UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Geociências

Programa de Pós-Graduação em Análise e Modelagem de Sistemas Ambientais

Rafael Tarantino Amarante

Mapeamento Geoquímico por Sedimentos de Corrente na borda do Cráton São Francisco e Cinturão Brasília, Minas Gerais: definição de background geoquímico e aplicação de análise estatística multivariada.

Belo Horizonte

2021

Rafael Tarantino Amarante

Mapeamento Geoquímico por Sedimentos de Corrente na borda do Cráton São Francisco e Cinturão Brasília, Minas Gerais: definição de background geoquímico e aplicação de análise estatística multivariada.

> Dissertação apresentada ao Programa de Pósgraduação em Análise e Modelagem de Sistemas Ambientais da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Análise e Modelagem de Sistemas Ambientais.

Orientador: Úrsula Ruchkys de Azevedo Co-orientador: Eduardo Duarte Marques

Belo Horizonte Instituto de Geociências da UFMG 2021

A485m Amarante, Rafael Tarantino. 2021 Mapeamento geoquímico por sedimentos de corrente na borda do Cráton São Francisco e Cinturão Brasília, Minas Gerais [manuscrito] : definição de background geoquímico e aplicação de análise estatística multivariada / Rafael Tarantino Amarante. -2021. 107 f., enc.: il. (principalmente color.) Orientadora: Úrsula Ruchkys de Azevedo. Coorientador: Eduardo Duarte Margues. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Cartografia, 2021. Bibliografia: f. 100-107. 1. Modelagem de dados - Aspectos ambientais - Teses. 2. Geoquímica - Teses. 3. Análise fatorial - Teses. 4. Cratons - São Francisco, Rio - Teses. I. Ruchkys, Úrsula de Azevedo. II. Marques, Eduardo Duarte. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Cartografia. IV. Título. CDU: 911.2:519.6(815.1)

19/07/2021

SEI/UFMG - 0795846 - Folha de Aprovação



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ANÁLISE E MODELAGEM DE SISTEMAS AMBIENTAIS

FOLHA DE APROVAÇÃO

Mapeamento Geoquímico por Sedimentos de Corrente na borda do Cráton São Francisco e Cinturão Brasília, Minas Gerais: definição de background geoquímico e aplicação de análise estatística multivariada

RAFAEL TARANTINO AMARANTE

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ANÁLISE E MODELAGEM DE SISTEMAS AMBIENTAIS, como requisito para obtenção do grau de Mestre em ANÁLISE E MODELAGEM DE SISTEMAS AMBIENTAIS, área de concentração ANÁLISE, MODELAGEM E GESTÃO DE SISTEMAS AMBIENTAIS.

> Dra. Úrsula Ruchkys de Azevedo - Orientadora UFMG

> > Dr. Eduardo Duarte Marques CPRM

> > > Dr. Lucas Pereira Leão UFOP

Dr. Emmanoel Vieira da Silva Filho UFF

Dra. Sónia Maria Carvalho Ribeiro UFMG

Belo Horizonte, 30 de junho de 2021.



Documento assinado eletronicamente por **Sonia Maria Carvalho Ribeiro, Cidadã**, em 01/07/2021, às 18:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do <u>Decreto nº 10.543, de 13</u> <u>de novembro de 2020</u>.



Documento assinado eletronicamente por **Ursula Ruchkys de Azevedo**, **Chefe de departamento**, em 06/07/2021, às 14:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do <u>Decreto nº</u> <u>10.543, de 13 de novembro de 2020</u>.

Documento assinado eletronicamente por **Emmanoel Vieira da Silva Filho**, **Usuário Externo**, em 06/07/2021, às 17:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do <u>Decreto nº</u>

https://sei.ufmg.br/sei/controlador.php?acao=documento_imprimir_web&acao_origem=arvore_visualizar&id_documento=837087&infra_sistema=... 1/2

19/07/2021

SEI/UFMG - 0795846 - Folha de Aprovação



10.543, de 13 de novembro de 2020.

seil assinatura eletrônica

Documento assinado eletronicamente por **Lucas Pereira Leão**, **Usuário Externo**, em 06/07/2021, às 19:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do <u>Decreto nº 10.543, de 13</u> <u>de novembro de 2020</u>.



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Duarte Marques**, **Usuário Externo**, em 07/07/2021, às 19:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do <u>Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020</u>.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <u>https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?</u> <u>acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0</u>, informando o código verificador **0795846** e o código CRC **0C152853**.

Referência: Processo nº 23072.232148/2021-04

SEI nº 0795846

"Ignoramus"

AGRADECIMENTOS

Dedico este trabalho ao apoio incondicional dos meus pais ao longo do mestrado e por se fazerem presentes mesmo à distância.

Ao meu orientador Eduardo Duarte Marques, por sempre se dispor em compartilhar seu conhecimento ao longo dos vários dias de conversas e por viabilizar todo o projeto junto a CPRM.

Agradeço a Lorena Cabral, pelo companheirismo em grande parte desta jornada, seu suporte foi fundamental e sem você eu não conseguiria concluir meus objetivos.

Sou grato à Laryssa e Lucas Bianchetti por estarem sempre presentes nos momentos difíceis desta etapa e por ser a base que me manteve em busca dessa conquista.

Aos geoamigos por compartilhar conhecimento e por sempre estarem dispostos em ajudar, em especial à: Gustavo Martins, Renata Delício, Gabriel Sepúlveda, Luiza Kelmer e Lucas Leão. Agradeço aos grandes amigos que fiz e que compartilharam a caminhada acadêmica, em especial à: Daniel Salim, Guilherme Gandra, Bráulio Fonseca, Pedro, Marcelo e Sandra. Aos velhos amigos que se mantiveram presentes durante todo o processo: Mariana Higashi, Guilherme Bianchi, Gabriel, Guilherme, Marília Tanaka e Lucas.

Agradeço a minha orientadora Úrsula Ruchkys de Azevedo, sem você para me guiar no caminho da pesquisa, este trabalho nunca sairia do papel.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento nesta pesquisa.

RESUMO

O impacto ambiental sobre ambientes fluviais possui crescente atenção pública devido às tragédias relacionadas ao rompimento das barragens nas bacias dos rios Doce e Paraopebas, que provocaram a dispersão de elementos potencialmente tóxicos ao longo dos cursos d'água, portanto a necessidade de aplicação de ferramentas que possibilitam o monitoramento regional qualitativo dos recursos hídricos faz-se necessário como política pública de sustentabilidade e de quantificação do impacto relativo a atividades antrópicas. Entretanto, a análise de qualidade ambiental que aborda concentrações químicas anômalas em sedimentos, possui como fator limitante as definições de quais os valores são considerados como naturais e quais podem ser definidos como potencial influência antrópica. Para tanto a utilização de metodologias de definição de *background* geoquímico aliada a ao mapeamento geoquímico através de análises estatísticas uni, bi e multivariada possibilitam a regionalização cartográfica de dados geoquímicos para representar a relação espacial da estrutura de dispersão química, bem como definir as prováveis fontes litológicas e possíveis influências antrópicas.

A proposta deste projeto é definir valores de background geoquímico, segundo diferentes metodologias, em conjunto com técnicas de mapeamento geoquímico para estabelecer quais concentrações são naturalmente anômalas e quais podem ser considerados influência antrópica nas bacias do Médio São Francisco e do Alto Paranaíba. A área localiza-se sob o contexto geotectônico do Distrito Zincífero de Vazante, na borda do Cráton São Francisco com o Cinturão Brasília, em Minas Gerais. As análises foram aplicadas sobre dados de concentração química obtidos a partir da amostragem de sedimentos do projeto Vazante-Paracatu, concebido pelo Serviço Geológico do Brasil - CPRM, em 2017. As amostras de sedimento foram coletadas de forma composta em canal ativo de corrente, já em laboratório elas são secadas a 60 °C em estufas, quarteadas e peneiradas em malhas com abertura <80 mesh (<0,175 mm), estas foram então submetidas à digestão com água regia para então serem analisadas em ICP-OES (emissão óptica com plasma indutivamente acoplado) no caso dos elementos maiores e ICP-MS (Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado) para os menores e traços, totalizando 53 elementos. O background geoquímico foi calculado a partir de diversos métodos amplamente utilizados na literatura, a saber: mediana + 2x MAD, TIF e baseada em percentis. A estatística univariada foi aplicada através da geração de sumários estatísticos, boxplots e teste de normalidade para avaliar a distribuição de elementos químicos em bacias hidrográficas. Enquanto a análise bivariada, com base na utilização de matriz de correlação entre os elementos, permite obter as principais associações geoquímicas que foram utilizadas como prérequisito para aplicação da Análise Fatorial, esta por sua vez foi realizada através do método de extração dos fatores principais, com prévia transformação do dado pela razão logarítmica CLR.

Como resultado do background geoquímico foi definido por unidades litológicas principais, o que possibilita avaliar o enriquecimento natural de certos elementos presentes nestas rochas, bem como permitir a definição dos limiares de concentrações naturais segundo o contexto regional da área de estudo. A estatística univariada permitiu a espacialização e identificação de anomalias para Fe (>14,59%), Al (>7,37%), Mg(>0,82%), P (>1567 mg/kg), Zn (>206 mg/kg), Pb, Cd (>0,47 mg/kg), Cu (>89 mg/kg), Ni (>94,90 mg/kg), Cr (>170 mg/kg), As (>38 mg/kg), Ba (>295 mg/kg), Co (>155,10 mg/kg), ETRL(>312,00 mg/kg), Th (>21,01 mg/kg), U (>3,25 mg/kg), V (214 mg/kg). A relação bivariada entre os elementos permitiu definir que as correlações mais representativas (>0,80) são entre os elementos Al e Ga; Co e Mn; Co e Ni; Cr e V; Cu e Ni; Ga e Sc. A análise fatorial resultou em 6 fatores principais que representam as 8 principais associações geoquímicas da área de estudo, são elas: (1) Co, Mg, Ni e Zn; (2) Al, Cs, Ga, Sn e V; (3) Cr, Ni e V; (4) Cs, K e Rb; (5) As e Fe; (6) Cd, Pb e Zn; (7) ETRL, Th e U; (8) Ba, P e Sr. Como implicações práticas, o banco de dados geoquímico, com a definição dos valores de concentração naturalmente disponíveis, permite que as atividades minerais e agropecuárias da região quantifiquem e monitorem o impacto ambiental de sua cadeia produtiva que resultam na dispersão de elementos potencialmente tóxicos nos sedimentos fluviais da cabeceira de duas bacias hidrográficas de relevância nacional e sob contexto de intensa atividade antrópica.

Palavras-chave: Mapeamento Geoquímico; Background Geoquímico; Sedimento; Análise Fatorial.

Abstract

The environmental impact over river environments has increased public attention due to tragedies related to the collapse of dams within basins of Doce and Paraopebas rivers, which caused dispersion of potentially toxic elements along the watercourses, therefore the need to apply tools that enable qualitative regional monitoring of water resources is necessary as a public policy of sustainability and quantification of the impact on human activities. However, the environmental quality analysis that addresses anomalous chemical concentrations in sediments, has as a limiting factor on defining of which values are considered natural and which can be defined as potentially influenced by anthropic activity. Therefore, the use of geochemical background definition methodologies combined with geochemical mapping through uni, bi and multivariate statistical analyzes allow the cartographic regionalization of geochemical data to represent the spatial relationship of the chemical dispersion structure, as well as to define the likely lithological sources and possible anthropogenic influences over stream sediments.

The purpose of this project is to define natural background values, according to different methodologies, allied to geochemical mapping techniques to understand which element concentrations are naturally anomalous and which can be considered influenced by anthropogenic activities over sediments of Médio São Francisco and Alto Paranaíba watersheds, within the Zinciferous District of Vazante, on the border of the São Francisco Craton with the Brasília Belt, in Minas Gerais. The analyses were applied to obtain the chemical concentration data from the sediment sampling survey of the Vazante-Paracatu project, conceived by the Geological Survey of Brazil -CPRM, in 2017. The sediment were collected by composite sampling in an active current channel, in the laboratory they were dried at 60 °C in ovens, guartered and sieved in meshes with an opening size of <80 mesh (<0.175 mm), then submitted to digestion with acqua regia and analyzed in ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy) to obtain the major elements and ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) for the minor and trace elements concentrations, totaling 53 elements. The geochemical background was calculated from several methods widely used on research, namely: median + 2x MAD, TIF and based on percentiles. Univariate statistics were applied by generating statistical summaries, boxplots and normality tests to assess the distribution of chemical elements. While the bivariate analysis, based on correlation matrix between the elements, can provide the main geochemical associations that were used as a prerequisite for the Factor Analysis application, that was performed using the method of extraction of the main factors, with previous data transformation by the CLR logratio.

As a result of the natural background values determination, it was calculated by main lithological units, which makes it possible to assess the natural enrichment of certain elements present in these rocks, as well allowing the definition of natural concentration thresholds according to the regional context of the study area. Univariate statistics allowed the spatialization and identification of anomalies for Fe (>14.59%), Al (>7.37%), Mg (>0.82%), P (>1567 mg/kg), Zn (> 206 mg/kg), Pb, Cd (>0.47 mg/kg), Cu (>89 mg/kg), Ni (>94.90 mg/kg), Cr (> 170 mg/kg), As (>38 mg/kg), Ba (>295 mg/kg), Co (>155.10 mg/kg), LREE (>312.00 mg/kg), Th (>21.01 mg/kg), U (>3.25 mg/kg), V (214 mg/kg). The most representative correlations (> 0.80) are between the elements Al and Ga; Co and Mn; Co and Ni; Cr and V; Cu and Ni; Ga and Sc. The factor analysis resulted in 6 main factors that represent the 8 main geochemical associations in the study area, they are: (1) Co, Mg, Ni and Zn; (2) Al, Cs, Ga, Sn and V; (3) Cr, Ni and V; (4) Cs, K and Rb; (5) As and Fe; (6) Cd, Pb and Zn; (7) LREE, Th and U; (8) Ba, P and Sr. As practical implications, the geochemical database, with the definition of naturally available concentration values, allows mineral and agricultural activities in the region to quantify and monitor the environmental impact of their resulting production chain that affects the dispersion of potentially toxic elements within the river sediments of two main hydrographic watershed under intense anthropic activity.

Keywords: Geochemical Mapping; Natural Background Value; Sediment; Factor analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação de Goldschmidt e os agrupamentos principais dos elementos químicos	. 18
Figura 2 – Classificação de contaminantes químicos e os respectivos critérios de TEL e PEL	. 27
Figura 3 - Localização da Área de Estudo	. 30
Figura 4 - Mapa geológico da porção sul da Faixa Brasília Faixa Vazante.	. 34
Figura 5 – Hidrografia da área de estudo	. 38
Figura 6 – Uso e cobertura do solo da área de estudo para os anos de 1985 e 2019	. 41
Figura 7 – Localização dos pontos de coleta de amostras de sedimento de corrente para análise ICP-OES e	3
ICP-MS.	. 45
Figura 8 - Representação da simbologia cartográfica com base em gráficos Box Plot, (a) mapa de bacias e	;
(b) mapa de pontos	. 50
Figura 9 - Boxplots dos elementos maiores do banco de dados geoquímico	. 61
Figura 10 - Boxplots dos elementos menores (As, BA, Ca, Cd, Cu e Cr) do banco de dados geoquímico	. 62
Figura 11 - Boxplots dos elementos menores (Co, ETRL, Ni, Th, U, V e Zn) do banco de dados geoquímie	со
	. 63
Figura 12 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento Ferro (Fe).	. 64
Figura 13 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento Alumínio (Al)	. 65
Figura 14 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento Magnésio (Mg)	. 66
Figura 15 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento Manganês (Mn)	. 67
Figura 16 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento fósforo (P)	. 68
Figura 17 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento Zinco (Zn)	. 69
Figura 18 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento Chumbo (Pb)	. 70
Figura 19 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento Cádmio (Cd)	. 71
Figura 20 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento cobre (Cu)	. 72
Figura 21 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento níquel (Ni)	. 73
Figura 22 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento cromo (Cr)	. 73
Figura 23 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento Arsênio (As)	. 74
Figura 24 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento Bário (Ba)	. 75
Figura 25 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento Cobalto (Co)	. 76
Figura 26 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o Elementos Terras Raras Leves (ETRL)	. 77
Figura 27 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento Tório (Th)	. 77
Figura 28 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento Urânio (U)	. 78
Figura 29 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento Vanádio (V)	. 78
Figura 30 – Diagrama de Correlação entre os elementos. Fonte: Campos e Licht, 2020	. 84
Figura 31 Gráfico Scree Plot utilizado na definição de número de fatores. Linha em vermelho destaca o	
limiar dos valores superiores a 1, segundo o critério de Kaiser.	. 86
Figura 32 – Mapa de bacias de proveniência com os valores positivos e negativos do Fator 1 da Análise	
Fatorial em sedimentos de corrente.	. 89
Figura 33 - Mapa de bacias de proveniência com os valores positivos e negativos do Fator 2 da Análise	
Fatorial em sedimentos de corrente.	. 90
Figura 34 - Mapa de bacias de proveniência com os valores positivos e negativos do Fator 3 da Análise	
Fatorial em sedimentos de corrente.	. 91
Figura 35 - Mapa de bacias de proveniência com os valores positivos e negativos do Fator 4 da Análise	
Fatorial em sedimentos de corrente.	. 92
Figura 36 - Mapa de bacias de proveniência com os valores positivos e negativos do Fator 5 da Análise	
Fatorial em sedimentos de corrente.	. 93
Figura 37 - Mapa de bacias de proveniência com os valores positivos e negativos do Fator 6 da Análise	
Fatorial em sedimentos de corrente.	. 94
Figura 38 - Mapa de Autocorrelação espacial entre as áreas de plantações de soja com as concentrações de	0
elemento P, em bacias de proveniência da área de estudo	. 96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classes de mapeamento geoquímico segundo suas respectivas escalas, grid de amostragem,	
densidade amostral e dos padrões geoquímicos investigados	20
Tabela 2 – EPTs em materiais da crosta continental superior, solos e sedimentos	22
Tabela 3 – Conceito de background segundo diferentes autores	24
Tabela 4 – Valores de referência de qualidade para diversos tipos de materiais referentes ao contexto de	
recursos hídricos	26
Tabela 5 - Valores de classificação de concentrações de compostos contaminantes em sedimento de corrent	e.
	27
Tabela 6 – Valores de concentração orientadores para solos e para águas subterrâneas	28
Tabela 7 – Valores de concentração médio da composição da crosta continental superior	29
Tabela 8 – Relações Tectono-Estratigráficas e Coberturas Superficiais da Faixa Vazante.	35
Tabela 9 – Proporção de área para cada uso do solo no território de estudo para o ano de 1985	42
Tabela 10 - Proporção de área para cada uso do solo no território de estudo para o ano de 2018	43
Tabela 11 – Elementos químicos analisados e respectivos limites de detecção do método analítico	46
Tabela 12 - Sumário estatístico para os 39 elementos selecionados na área de estudo.	58
Tabela 13 – Valores de Background Geoquímico por unidades litológicas segundo os métodos de percentil,	,
ГІF е mMad	81
Tabela 14 - Valores de Background Geoquímico por unidades litológicas segundo os métodos de percentil,	
ΓIF e mMad	82
Tabela 15 - Matriz de correlação resumida dos elementos analisados para sedimentos de corrente	85
Tabela 16 – Fatores gerados pela Análise Fatorial dos valores de concentração geoquímica de sedimentos d	e
corrente	87
Tabela 17 – Fatores e respectiva associação geoquímica obtida através da Análise Fatorial	88

CAPÍTULO 1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS	15
1.1 - Introdução	15
1.2 - Objetivo	17
CAPÍTULO 2 -FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1 - Distribuição dos Elementos na Crosta da Terra	18
2.2 - Mapeamento Geoquímico	19
2.3 - Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT): principais fontes e comportamento no ambiente supe	rficial
24 - Métodos de Definição de Background Geoquímico	21
2.4 1 - Valores de Referência de Qualidade	25 26
CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	30
31 - Localização da Área de estudo	30
3.2 - Geologia	31
3.2.1 - Geologia Regional	31
3.2.2 - Geologia Local	32
3.2.3 - Características Metalogenéticas	36
3.3 - Hidrografia	37
3.4 - Geomorfologia	38
3.5 - Aspectos Socioeconômicos	40
3.6 - Uso do Solo	40
CAPÍTULO 4 - MATERIAL E MÉTODOS	44
4.1 - Amostragem e Análise Química de Sedimento de Corrente	44
4.2 - Quantificação do background geoquímico	47
4.3 - Análises Estatísticas	48
4.3.1 - Análise Estatística Univariada	49
4.3.2 - Análise Estatística Bivariada	51
4.3.3 - Análise Estatística Multivariada	52
4.4 - Autocorrelação Espacial	55
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1 - Análises Estatísticas utilizadas para a interpretação dos dados geoquímicos	57
5.2 - Distribuição dos elementos químicos na área de estudo e os mapas geoquímicos unielementares	59
5.2.1 - Distribuição dos elementos maiores	64
5.2.2 - Distribuição dos elementos menores e traços	68
5.3 - Definição dos valores de <i>Background</i> Geoquímico para os elementos analisados	79
5.4 - Estatística Bivariada	83
5.5 - Estatística Multivariada	86
5.5.1 - Análise Fatorial	86

SUMÁRIO

5.6 - Autocorrelação Espacial	95
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES	97
Referências Bibliográficas	100

1.1 - Introdução

O impacto ambiental sobre sistemas fluviais tem crescente destaque devido a catástrofes, tais como o rompimento de barragens de mineração nas bacias dos Rios Doce e Paraopeba. Estes eventos desencadearam a dispersão de elementos potencialmente tóxicos (EPT), tanto do próprio material oriundo das barragens quanto dos sedimentos do próprio corpo d'água (Viglio et al., 2016; 2019). No Brasil, ainda não existe um amplo sistema contendo valores de referência de concentração natural de elementos, para a avaliação de impacto em áreas devido ao incremento de níveis de concentração. Apesar disso diversas resoluções (Brasil, 2009; 2012) definem valores de referência de qualidade para matrizes de diferentes materiais que compõem os sistemas ambientais hídricos, tais quais água superficial, água subterrânea, material dragado e solos, entretanto não há norma nacional que indica os valores de referência para os sedimentos de corrente, sendo observado apenas a nível estadual, em São Paulo (CETESB, 2018).

Compreender a bacia hidrográfica como unidade de análise ambiental torna-se, portanto, a base para a definição de parâmetros geoquímicos quantitativos (concentrações) definindo o grau de impacto e, assim, possibilitar o monitoramento e gestão dos recursos hídricos de forma sustentável (Carvalho, 2014). Para tanto, a definição de background geoquímico aliado ao mapeamento geoquímico, além de serem relevantes ferramentas na interpretação do contexto geológico de uma região, podem também fornecer informações pertinentes de forma objetiva para a avaliação de impactos ambientais sob os sistemas fluviais, através de estudos voltados para a definição de valores de referência de qualidade para sedimentos (Salomão, 2020). Tais estudos são embasados na diferenciação entre quais são os valores considerados como naturais e quais podem ser definidos como influência antrópica sobre os sistemas ambientais. Assim, a aplicação de mapeamentos geoquímicos e determinação de valores de background de elementos químicos são necessários para definir uma base de valores de referência de qualidade regional para diagnósticos e monitoramento de áreas sob potenciais impactos antrópicos, de fontes diversas, em ambientes fluviais, além de possibilitar interpretar os processos naturais e antrópicos envolvidos na dispersão de elementos (Licht, 2020; Reimann, 2005; Salomão, 2020). A definição de valores de background geoquímicos possibilita estabelecer padrões de qualidade ambientais para empreendimentos como mineração, agricultura, bem como interpretar se o impacto de potenciais fontes de contaminação química é de origem antrópica ou natural.

Sob esse contexto, Licht (2007) destaca a necessidade da regionalização de dados cartográficos através da aplicação de metodologia estatística sobre dados geoquímicos que são complexos demais para serem analisados segundo os métodos estatísticos usuais, tendo em vista que muitas vezes as análises são realizadas para 40 ou mais elementos que podem ser dispersos nos ambientes hídricos. Sendo assim, o autor considera que o simples exame visual da listagem de resultados geoquímicos não fornece todas as respostas de todas as questões levantadas durante o trabalho de mapeamento geoquímico, sendo necessário a utilização de ferramentas estatísticas para simplificar os dados, clarear feições que antes estavam ocultas e também caracterizar o comportamento dos elementos estudados e seus respectivos relacionamentos, para assim predizer e explicar os fenômenos geoquímicos representativos e por fim indicar a potencialidade da influência na dispersão de elementos.

A proposta do trabalho é métodos estatísticos uni (*box-plot*, histogramas e curva de probabilidade normal), bi (coeficiente de correlação) e multivariado (análise fatorial) de dados geoquímicos para identificar a potencialidade de anomalias de elementos maiores e traços, bem como definir os valores de *background* geoquímico os sedimentos de corrente, para a determinação das prováveis fontes geogênicas e possíveis influências antropogênicas. Para tanto será compilado os dados do mapeamento químico regional da parte sul da Faixa Vazante, com as informações de concentração de elementos geoquímicos em sedimento de corrente do projeto Vazante-Paracatu, fornecida pelo Serviço Geológico do Brasil – CPRM.

A área de estudo foi definida por se tratar da província metalogenética de Vazante, na Faixa de Dobramentos Brasília (FDB), ao longo da margem ocidental do Cráton São Francisco (Almeida, 1981; Dardenne 2000), além de estar inserida no contexto de duas sub-bacias hidrográficas de relevância nacional que são a Bacia Hidrográfica do Médio São Francisco e a do Alto Paranaíba. Os principais depósitos minerais encontrados são: o distrito Zincífero de Vazante (zinco silicatado) e Paracatu-Unaí (zinco sulfetado); Chumbo de Morro Agudo (Sulfeto), fosfato sedimentar e verdete (Grupo Bambuí), Complexo Alcalino-Carbonático de Serra Negra (fosfato ígneo e magnetitito), bem como a ocorrência de corpos kimberlíticos e lamproíticos disseminados. Além do potencial mineral, a região de estudo experimenta um amplo crescimento do agronegócio, sendo responsável por 16,2% da produção total do Estado de Minas Gerais (Fundação João Pinheiro, 2019). Sendo assim, para um desenvolvimento sustentável da indústria mineral e agropecuária torna-se relevante a análise ambiental regionalizada da área para que seja possível a realização de monitoramento da qualidade dos sedimentos dispersos para as bacias do Rio São Francisco e Paranaíba.

1.2 - Objetivo

O objetivo do presente trabalho é definir valores de *background* geoquímico em sedimentos de corrente para vários elementos, em especial os Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT), além de aplicar a modelagem estatística aos dados geoquímicos da porção sul da Faixa Vazante. As análises são realizadas a partir da utilização de técnicas uni, bi e multivariadas para avaliar a distribuição e comportamento dos elementos químicos, o que possibilita a determinação de potenciais fontes litológicas e prováveis influências antrópicas. Dentre os objetivos específicos estão:

- a. Estabelecimento de background geoquímico para sedimentos de corrente;
- b. Elaboração de mapas unielementares de distribuição de concentrações dos elementos analisados baseados em percentis;
- c. Aplicação da correlação de Spearman e do Índice I de Moran (Autocorrelação Espacial) para as principais relações bivariadas entre os elementos sob análise;
- d. Definição das principais associações geoquímicas da área de estudo, segundo a aplicação de análise estatística multivariada pelo método de Análise Fatorial.

2.1 - Distribuição dos Elementos na Crosta da Terra

O comportamento geoquímico dos elementos químicos na Crosta da Terra foi observado primeiramente por Goldschmidt (1923) através de análises laboratoriais de fundição de amostras de meteoritos, rochas silicatadas e minerais sulfetados. A Classificação de Goldschmidt (Figura 1) possibilita diferenciar o comportamento multielementar de materiais geológicos e classificou três fases líquidas imiscíveis: metálica, sulfetada e silicatada. Além disso foram definidos 3 agrupamentos principais para os elementos químicos, segundo suas respectivas afinidades com certos elementos, são eles: siderófilos (afinidade com ferro), calcófilos (afinidade com enxofre), litófilos (afinidade com sílica). Posteriormente foram adicionados outros 2 grupos: os atmófilos (elementos no estado gasoso) e os biófilos (elementos envolvidos em processos orgânicos). Certos elementos possuem afinidade com mais de uma fase, a depender do meio (sistema fechado) em que este elemento está inserido, contudo a distribuição dos elementos na crosta terreste é diretamente influenciada por processos exógenos, como intemperismo e erosão, bem como por atividades antrópicas, o que altera a intepretação de padrões geoquímicos naturais de dados de concentração química (Salomão, 2020).



Figura 1 – Classificação de Goldschmidt e os agrupamentos principais dos elementos químicos. Modificado de: Salomão, 2020.

Estudos ambientais de avaliação da variação de concentrações de elementos em água, solos e sedimentos usualmente utilizam agrupamentos de elementos segundo seu potencial toxicológico, bem como as funções biológicas desempenhadas na saúde de organismos vivos. Assim, a distribuição dos elementos pode ser classificada em Elementos essenciais, não essenciais e tóxicos. Os essenciais desempenham funções fundamentais no metabolismo de organismos, mesmo em pequenas concentrações, entretanto o excesso ou deficiência podem causar disfunções no metabolismo de organismos vivos. Os elementos não essenciais não possuem funções fundamentais reconhecidas no metabolismo dos organismos. Os elementos tóxicos são nocivos aos organismos, mesmo em pequenas concentrações (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007; Kabata-Pendias & Pendias 2001).

2.2 - Mapeamento Geoquímico

O mapeamento geoquímico tem por finalidade a interpretação da variabilidade espacial da concentração de elementos químicos, segundo diferentes materiais geológicos, para avaliar padrões que indicam processos geoquímicos atuantes (Salomão, 2020). Este tipo de levantamento foi primordialmente utilizado na prospecção mineral a partir do século XX (Fortescue, 1992; Hawkes & Bloom, 1956; Hawkes & Webb, 1962), desde então, diversos estudos foram realizados (Bölviken et al., 1996; Reimann et al. 2012, 2014; Salminen et al. 1998, 2005, 2006; Vos et al., 2006; Cheng et al., 2014; Xie et al. 1989, 1997; Xie & Cheng, 2001; Xie & Yin, 1993; Wang et al., 2015; Caritat, 2011; Caritat et al., 2008; Caritat & Cooper, 2016; Friske et al., 2013; Smith et al., 2012; Licht, 2001; Licht et al., 2006; Lins et al., 2005). A partir do recente avanço dos estudos ambientais, o mapeamento geoquímico tem sido utilizado como ferramenta para quantificar e monitorar impactos ambientais de diferentes atividades antrópicas que afetam solos, sedimentos, águas superficiais e subterrâneas (Poňavič et al. 2018; Gosar et al. 2016; Salomão et al. 2020; Lapworth et al. 2012;).

Os levantamentos geoquímicos usualmente resultam em muitos mapas, numa magnitude de um mapa cara cada elemento químico analisado. Além disso um fator primordial para a elaboração destes mapas é a definição da escala que deve conter informações suficientes, sendo que muita informação dificulta a interpretação do resultado ou então pouca informação pode tornar os produtos cartográficos desinteressantes e não permitir atingir seu propósito. Os mapeamentos geoquímicos são usualmente realizados em diferentes escalas e densidades amostrais segundo o propósito do levantamento. Estes levantamentos podem ser definidos em continental (inferiores a 1:5.000.000) quando a investigação é voltada para definir padrões geoquímicos globais ou a prospecção de megaprovíncias geoquímicas. O mapeamento regional (1:10.000 a 1:1.000.000) tem por objetivo delimitar as províncias geoquímicas e investigar anomalias regionais, enquanto os mapeamentos de detalhe (superiores a 1:5.000) são utilizados para prospectar as anomalias locais (Tabela 1) (Reimann et al. 2008; Salomão, 2020).

Classe de Escala de Gu Mapeamento Mapeamento Amo		Grid de Amostragem	Densidade Amostral	Padrões Geoquímicos
		100 x 100 km	1 amostra/10.000 km ²	
	1:10.000.000	80 x 80 km	1 amostra/6.400 km ²	Padrão Global
Continental (Global)		~72 x 72 km	1 amostra/5.200 km ²	
	1 5 000 000	50 x 50 km	1 amostra/2.500 km ²	
	1:5.000.000	40 x 40 km	1 amostra/1.600 km ²	Megaprovincia
	1:1.000.000	10 x 10 km	1 amostra/100 km ²	
	1:250.000	5 x 5 km	1 amostra/25 km ²	Província geoquímica
Declared	1:100.000	1 x 1 km	1 amostra/1 km ²	
Regional	1:50.000	500 x 500 m	1 amostra/250.000 m ²	
	1:25.000	250 x 250 m	1 amostra/62.500 m ²	Anomalias regionais
	1:10.000	100 x 100 m	1 amostra/10.000 m ²	Ū.
	1:5.000	50 x 50 m	1 amostra/2.500 m ²	
	1:2.500	25 x 25 m	1 amostra/625 m ²	A 1' 1 '
Local (Detaine)	1:1.000	10 x 10 m	1 amostra/100 m ²	Anomanas locais
	1:500	5 x 5 m	1 amostra/25 m ²	

Tabela 1 – Classes de mapeamento geoquímico segundo suas respectivas escalas, grid de amostragem, densidade amostral e dos padrões geoquímicos investigados. Modificado de: (Demetriades et al. 2015, 2018).

2.3 - Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT): principais fontes e comportamento no ambiente superficial

A expansão das atividades econômicas, promove a dispersão de elementos inorgânicos em bacias hidrográficas, estes elementos são associados não só as atividades antrópicas como também estão ligadas ao enriquecimento natural segundo o contexto litológico de uma determinada área de estudo. As atividades humanas frequentemente modificam significativamente os processos biológicos, físicos e químicos em corpos d'água (Falkenmark 1986; Foster e Charlesworth 1996). A poluição dos corpos d'água doce não afeta apenas a qualidade da água e dos sedimentos, mas também representa uma ameaça à saúde pública, ao desenvolvimento econômico e à prosperidade social de uma região (Pesce e Wunderlin 2000; Rebouças et al. 2002).

A qualidade da água e dos sedimentos produzidos em uma bacia de drenagem podem ser influenciadas por vários fatores, incluindo o clima local, extensão da cobertura vegetal, topografia e geologia. No entanto, os usos humanos do solo costumam ser o fator mais importante que afetaria diretamente a qualidade da água. Os elementos potencialmente tóxicos (EPT), comumente classificados como metais pesados, são um grupo de elementos que ocorrem em concentrações inferiores a 0,1% na crosta terrestre. Em muitos casos, as entradas desses metais a partir de fontes antropogênicas excedem as contribuições de fontes naturais (Adriano, 2013). As principais fontes naturais de EPT no meio ambiente são os materiais intemperizado (dissolvido) e erodido (particulado) da superfície da Terra (Nriagu, 1990). As principais fontes antrópicas desses metais é a mineração e a industrial metalúrgica. A primeira libera metais para o ambiente fluvial como rejeitos e pela atmosfera como poeira enriquecida com metais, enquanto a metalurgia libera metais para a atmosfera como resultado de processos de refino em alta temperatura. Na indústria de chumbo, tanto o próprio Pb quanto Cu, Zn e Cd são liberados em quantidades elevadas; durante o processamento de Cu e Ni, ocorre a dispersão de Co, Zn, Pb, Mn; e na indústria de Zn, ocorrem liberações consideráveis de Zn, Cd, Cu ePb (Adriano, 2013).

Os materiais da superfície terrestre como solos e sedimentos lacustres e fluviais possuem um enriquecimento progressivo a partir do material da crosta superior (Tabela 2), os quais contribuem para a geração do sedimento em bacias hidrográficas, principalmente para os elementos Zn e Cd.

Matarial da Creata	EPT (µg·g-1)					
Material da Crosta	Pb	Zn	Cd	Cr	Cu	Ni
Crosta	14,8	65	0,1	126	25	56
Granito	18	50	0,15	20	20	10
Basalto	8	105	0,2	220	90	140
Xisto	23	100	1,4	120	50	68
Arenitos	10	16	<0,03	35	2	2
Calcário	9	29	0,05	10	4	20
Solos	19	60	0,35	54	25	19
Sedimentos de Corrente	79	199	2,84	91	52	63
Sedimentos Lacustres	22	97	0,6	48	34	40
Material Particulado (Rios)	68	250	1,2	100	100	90

Tabela 2 – EPTs em materiais da crosta continental superior, solos e sedimentos. Modificado de: (Rudnick, 2014).

Nem todos os metais são tóxicos ou reativos quando naturalmente disponíveis no meio ambiente. Em relação à reatividade, os íons metálicos possuem diferentes afinidades para diferentes substratos (Warren e Haack, 2011). Os metais podem ser incorporados em minerais sólidos por vários processos; adsorção inespecífica e específica, co-precipitação e precipitação de óxidos e hidróxidos. Além disso, os oxihidróxidos de Fe e Mn formam revestimentos de superfície em outros tipos de superfícies minerais, como argilas, carbonatos e grãos de feldspato e quartzo. Os três substratos sólidos ambientais mais comuns são óxidos de Fe, óxidos de Mn e matéria orgânica (Warren e Haack, 2001).

Os sedimentos são importante compartimento de armazenamento de metais que são lançados em águas de rios, lagos e oceanos. Devido à sua capacidade de reter metais, os sedimentos podem refletir a qualidade da água e registrar os efeitos das emissões antropogênicas (Forstner, 2020). O material particulado, que corresponde aos poluentes, se origina de duas fontes: (a) materiais particulados transportados da bacia hidrográfica que são principalmente relacionados aos solos e (b) materiais particulados endogênicos formados em água.

Ao alcançar os sistemas hídricos os metais podem ocorrer tanto na fase dissolvida, associada a complexos orgânicos e inorgânicos, bem como no material suspenso que pode ser bioacumulado por organismos aquáticos (Foster e Charlesworth 1996). Quando dissolvido os metais podem ser precipitados através de adsorção, sob controle de parâmetros físico-químicos como pH, Eh e condutividade elétrica (Carballeira et al. 2000; Marques et al. 2010, 2012). Tendo em vista que os elementos traços ocorrem em diferentes tipos de rochas, o intemperismo sobre estas pode disponibilizar estes elementos como produtos do intemperismo em solos e sedimentos (Rose et al. 1979; Silva-Filho et al. 2014).

O enriquecimento natural de elementos dispersos em sedimento de corrente ocorre por dois tipos principais de feições de dispersão, a clástica e hidromórfica. A dispersão clástica ocorre em regiões áridas, geralmente em drenagens intermitentes, onde predomina o intemperismo físico e não ocorrem processos de decomposição química de minerais, consequentemente a assinatura geoquímica do sedimento neste caso será próxima ao dos solos e rochas fontes desse material. Em contrapartida a dispersão hidromórfica ocorre em regiões chuvosas nas quais intemperismo químico é predominante pela percolação de água que promove a dispersão de argilominerais. Assim as características físico-químicas da água, como pH e eH, são fatores influenciadores na concentração e enriquecimento de certos elementos. Este tipo de dispersão ocorre tanto por adsorção de metais em argilominerais, óxi-hidróxidos de Fe e Mn e de matéria orgânica, bem como pela co-precipitação de metais (Fe e Mn) ou pela complexação dos metais em outros compostos presentes que formam fases coloidais (Rose et al., 1979).

2.4 - Métodos de Definição de Background Geoquímico

Apesar de possuir estudos avançados nos últimos anos no Brasil (Silva-Filho et al., 2014; Vicq, 2015; Salomão et al., 2019; Simão et al. 2019; Lucon et al., 2020; Sahoo et al., 2020; Teixeira et al., 2020; Lima et al., 2021) e mundialmente (Matschullat et al., 2000; Albanese et al., 2007; Rantitsch, 2000; Salminen et al., 2005; Zuo et al., 2009), a definição de *Background* Geoquímico segue sem consenso quanto sua definição, sendo descritos variadas determinações quanto a seu conceito (Tabela 3).

Tabela 3 - Conceito de background segundo diferentes autores. Modificado de (Salomão 2020)

Nomeclatura	Definicão	Fonte
Background Ambiental	"Concentrações de substâncias inorgânicas naturais e substâncias inorgânicas antropogênicas representativas da região e sem uma fonte identificável".	Kentucky Energy & Environment Cabinet (2004)
Background	"Concentrações normais observadas em uma região que são resultado de atividades antrópicas, mas que não estão associadas a uma atividade específica de contaminação".	Portier (2001)
Antropogênico	"Produtos químicos presentes no ambiente devido a atividades humanas que não estão relacionadas a fontes pontuais específicas ou liberações no local".	Naval Facilities Engineering Command - NAVFAC (2002)
Background Local	"Concentrações de substâncias perigosas constantemente presentes no ambiente que são resultado de atividades antrópicas locais"	Washington State Department of Ecology (2013)
Background	"Quantidade de substâncias de ocorrência natural no meio ambiente, com exceção daquelas de fontes antropogênicas".	Kentucky Energy & Environment Cabinet (2004)
Natural	"Concentrações de substâncias perigosas constantemente presente no ambiente que não foi influenciada por atividade antrópica".	Washington State Department of Ecology (2013)
Background de Ocorrência Natural	"Concentrações ambientais de elementos químicos presentes no ambiente que não possuem influência por atividade antrópica".	NAVFAC (2002).
Background Pedogeoquímico	"Concentrações naturais de elementos em solos".	Baize & Sterckeman (2001)
Background Pré- industrial	"Concentrações de elementos provenientes de materiais datados e coletados antes do período 'pré- industrial".	Matschullat et al. (2000a); Reimann & Garrett (2005)
Background Mineralizado	"Em áreas mineralizadas, as concentrações locais de background de elementos metálicos e metaloides em sedimentos de corrente, são geralmente mais altas que o background regional".	Palumbo-Roe et al. (2016)

Dois são os tipos de métodos principais para estudos voltados para a definição de valores de referência para concentração geoquímica em sedimentos, são eles: (a) direto e (b) estatístico. O primeiro tem como base a avaliação e análise de amostras reconhecidamente sem influência antrópica, para esse caso são utilizados os valores médios da concentração de elementos químicos. Em contrapartida, o segundo utiliza metodologias estatísticas robustas que, a partir de um conjunto de dados de concentração de diferentes elementos químicos, possibilitam a inferência sobre quais são os valores anômalos em uma população e, consequentemente, de uma área de estudo (Rodrigues & Júnior, 2009).

Salomão (2020) destaca que o termo "*Background* geoquímico" foi inicialmente introduzido na pesquisa mineral para a prospecção de alvos de mineralização (Hawkes & Webb 1962), entretanto com o avanço dos estudos ambientais o conceito possui como definição geral como proposto no trabalho de Matschullat et al. (2000) como medida relativa para diferenciar as concentrações de elementos naturalmente disponíveis das suas concentrações anômalas, em um determinado sistema ambiental.

Para determinação de *background* e identificação de valores anômalos, métodos variados são utilizados na literatura. Dentre eles estão:

- 2-δ Iterativo;
- Baseado em percentis;
- Tukey's Inner Fence (TIF) (Tukey, 1977); e
- Mediana ± 2*Desvio Absoluto da Mediana (mMAD).

A metodologia 2- δ Iterativo é usualmente utilizada na literatura e é calculada pela Média \pm 2*Desvio Padrão, entretanto, (Reimann, et al. 2008).) indica que esta regra não determina uma estimação relevante dos limites de background, tendo em vista que valores anômalos podem ocorrer ao longo de toda a distribuição dos dados geoquímicos e não apenas nas extremidades, o que torna relativamente difícil realizar a identificação destes valores com a utilização apenas de métodos estatísticos univariados. Por se tratar de uma metodologia de tendênca central, a assimetria da distribuição dos dados terá uma forte influência no resultado da determinação de *background*.

O método de definição de background baseado nos percentis 90, 95 e 98 é considerado por Reimann et al. (2008) como uma definição arbitrária por considerar valores fixos de percentis para medição de background. O autor destaca que a metodologia não é necessariamente validada e, portanto, deve ser utilizada apenas com análise inicial prévia da estimativa de background, por ser simples de ser calculada e não necessitar da transformação dos dados para atingir a normalização. Este método é utilizado como base para a resolução CONAMA420/2009 (Brasil, 2009), entretanto para este caso é utilizado o percentil 75%, como parâmetro conservador de definição de *background*.

Com o método TIF é possivel identificar automaticamente os valores extremos, ao se quantificar o valor de *background* com base em gráficos *boxplot*. Este método assume a distribuição normal dos dados, portanto, necessita de análise detalhada da distribuição dos valores para a realização de transformação adequada dos dados para buscar simetria na distribuição. Vale ressaltar que a estimativa do limiar inferior por este método, muitas vezes, é severamente influenciado por dados censurados ou não detectados (Reimann, et al. 2008).

Em contrapartida o método mMad é considerado por Reimann et al. (2005) o mais adequado recurso para determinar os valores de background, tendo em vista que a estimativa proposta com base no desvio absoluto da mediana, com base na constante de 1,48, possibilita uma coerente estimativa do desvio padrão (Salomão et al. 2020). O mMAD é uma metodologia mais robusta e que mínimiza os efeitos de outliers por utilizar a mediana como medida de tendência central. Reimann et al. (2005) destacam que esta metodologia é uma substituta adequada para a técnica média $\pm 2\sigma$, considerada por Salomão (2020) como em desuso. Este autor destaca que o método apresenta maior capacidade na detecção de outliers em relação às outras técnicas, além disso o método possui melhor desempenho em caso de aumento progressivo dos valores anômalos.

2.4.1 - Valores de Referência de Qualidade

O termo Valor de Referência de Qualidade (VRQ) é usualmente utilizado na literatura associado a definição de *Background* Geoquímico. Entretanto apesar de ambos serem interrelacionados, os mesmos devem ser utilizados com certa cautela, sendo que o primeiro trata do limiar de valores de concentração extremos para um determinado elemento, enquanto o segundo está relacionado com concentrações consideradas como naturais para áreas específicas (Reimann, et al. 2008).

No Brasil, ainda não existe um amplo sistema contendo padrões de referência de elementos, para a avaliação de áreas em relação ao incremento de níveis de concentração comparadas às condições originais. Entretanto diversas resoluções definem valores de referência de qualidade para matrizes de diferentes matrizes que compõem os sistemas ambientais hídricos como águas superficiais, águas subterrâneas, solos e material dragado (Tabela 4), em contrapartida não há norma nacional que se refere aos sedimentos, sendo observado apenas a nível estadual, em São Paulo.

Tabela 4 – Valores de referência de qualidade para diversos tipos de materiais referentes ao contexto de recursos hídricos.

Normativa	Normativa Nível Matriz Legislativo		Síntese				
Conama Nº 357/2005	Brasil	Água Superficial	Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.				
Conama Nº 396/2008	Brasil	Águas Subterrâneas	Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências.				
Conama Nº 420/2009	Brasil	Solos e Águas Subterrâneas	Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do se quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretriz para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por ess substâncias em decorrência de atividades antrópicas.				
Conama Nº 454/2012	onama N° Brasil Material Dragado 54/2012		Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional.				
CETESB, 2018	São Paulo	Solos e Águas Subterrâneas	Estabelece os Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo.				
COPAM nº 166/2011.	Minas Gerais	Solos	Estabelece os Valores de Referência de Qualidade dos Solos para o Estado de Minas Gerais.				

Em âmbito nacional, não são definidos os Valores de Referência de Qualidade para sedimentos do Brasil, sendo reconhecido apenas a nível estadual em São Paulo, como o caso do Critério de Avaliação da Qualidade de Sedimentos (CETESB, 2018) (Tabela 5), que também é a base de referência para os valores guias adotados pela resolução CONAMA 454/2012 (Brasil, 2012) que estabelece as diretrizes e procedimentos para a avaliação da qualidade de material dragado. Sendo assim, como base para o estabelecimento de critérios de definição de valores para orientar a análise de contaminação dos sedimentos de corrente, para os elementos As, Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Ni e Zn, é utilizado o Critério de Avaliação da Qualidade dos Sedimentos.

Estes valores são baseados em dois níveis de concentração de elementos (Figura 2), sendo o mais baixo denominado de TEL (*threshold effect leve*) e o mais alto de PEL (*probable effect leve*), que são tratados como os limites de intervalos de concentração com probabilidade de ocorrência de efeitos biológicos adversos. A concentração de um elemento abaixo do menor nível pressupõe-se que raramente seja esperado efeitos biológicos adversos, enquanto acima do maior nível são esperados os efeitos biológicos adversos regularmente (CETESB, 2018).

Tabela 5 - Valores de classificação de concentrações de compostos contaminantes em sedimento de corrente. Fonte: CETESB (2018).

Elemento	Ótima	Boa	Regular	Ruim	Péssima
As (ppm)	< 5,9	\geq 5,9 – 11,5	> 11,5 - < 17,0	17,0-25,5	> 25,5
Cd (ppm)	< 0,6	$\geq 0, 6-2, 1$	> 2,1 - < 3,5	3,5 - 5,3	> 5,3
Pb (ppm)	< 35,0	\geq 35,0 - 63,2	> 63,2 - < 91,3	91,3 - 137,0	> 137,0
Cu (ppm)	< 35,7	\geq 35,7 – 116,4	> 116,4 - < 197,0	197,0-295,5	> 295,5
Cr (ppm)	< 37,3	\geq 37,3 - 63,7	> 63,7 - < 90,0	90,0-135,0	> 135,0
Hg (ppm)	< 0,170	\geq 0,170 - 0,328	> 0,328 - < 0,486	$0,\!486 - 0,\!729$	> 0,729
Ni (ppm)	< 18	$\geq 18 - 27$	> 27 - < 36	36 - 54	> 54
Zn (ppm)	< 123	\geq 123 – 219	> 219 - < 315	315 - 473	> 473



Figura 2 – Classificação de contaminantes químicos e os respectivos critérios de TEL e PEL. Fonte: CETESB (2018).

Não são todos os elementos químicos que estão listados no Critério de Avaliação da Qualidade de Sedimentos (CETESB, 2018). Portanto, para este estudo, utiliza-se como base de referência legal para as concentrações de As, Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb e Zn, os valores orientadores para solos e águas subterrâneas (Tabela 6) da Resolução CONAMA 420/2009 (Brasil, 2009). Tal resolução dispõe os critérios e valores orientadores da qualidade do solo quanto a ocorrência de substâncias químicas, bem como estabelece as diretrizes para o gerenciamento ambiental das áreas contaminadas por estes elementos quando a ocorrência de atividades antrópicas tais como: agrícola, residencial e industrial.

Tabela 6 – Valores de concentração orientadores para solos e para águas subterrâneas. VI – Valor de Investigação; VP – Valor de Prevenção. Fonte: Resolução CONAMA 420/2009.

Elomonto		VI				
Liemento	٧P	Agrícola	Residencial	Industrial		
Ag(%)	0,0002	0,0025	0,005	0,01		
Al(%)	-		0,35*			
As(ppm)	15	35	55	150		
Ba(ppm)	150	300	500	750		
Cd(ppm)	1,3	3	8	20		
Co(ppm)	Co(ppm) 25		65	90		
Cr(ppm)	Cr(ppm) 75		300	400		
Cu(ppm)	60	200	400	600		
Fe(%)			0,245*			
Hg(ppm)	0,5	12	36	70		
Mn(ppm)			400*			
Mo(ppm)	30	50 100		120		
Ni(ppm)	ppm) 30 70		100	130		
Pb(ppm)	72	180	300	900		
Sb((ppm)	2	5	10	25		
V(ppm)	-	-	-	1000		
Zn(ppm)	300	450	1000	2000		

*Padrões de potabilidade de substâncias químicas que representam risco à saúde

A qualidade do solo é avaliada quanto à presença de elementos químicos segundo Valores Orientadores de: (a) Referência de Qualidade –VRQs; (b) Prevenção – VPs; e (c) Investigação – VIs. Os VQRs são os valores de concentração de elementos que definem a qualidade natural do solo, estes são estabelecidos pela interpretação estatística de resultados analíticos gerados a partir de amostragem dos principais tipos de solo de cada Estado da Federação, sendo que para o presente estudo não serão utilizados. Já o VP trata das concentrações de valor limite para que o solo seja capaz de sustentar suas funções primordiais, enquanto o VI indica valores de concentrações com riscos potenciais, diretos ou indiretos à saúde humana. Para os elementos não listados nas resoluções CONAMA 454/2012 e 420/2009, utiliza-se como referência os valores da média geoquímica crustal (Tabela 7) proposto por Rudinick e Gao (2014), os quais compilam dados dos diversos estudos de amostragem para a quantificação de concentrações de elementos na composição da crosta continental superior (*Upper Continental Crust* – UCC).

Elemento	UCC	Elemento	UCC	Elemento	UCC	Elemento	UCC
Ag(%)	-	Cr(ppm)	92	LREE(ppm)	-	Sc(ppm)	14
AI(%)	15,4	Cs(ppm)	4,9	Mg(%)	2,48	Sn(ppm)	2,1
As(ppm)	4,8	Cu(ppm)	28	Mn(ppm)	1000	Sr(ppm)	320
Ba(ppm)	628	Fe(%)	5,04	Mo(ppm)	1,1	Th(ppm)	10,5
Be(ppm)	2,1	Ga(ppm)	17,5	Nb(ppm)	12	U(ppm)	2,7
Bi(ppm)	0,16	Hf(ppm)	5,3	Ni(ppm)	47	V(ppm)	97
Ca(%)	3,59	Hg(ppm)	0,05	P(ppm)	1500	W(ppm)	1,9
Cd(ppm)	0,09	K(%)	2,8	Pb(ppm)	17	Y(ppm)	21
Ce(ppm)	63	La(ppm)	31	Rb(ppm)	84	Zn(ppm)	67
Co(ppm)	17,3	Li(ppm)	24	Sb((ppm)	0,4	Zr(ppm)	193

Tabela 7 – Valores de concentração médio da composição da crosta continental superior. Fonte: Rudinick & Gal, 2014.

30

3.1 - Localização da Área de estudo

A área de estudo (Figura 3) está situada no noroeste de Minas Gerais, na divisa com o Estado de Goiás. A área engloba os municípios de Vazante, Lagamar, Guarda-Mor, Lagoa Grande, Davinópolis, Coromandel, Abadia dos Dourados, Pato de Minas, Monte Carmelo, Guimarânia, Iraí de Minas, Patrocínio, Cruzeiro da Fortaleza. Trata-se da porção sul da Faixa Brasília, no contexto da Província Mineral Vazante-Paracatu, no noroeste de Minas Gerais, é uma faixa de aproximadamente 250 km com direção N-S a qual se insere em três distritos minerais principais, são eles: Distrito Zincífero de Vazante, Distrito Mineral Paracatu-Unaí (Zn-Pb-Cu) e Distrito Aurífero de Morro do Ouro (Dias et al., 2018), sendo o primeiro a região de enfoque do presente estudo.



Figura 3 - Localização da Área de Estudo

3.2 - Geologia

3.2.1 - Geologia Regional

A Faixa Vazante, descrita por Dardenne, et al. (1998) e Dardenne (2000), situa-se na porção centro-sul da Faixa de Dobramentos Brasília, sob o contexto de um orógeno colisional neoproterozóico posicionado na borda oeste do Cráton São Francisco (Almeida, 1967). Trata-se de uma faixa monocíclica que se estende por 250 km na direção N-S, sendo subdividida em dois domínios principais segmentados pela inflexão do Rio Escuro. A faixa é geotectonicamente subdividida em três zonas definidas por Fuck *et al.* (1993, 1994) de leste para oeste como: (a) zona interna da Faixa Brasília (Grupo Araxá e embasamento remobilizado; (b) zona externa da Faixa Brasília (Grupos Canastra e Ibiá); e zona do Cráton São Francisco, composta pelos Grupos Bambuí e Vazante (Uhlein et al, 2012). A Faixa ainda pode ser subdividida em dois domínios principais, uma a norte e outra sul, sendo que o presente estudo se foca na parte Sul, que compreende a 6 folhas do mapeamento geológico sistemático na escala 1:100.000 da CPRM, a saber: Arrenegado, Coromandel, Guarda Mor, Lagamar, Monte Carmelo e Patos de Minas.

A zona interna é composta pela unidade alóctone do Grupo Araxá, bem como o embasamento fortemente remobilizado pela tectônica do Brasiliano, que compreende ao Maciço de Goiás e remanescentes de greenstone belts. O Grupo Araxá é formado por gnaisses, micaxistos, quartzitos e xistos verdes com características de melange ofiolítica com serpentinitos e lentes de cromita podiforme originados de crosta oceânica e manto superior. Nesta área a evidência de metamorfismo invertido é observado pela constituição de *nappes* de metassedimentos sob o contexto de fácies anfibolito (Grupo Araxá) sobrepostos ao cavalgamento Ilicínea-Piumhi, com metassedimentos de grau metamórfico da fácies xisto verde originários do Grupo Canastra. Estes por sua vez localizam-se empurrados sobre o Grupo Bambuí que se apresenta com baixo grau metamórfico (Uhlein et al, 2012).

A zona externa da Faixa Brasília compreende a unidades metassedimentares de bacia de margem passiva neoproterozóicas como as do Grupos Canastra e Ibiá estruturadas como um sistema de dobras e falhas que contém *nappes* e empurrões com vergência para o leste, em direção ao Cráton São Francisco (Dias et al. - 2018). A cobertura do Grupo Canastra por vezes é intensamente deformada e com metamorfismo até fácies xisto verde, em outros casos apresenta-se suavemente ondulada e anquimetamórfica. A seção da faixa Brasília no Estado de Minas Gerais, é estruturada como um cinturão de dobras e empurrões extenso que promovem a inversão da estratigrafia da sequência argilosa e argilo-dolomítca da unidade Vazante, os filitos carbonosos, quartizitos e filitos/xistos do Grupo Canastra e os metadiamictitos e xistos do Grupo Ibiá (Uhlein et al. - 2012).

O domínio autóctone do Cráton São Francisco é representado pelo Grupos Bambuí e Vazante, compostos por sedimentos argilo-carbonáticos levemente dobrados a sub-horizontais, com coberturas fanerozóicas extensas, depositados sob o contexto de bacias de antepaís sobre o extrato cratônico. Esta zona possui falhas de empurrão de baixo a médio ângulo em seu limite com a Faixa Brasília, o que promove a exposição do Grupo Canastra. As rochas do Grupo Bambuí são anquimetamórficas e, em partes, afetada pela de formação neoproterozóica (Uhlein et al, 2012; Dias et al., 2018).

3.2.2 - Geologia Local

Dentre as rochas aflorantes na área da Faixa Vazante (Dardenne, et al., 1998 e Dardenne, 2000) (Figura 4) destaca-se os litotipos referentes as unidades litológicas e seus respectivos contextos geotectônicos (Tabela 8). As descrições litológicas, bem como suas implicações geoquímicas são apresentadas segundo: Monteiro (1997), Monteiro (2002), Cunha et al., (2007), Slezak (2012), Pinho et al., (2017), Dias et al., (2018) e Olivo et al. (2018). As descrições da sequência estratigráfica da área de estudo seguem o sentido decrescente das idades da de cada litologia, sendo elas: Grupo Araxá, Complexos Abadia dos Dourados e Monte Carmelo, na Zona Interna da Faixa Brasília; Formação Paracatu, Grupos Canastra, Vazante e Ibiá, alocados na Zona Externa; e o Grupo Bambuí, no Cráton São Francisco. Além destas, são descritos o Grupo Baurú, da Bacia do Paraná; o Grupo Mata Corda, rochas kimberlíticas e ultramáficas, além do Grupo Areado, todos da bacia sanfranciscana.

Na Zona Interna, o Grupo Araxá é composto por micaxistos, quartzitos e para-anfibolitos com associações de orto-anfibolitos, rochas metavulcânicas ácidas e filitos representados pelo Complexo Abadia dos Dourados. Já o complexo Monte Carmelo compreende a rochas graníticas a granodioríticas e, de forma subordinada, anfibolito e fácies metamórficas epidoto-anfibolito.

As unidades metassedimentares da Zona Externa são representadas, em sua base pelo Grupo Canastra, que é uma sequência psamo-pelítica plataformal compreendida por filitos carbonosos e sericita filitos com intercalações de quartizitos da Formação Paracatu, enquanto a Formação Chapada dos Pilões é constituída por quartzitos finos. O topo da unidade é representado por sua vez pelo Grupo Ibiá, o qual é composto por diamictitos da Formação Cubatão em sua base, enquanto o topo possui metarritmitos com alternância de filitos e calciofilitos da Formação Rio Verde. As sequências clásticas com contribuições carbonáticas da zona cratônica, englobam as rochas dos Grupos Vazante (base) e Bambuí (topo). A unidade inferior é constituída por dolomitos e siltitos das formações Serra do Garrote, em sua base, e Serra do Poço Verde no topo. Já o Grupo do Bambuí, na área de estudo, compreende às formações Sete Lagoas, Serra de Santa Helena e Serra da Saudade. A primeira é formada por calcarenitos, calcissiltitos, calcilutitos com intercalações de siltitos, argilitos e calcirruditos. Já a segunda é uma unidade constituída de siltitos com intercalações de argilitos e níveis fosforitos, arenitos e porções de calcários e margas. Por fim a Formação do topo do Grupo compreende a rochas siliciclásticas como siltitos, arenitos, argilitos e, de forma subordinada, por conglomerados, verdetes (siltitos/argilitos verdes) e lentes de calcário e margas.

O complexo alcalino-carbonático de Serra Negra, com ocorrência na porção sudeste da área de estudo, é formado majoritariamente por dunitos em contato com quartzito com encaixante. A intrusão tem um raio de 10km de diâmetro e sua parte central localiza-se duas intrusões de magnesiocarbonatito que promoveram o desenvolvimento de auréolas de brechação com a encaixante metassedimentar. Neste domínio foram identificados apatita calcicarbonatitas com gradação para cumulados foscoríticos bandados.



Figura 4 - Mapa geológico da porção sul da Faixa Brasília Faixa Vazante. Fonte: CPRM.

Tabela 8 – Relações Tectono-Estratigráficas e Coberturas Superficiais da Faixa Vazante. Modificado de Pinho et al. 2017.

	RELAÇÕES TECTONO-ESTRATIGRÁFICAS COBERTURAS SUPERFICIAIS											
ERA	PERÍODO	EPOCA	IDADE (Ma)		COBERTURAS SUPERFICIAIS							
CENOZOICO	QUATERNÁRIO	HOLOCENO	0,01Ma			Q2a Q1a Q1di	os ciadas					
	NEÓGENO	PLIOCENO	5,33Ma									
BACIAS SEDIMENTARES E MAGMATISMO CRETÁCEO												
ERA	PERÍODO	EPOCA	IDADE (Ma)		BACIA DO PAR	ANÁ		BAC	IA SANFRAN	CISCANA		
zoico	ACEO	CRETÁCEO SUPERIOR	100,5Ma	[Grupo Baurú K2m Formação Marília			Grupo Mata da Corda K2mc	Rochas Kimberlíticas K2k	Rochas ultramáficas		
MESOZ	CRET	CRETÁCEO INFERIOR						Grup K1a K1a	o Areado Itb Formação ab Formação	Três Barras Abaeté		
EOR		DE	145Ma					CRAT		PANCISCO		
EOI	EKA (M 541	a) Ma 7			ZON		RNA	CRAI	UN DU SAU F	RANCISCO		
PROTEROZOICO	NEOPROTEROZOICO	Complexo Complexo NP2adf NP2adal NP2adva	Monte C Abadia d Unidade Unidade Ácida	Carmelo los Dourados e Filítica e Anfibolítica e Vulcânica	Grupo Vazante Formação Serra (NP3icb Formação Serra (NP1vsib Onidad Formação Serra (NP1vspv G NP1vspv G NP1vspv G NP1vsps G Membro Formação Paraca NP1cpsa Membro Formação Paraca NP1cpsa Membro Formação Paraca	;ão Rio V ;ão Cuba ;ão Cuba do Cuba do Poço do Garro o Serra c o Sumide da dos P o Hidrelé atu o Serra c o Morro o	/erde atão Verde te do Andrequicé ouro Vilões trica da Batalha la Anta do Ouro	Grupo Bambuí NP3sh Forma NP3sh Forma Memb NP1bcd	ição Serra da S ção Serra de S acão Sete Lado oro Lagoa Santa	audade aanta Helena as a		
3.2.3 - Características Metalogenéticas

A região localizada na divisa entre o Cráton do São Francisco e a Faixa Brasília (entre Minas Gerais e Goiás) possui um importante contexto geológico no Brasil devido à sua complexa estruturação litológica e, principalmente, aos recursos minerais existentes. O primeiro destaque mineral vem do Distrito de Zinco Vazante, que está localizado no Grupo Vazante, composto por uma sequência Proterozóica de rochas carbonáticas e siliciclásticas. O Distrito de Zinco Vazante possui um depósito de silicato de zinco hipogênico de classe mundial hospedado em rochas dolomíticas (Monteiro, 2002).

Os principais depósitos de fosfato sedimentar explorados na área de estudo são as minas de Rocinha e Lagamar (Dardenne et al., 1997) hospedados na Formação Serra de Santa Helena (Grupo Bambuí), os mesmos são distribuídos a longo de uma faixa NE-SW a sul do município de Lagamar e são a principal fonte de fertilizantes nesta região (Dardenne et al., 1998). A mineralização do fosfato concentra-se em lentes, laminações e agregados cristalinos de carbonato-fluorapatita, sendo que os fosforitos são associados às ardósias cinza-escuras, carbonosas e carbonáticas, podendo ocorrer também como fosforito intraclástico, principalmente para a mina de Lagamar. A gênese dos depósitos de fosfato está relacionada a evolução da matéria orgânica em um ambiente de transição entre condições redutoras para oxidante em ambiente glacio-marinho profundo. Para a mina de Rocinha os teores variam de 10 a 15% de P₂O₅, com reservas de 415 milhões de toneladas, enquanto para Lagamar as reservas estimadas são de 5 milhões de toneladas com teor de 30 a 35% de P₂O₅. O Grupo Bambuí (Formação Serra da Saudade) ainda apresenta pequenas ocorrências de "verdete" (rochas com alto teor de potássio), que atingem cerca de 9,65% do K2O (Moreira, 2015).

O potássio explorado a partir das ocorrências de argilitos e siltitos são obtidos da glauconita (aluminossilicato hidratado de potássio) e são estratigraficamente correlatos à sequência siliciclástica pelítica da Formação Serra da Saudade (Grupo Bambuí), o teor de K₂O pode variar de 9,65 a 12%, (Pinho et al. 2017). Esta região ainda apresenta mais de 200 corpos kimberlitcos e lamproíticos localizados nas porções sul e sudoeste da área (hospedados principalmente nos grupos Ibiá e Canastra) e notável presença geológica / geomorfológica de Serra Negra (intrusão ultramáfica alcalina), apresentando teor de TiO₂ que atinge cerca de 34 % (Pinho et al. 2017).

Andrade e Chaves (2009) propõem um modelo de evolução para as ocorrências diamantíferas na área de estudo, na qual destaca a relação entre os depósitos diamantíferos fanglomeráticos e aluvionares, na região de Coromandel, e sua relação com as fontes kimberlíticas proximais. Os autores contextualizam que a maior parte das intrusões kimberlíticas na área ocorreram entre 120 a 80 Ma. A configuração dos depósitos indica o contexto de leques aluviais de alta energia, com matriz argilosa com elevada quantidade de magnetita (Mg-Ilmenita e Piropo), o que destaca a contribuição kimberlítica e vulcanoclásticas como o potencial aporte diamantífero.

3.3 - Hidrografia

O contexto hidrográfico da área de estudo (Figura 5) compreende ao divisor de águas das bacias do Médio São Francisco e do Alto Paranaíba, ambos de relevância nacional e os impactos na cabeceira destas bacias pode dispersar elementos potencialmente tóxicos para diversos municípios nos estados de Minas Gerais e Goiás. As bacias destes rios estão sob um contexto pluviométrico anual com variação de 1200 a 1700 mm, com temperaturas entre 10 °C e 30 °C (Pinho et al. 2017).

A bacia do Alto Paranaíba localiza-se nas mesorregiões do Alto Paranaíba e do Triângulo Mineiro, com parte de sua área no estado de Goiás. A área total da bacia é de 22.409 km² e engloba completamente os municípios de Patos de Minas, Monte Carmelo e Araguari, enquanto os municípios de Paracatu e Unaí possuem parte de suas áreas no contexto hidrográfico da bacia. A nascente do Rio Paranaíba situa-se na Serra da Mata da Corda, com altitude por volta de 1.100 metros a partir deste ponto o rio percorre 100 km até a mancha urbana de Patos de Minas e após mais 150 km o rio tornase o limite estadual entre Goiás e Minas Gerais até o encontro com o rio Grande, onde ambos contribuem para a Formação do rio Paraná. Os principais biomas na área da bacia do Alto Paranaíba são o Cerrado e a Mata Atlântica, com suas coberturas desmatadas devido aos diversos usos presentes na bacia, principalmente a pecuária e agricultura (ANA, 2013).

A bacia do Médio São Francisco é subdividida em 11 sub-bacias, sendo que a área de estudo se localiza na sub-bacia do rio Paracatu, esta por sua vez possui área de 45.600 km² nos estados de Minas Gerais e Goiás, além do Distrito Federal. Os municípios de João Pinheiro, Vazante, Lagoa Grande, Brasilândia de Minas, Dom Bosco, Natalândia, Cabeceira Grande são completamente inseridas na sub-bacia, além destes são parcialmente inseridos os municípios de Unaí, Paracatu, Bonfinópolis de Minas, Guarda Mor, Presidente Olegário, Buritizeiro, Lagamar, Santa Fé de Minas e Patos de Minas. O rio Paracatu possui sua nascente no município de Lagamar, a uma altitude de 950m e sua extensão é de 485 km até desaguar no rio São Francisco. Todo o território da sub-bacia está inserido no bioma Cerrado cuja cobertura foi afetada principalmente pela pecuária e agricultura, composta principalmente por plantações de milho, soja, feijão, cana-de açúcar (IGAM, 2006).



Figura 5 – Hidrografia da área de estudo. Fonte: ANA.

3.4 - Geomorfologia

A área de estudo possui forte controle geomorfológico relacionado com fatores climáticos, tectônicos, litológicos e a consequente erosão diferencial que moldaram a paisagem geomorfológica. Pinho et al. (2017) indica 7 domínios geomorfológicas pertinentes na área, são eles:

Domínio 1: sobre as rochas dos Grupos Ibiá Bambuí e também dos complexos Monte Carmelo e Abadiados Dourados, onde o terreno é composto por morros ondulados com cotas entre 700 e 800 metros, o sistema de drenagens é dendrítico com vales abertos e com potencial de assoreamento. Domínio 2: sobre as rochas do Grupo Vazante, primordialmente pelos siltitos da Formação Serra do Garrote que promove influência no controle geomorfológico do relevo por sua baixa permeabilidade o que confere ao terreno um sistema de drenagens dendrítico com alta densidade e vales fechados. A intercalação entre lentes de quartzito com siltitos e filitos dá suporte à formação das serras alongadas e escarpadas da região, como altitudes em torno de 800 a 900 metros.

Domínio 3: trata-se das áreas com cobertura elúvio-coluvionares cenozóicas que se encontram em terrenos planos e ligeiramente onduladas em altitudes de 700 a 950 metros, com padrão de drenagem dendrítica de baixa densidade e com vales abertos com potencial à assoreamento. O baixo potencial energético das drenagens promove a concentração de vários corpos d'água.

Domínio 4: sobre a região dos quartzitos pertencentes ao Grupo Canastra, que possuem boa permeabilidade e conferem um padrão dendrítico de baixa densidade para o sistema de drenagens. Este domínio possui forte controle estrutural pelas falhas e fraturas presentes nesta região, o que confere a ocorrência de vales profundos com serras alongadas e escarpadas e altitudes que variam de 950 a 1300 metros.

Domínio 5: sobre as rochas do complexo intrusivo de Serra Negra, composto por uma estrutura circular ao sudeste da área de estudo a qual é composta em sua borda por quartizitos que promovem a formação de cristas alongadas e circulares com altitudes variando de 1100 a 1250 metros. O entorno da estrutura é representado por áreas de mais baixas e compostas por morros abaulados sobre as filitos e rochas alcalinas. Por se tratar de uma estrutura circular, o sistema de drenagens possui padrão radial-centrífuga.

Domínio 6: trata-se das extensas superfícies peneplanizadas sobe as coberturas detríticas originadas sobre as rochas quartzíticas do Grupo Canastra, as vulcânicas do Grupo Mata da Corda e sobre as alcalinas do complexo intrusivo de Serra Negra. As altitudes desta região variam de 950 a 1300 metros.

Domínio 7: composto por relevos cársticos com estruturas típicas como grutas, dolinas e sumidouros que ocorrem predominantemente sobre calcários e dolomitos da Formação Serra do Poço Verde, do Grupo Vazante e dos carbonatos do Grupo Bambuí.

3.5 - Aspectos Socioeconômicos

Essa região também experimenta um grande desenvolvimento humano, sendo responsável por 4% do PIB mineiro, devido às atividades de mineração e à grande expansão do agronegócio, que responde por 16,2% da produção total do Estado (a maior de Minas Gerais) (Fundação João Pinheiro, 2019). As principais atividades são baseadas em vários tipos de plantações, principalmente milho, soja e horticultura, além da pecuária, gado leiteiro e outros animais. Todas essas características fazem dessa região um importante polo econômico do Estado de Minas Gerais e, consequentemente, do Brasil. No entanto, essas atividades são suscetíveis a conflitos e seu principal impacto ao meio ambiente é a dispersão de elementos, principalmente os elementos potencialmente tóxicos (PTEs), que contribuem para o aumento das concentrações em solos, sedimentos, águas superficiais e subterrâneas, alterando o ambiente natural. valores encontrados no ambiente (Dellamatrice et al. 2014; Ribeiro et al. 2012). Por isso, conhecer a geoquímicos que influenciam direta e indiretamente o manejo do solo, principalmente áreas com alta influência antrópica (Carranza 2011, Guan et al. 2014, Rezaei et al. 2021).

3.6 - Uso do Solo

Compreender a disposição espacial dos diversos usos do solo na área de estudo é de elevada importância para possibilitar entender a relação entre as diferentes influências antrópicas na dispersão de elementos químicos nos sedimentos de corrente das bacias do Rio São Francisco e Paranaíba. Os dados de sensoriamento remoto obtidos para avalição do uso da cobertura são do projeto MapBiomas 4.0, o qual utiliza imagens multiespectrais do programa LANDSAT com resolução espacial de 30 metros. As imagens são ortorretificadas e os dados são acessíveis pela plataforma *Google Earth Engine*, com captação de registros referentes aos anos de 1985 a 2019 e frequência anual (Souza, 2017).

O projeto MapBiomas utiliza de algoritmos no processamento das imagens para a elaboração dos mapas de uso e cobertura do solo. As operações de cálculo são divididas duas etapas, sendo a primeira para produzir os mapas de uso específicos para a vegetação e biomas, enquanto a segunda é utilizada para a integração e produção dos mapas de mudança do solo e as matrizes estatísticas. As categorias de algoritmo são divididas em cinco classes para a elaboração do processo de integração à plataforma Earth, bem como a classificação e análise espacial dos dados, além da avaliação da acurácia do dado obtido. Para o presente estudo, serão utilizados os dados matriciais de uso e cobertura do solo para os anos de 1985 e de 2019 (Figura 6).

Os produtos permitem definir as principais influências de usos na dispersão de elementos químicos para as bacias analisadas no escopo deste projeto e assim obter pistas de prováveis fontes antrópicas de contaminação. Foram selecionados os dados de uso e ocupação do solo do projeto MapBiomas para os anos de 1985 por se tratar do dado mais antigo e, consequentemente como o menor nível de influência antrópica possível, estes foram comparados com o resultado do mapeamento para o ano de 2019.



Figura 6 – Uso e cobertura do solo da área de estudo para os anos de 1985 e 2019. Fonte: Mapbiomas

Coleção 5.0.

A análise dos dados de uso e ocupação da área de estudo possibilitou observar que, em 1985 (Tabela 9), o uso do solo com maior extensão espacial na área de estudo foram as pastagens (60,10%), em sua maioria localizadas na porção nordeste da área de estudo, sob o contexto da bacia do Rio São Francisco. A agricultura ainda nesse período possuía pouca expressão na área, com uma proporção de 6,36% do território de estudo. Já em menor escala, as áreas de floresta plantada, mineração e mancha urbana totalizaram 1,31% da área total sob análise. Em contrapartida, os usos do solo que caracterizam a as áreas preservadas da atividade antrópica, representadas pelas florestas naturais, ocorrem em 30,22% da área.

1985									
Uso do Solo	Proporção de Área	Área (Km ²)							
Floresta Natural	30,22%	5376,96							
Floresta Plantada	0,43%	765,09							
Pastagem	62,10%	11049,28							
Agricultura	6,36%	1127,35							
Soja	0,00%	0,00							
Mineração	0,76%	135,22							
Mancha Urbana	0,12%	21,35							

Tabela 9 – Proporção de área para cada uso do solo no território de estudo para o ano de 1985.

Ao se avaliar a evolução do território ao longo de 33 anos é possível observar que, em 2019 (Tabela 10) possibilitou observas que a vegetação nativa cobriu 31,98% da área, enquanto as florestas plantadas expandiram para 12,88%. Houve uma significativa mudança nas principais atividades econômicas na área de estudo, com redução para 18,44% do território utilizado para a pecuária, enquanto a agricultura representou 3,63%. Estas quedas são justificadas pela expressiva expansão do plantio de soja, principalmente na porção noroeste da área de estudo, sobre 31,80% da área total, substituindo tanto áreas de pastagem quanto em áreas de vegetação nativa, principalmente no contexto de platôs com coberturas cenozoicas. Nestas áreas poderão ser observados potenciais anomalias de fósforo, pela utilização de adubação fosfatada nas plantações extensivas possa ser o fator responsável para explicar as concentrações anômalas de tal elemento.

2019									
Uso do Solo	Proporção de Área	Área (Km ²)							
Floresta Natural	31,98%	5760,52							
Floresta Plantada	12,88%	2320,06							
Pastagem	18,44%	3321,57							
Agricultura	3,63%	6538,67							
Soja	31,80%	5728,09							
Mineração	0,91%	1639,17							
Mancha Urbana	0,35%	630,45							

Tabela 10 - Proporção de área para cada uso do solo no território de estudo para o ano de 2018.

4.1 - Amostragem e Análise Química de Sedimento de Corrente

Ao longo do Projeto Vazante - Paracatu (Pinho et al., 2017), foram realizadas coletas 1283 amostras de sedimentos de corrente (Figura 7), em diversas microbacias segundo a distribuição regional dos diferentes litótipos da área de estudo. Considerou-se a amostragem em estações que representam uma área de influência com dimensão inferior a 100 km², sendo a densidade amostral com a representatividade de uma amostra para cada 10 km², com o objetivo de obter a escala de estudo de 1:100.000 no território sob análise. A representação baseia-se em bacias de proveniência, nas quais cada ponto de amostragem está inserido em sua respectiva bacia, sendo assim o valor de concentração de sedimentos de corrente para aquele ponto representa o aporte sedimentar para todo o contexto espacial de sua respectiva bacia.

Os pontos de amostragem foram inicialmente definidos para abranger a maior quantidade de território estimado e distribuídos de forma que todos os litótipos sejam bem amostrados. Após ajustes posicionais em campo, aplica-se da delimitação automática de bacias de contribuição para cada ponto, pela utilização do pacote de ferramentas de *Hydrology*, do *software* ArcGis 10.5 sob modelos digitais de elevação da missão topográfica SRTM (*Shuttle Radar Topography Mission*) considerando como parâmetro de áreas bacias com até 100 km² para assim obter a representatividade de 1 amostra a cada 10km².

As amostras de sedimento ativo de drenagem foram coletadas de forma composta em canal ativo de corrente, já em laboratório elas são secadas a 60 °C em estufas, quarteadas e peneiradas em malhas com abertura <80 mesh (<0,175 mm). A escolha da fração tem por base a quantificação das frações silte, argila e areia fina, o que possibilita alcançar os principais componentes tanto da dispersão hidromórfica quanto da dispersão clástica e, consequentemente, por abranger a maior variabilidade de processos geoquímicos para mapeamentos regionais (Rose et al. 1979; Salomão, 2020).

45



300000

250000

Figura 7 - Localização dos pontos de coleta de amostras de sedimento de corrente para análise ICP-OES e ICP-MS.

Após o peneiramento o sedimento é então submetido a pulverização e digestão com água régia, a partir da utilização de alíquotas de 0,5 g em solução de 3ml composta por 1 volume de ácido clorídrico (HCl) e 3 de ácido nítrico (H2NO3). A solução é então aquecida em chapa a 95 °C e posteriormente diluída em 10 ml de água para então serem analisadas em ICP-OES (emissão óptica com plasma indutivamente acoplado) no caso dos elementos maiores e ICP-MS (Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado) para os menores e traços, totalizando 53 elementos químicos segundo seus respectivos limites de detecção do método analítico (Tabela 11).

Parâmetro	Unidade	Limite Inferior de Detecção	Limite Superior de Detecção
Ag	PPM	0,01	10
ĂĨ	%	0,01	1
As	PPM	1,00	10.000
Au	PPM	0,10	100
В	PPM	10,00	10.000
Ba	PPM	5,00	10.000
Be	PPM	0,10	10.000
Bi	PPM	0,02	10.000
Ca	%	0,01	15
Cd	PPM	0,01	10.000
Ce	PPM	0,05	1.000
Со	PPM	0,10	10.000
Cr	PPM	1,00	10.000
Cs	PPM	0,05	1.000
Cu	PPM	0,50	10.000
Fe	%	0,01	15
Ga	PPM	0,10	10.000
Ge	PPM	0,10	10.000
Hf	PPM	0,05	500
Hg	PPM	0,01	10.000
In	PPM	0,02	500
K	%	0,01	15
La	PPM	0,10	10.000
Li	PPM	1,00	50.000
Mg	%	0,01	15
Mn	PPM	5,00	10.000
Мо	PPM	0,05	10.000
Na	PPM	0,01	15
Nb	PPM	0,05	1.000
Ni	PPM	0,50	10.000
Р	PPM	50,00	10.000
Pb	PPM	0,20	10.000
Rb	PPM	0,20	10.000
Re	PPM	0,10	10.000
S	%	0,01	5
Sb	PPM	0,05	10.000
Sc	PPM	0,10	10.000
Se	PPM	1,00	1.000
Sn	PPM	0,30	1.000
Sr	PPM	0,50	10.000
Ta	PPM	0,05	10.000
Te	PPM	0,05	1.000
Th	PPM	0,10	10.000
Ti Ti	%	0,01	15
U	PPM	0,05	10.000
V	PPM	1,00	10.000
W	PPM	0,10	10.000
Ŷ	PPM	0,05	10.000
Zn	PPM	1,00	10.000
Zr	PPM	0,50	100

Tabela 11 – Elementos químicos analisados e respectivos limites de detecção do método analítico.

4.2 - Quantificação do background geoquímico

Para este estudo o *background* será representado por intervalos de valores de concentração que compreendem aos limites superiores e inferiores do background, como reconhecido por diversos autores (Gałuszka 2007, Gałuszka *et al.* 2014, Gałuszka et al. 2012, Matschullat *et al.* 2000, Reimann, 2005, Reimann & Caritat 2005, 2017, Salomão 2019, 2020), sendo que o limite superior será utilizado como referência para diferenciar as concentrações naturalmente disponíveis das anomalias geoquímicas.

Tendo em vista da natureza litológica dos sedimentos de corrente, os cálculos de background foram calculados segundo as metodologias mMad, TIF e a baseada nos percentis 90 e 98 para cada uma das 6 principais unidades litológicas presentes na área de estudo. Os cálculos foram realizados com os pontos de amostragem espacialmente dispostos sobre as litologias: (a) Complexo Monte Carmelo (CMC), (b) Complexo Abadia dos Dourados e Grupo Araxá (CAA), (c) Grupo Canastra (CAN), (d) Grupo Ibiá (IBI); (e) Grupo Vazante (VAZ), (f) Formação Serra da Saudade.

4.2.1 – mMAD

A definição e cálculo de background geoquímico possui ampla margem de possibilidades, com diferentes métodos utilizados para o mesmo propósito. Diversos são os métodos aplicados na literatura, sendo o mais clássico a utilização da Média $\pm 2 \cdot DP$ (Desvio Padrão). Comumente estes métodos necessitam que a distribuição do dado analítico seja normal, entretanto em estudos ambientais dificilmente os dados de concentração geoquímica possuem esse tipo de distribuição. Sendo assim é comum utilizar a log-transformação dos dados para forçar a normalização dos mesmos e, consequentemente, possibilitar a determinação confiável dos valores de background.

O cálculo do mMAD é realizado com a transformação logarítmica e, após a análise, o dado deve ser retransformado para escala original e assim os valores de background geoquímicos são definidos seguindo a equação (1)

$$MAD(y) = 1.4826 \cdot medianai|yi - medianaj(yj)| \therefore mMAD = 10(mediana(y) \pm 2 \cdot [MADy])$$
(1)

O MAD é uma metodologia mais robusta e que minimiza os efeitos de outliers por utilizar a mediana como medida de tendência central. Reimann et al. (2005) destacam que esta metodologia é uma substituta adequada para a técnica média $\pm 2\sigma$, considerada por Salomão (2020) como em desuso.

Como requisito inicial, o método TIF também necessita que os dados sejam previamente transformados na escala logarítmica (log10), a partir de então os limites inferior (LI) e superior (LS) de background são calculados segundo as equações 2 e 3. Sendo que apenas o LS é relevante para este estudo por ser tratar do limite além do qual um valor de concentração é considerado contaminação ou não.

$$TIF_{LI} = 10^{(Q1 - 1,5*AIQ)}$$
(2)

$$TIF_{IS} = 10^{(Q3 + 1,5*AIQ)}$$
(3)

Onde: Q1: Quartil 25%; Q2: Quartil 75%; AIQ (Amplitude Interquartil) = Q2 – Q1

Após o cálculo o valor final é transformado de volta à escala original do dado, seja ela em mg/kg ou % e, assim o valor de background é estabelecido.

4.3 - Análises Estatísticas

As análises estatísticas são realizadas sobre os dados de concentração de elementos para cada microbacia da área de estudo, com o objetivo de determinar o comportamento geoquímico dos elementos, bem como as respectivas respostas relativas às fontes potenciais de contaminação química, seja ela natural ou sob influência antrópica (Rose et al., 1979). Portanto, para máxima obtenção de informação a partir de dados geoquímicos utiliza-se técnicas de análise uni, bi e multivariada para sintetizar a informação em diagramas que possibilitam a interpretação dos principais *trends* geoquímicos e uma possível identificação da variação litológica, bem como suas respectivas zonas de alteração para a prospecção das principais fontes geogênicas de contaminação.

Os dados geoquímicos serão tratados baseados nas metodologias de Grunsky (2010), Reimann *et al.* (2002, 2008) e Carranza (2009), em análises estatísticas univariadas, bivariadas e mutivariadas.

4.3.1 - Análise Estatística Univariada

A primeira etapa do tratamento estatístico dos dados se dá com a estatística univariada, na qual cada variável (elemento químico) será analisada através de gráficos (*box-plot*, histogramas e curva de probabilidade normal) e do sumário estatístico dos elementos. Contudo, alguns cuidados com os dados devem ser adotados ao início do tratamento, como, por exemplo, o grau de detecção, que é a porcentagem de amostras que se apresentam acima do limite de quantificação/detecção, não poderão ser considerados em análises estatísticas que envolvam correlação entre variáveis (alta porcentagem de erro associado), o que não impede o tratamento destas pela análise univariada. Os elementos que se encontrarem abaixo do limite de quantificação/detecção do método analítico, também denominados "dados censurados", são colocados com a metade dos valores de seus limites de quantificação/detecção, com o intuito de permitir o tratamento de dados nos passos seguintes.

As próximas etapas são marcadas pela confecção dos gráficos e sumário estatístico com os dados brutos e com os dados log-transformados. Nesta etapa são avaliados a normalidade dos dados através do teste Shapiro-Wilk (Shapiro e Wilk, 1965), o resultado é a probabilidade (p-valor) que pode apoiar uma decisão sobre se a hipótese nula deve ser rejeitada. Caso o p-valor for maior do que a significância, a um nível de 5%, pode ser aceito que este dado segue uma distribuição normal.

O intuito da log-transformação do dado é devido ao fato das variáveis geológicas não apresentarem distribuição normal, mostrando múltiplas populações em suas distribuições. Tal característica é absolutamente normal em se tratando de mapeamento geoquímico regional, pois a grande diversidade de litotipos em uma determinada área corrobora tal característica. Para tanto, a log-transformação força uma normalização dos dados, amenizando o efeito de múltiplas populações. A partir disso, testa-se a normalidade dos dados com os dados brutos e com os dados log-transformação tem uma função muito recomendada para a determinação dos limiares (*threshold*) e, com isso, faz com que não se superestime anomalias positivas e nem se subestime anomalias negativas (Reimann *et al.*, 2008; Salomão, 2020).

Os dados obtidos a partir da análise geoquímica dos sedimentos de corrente, após serem tratados com técnicas de estatística univariada, são então espacializados em mapas geoquímicos baseados em percentis. A representação dos mapas unielementares ocorrem de dois modos, sendo a primeira com a apresentação de bacias de proveniência sedimentar, cada qual com suas respectivas classes de concentração para determinado elemento. A segunda representação é a plotagem de pontos de concentração sobre o mapa geológico da área de estudo.

A simbologia para os mapas de bacias e de pontos é baseada na metodologia de Reimann et al. (2008) e trata-se da representação dos quartis apresentados nos gráficos *Box Plot*, o que possibilita a representação visual da frequência de distribuição dos dados elementares e sua amplitude de distribuição. No gráfico é apresentado as mesmas medidas observadas no sumário estatístico como a mediana (valor de background), limiares inferior (Q1) e superior (Q2). Os *whiskers* são as linhas que vão além de Q1 e Q2, sendo que o superior representa as anomalias de 1^a, 2^a e 3^a ordens, já o inferior apresenta as anomalias negativas.

A simbologia (Figura 8) para o mapa de pontos é representada por: um círculo maior que tratase de *outliers* inferiores; um círculo médio que compreende as amostras entre o limite do *whisker* inferior até 25% (Q1) do total de amostras; o círculo menor é tratado como os valores entre Q1 (25%) e Q3 (75%), faixa que compreende a amostras de tendência central de valores de concentrações, esse intervalo representa a amplitude interquartil (AIQ) que também é considerada como a estimativa de representação do valor de *background* para uma população de valores de concentração; o símbolo em cruz representa as amostras com valores de concentração elevados em relação à faixa de background, são os valores entre Q3 e o limiar do *whisker* superior, este por sua vez calculado como Q3 + 1,5*AIQ. As anomalias compreendem aos valores maiores do que o *whisker* superior, sendo que as de terceira ordem são definidas pelos valores superiores ao cálculo de Q3 + 1,5*AIQ; as anomalias de segunda ordem representam os valores superiores a Q3 + 3,0*AIQ; enquanto as de terceira ordem, são a partir dos valores de Q3 + 4,5 AIQ. Destaca-se que nos mapas de bacia de proveniência sedimentares, as faixas de valores de concentração são representadas por uma grade de cores.





Figura 8 – Representação da simbologia cartográfica com base em gráficos Box Plot, (a) mapa de bacias e
(b) mapa de pontos. AIQ = Amplitude Inter-Quartil; Q1: percentil 25%; Q2: percentil 50%; Q3 = Percentil 75%. Modificado de: Pinho et al. 2017.

4.3.2 - Análise Estatística Bivariada

A relação entre duas variáveis pode ser estimada através da utilização da matriz de correlação, sendo que para tanto, três metodologias são amplamente utilizadas para a determinação do coeficiente de correlação, que são: Pearson, Spearman e Kendall (Galton, 1890; Spearman, 1904 e Kendal, 1938). Todos estes métodos resultam em valores entre -1 e 1 que expressão o quão relacionadas são duas variáveis. O valor 1 indica correlação perfeita entre variáveis, sendo ela positiva (1) ou negativa (-1), enquanto o 0 indica que não há relação sistemática entre duas variáveis. Vale ressaltar que a análise de correlação é o passo inicial para aplicação dos métodos multivariados como Análise de Principais Componentes e Análise Fatorial (Reimann et al. 2008).

Apesar do método de correlação de Pearson ser usualmente o mais utilizado em diversas áreas, este foi preterido em relação ao Spearman, tendo em vista que o último é muito menos influenciado por *outliers* presentes no banco de dados, assim esse método possibilita estimar uma correlação mais realista na parte principal dos dados de concentração geoquímica. Outro ponto positivo para este método é a não necessidade de que o dado seja transformado para a análise. Portanto a correlação de Spearman é utilizada para avaliar se o comportamento de aumento de concentração de um elemento corresponde a um aumento ou redução nos valores de concentração de outro elemento.

Ao se trabalhar com técnicas estatísticas bivariadas é possível elaborar a matriz de correlação para definir as prováveis associações geoquímicas e orientar sobre os prováveis grupos de elementos que irão compor os principais fatores da etapa multivariada. O diagrama binário de correlações também possibilita a utilização de elementos farejadores para a interpretação de fontes de outros elementos, como é o caso do As que pode indicar a localização de fontes auríferas. Na presente metodologia a matriz de correlação é disposta em tabela segundo as seguintes cores e seus respectivos intervalos de valores: (a) Vermelho – 0,99 a 0,80; (b) Amarelo – 0,80 a 0,65; e (c) Verde – 0,65 a 0,50.

4.3.3 - Análise Estatística Multivariada

4.3.3.1 - As transformações por razões logarítmicas e o conceito de dados composicionais

Uma matriz fechada ou sistema numérico fechado é um conjunto de dados em que as variáveis individuais não são independentes umas das outras, mas sim relacionadas, por exemplo, com sendo expressas como uma porcentagem (ou ppm (mg / kg)), ou seja, somam uma constante, por exemplo, 100 % ou 1. Assim, as variáveis expressas como dados percentuais não são independentemente livres para variar. Diversos são os autores que tratam da problemática de realizar análises estatísticas em um sistema de números fechados (Woronow e Butler, 1986; Aitchison et al., 1986 2000, 2005). Em análises estatísticas multivariadas, muitas vezes a negligência em se trabalhar com sistemas numéricos fechados pode resultar em resultados errôneos como, por exemplo, a correlação negativa tem maiores chances de serem artificiais do que no caso de um sistema aberto (Reimann et al., 2008).

Os valores de concentração de sedimentos de corrente são dados composicionais, portanto, representam um sistema de números fechado em que cada variável não é independente uma da outra, mas sim representam o todo (Yousefi et al. 2014), ou seja, a soma de todos os valores representa 100% do sistema fechado. Para estes casos, a utilização de técnicas de transformações não lineares, como a logarítmica simples (log₁₀), não são suficientes para o caso das análises estatísticas multivariadas devido a possibilidade de surgimento de correlações espúrias causada pelo efeito de "fechamento" dos dados composicionais (Filzmoser et al. 2010; Reimann et al. 2012; Salomão, 2020). Para abrir os dados e destruir os efeitos do fechamento, várias formas de transformações de dados estão disponíveis. O trabalho pioneiro em abordar a questão do fechamento foi realizado por Aitchison na década de 1980 (Aitchison et al. 1986, 2000, 2005), e as transformações de razão logarítmica aditivas (ALR) e centradas (CLR) derivam desse trabalho. Egozcue et al. (2003) introduziram a transformação de razão logarítmica isométrica (IRL) que possui boas propriedades matemáticas e geométricas (Reimann et al. 2008).

Tendo em vista que a Análise Fatorial é baseada na matriz de covariância, para os dados composicionais deve-se realizar transformações que possibilitam a "abertura" do dado, para tanto, Reimann *et al.* (2008) destacam sobre a utilização da transformação *Center log-ratio* (CLR) com intuito de alcançar a distribuição normal multivariada e assim evitar que a não-normalidade dos dados geoquímicos afete a matriz de covariância. A transformação CLR foi aplicada segundo a equação que representa as razões logarítimicas para cada componente segundo a média geométrica de todos os componentes e foi realizada pela utilização do pacote *opensource* Co-Da-Pack.

4.3.3.2 - Análise Fatorial

Análises estatísticas multivariadas são aplicadas em diversos estudos para avaliar padrões de comportamento multielementar em diferentes matrizes como sedimentos, solos e água (Larizzatti et al. 2018, Reimann et al. 2002; Senthikumar et al., 2008; Salomão, 2021; Yuan et al. 2013). Em mapeamentos geoquímicos trabalhar com grande número de elementos, torna complexa a elaboração e análise geoespacial. Para auxiliar na redução de dimensionalidade a Análise Fatorial pode ser utilizada para caracterizar grupos variados de elementos com padrões geoquímicos similares, além de permitir identificar padrões que antes estavam ocultos nos dados (Salomão, 2020).

O método é baseado na comunalidade, ou seja, para cada variável a comunalidade é definida por variâncias comuns entre os elementos e estes agrupamentos são representados por fatores (Albanes et al., 2007). Assim, ao se elaborar mapeamentos geoquímicos, em vez de se utilizar mapas unielementares para 40 ou mais elementos, são elaborados mapas de 4 a 6 fatores que contém informações pertinentes ao conjunto de novas variáveis que estão relacionadas aos processos controladores da distribuição espacial dos dados (Reimann *et al.*, 2008).

A Análise Fatorial (AF) e a Análise de Principais Componentes (APC), são baseadas na estrutura de correlação das variáveis ou na matriz de correlação e para dados composicionais, como os resultados analíticos de amostra de sedimento, métodos de abertura do dado devem ser considerados. Em ambos os métodos o resultado é um sumário sobre a estrutura multivariada inerente ao banco de dados. A diferença principal entre os métodos é que a APC considera a máxima variância de todas as variáveis, enquanto a AF permite que fatores comuns não expliquem a variabilidade total do sistema (Reimann et al., 2002). Sendo assim a aplicação da AF implica na existência de fatores únicos que podem ter comportamentos diferentes em relação a maioria de todos os outros fatores. Reimann et al., (2002) destacam que, para dados geoquímicos, a Análise Fatorial possui maiores chances de determinar estruturas comuns ao comportamento do dado, assim este método calcula cargas fatoriais (*Loadings*) e amostrais (*Scores*) para o agrupamento de dados inserida no modelo (Salomão, 2020).

A AF necessita de alguns pré-requisitos para sua aplicação, como a escolha do tipo de método de extração (fatores principais e máxima verossimilhança), a determinação prévia do número potencial de fatores, a escolha do método de rotação (Varimax (Kaiser, 1958), Promax (Hendrickson and White, 1964), Oblimin (Harman, 1976) e Quartimin (Carroll, 1953)) e a remoção prévia de variáveis. Para tanto, a Análise Fatorial foi aplicada nos dados transformados pela razão CLR através do método de Análise de Fatores Principais com objetivo de inferir sobre os fatores que controlam as associações multielementares e sua relação com as fontes litológicas e potenciais influências antrópicas. O objetivo do método é explicar a variação existente nos dados multivariados, ao assumir que os fatores obtidos permitem detectar padrões estruturais dos dados multivariados, o que não poderia ser observado apenas com a análise univariada (Reimman et. al, 2002, 2008).

A AF foi aplicada pelo método de extração dos fatores por componentes principais, inicia-se com o cálculo dos autovalores e respectivos autovetores a partir da matriz de variância e covariância ou de correlações entre variáveis. Os autovetores constituem os componentes principais e resultam do carregamento das variáveis originais de cada um deles, sendo que estes carregamentos são considerados as medidas relativas de importância de cada variável em relação aos componentes principais. Os sinais, seja negativo ou positivo, indicam a relação de proporcionalidade direta ou inversa entre as variáveis. Quando expressas como vetores, em um sistema de coordenadas ortogonais em que o comprimento representa a magnitude, as variáveis irão agrupar-se segundo o relacionamento entre si. Através desses agrupamentos poderão passar eixos, denominados fatores, que indicaram o valor da projeção dos vetores sobre os eixos, denominado carga fatorial. Os fatores são representantes do número mínimo de causas condicionantes de um máximo de variabilidade existente. A comunalidade (h²) é a soma dos quadrados das cargas fatoriais das variáveis sobre cada fator, o que serve para indicar a eficiência dos fatores na explicação da variabilidade total do sistema. No caso das componentes principais a matriz de carregamento de cada variável, ao ser multiplicada pela matriz original dos dados, fornecerá a matriz de contagens (scores) de cada fator em relação às componentes principais.

A Análise Fatorial foi realizada pelo método de extração dos fatores por principais componentes utilizando a transformação razão logarítmica CLR e método de rotação ortogonal varimax para facilitar a interpretação de resultados ao simplificar a matriz de dados transformados. Como requisito prévio para a aplicação do método estatístico, foi utilizado o gráfico *Scree Plot* (Figura 31) e definido a utilização do critério de Kaiser (1958) que considera autovalores relevantes quando maiores do que 1. Sendo assim, foram determinados 6 fatores que representam de 75,12% da variância do sistema de dados de sedimentos de corrente, sendo que foi considerado valores superiores a +0,50 e inferiores a -0,50 como correlações significativas. A Tabela 16 apresenta os valores de correlação entre os elementos para os 6 fatores principais (Tabela 17) obtidos a partir da Análise Fatorial.

4.4 - Autocorrelação Espacial

A avaliação da autocorrelação espacial entre os usos do solo e as concentrações de elementos dispersos nas bacias de contribuição de sedimentos são avaliadas pelo Índice I de Moran Local (Autocorrelação Espacial), que pode indicar o comportamento da relação entre bacias com altas proporções de áreas, de um determinado uso do solo, com altas concentrações de elementos dispersos nesta bacia. A proposta é avaliar se um uso do solo promove a dispersão ou não de certos elementos na bacia de contribuição sedimentar.

O Índice I de Moran foi estabelecido por Luc Anselin (1994) para testar a autocorrelação local e para a detecção de objetivos espaciais influenciados pelo indicador Moran Global. Esta ferramenta estatística é realizada a partir da análise das covariâncias entre as diferentes unidades de área. O Índice Global de Moran indica o nível de interdependência espacial entre todos os polígonos analisados, em contrapartida o Índice de Moran Local pondera sobre a covariância entre um polígono e as feições espaciais adjacentes definida em função de uma distância.

As análises de associação espacial assumem a ocorrência de uma estabilidade estrutural, especificamente quando um elevado número de observações é utilizado (Anselin, 1994), portanto é possível utilizar o Índice de Moran Local como ferramenta para indicar a magnitude da significância de clusters de valores iguais.

Para ser realizada a análise precisa ser elaborada por unidades de áreas, que para este caso são bacias de proveniência, para tanto os dados associados à essas unidades devem ser normalizados na mesma escala como, por exemplo, 0 a 1 ou 0 a 100, sendo que foram considerados como variáveis a proporção de área de uso do solo presente em uma bacia, com o respectivo valor de concentração de um determinado elemento químico (Moura e Fonseca. 2020). A proposta é avaliar a relação entre usos do solo e como esses usos influenciam no valor de concentração de elementos disperso nos sedimentos de corrente.

O Índice I de Moran Local mede a autocorrelação espacial de uma localização específica com seus respectivos vizinhos. Sendo que os valores positivos significantes indicam que os valores de uma variável são semelhantes em grandeza aos valores de outra variável, ou seja, indicam que há semelhança na distribuição espacial destes fatores. Enquanto os valores negativos indicam que há dissimilaridade espacial entre as variáveis avaliadas (Moura e Fonseca. 2020). O Índice I de Moran Local é calculado pelo software GeoDa versão 1.18, (Referências 31 e 48) para uma localização i é espacialmente associada aos seus vizinhos, de acordo com as equações 4 e 5:

$$I_i = \frac{x_i - \overline{x}}{S_i^2} \sum_{j=1}^N w_{ij}(x_i - \overline{x})$$

$$\tag{4}$$

$$I_i = \frac{x_i - \overline{x}}{S_i^2} \sum_{j=1}^N w_{ij}(x_i - \overline{x})$$
(5)

A interpretação objetiva do Índice de Moran local é de que em locais onde valores significativamente altos e positivos indicam a presença de um *cluster* de valores de magnitudes tanto alto como baixos, enquanto os valores significativamente baixos pressupõem uma desigualdade na associação espacial na localidade sob análise. Ou seja, para o presente estudo, a proposta é interpretar como um determinado uso do solo, segundo sua proporção de área em uma determinada bacia, tem relação de grandeza positiva com contaminações de certos elementos potencialmente tóxicos, por exemplo, para áreas de agricultura a utilização de fertilizantes pode promover a dispersão de elementos como o potássio.

5.1 - Análises Estatísticas utilizadas para a interpretação dos dados geoquímicos

Os resultados obtidos para sedimentos de corrente foram explorados usando técnicas estatística univariada, incluindo sumário estatístico, gráficos box-plot, mapas geoquímicos baseados em percentis (baseado nos gráficos box-plot). A utilização de sumário estatístico (Tabela 12Tabela 12) é o primeiro passo para a análise exploratória dos dados e tem por objetivo determinar os principais tendências e estruturas em conjuntos de dados (Grunsky, 2010). Nesta etapa, foram utilizados para a estatística univariada, 39 elementos que compõem as amostras de sedimentos de corrente da área de estudo, sendo que o Au, B, Ge, In, Na, S, Se, Ta, Te e Ti não serão aproveitados para a análise estatística bi, multivariadas e determinação de background, por não atingirem os níveis desejáveis para os seus respectivos graus de detecção. Vale ressaltar que o elemento Ag não será considerado no tratamento dos dados por problemas com o branco analítico superestimado durante a análise química. As tabelas foram adicionadas as concentrações médias da crosta superior (*Mean Upper Crust Concentration* – UCC – Poldervaart e Green, 1959; Taylor, 1964; Wedepohl, 1995; Rudinick e Gao, 2003) para os elementos analisados, com o intuito de compará-los e avaliar o enriquecimento dos mesmos.

Foi realizado o teste Shapiro-Wilk com nível de significância de 0,05 para avaliar a normalidade tanto dos dados brutos quanto dos log-transformados, em todos os casos os valores foram inferiores a significância, o que confirma que os dados geoquímicos dificilmente possuem distribuição normal devido as múltiplas populações (Reimann et al., 2008; Grunsky, 2010; Lapworth et al., 2012).

Tabela 12 - Sumário estatístico para os 39 elementos selecionados na área de estudo. <ND% = porcentagem valores abaixo da detecção; CV = Coef. de Variação; Q1 = Quartil 25%; Med= Mediana; Q3 = Quartil 75%; AIQ = Intervalo Interquartil; Assit. = Assimetria; p.SW = p valor (Saphiro Wilk); DP = Desvio Padrão.

		<nd< th=""><th></th><th></th><th>MAD</th><th></th><th></th><th></th><th></th><th></th><th></th><th></th><th></th><th></th><th></th><th></th><th></th><th></th></nd<>			MAD													
Elem.	Unid.	(%)	Média	CV	in id	Mín	Máx	Q1	Med	Q3	Q3 +1,5*AIQ	Assit.	p.SW	DP	DP (Log)	Média (Log)	CV (Log)	Assit (Log)
Ag	%	82,70	0,07	4,62	0,2	0,01	6,30	0,03	0,05	0,07	0,13	21,63	<0,05	0,23	0,48	-1,43	-0,33	-0,49
Al	mg/kg	100,00	19273,27	0,96	44444,64	2700,00	113100,00	10700,00	14900,00	22600,00	40450,00	2,67	<0,05	14350,45	0,26	4,20	0,06	0,50
As	mg/kg	96,88	6,13	0,98	22,68	0,05	64,00	3,00	5,00	8,00	15,50	3,18	<0,05	4,90	0,45	0,64	0,71	-2,28
Ba	mg/kg	99,77	102,56	1,32	207,25	2,50	1750,00	58,00	80,00	111,00	190,50	7,13	< 0,05	105,65	0,28	1,91	0,15	0,01
Be	mg/kg	99,14	1,11	1,36	2,99	0,05	30,50	0,60	0,90	1,30	2,35	12,13	< 0,05	1,23	0,32	-0,07	-4,37	-0,40
Bi	mg/kg	100,00	0,23	0,72	0,67	0,02	2,85	0,14	0,21	0,30	0,54	5,20	< 0,05	0,15	0,25	-0,70	-0,36	-0,40
Ca	%	96,88	753,12	2,41	2268	50,00	18900,00	300,00	500,00	800,00	1550,00	8,87	< 0,05	1206,77	0,39	2,69	0,15	-0,11
Cd	mg/kg	91,74	0,15	31,90	0,23	0,01	51,23	0,03	0,05	0,09	0,18	28,51	< 0,05	1,59	0,48	-1,33	-0,36	0,28
Co	mg/kg	100,00	14,60	1,31	65,17	0,30	262,20	5,70	11,50	19,10	39,20	6,40	< 0,05	15,04	0,41	1,00	0,41	-0,68
Cr	mg/kg	100,00	55,31	4,99	106,34	2,00	4180,00	23,00	33,00	51,00	93,00	18,68	< 0,05	164,54	0,32	1,55	0,21	1,02
Cs	mg/kg	100,00	1,46	1,29	3,66	0,12	11,80	0,70	1,01	1,74	3,30	2,88	< 0,05	1,30	0,30	0,05	5,91	0,43
Cu	mg/kg	100,00	24,63	0,65	60,34	3,00	177,80	15,50	22,50	30,30	52,50	3,34	0,27	14,52	0,22	1,33	0,17	-0,06
Fe	%	99,38	38987,45	0,60	102563,29	2400,00	150000,00	24000,00	35600,00	49400,00	87500,00	1,66	<0,05	21373,70	0,25	4,53	0,05	-0,60
Ga	mg/kg	100,00	7,75	0,74	17,01	1,20	36,90	4,80	6,40	9,20	15,80	2,09	<0,05	4,75	0,23	0,82	0,28	0,17
Hf	mg/kg	79,58	0,19	1,71	0,81	0,03	2,44	0,06	0,13	0,23	0,49	3,72	<0,05	0,22	0,44	-0,94	-0,46	-0,01
Hg	mg/kg	76,07	0,03	1,29	0,16	0,01	0,37	0,01	0,02	0,04	0,09	4,12	<0,05	0,03	0,39	-1,74	-0,23	-0,13
K	%	99,69	1577,32	0,63	3790,24	50,00	7300,00	1000,00	1400,00	2000,00	3500,00	1,47	< 0,05	886,81	0,28	3,12	0,09	-1,20
Li	mg/kg	93,14	6,42	1,01	22,68	0,50	47,00	3,00	5,00	9,00	18,00	1,99	< 0,05	5,06	0,39	0,66	0,59	-0,80
LREE	mg/kg	100,00	105,68	1,09	227,33	9,43	1101,45	60,17	85,52	116,08	199,95	4,66	< 0,05	92,84	0,26	1,94	0,13	0,54
Mg	%	96,73	962,67	2,55	3608,66	50,00	37000,00	300,00	600,00	1100,00	2300,00	13,20	<0,05	1530,10	0,42	2,78	0,15	-0,18
Mn	mg/kg	100,00	565,70	1,53	3439,59	9,00	5419,00	168,00	387,00	736,00	1588,00	2,55	<0,05	592,11	0,46	2,54	0,18	-0,32
Mo	mg/kg	100,00	0,94	2,05	2	0,08	16,42	0,45	0,64	0,95	1,70	5,96	<0,05	1,31	0,29	-0,16	-1,78	1,20
Nb	mg/kg	99,61	0,86	3,74	2,62	0,03	21,70	0,23	0,42	0,83	1,73	6,63	<0,05	1,57	0,44	-0,33	-1,32	0,54
Ni	mg/kg	100,00	23,80	3,90	60,67	2,10	1565,00	9,70	16,00	24,10	45,70	19,11	<0,05	62,38	0,33	1,20	0,27	0,62
Р	mg/kg	99,30	438,92	1,65	1077,28	25,00	10000,00	217,00	339,00	477,00	867,00	9,26	<0,05	558,23	0,31	2,52	0,12	0,20
Pb	mg/kg	100,00	20,19	1,26	50,21	3,00	481,00	11,30	17,20	23,90	42,80	13,45	<0,05	21,65	0,24	1,23	0,20	0,42
Rb	mg/kg	100,00	14,78	1,03	32,27	0,30	112,90	8,60	11,80	17,00	29,60	3,40	<0,05	12,19	0,30	1,07	0,28	-0,38
Sb	mg/kg	100,00	0,57	4,37	1,53	0,06	54,96	0,25	0,40	0,62	1,18	25,96	< 0,05	1,75	0,31	-0,40	-0,76	0,57
Sc	mg/kg	100,00	6,11	1,11	15,28	0,20	59,50	3,10	4,60	7,20	13,35	3,37	0,46	5,10	0,29	0,69	0,42	0,19
Sn	mg/kg	99,69	1,59	1,30	3,98	0,15	35,20	0,90	1,20	1,90	3,40	10,59	<0,05	1,56	0,25	0,11	2,20	0,49
Sr	mg/kg	99,61	10,89	5,56	19,98	0,25	509,70	3,30	5,20	8,50	16,30	10,27	<0,05	28,89	0,39	0,76	0,51	1,04
Th	mg/kg	100,00	9,11	1,67	15,47	0,70	120,70	5,10	6,60	9,00	14,85	6,04	<0,05	11,03	0,27	0,85	0,32	1,00
U	mg/kg	100,00	1,21	1,33	2,27	0,18	20,95	0,68	0,91	1,27	2,16	6,68	<0,05	1,21	0,26	-0,01	-20,01	0,82
v	mg/kg	100,00	55,97	0,94	136,71	3,00	559,00	31,00	44,00	67,00	121,00	3,19	0,89	41,46	0,27	1,66	0,16	0,11
W	mg/kg	71,55	0,32	3,21	1,56	0,05	12,80	0,05	0,20	0,30	0,68	9,86	<0,05	0,64	0,45	-0,77	-0,58	0,52
Y	mg/kg	100,00	8,56	0,75	27,72	0,87	57,90	4,48	7,72	10,96	20,68	2,61	<0,05	5,81	0,28	0,85	0,34	-0,31
Zn	mg/kg	100,00	46,28	2,54	121,28	2,00	2458,00	22,00	35,00	53,00	99,50	19,01	<0,05	89,02	0,31	1,53	0,20	0,14
Zr	mg/kg	99,06	9,27	1,73	28,58	0,25	111,00	3,60	6,20	10,10	19,85	3,81	<0,05	10,76	0,39	0,79	0,50	-0,17

5.2 - Distribuição dos elementos químicos na área de estudo e os mapas geoquímicos unielementares

A região de estudo possui oito unidades geológicas principais, inseridas em 3 compartimentos geotectônicos, a saber, 1) zona interna da Faixa Brasília, a qual aflora as rochas do Grupo Araxá (composta por micaxistos depositados em proximidades de trincheira, com formação de prisma acrescional, com feições ofiolíticas associada), as litologias dos Complexos Monte Carmelo (corpos granitoides indiferenciados intrudidos em xistos) e Abadia dos Dourados (composto por anfibolitos, vulcânica ácida e filitos); 2) zona externa da Faixa Brasília, onde ocorrem os Grupos Canastra, (sequência psamo-pelítica plataformal) e Ibiá, (diamictitos e calciofilitos derivados de ambiente plataformal com sedimentação proveniente de arcos); 3) zona cratônica, onde afloram os Grupos Vazante (sequências clásticas com contribuições carbonáticas, associadas a margens passivas) e Bambuí (bacia intracratônica). Cada unidade geológica possui características que influenciam no comportamento geoquímico dos elementos, logo os valores de *background* geoquímico serão diferentes para cada litotipo presente na área de estudo.

Portanto, as Figuras 9, 10 e 11 apresentam a distribuição dos elementos maiores, menores e traços analisados para sedimento de corrente de cada unidade geológica supracitada, baseados na distribuição dos gráficos *box-plot*. As Figuras 12 a 29 mostram a distribuição em área dos principais elementos analisados para sedimentos de corrente em mapas de pontos e mapas de bacias de proveniência (simbologia mostrada no Item 6.2.3, figura 6.2). As amostras coletadas em terreno do Grupo Araxá e do Complexo Abadia dos Dourados foram contabilizadas juntas, pois possuem baixa densidade amostral sobre seus domínios, além de serem unidades geológicas contíguas. Pelo mesmo motivo, as amostras que pertencem ao Grupo Mata da Corda (metatufos de composição alcalina) e ao Maciço Alcalino de Serra Negra estão integradas à Formação Serra da Saudade (representante do Grupo Bambuí).

A partir dos gráficos boxplots dos elementos maiores é possível observar o que as rochas de alto grau metamórfico da zona interna (Complexo Monte Carmelo, Abadia dos Dourados e Grupo Araxá) possuem maiores medianas para os elementos K, Mg. As medianas das rochas da zona cratônica (Grupo Vazante e Formação Serra de Santa Helena) obtiveram maiores valores para os elementos Mn. Quanto aos valores anômalos, destaca-se o P para as rochas da Formação Serra da Saudade, do Grupo Mata da Corda e das Alcalinas de Serra Negra, sendo que na primeira há ocorrência da mineralização de fosfato em Lagamar, além de outras mineralizações nas outras duas unidades litológicas.

Os elementos traços, Th, U e ETRL (La e Ce) obtiveram valores de medianas elevados para as rochas do Complexo Monte Carmelo, Abadia dos Dourados e Grupo Araxá. Estes elementos podem estar associados aos minerais resistatos presentes na mineralogia dos litótipos da zona interna. Ni e Cr possuem comportamento semelhante quando avaliados por suas respectivas medianas, com os maiores valores associados às rochas da Formação Serra da Saudade, do Grupo Bambuí, devido a ocorrência das rochas intrusivas alcalinas ultramáficas como kimberlitos, as de Serra Negra e os metatufos alcalinos do Grupo Mata da Corda. Quanto aos outliers, verifica-se que os valores anômalos podem estar associados aos diversos corpos kimberlíticos nas rochas do Grupo Canastra.

Os elementos calcófilos Zn e Cd, obtiveram os maiores valores de mediana para nas rochas do Grupo Vazante, o que indicam a associação com os recursos minerais explorados na área de estudo. Os outliers para estes elementos reafirmam a mineralização de Zn que ocorre em Vazante.



Figura 9 – Boxplots dos elementos maiores do banco de dados geoquímico. CMC = Complexo Monte Carmelo; CAA= Complexo Abadia dos Dourados e Grupo Araxá; CAN = Grupo Canastra; IBI = Grupo Ibiá; VAZ = Grupo Vazante; SSD = Formação Serra da Saudade.



Figura 10 - Boxplots dos elementos menores (As, BA, Ca, Cd, Cu e Cr) do banco de dados geoquímico. CMC = Complexo Monte Carmelo; CAA= Complexo Abadia dos Dourados e Grupo Araxá; CAN = Grupo Canastra; IBI = Grupo Ibiá; VAZ = Grupo Vazante; SSD = Formação Serra da Saudade.



Figura 11 - Boxplots dos elementos menores (Co, ETRL, Ni, Th, U, V e Zn) do banco de dados geoquímico.
CMC = Complexo Monte Carmelo; CAA= Complexo Abadia dos Dourados e Grupo Araxá; CAN = Grupo Canastra; IBI = Grupo Ibiá; VAZ = Grupo Vazante; SSD = Formação Serra da Saudade.

5.2.1 - Distribuição dos elementos maiores

A representação dos mapas geoquímicos unielementares por bacia de proveniência e a dos pontos de amostragem plotados sobre o mapa geológico, são apresentados a seguir segundo os percentis dos gráficos *boxplots* da concentração de cada elemento, o que possibilita avaliar as potenciais fontes litológicas de um determinado valor de concentração.

Ferro (Fe)

O elemento ferro possui, segundo o cálculo de background, elevadas concentrações em praticamente todas as rochas da área de estudo, com exceção do Complexo Monte Carmelo. A distribuição espacial do elemento (Figura 12) permite observar a presença de anomalias de terceira ordem sobre as rochas da Fm. Serra da Saudade, do Complexo Abadia Araxá, Fm. Serra de Santa Helena e do Complexo Alcalino de Santa Helena.



Figura 12 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento Ferro (Fe).

Alumínio (Al)

Apesar de não ter indicativo de enriquecimento em relação aos valores da concentração média crustal, o Alumínio ocorre na área de estudo (Figura 13) com anomalias de primeiro grau principalmente sobre as extensas coberturas lateríticas presentes na área de estudo, tanto na porção noroeste quanto centro-sul. Este fato corrobora para a concentração deste elemento ao longo do processo pedogenético das lateritas.



Figura 13 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento Alumínio (Al).

Magnésio (Mg)

Outro elemento que não possui enriquecimento explícito no cálculo de background, o Magnésio possui anomalias de terceira ordem apenas sobre as rochas do Complexo Alcalino de Serra Negra, a sudeste da área de estudo (Figura 14). Os maiores valores de concentração e de background para este elemento são observados para as rochas da Fm. Serra da Saudade.



Figura 14 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento Magnésio (Mg).

Manganês (Mn)

O cálculo de background geoquímico confirma que o Manganês é enriquecido em todas as rochas avaliadas a determinação dos valores de referência, entretanto não são observados valores anômalos para este elemento. A distribuição dos maiores valores de concentração (Figura 15) é observada principalmente sobre as rochas da Fm. Serra da Saudade, do Complexo Abadia dos Dourados/Grupo Araxá e do Gr. Vazante, que também são litologias com os maiores valores de background geoquímico para este elemento.



Figura 15 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento Manganês (Mn).

Fósforo (P)

São observadas anomalias de 2ª ordem para o elemento Fósforo (Figura 16) em sub-bacias onde afloram as rochas da Formação Serra de Santa Helena, onde ocorrem os depósitos de Rocinha e Lagamar na porção central da área de estudo. Na porção sul a alta concentração está associado com as rochas alcalinas da intrusão de Serra Negra, devido à ocorrência de apatita na mineralogia das rochas.

Apesar do enriquecimento de P na área de estudo estar concentrado nas rochas das zonas interna e áreas Cratônicas, destaca-se uma anomalia de 3ª ordem na porção noroeste da área de estudo. Estes depósitos cenozoicos, normalmente pobre em P, podem indicar provável influência antrópica na dispersão do elemento. O mapeamento de uso do solo indica para esta área a norte a presença do intenso uso agrícola o que possibilita afirmar que as altas concentrações de P neste local estejam relacionados a utilização de fertilizantes em plantações como a de soja.



Figura 16 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento fósforo (P).

5.2.2 - Distribuição dos elementos menores e traços

Zinco (Zn), Chumbo (Pb), Cádmio (Cd) e Cobre (Cu)

Por se tratar dos principais elementos associados aos depósitos minerais explorados na área de estudo, os elementos calcófilos tem as suas principais anomalias sobre as rochas do Grupo Vazante, os valores de anomalias com variação de 206 a 2458 ppm para o Zinco (Figura 17), 80,5 a 481 ppm para o Pb (Figura 18), 0,47 a 51,23 para o Cádmio (Figura 19) e 89,00 a 177,80 para o Cu (Figura 20).

Devido ao forte controle estrutural dos litotipos com os depósitos minerais, é possível observar o padrão de lineamentos NE-SW das concentrações com a representação do *whisker* superior dos gráficos *box-plot*, principalmente para os elementos Zn, Cd e Cu. Isto indica a atividade hidrotermal ao longo do desenvolvimento das falhas de cavalgamentos formados no final da Orogenia Brasiliana.

Zinco (Zn)

O zinco possui suas maiores concentrações (2458 e 1281 mg/kg) sob as rochas dolomíticas da Formação Serra do Garrote, do Grupo Vazante, onde localizam-se as principais minerações de Zinco silicatado, o que indica que as fontes para esse elemento são geogênicas, A influência antrópica da mineração pode explicar a dispersão com concentrações máximas cinco vezes maiores que o valor de classificação de qualidade péssima para os sedimentos de corrente da CETESB (2012), enquanto que segundo a resolução CONAMA 420/2009 as elevadas concentrações estão no contexto de investigação a nível industrial.



Figura 17 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento Zinco (Zn).

Chumbo (Pb)

O Chumbo possui suas maiores concentrações (481 e 419,10 mg/kg) sob as rochas do Grupo Vazante, onde coincide com as rochas das mineralizações de Zn silicatado, o que indica que as fontes para esse elemento são geogênicas. Os valores de concentração do Pb estão com até 4 vezes maiores que o valor de classificação de qualidade péssima para os sedimentos de corrente da CETESB (2012) e a associação do Pb com o Zn indica provável influência da atividade de complexos minerais na dispersão destes elementos.



Figura 18 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento Chumbo (Pb).

Cádmio (Cd)

Assim como os outros elementos calcófilos, o Cádmio (Cd) também possui suas maiores concentrações nas rochas do Grupo Vazante, com anomalias de 1ª ordem sobre as rochas da Formação Serra do Garrote, enquanto anomalia de 2ª ordem é observada sobre as rochas do Formação Serra do Poço Verde. As bacias avaliadas com anomalias de Cd são enquadradas na qualidade regular a péssima para os sedimentos, enquanto para os parâmetros de solo da resolução CONAMA 420/2009, considera-se o nível industrial de investigação.



Figura 19 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento Cádmio (Cd).

Cobre (Cu)

Diferentemente da distribuição dos outros elementos calcófilos, observa-se na distribuição espacial do Cu o enriquecimento sobre as rochas dos Grupos Vazante e Bambuí, porém não ligados as mineralizações do Distrito Zincífero de Vazante. Anomalia de 3ª ordem podem ser observadas sobre as rochas da Formação Serra da Saudade e do Grupo Mata da Corda. As elevadas concentrações podem estar associadas as rochas ultramáficas como kimberlitos e as intrusões alcalinas da Formação Serra Negra, bem como aos metatufos alcalinos do Grupo Mata da Corda. As sub-bacias com concentrações anômalas de Cobre são classificadas em qualidade regular para os valores de referência de sedimento, em contrapartida segundo os parâmetros de solos enquadram estas bacias no nível de investigação agrícola.


Figura 20 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento cobre (Cu).

Níquel (Ni) e Cromo (Cr)

Tanto o Ni (Figura 21) quanto o Cr (Figura 22) possuem distribuições parecidas na área de estudo e ambos podem estar associados a rochas intrusivas alcalinas ultramáficas (por exemplo, kimberlitos), das intrusões de Serra Negra e da Formação Chapada dos Pilões, onde foram observadas anomalias de 1^a ordem para ambos os elementos. São também observadas anomalias de 2^a ordem sobre as rochas da Formação Serra da Saudade, do Grupo Bambuí. Anomalias de 3^a ordem ocorrem sobre as rochas do Grupo Mata da Corda indicando os metatufos de composição alcalina.

As concentrações de Ni e Cr, enquadram as sub-bacias com anomalias destes elementos sob o padrão de qualidade péssimo, segundo os parâmetros de sedimentos da resolução CONAMA 454/2012. Já para os valores orientadores da resolução CONAMA 420/2009, as sub-bacias anômalas atingem o nível de investigação industrial.



Figura 21 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento níquel (Ni).



Figura 22 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento cromo (Cr).

Arsênio (As)

O Arsênio é um elemento traço com valores de prevenção e investigação variando entre 15,00 e 150,00 µg que ocorre associado a minerais sulfetados como arsenopirita (FeAsS) e são dispersos nos sedimentos de corrente por processos de oxidação dos sulfetos e imobilizados por adsorção com ferro, alumínio e com oxi hidróxidos de manganês (Deschamps et al. 2003).

Na área de estudo (Figura 23) são observadas anomalias de terceira ordem sobre as rochas do Complexos Monte Carmelo e Complexo Abadia dos Dourados e pelos Grupos Araxá e Canastra. Valores com enriquecimento elevado são destacados também sobre as rochas do Grupo Araxá e para a Formação Serra da Saudade, próximos ao Complexo Alcalino de Serra Negra.



Figura 23 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento Arsênio (As).

Bário (Ba)

As anomalias de segunda e terceira ordem observadas na distribuição das concentrações de Bário (Figura 24) ocorrem agrupadas principalmente sobre as rochas do Grupo Mata da Corda e no entorno da Intrusão Alcalina de Serra Negra. O enriquecimento deste elemento é observado principalmente nas rochas da Formação Serra da Saudade, dos Grupos Ibiá e Araxá e dos Complexos Monte Carmelo e Abadia dos Dourados.



Figura 24 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento Bário (Ba).

Colbato (Co)

As únicas anomalias para o Cobalto (Figura 25) são de terceira ordem e estão espacialmente localizadas próximos as rochas Alcalinas Intrusivas de Serra Negra, com certo enriquecimento nas concentrações sobre a Formação Serra da Saudade.



Figura 25 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento Cobalto (Co).

Elementos Terras Raras (ETRL), Urânio (U), Tório (Th) e Vanádio (V)

Os ETRL (Figura 26), Tório (Figura 27), Urânio (Figura 28) e Vanádio (Figura 29) obtiveram comportamento semelhante em suas distribuições espaciais sendo as anomalias de primeira, segunda e terceira ordem observadas sobre as rochas do Grupo Araxá e dos complexos Abadia dos Dourados e Monte Carmelo.



Figura 26 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o Elementos Terras Raras Leves (ETRL).



Figura 27 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento Tório (Th).



Figura 28 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento Urânio (U).



Figura 29 - Mapa Geoquímico Baseados em Percentis para o elemento Vanádio (V).

5.3 - Definição dos valores de Background Geoquímico para os elementos analisados

Com objetivo de definir os valores de concentração naturalmente disponíveis na área de estudo, o cálculo de Background Geoquímico foi realizado para 20 elementos (Tabelas 13 e 14), sendo eles Al, Ca, Fe, K, Mg e Mn, P, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Elementos Terras Raras (ETRL), Ni, Pb, Th, U, V e Zn, segundo as principais unidades litológicas da área de estudo, a saber: Complexo Monte Carmelo (CMC); Complexo Abadia dos Dourados e Grupo Araxá (CAA); Grupo Canastra (CAN); Grupo Ibiá (IBI); Grupo Vazante (VAZ); Formação Serra da Saudade (SSD). Os demais elementos foram desconsiderados nesta etapa por possuírem porcentagem superior a 30% de valores não detectados.

Por não existir um consenso quanto os diferentes métodos existentes para a determinação do *Background* Geoquímico, é proposto a aplicação das metodologias de mMad, TIF e a baseada em percentis. Para esta etapa, foram removidos os outliers observados a partir dos gráficos *boxplots*.

Tendo em vista a natureza litológica dos sedimentos, o banco de dados com os valores de *background* é comparado aos VRQs propostos na resolução CONAMA 420/2009, que compila os valores de qualidade para solos. Além desta resolução, utiliza-se também os VRQs propostos para os sedimentos do estado de São Paulo pela CETESB (2018). Vale ressaltar que as normativas anteriores não definem valores de qualidade para os elementos maiores, portanto, considera-se como referência os valores da média geoquímica crustal (UCC).

No geral, os valores propostos no cálculo de background ofereceram medidas mais conservadoras para a metodologia mMad em relação ao método TIF, pois os limiares de valores de muitos elementos na metodologia TIF apresentam valores equiparados aos valores máximos de suas distribuições. Portanto, o mMad é a metodologia mais indicada para a definição de *background* geoquímico de sedimentos de corrente para a área em estudo. Os valores destacados em amarelo na Tabela 13 e 14, indicam os elementos com background superiores aos valores de prevenção (VP) da resolução CONAMA, da CETESB (2018) e UCC. Já os valores com destaques em vermelho, indicam as medidas superiores aos Valores de Investigação da resolução CONAMA nº 420/2009 e estes devem ser investigados quanto a potenciais contaminações.

Do grupo dos elementos maiores, obtiveram valores de *background* superiores à média crustal em todas as litologias analisadas para o Ferro e Manganês. Para o caso do Fósforo, são observados valores superiores à referência para as litologias do Grupo Canastra e Formação Serra da Saudade. Ao se calcular os valores de *background* pelas principais unidades litológicas da área de estudo é possível avaliar o controle litológico na dispersão dos elementos, ou seja, tais elementos estão naturalmente presentes nas rochas da área. Os valores de *background* para sedimentos provenientes das rochas cristalinas e de grau metamórfico mais alto, tais como as dos Complexos Monte Carmelo e Abadia dos Dourados e do Grupo Araxá são os mais elevados para elementos como o Th, U e V e os ETRL. Em contrapartida as rochas metassedimentares, como as dos Grupos Canastra, Vazante, Ibiá e a Fm. Serra da Saudade possuem valores maiores de *background* para os elementos Mg, P, Cd, Cu e Zn. A maior faixa de *background* de P ocorrem para os sedimentos provenientes sobre as rochas da Formação Serra da Saudade e Grupo Canastra, sendo que a primeira apresenta mineralizações de fosfato.

Tabela 13 – Valores de Background Geoquímico por unidades litológicas segundo os métodos de percentil, TIF e mMad. CMC = Complexo Monte Carmelo; CAA= Complexo Araxá Abadia; CAN = Grupo Canastra; VP= Valores de Prevenção e VI = Valores de Investigação da Resolução Conama nº 420/2009. Destaques em Vermelho para valores superiores ao VI e em Amarelo para valores superiores ao VP, PEL e UCC.

Elem.	Unid.			СМС					CAA					CAN			Conama	a 420/2009	CETESB	Had
	-	P75	P90	P98	TIF	mMAD	P75	P90	P98	TIF	mMAD	P75	P90	P98	TIF	mMAD	VP	VI	PEL	- 000
Al	%	1,13	3,17	4,42	6,22	4,42	1,04	3,02	4,41	7,02	4,56	0,96	3,73	6,77	5,32	3,47	-	-	-	15,4
Ca	%	0,05	0,11	0,19	0,19	0,19	0,04	0,13	0,21	0,28	0,14	0,02	0,08	0,18	0,11	0,10	-	-	-	3,59
Fe	%	1,93	3,75	6,98	4,96	3,99	2,44	6,69	10,28	10,82	8,35	1,86	5,79	7,89	13,70	8,61	-	-	-	5,04
Κ	%	0,23	0,52	0,70	0,68	0,58	0,14	0,28	0,39	0,43	0,36	0,07	0,19	0,28	0,47	0,28	-	-	-	2,8
Mg	%	0,09	0,24	0,45	0,35	0,28	0,07	0,22	0,35	0,31	0,21	0,02	0,07	0,27	0,20	0,14	-	-	-	2,48
Mn	mg/kg	213,43	560,40	1398,12	1215,42	823,65	292,50	1317,69	2445,15	4712,09	2661,84	77,74	591,77	1888,00	2740,80	1302,81	-	-	-	1000
Р	mg/kg	151,46	371,78	763,07	900,33	613,32	180,75	442,00	633,64	953,20	758,80	149,25	576,07	1251,97	1719,58	990,80	-	-	-	1500
As	mg/kg	2,00	6,19	30,84	14,95	9,96	3,00	10,10	34,72	24,95	20,96	3,00	14,00	23,40	34,84	22,68	15,00	150,00	17,00	-
Ba	mg/kg	89,98	197,20	225,03	385,28	262,56	67,00	128,68	256,22	226,18	170,70	39,00	123,00	349,33	242,45	161,65	150,00	750,00	-	628
Cd	mg/kg	0,02	0,06	0,12	0,11	0,10	0,03	0,09	0,15	0,17	0,09	0,02	0,14	0,32	0,64	0,31	1,30	20,00	3,50	0,09
Co	mg/kg	5,00	15,04	28,49	24,24	16,36	8,42	36,37	63,86	67,56	44,08	2,72	21,10	42,92	106,35	49,42	25,00	90,00	-	17,3
Cr	mg/kg	11,49	53,20	244,97	192,38	95,79	27,00	89,20	154,97	132,40	94,02	16,00	64,77	150,99	139,08	79,70	75,00	400,00	90,00	92
Cu	mg/kg	7,40	20,83	40,00	54,10	36,86	14,92	35,34	69,89	44,72	37,19	12,40	36,74	53,37	81,24	53,32	60,00	600,00	197,00	28
ETRL	mg/kg	161,14	518,02	1050,30	-	1003,84	59,09	296,89	741,35	806,53	349,94	48,01	140,03	219,51	339,49	208,69	-	-	-	-
Ni	mg/kg	5,75	24,32	44,16	60,60	41,32	9,35	27,99	105,27	49,60	35,25	6,42	27,72	81,13	62,63	39,24	30,00	130,00	36,00	47
Pb	mg/kg	17,04	32,22	40,54	61,08	44,43	9,70	22,39	31,46	46,29	29,67	9,80	29,78	47,69	65,68	45,48	72,00	900,00	91,30	17
Th	mg/kg	16,70	66,88	115,62	-	104,21	5,82	34,58	113,10	107,92	30,49	5,20	12,10	15,48	22,24	15,93	-	-	-	10,5
U	mg/kg	1,72	6,19	11,56	16,31	10,61	0,74	3,97	10,02	14,87	7,60	0,59	1,54	2,54	2,55	1,92	-	-	-	2,7
V	mg/kg	25,00	65,00	104,94	111,70	83,19	40,00	139,10	301,95	287,16	189,51	23,25	89,70	164,69	173,97	112,98	-	-	-	97
Zn	mg/kg	22,00	38,39	50,51	60,62	45,54	24,00	53,00	72,88	70,83	55,67	14,00	64,70	106,95	255,71	139,09	300,00	2000,00	315,00	67

Tabela 14 - Valores de Background Geoquímico por unidades litológicas segundo os métodos de percentil, TIF e mMad. IBI = Grupo Ibiá; VAZ = Grupo Vazante; SSD = Formação Serra da Saudade; VP= Valores de Prevenção e VI = Valores de Investigação da Resolução Conama nº 420/2009. Destaques em Vermelho para valores superiores ao VI e em Amarelo para valores superiores ao VP, PEL e UCC.

Elem.	Unid.			IBI					VAZ					SSD			Conama	420/2009	CETESB	UCC
	-	Q75	Q90	Q98	TIF	mMAD	Q75	Q90	Q98	TIF	mMAD	Q75	Q90	Q98	TIF	mMAD - LS	VP	VI	PEL	- 000
Al	%	1,01	3,42	6,08	8,58	5,35	1,12	2,51	4,68	3,44	2,53	1,19	3,29	5,51	6,14	3,95	-	-	-	15,4
Ca	%	0,03	0,07	0,09	0,17	0,11	0,04	0,24	0,82	0,92	0,51	0,05	0,18	0,42	0,36	0,20	-	-	-	3,59
Fe	%	2,35	5,23	9,09	8,84	7,50	4,19	6,54	8,54	8,81	7,57	3,45	7,26	14,67	11,59	8,94	-	-	-	5,04
Κ	%	0,09	0,20	0,29	0,38	0,28	0,13	0,25	0,32	0,43	0,36	0,13	0,29	0,42	0,60	0,38	-	-	-	2,8
Mg	%	0,03	0,13	0,26	0,35	0,20	0,05	0,14	0,32	0,36	0,20	0,06	0,31	0,61	1,33	0,51	-	-	-	2,48
Mn	mg/kg	170,25	931,97	1677,91	2880,42	1627,57	338,49	1393,26	2056,13	3901,96	2304,97	426,00	1888,60	2711,05	-	3645,86	-	-	-	1000
Р	mg/kg	202,71	519,00	768,07	1217,46	820,85	290,00	561,99	1231,70	819,96	654,16	347,50	1228,78	2756,60	1716,11	1219,74	-	-	-	1500
As	mg/kg	3,00	9,49	19,00	16,97	9,37	6,00	15,00	20,16	30,44	20,53	4,00	10,00	16,33	22,63	19,92	15,00	150,00	17,00	-
Ba	mg/kg	55,00	107,50	199,73	178,10	140,13	60,00	127,19	264,96	201,96	157,22	83,00	244,10	649,05	387,63	263,08	150,00	750,00	-	628
Cd	mg/kg	0,02	0,11	0,23	0,64	0,23	0,07	0,47	5,71	1,03	0,59	0,03	0,13	0,40	0,35	0,20	1,30	20,00	3,50	0,09
Co	mg/kg	5,67	22,60	37,58	59,48	40,08	10,20	29,18	38,02	68,87	44,54	13,50	36,40	61,14	75,66	52,22	25,00	90,00	-	17,3
Cr	mg/kg	23,00	72,50	147,43	154,31	106,48	27,00	48,00	75,88	59,36	52,18	30,00	113,40	415,27	277,09	144,41	75,00	400,00	90,00	92
Cu	mg/kg	14,87	32,05	41,29	64,96	48,50	21,90	42,90	53,58	66,74	53,21	22,60	44,69	84,52	63,90	51,32	60,00	600,00	197,00	28
ETRL	mg/kg	47,38	116,15	167,87	175,45	130,88	68,86	129,63	254,32	166,60	140,95	82,23	140,79	229,67	212,79	175,29	-	-	-	-
Ni	mg/kg	9,50	26,45	47,51	71,93	47,73	14,35	31,96	43,99	53,27	41,24	18,80	56,12	137,01	85,61	61,19	30,00	130,00	36,00	47
Pb	mg/kg	9,50	18,90	29,22	28,42	21,62	17,90	53,23	222,77	70,08	52,01	16,45	33,74	49,92	58,23	44,44	72,00	900,00	91,30	17
Th	mg/kg	3,50	8,65	13,61	14,04	10,55	5,80	9,66	12,06	13,57	11,41	5,70	10,70	16,33	16,88	13,94	-	-	-	10,5
U	mg/kg	0,49	1,36	2,21	2,51	1,75	0,81	1,44	2,18	2,03	1,71	0,77	1,58	2,38	2,48	1,92	-	-	-	2,7
V	mg/kg	31,00	96,50	146,71	212,88	147,11	30,00	70,80	152,60	118,67	86,96	37,00	108,70	188,68	223,73	154,09	-	-	-	97
Zn	mg/kg	21,00	52,00	80,67	105,15	75,26	52,00	167,00	902,27	253,55	168,74	35,00	72,00	98,34	118,46	94,68	300,00	2000,00	315,00	67

Os elementos traços, que em parte são potencialmente tóxicos, possuem valores superiores aos VRQs em todas as unidades litológicas para As, Ba, Co, Cr e Ni. Enquanto para o Cu, os valores superiores ocorrem para as litologias Complexo Araxá Abadia, Grupo Canastra, Grupo Ibiá, Grupo Vazante, e Formação Serra da Saudade. O elemento Co possui valor superior ao Valor de Investigação (com destaque em vermelho na Tabela 13) para as rochas do Grupo Canastra. O Cr e Ni também possuem valores superiores ao VI, porém para o método baseado no percentil 98 de sua distribuição de dados de concentração.

5.4 - Estatística Bivariada

Estudos com a metodologia bivariada são realizados neste trabalho usando a correlação de *Spearman*, uma análise estatística não paramétrica, aplicada sobre dados sem distribuição normal e sem relação linear entre as variáveis (Spearman, 1904). Obtém-se como resultado o grau de afinidade de um elemento com os outros, e assim definir grupos de afinidades geoquímicas. Para o presente estudo considera-se que valores de correlação maiores ou iguais a 0,80 possuem elevada correlação, os valores entre 0,65 e 0,79 possuem correlação intermediária e valores abaixo de 0,65 possuem correlação não expressiva. A análise de correlação pode ser considerada como uma triagem para os dados que serão utilizados na estatística multivariada, na qual a variância do sistema possa ser mais bem explicada.

Na Figura 30 e Tabela 15 são representados o diagrama de correlação e a matriz resumida com os valores mais expressivos de correlação entre os 33 elementos selecionados para esta etapa. Observa-se que as correlações mais representativas (> 0,80) são entre os elementos Al e Ga; Co e Mn; Co e Ni; Cr e V; Cu e Ni; Ga e Sc. Dentre as correlações intermediárias (entre 0,65 e 0,79) destacam-se: Al, Sc, Sn e V; Fe e As; Fe e Cu; Ca e Mg; Rb e K; Zn e Cu; Zn e Co; Zn e Ni; Th e ETRL.

Ao se obter as principais correlações entre os elementos amostrados, é possível esboçar certas características voltadas a processos geológicos. Observa-se que a correlação entre Al e Ga ocorre devido à proximidade de dimensão entre seus raios iônicos. Enquanto as ocorrências de rochas ultramáficas na área de estudo, podem ser determinadas pelas boas correlações de Ni com Co, Ni com Cu e Sc com V.

A correlação de Ca e Mg permite determinar a presença de rochas carbonáticas, enquanto as correlações de Cr com V e ETRL com Th são representativas da presença de minerais pesados na composição mineralógica dos sedimentos. As correlações de Zn com Cu e de Fe com As podem indicar os minerais sulfetados, enquanto Al com Cs e Sc com V podem representar os processos de laterização ou processos de adsorção destes por argilominerais em sedimento de corrente.



Figura 30 – Diagrama de Correlação entre os elementos. Fonte: Campos e Licht, 2020.

Tabela 15 - Matriz de correlação resumida dos elementos analisados para sedimentos de corrente. Vermelho: correlação é significativa a p < 0,001; Amarelo; significativa a p < 0,01; Verde: significativa a p < 0,05; Branco: significativa a p < 0,1 (n = 1283).

	Al(log)	As(log)	Ba(log)	Be(log)	Ca(log)	Cd(log)	Ce(log)	Co(log)	Cr(log)	Cs(log)	Cu(log)	Fe(log)	Ga(log)	K(log)	La(log)	Li(log)	LREE(log)	Mg(log)	Mn(log)	Nb(log)	Ni(log)	P(log)	Pb(log)	Rb(log)	Sb(log)	Sc(log)	Sn(log)	Sr(log)	Th(log)	U(log)	V(log)	Y(log)	Zn(log)
Al(log)	1.00																																
As(log)	0.13	1.00																															
Ba(log)	0.27	0.17	1.00																														
Be(log)	0.38	0.13	0.66	1.00																													
Ca(log)	0.21	0.17	0.64	0.50	1.00																												
Cd(log)	0.14	0.26	0.27	0.20	0.33	1.00																											
Ce(log)	0.39	0.17	0.59	0.68	D.41	0.13	1.00																										
Co(log)	0.05	0.42	0.65	0.53	0.55	0.36	0.38	1.00																									
Cr(log)	0.52	0.09	0.41	0.37	0.25	0.21	0.32	0.40	1.00																								
Cs(log)	0.61	0.06	0.34	0.61	0.20	0.04	0.51	0.08	0.35	1.00																							
Cu(log)	0.38	0.46	0.51	0.50	0.40	0.43	0.45	0.68	0.56	0.23	1.00																						
Fe(log)	0.35	0.65	0.52	0.40	0.45	0.36	0.41	0.72	0.53	0.19	0.74	1.00																					
Ga(log)	0.86	0.18	0.40	0.56	0.28	0.19	0.59	0.24	0.59	0.66	0.50	0.47	1.00																				
K(log)	0.09	0.27	0.58	0.48	0.46	0.16	0.43	0.44	0.01	0.27	0.30	0.32	0.15	1.00																			
La(log)	0.25	0.14	0.56	0.65	0.43	0.11	0.92	0.39	0.20	0.37	0.41	0.32	0.46	0.46	1.00																		
Li(log)	0.29	0.17	0.49	0.59	0.45	0.13	0.46	0.42	0.16	0.47	0.39	0.25	0.36	0.62	0.45	1.00																	
LREE(log)	0.35	0.16	0.59	0.68	0.42	0.12	0.99	0.39	0.29	0.47	0.44	0.39	0.56	0.44	0.96	0.46	1.00																
Mg(log)	0.07	0.08	0.68	0.55	0.69	0.25	0.42	0.64	0.29	0.23	0.41	0.38	0.20	0.69	0.45	0.63	0.43	1.00															
Mn(log)	0.02	0.39	0.65	0.46	0.60	0.29	0.34	0.69	0.32	0.10	0.53	0.65	0.19	0.49	0.34	0.39	0.35	0.65	1.00														
Nb(log)	0.30	-0.04	0.42	0.43	0.21	0.11	0.43	0.21	0.55	0.46	0.19	0.26	0.43	0.11	0.32	0.08	0.40	0.30	0.22	1.00													
Ni(log)	0.26	0.34	0.66	0.54	0.51	0.38	0.43	0.82	0.63	0.16	0.82	0.71	0.40	0.35	0.40	0.43	0.43	0.62	0.68	0.30	1.00												
P(log)	0.47	0.39	0.55	0.49	0.52	0.40	0.44	0.55	0.52	0.23	0.68	D.67	0.49	0.22	0.40	0.28	0.44	0.36	0.45	0.30	0.68	1.00											
Pb(log)	0.25	0.47	0.38	0.42	0.34	0.44	0.50	0.40	0.14	0.25	0.48	0.41	0.37	0.47	0.50	0.46	0.51	0.32	0.35	0.01	0.39	0.39	1.00										
Rb(log)	0.37	0.16	0.54	0.59	0.40	0.09	0.56	0.27	0.14	0.67	0.24	0.26	0.47	0.72	0.48	0.63	0.54	0.51	0.32	0.33	0.21	0.21	0.34	1.00									
Sb(log)	0.34	0.58	0.34	0.36	0.30	0.32	0.47	0.36	0.34	0.32	0.55	0.61	0.43	0.33	0.38	0.31	0.45	0.21	0.32	0.20	0.44	0.45	0.59	0.29	1.00								
Sc(log)	0.72	0.12	0.49	0.63	0.35	0.16	0.56	0.33	0.62	0.68	0.46	0.47	0.84	0.20	0.41	0.33	0.53	0.33	0.29	0.56	0.45	0.44	0.23	0.54	0.34	1.00							
Sn(log)	0.71	-0.05	0.35	0.50	0.22	0.09	0.48	0.07	0.55	0.68	0.23	0.23	0.76	0.10	0.35	0.23	0.45	0.19	0.08	0.61	0.22	0.31	0.17	0.44	0.29	0.75	1.00						
Sr(log)	0.13	0.13	0.75	0.53	0.59	0.21	0.45	0.56	0.37	0.22	0.45	0.43	0.23	0.44	0.44	0.41	0.45	0.62	0.55	0.43	0.60	0.51	0.24	0.36	0.25	0.32	0.26	1.00					
Th(log)	0.34	0.27	0.43	0.49	0.22	0.01	0.78	0.25	0.23	0.49	0.31	0.41	0.51	0.41	0.69	0.34	0.76	0.26	0.25	0.40	0.25	0.22	0.41	0.55	0.46	0.50	0.45	0.35	1.00				
U(log)	0.51	0.22	0.49	0.68	0.32	0.12	0.77	0.28	0.39	0.64	0.45	0.42	0.67	0.32	0.66	0.40	0.75	0.27	0.25	0.47	0.34	0.43	0.45	0.58	0.50	0.67	0.62	0.42	0.76	1.00			
V(log)	0.71	0.16	0.41	0.40	0.26	0.24	0.38	0.31	0.82	0.48	0.52	0.54	0.75	0.04	0.23	0.14	0.34	0.24	0.26	0.56	0.49	0.53	0.20	0.26	0.36	0.78	0.68	0.30	0.32	0.49	1.00		
Y(log)	0.41	0.12	0.57	0.68	0.53	0.23	0.60	0.50	0.37	0.49	0.48	0.37	0.58	0.47	0.63	0.52	0.62	0.60	0.47	0.36	0.50	0.42	0.38	0.54	0.31	0.64	0.50	0.40	0.35	0.51	0.45	1.00	
Zn(log)	0.14	0.49	0.53	0.42	0.57	0.49	0.34	0.71	0.23	0.07	0.67	0.66	0.20	0.54	0.34	0.51	0.34	0.60	0.62	0.00	0.68	0.60	0.53	0.32	0.51	0.18	-0.02	0.44	0.24	0.27	0.20	0.38	1.00

5.5 - Estatística Multivariada

5.5.1 - Análise Fatorial

Tendo em vista a natureza composicional dos dados de concentração geoquímica de sedimentos, a aplicação da Análise Fatorial com a transformação CLR, além de possibilitar evitar a influência de dados enclausurados, também permite que alguns fatores possam exibir informações sobre duas associações geoquímicas distintas, sendo que uma delas é representada pela contraparte positiva dos coeficientes superiores a 0,50, enquanto outra é definida pelos valores negativos inferiores à -0,50 (Tabela 16) a partir da qual os elementos são agrupados em fatores (Tabela 17).

A representação espacial da Análise fatorial para as bacias de proveniência sedimentar se dá por duas formas, a primeira com representações de cores quentes (vermelho e laranja) para o quartil e *whisker* superior do gráfico *box-plot* da distribuição de valores, que representa os coeficientes positivos, enquanto as cores frias (Verde claro e escuro) representam o quartil e *whisker* inferior do gráfico *box-plot* e estes são os valores da contraparte negativa dos da Análise Fatorial. Para auxiliar a visualização sobre o mapa geológico da área de estudo, os mesmos valores baseados nos gráficos *box-plot* são representados segundo proposto por (Reimann *et al.*, 2008), com a utilização dos pontos de amostragem representados por simbologias de cruz para a contraparte positiva da Análise Fatorial e círculos para os valores negativos.



Figura 31 Gráfico *Scree Plot* utilizado na definição de número de fatores. Linha em vermelho destaca o limiar dos valores superiores a 1, segundo o critério de Kaiser.

Elemento	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5	Fator 6
Al (CLR)	-0.91	0.06	-0.04	-0.02	-0.11	-0.08
As (CLR)	0.07	-0.14	-0.82	0.20	-0.11	-0.02
Ba (CLR)	0.46	-0.17	0.21	-0.44	-0.02	0.42
Ca (CLR)	0.27	-0.18	0.31	0.10	-0.25	0.57
Cd (CLR)	0.13	0.17	0.12	0.71	-0.27	0.06
Co (CLR)	0.81	0.09	-0.10	-0.16	-0.24	-0.06
Cr (CLR)	-0.18	0.77	0.15	-0.36	-0.22	-0.15
Cs (CLR)	-0.57	-0.44	0.29	-0.14	0.21	-0.24
Fe (CLR)	0.23	0.18	-0.73	-0.18	-0.27	-0.09
Ga (CLR)	-0.83	0.14	0.01	-0.07	0.10	-0.22
K (CLR)	0.31	-0.85	0.01	-0.03	-0.04	-0.11
LREE (CLR)	-0.01	-0.12	0.18	0.00	0.86	0.02
Mg (CLR)	0.60	-0.22	0.49	-0.14	-0.26	0.10
Ni (CLR)	0.52	0.60	0.09	-0.23	-0.31	0.02
P (CLR)	-0.05	0.34	-0.29	0.01	-0.20	0.72
Pb (CLR)	-0.02	-0.21	-0.12	0.77	0.13	-0.16
Rb (CLR)	-0.03	-0.87	0.19	-0.19	0.20	-0.14
Sn (CLR)	-0.74	0.12	0.27	-0.15	0.22	-0.09
Sr (CLR)	0.30	0.09	0.24	-0.40	0.07	0.65
Th (CLR)	-0.10	-0.25	-0.04	-0.13	0.81	-0.26
U (CLR)	-0.32	-0.11	0.16	-0.04	0.79	-0.08
V (CLR)	-0.61	0.49	0.01	-0.27	-0.26	-0.15
Zn (CLR)	0.54	-0.14	-0.13	0.46	-0.33	0.07

Tabela 16 – Fatores gerados pela Análise Fatorial dos valores de concentração geoquímica de sedimentos de corrente. Valores em vermelho são as melhores correlações dos elementos para cada fator.

Fatores	Associação Geoquímica	Autovalores	Variância (%)
1	Co, Mg, Ni e Zn (+) / Al, Cs, Ga, Sn e V (-)	6.06	26.36
2	Cr, Ni e V (+) / Cs, K e Rb (-)	4.30	18.69
3	As e Fe (-)	2.79	12.13
4	Cd, Pb e Zn (+)	1.59	6.91
5	ETRL, Th e U (+)	1.37	5.95
6	Ba, P e Sr (+)	1.17	5.07

Tabela 17 – Fatores e respectiva associação geoquímica obtida através da Análise Fatorial.

O Fator 1 (Figura 32) é responsável por 26,36% da variância total do sistema, apresenta correlações significantes para Co, Mg, Ni e Zn para os valores positivos, enquanto os valores negativos consideram a correlação entre Al, Cs, Ga, Sn e V.

A contraparte positiva do Fator 1 é representada por uma associação de elementos com filiação de rochas máficas/ultramáficas (Co, Mg e Ni) com Zn, que também ocorre em rochas máficas, porém, no presente contexto geológico, pode ter maior relação com a mineralização zincífera no Grupo Vazante. Tal associação se faz presente sobre as rochas do Grupo Vazante, principalmente no contato com o Grupo Bambuí na porção nordeste da área estudada e sobre as rochas dos Grupos Mata da Corda e Canastra, a leste. A região da Suíte Intrusiva de Serra Negra, possui os maiores valores positivos (em vermelho). A espacialização das bacias de proveniência com os valores positivos da análise fatorial (cores vermelho e laranja) indicam a proximidade entre estes e os contatos das unidades litológicas nas zonas de cisalhamento, que representam os sistemas de *nappes* geradas por atividades tectônicas do arco magmático de Goiás. Tal associação pode estar relacionada processos hidrotermais, principalmente aos contatos entre as unidades geológicas, que são, em sua maioria, contatos tectônicos (zonas de cisalhamento).

A contraparte negativa dos *scores* do Fator 1 apresentam os elementos Al, Cs, Ga, Sn e V e seus valores mais significativos se encontram sobre a coberturas cenozóicas e detrito-lateríticas na porção noroeste do mapa, bem como sobre os depósitos detríticos da porção nordeste, sob o contexto da bacia do médio São Francisco, assim como em depósitos detrito-lateríticos observados na porção centro sul da área de estudo, no entorno das rochas da Suíte Intrusiva de Serra Negra. Esta associação geoquímica sugere a potencial influência do processo pedogenético de laterização, no qual os elementos são comumente adsorvidos ou co-precipitados como argilominerais e oxidos-hidróxidos de alumínio (Yariv & Cross, 1979).



Figura 32 – Mapa de bacias de proveniência com os valores positivos e negativos do Fator 1 da Análise Fatorial em sedimentos de corrente.

O Fator 2 (Figura 33) possui correlações positivas significativas para os elementos Cr, Ni e V e correlações negativas significativas entre os elementos Cs, K e Rb. Este fator responde por 18,69% da variância total do sistema. A contraparte positiva dos scores para este fator indica a associação dos elementos que representam rochas máficas-ultramáficas e outras rochas vulcânicas a exemplo dos altos valores de *scores* apresentados sobre a Suíte Intrusiva de Serra Negra, a sudeste da área, e ao Grupo Mata da Corda na porção leste do mapa. o que pode estar relacionado com as rochas máficas e ultramáficas, além da presença de minerais resistatos como a magnetita. Altos valores de scores também são observados sobre as rochas dos Grupos Ibiá e Canastra, que são unidades metassedimentares, entretanto, estes valores são influenciados pela faixa de kimberlitos presentes na porção centro sul da área de estudo. Além disso, tal associação pode ser também observada sobre as coberturas lateríticas cenozóicas, o que pode representar a influência de processos geoquímicos de superfície durante a formação das lateritas, que promovem a adsorção e co-precipitação de Cr e V nas fases óxi-hidróxicas de Fe, Mn e Al (Yariv & Cross, 1979).

A contraparte negativa dos scores para o Fator 2 compreende a associação de elementos Cs, K e Rb sobre litótipos dos complexos Monte Carmelo e Abadia dos Dourados; os micaxistos do Grupo Araxá; as Formações Serra do Poço Verde e Serra da Lapa do Grupo Vazante; as Formações Chapada dos Pilões e Paracatu, do Grupo Canastra e a Formação Serra da Saudade do Grupo Bambuí. Tal associação geoquímica pode indicar a influência de k-feldspatos e micas presentes nos micaxistos das três primeiras unidades citadas. Esta associação também pode representar processos hidrotermais, principalmente entre os contatos entre unidades geológicas (zonas de cisalhamento) mais precisamente entre os Grupos Vazante com Bambuí e os Grupos Vazante com o Canastra, o que reafirma a influência de tal processo verificado no Fator 1.



Figura 33 - Mapa de bacias de proveniência com os valores positivos e negativos do Fator 2 da Análise Fatorial em sedimentos de corrente.

O Fator 3 (Figura 34) corresponde a 12,13% da variância total do sistema, indicando apenas uma associação geoquímica de As e Fe, representada pelas correlações positivas significativas do fator. Esta correlação sugere potencialmente a presença de minerais sulfetados, tal como a arsenopirita, associada à aos filitos negros do Grupo Canastra, especificamente a Formação Paracatu (Membro morro do Ouro). Esta mesma unidade geológica está associada ao depósito de ouro de baixa tonelagem na região do município de Paracatu, a norte da área de estudo, portanto, amostras com altos valores de *score* para esta associação geoquímica ocorrem em áreas onde afloram as rochas do Membro Serra da Anta, que possui contato gradacional com o Membro Morro do Ouro (hospedeiro da mineralização de ouro), ambos da Formação Paracatu.



Figura 34 - Mapa de bacias de proveniência com os valores positivos e negativos do Fator 3 da Análise Fatorial em sedimentos de corrente.

O Fator 4 (Figura 35) é responsável por 6,91% da variância total do sistema e este fator corresponde à associação geoquímica entre Cd, Pb e Zn, a qual representa a conhecida mineralização zincífera de Vazante (Província Zincífera de Vazante), tendo como principal destaque o minério silicático willemita. Altos valores de scores para esta associação se encontram principalmente sobre litotipos do Grupo Vazante, que também apresenta mineralizações de Pb (sulfetos, Depósito de Morro Agudo) e o Cd ocorre como sub-produto de mineralizações de Zn, entre os municípios de Vazante e Lagoa Grande. Altos valores de scores para esta associação geoquímica também são observados em regiões fora dos domínios do Grupo Vazante, tais como em litotipos do Grupo Canastra, a S-SE da área de estudo e coberturas detrito-lateríticas a NW da área de estudo. Tal fato pode ser explicado pela utilização dos calcários dolomíticos, oriundos de rochas carbonáticas do Grupo Vazante, para a correção dos solos nas grandes plantações de soja, cana de açúcar e café da região. Tais rochas podem apresentar "herança" dos eventos hidrotermais que deram origem as mineralizações zincíferas da região estudada.



Figura 35 - Mapa de bacias de proveniência com os valores positivos e negativos do Fator 4 da Análise Fatorial em sedimentos de corrente.

Fator 5 (Figura 36) representa 5,95% da variância total do sistema e mostram significativas correlações positivas entre os Elementos Terras Raras Leves (LREE, Ce + La), Th e U. Esta associação geoquímica se apresenta com maiores *scores* sobre as rochas do Grupo Araxá e dos Complexos Abadia dos Dourados e Monte Carmelo, a sudoeste da área de estudo. Para estas unidades geológicas, a associação desses elementos indica a presença de minerais resistatos (minerais pesados), tais como monazita, xenotímio e zircão, que ocorrem como minerais acessórios nas litologias citadas. Além das rochas do embasamento cristalino, scores com valores significativos deste fator está espacialmente alocado sobre as rochas do Grupo Canastra, na porção centro sul e norte da área, e no Grupo Ibiá, NW da área de estudo. Para este caso, tal associação entre elementos pode indicar a influência do hidrotermalismo envolvido nas zonas de cisalhamento (contatos tectônicos) entre as rochas destes Grupos com o Grupo Vazante.



Figura 36 - Mapa de bacias de proveniência com os valores positivos e negativos do Fator 5 da Análise Fatorial em sedimentos de corrente.

O Fator 6 (Figura 37), com representação de 5,07% da variância total do sistema, possui correlações positivas significativas para Ba, P e Sr o que pode ser reflexo tanto de fontes naturais (geologia) quanto de atividades antrópicas. Tal associação geoquímica pode representar a ocorrência de minerais fosfáticos, principalmente apatita. Valores significativos de *scores* desta associação geoquímica se apresentam sobre a Suíte Intrusiva de Serra Negra, que reconhecidamente possui depósitos não explorados de fosfato; sobre as rochas vulcânicas máficas do Grupo Mata da Corda, pela presença de apatita em sua mineralogia, além das ocorrências dos depósitos sedimentares de flúor-apatita, localizados na Formação Serra de Santa Helena, na porção centro-sul da área de estudo. Os depósitos de fosfato da região fornecem material para utilização como fertilizantes nas principais atividades agrícolas da região (plantações de soja, milho, cana-de-açúcar e café). Portanto, valores significativos de *scores* para este fator se apresentam, principalmente, em coberturas terciárias/quaternárias da área de estudo (coberturas detrito-lateríticas), onde há ocorrência das principais plantações da região estudada, caracterizando, assim, a contraparte antropogênica para esta associação geoquímica.



Figura 37 - Mapa de bacias de proveniência com os valores positivos e negativos do Fator 6 da Análise Fatorial em sedimentos de corrente.

5.6 - Autocorrelação Espacial

O Índice I de Moran Local Bivariado, que indica a autocorrelação espacial entre variáveis especializadas por unidades de área, foi aplicado para avaliar como a cobertura de uso do solo das plantações de soja influenciam na dispersão do elemento P, tendo em vista a potencial dispersão deste elemento na utilização de adubação fosfatada neste tipo de plantio. Para tanto, as áreas de cada uso do solo foram calculadas proporcionalmente (%), para cada bacia de proveniência, com normalização dos dados de 0 a 1, sendo que 1 representa 100% de ocupação de uma determinada bacia. Para correlacionar com os dados de concentração do banco de dado de análises química por bacia de proveniência, estes por sua vez foram previamente log-transformados e normalizados para a escala 0 a 1.

A autocorrelação espacial tem o objetivo de avaliar se existem *clusters* de valores de porcentagem de uso do solo (plantações) com valores de concentração de P, segundo diferentes magnitudes, como: altos valores com altos valores; baixos valores com baixos valores; altos valores com altos valores. Além disso o método indica se os *clusters* locais ou outliers são estatisticamente significativos com valores de significância superiores a 0,05. Como resultado cartográfico (Figura 38) os mapas representam 5 classes principais (alto-alto, baixo-alto, baixo-baixo, alto-baixo e não-significantes) que indicam a relação entre a proporção de área dos plantios de soja com as concentrações de P nas bacias de proveniência.

Neste estudo, o resultado da Autocorrelação espacial indica que há relação positiva de alta proporção de áreas de plantio de soja com altas concentrações de P nas bacias da porção noroeste da área de estudo, além disso, são observadas as mesmas relações numa pequena porção a sudeste da área de estudo. Este resultado pode indicar a potencial influência da utilização da adubação fosfatada na dispersão do elemento P nos sedimentos gerados em bacias dessas localizações, que possuíram expressivo avanço do plantio de soja ao longo das últimas décadas.



Figura 38 – Mapa de Autocorrelação espacial entre as áreas de plantações de soja com as concentrações do elemento P, em bacias de proveniência da área de estudo.

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES

O estabelecimento de Background Geoquímico é de fundamental importância para permitir o monitoramento e manutenção da qualidade dos sedimentos em bacias de expressividade nacional, como as do Rio São Francisco e Paranaíba, frente a atividades antrópicas existentes em seus contextos hidrográficos como a mineração, agricultura e pecuária. As diferentes metodologias aplicadas permitem definir valores de referência, para a qualidade dos sedimentos, com metodologia mais conservadora, tal como a técnica mMad, e menos conservadoras, tais como TIF e baseada em percentis (90 e 98%), sendo, então, a metodologia mMad a mais indicada para a definição de background geoquímico para a área de estudo. Apesar dos valores de background serem superiores aos valores de referência utilizados (CETESB, CONAMA 420/2009 e UCC) para os elementos Fe, Mn, As, Ba, Co, Cr e Ni, há forte indício da influência natural da litologia da área de estudo, entretanto, certos valores anômalos podem ser indicativos de potencial influência antrópica na dispersão de elementos potencialmente tóxicos para os sedimentos de corrente.

A análise univariada permitiu avaliar a estrutura, principais tendências e distribuição dos elementos ao longo da área de estudo. A espacialização cartográfica dos dados unielementares possibilitou avaliar a distribuição dos elementos, bem como sua relação espacial com as prováveis fontes litológicas, entretanto, a utilização de 1 mapa para cada elemento químico, o que torna a análise dos dados mais complexas e indica a necessidade de redução do dimensionamento das variáveis. Nesta etapa Foram observadas anomalias de primeira ordem para o Cd (>24,60 mg/kg), Ni (1.565,00 mg/kg), Cr (>3.158,00 mg/kg), Th (> 113,91 mg/kg); anomalias de segunda ordem para o P (>6.528 mg/kg), Zn (>836,00 mg/kg), Pb (>419,10 mg/kg), Ba (>779,00 mg/kg), ETRL (>1.099,00 mg/kg) e U (>9,41 mg/kg); e anomalias de terceira ordem para Fe (>14,59%), Al (>7,37%), Mg (>0,82%), Mn (>737 mg/kg), Cu (>89,00 mg/kg), As (>38 mg/kg), Co (>155,10 mg/kg) e V (>214,00 mg/kg).

A análise bivariada, elaborada pela utilização de matriz de correlação e de diagramas de correlação, permitiu avaliar as principais relações entre elementos dispersos na área de estudo, dos quais foram observadas representativas correlações (>0,80) entre os elementos Al e Ga; Co e Mn; Co e Ni; Cr e V; Cu e Ni; Ga e Sc. Dentre as correlações intermediárias (entre 0,65 e 0,79) destacam-se: Al, Sc, Sn e V; Fe e As; Fe e Cu; Ca e Mg; Rb e K; Zn e Cu; Zn e Co; Zn e Ni; Th e ETRL. A correlação entre Al e Ga ocorre devido à proximidade de dimensão entre seus raios iônicos. Enquanto as ocorrências de rochas ultramáficas na área de estudo, podem ser determinadas pelas boas correlações de Ni com Co, Ni com Cu e Sc com V. A correlação de Ca e Mg permite determinar a presença de rochas carbonáticas, bem como as correlações de Cr com V e ETRL com Th são representativas da presença de minerais pesados na composição mineralógica dos sedimentos. As correlações de Zn com Cu e de Fe com As podem indicar os minerais sulfetados, enquanto Al com Cs e Sc com V podem representar os processos de laterização ou processos de adsorção destes por argilominerais em sedimento de corrente.

Com base nas principais relações químicas entre os elementos avaliados na etapa bivariada, foi aplicado a Análise Fatorial, com intuito de reduzir a dimensionalidade das variáveis presentes no banco de dados geoquímico. Ao se especializar os dados foi possível observar estruturas que indicam a influência de processos geoquímicos, como hidrotermalismo, na dispersão de certos elementos. A Análise Fatorial possibilitou definir 6 fatores principais que representam 75,12% da variância total do sistema de dados composicionais e estabelece 8 associações geoquímicas principais, são elas:

- Fator 1: (+) Co, Mg, Ni e Zn; (-) Al, Cs, Ga, Sn e V;
- Fator 2: (+) Cr, Ni e V; (-) Cs, K e Rb;
- Fator 3: (-) As e Fe;
- Fator 4: (+) Cd, Pb e Zn;
- Fator 5: (+) ETRL, Th e U;
- Fator 6: (+) Ba, P e Sr.

O Índice I de Moran foi aplicado como ferramenta de autocorrelação espacial para avaliar a relação entre proporção da área de uso do solo com concentrações de elementos dispersos em bacias de proveniência. Tal análise permitiu realizar uma boa avaliação sobre o potencial de impacto de atividades que possuem unidades de áreas expressivas, como o caso das classes de usos de agricultura, pecuária e florestas plantadas. Foi observado a relação entre atividades agrícolas com a altas concentrações de P. Em contrapartida, para usos do solo com áreas pouco expressivas (pontuais), como o caso da mineração e manchas urbanas, a escala do dado impossibilita fazer uma boa avaliação da correlação espacial destas atividades, sendo o mais adequado propor levantamentos geoquímicos de detalhe com malha amostral densa, para avaliar a potencialidade de anomalias e propor a definição de background local.

Por fim, a utilização do mapeamento geoquímico associado à determinação de background geoquímico regional para a Província Metalogenética de Vazante compõe importante banco de dados de referência para a quantificação do impacto e possibilidade de monitoramento futuro da qualidade dos sedimentos gerados nas cabeceiras do Médio São Francisco e do Alto Paranaíba. Estes dados podem ser utilizados como base de referência para estudos multidisciplinares como geologia ambiental, pesquisa mineral, geomedicina e outras áreas. Destaca-se também a necessidade de fomentar políticas públicas voltadas para a definição de qualidade de sedimentos para bacias hidrográficas de relevância nacional no país, tendo em vista a não existência de normas de Valores de Referência de Qualidade para este tipo de matriz, em nível de legislação Federal.

- ADRIANO, D. C. Trace elements in the terrestrial environment. Springer Science & Business Media. 2013.
- AITCHISON J. The statistical analysis of compositional data: monographs on statistics and applied probability. London, Chapman & Hall Ltd. 1986.
- AITCHISON, J., BARCELÓ-VIDAL, C., MARTÍN-FERNÁNDEZ, J. A., & PAWLOWSKY-GLAHN, V. Logratio analysis and compositional distance. Mathematical Geology, 32(3), 271-275. 2000.
- AITCHISON, J., & EGOZCUE, J. J. Compositional data analysis: where are we and where should we be heading?. Mathematical Geology, 37(7), 829-850. 2005.
- ALBANESE, S., DE VIVO, B., LIMA, A., & CICCHELLA, D. Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy). Journal of Geochemical Exploration, v. 93, n. 1, p. 21-34. 2007.
- ALMEIDA, F. D. O Cráton do Paramirim e suas relações com o do São Francisco. Simpósio sobre o Cráton do São Francisco e suas Faixas marginais, 1, 1-10. 1981.
- ANA Agência Nacional de Águas. Plano de Ação de Recursos Hídricos da Unidade de Gestão Hídrica Afluentes Mineiros do Alto Paranaíba. PRH Paranaíba. 189 p. 2013.
- ANDRADE, K. W., CHAVES, M.L.S.C. Geologia e a redistribuição sedimentar pós-cretácica dos depósitos diamantíferos da região ao sul de Coromandel (MG). Geonomos, Belo Horizonte, V.17, N.1, p.27-36, [s.m]. 2009.
- ANDRIOTTI, J. L. S. Interpretação de dados de prospecção geoquímica com o auxílio de estatística. CPRM. 2010.
- ANSARI, A. A., SINGH, I. B., & TOBSCHALL, H. J. Importance of geomorphology and sedimentation processes for metal dispersion in sediments and soils of the Ganga Plain: identification of geochemical domains. Chemical Geology, 162(3-4), 245-266. 2000.
- ANSELIN, L. Local Indicators of Spatial Association LISA. Geographical Analysis, Vol. 27, No. 2. 1995.
- BRASIL. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Brasília: Diário Oficial da União. 2009.
- BRASIL. Resolução nº 454, de 01 de novembro de 2012. Brasília: Diário Oficial da União. 2012.
- BÖLVIKEN B., BOGEN J., DEMETRIADES A., VOS W. DE, EBBING J., HINDEL R., LANGEDAL M., LOCUTURA J., O'CONNOR P., OTTESEN R. T., PULKKINEN E., SALMINEN R., SCHERMANN O., SWENNEN R., VAN DER SLUYS J., VOLDEN T. Regional geochemical mapping of Western Europe towards the year 2000. Journal of Geochemical Exploration, 56(2): 141– 166. 1996.
- CAMPOS, F.F. E LICHT, O.A.B. Correlation diagrams: Graphical visualization of geochemical associations using the EzCorrGraph app. Journal of Geochemical Exploration, 220, 106657. 2021.
- CARBALLEIRA, A., CARRAL, E., Puente, X., & Villares, R. Regional-scale monitoring of coastal contamination. Nutrients and heavy metals in estuarine sediments and organisms on the coast of Galicia (northwest Spain). International Journal of Environment and Pollution, 13(1-6), 534-572. 2000.
- CARITAT P., LECH M. E., MCPHERSON A. A. Geochemical mapping 'down under': selected results from pilot projects and strategy outline for the National Geochemical Survey of Australia. Geochemistry Explor. Environ. Anal., 8(3-4): 301–312. 2008.
- CARITAT P. The national geochemical survey of Australia. Lefkosia, Geochemical Atlas of Cyprus Symposium, 55 p. 2011.
- CARITAT P. & COOPER M. A continental-scale geochemical atlas for resource exploration and environmental management: The National Geochemical Survey of Australia. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 16(1): 3–13. 322p. 2016.

- CARRANZA, E. J. M.. Controls on mineral deposit occurrence inferred from analysis of their spatial pattern and spatial association with geological features. Ore Geology Reviews, 35(3-4), 383-400. 2009
- CARRANZA, E. J. M. Analysis and mapping of geochemical anomalies using logratio-transformed stream sediment data with censored values. Journal of Geochemical Exploration, 110(2), 167-185. 2011.
- CARVALHO, R.G. As bacias hidrográficas enquanto unidades de planejamento e zoneamento ambiental no Brasil. Caderno Prudentino de Geografia, v. 1, n. 36, p. 26-43. 2014.
- CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo). Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo. Apêndice D. Índices de Qualidade das Águas. São Paulo: CETESB. 2018. Acessado em março de 2020: (http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/32/2013/11/10.pdf).
- CHENG Z., XIE X., YAO W., FENG J., ZHANG Q., FANG J. Multi-element geochemical mapping in Southern China. Journal of Geochemical Exploration, 139: 183–192. 2014.
- CUNHA, I., MISI, A., BABINSKI, M., & IYER, S. S. S. Lead isotope constraints on the genesis of Pb– Zn deposits in the Neoproterozoic Vazante Group, Minas Gerais, Brazil. Gondwana Research, 11(3), 382-395. 2007.
- DARDENNE, M. A., FREITAS-SILVA, F. H., NOGUEIRA, G. S. M., & SOUZA, J. C. F. Depósitos de fosfato de Rocinha e Lagamar, Minas Gerais. Schobbenhaus, C.; Queiroz, ET; Coelho, CES (cords), 113-122. 1997.
- DARDENNE, M. A., FREITAS-SILVA, F. H., SOUZA, J. D., & CAMPOS, J. E. G. Evolução tectonosedimentar do Grupo Vazante no contexto da Faixa de Dobramentos Brasília. In Congresso Brasileiro Geologia (Vol. 40, p. 26). Resumos, SBG Belo Horizonte. 1998.
- DARDENNE, M. A. The Brasília fold belt. In Tectonic Evolution of South America. 31st International Geological Congress, Rio de Janeiro (Vol. 231, p. 263). 2000.
- DELLAMATRICE, P. M., & MONTEIRO, R. T. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, 18(12), 1296-1301. 2014.
- DEMETRIADES A., BIRKE M., ALBANESE S., SCHOETERS I., VIVO, B. Continental, regional and local scale geochemical mapping. Journal of Geochemical Exploration, 154: 1–5. 2015.
- DEMETRIADES A., SMITH D., WANG X. General concepts of geochemical mapping at global, regional, and local scales for mineral exploration and environmental purposes. Geochimica Brasiliensis, 32: 136–179. 2018.
- DESCHAMPS, E., CIMINELLI, V. S., WEIDLER, P. G., & RAMOS, A. Y. Arsenic sorption onto soils enriched in Mn and Fe minerals. Clays and Clay Minerals, 51(2), 197-204. 2003.
- DIAS, P. H. A., SOTERO, M. P., MATOS, C. A., MARQUES, E. D., MARINHO, M. D. S., & COUTO JUNIOR, M. A. Área de Relevante Interesse Mineral-ARIM: distrito mineral de Paracatu-Unaí (Zn-Pb-Cu). Programa de Geologia do Brasil - Avaliação dos Recursos Minerais do Brasil/Série Províncias Minerais do Brasil, nº14. 160p. Acessado em março de 2020: www.cprm.gov.br/GeoSBG e RIGEO. 2018.
- DESCHAMPS, E., CARNEIRO, M. E. D. P., CIMINELLI, V. S. T., PETER, W., RAMOS, A. Arsenic adsorption onto soils enriched in Mn and Fe minerals. Clays and Clay Minerals, v. 51, p. 198–205. 2003.
- EGOZCUE J. J., PAWLOWSKY-GLAHN V., MATEU-FIGUERAS G., BARCELÓ-VIDAL C. Isometric Logratio Transformations for Compositional Data Analysis. Mathematical Geosciences, 35: 279-300. 2003.
- FALKENMARK, M. Fresh waters as a factor in strategic policy and action. Global resources and international conflict: Environmental factors in strategic policy and action, 85, 113. 1986.
- FILZMOSER, P., HRON, K., & REIMANN, C. Principal component analysis for compositional data with outliers. Environmetrics: The Official Journal of the International Environmetrics Society, 20(6), 621-632. 2009.
- FILZMOSER, P., HRON, K., & REIMANN, C. The bivariate statistical analysis of environmental (compositional) data. Science of the Total Environment, 408(19), 4230-4238. 2010.

- FORTESCUE J. A. C. Landscape geochemistry: retrospect and prospect-1990. Applied Geochemistry, 7: 1–53. 1992.
- FOSTER, I. D. L., & CHARLESWORTH, S. M. Heavy metals in the hydrological cycle: trends and explanation. Hydrological processes, 10(2), 227-261. 1996.
- FORSTNER, U. Inorganic sediment chemistry and elemental speciation. In Sediments: (pp. 61-105). CRC Press. 2020.
- FRISKE P. W. B., RENCZ A. N., FORD K. L., KETTLES I. M., GARRETT R. G., GRUNSKY E. C., MCNEIL R. J., KLASSEN R. A. Overview of the Canadian component of the North American Soil Geochemical Landscapes Project with recommendations for acquiring soil geochemical data for environmental and human health risk assessments. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 13: 267–283p. 2013.
- FUCK, R. A., JARDIM DE SÁ, E. F., PIMENTEL, M. M., DARDENNE, M. A., & PEDROSA-SOARES, A. C. As faixas de dobramentos marginais do Cráton do São Francisco: síntese dos conhecimentos. O Cráton do São Francisco, 161-185. 1993.
- FUNDAÇÃO JOÃO PINHEIRO. Produto interno bruto dos municípios de Minas Gerais: ano de referência 2017. Diretoria de Estatística e Informações Belo Horizonte. 108 p. 2019.
- GAŁUSZKA, A. A review of geochemical background concepts and an example using data from Poland. Environmental geology, 52(5), 861-870. 2007.
- GAŁUSZKA, A., MIGASZEWSKI, Z. M., KONIECZKA, P., & NAMIEŚNIK, J. Analytical Eco-Scale for assessing the greenness of analytical procedures. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 37, 61-72. 2012.
- GAŁUSZKA, A., MIGASZEWSKI, Z. M., & ZALASIEWICZ, J. Assessing the Anthropocene with geochemical methods. Geological Society, London, Special Publications, 395(1), 221-238. 2014.
- GOSAR, M., ŠAJN, R., & TERŠIČ, T. Distribution pattern of mercury in the Slovenian soil: Geochemical mapping based on multiple geochemical datasets. Journal of Geochemical Exploration, 167, 38-48. 2016.
- GRUNSKY, E.C. The interpretation of geochemical survey data. Geochemistry Exploration and Environmental Analysis. V.10, N. 1, p.27-74. 2010.
- HAWKES H. E. & BLOOM H. Heavy metals in stream sediment used as exploration guides. Minerals Engineering, 8: 1121–1126. 1956.
- HAWKES H. E. & WEBB J. S. Geochemistry in mineral exploration. New York, Harper & Row, 415 p. 1962.
- HONEYMAN, B. D., & SANTSCHI, P. H. Metals in aquatic systems. Environmental science & technology, 22(8), 862-871. 1988.
- KABATA-PENDIAS A., & MUKHERJEE A. B. Trace elements from soil to human. Berlin Heidelberg, Springer. 550 p. 2007.
- KABATA-PENDIAS A., & PENDIAS H. Trace Elements in Soils and Plants. Boca Raton, CRC Press, 403 p. 2001.
- KAISER H.F. The Varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. Psychometrika, 23:187–200. 1958.
- IGAM Instituto Mineiro de Gestão das Águas. Plano diretor de recursos hídricos da Bacia Hidrográfica do Rio Paracatu: resumo executivo. Comitê da Sub-Bacia Hidrográfica do Rio Paracatu. Belo Horizonte. 159p. 2006.
- LARIZZATTI J. H., MARQUES E., SILVEIRA F. Geochemical Mapping of Iron Quadrangle region by active stream sediments, State of Minas Gerais, Brazil. Geochimica Brasiliensis, 32: 268–292. 2018.
- LAPWORTH, D. J., KNIGHTS, K. V., KEY, R. M., JOHNSON, C. C., AYOADE, E., ADEKANMI, M. A. PITFIELD, P. E. Geochemical mapping using stream sediments in west-central Nigeria:

Implications for environmental studies and mineral exploration in West Africa. Applied Geochemistry, 27(6), 1035-1052. 2012.

- LICHT O. A. B. A geoquímica multielementar na gestão ambiental. Identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no estado do Paraná, Brasil. Tese, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, 238 p. 2001.
- LICHT O. A. B., XUEJING X., QIN Z., MIYAZAWA M., FERREIRA F. J. F., PLAWIAK R. A. B. Average reference values of geochemical and geophysical variables in stream sediments and soils, state of Paraná, Brazil. Boletim Paranaense de Geociências, 58: 59–87. 2006.
- LICHT, O. A. B. Prospecção geoquímica de depósitos minerais metálicos, não metálicos, óleo e gás. SBGq: CPRM. 2007.
- LICHT, O. B. Geochemical background-what a complex meaning has such a simple expression!. Geochimica Brasiliensis, 34(2), 161-175. 2020.
- LIMA, G. F. C., BENTO, C. C., HORN, A. H., MARQUES, E. D., & BAGGIO FILHO, H. Geochemical signature and environmental background of bottom sediments in a tropical aquatic system: the Três Marias Reservoir, Brazil. Environmental Monitoring and Assessment, v. 193, n. 2, p. 1-15. 2021.
- LINS C. A. C., SOUZA F. J. C. DE, OLIVEIRA J. E. DE, FRIZZO S. J. Projeto Piloto Mapa Geoquímica Internacional, escala 1:5.000.000, Projeto Piloto Mapa Geoquímico Internacional. Recife, Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), 537 p. 2005.
- LUCON, T. N., COSTA, A. T., GALVÃO, P., & LEITE, M. G. P. Cadmium behavior in a karst environment hydrological cycle. Environmental Science and Pollution Research, 27(9), 8965-8979. 2020.
- MANLY, B. F. Randomization and regression methods for testing for associations with geographical, environmental and biological distances between populations. Population Ecology, 28(2), 201-218. 1986.
- MARQUES, E. D., SELLA, S. M., BIDONE, E. D., & SILVA-FILHO, E. V. Geochemical behavior and dissolved species control in acid sand pit lakes, Sepetiba sedimentary basin, Rio de Janeiro, SE–Brazil. Journal of South American Earth Sciences, 30(3-4), 176-188. 2010.
- MARQUES, E. D., TUBBS, D., GOMES, O. V. O., & SILVA-FILHO, E. V. Influence of acid sand pit lakes in surrounding groundwater chemistry, Sepetiba sedimentary basin, Rio de Janeiro, Brazil. Journal of Geochemical Exploration, 112, 306-321. 2012.
- MATSCHULLAT, J., OTTENSTEIN, R., & REIMANN, C. Geochemical background–can we calculate it? Environmental geology, 39(9), 990-1000. 2000.
- MONTEIRO, L.V.S. Contribuição à gênese das mineralizações de zinco da Mina de Vazante, MG. Dissertação (Mestrado). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 159 p. 1997.
- MONTEIRO, L. V. S. Modelamento metalogenético dos depósitos de zinco de Vazante, Fagundes e Ambrósia, associados ao Grupo Vazante, Minas Gerais (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo). 2002.
- MOREIRA, M.L.O.; MORETON, L.C.; ARAÚJO, V.A.; LACERDA FILHO, J.V.; COSTA, H.F. Geologia do Estado de Goiás e Distrito Federal. Escala 1:500.000. Goiânia: CPRM/SIC FUNMINERAL. 2008.
- MOURA, A. C. M., & M FONSECA, B. ESDA (Exploratory Spatial Data Analysis) of Vegetation Cover in Urban Areas—Recognition of Vulnerabilities for the Management of Resources in Urban Green Infrastructure. Sustainability, 12(5). 2020.
- NOBREGA, R. A., RIBEIRO, S. M. C., DA COSTA, E. L., MACEDO, D. R., BILOTTA, P., GRIMM, I. J., DE VASCONCELOS, R. N. Destaque Territorial: Proposta De Modelagem Socioeconômica E Ambiental Para Avaliar A Inserção Social Nos Programas De Pós-Graduação Em Ciências Ambientais. Revista Brasileira de Ciências Ambientais (Online), (49), 34-50. 2018.

- NRIAGU, J. O. Human influence on the global cycling of trace metals. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 82(1-2), 113-120. 1990.
- OLIVO, G. R., MONTEIRO, L. V., BAIA, F., SLEZAK, P., CARVALHO, I., FERNANDES, N. A. & MOURA, M. A. The Proterozoic Vazante hypogene zinc silicate district, Minas Gerais, Brazil: a review of the ore system applied to mineral exploration. Minerals, 8(1), 22. 2018.
- PESCE, S. F., & WUNDERLIN, D. A. Use of water quality indices to verify the impact of Córdoba City (Argentina) on Suquía River. Water research, 34(11), 2915-2926. 2000.
- PINHO, J. M. M., FÉBOLI, W. L., SIGNORELLI, N., TULLER, M. P., BRITO, D. C., RIBEIRO, J. H., SILVA, R. N. Geologia e recursos minerais das folhas: Cabeceira Grande, Unaí, Ribeirão Arrojado, Serra da Aldeia, Serra da Tiririca, Paracatu, Guarda-Mor, Arrenegado, Coromandel, Lagamar, Monte Carmelo e Patos de Minas. 2017.
- POLDERVAART, A., & GREEN, J. Abundance of major elements in the earth's crust. Geotimes, 3(8), 25-27. 1959.
- POŇAVIČ, M., WITTLINGEROVÁ, Z., ČOUPEK, P., & BUDA, J. Soil geochemical mapping of the central part of Prague, Czech Republic. Journal of Geochemical Exploration, 187, 118-130. 2018.
- RANTITSCH, G. Application of fuzzy clusters to quantify lithological background concentrations in stream-sediment geochemistry. Journal of Geochemical Exploration, v. 71, n. 1, p. 73-82. 2000.
- REBOUÇAS, A. D. C., BRAGA, B., TUNDISI, J. G., LANNA, A. E. L., OSTRENSKY, A., TUCCI, C. E., VIEIRA, V. P. Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação. In Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação (pp. 703-703). 2002.
- REIMANN, C., FILZMOSER, P., & GARRETT, R. G. Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities. Applied geochemistry, 17(3), 185-206. 2002.
- REIMANN, C. Geochemical mapping: technique or art?. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 5(4), 359-370. 2005.
- REIMANN, C., & CARITAT, P. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. Science of the Total Environment, 337(1-3), 91-107. 2005.
- REIMANN, C.; FILZMOSER, P.; GARRETT, R.G. Statistical Data Analysis Explained: Applied Environmental Statistics with R. Chichester: John Wiley & Sons. 343 p. 2008.
- REIMANN C, DEMETRIADES A., BIRKE M., EGGEN O. A., FILZMOSER P., KRIET, C., EuroGeoSurveys Geochemistry Expert Group. The EuroGeoSurveys Geochemical Mapping of Agricultural and grazing land Soils project (GEMAS) - Evaluation of quality control results of particle size estimation by MIR prediction, Pb isotope and MMI®-extraction analysis and results of the GEMAS ring test. Trondheim, Geological Survey of Norway, 138 p. 2012.
- REIMANN C., BIRKE M., DEMETRIADES A., FILZMOSER P., O'CONNOR P. Chemistry of Europe's agricultural soils: Methodology and interpretation of the GEMAS data set, Geologisches Jahrbuch Reihe B, Band B 102. Stuttgart, Schweizerbart Science Publishers. 2014.
- REIMANN, C., & CARITAT, P. Establishing geochemical background variation and threshold values for 59 elements in Australian surface soil. Science of the Total Environment, 578, 633-648. 2017.
- REZAEI, M., MEHDINIA, A., SALEH, A., MODABBERI, S., & DANESHVAR, M. M. Environmental assessment of heavy metal concentration and pollution in the Persian Gulf. Modeling Earth Systems and Environment, 7(2), 983-1003. 2021.
- RIBEIRO, E. V., JUNIOR, A. P. M., HORN, A. H., & TRINDADE, W. M. Metais pesados e qualidade da água do rio São Francisco no segmento entre Três Marias e Pirapora-MG: índice de contaminação. Geonomos. 2012.
- RODRIGUES, A. S. D. L., JÚNIOR, N., & ARIAS, H. Valores de background geoquímico e suas implicações em estudos ambientais. Rem: Revista Escola de Minas, 62(2), 155-165. 2009.
- ROSE A.W., HAWKES H.E., WEBB J.S. Geochemistry in Mineral Exploration, 2. Ed. London: Academic Press, 657p. 1979.

- RUDNICK, R. L., GAO, S., HOLLAND, H. D., & TUREKIAN, K. K. Composition of the continental crust. The crust, 3, 1-64. 2003.
- RUDNICK, R. L. (Ed.). Treatise on Geochemistry: The Crust/Vol. Ed. Roberta L. Rudnick. Elsevier. 2014.
- SAHOO, P. K., DALL'AGNOL, R., SALOMÃO, G. N., JUNIOR, J. D. S. F., SILVA, M. S., E SOUZA FILHO, P. W. M., ... & SIQUEIRA, J. O. Regional-scale mapping for determining geochemical background values in soils of the Itacaiúnas River Basin, Brazil: The use of compositional data analysis (CoDA). Geoderma, v. 376, p. 114504, 2020.
- SALMINEN R., TARVAINEN T., DEMETRIADES A., DURIS M., FORDYCE F.M., GREGORAUSKIENE V., KAHELIN H., KIVISILLA J., KLAVER G., KLEIN H., LARSON J. O., LIS J., LOCUTURA J., MARSINA K., MJARTANOVA H., MOUVET C., O'CONNOR P., ODOR L., OTTONELLO G., PAUKOLA T., PLANT J. A., REIMANN C., SCHERMANN O., SIEWERS U., STEENFELT A., VAN DER SLUYS J., VIVO B., WILLIAMS, L. FOREGS geochemical mapping, field manual. Espoo, Geological Survey of Finland, 36 p. 1998.
- SALMINEN R., BATISTA M. J., BIDOVEC M., DEMETRIADES A., VIVO B., VOS W., DURIS M., GILUCIS A., GREGORAUSKIENE V., HALAMIC J., HEITZMANN P., LIMA A., JORDAN G., KLAVER G., KLEIN P., LIS J., LOCUTURA J., MARSINA K., MAZREKU A., O'CONNOR P. J., OLSSON S.Å., OTTESEN R. T., PETERSELL V., PLANT J. A., REEDER S., SALPETEUR I., SANDSTRÖM H., SIEWERS U., STEENFELT A., TARVAINEN T. FOREGS Geochemical Atlas of Europe, Part 1: Background Information, Methodology and Maps. Espoo, Geological Survey of Finland, 526 p. 2005.
- SALMINEN R., PLANT J., REEDER S. Geochemical Atlas of Europe: Background information, methodology and maps. Espoo, Geological Survey of Finland, 526 p. 2006.
- SALOMÃO, G. N., DALL'AGNOL, R., SAHOO, P. K., JÚNIOR, J. D. S. F., DA SILVA, M. S., SOUSA FILHO, P. W. M. E. & DA COSTa, M. F. Geochemical distribution and threshold values determination of heavy metals in stream water in the sub-basins of Vermelho and Sororó rivers, Itacaiúnas River watershed, Eastern Amazon, Brazil. Geochimica Brasiliensis, v. 32, n. 2, p. 180-198. 2019.
- SALOMÃO, G. N., FIGUEIREDO, M. A., DALL'AGNOL, R., SAHOO, P. K., DE MEDEIROS FILHO, C. A., DA COSTA, M. F., & ANGÉLICA, R. S. Geochemical mapping and background concentrations of iron and potentially toxic elements in active stream sediments from Carajás, Brazil–implication for risk assessment. Journal of South American Earth Sciences, v. 92, p. 151-166. 2019.
- SALOMÃO, G.N.. Mapeamento geoquímico da bacia do rio Itacaiúnas, Província Mineral de Carajás: Assinatura geoquímica dos blocos crustais: implicações para recursos minerais e meio ambiente. Tese (Doutorado em Geologia e Geoquímica). Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará. 233p. 2020
- SALOMÃO, G. N., DALL'AGNOL, R., ANGÉLICA, R. S., SAHOO, P. K., & WANG, X. Geochemical mapping in stream sediments of the Carajás Mineral Province, part 2: Multi-element geochemical signatures using Compositional Data Analysis (CoDA). Journal of South American Earth Sciences, 110, 103361. 2021.
- SENTHILKUMAR, G., RAMANATHAN, A. L., NAINWAL, H. C., & CHIDAMBARAM, S. Evaluation of the hydro geochemistry of groundwater using factor analysis in the Cuddalore coastal region, Tamil Nadu, India. 2008.
- SHAPIRO, S. S., & Wilk, M. B. An analysis of variance test for normality (complete samples). Biometrika, 52(3/4), 591-611. 1965.
- SILVA-FILHO, E. V., MARQUES, E. D., VILAÇA, M., GOMES, O. V., SANDERS, C. J., & KUTTER, V. T. 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.
- SIMÃO, G., & VIERO, A. P. Avaliação De Valores De Background Geoquímico De Parâmetros Relacionados À Contaminação Por Carvão Na Cidade De Criciúma, Santa Catarina. Águas Subterrâneas. 2019.

- SLEZAK, P. R. 2012. Geology, Mineralogy and Geochemistry of the Vazante Northern Extension Zinc Silicate Deposit, Minas Gerais, Brazil. Dissertação (Mestrado). Queen's University, Kingston, Canada. 116 p. 2012.
- SMITH D. B., CANNON W. F., WOODRUFF L. G., RIVERA F. M., RENCZ A. N., GARRETT R. G. History and progress of the North American Soil Geochemical Landscapes Project, 2001-2010. Geoscience Frontiers, 19: 19–32. 2012.
- SOUZA, C., & AZEVEDO, T. MapBiomas general handbook. MapBiomas: São Paulo, Brazil, 1-23. 2017.
- SPEARMAN, C. Measurement of association, Part II. Correction of 'systematic deviations'. Am J Psychol, 15, 88-101. 1904.
- STEINHARDT, U., HERZOG, F., LAUSCH, A., MÜLLER, E., & LEHMANN, S. Hemeroby index for landscape monitoring and evaluation. Environmental indices, system analysis approach, 237-254. 1999.
- TAYLOR, S. R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. Geochimica et cosmochimica acta, 28(8), 1273-1285. 1964.
- TEIXEIRA, S. S., DALL'AGNOL, R., SAHOO, P. K., SALOMÃO, G. N., GUIMARÃES, J. T. F., & COSTA, M. Water chemistry and estimation of background levels of elements in surface water bodies from a protected area in the vicinity of Fe deposits, Southeastern Amazon. Environmental Forensics, 21(2), 176-194. 2020.
- TUKEY, J. W. Exploratory data analysis (Vol. 2, pp. 131-160). 1977
- UHLEIN, A., FONSECA, M. A., SEER, H. J., & DARDENNE, M. A. Tectônica da Faixa de Dobramentos Brasília–Setores Setentrional e Meridional. Geonomos. 2012.
- VICQ, R. F. C., LEITE, M. G. P., MENDONÇA, F. P. C., & NALINI Jr, H. A. Geochemical mapping of arsenic in surface waters and stream sediments of the Quadrilátero Ferrífero, Brazil. Rem: Revista Escola de Minas, 68(1), 43-51. 2015.
- VICQ, R. F. C. Mapeamento geoquímico e estabelecimento de valores de referência (Background) de sedimentos fluviais do Quadrilátero Ferrífero. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Geologia. Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais. 185p. 2015.
- VIGLIO, E.P.; CUNHA, F.G.C. Atlas geoquímico da bacia do rio Doce: Minas Gerais e Espírito. Rio de Janeiro: CPRM. 245 p. 2016.
- VIGLIO, E.P.; MARQUES, E.D.; MARMOS, J.L.; INVERNIZZI, A. Monitoramento Especial da Bacia do Rio Paraopeba. 2019. Acessado em março de 2021: (https://www.cprm.gov.br/sace/conteudo/paraopeba/RT_03_2019_PARAOPEBA.pdf).
- VOS W., TARVAINEN T. (ED.). SALMINEN R., REEDER S., VIVO B., DEMETRIADES, A., PIRC S., BATISTA M.J., MARSINA K., OTTESEN R.T., O'CONNOR P.J., BIDOVEC M., LIMA A., SIEWERS U., SMITH B., TAYLOR H., SHAW R., SALPETEUR I., GREGORAUSKIENE V., HALAMIC J., SLANINKA I., LAX K., GRAVESEN P., BIRKE M., BREWARD N., ANDER E.L., JORDAN G., DURIS M., KLEIN P., LOCUTURA J., BELLAN A., PASIECZNA A., LIS J., MAZREKU A., GILUCIS A., HEITZMANN P., KLAVER G., PETERSELL V. Geochemical atlas of Europe: Part 2 Interpretation of geochemical maps, additional tables, figures, maps, and related publications. Espoo, Geological Survey of Finland, 692 p. 2006.
- WALZ, U., & STEIN, C. Indicators of hemeroby for the monitoring of landscapes in Germany. Journal for Nature Conservation, 22(3), 279-289. 2014.
- WANG X., CHI Q., ZHOU J., ZHANG B., XU S., XU G., WEI W., ZHAO B., ZHAO S., LIU H., LIU Z., NIE L., SUN B., SHEN W., SUN Z., LI P., LI W., ZHAO L., HAN Z., LIU D., LIU X., LIN X., ZHAO Q., WANG W., LIU Q. China geochemical baselines: Sampling methodology. Journal of Geochemical Exploration, 148: 25–39. 2015.
- WARREN, L. A., & HAACK, E. A. Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments. Earth-Science Reviews, 54(4), 261-320. 2001.

- WEDEPOHL, K. H. The composition of the continental crust. Geochimica et cosmochimica Acta, 59(7), 1217-1232. 1995.
- WEN, Y., LI, W., YANG, Z., ZHUO, X., GUAN, D. X., SONG, Y., JI, J. Evaluation of various approaches to predict cadmium bioavailability to rice grown in soils with high geochemical background in the karst region, Southwestern China. Environmental Pollution, 258, 113645. 2020.
- WORONOW, A., & BUTLER, J. C. Complete subcompositional independence testing of closed arrays. Computers & Geosciences, 12(3), 267-279. 1986.
- XIE X., SUN H., REN T. Regional geochemistry-national reconnaissance project in China. Journal of Geochemical Exploration, 33: 1–9. 1989.
- XIE X., MU X., REN T. Geochemical mapping in China. Journal of Geochemical Exploration, 60: 99– 113. 1997.
- XIE X. & CHENG H. Global geochemical mapping and its implementation in the Asia– Pacific region. Applied Geochemistry, 16: 1309–1321. 2001.
- XIE X. & YIN, B. Geochemical patterns from local to global. Journal of Geochemical Exploration, 47: 109–129. 1993.
- YARIV, S.; CROSS, H. Geochemistry of colloid systems: for earth scientists. Springer Science & Business Media, 1979.
- YOUSEFI, M., KAMKAR-ROUHANI, A., & CARRANZA, E. J. M. Application of staged factor analysis and logistic function to create a fuzzy stream sediment geochemical evidence layer for mineral prospectivity mapping. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, v. 14, n. 1, p. 45-58. 2014.
- YUAN G. L., SUN T. H., HAN P., LI J. Environmental geochemical mapping and multivariate geostatistical analysis of heavy metals in topsoils of a closed steel smelter: Capital Iron & Steel Factory, Beijing, China. Journal of Geochemical Exploration, 130: 15–21. 2013.
- ZUO, R., CHENG, Q., AGTERBERG, F. P., & XIA, Q. Application of singularity mapping technique to identify local anomalies using stream sediment geochemical data, a case study from Gangdese, Tibet, western China. Journal of Geochemical Exploration, v. 101, n. 3, p. 225-235. 2009.