moderadamente poluído a fortemente poluído (classe 3) nas redondezas de Morada Nova.

Quando se tira um valor médio dos índices de geoacumulação para cada área (tabela 23), nota-se que, todos os valores de Igeo são <0, indicando assim um ambiente não poluído.

l'abeia 23 valores medios do indice de geoacumulação em cada compartimento.								
	Valores médios do Índice de Geoacumulação							
	Igeo (Cr)	lgeo (Cu)	lgeo (TI)	lgeo (Zn)	lgeo (Ba)	lgeo (Pb)		
Zona do Rio Paraopeba	-1,27	-1,07	-1,82	-1,33	-0,69	-0,97		
Zona do Rio São Francisco	-0,71	-0,25	-1,15	-0,34	-0,58	-0,42		
Vizinhança de Morada Nova	-0,43	-0,81	-0,82	-1,40	-0,89	-0,59		
Vale Noroeste da Represa	-1,68	-0,91	-1,49	-0,82	-0,81	-0,96		
Classificação Igoo	Não	Não	Não	Não	Não	Não		
Ciassificação - igeo	poluído	poluído	poluído	poluído	poluído	poluído		

Tabala 00 Vala بالمعين ملم معالم ف . ~

A figura 50 e 51 apresentam os valores absolutos de I_{geo} obtidos em cada amostra coletada.

Os valores de Cu atingem classe 2 nas amostras 11 e 39 na estação seca. Somente a estação 11 aponta um I_{geo} de classe 1 o que pode indicar uma poluição local.

Para Ba e Pb nenhuma amostra atingiu um Igeo de classe 2, indicando assim, áreas pouco poluídas nestes elementos (figura 36).

As amostras 22, 23 e 24 (figura 37) apresentam I_{geo} (Ti) classes de 2 a 3, o que é interpretado como uma área moderadamente a fortemente poluída. Já os valores para I_{geo} (Zn) apresentam classe 2 novamente nas amostras 11 e classe 1 nas amostras 36, 37 e 39.

Os valores mais altos de I_{geo} (Cr) se concentram na porção leste da Vizinhança de Morada Nova, chegando a valores de classe 2. Há também na amostra 10 um I_{geo} de classe 2.







Figura 50 - Valores de Igeo para Cu, Pb e Ba em cada amostra. A – Vale Noroeste da represa; B – Vizinhança de Morada Nova; C- Zona do Rio São Francisco; D – Zona do Rio Paraopeba.



Figura 51 - Valores de Igeo para Ti, Zn e Cr em cada amostra. A – Vale Noroeste da represa; B – Vizinhança de Morada Nova; C- Zona do Rio São Francisco; D – Zona do Rio Paraopeba.

5.10. COMPARAÇÃO DE TEORES COM OS VALORES DE REFERÊNCIA – CONAMA 454/2012 E DA MÉDIA CRUSTAL

Os teores obtidos foram comparados com as concentrações médias da crosta continental (WEDEPOHL, 1995) e os níveis preconizados pela legislação brasileira vigente (CONAMA, 2012).

Na figura 52 e 53 a linha contínua representa as concentrações médias da crosta continental enquanto as linhas tracejadas e pontilhadas representam o Nível 1 (TEL) e Nível 2 (PEL) da CONAMA 454.

Observa-se que entre os elementos maiores e menores, todos apresentaram concentrações medianas abaixo da média continental, exceto o Fe compartimento Noroeste da represa. O conteúdo em matéria orgânica por sua vez, apresenta um comportamento levemente decrescente em direção a jusante.

Avaliando os elementos traços (figura 53), destaca-se que os valores medianos de Pb, Cu e Ti excedem a média crustal, enquanto os valores medianos de Cr no segmento do rio São Francisco ultrapassam até o Nível 1 (TEL) da CONAMA 454.

Os metais pesados como Cu e Pb apresentam amostras acima do nível 1 da CONAMA (representadas no *upper whisker*) enquanto os valores de Cr chegam até a ultrapassar o Nível 2 (PEL) da norma ambiental, o que pode implicar em prováveis efeitos adversos no local.

As figuras 54, 55, 56 e 57 comparam os teores obtidos em cada amostra com os limites de TEL e PEL estabelecidos pela norma ambiental brasileira vigente.

Devido ao considerável baixo grau de detecção para os elementos Cd, Ni e Co, eles foram excluídos da análise por *box-plots* e os teores obtidos foram avaliados ponto a ponto (figura 55).



Figura 52 - *Box-plot* dos Elementos maiores e matéria orgânica relativa aos compartimentos propostos na Represa de Três Marias. Linha Contínua: valores de UCC; Tracejada – TEL (Nível 1 CONAMA); Linha Pontilhada – PEL (Nível 2 CONAMA).



Figura 53 - *Box-plot* dos elementos traços relativo aos compartimentos propostos na Represa de Três Marias. Linha Contínua: valores de UCC; Tracejada – TEL (Nível 1 CONAMA); Linha Pontilhada – PEL (Nível 2 CONAMA).



Figura 54 - Teores de Mg, Al, Fe, Ca e Mn em cada amostra considerando as duas campanhas. A – Vale Noroeste da represa; B – Vizinhança de Morada Nova; C- Zona do Rio São Francisco; D – Zona do Rio Paraopeba.



Figura 55 - Teores de Cr, Cu, Cd e Ni em cada amostra considerando a sazonalidade. A – Vale Noroeste da represa; B – Vizinhança de Morada Nova; C- Zona do Rio São Francisco; D – Zona do Rio Paraopeba.



122

Figura 56 - Teores de Zn, Pb, Co e Ti em cada amostra considerando a sazonalidade. A – Vale Noroeste da represa; B – Vizinhança de Morada Nova; C- Zona do Rio São Francisco; D – Zona do Rio Paraopeba.



Figura 57 - Teores de Ba e matéria orgânica em cada amostra considerando a sazonalidade. A – Vale Noroeste da represa; B – Vizinhança de Morada Nova; C- Zona do Rio São Francisco; D – Zona do Rio Paraopeba.

Os valores de Cr excederam o nível 1 da CONAMA em sete pontos na primeira campanha e nove pontos na segunda. Em duas amostras a concentração ultrapassou o nível 2 da norma, indicando locais de prováveis efeitos adversos ao ambiente (figura 55).

As concentrações de Cu alcançaram os valores de TEL propostos pela norma nove vezes na primeira campanha e cinco vezes na segunda. Para o Ni, somente uma amostra excedeu o primeiro limiar na segunda campanha. Já os teores de Pb ultrapassaram o nível 1 em quatro amostras na primeira campanha e dez vezes na segunda (figura 55 e 56).

A avaliação dos teores de Cd exige uma ressalva. O limite de detecção imposto pelo método analítico na segunda campanha foi maior do que o primeiro limiar da norma, ou seja, mesmo amostras abaixo do limite de detecção podem apresentar teores acima da TEL. Neste contexto, considera-se somente as amostras que apresentaram os picos de concentração no gráfico da figura 55, totalizando assim, doze amostras acima da TEL na segunda campanha.

5.11. FATORES DE CONTAMINAÇÃO E GRAU DE CONTAMINAÇÃO MODIFICADO

Os fatores de contaminação e o grau de contaminação modificado (ABRAHIM & PARKER, 2008; LOSKA et al., 1997) permitem avaliar a relação entre concentração média de um elemento em relação a seu *background*. Neste estudo os fatores de contaminação foram utilizados como forma de elaborar uma síntese quantitativa geral da represa de Três Marias.

A tabela 24 ilustra o fator de contaminação referente as estações analisadas e um fator definindo um grau de contaminação geral para toda a represa.

represa de Tres Marías					
	Estação Seca	Estação Úmida			
Cf (Cr)	1,071	0,572			
Cf (Cu)	0,817	0,927			
Cf (Ti)	0,493	0,463			
Cf (Zn)	0,792	0,851			
Cf (Ba)	1,038	0,778			
Cf (Pb)	1,144	0,728			
mCd	0,892	0,719			
mCd (Total)	0,	.806			

Tabela 24 - Fatores de Contaminação (C_f) e Grau de Contaminação modificado (m_{Cd}) para represa de Três Marias

Na primeira campanha os fatores de contaminação de Cr, Ba e Pb foram classificados como moderado grau de contaminação. Na segunda campanha todos os elementos foram considerados com um baixo grau de contaminação.

De acordo com o fator de contaminação modificado (m_{cd}) a represa de Três Marias é tida como um local de nulo a baixo grau de contaminação de acordo com a classificação explicita na tabela 7.

6. DISCUSSÃO

6.1. PROVENIENCIA GEOQUÍMICA SEDIMENTAR

Ao se estabelecer a análise de fatores principais, identifica-se quatro associações principais as quais discorro a seguir:

<u>Fator 1 (positivo) – Al; Cr; Ti; Ba:</u> A forte correlação existente na tabela 12 entre Cr/Pb ($R^2=0.84$; p≤0.05) juntamente com a elevada correlação entre Al/Cr ($R^2=0.80$; p≤0.05) denota os primeiros indícios de uma influência geológica de caráter máfico/ultramáfico no aporte sedimentar de Três Marias.

Uma assembleia geoquímica composta por Al; Cr; Ti e Pb representada no fator 1 reitera o indicativo de uma influência geológica de caráter máfico a ultramáfico no aporte sedimentar da represa. No contexto de Três Marias, a região conta com as rochas de composição kamafugíticas do grupo Mata da Corda, que em sua grande variação composicional, exerce forte influência nos solos e nos sedimentos locais, principalmente na porção oeste da represa (FONSECA et al., 2011; ULHRICH & LEONARDOS, 1991).

O mapa de scores do fator 1 (figura 28) aponta uma clara estruturação desta assembleia geoquímica máfica na porção centro-leste do reservatório, principalmente no compartimento do rio São Francisco (C).

Ao avaliar os componentes regentes do comportamento de elementos traços usando os valores de EF (figura 48), observa-se que o Al oriundo da formação Mata da Corda desponta como o principal agente controlador dos processos de sorção/coprecipitação de elementos como Cu, Zn, Ba e Pb. Para Cr e Ti a fração aluminosa apresenta o mesmo tipo de influência que os óxidos e hidróxidos de Ferro e Manganês.

<u>Fator 1 negativo e Fator 2 positivo – Mn;Co e Mn;Cr:</u> A associação entre Mn/Co e Mn/Cr, apesar de dispostas em fatores distintos, implicam no mesmo processo ambiental. Normalmente associações com o Mn indicam os típicos processos de adsorção de elementos traços com os óxidos e hidróxidos de manganês, uma caraterística marcante dos sedimentos de fundo em modo geral (LIMA et al., 2020). Uma avaliação concomitante dos mapas de fatores 1 e 2 (figura 28 e 29), notase uma alta dispersão dos hidróxidos de Mn ao longo de toda represa, algo já esperado pelo fato dos oxi-hidroxidos de Mn serem uma fase sedimentar típica na composição de sedimentos.

A julgar pelo fator de enriquecimento, é no segmento do Rio Paraobepa que a associação dos óxidos e hidróxidos de Mn apresentam maior influência na dinâmica dos elementos traços (figura 48).

<u>Fator 2 (negativo) - Ca; Mg; Cu; Zn; Ba:</u> Uma associação composta por Ca; Mg; Cu; Zn e Ba é típica de uma proveniência carbonática. No contexto geológico da região, este agrupamento geoquímico é compatível com as características do Grupo Bambuí, mais especificamente com a Formação Três Marias por sua composição sedimentar detrítica com matriz carbonática intercalada com lentes de carbonatos e mármores.

O mapa de scores referente ao fator 2 (figura 29) demonstra claramente uma forte presença desta assembleia carbonática ao norte da represa nos setores da Vizinhança de Morada Nova e o Vale Noroeste da represa.

Quando avaliamos os resultados de EF para Vizinhança de Morada Nova (figura 49), constata-se que o Ca atua como a principal fase geoquímica regente dos elementos traços locais, reiterando a influência do grupo Bambuí na região.

<u>Fator 3 (Positivo) – Zn:</u> É comum que na análise fatorial algumas variáveis acabem sendo "isoladas" em fatores (Hair et al. 2009). O maior aporte de Zn na região é muitas vezes a mineralizações dentro do Grupo Bambuí, como visto no segundo fator negativo (figura 29). Como o objetivo do mapeamento multielementar é explorar as assembleias geoquímicas e suas proveniências, diante do isolamento da Zn o terceiro fator positivo passa a ser de difícil interpretação, por conseguinte a distribuição do Zn e sua associação geoquímica pode ser melhor explorada no segundo fator positivo (figura 29) e no mapeamento geoquímico unielementar (figura 41 e 42).

<u>Fator 3 (Negativo) - Al; Fe:</u> A tabela 11 aponta uma elevada correlação existente entre Al/Fe (R²=0,81; p≤0,05) e a tabela 12 identifica uma moderada correlação estabelecida entre Al/Fe (R²=0,67; p≤0,05). Ao primeiro momento é difícil

identificar uma hipótese para tal associação pautadas nas formações rochosas locais regidas pelo Grupo Bambuí ou pela Formação Mata da Corda.

O fator que agrupou Fe e Al explica 8,78% da variação total dos dados. A dificuldade em se encontrar explicações nas formações rochosas abre margem para interpretações para além do contexto geológico. Uma hipótese levantada é que esta associação está correlata a uma estruturação pedogenética local. A represa de Três Marias é circundada em grande parte por Latossolos Vermelho-Escuro e Latossolos Vermelho-Amarelo (CURI et al., 1992) e se concentram principalmente nas redondezas de Morada Nova (PASSOS et al., 2014) como ilustra a figura 9. Latossolos por definição costumam ser solos espessos, pobres em nutriente e predominantemente compostos por caolinita, óxidos de ferro e óxidos de alumínio.

A hipótese da influência dos Latossolos é corroborada estatisticamente ao associarmos o mapa multivariado do fator 3 (figura 30) com o mapa de solos (figura 10). O mapa dos fatores claramente mostra um predomínio da associação Fe/Al no segmento da Vizinhança de Morada Nova.

Assim, esta análise multivariada corrobora e completa os estudos de proveniência de Fonseca et al. (2011) que, através de técnicas de extração sequencial e difração de raios-X, apontou duas principais estruturas geológicas como regentes do aporte sedimentar da represa: As rochas siliciclásticas de matriz carbonática do Grupo Bambuí e as rochas ultramáficas-kamafugíticas da Formação Mata da Corda.

6.2. AVALIAÇÃO DE IMPACTO AMBIENTAL

Utilizando os índices de geoacumulação (tabela 22), observa-se um comportamento geral que varia de não poluído a pouco poluído para Ba e Pb; não poluído para moderadamente poluído para Cu, Cr e Zn, bem como de não poluído a moderado/fortemente poluído para Ti.

No entanto, quando se considera os baixíssimos valores médios obtidos para cada segmento (tabela 23), passamos a fomentar a hipótese que a represa possuí fontes de poluição pontuais, capazes de gerar um I_{geo} alto suficiente para alcançar classes de moderadamente a fortemente poluídas, mas que não ocorre de maneira difusa ao ponto de elevar o I_{geo} médio de cada zona proposta.

Por meio de uma avaliação individual dos valores de Igeo em cada amostra, foi possível identificar duas áreas consideravelmente mais afetadas:

<u>Área 1:</u> Localizadas no seguimento do São Francisco Valley, as amostras 9, 10, 11 e 12 apontaram altos valores de Igeo para Cu, Zn e Cr. Ressalta-se também contrastes positivos de Igeo para Ba e Ti, porém nestes casos o índice de geoacumulação não atingiram valores acima da classe 1. O local em questão é influenciado pela intensa Silvicultura na região.

<u>Área 2:</u> Localizadas na porção leste do seguimento da Morada Nova Valley, as amostras 22, 23 e 24 apresentam altos valores de Igeo para o Pb, Ti e Cr. Todas as amostras circundam uma zona de atividade agrícola.

6.2.1. Valores de Cu, Pb, Zn e Cr nas zonas de silvicultura - Área 1

Esta avaliação considera como área 1 as proximidades da localização das amostras 9, 10, 11 e 12.

A área 1 é compreendida como moderadamente poluída em termos de Zn e Cu de acordo com o índice de geoacumulação. No entanto, mesmo com teores na faixa dos *outliers*, os valores de Zn se encontram abaixo do nível 1 (TEL) da legislação vigente, o que sugere baixas probabilidades de efeitos ambientais adversos em termos de Zn.

O Cu, por outro lado, demanda uma maior atenção. O Igeo indica uma poluição de nível moderado e as concentrações locais excedem os valores de TEL (figura 41) indicando assim possíveis complicações ambientais.

Ao analisar os mapas unielementares (figura 33 e 34) e os box-plots unielementares das duas campanhas (figura 25 e 26), observa-se que a amostra 11 se desponta como um *outlier* da distribuição logarítmica entre amostras de Cu, indicando assim um comportamento local discrepante ao que se espera para os sedimentos de Três Marias.

Com base nos valores de Igeo, comparação com as normas do CONAMA e na avaliação estatística univariada, fomenta-se a hipótese de uma fonte de contaminação antropogênica em termos de Cu no local. As concentrações de Pb e Cr se destacam por estarem acima da TEL e por apresentarem seus maiores valores de Igeo na amostra 10, ainda que classificada somente como classe 1.

A área ainda conta com valores de Cd e Ni acima do nível 1 da CONAMA 454/2012 em pelo menos uma das campanhas e com teores de matéria orgânica também superior a recomendação da norma.

A associação dos índices de geocontaminação em concomitância com a comparação com valores de TEL/PEL bem como com o tratamento estatístico, permite fomentar a hipótese de um ambiente com concentrações de Cu, Pb, Ni, Cd e Cr passíveis de complicações ambientais e que, mesmo com os valores de *background* naturalmente acima da média crustal, a área provavelmente está sendo afetada por influxos antropogênicos de contaminantes

Considerando que maior atividade antropogênica local é a Silvicultura e a agricultura, suspeita-se que os influxos de Cu, Zn e Pb podem ser oriundos da aplicação de pesticidas/fungicidas devido a corriqueira presença destes elementos químicos neste tipo de substancia (SHAFIE et al., 2012; TAHRI et al., 2005; WUANA & OKIEIMEN, 2011).

6.2.2. Valores de Pb, Ti e Cr nas proximidades de atividade agrícola - Área 2

Localizada dentro do domínio da Vizinhança de Morada Nova e representada pelas amostras 22, 23 e 24, a área 2 é fortemente marcada pela presença da atividade agrícola próximas a represa.

Neste contexto, encontrou-se índices de geoacumulação Classe 3 para o Ti, indicando assim um ambiente moderadamente poluído a até fortemente poluído para este elemento. No entanto a legislação ambiental vigente assim como a maioria das grandes normas internacionais de qualidade ambiental, não estipulam limites de concentrações para o Ti por se tratar de um elemento de baixa toxicidade.

Os teores de Cr chegam em classes I_{geo} 2, implicando em um ambiente moderadamente poluído. Ao confrontar os teores com os limites legais (figura 53), encontramos duas amostras acima da TEL e uma amostra acima da PEL, indicando

então um local de prováveis efeitos adversos a biota. Estatisticamente as amostras em questão não são *outliers* considerando a distribuição de Cr no lago como um todo.

Nota-se também um relativo alto valor de Igeo para o Pb (figura 50), porém não alto o suficiente para atingir classes além da 1. Ainda temos elevados teores de Al e matéria orgânica presentes no local.

Os teores de matéria orgânica também se encontram além da diretriz proposta pelo CONAMA, onde sedimentos com matéria orgânica acima de 10% implicam em riscos ao ecossistema.

Os elementos em destaque (Cr, Ti, Pb e Al) são os mesmos agrupados no primeiro fator positivo (tabela 16) na abordagem multivariada (análise fatorial), gerando assim algumas hipóteses:

O local pode ser naturalmente enriquecido nestes elementos devido a influência da Formação Mata da Corda que atua precisamente neste setor da represa (figura 28). O incremento desses elementos provavelmente é de cunho geogênico

A agricultura local pode utilizar produtos ricos em Cr e Pb (pesticidas) que seriam responsáveis por esses teores elevados nos sedimentos acima dos níveis da PEL e TEL respectivamente. Neste caso a atividade agrícola poderia estar atrelada também a uma mudança nas características estruturais no solo adjacente a represa, aumentando então a capacidade do escoamento superficial de carrear estes elementos para o fundo do lago juntamente com a matéria orgânica. No entanto a falta de *outliers* de Cr e Pb na região (figura 54) é um indício de que os teores, mesmo que elevados, pertencem a uma distribuição típica ao local.

Independente do motivo que levou ao enriquecimento de Cr e Pb na região, o local carece de uma atenção ambiental especial e de um monitoramento adequado para que os teores encontrados nos sedimentos não sejam remobilizados para a água, evitando, portanto, sérias complicações ao ecossistema.

6.3. INDICES DE GEOACUMULAÇÃO E FATORES DE CONTAMINAÇÃO

Os índices de geoacumulação denotaram graus variando de não poluído até moderadamente poluídos, exigindo então análises locais de ambientes mais afetados.

Os fatores de contaminação apontam substancialmente um ambiente de baixo fator de contaminação salvo exceções para Cr e Pb na primeira campanha. O índice de grau de contaminação modificado aplicado nos sedimentos também corroborou com esta análise, gerando uma classificação total da represa como um ambiente de baixo grau de contaminação.

Os fatores de contaminação para o Cr, Ba e Pb diminuem na estação úmida indicando a influência do sazonal atuando na remobilização de tais elementos dos sedimentos. Em contrapartida o Cu e o Zn aumentam na estação úmida, mostrando que o critério sazonal e o fator de diluição da represa atuam no sentido de carrear estes elementos para a estrutura sedimentar. O Ti apresenta um fator de diluição muito próximo entre as duas campanhas, refletindo sua baixa mobilidade geoquímica no ambiente frente a mudança de parâmetros das estações.

A confluência destes dos índices reafirma a ideia de que a represa de Três Marias hoje, diferentemente das décadas passadas (HORN; BAGGIO & SCHIMITH, 2014) é um local de boa qualidade ambiental, porém com dinâmicas antropogênicas pontuais que carecem atenção para manutenção das propriedades deste ecossistema.

7. CONCLUSÕES

Por meio de uma detalhada avaliação multivariada de dados, conseguimos ver três estruturas regentes que configuram o atual panorama sedimentar da represa: contribuições ultramáficas oriundas da Formação Mata da Corda as predominantemente nas porções meridionais da represa, as associações carbonáticas provenientes do Grupo Bambuí nas zonas proximais a jusante e uma contribuição de origem pedogenética devido aos Latossolos Vermelhos e Latossolos Vermelhos-Amarelos na porção oeste da represa.

Em um perfil direcionado a jusante, pode-se ver por meio do Fator de Enriquecimento uma clara mudança entre as principais fases geoquímicas conservativas, sendo elas responsáveis pela regência do comportamento dos elementos traços. No rio Paraopeba os óxidos de Fe e Mn despontam como as principais estruturas controladoras do processo de adsorção/co-precipitação, até que nas porções centro-sul os argilominerais, representados pelo Al, tomam esta função. Na vizinhança de Morada Nova próxima a Foz do rio Indaiá, os carbonatos passam a determinar a dinâmica dos elementos traços, até que na zona mais a jusante o Al retorna ao papel de fase geoquímica moderadora. A influência da matéria orgânica nos processos de sorção e coprecipitação dos elementos traços oscila ao longo do reservatório.

Usando o índice de geoacumulação foi possível denotar duas áreas passíveis de relevante influência antropogênica. A primeira zona foi atribuída possíveis incrementos nos teores de Cu, Pb e Zn atrelados as atividades agrícolas e de Silviculturas praticadas ao sudoeste da represa. Já ao noroeste, identificou-se locais de práticas agrícolas com teores de Cr que ultrapassam o nível 2 da norma brasileira vigente, indicando um local de prováveis efeitos adversos ao meio ambiente.

Com base nos fatores de contaminação e com o índice de grau de contaminação modificado foi possível avaliar a represa como um todo como um ambiente de baixo grau de contaminação.

Assim, este trabalho concluí que a represa de Três Marias é um ambiente de alta qualidade ambiental com baixos índices de contaminação nos recursos hídricos, no entanto carece de cuidados com alguns setores específicos para perpetuação do sistema ambiental vigente.

8. REFERÊNCIAS

CONAMA,454, C. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. 2012.

ABRAHIM, G. M. S. & PARKER, R. J. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 136, n. 1–3, p. 227–238, 2008.

ALMEIDA, D. F. Gestão Ambiental dos Sedimentos de Corrente do Rio São Francisco na Região de Três Marias / Minas Gerais Gestão ambiental dos sedimentos de corrente do Rio São Francisco na região de Três Marias / Minas Gerais. [s.l.] UFMG, 2010.

ANDRIOTTI, J. L. S. Interpretação de dados de prospecção geoquímica com auxílio de estatística. **Porto Alegre: CPRM**, p. 73, 2010.

ARAÚJO, J. A. de & SOUZA, R. F. de. Aporte antropogênico de metais pesados em sedimentos de corrente de áreas de lixão, urbanizadas e agrícola, em Parelhas-RN, região semiárida do Brasil. **Geografia (Londrina)**, v. 21, p. 5–22, 2012.

BALL, D. F. Loss-on-Ignition As an Estimate of Organic Matter and Organic Carbon in Non-Calcareous Soils. **Journal of Soil Science**, v. 15, n. 1, p. 84–92, 1964.

BARBIERI, M. The Importance of Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation Index (Igeo) to Evaluate the Soil Contamination. **Journal of Geology & Geophysics**, v. 5, n. 1, p. 1–4, 2016.

BIRCH, G. F.; TAYLOR, S. E. & MATTHAI, C. Small-scale spatial and temporal variance in the concentration of heavy metals in aquatic sediments: A review and some new concepts. **Environmental Pollution**, v. 113, n. 3, p. 357–372, 2001.

BRYAN, G. W. & LANGSTON, W. J. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. **Environmental Pollution**, v. 76, n. 2, p. 89–131, 1992.

CALMANO, W.; HONG, J. & FÖRSTNER, U. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. **Water science and technology**, v. 28, n. 8, p. 223–235, 1993.

CATTELL, R. B. Multivariate Behavioral Translator disclaimer The Scree Test For The Number Of Factors. **Multivariate behavioral research**, v. 1, n. 2, p. 245–276, 1966.

CETEC. Estudos de Metais Pesados no Estado de Minas Gerais Relatório Final. Belo Horizonte: 1980.

CURI, N. CARMO, D. N; BAHIA, V. C; FERREIRA, M.M & SANTANA, D.P. Problemas relativos ao uso, manejo e conservação do solo em Minas Gerais. **Info Agropecuaria**, v. 16, n. 176, p. 5–16, 1992.

DEAN, W. E. DETERMINATION OF CARBONATE AND ORGANIC MATTER IN CALCAREOUS SEDIMENTS AND SEDIMENTARY ROCKS BY LOSS ON IGNITION: COMPARISON WITH OTHER METHODS. Journal of Sedimentary Petrology, v. 44, p. 242–248, 1974.

DUFFUS, J. H. "HEAVY METALS "— A MEANINGLESS TERM? (IUPAC Technical Report). **Pure and applied chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793–807, 2002.

DUNG, T. T. T; CAPPUNYS, V; SWENNEN, R & PHUNG, N.K. From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 12, n. 4, p. 335–353, 2013.

EGGLETON, J & THOMAS, K. V. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. **Environment International**, v. 30, n. 7, p. 973–980, 2004.

EUCLYDES, H. P; FERREIA, P. A; RUBERT, O.A.V & SANTOS, R. M. dos. Regionalização Hidrológica na Bacia do Alto São Francisco a Montante da Barragem de Três Marias, Minas Gerais. **RBRH - Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 6, n. 2, p. 81–105, 2001.

FILIPEK, L. H.; OWEN, R. M. GEOCHEMICAL ASSOCIATIONS AND GRAIN-SIZE PARTITIONING OF HEAVY METALS IN LACUSTRINE SEDIMENTS. **Chemical** **Geology**, v. 26, p. 105–117, 1979.

FONSECA, R; PATINHA, C; BARRIGA, F. & MORAIS, M. Geochemistry of metals in the bottom sediments of tropical dam reservoirs in San Francisco River (Três Marias, MG) and Tocantins River (Tucuruí, PA), Brazil Rita Fonseca 1; Carla Patinha 2; Fernando Barriga 3; Manuela Morais 4. (International Water Association, Ed.)Proceedings of Specialized Conference on Watershed & River Basin Management. Anais...Recife: 2011Disponível em: http://hdl.handle.net/10174/9832>

FOSTER, I. D. L.; CHARLESWORTH, S. M. Heavy metals in the hydrological cycle: Trends and explanation. **Hydrological Processes**, v. 10, n. 2, p. 227–261, 1996.

GODINHO, H. P.; GODINHO, A. L. ÁGUAS, PEIXES E PESCADORES DO SÃO FRANCISCO DAS MINAS GERAIS. Belo Horizonte: PUCMINAS, 2003.

GUNDERSEN, P.; STEINNES, E. Influence of pH and TOC concentration on Cu, Zn, Cd, and Al speciation in rivers. **Water Research**, v. 37, n. 2, p. 307–318, 2003.

HAN, F. X; BANIN, A; SU, Y; MONTS, D. L; PLODINECC, M. J; KINGERY, W. L. & TRIPLETT, G. E. Industrial age anthropogenic inputs of heavy metals into the pedosphere. **Naturwissenschaften**, v. 89, n. 11, p. 497–504, 2002.

HEATON, L.; FULLEN, M. A.; BHATTACHARYYA, R. Critical Analysis of the van Bemmelen Conversion Factor used to Convert Soil Organic Matter Data to Soil Organic Carbon Data: Comparative Analyses in a UK Loamy Sand Soil Análise Crítica do Fator de Conversão van Bemmelen usado para Converter Dados de Mat. **Espaço Aberto**, v. 6, n. 1, p. 35–44, 2016.

HEIRI, O.; LOTTER, A. F.; LEMCKE, G. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. **Journal of Paleolimnology**, v. 25, p. 101–110, 2001.

HORN, A. H.; BAGGIO, H.; SCHIMITH, R. Selected element distribution in bottom sediment samples from Três Marias lake and its significance, Minas Gerais, Brazil. **Romanian Journal of Mineral Deposits**, v. 87, n. 2, p. 39–42, 2014.

ICMBIO. Plano de Manejo - Estação Ecológica de Pirapitinga. Brasília: [s.n.].

IGLESIAS, M.; UHLEIN, A. Estratigrafia do Grupo Bambuí e coberturas fanerozóicas no vale do rio São Francisco, norte de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 39, n. 2, p. 256–266, 2009.

JI, Y; FENG, Y; WU, J; ZHU, T; BAI, Z. & DUAN, C. Using geoaccumulation index to study source profiles of soil dust in China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 5, p. 571–578, 2008.

KARFUNKEL, J.; HOPPE, A. Late Proterozoic glaciation in central-eastern Brazil: Synthesis and model. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 65, p. 1–21, 1988.

KATAHIRA, K. et al. Statistical Analysis of Metal Concentrations in a Sediment Core to Reveal Influences of Human Activities on Atmospheric Environment for 200 Years. **Water Air Soil Pollut**, v. 204, n. 1–4, p. 215–225, 2009.

LAMBERT, G.; LE CLOAREC, M. F.; PENNISI, M. Volcanic output of SO2 and trace metals: A new approach. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 52, n. 1, p.

39-42, 1988.

LANE, C. E. W. et al. EPORT OF THE SUBCOMMITTEE ON SEDIMENT TERMINOLOGY. **EOS, Transactions, American Geophysical Union**, v. 28, n. 6, p. 936–938, 1947.

LIMA, G. et al. A spacial analysis of organic matter, oxides and granulometric distribution on sediments as a support for geochemical analysis on Três Marias reservoir – Minas Gerais. **Geochimica Brasiliensis**, v. 33, n. 4, p. 358–369, 2020.

LIU, W. H. et al. Impacts of sewage irrigation on heavy metal distribution and contamination in Beijing, China. **Environment International**, v. 31, n. 6, p. 805–812, 2005.

LOSKA, K. et al. USE OF ENRICHMENT, AND CONTAMINATION FACTORS TOGETHER WITH GEOACCUMULATION INDEXES TO EVALUATE THE CONTENT OF Cd, Cu, AND Ni IN THE RYBNIK WATER RESERVOIR IN POLAND. Water, Air and Soil Pollution, v. 93, p. 347–365, 1997.

LOSKA, K.; WIECHUŁA, D. Application of principal component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir. **Chemosphere**, v. 51, n. 8, p. 723–733, 2003.

MAIZ, I. et al. Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis. **Environmental Pollution**, v. 110, n. 1, p. 3–9, 2000.

MARTINS, M. et al. A sequência pré-glacial do Grupo Macaúbas na área-tipo e o registro da abertura do rifte Araçuaí. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 38, n. 4, p. 761–772, 2008.

MASLENNIKOVA, S.; LARINA, N.; LARIN, S. The effect of sediment grain size on bacterial communities in streams. **Journal of the North American Benthological Society**, v. 6, n. 4, p. 43–54, 2012.

MMA. São francisco caderno da região hidrográfica. Projects B ed. Brasília: [s.n.].

NRIAGU, J. O. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. **Nature**, v. 388, p. 47–49, 1989.

OLIVEIRA, M. R. DE. Investigação da Contaminação por Metais Pesados da Água e do Sedimento de Corrente nas margens do Rio São Francisco e tributários, a jusante da Represa da Cemig,no município de Três Marias, Minas Gerais. [s.l: s.n.].

OLIVEIRA, M. R. DE; HORN, A. H. Comparação Da Concentração De Metais Pesados Nas Águas Do Rio São Francisco Em Três Marias, Desde 1991 Até Hoje, Relacionando a Atuação Da Cmm-Três Marias. **Geonomos**, v. 14, p. 55–63, 2006.

PASSOS, J. S. DE A. et al. Estimativas De Perdas De Solo Na Bacia Do Alto São Francisco Utilizando Precipitação Estimada Por Satélite. **Xi Encontro Nacional De Engenharia De Sedimentos**, n. December, p. 1–14, 2014.

PENG, J. et al. The remediation of heavy metals contaminated sediment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 633–640, 2009.

PEREIRA, E. M. DE O. APLICAÇÃO DO MAPEAMENTO GEOQUÍMICO PARA A AVALIAÇÃO DE CONTAMINAÇÕES AMBIENTAIS NO QUADRILÁTERO FERRÍFERO - MG. [s.l.] Universidade Federal de Fortaleza, 2018.

PEREIRA, T. C. et al. GÊNESE DE LATOSSOLOS E CAMBISSOLOS DESENVOLVIDOS DE ROCHAS PELÍTICAS DO GRUPO BAMBUÍ - Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 34, n. 4, p. 1283–1296, 2010.

REIMANN, C. et al. Statistical Data Analysis Explained: Applied Environmental Statistics with R. In: WILEY, J. (Ed.). . England: John Wiley & Sons Ltd, 2008. p. 343.

REIMANN, C.; FILZMOSER, P.; GARRETT, R. G. Background and threshold: Critical comparison of methods of determination. **Science of the Total Environment**, v. 346, n. 1–3, p. 1–16, 2005.

REIMANN, C.; GARRETT, R. G. Geochemical background — concept and reality. v. 350, p. 12–27, 2005.

REIS, H. L. S. Gás natural. In: PEDROSA-SOARES, A. C.; VOLL, E.; CUNHA, E. C. (Eds.). . **RECURSOS MINERAIS DE MINAS GERAIS**. Belo Horizonte: Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais (CODEMGE), 2018. p. 1–39.

RIBEIRO, E. V. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA DO RIO SÃO FRANCISCO NO SEGMENTO ENTRE TRÊS MARIAS E PIRAPORA – MG: METAIS PESADOS E ATIVIDADES ANTROPOGÊNICAS. [s.l.] UFMG, 2010.

RODRIGUES, A. S. DE L.; NALINI JÚNIOR, H. A. Valores de background geoquímico e suas implicações em estudos ambientais. **Revista Escola de Minas**, v. 62, n. 2, p. 155–165, 2009.

SANTSCHI, P. et al. Chemical processes at the sediment-water interface. **Marine Chemistry**, v. 30, n. C, p. 269–315, 1990.

SHAFIE, N. A. et al. Application of geoaccumulation index and enrichment factors on the assessment of heavy metal pollution in the sediments. Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, v. 48, n. 2, p. 182–190, 2012.

SILVA-FILHO, E. V. et al. Distribution of trace metals in stream sediments along the Trans-Amazonian Federal Highway, Pará State, Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 54, p. 182–195, 2014.

SILVA, B. C. DA; CLARKE, R. T. Análise estatística de chuvas intensas na bacia hidrográfica do Rio Paraíba. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 19, n. 2, p. 265–272, 2004.

TAHRI, M. et al. Multivariate analysis of heavy metal contents in soils, sediments and water in the region of Meknes (Central Morocco). **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 102, n. 1–3, p. 405–417, 2005.

TANSEL, B.; RAFIUDDIN, S. Heavy metal content in relation to particle size and organic content of surficial sediments in Miami River and transport potential. **International Journal of Sediment Research**, v. 31, n. 4, p. 324–329, 2016.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 844–851, 1979.

THORNE, L.; NICKLESS, G. THE RELATION BETWEEN HEAVY METALS AND PARTICLE SIZE FRACTIONS WITHIN THE SEVERN ESTUARY (U.K.) INTER-TIDAL SEDIMENTS. **The Science of the Total Environment**, v. 3, n. September, p. 207-213, 1981.

TORRES, I. C. et al. Relationship Between Metal Water Concentration and Anthropogenic Pressures in a Tropical Watershed, Brazil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 30, n. 2, p. 158–172, 2016.

TORRES, I.; HORN, A.; LEMOS, R. Metal dynamics in a tropical watershed: The São Francisco river and its compartments. **Geochimica Brasiliensis**, v. 33, n. 2, p. 221–233, 2019.

TRINDADE, W. M. Concentração e distribuição de metais pesados em sedimentos do Rio São Francisco entre Três Marias e Pirapora/MG: Fatores Naturais e Antrópicos. [s.l.] UFMG, 2010.

TRINDADE, W. M. et al. Evironmental evaluation of the middle São Francisco River basin between Três Marias and Pirapora, using chemical and geophysical investigation in sediment profiles from selected marginal lagoons. **Geochimica Brasiliensis**, v. 32, n. 1, p. 79–87, 2018.

TRINDADE, W. M.; HORN, A. H.; RIBEIRO, E. V. Concentrações De Metais Pesados Em Sedimentos Do Rio São Francisco Entre Três Marias E Pirapora-Mg: Geoquímica E Classificação De Risco Ambiental. **Geonomos**, v. 20, n. 1, p. 64–75, 2012.

WANG, S. .; ZHANG, X.-Q.; SHAN. Fractionation of Heavy Metals in Different Particle-seze sediments and its relationship with heavy metal pollution. **Bulletim of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 71, p. 873–880, 2003.

WEDEPOHL, K. H. The composition of the continental crust. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 7, p. 1217–1232, 1995.

WUANA, R. A.; OKIEIMEN, F. E. Heavy Metals in Contaminated Soils : A Review of Sources , Chemistry , Risks and Best Available Strategies for Remediation. **ISRN Ecology**, v. 2011, p. 1–20, 2011.