

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO ESCOLA DE MINAS DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



# TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

## CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DOS SOLOS E SEDIMENTOS DA BACIA DO RIO PIRACICABA (QUADRILÁTERO FERRÍFERO/MG)

Juliana Silva Abreu

MONOGRAFIA nº 512

Ouro Preto, abril de 2024

# CARACTERIZAÇAO GEOQUÍMICA DOS SOLOS E SEDIMENTOS DA BACIA DO PIRACICABA (QUADRILÁTERO FERRÍFERO/MG)



## FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO

#### Reitora

Prof.ª Dr.ª Cláudia Aparecida Marliére de Lima

#### Vice-Reitor

Prof. Dr. Hermínio Arias Nalini Júnior

#### Pró-Reitora de Graduação

Prof.ª Dr.ª Tânia Rossi Garbin

#### ESCOLA DE MINAS

Diretor

Prof. Dr. José Alberto Naves Cocota Júnior

Vice-Diretor

Prof. Dr. Cláudio Eduardo Lana

### **DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA**

Chefe

Dr. Geraldo M. S. Sampaio

Vice Chefe

Dr. Leonardo Eustáquio da Silva Gonçalves

### MONOGRAFIA

### Nº 512

# CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DOS SOLOS E SEDIMENTOS DA BACIA DO RIO PIRACICABA (QUADRILÁTERO FERRÍFERO/MG)

Juliana Silva Abreu

Orientadora

Prof.ª Dr.ª Mariangela Garcia Praça Leite

**Co-Orientadores** 

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Augusta Gonçalves Fujaco Dr. Eduardo Duarte Marques

Monografia do Trabalho de Conclusão de curso apresentado ao Departamento de Geologia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para avaliação da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso – TCC 402, ano 2023/02.

**OURO PRETO** 

2024

v

#### SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

A162c Abreu, Juliana Silva. Caracterização geoquímica dos solos e sedimentos da Bacia do Rio Piracicaba (Quadrilátero Ferrífero/MG). [manuscrito] / Juliana Silva Abreu. - 2024. 83 f.: il.: color., gráf., tab., mapa.
Orientadora: Profa. Dra. Mariangela Garcia Praça Leite. Coorientadores: Dr. Eduardo Duarte Marques, Profa. Dra. Maria Augusta Gonçalves Fujaco. Monografia (Bacharelado). Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Graduação em Engenharia Geológica .
1. Geoquímica. 2. Estatística. 3. Bacias hidrográficas. I. Leite, Mariangela Garcia Praça. II. Fujaco, Maria Augusta Gonçalves. III. Marques, Eduardo Duarte. IV. Universidade Federal de Ouro Preto. V. Título.

Bibliotecário(a) Responsável: Sione Galvão Rodrigues - CRB6 / 2526



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO REITORIA ESCOLA DE MINAS DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



#### FOLHA DE APROVAÇÃO

Juliana Silva Abreu

Caracterização Geoquímica dos Solos e Sedimentos da bacia do Piracicaba. Quadrilátero Ferrífero, MG

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Geológica da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Engenheira Geóloga

Aprovada em 08 de Abril de 2024

Membros da banca

[Doutora] - Maria Augusta Gonçalves Fujaco - Universidade Federal de Ouro Preto [Doutor] - Lucas Pereira Leão - Universidade Federal de Ouro Preto [Doutor] - Hupert Mathias Peter Roeser - Universidade Federal de Ouro Preto

Maria Augusta Gonçalves Fujaco, orientadora do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito na Biblioteca Digital de Trabalhos de Conclusão de Curso da UFOP em 12/04/2024



Documento assinado eletronicamente por Maria Augusta Goncalves Fujaco, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR, em 12/04/2024, às 09:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <u>http://sei.ufop.br/sei/controlador\_externo.php?</u> <u>acao=documento\_conferir&id\_orgao\_acesso\_externo=0</u>, informando o código verificador **0698736** e o código CRC **9C46FE90**.

Referência: Caso responda este documento, indicar expressamente o Processo nº 23109.004746/2024-65

SEI nº 0698736

R. Diogo de Vasconcelos, 122, - Bairro Pilar Ouro Preto/MG, CEP 35402-163 Telefone: 3135591600 - www.ufop.br

### Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida, em segundo agradeço a minha psicóloga Jéssica e a minha psiquiatra Anna por terem segurado firme a minha mão durante os últimos anos. Aos meus orientadores, gratidão eterna pela compreensão e paciência. Um agradecimento aos meus amigos e familiares pelo apoio de sempre.

AGRADECIMEN	NTOS	ix						
LISTA DE FIGU	RAS	xiii						
LISTA DE ABRE	EVIATURAS E SIGLAS	XV						
LISTA DE TABE	LAS	xvii						
RESUMO		xix						
ABSTRACT	~	xxi						
1 INTRODUÇA	0	1						
1.1 APRESENTAÇÃO								
1.2 LOCALIZAÇÃO								
1.3 OBJETIVOS	E METAS	3						
1.4 JUSTIFICATI	IVA	4						
2 A BACIA HID	ROGRÁFICA DO RIO PIRACICABA (MG)	7						
2.1 CONTEXTO	GEOTECTÔNICO E COMPARTIMENTAÇÃO	TECTONO-						
ESTRATIGRÁFIC	CA	7						
2.1.1	Orógeno Araçuaí	7						
2.1.2	Quadrilátero Ferrífero	10						
2.2 ASPECTOS F	FISIOGRÁFICOS	13						
2.2.1	Clima	13						
2.2.2	Relevo	14						
2.2.3	Solos	16						
2.2.4	Hidrografia	17						
2.3 VEGETAÇÃO	O E USO E OCUPAÇÃO DO SOLO	23						
3 MAPEAMENT	TO GEOQUÍMICO							
3.1 INTRODUÇÃ	0							
3.2 ESTATÍSTIC	A APLICADA A MAPEAMENTO GEOQUÍMICO	27						
3.2.1	Estatísticas Univariadas	27						

# SUMÁRIO

3.3 BACKGROUN	VD GEOQUÍMICO	
4 MATERIAIS	E MÉTODOS	
4.1 REVISÃO BI	BLIOGRÁFICA	29
4.2 LEVANTAM	ENTO DE DADOS	
4.2.1	Base cartográfica	
4.2.2	Dados geoquímicos utilizados	
4.3 ANÁLISES E	STATÍSTICAS	
4.3.1	Estatística básica	
4.3.2	Transformação dos dados	
4.3.3	Cálculo dos valores de referência (background geoquímico)	
4.3.4	Análises Univariadas	
4.4 CARTOGRA	FIA DIGITAL	
4.4.1	Construção dos Mapas Geoquímicos	
4.5 ANÁLISE DO	OS VALORES DE BACKGROUND CALCULADOS	
5 RESULTADO	S E DISCUSSÕES	
5.1 GEOQUÍMICA	A DOS SOLOS	
5.2 GEOQUÍMICA	A DOS SEDIMENTOS	58
6 CONCLUSÕE	S	76
REFERÊNCIAS	BIBLIOGRÁFICAS	77

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Mapa Geológico da bacia do Piracicaba (Adaptado de CPRM, 2020)8
<b>Figura 2.2</b> : Modelo esquemático proposto por Alkmim <i>et al.</i> (2006) denominado de "tectônica quebra-nozes" para a abertura (a) da bacia Macaúbas e edificação do Orógeno Araçuaí-Congo Ocidental (b, c, d).
<b>Figura 2.3</b> : Mapa hipsométrico da bacia do rio Piracicaba. Elaborado com base em imagens SRTM (Modificado de ANA, 2012 – Nível 5)
Figura 2.4: Mapa de declividade da bacia do rio Piracicaba (MG)15
Figura 2.5: Mapa de solos da bacia do rio Piracicaba (Modificado de FEAM, 2010)16
<b>Figura 2.6</b> : Mapa Hidrográfico da bacia hidrográfica do rio Piracicaba (Modificado de ANA, 2012)
<b>Figura 2.7</b> : Gráfico de barras mostrando a distribuição percentual das faixas do IQA na bacia do rio Piracicaba para os anos de 2019 a 2022 (IGAM, 2022)
<b>Figura 2.8</b> : Mapa da bacia do rio Piracicaba com as estações de avaliação de IQA e seus resultados em 2022. A coloração vermelha (1, 2 ou 3, de acordo com a legenda no mapa) mostra que houve desconformidade e a azul indica que todos os parâmetros avaliados estavam em conformidade (IGAM, 2022)
<b>Figura 2.9</b> : Uso e ocupação do solo na bacia do rio Piracicaba (Modificado de MapBiomas, 2002)
Figura 2.10: Uso e ocupação do solo na bacia do rio Piracicaba (Modificado de MapBiomas, 2010)
<b>Figura 2.11</b> : Uso e ocupação do solo na bacia do rio Piracicaba (Modificado de MapBiomas, 2019)
<b>Figura 4.1</b> : Pontos de amostragem de solos, cujos dados foram utilizados nesta pesquisa: em verde os de Larizzatti <i>et al.</i> (2014) e em roxo os de Nishiyamamoto (2014)
Figura 4.2: Pontos de amostragem de sedimentos de corrente de Larizzatti <i>et al.</i> (2014)32
Figura 5.1: Mapa de distribuição das concentrações de As nos solos da bacia do rio Piracicaba.

Figura	<b>5.2</b> :	Gráficos	do	tipo	boxpl	ot c	com	a	distribuição	das	concentrações	de	Arsênio	nas
amostra	is de	solo por	tipos	s de s	solos (l	FEA	ΑM,	20	)10)					39

**Figura 5.4**: Gráficos do tipo boxplot com a distribuição das concentrações de Arsênio nas amostras de solo por tipos de uso e ocupação da bacia em 2019 (**Figura 2.9**: Uso e ocupação do solo na bacia do rio Piracicaba (Modificado de MapBiomas, 2019)......40

Figura 5.5: Mapa de distribuição das concentrações de Cr nos solos da bacia do rio Piracicaba.

Figura 5.12: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de Cromo nas amostras de solo por tipos de uso e ocupação da bacia em 2019 (Figura 2.9: Uso e ocupação do solo na bacia do rio Piracicaba (Modificado de MapBiomas, 2019)).Erro! Indicador não definido.

Figura 5.13: Mapa de distribuição das concentrações de Manganês nos solos da bacia do rio Piracicaba......47 Figura 5.14: Gráficos do tipo boxplot com a distribuição das concentrações de Manganês nas amostras de solo por tipos de solos (FEAM, 2010)......48 Figura 5.15: Gráficos do tipo boxplot com a distribuição das concentrações de Manganês nas amostras de solo por tipos de litologia (Figura 2.1: Mapa Geológico da bacia do Piracicaba (Adaptado de CPRM, 2020)). As letras iguais não apresentam diferenças significativas (p < Figura 5.16: Gráficos do tipo boxplot com a distribuição das concentrações de Manganês nas amostras de solo por tipos de uso e ocupação da bacia em 2019. (Figura 2.9: Uso e ocupação Figura 5.17: Mapa de distribuição das concentrações de Níquel nos solos da bacia do rio Figura 5.18: Gráficos do tipo boxplot com a distribuição das concentrações de Níquel nas amostras de solo por tipos de solos (FEAM, 2010)......51 Figura 5.19: Gráficos do tipo boxplot com a distribuição das concentrações de Níquel nas amostras de solo por tipos de litologia (Figura 2.1: Mapa Geológico da bacia do Piracicaba Figura 5.20: Gráficos do tipo boxplot com a distribuição das concentrações de Níquel nas amostras de solo por tipos de uso e ocupação da bacia em 2012 (Figura 2.9: Uso e ocupação Figura 5.21: Mapa de distribuição das concentrações de Níquel nos solos da bacia do rio Piracicaba......53 Figura 5.22: Gráficos do tipo boxplot com a distribuição das concentrações de Fósforo nas amostras de solo por tipos de solos (FEAM, 2010)......54 Figura 5.23: Gráficos do tipo boxplot com a distribuição das concentrações de Fósforo nas amostras de solo por tipos de litologia (Figura 2.1: Mapa Geológico da bacia do Piracicaba 

### LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**ANA** Agência Nacional de Águas

ANOVA Análise de Variância

BHRD Bacia Hidrográfica do Rio Doce

CONAMA Conselho Nacional de Meio Ambiente

**CPRM** Serviço Geológico do Brasil

CSF Cráton São Francisco

EMBRAPA Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FEAM Fundação Estadual do Meio Ambiente

**EPT** Elementos potencialmente tóxicos

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

**IDW** Inverse Distance Weight

IGAM Instituto Mineiro de Gestão das Águas

MapBiomas Projeto de Mapeamento Anual da Cobertura e Uso do Solo do Brasil

MG Minas Gerais

PARH Plano de Ação de Recursos Hídricos

QF Quadrilátero Ferrífero

**TIF** Tukey's Inner Fence

UPGRH Planejamento e Gestão de Recursos Hídricos

LS Limite superior

LI Limite inferior

UCC Mean Upper Crust Concentration

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Possíveis fontes de contaminação das águas da bacia hidrográfica do rio Piracicaba
(Queiroz <i>et al.</i> , 2023)20
<b>Tabela 5.1</b> : Valores de <i>background</i> geoquímico de solos calculados para os elementos As, Cr,Fe, Mn, Ni, P, e Pb na bacia do rio Piracicaba (MG). * Rudnick e Gao, 2014; ** CONAMA,2009; *** CONAMA, 2012
<b>Tabela 5.2</b> : Resultados das análises ANOVA com os dados químicos dos solos e sua relaçãocom os diferentes tipos de solo (FEAM, 2010). As letras iguais não apresentam diferençassignificativas (p < 0,05).
<b>Tabela 5.3</b> : Resultados das análises ANOVA com os dados químicos dos solos e sua relaçãocom os diferentes tipos de litologia (Figura 2.1: Mapa Geológico da bacia do Piracicaba(Adaptado de CPRM, 2020). As letras iguais não apresentam diferenças significativas (p < 0,05).
<b>Tabela 5.4</b> : Resultados das análises ANOVA com os dados químicos dos solos e sua relaçãocom os diferentes tipos de uso e ocupação da bacia em 2019 (Figura 2.9: Uso e ocupação dosolo na bacia do rio Piracicaba (Modificado de MapBiomas, 2019). As letras iguais nãoapresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ )
<b>Tabela 5.5</b> : Valores de <i>background</i> geoquímico de sedimentos calculados para os elementosAs, Cr, Fe, Mn, Ni, P, e Pb na bacia do rio Piracicaba (MG). * Rudnick e Gao, 2014; **CONAMA, 2009; *** CONAMA, 2012.58
Tabela 5.6: Resultados das análises ANOVA com os dados químicos dos sedimentos e sua relação com os diferentes tipos de litologia (Figura 2.1: Mapa Geológico da bacia do Piracicaba (Adaptado de CPRM, 2020). As letras iguais não apresentam diferenças significativas (p < 0,05)
<b>Tabela 5.7:</b> Resultados das análises ANOVA com os dados químicos dos sedimentos e suarelação com os diferentes tipos de uso e ocupação da bacia em 2019 ( <b>Figura 2.9</b> : Uso eocupação do solo na bacia do rio Piracicaba (Modificado de MapBiomas, 2019). As letrasiguais não apresentam diferenças significativas ( $p < 0,05$ )60

### Resumo

O estudo investigou a distribuição espacial de elementos como arsênio, cromo, ferro, manganês, níquel, fósforo e chumbo na bacia hidrográfica do rio Piracicaba, que tem sido afetada por atividades antrópicas ao longo das décadas, notavelmente extração mineral, indústrias e urbanização. Enfatizando a importância do monitoramento sistemático das bacias hidrográficas para quantificar e gerenciar efetivamente a contaminação. O mapeamento geoquímico é vital para compreender e combater a poluição, especialmente em ambientes urbanos, com uso de SIG para armazenar e analisar dados e desenvolver estratégias de remediação. O trabalho apresenta resultados de levantamento geoquímico na Bacia do Piracicaba entre 2008 e 2019, com foco na distribuição espacial de elementos e seus impactos regionais. Recomenda-se monitoramento contínuo dos corpos hídricos, solos e sedimentos para prevenir e controlar contaminações. A redução das formações naturais, como florestas, resultou em aumento das áreas agrícolas na região. Os elementos mostraram distribuição associada às características geológicas, com o ferro relacionado a itabiritos/hematitas e filitos, o chumbo a rochas ígneas e metamórficas, o manganês a sequências vulcano-sedimentares, o arsênio a rochas do Supergrupo Rio das Velhas, e o cromo e níquel as rochas máficas e ultramáficas. O fósforo pode estar ligado às descargas de esgotos urbanos. Recomenda-se calcular valores de referência e índices ambientais conforme as unidades geológicas para evitar análises equivocadas. Sugerese uma investigação mais detalhada das influências antrópicas, incluindo análise do uso do território.

Palavras-chave: Geoquímica, estatística, bacia hidrográfica.

### Abstract

The study investigated the spatial distribution of elements such as arsenic, chromium, iron, manganese, nickel, phosphorus, and lead in the Piracicaba river watershed, which has been affected by anthropogenic activities over the decades, notably mineral extraction, industries, and urbanization. Emphasizing the importance of systematic monitoring of watersheds to quantify and effectively manage contamination. Geochemical mapping is vital for understanding and combating pollution, especially in urban environments, using GIS to store and analyze data and develop remediation strategies. The work presents results of geochemical surveys in the Piracicaba Basin between 2008 and 2019, focusing on the spatial distribution of elements and their regional impacts. Continuous monitoring of water bodies, soils, and sediments is recommended to prevent and control contamination. The reduction of natural formations, such as forests, has resulted in an increase in agricultural areas in the region. The elements showed distribution associated with geological characteristics, with iron related to itabirites/hematites and phyllites, lead to igneous and metamorphic rocks, manganese to volcano-sedimentary sequences, arsenic to rocks of the Rio das Velhas Supergroup, and chromium and nickel to mafic and ultramafic rocks. Phosphorus may be linked to urban sewage discharges. It is recommended to calculate reference values and environmental indices according to geological units to avoid erroneous analyses. A more detailed investigation of anthropogenic influences is suggested, including an analysis of land use.

Keywords: Geochemistry, statistics, river basin.

# CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 APRESENTAÇÃO

O uso de mapeamentos geoquímicos tem crescido progressivamente em estudos científicos e trabalhos técnicos em bacias hidrográficas (Yousefi *et al.*, 2013; Larizzatti *et al.*, 2014). Isto porque trata-se de uma excelente ferramenta para compreender e analisar a concentração e distribuição dos elementos e compostos químicos nos solos, sedimentos fluviais e águas superficiais. Esses mapeamentos podem ser utilizados tanto para a prospecção mineral, permitindo a descoberta de novas áreas para exploração mineral (Duherty *et al.*, 2023), como no controle de elementos contaminantes limitando certas regiões de uso da terra e por consequência protegendo meio ambiente e população (Reimann & Garret 2005; Albanese *et al.*, 2006; Caritat *et al.*, 2008; Khalil *et al.*, 2013; Kříbek *et al.*, 2014, Li *et al.*, 2013; Vicq *et al.*, 2015; 2018; Leão *et al.*, 2019).

O mapeamento da distribuição de elementos tóxicos, em especial os metais, em bacias hidrográficas é fundamental para uma melhor identificação de suas fontes e, consequentemente, uma melhor compreensão destas, permitindo a separação de fontes naturais (geogênicas) e antrópicas (Chen et al., 2012; Vicq et al., 2023). O fato de os elementos químicos apresentarem variações específicas em função de fatores geológicos, processos ambientais (incluindo os intempéricos e de erosão, transporte e deposição) e antrópicos, faz com que suas concentrações variem regionalmente (Carranza, 2009). É justamente a definição dos valores de referência (background) elementares que torna essa análise possível, tendo em vista que é uma medida importante para distinguir concentrações naturais de um elemento químico (Rodrigues et al., 2009, p. 156). Uma vez definidos o background, o mapeamento geoquímico de solos, sedimentos e das águas gera produtos que auxiliam na definição de zonas anômalas, ou seja, áreas enriquecidas e/ou empobrecidas para um elemento ou um conjunto deles, como por exemplo, os metais pesados. Desta forma, é possível se inferir e até mesmo identificar os agentes causadores das anomalias, permitindo a estruturação de métodos remediadores e de políticas públicas efetivas (Plumlee, 1999). Neste contexto, uma ferramenta indispensável para a cartografia geoquímica consiste na utilização de um Sistema de Informações Geográficas (SIG), que permite armazenar, analisar, manipular e gerenciar dados geográficos, viabilizando a criação de diferentes mapas temáticos e sobreposição de diferentes tipos de informações (Albanese et al., 2006; Caritat et al., 2007; Vicq et al., 2015; 2018; 2023).

Em ambientes sem influência das atividades antrópicas, a geoquímica dos solos, sedimentos fluviais e águas se relaciona quase que exclusivamente à fatores geológicos e naturais do ambiente (intemperismo, erosão, transporte e deposição), já nas zonas urbanas e áreas minerárias, esses parâmetros são influenciados e transformados por fatores antropogênicos, gerando um quadro geoquímico mais complexo (Mendes *et al.*, 2013). No caso de bacias hidrográficas fortemente impactadas por atividades minerárias (especialmente com a explotação de ferro e ouro, como é o caso do Quadrilátero Ferrífero - QF), alguns trabalhos relatam a contaminação de solos por metais pesados e arsênio (Dechamps *et al.*, 2002). Por outro lado, os sedimentos fluviais dessa área, considerados mundialmente como a matriz que mais contribui para a degradação dos ecossistemas aquáticos, apresentam concentrações preocupantes de As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn (Matschullat *et al.*, 2000; Sales, 2013; Larizzatti *et al.*, 2014; Silva *et al.*, 2018; Nascimento *et al.*, 2018; Vicq *et al.*, 2015; 2018; 2023).

Na bacia do rio Piracicaba, área objeto deste estudo, estão localizados alguns importantes complexos minerários e siderúrgicos do país, tais como: Complexo Brucutu, Mariana e Itabira de extração de minério de ferro da empresa Vale. Complexo de ouro de Córrego do Sítio, da AngloGold Ashanti. Além do maior complexo siderúrgico da América Latina Arcelor Mittal Brasil em João Monlevade, Usiminas na cidade de Ipatinga e Gerdau Açominas na cidade de Barão de Cocais (Amaral et al., 2014). Como consequência disso, houve um grande aumento populacional nas últimas décadas, muito influenciado pelo desenvolvimento econômico que proporciona arrecadamento de lucros para o país e geração de empregos pela necessidade de mão de obra para estes empreendimentos (Spinola et al. 2009). São raros os trabalhos com análises geoquímicas de solos, sedimentos fluviais ou águas superficiais na bacia do rio Piracicaba (Lima, 2009), os que o fizeram focaram em apenas uma ou duas dessas matrizes (p. ex.: Queiroz *et al.*, 2017; Melo Silva *et al.*, 2017). Os poucos que existem não avaliaram toda a bacia, se concentrando em porções desta (Silva, 2010) ou em sub-bacias como as dos rios Santa Bárbara (Marques *et al.*, 2019), Conceição (Parra *et al.*, 2007; Leão *et al.*, 2021) e Caraça (Mendes *et al.*, 2013).

Neste contexto, o presente trabalho apresenta os resultados do mapeamento e tratamento estatístico (incluindo a definição de valores de referência) de dados secundários da geoquímica de solo, sedimentos fluviais e águas superficiais, produzidos por diversos autores entre os anos de 2002 e 2019, na bacia do rio Piracicaba. Mais especificamente, buscou-se com conhecer a distribuição dos elementos Fe, Mn, As, P, Pb, Cr e Ni, de forma a melhor entender sua distribuição dentro da bacia, definindo anomalias regionais e suas possíveis fontes. Contribuindo, desta forma, para um melhor entendimento de seu comportamento em ecossistemas fluviais tropicais.

#### 1.2 LOCALIZAÇÃO

A bacia hidrográfica do rio Piracicaba (Figura 1.1) está inserida na bacia do rio Doce, ocupando uma área de 5.465,38 km<sup>2</sup>, que corresponde a 1% da área do estado de Minas Gerais.

O rio Piracicaba, principal curso d'água da bacia, tem suas nascentes localizadas no município de Ouro Preto a 1.680m de altitude e percorre 241km até encontrar o rio Doce, na divisa dos municípios de Ipatinga e Timóteo, onde situa-se sua foz (Figura 1.1; FEAM, 2013). Ao longo do seu curso, o rio Piracicaba recebe a descarga de quase uma centena de córregos e ribeirões, os quais compõem sua importante rede de drenagem (PARH, 2010).



Figura 1.21: Mapa de localização da bacia do rio Piracicaba, cujo limite está destacado em vermelho .na imagem de satélite.

#### **1.3 OBJETIVOS E METAS**

O objetivo geral desse trabalho foi o de tratar estatisticamente dados geoquímicos secundários de solos e sedimentos de corrente fluviais para definir valores de referência (*background* geoquímico) dos elementos As, Cr, Fe, Mn, Ni, P, e Pb, bem como analisar sua distribuição espacial ao longo da bacia do rio Piracicaba (MG) e suas sub-bacias, no intuito de entender a influência da geologia e do uso e ocupação do solo em suas distribuições.

Para tal, foram perseguidos os seguintes objetivos específicos:

•Produzir um banco de dados geoquímicos de sedimentos e solos da bacia do rio Piracicaba (MG);

•Definir valores de *background* e produzir mapas de distribuição das concentrações dos elementos As, Cr, Fe, Mn, Ni, P, e Pb em solos e sedimentos da bacia do rio Piracicaba (MG);

•Inferir suas possíveis fontes (antrópica ou geogênica) para as concentrações de As, Cr, Fe, Mn, Ni, P, e Pb em solos e sedimentos da bacia do rio Piracicaba (MG) e suas sub-bacias.

Com os resultados obtidos, acredita-se poder contribuir com uma nova avaliação, mais completa e abrangente, dos dados geoquímicos da bacia do rio Piracicaba (MG). Espera-se que os resultados obtidos possam ser usados pela comunidade científica, órgãos governamentais, poder público e população em geral para um melhor entendimento do comportamento desses elementos químicos em bacias hidrográficas, já que incluem sugestões de possíveis fontes antropogênicas (mineração, silvicultura e ocupação urbano/industrial). Com isso, acredita-se que o presente trabalho possa contribuir para a criação e a implementação de novas políticas públicas de caráter ambiental, sanitário e de uso e ocupação do solo.

#### 1.4 JUSTIFICATIVA

Na bacia hidrográfica do rio Piracicaba se localiza um dos maiores polos da economia mineira, por abrigar parte das principais minas de ferro e siderurgias do país, contribuindo de forma significativa com o PIB nacional e, inclusive, nas exportações brasileiras, com produtos como celulose, aço e, principalmente, minério de ferro. Além disso, é um ecótono natural, com remanescentes tanto do Cerrado como da Mata Atlântica, dois dos mais ricos biomas em biodiversidade do planeta. Não é por acaso que possui importantes parques ambientais e unidades de preservação, como o Parque Natural do Caraça. Porém, com o desmatamento acelerado pelas indústrias siderúrgicas, pela mineração e pela silvicultura, muito pouco da vegetação natural está preservada.

Em Minas Gerais, nas últimas décadas, quatro acidentes envolvendo barragens de minerações de ferro se destacam pelo impacto ambiental promovido em bacias hidrográficas. Em junho de 2001, a barragem da Mineração Rio Verde, Nova Lima, se rompeu, despejando cerca de e 530.000 m<sup>3</sup> de rejeitos na bacia do ribeirão Macacos (Diniz, 2006; Ferreira, 2020). Em setembro de 2014, foi a vez da barragem da Mineração Herculano, Itabirito, que degradou parte do córrego do Silva, bacia do rio Itabirito (Ávila, 2021). Em novembro de 2015, ocorreu o acidente com a barragem da SAMARCO Mineração, Bento Rodrigues, despejando cerca 60 Mm<sup>3</sup> de rejeito de mineração de ferro, o que degradou grande parte da bacia do rio Doce (Fernandes *et al.*, 2016). Finalmente, em junho de 2001, foi a barragem da Vale, Brumadinho, despejando cerca de 12 Mm<sup>3</sup> de rejeitos de ferro, comprometendo parte da bacia do rio Paraopeba (Rotta *et al.*, 2020). Todos estes acidentes levaram ao lançamento de milhões de toneladas

de rejeitos de minério de ferro com teores importantes de elementos maiores, menores e traço em bacias hidrográficas.

Em geral, os projetos que envolvem a avaliação de impactos ambientas contam com locais fora das áreas perturbadas para fornecer orientação, monitorar os atributos do ecossistema e medir o grau do impacto (Holl & Cairns, 2002). Esses sites devem representar ecossistemas de referência, escolhidos com base na semelhança da paisagem, considerando-se a topografia, geologia, uso do solo etc. Idealmente, os ecossistemas de referência devem ser geograficamente adjacentes à área do projeto, a fim de fornecer um ponto de referência o mais próximo possível, que represente o mais fidedignamente os parâmetros avaliados no estudo (Erskine *et al.*, 2019). Importante destacar que a bacia em questão não foi afetada por nenhum destes acidentes, mas se localiza na mesma área geotectônica (Quadrilátero Ferrífero), ou seja, com geologia e geomorfologia semelhantes, com inúmeras minas de ferro ativas. Trata-se, por tanto, de uma bacia chave para pesquisas científicas, que necessitem de uma bacia como referência, para análises comparativas.

Abreu, J. S. 2024, Caracterização geoquímica dos solos e sedimentos da Bacia do Rio...

### **CAPÍTULO 2**

## A BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO PIRACICABA (MG)

### 2.1 CONTEXTO GEOTECTÔNICO E COMPARTIMENTAÇÃO TECTONO-ESTRATIGRÁFICA

Segundo Alkmin (2004), a geologia do estado de Minas Gerais tem como característica porções do Cráton do São Francisco, bem como, de sistemas brasilianos, sendo eles Tocantins e Mantiqueira, juntamente a cobertura de rochas fanerozoicas. O cráton possui um substrato que possui 1,8 bilhões de anos, e que aflora na região do Quadrilátero Ferrífero (QF), em sua maior parte está envolto pela sedimentação da Bacia do São Francisco. A estrutura nomeada Tocantins é evidenciada na porção oriental do estado pela Faixa Brasília Meridional, enquanto o Mantiqueira, nas regiões leste e sul do território, é representado por setores do Orógeno Araçuaí e da Faixa Ribeira. A bacia hidrográfica do rio Piracicaba (MG) situada na porção central do Estado de Minas Gerais, localiza-se sobre as unidades geotectônicas do Orógeno Araçuaí e do Quadrilátero Ferrífero (Figura 2.1). Enquanto as cabeceiras situam-se sobre rochas do Quadrilátero Ferrífero (QF), as rochas que constituem a parte mais a jusante da pertencem aos Complexos Metamórficos e Granitóides do Orógeno Araçuaí (Figura 2.1).

#### 2.1.1 Orógeno Araçuaí

O Orógeno Araçuaí está localizado na região entre o Cráton do São Francisco e a costa leste do Brasil, o que inclui toda a Serra do Espinhaço meridional e as bacias dos rios Doce, Mucuri e Jequitinhonha (Pedrosa-Soares *et al.* 2001, 2007, Pedrosa-Soares & Wiedemann-Leonardos, 2000). De acordo com Pedrosa-Soares *et al.* (2001), o sistema Araçuaí-Congo Ocidental é o orogeno que está inserida a Faixa-Araçuaí. A junção de fragmentos litosféricos que estavam separados pelo Oceano Adamastor-Brazilide durante a metade da Era Neoproterozoica, resultou na concepção desse sistema. Os continentes Sul-americano e Africano é onde localizam-se esses fragmentos, que se uniram para formar o Gondwana Ocidental no neoproterozoico Brasiliano-Pan-Africano, descreveu-se geotectonicamente como um orógeno acrescionário que possuia margem continental ativa e, em seguida, como um orógeno colisional.

Abreu, J. S. 2024, Caracterização geoquímica dos solos e sedimentos da Bacia do Rio...



Figura 2.1: Mapa Geológico da bacia do Piracicaba (Adaptado de CPRM, 2020).

De acordo com Alkmin *et al.* (2006), a abertura e o fechamento da Bacia Macaúbas geraram uma deformação que foi acomodada pelos Aulacógenos de Pirapora, Paramirim e Sangha próximo às bordas do cráton o que o manteve confinado seguindo seu caráter de orógeno. Os movimentos de abertura e fechamento oceânico e a manutenção da ponte cratônica geraram um mecanismo tectônico equivalente ao fechamento de um "quebra-nozes", o que deu o nome de "tectônica quebra-nozes" ao modelo de desenvolvimento do Orógeno Araçuaí-Congo Ocidental (Figura 2.2).

O Orógeno Araçuaí possui embasamento composto principalmente por complexos metamórficos de idade Arqueana a Paleoproterozóica, apresentando sequências do tipo greenstone belt anorogênicos metassedimentares paleoproterozóicas, arqueanas e granitos tardipaleoproterozóicos (ca. 1,7 Ga; Noce et al., 2007). Sobreposto a ele, tem-se diques máficos da Suíte Pedro Lessa ( $906 \pm 2$  Ma), granitóides da Suíte Salto da Divisa ( $875 \pm 9$  Ma) e xistos máficos do Membro Rio (Pedrosa-Soares et al., 2007). As fases sedimentares são compostas por metassedimentos do Grupo Macaúbas e por rochas metamorfisadas). Possui componentes das bacias orogenéticas pré-colisionais e sin-colisionais, e as rochas ígneas plutônicas agrupadas em cinco gerações, da suíte G1 a G5, compreendidas no intervalo entre 630 e 490 Ma (Pedrosa-Soares et al., 2007).


**Figura 2.2**: Modelo esquemático proposto por Alkmim *et al.* (2006) denominado de "tectônica quebranozes" para a abertura (a) da bacia Macaúbas e edificação do Orógeno Araçuaí-Congo Ocidental (b, c, d).

#### 2.1.1.1 Complexo Mantiqueira

O Complexo Mantiqueira compreende as rochas de idade paleoproterozóica situadas ao sul e a leste da Serra do Espinhaço, pertencentes à Província São Francisco; são, em sua maioria, ortognaisses graníticos, granulíticos, migmatíticos com metassedimentos, xistos e anfibólios intercalados (Barbosa, 1954).

O litotipo predominante é um ortognaisse derivado com bandamentos, dobras, migmatítico, com foliação paralela ao bandamento, do qual a composição varia de tonalítica a granítica, apresentando recorrentes intercalações de anfibolitos de tamanhos variados. As bandas leucocráticas no ortognaisse são compostas por quartzo, plagioclásio e feldspato potássico, com biotita e hornblenda e as bandas mesocráticas a melanocráticas são compostas de hornblenda e biotita, com quartzo e feldspatos. Os minerais acessórios são semelhantes para as duas bandas, sendo constituída por titanita, zircão, apatita e opacos. Já as intercalações anfibolíticas possuem granulação variável e ocorrem na forma de bandas e/ou *boudins* em escalas diferentes. Os anfibolitos possuem em sua composição hornblenda, plagioclásio, biotita, quartzo, granada e

piroxênio e possuem como mineralogia acessória, opacos, titanita e raro feldspato potássico (Alkmim *et al.*, 2006; Noce *et al.*, 2007; Queiroga, 2010).

### 2.1.1.2 Complexo Santa Bárbara

De acordo com Baltazar & Raposo (1993), são três as principais litologias encontradas no Complexo Santa Bárbara: gnaisse tonalítico a trondjemítico, uma rocha de composição granítica com foliação recorrente e xenólitos, encontrados nos gnaisses, classificados como anfibolito e metadiorito. Ademais, ocorrem microclínio gnaisses intrudidos por granitos e pegmatitos de composição granítica, como também, gnaisses com características associadas a migmatitos e porções anfibolíticas concordantes com a foliação gnáissica (Medeiros Jr & Soares, 2007).

O Complexo Santa Bárbara possui contato tectônico com o Supergrupo Rio das Velhas (QF) por meio do sistema de falhas de empurrão denominado por Dorr II (1969) como Água Quente.

### 2.1.2 Quadrilátero Ferrífero

A área a montante da região de estudo é composta por unidades litológicas do Quadrilátero Ferrífero (QF).

O QF é uma das peças de um orógeno desenvolvido durante o Riaciano-Orosiriano, responsável pela amalgamação do paleocontinente São Francisco-Congo. De uma perspectiva muito mais ampla, esse orógeno também inclui as unidades que formam o embasamento do orógeno Neoproterozóico Araçuaí (Teixeira & Figueiredo, 1991; Alkmim & Noce, 2006; Noce *et al.*, 2007; Heilbron *et al.*, 2010).

O QF possui complexos granito-gnáissicos na forma de domos cercados por vales alongados, cujas sequências supracrustais que ali afloram são polideformadas e de baixo grau metamórfico, representadas pelo supergrupo Minas, dos quais se encontram grandes depósitos de minério de ferro com alto teor (Dorr II, 1969). Nestas serras e nas áreas ao entorno que se estendem até os limites do cráton e da bacia sedimentar do São Francisco, é possível encontrar cinco associações principais de rochas, que se encontram deformadas e metamorfisadas, apresentando dobradas, falhadas e fraturadas (Dorr II, 1969; Renger *et al.*, 1995; Baltazar & Zuccheti, 2007; Lana *et al.*, 2013; Alkmim & Teixeira, 2017).

De acordo com Endo *et al.*, (2019b), o QF é constituído por unidades litodêmicas e litoestratigráficas do Arqueano, do Paleo-Mesoproterozoico e do Cenozoico (Figura 2.1), que se

agrupam da seguinte forma: complexos metamórficos, Supergrupos, Grupos e Unidades Sedimentares e estão dispostas na seguinte sequência estratigráfica (base ao topo):

•Complexo Granito-Gnaíssico (embasamento) pertencente ao arqueano é formado por granito-gnaisses e migmatitos, do qual são compostas por feldspatos, quartzos e micas, possuem alto grau de intemperismo e geralmente são transformadas em solos lateríticos.

•Supergrupo Rio das Velhas é considerado um *greenstone belt* arqueano constituído por rochas metassedimentares clásticas e químicas, metavulcanoclásticas e por rochas metavulcânicas félsicas, máficas e ultramáficas. Nas rochas desse supergrupo são encontradas as principais minas de ouro do Quadrilátero Ferrífero.

•Supergrupo Minas é formado por rochas metassedimentares clásticas e químicas de idade proterozóica, dentro da Formação Cauê que está inserida no supergrupo têm-se as Formações Ferríferas Bandadas (BIF), minérios compostos por magnetita, hematita e quartzo. Nas rochas dessa formação são encontradas as principais minas de ferro e manganês do Quadrilátero Ferrífero.

•O Supergrupo Estrada Real também é constituído por rochas metassedimentares clásticas e químicas, ademais, por rochas metavulcânicas félsicas, máficas e ultramáficas. Inclui o antigo Grupo Iatcolomi.

•Unidades Sedimentares, correspondentes às coberturas do Paleógeno ao Holoceno e são constituídas por sedimentos terrígenos.

As rochas que constituem a maior parte da bacia do rio Piracicaba pertencem às formações Moeda e Batatal do Grupo Caraça, às formações Cauê e Gandarela do Grupo Itabira e à Formação Casa Forte do Grupo Maquiné.

### 2.1.2.1 Formação Moeda

A Formação Moeda se situa, estratigraficamente, na porção inferior do Supergrupo Minas, mais especificamente, na base do Grupo Caraça, sobrepondo-se às rochas do Supergrupo Rio das Velhas em contato discordante (Dorr II, 1969). O contato superior é do tipo gradacional, que se dá com as rochas da Formação Batatal (Dorr II, 1969). No entanto, na porção oeste do Quadrilátero Ferrífero, a Formação Moeda se apresenta em contato direto com o embasamento cristalino (Villaça & Moura 1985).

A Formação Moeda é representada por rochas metassedimentares siliciclásticas, compostas por fácies mais grossa, onde o metarenito de grão grosso se intercala com metaconglomerados e lentes filíticas laminadas (Dorr II, 1969; Villaça & Moura, 1985). Além disso, também estão presentes, fácies metareníticas de granulação fina associadas a lentes de filito

(Dorr II, 1969; Villaça & Moura, 1985). A Formação apresenta zircões detríticos que remetem sua deposição a uma idade neoarqueana, o zircão mais jovem encontrado possui idade de 2.520 +/- 13 Ma (Nunes, 2016).

Sob uma perspectiva mineralógica e geoquímica, destaca-se a existência de minerais de urânio, sulfetos e ouro relacionados aos metaconglomerados (Vilaça & Moura, 1985). A mineralização de ouro está intimamente ligada a grãos detríticos de pirita (Minter *et al.*, 1990). Durante a década de 1980, foram identificadas notáveis anomalias radioativas concentradas nas unidades metaconglomeráticas da Formação Moeda (Renger *et al.*, 1995). Essas anomalias são comparáveis aos depósitos amplamente reconhecidos globalmente de ouro e urânio encontrados em Witwatersrand, na África do Sul (Vilaça & Moura, 1985).

### 2.1.2.2 Formação Batatal

Formação Batatal é constituída por filitos cinza escuros, sericíticos com lentes de formação ferrífera, *chert*, filito grafitoso e dolomitos (Dorr II, 1969). Cabral *et al.* (2011), ao estudar isótopos de molibdênio, indicou que os sedimentos geradores dos filitos dessa formação acumularam molibdênio em uma bacia rica em ferro sobre condições anóxicas com períodos euxínicos intermitentes.

### 2.1.2.3 Formação Cauê

A Formação Cauê (base do Grupo Itabira) é caracterizada por suas formações ferríferas metamorfizadas (itabiritos do tipo Lago Superior), que possuem idade de deposição entre 2.520 Ma e 2240 Ma datados a partir de zircão e carbonatos respectivamente (Babinski *et al.*, 1995). É composta ainda por mármores (ferruginosos ou não), itabiritos dolomíticos, itabiritos anfibolíticos, itabiritos silicosos, hematititos, magnetititos, além de raros jaspilitos, quartzitos e filitos ferruginosos ou não (Dorr II, 1969).

O estudo de Klein & Ladeira (2000), em amostras das Minas de Águas Claras, Mutuca, Serra da Piedade e Pico de Itabirito revelou que essas formações possuem um baixo grau de metamorfismo e uma mineralogia de óxidos semelhante à maioria das formações ferríferas arqueanas e paleoproterozoicas encontradas na literatura. Apesar dessa semelhança, as formações ferríferas Cauê se destacaram pelo alto teor de  $Fe_2O_3$  e baixo teor de FeO, o que pode ser um fator de influência na geoquímica dos solos, sedimentos e água.

### 2.1.2.4 Formação Gandarela

Na Formação Gandarela (topo do Grupo Itabira), encontram-se mármores dolomíticos, filitos carbonáticos formações ferríferas dolomíticas (Dorr II, 1969). Segundo Souza & Müller (1984), os carbonatos que compõe a parte intemediária dessa formação possuem estromatólitos e oncolitos que indicam deposição em ambientes rasos até aqueles de intermaré de alta energia.

Os dolomitos mais escuros podem ter até 1,2 % de manganês (Moore, 1969). De acordo com Bekker *et al.* (2003), as concentrações de ferro variam de 0,12 % a 3,69 %, as de manganês entre 1.608mg/kg e 16.339mg/kg e as de estrôncio entre 19mg/kg e 977mg/kg. Os calcários apresentam concentrações de estrôncio mais altas que os dolomitos.

### 2.1.2.5 Formação Casa Forte

A Formação Casa Forte está inserida no Grupo Maquiné e é caracterizada por quartzitos, metaconglomerados e metadiamictitos (Dorr II, 1969). Moreira *et al.* (2016) realizaram uma análise abrangente dos isótopos U-Pb em 1.433 grãos de zircão do Grupo Maquiné, usando a técnica LA-ICP-MS. Dentre esses, 343 zircões foram adicionalmente examinados para isótopos Lu-Hf. Os resultados indicam a idade máxima de deposição dos sedimentos do Grupo Maquiné, sugerindo que ocorreu no final do evento Rio das Velhas II (Lana *et al.*, 2013).

### 2.2 ASPECTOS FISIOGRÁFICOS

### 2.2.1 Clima

Segundo Trindade (2007), na bacia do rio Piracicaba o clima recebe tanto a influência dos fenômenos meteorológicos típicos das latitudes médias e tropicais. Assim, na área da bacia são encontrados 3 tipos climáticos (Ayoade, 2001; Maciel *et al.*, 2019): tropical, mesotérmico de verões quentes e mesotérmico de verões brandos. O clima tropical, com uma variação climática tropical típica com verões chuvosos e invernos secos e quentes, que ocorre na região próxima à foz do rio Piracicaba. Este tem como característica duas estações bem definidas (uma chuvosa e outra seca) e mesmo o mês mais frio tem temperatura média superior a 18°C (Ferreira *et al.*, 2006). Nas demais regiões da bacia predomina o clima mesotérmico de verões quentes que caracterizase por um período do inverno com os menores índices de pluviometria do ano (estação seca bem definida), enquanto no verão a frequência e a intensidade de chuvas aumenta significativamente, acompanhadas de uma temperatura média maior que 22°C, e o mesotérmico de verões brandos, que apesar de também apresentar uma distribuição de chuvas semelhante (tendo também o

inverno como estação seca), o verão é moderadamente quente e brando, com temperatura média inferior a 22º (Ayoade, 2001).

Através de análises do clima da bacia do rio Piracicaba observou-se um padrão de pluviometria do qual foi possível caracterizar uma estação chuvosa, que abrange os meses de novembro a março, como também, uma estação seca durante os meses de maio a setembro. Ademais, através dessas análises foi possível entender que os meses de abril e outubro funcionam como períodos de transição, dos quais, apresentou valores que se alinham com ambas as estações definidas, entre os períodos mais secos e os de maior índice pluviométrico observou-se variações. (Amorim, 2005).

### 2.2.2 Relevo

As cotas mais elevadas da bacia do rio Piracicaba localizam-se na porção sudoeste, com altitudes que variam de 1000 a 1700 metros (Figura 2.3). Na Serra do Caraça, onde nasce um rio Piracicaba, a altitude chega a 2064m (ANA, 2009).

A figura 2.4 traz um mapa com as declividades em porcentagem, utilizando cinco intervalos distintos de classes, com base no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 2018). Como pode-se observar, a região encontra-se em grande parte sobre os planaltos dissecados do Centro Sul e Leste de Minas, cuja morfologia é caracterizada por colinas convexocôncavos, que pelo seu aspecto e topografia variável são chamadas de "mares de morros" (Embrapa, 2018). Essa topografia é reflexo do desgaste intempérico e erosivo da litologia predominante, composta principalmente por granito-gnaisse (A'b Saber, 2003; Saadi *et al.*, 2015). Apenas nas áreas mais a montante, região do Quadrilátero Ferrífero, ocorrem serras escarpadas com picos elevados, refletindo a resistência das rochas, em especial os quartzitos e os itabiritos (Varajão *et al.*, 2009). Já os "vales em V" são raros, dentre os quais se destaca o chamado Vale do Aço, próximo à foz do rio Piracicaba (Guerra, 2001).



**Figura 2.3**: Mapa hipsométrico da bacia do rio Piracicaba. Elaborado com base em imagens SRTM (Modificado de ANA, 2012 – Nível 5).



Figura 2.4: Mapa de declividade da bacia do rio Piracicaba (MG).

### 2.2.3 Solos

O mapa da figura 2.5 é um recorte do mapa da FEAM (2010), que apresenta uma classificação em primeiro e segundo níveis categóricos da cobertura de solos do Estado de Minas Gerais. Como se pode observar, na bacia do Piracicaba encontram-se: Cambissolo Háplico, Latossolo Amarelo, Latossolo Vermelho-Amarelo, Latossolo Vermelho, Argissolo Vermelho-Amarelo, Argissolo Vermelho, Neossolo Litólico e Afloramento Rochoso.

O Latossolo Vermelho-Amarelo ocupa a maior parte da área da bacia. Os latossolos (em suas variações vermelhos, amarelos e vermelho-amarelos) são solos constituídos por material mineral, bastante intemperizados devido às altas temperaturas e pluviosidade. São profundos, friáveis e porosos, ocorrem em áreas de relevo mais plano ou levemente ondulado (Figuras 2.4 e 2.5; Embrapa 2006). Devido a essas características, esses solos são naturalmente pouco susceptíveis à erosão.



Figura 2.5: Mapa de solos da bacia do rio Piracicaba (Modificado de FEAM, 2010).

O Cambissolo Háplico, de acordo com Silva (2010), é um tipo de solo cambissólico que se destaca por possuir horizontes subsuperficiais com abundância em argila e matéria orgânica, que ocorreram através do processo de lixiviação e transporte de partículas ao longo do perfil do solo, por vezes resultado da percolação da água no solo, é habitualmente encontrado em regiões de relevo suavemente ondulados. O horizonte A (superficial) é composto em maior parte por material orgânico decomposto ou em processo de decomposição, enquanto o horizonte B (subsolo) é caracterizado pelo acúmulo de argila originário do processo de lixiviação do horizonte superior. Isso resulta em uma textura argilosa nas camadas mais inferiores do solo. Os argilominerais 1:1 (caulinita) ou 2:1 (ilita, montmorilonita), são características viscerais desse tipo de solo, o que influencia propriedades físicas e químicas.

Os Argissolos, segundo grupo em extensão areal (Figura 2.5), possuem horizonte B abaixo do A ou E, tal horizonte é composto por matéria mineral, com argila de atividade baixa ou alta quando associada à saturação por bases baixa, ou ainda exibindo características de composição de alumínio na maior parte do horizonte B. (Silva, 2010).

De acordo com rasos (Embrapa, 2006), os Neossolos Litólicos são solos pouco evoluídos, constituídos por material mineral ou por material orgânico com menos de 20 cm de espessura, não apresentando nenhum tipo de horizonte B diagnóstico. Ocorrem nas áreas de cabeceira e alguns limites topográficos ao norte da bacia, junto aos divisores de água, regiões naturalmente mais altas. São solos pouco desenvolvidos, sendo naturalmente mais propensos a ocorrência de processos erosivos (Sokoloski *et al.*, 2019).

### 2.2.4 Hidrografia

O rio Piracicaba possui 241 quilômetros de extensão, nasce em uma das vertentes da Serra do Caraça (Figura 2.6), a 1.680 metros de altitude, no distrito de São Bartolomeu (Ouro Preto/MG). Seu curso segue até a divisa das cidades de Ipatinga e Timóteo, onde se encontra com o rio Doce, sendo o principal curso d'água da região. Seus afluentes principais são os rios Turvo, Conceição, Una, Machado, Santa Bárbara, Peixe e Prata (Figura 2.6).

Abreu, J. S. 2024, Caracterização geoquímica dos solos e sedimentos da Bacia do Rio...



Figura 2.6: Mapa Hidrográfico da bacia hidrográfica do rio Piracicaba (Modificado de ANA, 2012).

Além dos rios mais significativos, o rio Piracicaba recebe a descarga de quase uma centena de córregos e ribeirões, os quais compõem sua rede de drenagem (CBH-PIRACICABA, 2016). Em grosso modo, a bacia hidrográfica do rio Piracicaba é composta pelas sub-bacias do rio do Peixe e do rio Santa Bárbara, pela margem esquerda, e pela sub-bacia do rio da Prata, pela margem direita. As cidades de Barão de Cocais, Santa Bárbara e São Gonçalo do Rio Abaixo localizam-se às margens do rio Santa Bárbara, e São Domingos do Prata é cortada pelo rio da Prata (CBH-PIRACICABA, 2016).

### 2.2.4.1 Águas Superficiais

Segundo o PARH da bacia do rio Piracicaba (Ecoplan - Lume, 2010), a água dessa bacia é usada predominantemente para uso industrial, que corresponde a 51% do total de retiradas estimadas. O abastecimento humano é o segundo maior uso consuntivo, enquanto o uso de irrigação e a dessedentação animal são pouco expressivos na bacia. Ao longo deste percurso, o rio Piracicaba passa por diversas cidades como Rio Piracicaba, João Monlevade, Nova Era, Antônio Dias e por Coronel Fabriciano e Ipatinga no Vale do Aço. Nessas regiões já foram registrados o despejo de esgoto e lixos, em cidades que não possui estações de tratamento de esgoto que trate cem por cento o resíduo gerado na cidade, além de desmatamentos e erosões nas margens do rio.

As fontes de água da bacia foram impactadas inicialmente pela atividade garimpeira durante o ciclo do ouro, quando elementos tóxicos como o mercúrio eram liberados nos cursos fluviais (Martínez, 2015). Desde então, a região enfrenta as consequências das emissões de substâncias contaminantes provenientes das indústrias e minas (Alves, 2001). O assoreamento causado pelos depósitos de rejeitos minerários em barragens, a contaminação por agrotóxicos que atinge os leitos dos rios, os despejos de esgoto de diversas áreas urbanas nos afluentes, incluindo o próprio rio Piracicaba sem tratamento adequado, ilustram a problemática da poluição hídrica na bacia (Paula, 1997).

A figura 2.7 traz um gráfico de barras ilustrando a evolução do percentual das categorias do IQA (Índice de Qualidade de Água) dos cursos de água na bacia do rio Piracicaba para os anos de 2019 a 2022. Apesar da relativa melhora de 2022 em relação ao não anterior, praticamente não houve mudança se, compararmos com a média dos anos anteriores (14,3% de bom; 76,7% médio e 7,3 ruim). A maioria das estações com águas Classe 2.



**Figura 2.7**: Gráfico de barras mostrando a distribuição percentual das faixas do IQA na bacia do rio Piracicaba para os anos de 2019 a 2022 (IGAM, 2022).

Na figura 2.8, pode-se observar os locais onde foram encontrados parâmetros fora dos limites estabelecidos pela legislação. Apesar da maioria das estações em desconformidade (fora dos limites definidos na Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH nº 08/2022; COPAM, 2022) estar relacionado à contaminação por *Escherichia coli*, indicativo de lançamento de esgoto (Silva, 2010), estações no rio da Prata (RD076), rio do Peixe (RD030), rio Maquiné (RD024), rio Piracicaba (RD029, RD031 e RD034) e rio Santa Bárbara (RD027) apresentaram contaminação por fósforo total (indicativo de lançamento de esgotos ou adubos agrícolas; (Lima, 2009). As estações RD075 e RD006 (Rio Piracicaba) destaca-se a contaminação por metais (IGAM, 2022).

Abreu, J. S. 2024, Caracterização geoquímica dos solos e sedimentos da Bacia do Rio...



**Figura 2.8**: Mapa da bacia do rio Piracicaba com as estações de avaliação de IQA e seus resultados em 2022. A coloração vermelha (1, 2 ou 3, de acordo com a legenda no mapa) mostra que houve desconformidade e a azul indica que todos os parâmetros avaliados estavam em conformidade (IGAM, 2022).

Queiroz *et al.* (2023), ao analisarem o potencial de eutrofização da bacia do rio Piracicaba, utilizando a base nos dados provenientes dos relatórios do IGAM para o quinquênio compreendido entre 2018 e 2022, apontaram as principais atividades desenvolvidas e potenciais fontes de contaminação das estações monitoradas pelo IGAM na bacia (tabela 2.1).

Estação	Classe	Município Curso d'água		Principais atividades antrópicas			
RD025	Classe 2	Rio Piracicaba	Rio Piracicaba	Mineração, atividade			
				agrossilvilpastoril, UHE e ausência			
				de ETE			
RDO26	Classe 2	João	Rio Piracicaba	Indústria química e metalúrgica,			
		Monlevade		PCH, ETE* e aterro sanitário			
RD027	Classe 2	São Gonçalo	Rio Santa	Mineração, aterro sanitário de			
		do Rio Abaixo	Bárbara	pequeno porte e ausência de ETE			
RD029	Classe 2	Nova Era	Rio Piracicaba	Ausência de ETE			
RD030	Classe 2	Nova Era	Rio do Peixe	Mineração, suinocultura,			
				abatedouro, UHE, PCH e ausência			
				de ETE			

**Tabela 2.1**: Possíveis fontes de contaminação das águas da bacia hidrográfica do rio Piracicaba (Queiroz *et al.*, 2023).

RD031	Classe 2	Timóteo	Rio Piracicaba	Mineração, indústria química e				
				metalúrgica, ETE**				
RD032	Classe 2	Antônio Dias	Rio Piracicaba	Mineração, UHE, PCH, indústria				
				química, ausência de ETE				
RD034	Classe 2	Coronel	Rio Piracicaba	PCH, indústria química e				
		Fabriciano		matadouro, ETE**				
RD035	Classe 2	Ipatinga	Rio Doce	Mineração, indústria metalúrgica,				
				alimentícia e química, ETE				
RD074	Classe 2	Mariana	Rio Piracicaba	Mineração				
RD075	Classe 2	Alvinópolis	Rio Piracicaba	Ausência de ETE				
RD076	Classe 1	Nova Era	Rio da Prata	Ausência de ETE				
RD099	Classe 1	Catas Altas	Rio Maquiné	Mineração				

Interessante notar que as duas principais causas da deterioração da qualidade da água são a ausência de tratamento de esgoto e as atividades minerárias. Andrade *et al.* (2017) encontraram concentrações elevadas de tório e potássio nas águas superficiais da bacia (acima dos valores da resolução CONAMA, nº. 357/2005 (CONAMA, 2005) e as relacionaram com o atual modelo de exploração econômica, focado na mineração e na siderurgia.

### 2.2.4.2 Sedimentos Fluviais

Foram poucos os estudos sobre a qualidade de sedimentos na bacia do rio Piracicaba (Lima, 2009). A maioria das pesquisas focou em uma sub-bacia (Parra *et al.*, 2007; Mendes *et al.*, 2013; Marques *et al.*, 2019; Leão, 2019; Leão *et al.*, 2021) ou apenas parte da bacia (Silva, 2010).

Parra *et al.* (2007) encontraram valores de Fe, Ni, Pb, Cr com resultados acima da Resolução (CONAMA,2005) para os cursos d'água classe 1 e 2. Entretanto, esses valores foram encontrados apenas no período de inverno, tal fator ocorre devido à baixa diluição que é característica de contaminação antrópica. Através de gráficos de *background* observaram contaminação para Zn, Cr e Cu, As, Cd, Pb os três últimos indicando contaminação antropogênica relacionada as atividades minerárias.

Mendes *et al.* (2013), ao estudarem o ribeirão Caraça, dividiu a bacia em três áreas com o estudo de uso e ocupação do solo da área, área 1 a montante da bacia, área 2, porção leste da bacia e área 3, porção oeste da bacia. A área 1 caracterizou-se pela falta de atividades antropogênicas e pela influência da geologia local, já nas áreas 2 e 3, sobretudo na terceira, é uma região de ocorrência mineral, o que pode ser observado pelo alto valor de condutividade e alcalinidade. Também na área 3 constatou-se a presença elevada de Fe e Mn, o que classifica a água como inadequada para consumo humano. Os sedimentos representam características da geologia local e das atividades mineradoras, na área 1, os sedimentos possuem maior

concentração de Si. Nas áreas 2 e 3, pertencentes a grupos litológicos distintos, os valores são mais altos e sobretudo para elementos traço como Cr, Co, Ni e V, que indicam rochas máficas e ultramáficas. A área 2 se destaca pelas concentrações pertinentes de Cr e Ni, associadas à exploração de serpentinitos. A presença de elementos calcófilos (As, Cu, Zn, Pb) em determinados pontos é ligada ao córrego Moinho de Olício, responsável por transportar sedimentos provenientes de uma mineração de ouro na área.

Marques *et al.* (2019) investigaram a distribuição de metais pesados nos sedimentos fluviais da bacia do rio Santa Bárbara e foram coletados em sua pesquisa pontos referentes aos rios Conceição, Caraça e Santa Bárbara, os resultados obtidos indicaram que os elementos Cd e Pb estão localizados em frações redutíveis, no entanto, os elementos Fe, Ni, Cr e Zn foram em maioria encontrados em fração residual o que indica baixa mobilidade. Por fim, constatou que o Mn e o Cu são elementos de alta mobilidade, o Cu indicou a maior variação nas frações dos pontos analisados e o Mn geralmente está na fase redutível.

O estudo de Leão (2019) abordou o mapeamento geoquímico de sedimentos fluviais na sub-bacia do rio Conceição, no Quadrilátero Ferrífero. Utilizando estatísticas uni e multivariadas, SIG e processamento de imagens digitais, o estudo destacou variações nas concentrações de metais pesados conforme granulometria e ordem das bacias. Frações <63um em bacias de 3ª ordem apresentaram elevações de Cd, Fe, Zn e Mn, enquanto As predominou em sedimentos <0,175 mm de bacias de 1º e 2ª ordem. O mapeamento com frações granulométricas mais finas revelou contaminação acima do background geoquímico regional, com índices de qualidade de sedimentos apontando intensa contaminação de As, Cd e Cr em grande parte da região. Duas áreas distintas, totalizando cerca de 20% da área do Quadrilátero Ferrífero, foram delimitadas como contaminadas para todos os parâmetros analisados. A análise detalhada na bacia do rio Conceição identificou amostras potencialmente contaminadas com Cd, Cr, Cu, Mn e Ni, ultrapassando os valores do background geoquímico. Pela primeira vez, foi observado o padrão de distribuição dos Elementos Terras Raras em sedimentos com altas concentrações de metais pesados, destacando a correlação entre As e anomalias positivas de Eu/Eu e Ce/Ce. A presença de elevadas concentrações de Mn em bacias com histórico de atividades minerárias indicou uma contaminação extremamente alta (Leão, 2019).

Já Silva (2010), ao estudar a parte média e inferior da bacia do rio Piracicaba, encontrou altos níveis de As, Cd, Cu, Zn, Cr e Ni e que segundo a Resolução CONAMA 344/04 tal frequência a longo prazo pode gerar um efeito negativo na biota. Ademais, identificou-se um alto índice de coliformes fecais nos corpos d'água. Os demais elementos químicos de sedimentos e água analisados nessa pesquisa estão ligados a formação litológica, as correlações positivas encontradas provam essa relação. Entretanto, não se descarta a poluição antropogênica, tendo em

vista que a região possui atividades de mineração, siderurgia e monocultura, o que é preocupante pois muitos cursos d'água são usados para abastecimento, pesca e recreação.

Apenas o trabalho de Lima (2009) analisou dados de sedimentos de toda a bacia, com amostras, o autor comparou os resultados obtidos com a Resolução CONAMA 357/05 para classes 1,2 e 3 dos cursos d'água. O autor encontrou significativas concentrações de Fe e S acima do permitido para cursos d'água classe 2, o que mostra possível impacto da mineração de Fe, bem como, de esgoto doméstico das áreas urbanas. Outros pontos analisados em sua pesquisa apresentaram concentrações altas de (Ca-K-Li-Mg) na água e nos sedimentos coletados. Com isso, constatou-se que a litologia local, as atividades antrópicas e o processo de precipitação são os principais influentes na composição química desses elementos.

### 2.3 VEGETAÇÃO E USO E OCUPAÇÃO DO SOLO

Segundo Guerra (2001), o bioma da região estudada é predominantemente Mata Atlântica, com transição para o Cerrado. Entretanto, com a influência do uso e ocupação do solo este bioma está praticamente extinto, sendo encontrado em maioria apenas nas áreas de preservação ambiental. Além disso, observa-se uma extrema mudança na vegetação nos últimos anos, essa mudança ocorreu diante do cenário de crescimento industrial (mineração, siderurgia) e populacional da área dessa bacia. Grande parte da bacia é ocupada pelas áreas de pastagem, em pequenas e grandes propriedades, além de, florestas plantadas, com a monocultura de eucalipto utilizada como reflorestamento empresarial. Ademais, observa-se a ocupação significativa de áreas urbanas, da siderurgia com o maior parque siderúrgico do país e da mineração com vários empreendimentos instalados nas cidades de Itabira, Ouro Preto, São Gonçalo, Santa Bárbara, Barão de Cocais e entre outras (Leão, 2019).

Utilizando-se os dados disponíveis no MapBiomas, foram criados mapas de uso e ocupação dos solos apresentados nas figuras 2.9, 2.10 e 2.11, para os anos de 2002, 2010 e 2019, respectivamente.



Figura 2.9: Uso e ocupação do solo na bacia do rio Piracicaba (Modificado de MapBiomas, 2002).

Ao se comparar os mapas, fica evidente o aumento na extensão de floresta plantada e áreas de silvicultura de 2002 a 2019. Além disso, o crescimento econômico vinculado à atividade mineradora atraiu um incremento expressivo na população, ocasionando uma notável expansão urbana. Centros urbanos e cidades expandiram para acomodar a força de trabalho demandada pela indústria mineradora (Cruz, 2009). A urbanização trouxe consigo a necessidade de desenvolver infraestrutura, como vias, instituições educacionais, estabelecimentos de saúde e habitações. Essa transformação impactou diretamente o cenário local, convertendo áreas rurais em centros urbanos com infraestrutura mais avançada. O crescimento urbano provocou modificações significativas no padrão de uso do solo, com regiões agrícolas e florestais sendo adaptadas para atender às demandas da expansão urbana (Dias, 2023). Tais mudanças têm repercussões no ecossistema local e na diversidade biológica. Impulsionadas pela demanda global por minério de ferro, as minas no Quadrilátero Ferrífero ampliaram suas operações para suprir a crescente necessidade.



Figura 2.10: Uso e ocupação do solo na bacia do rio Piracicaba (Modificado de MapBiomas, 2010).



Figura 2.11: Uso e ocupação do solo na bacia do rio Piracicaba (Modificado de MapBiomas, 2019).

# **CAPÍTULO 3**

# MAPEAMENTO GEOQUÍMICO

## 3.1 INTRODUÇÃO

A caracterização de dados geoquímicos é utilizada desde representações estatísticas básicas e visuais como mapa das áreas e pontos de amostragem até a modelagem espacial desses dados. Sabe-se que com passar dos anos os mapas geoquímicos estão sendo cada vez mais utilizados e essenciais tanto para estudos de controle ambiental sobre evolução de uma determinada região e possíveis contaminações com elementos tóxicos danosos a saúde humana, bem como, para prospecção minera (Carranza, 2008; Ferraz *et al.* 2019; Mann *et al.* 2015; Yuan *et al.* 2013).

Segundo Silva *et al.*, 2007, a contaminação pode ser definida como a adição de elementos que, qualitativamente ou quantitativamente, modificam as características naturais do solo. Nos estudos de caracterização geoquímica, a maior dificuldade consiste na separação das fontes (antrópica ou natural) dos elementos. A contaminação de um determinado solo deve ser avaliada a partir de valores de referência do ambiente natural (Yu-Pin *et al.*, 2009). A determinação de "valores orientadores" é dada como método anterior à avaliação da qualidade de solos de uma região específica, no que se refere à presença de substâncias potencialmente tóxicas ou prejudiciais ao equilíbrio natural do ambiente, como é o caso dos metais-traço (Brasil, 2009). Esses valores costumam ser divididos em: valor de referência, valor de alerta e valor de intervenção natural do elemento e a concentração influenciada por atividades antrópicas. Já no valor de alerta é utilizado em caráter de prevenção e quando excedido no solo exige-se o monitoramento das águas, identificando e controlando as fontes de poluição. O valor de intervenção vai indicar o limite de contaminação, acima do qual trás risco potencial à saúde humana e necessita intervenção na área em questão. (Brasil, 2009).

O CONAMA 420/2009 de 28 de dezembro de 2009, é uma determinação do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) do Brasil, que define critérios e orientações para avaliar a qualidade do solo. A Resolução estabelece um prazo de quatro anos para que os órgãos ambientais competentes dos Estados e do Distrito Federal determinem Valores Orientadores de Qualidade do Solo e das Águas Subterrâneas, entretanto, poucos estados já aderiram os valores de referência (Brasil, 2009).

### 3.2 ESTATÍSTICA APLICADA A MAPEAMENTO GEOQUÍMICO

As ferramentas estatísticas tornam possível a análise de informações de um banco de dados gerados, sendo possível caracterizar a disposição dos elementos geoquímicos nos solos, sedimentos e água, para assim, correlacionar com possíveis contaminações, depósitos minerais, uso e ocupação da área (Albanese *et al.* 2007, Darnley *et al.* 1995, Darnley & Garrett 1990, Gałuszka 2007, Frizzo & Licht 2007.).

Entretanto, trabalhar com dados geoquímicos pode ser complexo, visto que são tratadas características implícitas relacionadas às técnicas analíticas ou de amostragem. Em estudos anteriores, tinha-se como certeza de que os dados geoquímicos podiam ser modelados como dados de uma distribuição aleatória, como normal ou lognormal. Em contrapartida, vários estudos têm mostrado isso seria uma exceção, quando se consideram conjuntos de dados geoquímicos em escala regional. (Aitchison *et al.* 2000, Buccianti & Grunsky 2014, Reimann *et al.* 2002, 2008, Leão, 2019).

Comumente o que se têm é um conjunto de dados que contêm uma abundância de valores bastante pequenos, juntamente com alguns muito grandes, que são chamados de outliers. As análises estatísticas realizadas em um determinado conjunto de dados, geram a possibilidade de realizar intepretações e inferências sobre a população amostrada, com isso, a confiabilidade e representatividade dos procedimentos das operações estatísticas é diretamente proporcional ao número de amostras. (Mapa, 2015).

### 3.2.1 Estatísticas Univariadas

Existem várias metodologias estatísticas que podem ser utilizadas na Caracterização Geoquímica, como as estatísticas uni e multivariadas. A estatística univariada se refere a análise de cada variável medida separadamente. Podem ser geradas tabelas dos principais parâmetros estatísticos básicos sejam eles (média, mediana, máximo, mínimo...), bem como tabelas que apresentem distribuições de frequências, histogramas e boxplot. Essa análise é utilizada em metodologias estatística para determinar valores de *backgroun*d, bem como valores limiares e apresentar as anomalias geoquímicas. (Leão, 2019)

As estatísticas univariadas são uma parte essencial da análise estatística, concentrando-se na descrição e interpretação de uma única variável. Essas técnicas são fundamentais para entender a distribuição, tendência central e variabilidade de uma variável específica em um conjunto de dados. (Reimann *et al.*, 2008; Grunsky, 2010; Lapworth *et al.*, 2012).

### 3.3 BACKGROUND GEOQUÍMICO

O *background* é uma medida relativa usada para distinguir entre as concentrações naturais de um elemento ou composto e aquelas influenciadas por atividades humanas (Matschullat *et al.*, 2000). Esse conceito foi introduzido para diferenciar as concentrações de certos elementos em formações rochosas mineralizadas e não mineralizadas, e foi integrado posteriormente aos estudos de mapeamento geoquímico e ambiental. A análise dos valores de fundo é crucial nos estudos ambientais atuais, pois permite avaliar a extensão da poluição de um local ou os impactos relacionados às fontes naturais ou humanas (Salminen e Tarvainem, 1997; Baize e Sterckeman, 2001; Reimann *et al.*, 2005).

Ao selecionar os métodos estatísticos, é importante considerar que os dados geoquímicos dos solos são dependentes espacialmente, e que cada amostra possui propriedades e processos de formação únicos (Salminen e Tarvainen, 1997; Klassen, 1998; Chen *et al.*, 2001; Reimann e Filzmoser, 2000; Reimann *et al.*, 2005). Assim, de acordo com Reimann e Filzmoser (2000) e Reimann *et al.* (2005), os dados geoquímicos podem ocasionalmente seguir uma distribuição normal, não gerando viés ou informações incorretas para o objetivo do estudo. Entre as técnicas estatísticas comuns, destacam-se o método da mediana ± 2MAD (desvio absoluto da mediana), o método chamado TIF, originalmente baseado em (Tukey, 1977), o método de Lepeltier (Lepeltier 1969; Matchullat *et al.*, 2000) e representações boxplots (Tukey, 1977).

# **CAPÍTULO 4**

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

O presente trabalho foi realizado em 5 etapas, não sendo essas necessariamente consecutivas. São elas:

### 4.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para a execução deste trabalho, foi realizada uma revisão bibliográfica, sobre características geológicas e fisiográficas assim como a evolução do uso e ocupação da bacia do Piracicaba, para melhor compreender seu desenvolvimento ao longo dos anos. Foram também consultados os artigos, dissertações, teses e demais trabalhos científicos com dados geoquímicos de solos e/ou sedimentos executados na bacia do rio Piracicaba. Além disso, foi realizada uma revisão dos métodos científicos empregados na realização da monografia e trabalhos científicos semelhantes à presente pesquisa.

### 4.2 LEVANTAMENTO DE DADOS

Realizou-se um levantamento de dados públicos em diferentes agências e empresas, bem como produções científicas como a de Nishiyamamoto (2014). Estas informações foram inseridas em um banco de dados criado no software EXCEL, para posterior análise.

#### 4.2.1 Base cartográfica

Após os levantamentos de dados disponíveis, criou-se uma base de dados em ambiente SIG para consequente execução dos objetivos propostos. Foram utilizados para isto:

•Imagem SRTM para extração de curvas de nível, declividade e drenagens disponibilizado pelo site da Embrapa - Projeto Brasil em Relevo (Embrapa, 2008);

•Mapa Geológico do Estado de Minas Gerais na escala de 1: 1.000.000 (CPRM, 2020);

- •Mapa de Solos do Estado de Minas Gerais (UFV, 2010);
- •Mapas de Uso e Ocupação dos Solos (MapBiomas, 2002; 2010 e 2019);
- •limites da bacia hidrográfica do rio Piracicaba (ANA 2021);
- •Drenagens ottocodificadas da bacia do rio Doce (IGAM, 2010);
- •Limites de municípios e sedes municipais (IBGE, 2022).
- •Imagens de satélite disponibilizadas no Google Earth Pro.

#### 4.2.2 Dados geoquímicos utilizados

Com base na revisão bibliográfica, foram selecionados elementos químicos As, Cr, Fe, Mn, Ni, P, e Pb para terem suas concentrações avaliadas tanto em solos como em sedimentos.

### 4.2.2.1 Solos

Neste trabalho foram usados dados de campanhas de mapeamento geoquímico de solos realizados por Larizzatti *et al.* (2014) e Nishiyamamoto (2014), apresentados na figura 4.1. O trabalho de Larizzatti *et al.* (2014), da CPRM, apesar de ter sido publicado em 2014, as coletas e análises foram realizadas entre 2008 e 2009. Os solos foram coletados entre 0 - 20 cm, amostras compostas, que foram trituradas, peneiradas e analisadas por espectrometria de massa plasmática indutivamente acoplada (ICP-MS), a fração analisada é a <80 mesh, ou seja, < 0,177 mm, são os pontos marcados em verde no mapa da figura 4.1. Além desses, também foram utilizados os resultados do trabalho de mestrado de Nishiyamamoto (2014), obtidos de amostras compostas de solos (também amostras compostas coletadas entre 0 – 20 cm), peneiradas e em cuja fração <0,063mm foram determinados s elementos maiores, menores e traço por ICP-OES; estes estão demarcados por pontos de cor roxo no mapa da figura 4.1.



**Figura 4.1**: Pontos de amostragem de solos, cujos dados foram utilizados nesta pesquisa: em verde os de Larizzatti *et al.* (2014) e em roxo os de Nishiyamamoto (2014).

#### 4.2.2.2 Sedimentos

Para a análise de sedimentos de corrente também foram utilizados os dados do trabalho de Larizzatti *et al.* (2014), uma coleta de baixa densidade concentrada em bacias de 1ª e 2ª ordem (Strahler, 1954). As amostras foram analisadas por espectrometria de massa plasmática indutivamente acoplada (ICP-MS), os pontos estão marcados em vinho no mapa da figura 4.2.

Abreu, J. S. 2024, Caracterização geoquímica dos solos e sedimentos da Bacia do Rio...



Figura 4.2: Pontos de amostragem de sedimentos de corrente de Larizzatti et al. (2014).

### 4.3 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

### 4.3.1 Estatística básica

Com a utilização do software MiniTab<sup>®</sup>18 foram realizadas análises estatísticas básicas, tais como: valor mínimo, valor máximo, média, mediana, média geométrica e desvio padrão.

### 4.3.2 Transformação dos dados

A manipulação dos dados por meio de operações matemáticas é frequentemente utilizada para aproximar a distribuição dos dados à normalidade, o que permite a comparação mais robusta da variância e/ou média, bem como a visualização gráfica do mesmo intervalo dos dados (Reimann *et al.*, 2012). Um método muito comum na literatura para realizar essa manipulação é a transformação logarítmica nos dados na base 10 (log10), e depois das análises retornou com os valores para a unidade ppm (partes por milhão).

### 4.3.3 Cálculo dos valores de referência (background geoquímico)

Para a determinação dos valores de referência das concentrações elementares em solos e sedimentos, utilizou-se o método chamado TIF, originalmente baseado em Tukey (1977), que é fortemente recomendado por Matschullat *et al.* (2000) e Reimann *et al.* (2005). Esse método, trabalha com a separação por faixas de concentração para distinção entre as concentrações dentro da faixa dos valores de *background* e as anomalias geoquímicas (Reimann & Garret, 2005; Caritat *et al.*, 2007; Carranza, 2009). Os valores foram divididos em quatro partes iguais, os chamados quartis ( $\leq 25\%$ ,  $\leq 50\%$ ,  $\leq 75\%$  e  $\leq 100\%$ ). O intervalo entre Q1 e Q3 contém aproximadamente 50% dos dados. O valor superior do segundo quartil (Q2 = mediana – 50%) foi considerado, neste trabalho, como o valor de *background* (Matschullat *et al.*, 2000; Vicq *et al.*, 2018). Para uma melhor visualização da distribuição de dados foram feitos gráficos do tipo *boxplot* (Reimann *et al.*, 2005).

### 4.3.4 Análises Univariadas

Inicialmente, o teste de Kolmogorov–Smirnov (K–S) foi utilizado para se avaliar normalidade da distribuição das amostras. Para os dados com distribuição normal foi aplicada a ANOVA associada ao método de comparação múltipla de Tukey (Tukey, 1977). No caso das variáveis que não aderiram aos pressupostos da normalidade, foram aplicados os testes não paramétricos Kruskal-Wallis e a comparação múltipla dos pares. Os níveis de significância considerados foram  $\alpha \leq 0,05$ . Todas as análises estatísticas foram realizadas no software MiniTab 18®.

### 4.4 CARTOGRAFIA DIGITAL

#### 4.4.1 Construção dos Mapas Geoquímicos

A base de dados geoquímicos reunida foi organizada em tabelas no Excel e exportadas para o software Arcmap 10.8, para a interpolação espacial das concentrações dos elementos químicos escolhidos, tanto em solos como em sedimentos (As, Cr, Fe, Mn, Ni, P e Pb). Para executar tal tarefa, foi usado o método de interpolação IDW (*Inverse Distance Weighting*). Como no método *Inverse Distance Weighted* (IDW) são definidos valores para locais não amostrados com base nas amostras circundantes, atribuindo maior peso aos valores mais próximos e menor peso aos mais distantes e a influência de cada ponto é inversamente proporcional à sua distância do nó da malha, foram utilizados 12 pontos (*defaut* do programa) para a confecção dos mapas (Jakob & Young, 2006; Landim, 2000).

### 4.5 ANÁLISE DOS VALORES DE BACKGROUND CALCULADOS

Com o intuito de se analisar a evolução temporal de uso e ocupação do solo da bacia, e melhor compreender sua possível influência nos valores de *background* e distribuição de concentrações elementares, foram utilizados extraídos dados dos mapas de ocupação disponíveis no MapBiomas – Evolução anual de cobertura e uso da terra (1985-2022), nos anos de 2002, 2010 e 2019 (MapBiomas). Os intervalos foram escolhidos levando em conta os anos de publicação dos trabalhos de pesquisa sobre solos e sedimentos executados na bacia e a coleta das amostras cujos dados foram utilizados neste trabalho.

Foi também consultada a Resolução CONAMA 420 (CONAMA, 2009) com o objetivo de comparar os valores de *background* calculados para os elementos analisados com os limites estabelecidos nessas resoluções.

# **CAPÍTULO 5**

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### 5.1 GEOQUÍMICA DOS SOLOS

A tabela 5.1 exibe os valores do *background* geoquímico de solos calculados para os elementos As, Cr, Fe, Mn, Ni, P, e Pb na bacia do rio Piracicaba (MG). Além disso, são apresentados os limites de concentração estabelecido pelo CONAMA 420 (CONAMA, 2009), bem como a concentração média de cada elemento na crosta continental superior – CCS (Rudnick e Gao, 2014) para fins de comparação e avaliação do enriquecimento na área de estudo.

Variável	N	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Q1	Mediana ( <i>background</i> TIF)	Q3	Máximo	Crosta continenta Superior *	I CONAMA Nº 420 **
As (ppm)	113	14,05	59,64	0,05	1,2000	2,50	7,60	594,50	1,5 - 5,1	15
Cr (ppm)	113	93,65	205,89	0,25	10,8000	35,90	94,90	1845,00	35 - 112	75
Fe (ppm)	113	77709,73	77145,41	1900,00	25750,00	53100,00	101900,00	400000,00	40900 - 72600	-
Mn (ppm)	113	406,58	1150,65	7,00	47,5000	121,00	270,00	10000,00	700 - 1200	-
Ni (ppm)	113	16,17	51,28	0,20	1,8900	4,10	12,65	512	19 - <mark>6</mark> 0	30
P (ppm)	113	259,22	185,11	20,00	110,0000	220	356,60	960,00	1200-3100	-
Pb (ppm)	113	18.87	15.45	1.01	8.0900	14.11	24.11	94.99	17 - 18	72

**Tabela 5.1**: Valores de *background* geoquímico de solos calculados para os elementos As, Cr, Fe, Mn, Ni, P, e Pb na bacia do rio Piracicaba (MG). \* Rudnick e Gao, 2014; \*\* CONAMA, 2009; \*\*\* CONAMA, 2012.

Os valores médios e máximos de As, Fe, Pb ultrapassam os limites superiores definidos para a CCS. Apesar da média do Cr estar dentro dos limites da CCS, seu valor máximo ultrapassa seu limite superior. O Ni, apesar de ter sua média abaixo do limite inferior da CCS, possui seu máximo uma ordem grandeza acima do máximo da CCS. Nenhum elemento apresenta média e máximo dentro dos limites da CCS. Quando se analisam os valores definidos para os *backgrounds* geoquímicos (valores da mediana, tabela 5.1), As, Cr e Fe apresentaram valores dentro da faixa de concentrações reconhecida para a CCS, os demais possuem valores abaixo dessas faixas.

Como os elementos analisados apresentam valores máximos acima dos registrados na faixa proposta para a CCS, estes valores podem ser considerados anomalias diante desta referência. Na verdade, diversos autores já relataram a presença de valores anômalos para estes elementos em solos do QF, como nos trabalhos de Parra (2006), que apresentou valores de ferro e manganês elevados; Nishiyamamoto (2014), com valores anômalos de ferro, manganês, fósforo e chumbo de amostras coletadas em solos formados sobre as rochas do Supergrupo Minas.

Em termos ambientais, apenas os valores de Cr ultrapassam os limites estabelecidos pelas resoluções CONAMA (CONAMA, 2009 e 2012). Parra (2006), também encontrou anomalias de Cr em solos do QF, em especial na região de Santa Bárbara.

As tabelas 5.2, 5.3 e 5.4 apresentam os resultados das análises ANOVA com os dados de solos para cada elemento para os diferentes tipos de solos, diferentes litologias e diferentes tipos de uso e ocupação, respectivamente. As letras (a, b, c, d, e) sobrescritas nos resultados estão associadas às informações de agrupamento utilizando o Método de Tukey com uma confiança de 95% (p < 0.05).

**Tabela 5.2**: Resultados das análises ANOVA com os dados químicos dos solos e sua relação com os diferentes tipos de solo (FEAM, 2010). As letras iguais não apresentam diferenças significativas (p < 0.05).

Solos	Ν	As (ppm)	Cr (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Ni (ppm)	P (ppm)	Pb (ppm)
Afloramento Rochoso	4	10,75 <sup>abc</sup>	106,32 <sup>ab</sup>	71975,00 <sup>abc</sup>	248,25ª	5,70 <sup>abc</sup>	255,00 <sup>ª</sup>	6,22 <sup>bcde</sup>
Argissolo Vermelho-Amarelo	15	1,84 <sup>c</sup>	29,57 <sup>b</sup>	36606,70 <sup>bc</sup>	273,6 <sup>a</sup>	7,84 <sup>bc</sup>	222,66 ª	31,37ª
Cambissolo	5	18,82 <sup>ab</sup>	121,72 <sup>ab</sup>	109740,00 <sup>ab</sup>	1004,8 <sup>a</sup>	16,13 <sup>abc</sup>	285,20 ª	21,64 <sup>abcde</sup>
Cambissolo Háplico	8	38,85 <sup>ª</sup>	131,66 <sup>ab</sup>	130763,00ª	1461,75 ª	34,88 <sup>ab</sup>	298,75 °	13,47 <sup>abcde</sup>
Gleissolo	1	2,04 <sup>abc</sup>	28,70 <sup>ab</sup>	1900,00 <sup>c</sup>	7,00 <sup>a</sup>	2,28 <sup>abc</sup>	188,90 <sup>a</sup>	11,97 <sup>abcde</sup>
Laterítico	1	2,04 <sup>abc</sup>	63,70 <sup>ab</sup>	324400,00 <sup>ab</sup>	2012,00 ª	11,42 <sup>abc</sup>	719,00 <sup>a</sup>	47,86 <sup>abcde</sup>
Latossolo	3	45,47 <sup>abc</sup>	879,35°	127267,00 <sup>ab</sup>	716,33 ª	200,28ª	371,91 °	11,26 <sup>abcde</sup>
Latossolo Amarelo	5	4,54 <sup>abc</sup>	37,14 <sup>ab</sup>	70740,00 <sup>ab</sup>	77,40 <sup>a</sup>	3,32 <sup>bc</sup>	372,00 <sup>a</sup>	12,55 <sup>abcde</sup>
Latossolo Vermelho	8	3,2 <sup>bc</sup>	52,17 <sup>ab</sup>	36037,50 <sup>abc</sup>	55,62ª	3,42 <sup>bc</sup>	148,75 <sup>a</sup>	10,10 <sup>de</sup>
Latossolo Vermelho-Amarelo	47	3,782 <sup>bc</sup>	49,35 <sup>b</sup>	4,61 <sup>abc</sup>	176,42 ª	6,49 <sup>c</sup>	229,36 ª	20,58 <sup>abd</sup>
Neossolo	5	121,66 <sup>abc</sup>	53,61 <sup>ab</sup>	127800,00 <sup>abc</sup>	1361,80 <sup>ª</sup>	14,82 <sup>abc</sup>	338,44 <sup>a</sup>	26,42 <sup>abd</sup>
Neossolo Litólico	11	12,48 <sup>abc</sup>	193,72 <sup>ab</sup>	147355,00 <sup>a</sup>	358,00 <sup>a</sup>	26,37 <sup>ab</sup>	324,54 <sup>a</sup>	7,72 <sup>ce</sup>

**Tabela 5.3**: Resultados das análises ANOVA com os dados químicos dos solos e sua relação com os diferentes tipos de litologia (**Figura 2.1**: Mapa Geológico da bacia do Piracicaba (Adaptado de CPRM, 2020). As letras iguais não apresentam diferenças significativas (p < 0.05).

Litologia	Ν	As (ppm)	Cr (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Ni (ppm)	P (ppm)	Pb (ppm)
Filito	7	92,83ª	83,03 <sup>ab</sup>	102214,28 <sup>ab</sup>	661,00 <sup>ab</sup>	22,02 <sup>ab</sup>	625,50 <sup>ab</sup>	14,07 <sup>ab</sup>
Gnaisse	9	1,125 <sup>c</sup>	239,057 <sup>ab</sup>	45466,66 <sup>b</sup>	231,88 <sup>b</sup>	61,00 <sup>ab</sup>	180,82 <sup>b</sup>	8,57 <sup>b</sup>
Granitóide	64	3,58 <sup>bc</sup>	43,556 <sup>b</sup>	52704,68 <sup>b</sup>	190,375 <sup>b</sup>	6,292 <sup>b</sup>	224,68 <sup>ab</sup>	23,36 <sup>ª</sup>
Itabirito	10	9,02 <sup>ab</sup>	42,69 <sup>ab</sup>	238050,00ª	2035,20ª	7,045 <sup>ab</sup>	459,70 <sup>ª</sup>	17,19 <sup>ab</sup>
Metaconglomerado	3	20,43 <sup>ab</sup>	266,53 <sup>ab</sup>	39600,00 <sup>b</sup>	58,33 <sup>ab</sup>	19,23 <sup>ab</sup>	21,66 <sup>ab</sup>	4,94 <sup>b</sup>
Metamáfica	10	32,92ª	242,44ª	97230,00 <sup>ab</sup>	158,30 <sup>ab</sup>	42,75 <sup>ª</sup>	324,00 <sup>ab</sup>	11,60 <sup>ab</sup>
Quartzito	6	6,23 <sup>abc</sup>	65,45 <sup>ab</sup>	81733,33 <sup>b</sup>	747,33 <sup>ab</sup>	9,77 <sup>ab</sup>	289,92 <sup>ab</sup>	18,94 <sup>ab</sup>
Xisto	4	45,05ª	254,75 <sup>ab</sup>	80350,00 <sup>ab</sup>	208,75 <sup>ab</sup>	27,00 <sup>ab</sup>	370,60 <sup>ab</sup>	13,99 <sup>ab</sup>

Observa-se na tabela 5.2 que o manganês e o fosforo compartilham as mesmas letras. Na tabela 5.3 os elementos em geral não compartilham as mesmas letras e na tabela 5.4 observa-se que apenas no chumbo as médias não compartilham a mesma letra, logo são significativamente diferentes, ou seja, possuem características que os diferem uns dos outros. Tal situação também

pode ser observada no boxplot dos elementos pela litologia, no qual as medianas das classes são maiores que o valor de (p>0,05).

**Tabela 5.4**: Resultados das análises ANOVA com os dados químicos dos solos e sua relação com os diferentes tipos de uso e ocupação da bacia em 2019 (Figura 2.9: Uso e ocupação do solo na bacia do rio Piracicaba (Modificado de MapBiomas, 2019). As letras iguais não apresentam diferenças significativas (p < 0,05).

Uso e Ocupação	Ν	As (ppm)	Cr (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Ni (ppm)	P (ppm)	Pb (ppm)
Afloramento Rochoso	3	0,50 <sup>a</sup>	664,00 <sup>ª</sup>	255700,00ª	164,66ª	4,56ª	580,00ª	1,49 <sup>b</sup>
Floresta Plantada	11	3,80ª	77,50 <sup>a</sup>	75245,45°	163,72ª	3,45ª	223,37ª	14,06ª
Formação Florestal	34	32,06ª	126,39ª	82205,88ª	449,50 <sup>a</sup>	20,67ª	284,62ª	19,59 <sup>a</sup>
Formação Savânica	15	4,95ª	66,96ª	96786,66ª	1116,53ª	5,65ª	222,74ª	26,98ª
Infraestrutura Urbana	1	3,90ª	35,92ª	94100,00 <sup>ª</sup>	78,00 <sup>a</sup>	6,80ª	470,00 <sup>ª</sup>	11,68 <sup>ab</sup>
Mineração	1	2,04ª	99,79 <sup>ª</sup>	10300,00ª	7,00 <sup>a</sup>	1,88ª	160,90ª	7,19 <sup>ab</sup>
Mosaico de Agricultura e Pastagem	7	7,94ª	54,68ª	95900,00 <sup>a</sup>	375,42ª	14,28ª	217,14ª	15,19 <sup>a</sup>
Outras Áreas Não Vegetadas	1	122,40ª	32,85ª	119300,00 <sup>ª</sup>	345,00 <sup>a</sup>	68,00 <sup>ª</sup>	441,00 <sup>ª</sup>	9,10 <sup>ab</sup>
Pastagem	40	4,48ª	5,62ª	51115,00ª	214,00 <sup>ª</sup>	20,30ª	237,11ª	19,21ª

A seguir, a concentração de cada elemento é analisada para os diferentes tipos de solos, litologias e uso e ocupação encontrados na bacia no ponto amostral.

### 5.1.1Arsênio (As)

O mapa da figura 5.1 apresenta a interpolação dos valores de concentração do arsênio obtidas nas análises das amostras de solo. Como se pode ser observado, a concentração de arsênio na bacia hidrográfica em questão revela uma disparidade marcante, destacando-se uma notável elevação dos valores na região das cabeceiras, especialmente na área correspondente ao Quadrilátero Ferrífero, onde se encontram rochas do Supergrupo Rio das Velhas com grande presença de xistos, filitos metassedimentares, metavulcânicas, formações ferríferas, metaconglomerados, quartzitos xistosos e rochas quartzo carbonáticas de aspecto dolomítico intercaladas. Esta unidade geológica também conta com a presença de depósitos auríferos, responsáveis por causarem anomalias naturais de arsênio no QF (Borba, 2002).

Abreu, J. S. 2024, Caracterização geoquímica dos solos e sedimentos da Bacia do Rio...



Figura 5.1: Mapa de distribuição das concentrações de As nos solos da bacia do rio Piracicaba.

A figura 5.2 apresenta os gráficos *boxplot* com os dados relativos ao teor de As nos diferentes tipos de solo da bacia. Como se pode observar na tabela 5.2 e na Figura 5.2, o Cambissolo Háplico difere significativamente de Latossolo Vermelho-Amarelo, Latossolo Vermelho e Argissolo Vermelho-Amarelo; Cambissolo difere significativamente de Argissolo Vermelho-Amarelo. Isso significa que esses solos são estatisticamente diferentes um dos outros e com isso a concentração dos elementos de ferro para cada um podem ter comportamentos diferentes, como foi observado nos testes estatísticos ANOVA.



**Figura 5.2**: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de Arsênio nas amostras de solo por tipos de solos (FEAM, 2010).

Com base nos dados da tabela 5.3 e da Figura 5.3, é evidente que os litotipos Filito, as Rochas Metamáficas e o Xistos demonstram diferenças estatisticamente significantes em comparação com o Granitóide e os Gnaisses. Da mesma forma, os Metaconglomerados e os Itabiritos também se distinguem estatisticamente dos Gnaisses. Essas discrepâncias indicam a presença de características, propriedades ou composições distintas que consistentemente diferenciam esses tipos de rochas entre si. É possível que essas diferenças estatísticas estejam relacionadas com as rochas que tendem a exibir anomalias de arsênio quando comparadas as rochas que não tem a mesma tendência. Abreu, J. S. 2024, Caracterização geoquímica dos solos e sedimentos da Bacia do Rio...



**Figura 5.3**: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de Arsênio nas amostras de solo por tipos de litologia (**Figura 2.1**: Mapa Geológico da bacia do Piracicaba (Adaptado de CPRM, 2020). As letras iguais não apresentam diferenças significativas (p < 0.05).

Tendo em vista os dados apresentados na Tabela 5.4 Figura 5.4, não foi observada uma diferença estatisticamente significativa nas concentrações de Arsênio entre os diversos tipos de uso e ocupação da bacia. Em outras palavras, não houve variações significativas nas concentrações de arsênio associadas aos diferentes tipos de uso e ocupação da área.



**Figura 5.4**: Gráficos do tipo boxplot com a distribuição das concentrações de Arsênio nas amostras de solo por tipos de uso e ocupação da bacia em 2019. (**Figura 2.9**: Uso e ocupação do solo na bacia do rio Piracicaba (Modificado de MapBiomas, 2002).

#### 5.1.2 Cromo (Cr)

A figura 5.5 apresenta a interpolação dos valores de concentração do Cr obtidas nas análises das amostras de solo. Assim como o As, o Cr também apresenta suas maiores concentrações nas cabeceiras da bacia, na região do Quadrilátero Ferrífero. O Cr é um elemento que apresenta boa afinidade com o Fe, sendo classificado como siderófilo, e suas origens podem estar ligadas às formações ferríferas do Supergrupo Minas (Lima, 2009). Contudo, é mais provável que para a área de estudo o Cr esteja melhor relacionado a rochas máficas/ultramáficas presentes no Supergrupo Rio das Velhas, que estão localizadas também na região de cabeceira da bacia (Larizzatti *et al.*, 2014)



Figura 5.5: Mapa de distribuição das concentrações de Cr nos solos da bacia do rio Piracicaba.

Ao se comparar os gráficos *boxplot* de Cr entre os diferentes tipos de solo (Figura 5.6), o Latossolo demonstra diferenças estatisticamente significantes em comparação com o Latossolo Vermelho-Amarelo e o Argissolo Vermelho-Amarelo. Isso sugere que esses solos se distinguem estatisticamente uns dos outros, o que implica que as concentrações dos elementos em cada um podem exibir comportamentos distintos.



**Figura 5.6**: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de Cromo nas amostras de solo por tipos de solos (FEAM, 2010).

De acordo com a Tabela 5.3 as rochas Metamáficas apresentam diferenças estatisticamente significativas em relação ao Granitóide. O cromo é predominantemente encontrado em rochas máficas e ultramáficas, sendo estas últimas particularmente ricas nesse elemento (Navas-Pereira *et. al.*,1985; Larizzatti *et al.*, 2014).

Essas disparidades sugerem a presença de características, propriedades ou composições distintas que consistentemente distinguem esses tipos de rochas entre si. É plausível que essas diferenças estatísticas estejam associadas às rochas que têm uma tendência a exibir anomalias de cromo quando comparadas com aquelas que não demonstram a mesma propensão.



**Figura 5.7**: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de Cromo nas amostras de solo por tipos de litologia (**Figura 2.1**: Mapa Geológico da bacia do Piracicaba (Adaptado de CPRM, 2020). As letras iguais não apresentam diferenças significativas (p < 0.05).

Os dados da Tabela 5.4 e Figura 5.8 sugerem que não há diferenças estatisticamente significativas nas concentrações de Cr entre os diferentes tipos de uso e ocupação da bacia. Isso indica que as variações nas concentrações de cromo não são substanciais em relação às atividades humanas na região. Portanto, é mais provável que as anomalias de cromo estejam relacionadas à litologia e aos solos da bacia, que podem ser influenciados pela erosão das rochas subjacentes.



**Figura 5.8**: Gráficos do tipo boxplot com a distribuição das concentrações de Cromo nas amostras de solo por tipos de uso e ocupação da bacia em 2012. (**Figura 2.9**: Uso e ocupação do solo na bacia do rio Piracicaba (Modificado de MapBiomas, 2002).

### 5.1.3 Ferro (Fe)

Observa-se que o mapa da figura 5.9 apresenta a interpolação dos valores de concentração do Fe obtidas nas análises das amostras de solo. Novamente a área das cabeceiras da bacia é a região de maior concentração de Fe nas amostras de solos, assim como observado para As e Cr, corroborando a influência dos itabiritos/hematitas e filitos do Supergrupo Minas que afloram nessa região (Larizzatti *et al.*, 2014; Leão, 2019). Outro aspecto significa interessante de nota é a alta concentração observada no exultório da bacia, uma área reconhecida como o Vale do Aço, que é um polo siderúrgico importante (Vargas e Fonseca, 2004).

Abreu, J. S. 2024, Caracterização geoquímica dos solos e sedimentos da Bacia do Rio...



Figura 5.9: Mapa de distribuição das concentrações de Ferro nos solos da bacia do rio Piracicaba.

A figura 5.10 apresenta os gráficos *boxplot* com os dados relativos ao teor de Fe nos diferentes tipos de solo da bacia. Chama atenção a amplitude de valores encontrada nos Neossolos (solos rasos e pouco desenvolvidos) e nos Afloramentos Rochosos, revelando a importância do litotipo na concentração de Fe nos solos (Oliveira, 1999).

Conforme demonstrado na Tabela 5.4 e na Figura 5.10, observa-se que o Latossolo, o solo Laterítico, o Cambissolo e o Latossolo Amarelo exibem diferenças estatisticamente significativas em relação ao Gleissolo. Da mesma forma, o Neossolo Litólico e o Cambissolo Háplico também se distinguem estatisticamente do Argissolo Vermelho-Amarelo e do Gleissolo. Essas discrepâncias sugerem que esses solos têm características únicas entre si, o que implica que as concentrações dos elementos em cada um podem se comportar de maneira distinta.


**Figura 5.10**: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de Ferro nas amostras de solo por tipos de solos (FEAM, 2010).

A região de maior concentração de ferro nas amostras de solos, se deve em grande parte a presença de itabiritos/hematitas e filitos do Supergrupo Minas (Larizzatti *et al.*, 2014; Leão, 2019). Através das análises da ANOVA notou-se na Tabela 5.3 que os Itabiritos diferem significativamente de Quartzitos, Granitóides, Metaconglomerados e Gnaisses.



**Figura 5.11**: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de Ferro nas amostras de solo por tipos de litologia (**Figura 2.1**: Mapa Geológico da bacia do Piracicaba (Adaptado de CPRM, 2020). As letras iguais não apresentam diferenças significativas (p < 0.05).

Apesar do teste ANOVA (Tabela 5.2) mostrar que as concentrações de Fe não diferem significativamente entre os diferentes tipos de uso e ocupação da bacia, os gráficos *box-plot* mostram que há diferenças significativas quando se compara a amplitude de concentrações e as medianas calculadas para cada classe.



Figura 5.12: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de Cromo nas amostras de solo por tipos de uso e ocupação da bacia em 2019 (Figura 2.9: Uso e ocupação do solo na bacia do rio Piracicaba (Modificado de MapBiomas, 2002).

# 5.1.4 Manganês (Mn)

A distribuição das concentrações de Mn também se apresenta similar ao As, o Cr e o Fe, apresentando suas concentrações mais elevadas nas cabeceiras da bacia, região do Quadrilátero Ferrífero (QF) (Figura 5.13). O QF apresenta em seus domínios muitos depósitos de manganês, a grande maioria de pequeno porte (Lobato *et al.* 2001). Devido à afinidade geoquímica, o Manganês é comumente encontrado como um mineral acessório nos itabiritos presentes no Supergrupo Minas (Larizzatti *et al.*, 2014; Leão *et al.*, 2019).



Figura 5.13: Mapa de distribuição das concentrações de Manganês nos solos da bacia do rio Piracicaba.

Foram feitos gráficos *boxplot* com os dados referentes ao teor de Mn nos diversos tipos de solo encontrados na bacia. Destaca-se que, assim como no caso do Fe, nos Neossolos e nos Afloramentos Rochosos há uma ampla variação nos valores, mais uma vez indicando a importância dos litotipos na formação geoquímica dos solos jovens e rasos (Boudissa *et al.*, 2006). Apesar disso, como se pode observar na Tabela 5.2 e na Figura 5.14, os tipos de solos não diferem significativamente entre si no que diz respeito às médias das concentrações de Mn.



**Figura 5.14**: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de Manganês nas amostras de solo por tipos de solos (FEAM, 2010).

Como se pode observar na Tabela 5.3 e Figura 5.15, no caso das concentrações de Mn, apenas o Itabirito difere significativamente de Granitóide e Gnaisse. No gráfico de *boxplot* para Mn, fica clara a diferença de teores encontrados nos itabiritos. Sabe-se que depósitos de manganês ocorrem associados às sequências vulcano-sedimentares do Grupo Nova Lima, Supergrupo Rio das Velhas, onde os níveis manganesíferos, classificados como gonditos, encontram-se intercalados com quartzo e espessartita e queluzitos, sendo formados principalmente por rodocrosita (Pires, 1977). O Mn também ocorre como minério em intercalações com os itabiritos da Formação Cauê do Supergrupo Minas, formando minério de ferro-manganês, que é constituído essencialmente por psilomelana e pirolusita (Lobato *et al.* 2001).



**Figura 5.15**: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de Manganês nas amostras de solo por tipos de litologia (**Figura 2.1**: Mapa Geológico da bacia do Piracicaba (Adaptado de CPRM, 2020). As letras iguais não apresentam diferenças significativas (p < 0.05).

Apesar da concentração elevada de Mn em pontos espalhados pela bacia, a Tabela 5.4 e a Figura 5.16 mostram que as concentrações de Mn não diferem significativamente entre os diferentes tipos de uso e ocupação da bacia quando comparadas suas medianas. Contudo, ao se comparar a amplitude de valores de concentração, existe diferenças significativas.



Uso e Ocupação

**Figura 5.16**: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de Manganês nas amostras de solo por tipos de uso e ocupação da bacia em 2019 (**Figura 2.9**: Uso e ocupação do solo na bacia do rio Piracicaba (Modificado de MapBiomas, 2002).

### 5.1.5 Níquel (Ni)

Ao realizar a interpolação dos valores de níquel obteve-se o mapa da figura 5.17 para as análises das amostras de solo. As maiores concentrações de Ni também são observadas na zona de cabeceira da bacia (região do Quadrilátero Ferrífero), repetindo o comportamento dos demais elementos analisados. Tal elemento, bem com o Cr, apresenta grande afinidade com o ferro, sendo classificados como siderófilos (Lima, 2009). Vale notar que o mapa de interpolação do Ni é muito semelhante ao do Cr, ambos com suas maiores concentrações na porção sudoeste da bacia. sua principal fonte pode estar ligada as rochas máficas-ultramáficas do Supergrupo Rio das Velhas, rochas essas presentes na base da sequência *greenstone*.



Figura 5.17: Mapa de distribuição das concentrações de Níquel nos solos da bacia do rio Piracicaba.

Assim, os *boxplot* obtidos, mostram os dados sobre o teor de Ni nos diversos tipos de solo identificados na bacia. Como indicado na Tabela 5.2 e na Figura 5.18, o Latossolo (com os valores mais altos) difere significativamente do Argissolo Vermelho-Amarelo, Latossolo Vermelho, Latossolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Amarelo. Por outro lado, o Latossolo Vermelho-Amarelo demonstra uma diferença estatisticamente significativa em relação ao Cambissolo Háplico e ao Neossolo Litólico. Essas discrepâncias sugerem que esses solos se distinguem estatisticamente, o que implica que as concentrações dos elementos em cada um podem variar de maneira distinta. Portanto, alguns solos podem exibir tendências a ter maiores concentrações de níquel do que outros, podendo ser influenciados também pela litologia da região.



**Figura 5.18**: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de Níquel nas amostras de solo por tipos de solos (FEAM, 2010).

Conforme evidenciado na Tabela 5.3 e na Figura 5.19, apenas as rochas metamáficas se destacam por diferir significativamente dos granitoides em relação às concentrações de níquel (Ni). Em outras palavras, somente as rochas metamáficas mostram diferenças estatisticamente significativas em comparação com os granitoides nesse aspecto. Enquanto as concentrações de níquel nas rochas metamáficas são estatisticamente distintas das encontradas nos granitoides, os outros tipos de rochas não exibem variações estatisticamente significativas quando comparados aos granitoides.

Abreu, J. S. 2024, Caracterização geoquímica dos solos e sedimentos da Bacia do Rio...



**Figura 5.19**: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de Níquel nas amostras de solo por tipos de litologia (**Figura 2.1**: Mapa Geológico da bacia do Piracicaba (Adaptado de CPRM, 2020). As letras iguais não apresentam diferenças significativas (p < 0.05).

A Tabela 5.4 e Figura 5.20 mostram que as concentrações de Ni não diferem significativamente entre os diferentes tipos de uso e ocupação da bacia. Entretanto, assim como observado para outros elementos, há diferenças significativas quando se comparam as amplitudes de concentrações entre as classes no gráfico de *boxplot*.



**Figura 5.20**: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de Níquel nas amostras de solo por tipos de uso e ocupação da bacia em 2012 (**Figura 2.9**: Uso e ocupação do solo na bacia do rio Piracicaba (Modificado de MapBiomas, 2002).

### 5.1.6 *Fósforo* (*P*)

Diferentemente dos demais elementos, as concentrações significativas de P se apresentam em diversos compartimentos da bacia, desde a área das cabeceiras, quanto na área central e da foz (Figura 5.21).

No caso da região do QF, o P é apontado como um dos principais elementos "contaminantes" do minério de ferro, sujeito à rápida remobilização durante a supergênese, devido à dissolução de apatita de granulação fina nas formações ferríferas. Já no exutório da bacia (região do Vale do Aço) e na região central da bacia (Figura 5.21), essa alta concentração pode estar relacionada ao lançamento de esgotos domésticos e diversos efluentes industriais, visto que são áreas ocupadas por núcleos urbanos (Figura 2.9: Uso e ocupação do solo na bacia do rio Piracicaba (Modificado de MapBiomas, 2019); CETESB, 2009.



Figura 5.21: Mapa de distribuição das concentrações de Níquel nos solos da bacia do rio Piracicaba.

Ao se comparar as medianas nos testes ANOVA (Tabela 5.2, Tabela 5.3 Tabela 5.4), observa-se que não há diferença estatística significativa entre os tipos de solo, assim como para o uso e ocupação. Especificamente para o uso e ocupação, o resultado da análise era esperada, considerando que há uma forte associação entre as anomalias de fósforo nas áreas fora do Quadrilátero Ferrífero (QF) com as descargas de esgoto. Já para os diferentes litotipos, a análise acusou diferença significativa entre itabirito e gnaisse, o que também era esperado.

Ao se analisar o gráfico de *boxplot* das concentrações de P para os diferentes tipos de solo (Figura 5.22), há destaque para os valores medianos mais altos para latossolo, latossolo amarelo, neossolo lítico e afloramento rochoso, enquanto que os *boxplot* para os litotipos mostram destaque para os itabiritos, com a maior mediana e valores máximos (Figura 5.23); e destaque para o *boxplot* dos afloramentos rochosos dentre as classes de uso e ocupação, apresentando os maiores valores medianos de concentração de P, além de mostrar o maior valor de concentração máximo.



**Figura 5.22**: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de Fósforo nas amostras de solo por tipos de solos (FEAM, 2010).



**Figura 5.23**: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de Fósforo nas amostras de solo por tipos de litologia (**Figura 2.1**: Mapa Geológico da bacia do Piracicaba (Adaptado de CPRM, 2020). As letras iguais não apresentam diferenças significativas (p < 0.05).



**Figura 5.24**: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de Fósforo nas amostras de solo por tipos de uso e ocupação da bacia em 2019 (**Figura 2.9**: Uso e ocupação do solo na bacia do rio Piracicaba (Modificado de MapBiomas, 2002).

# 5.1.7 Chumbo (Pb)

A distribuição das concentrações de Pb é a que mais destoa quando se compara os demais elementos analisados, apresentando a área próxima a foz da bacia como a região de maior concentração de chumbo nas amostras de solos. Essa área está em grande parte sobre complexos metamórficos e suítes graníticas, que podem ser potenciais fontes naturais deste elemento (Who, 1995).

Abreu, J. S. 2024, Caracterização geoquímica dos solos e sedimentos da Bacia do Rio...



Figura 5.25: Mapa de distribuição das concentrações de Chumbo nos solos da bacia do rio Piracicaba.

ATabela 5.2 e a Figura 5.26 apresentam os dados referentes ao teor de chumbo nos diferentes tipos de solo encontrados na bacia. Nota-se que os Afloramentos rochosos e dos Neossolos Litólicos (solos rasos e jovens) são os que apresentam os teores mais baixos de Pb. Porém, somente o Argissolo Vermelho-Amarelo difere significativamente do Latossolo Amarelo, Latossolo Vermelho, Neossolo Litólico e Afloramento Rochoso. Além disso, o Neossolo Litólico apresenta diferenças significativas em relação ao Neossolo e ao Latossolo Vermelho-Amarelo.



Figura 5.26: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de Chumbo nas amostras de solo por tipos de solos (FEAM, 2010

Como se pode observar na Figura 5.27 e na Tabela 5.3, somente os Granitóides diferem significativamente dos Gnaisses e dos Metaconglomerados.



**Figura 5.27**: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de Chumbo nas amostras de solo por tipos de litologia (**Figura 2.1**: Mapa Geológico da bacia do Piracicaba (Adaptado de CPRM, 2020). As letras iguais não apresentam diferenças significativas (p < 0.05).

Já na Tabela 5.4 e na Figura 5.28 mostram que as concentrações de Pb são as únicas que apresentam diferenças significativas entre os diferentes tipos de uso e ocupação da bacia. Não se trata exatamente de um tipo diferente de uso e ocupação, já que foi o Afloramento Rochoso que diferiu significativamente de Formação Savânica, Formação Florestal, Pastagem, Floresta

Plantada e Mosaico de Agricultura e Pastagem (áreas com algum tipo de vegetação). Apontando para a influência dos litotipos na concentração do Pb.



**Figura 5.28**: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de Chumbo nas amostras de solo por tipos de uso e ocupação da bacia em 2019 (**Figura 2.9**: Uso e ocupação do solo na bacia do rio Piracicaba (Modificado de MapBiomas, 2002).

# 5.2 GEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS

Pb (ppm)

451

22,07

13,07

2,38

12,77

Os dados do contexto geoquímico de sedimentos calculados para os elementos arsênio, cromo, ferro, manganês, níquel, fósforo e chumbo na bacia do rio Piracicaba (MG) são apresentados na Tabela 5.5. Adicionalmente, são fornecidos os limites de concentração estabelecidos pela normativa CONAMA 420 (CONAMA, 2009), juntamente com a concentração média de cada elemento na crosta continental superior – CCS (Rudnick e Gao, 2014, p. 4, 5 e 6) para efeito de comparação e avaliação da intensificação na área de estudo.

Mediana Crosta CONAMA N<sup>o</sup> Desvio Variável Ν Média Mínimo **Q**1 (background Q3 Máximo continental Padrão 420 \*\* TIF) Superior \* As (ppm) 451 6,27 21.69 0,10 1,00 1.80 3,60 210,80 1,5 - 5,1 15 Cr (ppm) 451 67,10 99,52 0,90 19,30 43,00 83,80 1389,90 35 - 112 75 451 57834,58 51257.79 4300.00 28700.00 43800.00 69500.00 381700.00 40900 - 72600 Fe (ppm) Mn (ppm) 451 711,24 1222,35 30,00 204,00 424,00 729,00 20000,00 700 - 1200 \_ Ni (ppm) 451 15,14 26,27 0,20 3,90 8,00 16,20 351,20 19 - 60 30 1200- 3100 451 327.05 294.8 100.00 200.00 300.00 400.00 5000.00 P (ppm)

**Tabela 5.5**: Valores de *background* geoquímico de sedimentos calculados para os elementos As, Cr, Fe, Mn, Ni, P, e Pb na bacia do rio Piracicaba (MG). \* Rudnick e Gao, 2014; \*\* CONAMA, 2009; \*\*\* CONAMA, 2012.

Nota-se na Tabela 5.5 que os valores médios e máximos de As e Pb ultrapassam os limites superiores estabelecidos para a CCS. Embora as médias de Cr e Mn estejam dentro dos limites da

19,90

27,78

98,75

17 - 18

72

CCS, seus valores máximos excedem o limite superior. O Ni e o P, apesar de suas médias estarem abaixo do limite inferior da CCS, apresentam valores máximos significativamente acima do máximo da CCS. Nenhum dos elementos apresenta média e máximo dentro dos limites da CCS. Ao analisar os valores atribuídos aos contextos geoquímicos, percebe-se que os valores de As, Cr, Fe e Pb estão dentro da faixa de concentrações reconhecidas para a CCS, enquanto os demais exibem valores abaixo dessas faixas.

Em termos ambientais, o valor médio de As ultrapassou os limites estabelecidos pelas resoluções CONAMA (CONAMA, 2012).

As tabelas Tabela **5.6**Tabela **5.7** apresentam os resultados das análises ANOVA, expondo os dados estatísticos dos sedimentos para cada elemento nas várias tipologias geológicas nos pontos de amostragem, geologia na sub-bacia e distintos padrões de uso e ocupação, respectivamente.

**Tabela 5.6**: Resultados das análises ANOVA com os dados químicos dos sedimentos e sua relação com os diferentes tipos de litologia ((**Figura 2.1**: Mapa Geológico da bacia do Piracicaba (Adaptado de CPRM, 2020). As letras iguais não apresentam diferenças significativas (p < 0.05).

Litologia	Ν	As (ppm)	Cr (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Ni (ppm)	P (ppm)	Pb (ppm)
Areia	9	3,06 <sup>ab</sup>	167,25 <sup>ab</sup>	55133,33 <sup>ab</sup>	540,77 <sup>bcde</sup>	28,68 <sup>abcdef</sup>	211,11 <sup>abcdef</sup>	19,01ª
Filito	10	4,8 <sup>ab</sup>	80,31 <sup>ab</sup>	47550,00 <sup>ab</sup>	160,20 <sup>de</sup>	21,69 <sup>abcdef</sup>	320,00 <sup>abcdef</sup>	18,52ª
Gnaisse	100	2,45 <sup>ab</sup>	54,46 <sup>ab</sup>	46977,00 <sup>b</sup>	345,15 <sup>b</sup>	11,01 <sup>f</sup>	297,00 <sup>def</sup>	22,44ª
Granito	69	10,28ª	80,39ª	71555,07ª	1269,97ª	22,43ª	356,52 <sup>ad</sup>	21,49ª
Granitóide	58	2,7 <sup>b</sup>	50,44 <sup>b</sup>	34767,24 <sup>b</sup>	151,81°	8,46 <sup>cef</sup>	236,20 <sup>d</sup>	21,47ª
Itabirito	7	4,28 <sup>ab</sup>	68,01 <sup>ab</sup>	57250,00 <sup>ab</sup>	189,00 <sup>bcde</sup>	12,25 <sup>abcdef</sup>	200,00 <sup>abcdef</sup>	12,68ª
Metaconglomerado	8	2,05 <sup>ab</sup>	24,42 <sup>ab</sup>	23837,50 <sup>b</sup>	108,50 <sup>cde</sup>	3,77 <sup>bcdef</sup>	175,00bc <sup>ef</sup>	16,29ª
Metagabro	2	6,35 <sup>ab</sup>	95,15 <sup>ab</sup>	64000,00 <sup>ab</sup>	545,00 <sup>abcde</sup>	46,15 <sup>abcdef</sup>	400,00 <sup>abcdef</sup>	23,07ª
Metamáfica	37	8,76 <sup>ab</sup>	50,02 <sup>ab</sup>	48608,10 <sup>b</sup>	248,37 <sup>bcd</sup>	11,02 <sup>def</sup>	305,40 <sup>abcdef</sup>	20,66ª
Metaultramáfica	140	8,83 <sup>ab</sup>	75,67ª	74426,61ª	1171,76ª	17,67 <sup>abd</sup>	397,12ª	23,80ª
Quartzito	6	2,05 <sup>ab</sup>	81,58 <sup>ab</sup>	62616,66 <sup>ab</sup>	648,50 <sup>ab</sup>	11,53 <sup>abcdef</sup>	333,33 <sup>abcdef</sup>	22,75ª
Xisto	5	3,00 <sup>ab</sup>	52,16 <sup>ab</sup>	43733,33 <sup>ab</sup>	789,00 <sup>ab</sup>	12,55 <sup>abcdef</sup>	383,33 <sup>abcdef</sup>	25,51ª

Os desfechos das análises ANOVA são apresentados, na tabela 5.6, contendo os dados estatísticos dos sedimentos para cada elemento. As letras (a, b, c, d, e) indicadas nos resultados correspondem às informações de agrupamento utilizando o Método de Tukey, com uma confiança de 95% (p < 0,05). Nota-se que apenas no caso do chumbo, as médias não são associadas à mesma letra, indicando diferenças significativas; enquanto para os demais elementos, as médias são agrupadas pela mesma letra. Esta discrepância também é evidenciada no *boxplot* dos elementos por litologia, onde as medianas das classes não ultrapassam (p>0,05).

Abreu, J. S. 2024, Caracterização geoquímica dos solos e sedimentos da Bacia do Rio...

**Tabela 5.7:** Resultados das análises ANOVA com os dados químicos dos sedimentos e sua relação com os diferentes tipos de uso e ocupação da bacia em 2019 (**Figura 2.9**: Uso e ocupação do solo na bacia do rio Piracicaba (Modificado de MapBiomas, 2002). As letras iguais não apresentam diferenças significativas (p < 0,05).

Uso e Ocupação	N	As (ppm)	Cr (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Ni (ppm)	P (ppm)	Pb (ppm)
Afloramento Rochoso	1	1,0ª	2,8ª	7200,00 <sup>b</sup>	75,00 <sup>bc</sup>	0,60ª	100,00ª	20,07ª
Formação Florestal	157	7,12ª	64,84ª	55622,92 <sup>ab</sup>	544,35°	14,69ª	310,19ª	21,30ª
Formação Savânica	66	4,0 <sup>a</sup>	77,48 <sup>a</sup>	55540,90 <sup>ab</sup>	900,75 <sup>bc</sup>	17,30ª	290,90ª	20,67ª
Infraestrutura Urbana	4	9,77 <sup>a</sup>	42,52ª	111025,00ª	3757,25ª	14,17ª	650,00ª	19,23ª
Mineração	1	0,7 <sup>a</sup>	49,4 <sup>a</sup>	15300,00 <sup>ab</sup>	80,00 <sup>bc</sup>	8,4ª	100,00ª	7,90 <sup>a</sup>
Mosaico Agricultura e Pastagem	33	3,84ª	61,64ª	51996,96ªb	852,69 <sup>abc</sup>	14,61ª	306,06ª	23,16ª
Outras Áreas Não Vegetadas	1	3,5ª	33,4 <sup>a</sup>	59900,00 <sup>ab</sup>	957,00 <sup>abc</sup>	5,10ª	300,00 <sup>a</sup>	41,36ª
Pastagem	188	6,77ª	67,44 <sup>ª</sup>	60864,36 <sup>ab</sup>	699,87 <sup>b</sup>	15,05°	353,19ª	23,06ª

Agora, serão analisadas as concentrações individuais de cada elemento nos distintos tipos de solos, litologias e padrões de uso e ocupação identificados nos pontos de amostragem na bacia.

### 5.1.1 Arsênio (As)

O mapa representado na Figura 5.29 ilustra a interpolação dos valores de concentração de arsênio obtidos nas análises das amostras de sedimentos. Tal como nos solos, observa-se que o arsênio exibe concentrações consideráveis na região da cabeceira da bacia. Essas concentrações podem estar associadas às formações ferríferas e aos depósitos auríferos característicos do Supergrupo Rio das Velhas, conforme destacado por Larizzati (2014) e Endo *et al.* (2019). Notase que, à medida que nos afastamos do ponto de maior concentração de arsênio, os valores diminuem de forma acentuada.



Figura 5.29: Mapa de distribuição das concentrações de As nos sedimentos da bacia do rio Piracicaba.

Tomando como base os dados das análises da ANOVA (Tabela 5.6) e a Figura 5.30, evidencia-se que o granito difere significativamente de granitóide, pois no agrupamento das análises tais litologias não compartilham a mesma letra. Essas discrepâncias apontam para a presença de características, propriedades ou composições singulares que consistentemente distinguem esses tipos de rochas.





**Figura 5.30**: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de arsênio nas amostras de solo por tipos de litologia (**Figura 2.1**: Mapa Geológico da bacia do Piracicaba (Adaptado de CPRM, 2020). As letras iguais não apresentam diferenças significativas (p < 0.05).

Considerando os dados delineados na Tabela 5.7 e na Figura 5.31, não foi detectada uma discrepância estatisticamente relevante nas concentrações de Arsênio entre os distintos padrões de uso e ocupação da bacia. Em suma, não foram registradas variações significativas nas concentrações de arsênio em relação aos diferentes tipos de uso e ocupação.



**Figura 5.31**: Gráficos do tipo boxplot com a distribuição das concentrações de arsênio nas amostras de sedimentos por tipos de uso e ocupação da bacia em 2019 (**Figura 2.9**: Uso e ocupação do solo na bacia do rio Piracicaba (Modificado de MapBiomas, 2002).

### 5.1.2 Cromo (Cr)

O mapa da figura 5.32 apresenta a interpolação dos valores de concentração do Cr obtidas nas análises das amostras de sedimentos. Como se pode observar, Assim como o As, o Cr também apresenta suas maiores concentrações nas cabeceiras da bacia, na região do Quadrilátero Ferrífero.

O cromo tem concentrações significativas na região da cabeceira da bacia e próximo as minas da Vale na cidade de Itabira, essas áreas têm em comum as formações ferríferas do Supergrupo Minas, além de rochas pertencentes ao grupo Guanhães (Lima, 2009 & Larizzati, 2014).

A distribuição da concentração na parte mais central da bacia pode estar sendo influenciada também pelo carregamento dos sedimentos ao longo dos rios.



Figura 5.32: Mapa de distribuição das concentrações de Cr nos sedimentos da bacia do rio Piracicaba.

Conforme evidenciado na Tabela 5.6 e na Figura 5.33, a rocha Metamáfica apresenta diferenças estatisticamente significativas em relação ao Granitóide. O cromo é predominantemente encontrado em rochas máficas e ultramáficas, sendo estas últimas particularmente ricas nesse elemento (Navas-Pereira *et. al.*,1985).

Assim como ocorre com os solos, o Granito e a Metaultramáfica são rochas que apresentam diferenças significativas em relação ao Granitóide. Essas disparidades indicam a presença de características, diferenciam esses tipos de rochas umas das outras.



**Figura 5.33**: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de cromo nas amostras de solo por tipos de litologia (**Figura 2.1:** Mapa Geológico da bacia do Piracicaba (Adaptado de CPRM, 2020). As letras iguais não apresentam diferenças significativas (p < 0.05).

Não há diferenças significativas nas concentrações de Cr entre os diferentes tipos de uso e ocupação da bacia (Tabela 5.7 e Figura 5.34). Isso indica que as variações nas concentrações de cromo não são consideráveis em relação às ações humanas na área. Portanto, é mais provável que as anomalias de cromo também estejam relacionadas à geologia.



**Figura 5.34**: Gráficos do tipo boxplot com a distribuição das concentrações de cromo nas amostras de sedimentos por tipos de uso e ocupação da bacia em 2019 (**Figura 2.9**: Uso e ocupação do solo na bacia do rio Piracicaba (Modificado de MapBiomas, 2002).

# 5.1.3 Ferro (Fe)

No mapa de interpolação elaborado (Figura 5.35) a maior anomalia de ferro se encontra na região do QF, região citada anteriormente e conhecia pelos seu extenso volume de formações ferríferas. No decorrer da bacia essa concentração começa a ser distribuída de montante para jusante e observa-se outros pontos ao longo da bacia até a sua foz com concentração discrepante de ferro.

Abreu, J. S. 2024, Caracterização geoquímica dos solos e sedimentos da Bacia do Rio...



Figura 5.35: Mapa de distribuição das concentrações de Ferro nos sedimentos da bacia do rio Piracicaba.

Com um olhar atento as análises da ANOVA, constatou-se que o Granito e rocha Metaultramáfica diferem significativamente de Gnaisse, Metamáfica, Granitóide e Metaconglomerado (Tabela 5.6).

Por fim a Tabela 5.7 e a Figura 5.36 mostram que as concentrações de Fe diferem significativamente entre a Infraestrutura Urbana e o Afloramento Rochoso.



**Figura 5.36**: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de ferro nas amostras de sedimentos por tipos de litologia (**Figura 2.1**: Mapa Geológico da bacia do Piracicaba (Adaptado de CPRM, 2020). As letras iguais não apresentam diferenças significativas (p < 0,05).



**Figura 5.37**: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de ferro nas amostras de sedimentos por tipos de uso e ocupação da bacia em 2019 (**Figura 2.9**: Uso e ocupação do solo na bacia do rio Piracicaba (Modificado de MapBiomas, 2002).

### 5.1.4 Manganês (Mn)

Em função da afinidade geoquímica, o Mn ocorre frequentemente como acessório nas mineralizações de Fe no QF (Lobato *et al.* 2001). Esses sedimentos podem estar sendo carregados pelos rios e afluentes ao longo da bacia. É importante salientar que a região próxima a foz da bacia é uma mistura de sedimentos das áreas mais a montante e ainda possui a sua parte antrópica.

Abreu, J. S. 2024, Caracterização geoquímica dos solos e sedimentos da Bacia do Rio...

A Figura 5.38 apresenta a interpolação dos valores de concentração do Mn obtidas nas análises das amostras de sedimentos é nítida a semelhança das anomalias com o resultado do mapa de solos, onde as regiões com maior concentração coincidem com áreas próximos às sequências Vulcano-sedimentares.



Figura 5.38: Mapa de distribuição das concentrações de manganês nos sedimentos da bacia do rio Piracicaba.

O Itabirito difere significativamente de todos os elementos. A Metamáfica só não difere significativamente de Metaconglomerado e Metaultramáfica e o Granito também difere significativamente de Metamáfica e Metaultramáfica (Tabela 5.6 e Figura 5.39).

Por fim, se tratando de uso e ocupação a Infraestrutura Urbana difere de Pastagem, Formação Savânica, Formação Florestal, Mineração e Afloramento Rochoso e a Pastagem difere significativamente de Infraestrutura Urbana e Formação Florestal (Figura 5.40)



**Figura 5.39**: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de manganês nas amostras de sedimentos por tipos de litologia (**Figura 2.1:** Mapa Geológico da bacia do Piracicaba (Adaptado de CPRM, 2020). As letras iguais não apresentam diferenças significativas (p < 0,05).



**Figura 5.40**: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de manganês nas amostras de sedimentos por tipos de uso e ocupação da bacia em 2019 (**Figura 2.9**: Uso e ocupação do solo na bacia do rio Piracicaba (Modificado de MapBiomas, 2002).

Abreu, J. S. 2024, Caracterização geoquímica dos solos e sedimentos da Bacia do Rio...

# 5.1.5 Níquel (Ni)

O níquel tem concentrações mais significativas nas áreas semelhantes ao do cromo (Figura 5.41), isso ocorre por ele ser um elemento que apresenta boa afinidade com o ferro, sua origem pode estar ligada as formações ferríferas do Supergrupo Minas que foram apresentadas no tópico do cromo.

As anomalias na região central da bacia possivelmente sofreram carregamento dos sedimentos através dos rios.



Figura 5.41: Mapa de distribuição das concentrações de Níquel nos sedimentos da bacia do rio Piracicaba.

Conforme visto na Tabela 5.6 das análises da ANOVA, o Metaconglomerado não difere significativamente de nenhuma outra rocha. Já a rocha Metamáfica difere significativamente de Granitóide, Gnaisse, Granito e Metaultramáfica, interpreta-se que o Filito também difere significativamente de Gnaisse, Granito e Metaultramáfica (Figura 5.42) e por fim, conclui-se que o Gnaisse também difere significativamente de Granito e a rocha Metaultramáfica também difere significativamente de Granito. Ao contrário do uso e ocupação que não possuem diferenças significativas entre si (Figura 5.43).



**Figura 5.42**: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de níquel nas amostras de sedimentos por tipos de litologia (**Figura 2.1**: Mapa Geológico da bacia do Piracicaba (Adaptado de CPRM, 2020). As letras iguais não apresentam diferenças significativas (p < 0,05).



**Figura 5.43**: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de Níquel nas amostras de sedimentos por tipos de uso e ocupação da bacia em 2019 (**Figura 2.9**: Uso e ocupação do solo na bacia do rio Piracicaba (Modificado de MapBiomas, 2002).

# 5.1.6 Fósforo (P)

A alta concentração de fósforo nas amostras de sedimentos acontece próximo às cidades do Médio Piracicaba (João Monlevade, Nova Era, Bela Vista, São Domingos do Prata), (Figura 5.44), por serem áreas urbanas são regiões influenciadas pelo lançamento de esgotos domésticos e diversos efluentes industriais e da mineração visto que, o fósforo, é um dos principais elementos contaminantes do minério de ferro, além de estar sujeito à rápida remobilização durante a supergênese, devido à dissolução de apatita de granulação fina nas FFBs.

Esses sedimentos podem estar sendo carregados pelos rios e afluentes da área próximo a cabeceira e em certo ponto encontrando sedimentos carregados da área central com direção a foz da bacia onde também se localiza uma região (Vale do Aço) com elevada ocupação urbana, o que explicaria os valores anômalos distribuídos ao longo da bacia.



Figura 5.44: Mapa de distribuição das concentrações de fósforo nos sedimentos da bacia do rio Piracicaba.

Através dos resultados da ANOVA (Tabela 5.6) e o *boxplot* de litologia (Figura 5.45) o Gnaisse difere significativamente das rochas Metaultramáficas, Granitoides e Granitos. Entretando para uso e ocupação dos solos não se observa diferenças significativas (Figura 5.46).



**Figura 5.45**: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de Fósforo nas amostras de sedimentos por tipos de litologia (**Figura 2.1**: Mapa Geológico da bacia do Piracicaba (Adaptado de CPRM, 2020). As letras iguais não apresentam diferenças significativas (p < 0,05).



**Figura 5.46**: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de fósforo nas amostras de sedimentos por tipos de uso e ocupação da bacia em 2019 (**Figura 2.9**: Uso e ocupação do solo na bacia do rio Piracicaba (Modificado de MapBiomas, 2002).

## 5.1.7 Chumbo (Pb)

O mapa da Figura 5.47 apresenta a interpolação dos valores de concentração do chumbo obtidas nas análises das amostras de solo. Como se pode observar, esse mapa é o que apresenta a distribuição mais diferente, com a área próxima a foz da bacia como a região de maior

concentração de chumbo nas amostras de solos; não, porém, a região do exultório. Essa área está em grande parte sobre complexos metamórficos e suítes graníticas, as maiores fontes geológicas de Pb (Who, 1995).

A região superior central até a foz da bacia são os locais de maior concentração de chumbo nas amostras de sedimentos, esses pontos anômalos verificados estão em grande parte sobre complexos metamórficos (Belo Horizonte, Santo Antônio do Pirapetinga), suítes graníticas (Suíte Borrachudos, Suíte Pedro Lessa) que são rochas que possuem grandes fontes de chumbo (Who, 1995). Ademais, é possível que os rios e afluentes estejam carregando sedimentos com concentração de chumbo dessa área em direção a jusante da bacia.



Figura 5.47: Mapa de distribuição das concentrações de chumbo nos sedimentos da bacia do rio Piracicaba.

As rochas Metaultramáficas e Granito diferem significativamente das demais e o Gnaisse difere significativamente de todas as rochas (Tabela 5.6 eFigura 5.48). Por fim, diferente dos resultados de solos as concentrações de Pb para os sedimentos não possuem diferenças significativas entre os diferentes tipos de uso e ocupação da bacia (Tabela 5.4 e Figura 5.49).



**Figura 5.48**: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de Chumbo nas amostras de sedimentos por tipos de litologia (**Figura 2.1**: Mapa Geológico da bacia do Piracicaba (Adaptado de CPRM, 2020). As letras iguais não apresentam diferenças significativas (p < 0,05).



**Figura 5.49**: Gráficos do tipo *boxplot* com a distribuição das concentrações de Chumbo nas amostras de sedimentos por tipos de uso e ocupação da bacia em 2019 (**Figura 2.9**: Uso e ocupação do solo na bacia do rio Piracicaba (Modificado de MapBiomas, 2019)).

# **CAPÍTULO 6**

# CONCLUSÕES

No presente estudo foi possível verificar a distribuição espacial dos elementos arsênio, cromo, ferro, manganês, níquel, fósforo e chumbo, na bacia hidrográfica do rio Piracicaba. A bacia foi impactada pelas ações antrópicas ao longo das últimas décadas. Os fatores mais marcantes foram, sem dúvida, a extração mineral, as indústrias e a urbanização decorrente delas.

Sugere-se, assim, que os corpos hídricos desse setor sejam sempre monitorados, bem como, os solos e sedimentos, a fim de evitar e controlar possíveis contaminações. A área de estudo sofreu reduções de formações naturais (Florestas) como consequência observou-se o aumento das áreas de agricultura.

No que tange a qualidade de solos e sedimentos da bacia, é possível observar que há uma concordância entre a distribuição dos elementos e as litologias. O ferro está relacionado a itabiritos/hematitas e filitos do Quadrilátero Ferrífero. O chumbo está relacionado a rochas ígneas e metamórficas dos Complexos Metamórficos e das Suítes Graníticas. O manganês está relacionado às sequências Vulcano-sedimentares do Grupo Nova Lima do Supergrupo Rio das Velhas e em intercalações com os itabiritos da Formação Cauê no Supergrupo Minas. O arsênio está relacionado as rochas do Supergrupo Rio das Velhas com grande presença de xistos, filitos metassedimentares, metavulcânicas, formações ferríferas, metaconglomerados, quartzitos xistosos e rochas quartzo carbonáticas; e enquanto o cromo e o níquel são elementos que estão correlacionados com rochas máficas e ultramáficas. Ademais, o fósforo apresenta possível relação com as descargas de esgotos das áreas urbanas.

Com o intuito de aprimorar a precisão e a confiabilidade dos valores de referência, bem como dos índices ambientais na região, recomenda-se realizar os cálculos de acordo com as unidades geológicas. Isso visa evitar uma falsa análise das concentrações de elementos que naturalmente apresentariam níveis elevados em litotipos específicos. Dada a abrangência da área de estudo neste trabalho, para propor influências antrópicas com maior precisão, é recomendado conduzir uma investigação mais detalhada, incluindo uma análise minuciosa do uso e ocupação do território.

Este estudo ressalta a relevância de realizar monitoramentos sistemáticos em bacias hidrográficas. Essa abordagem possibilita a quantificação efetiva da contaminação originada por atividades humanas, contribuindo para o desenvolvimento de estratégias eficazes no gerenciamento desses ecossistemas.

Aitchison J., Barceló-Vidal C., Martín-Fernández J. A., Pawlowsky-Glahn V. 2000. Logratio analysis and compositional distance. *Mathematical Geosciences*, **32**(3): 271–275. DOI: https://doi.org/10.1023/A:1007529726302.

Albanese S., Devivo B., Lima A. & Cicchella D. 2006. Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy). J. Geochem. *Explor.*, 93: 21-34.

Alkmim F. F., Marshak S., Pedrosa-Soares A. C., Peres G. G., Cruz S. C. P. & Whittington A. 2006. Kinematic evolution of the Araçuaí–West Congo orogen in Brazil and Africa: Nutcracker tectonics during the Neoproterozoic assembly of Gondwana. *Precambrian Research*, 149: 43-63.

Alves C. da R. 2001. Levantamento preliminar das atividades ligadas à extração mineral na área urbana do distrito sede do município de Ouro Preto. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 110 f.

Amaral H. F., Iquiapaza R. A., Correia L. F., Amaral G. H. O. & Vieira M. V. 2014. Avaliação de Ativos Intangíveis: Modelos Alternativos Para Determinação do Valor de Patentes. *Revista de Gestão, Finanças e Contabilidade*, 4: 123-143.

ANA. 2017. Catálogo de Metadados da ANA. *Base Hidrográfica Ottocodificada Multiescalas 2017* (BHO 2017). Disponível em: https://metadados.snirh.gov.br/geonetwork/srv/api/records/0c698205-6b59-48dc-8b5e-a58a5dfcc989. Acessado em 12 nov. 2023.

Ávila J. P, Sawaya M., Sayão A. S. F. & Ferreira L. A. 2021. Segurança de barragens de rejeitos no Brasil: avaliação dos acidentes recentes. *Sociedade Portuguesa de Geotecnia*.

Ayoade J. O. 2001. *Introdução a climatologia para os trópicos*. Tradução: Maria Juraci Zani dos Santos. Rio de Janeiro: Bertrand.

Baltazar O. F., Raposo F. O. & Mattos G. M. M. 1993. Carta Geológica, Folha Mariana (SF.23-X-B-1), Escala 1:100.000. *Programa Levantamento Geológicos Básicos do Brasil*, Belo Horizonte, CPRM.

Barbosa G. V. & Rodrigues D. M. S. 1967. *Quadrilátero Ferrífero*. Belo Horizonte, IGC-UFMG, Imprensa Universitária.

Belato L.S. & Serrão S. L. C. 2019. Aplicação da vulnerabilidade ambiental do município de Tomé-Açu, Estado do Pará. *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais*[online], 10: 131-145 .Disponível em: https://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2019.001.0011. Acessado em 09 dez. 2023.

Boudissa, S. M.; Lambert, J., Müller, C., Kennedy, G., Gareau, L., & Zayed, J. 2006. Manganese concentrations in the soil and air in the vicinity of a closed manganese alloy production plant. *Science of the Total Environment*, 361: 67–72.

Braga T. 1998. *Conflito Sócio-Ambiental e Constituição de Agentes Sociais Ambientalistas*: um estudo sobre as cidades industriais da bacia do Rio Piracicaba (MG). Belo Horizonte. Disponível em: http://www.ecoeco.org.br/pdf/e1\_m4\_al.pdf. Acessado em 10 fev. 2024.

Brasil. 1973. Ministério da Agricultura. Departamento Nacional de Pesquisa Agropecuária. Divisão de Pesquisa Pedológica. *Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Rio Grande do Sul*. Recife. 431 p.

Buccianti A. & Grunsky E. 2014. Compositional data analysis in geochemistry: Are we sure to see what really occurs during natural processes? *Journal of Geochemical Exploration*, **141**: 1–5. DOI: 10.1016/j.gexplo.2014.03.022.

Caritat P., Jaireth S., Lech M. & Pyke J. 2004. Regional geochemical surveys: Riverina Pilot Project - methodology and preliminary results. *Cooperative Research Centre for Landscape Environments and Mineral Exploration Open File Report 160*, 156 p.

Caritat P., Lech M. E., McPherson A. A. 2008. 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. DOI: 10.1144/1467-7873/08-178.

Abreu, J. S. 2024, Caracterização geoquímica dos solos e sedimentos da Bacia do Rio...

Carranza E. J. M. 2008. Geochemical anomaly and mineral prospectivity mapping in GIS. [s.l.] *Elsevier Science*.

Carranza E. J. M. 2009. Geochemical Anomaly Mineral Prospectivity Mapping in. In G.I.S. Handbook of Exploration and Environmental Geochemistry. Budapest, Hungria: *Elsevier Publications*, v. 11, 310p.

CBH-PIRACICABA. 2016. *Comitê da Bacia Hidrográfica do rio Piracicaba*. Disponível em: http://www.cbhpiracicabamg.org.br/rio-piracicabamg. Acessado em 15 ago. 2023.

Chen Y., Zhang Y., Graham D., Su S. & Deng J. 2007. Geochemistry of Cenozoic basalts and mantle xenoliths in Northeast China. *Lithos*, 96: 108-126.

Cheng Q., 1999a. Multifractality and spatial statistics. Computer & Geosciences, 25 (10): 946-961.

Conselho Estadual de Política Ambiental. COPAM-CERH/MG. [s.d.] Deliberação Normativa do COPAM n° 08, de 21 de novembro de 2022. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições, padrões e parâmetros de lançamento de efluentes em corpos de água receptores.

Conselho Nacional do Meio Ambiente. CONAMA. 2005. *Deliberação Normativa do CONAMA nº 053, de 17 de março de 2005*. 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.

Consórcio Ecoplan. Lume Ambiental. 2010. Plano de Ação de Recursos Hídricos da Unidade de Planejamento e Gestão DO2: PARH Piracicaba. 100 p.

Cotta J. A. O., Rezende M. O. O. & Piovani M. R. 2006. Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - Petar, São Paulo, Brasil. *Quim. Nova*, 29 (1): 40-45.

Cruz L. P. 2009. Avaliação da evolução do comitê de bacia hidrográfica do rio Piracicaba/MG. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. 139 f.

Cruz L. P. 2009. *Avaliação do Comitê de Bacia Hidrográfica do Rio Piracicaba*. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto. 139 p.

Danilo de C. S., Bellatoa C. R., Marques Neto J. de O. & Fontes M. P. F. 2018. Arsenic and trace metals in water and sediment of the Velhas River, Southeastern Iron Quadrangle Region, Minas Gerais, Brazil. *Quim. Nova*, 41 (9): 1011-1018.

Darnley A. & Garrett R.G. (eds.). 1990. International Geochemical Mapping – IGCP Project259. *Journal of Geochemical Exploration*, **39**(1/2): 253 p.

Darnley A. G., Bjiirklund A., Belviken B., Gustavsson N., Koval P.V., Plant J.A., Steenfelt A., Tauchid M., Xuejing X. & Xie X. 1995. *A Global Geochemical Database for Environmental and Resource Management. Recommendations for International Geochemical Mapping* – Final Report of IGCP Project 259.

Deschamps E., Ciminelli V. S. T., Lange F. T. *et al.* 2002. Soil and sediment geochemistry of the iron quadrangle, Brazil the case of arsenic. *J Soils & Sediments*, 2: 216–222.

Deschamps E., Ciminelli V. S. T., Lange, F. T. *et al.* 2002. Soil and sediment geochemistry of the iron quadrangle, Brazil the case of arsenic. *J Soils & Sediments*, 2: 216–222.

Dias D. A. F. 2023. *Uso e ocupação do solo, qualidade da água e disponibilidade hídrica do médio curso do rio Piracicaba-MG*. Dissertação (Mestrado Profissional em Rede Nacional em Gestão e Regulação de Recursos Hídricos – PROFÁGUA), Instituto de Ciências Puras e Aplicadas, Universidade Federal de Itajubá, Campus de Itabira, Minas Gerais.

Diniz N.C. *et al.* 2006. Casos históricos de ruptura de presas de relaves en Brasil: propuesta de geoindicadores para el monitoreo. *Boletín Geológico y Minero*, 117 (2): 265-275.

Doherty M. E., Arnd K., Chang Z., Kelley K., Lavin O. 2023. Stream sediment geochemistry in mineral exploration: a review of fine-fraction, clay-fraction, bulk leach gold, heavy mineral concentrate and indicator mineral chemistry. Colorado School of Mines, Golden, Colorado, USA. *Geochemistry*: Exploration, Environment, Analysis, v. 23.

Dorr J. V. N. 1969. Physiographic, Stratigraphic and Structural Development of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *United States Geological Survey Professional Paper*, 641-A, 110 p.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 2006. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Rio de Janeiro: EMBRAPA.

Endo I., Delgado C. E. R., Oliveira M. M. F. de, Zapparoli A. de C., Carlos D. U., Galbiatti H. F., Castro P. de T. A., Suita M. T. de F., Barbosa M. S. C., Lana C. E. & Moura L. G. de B. de. 2019a. *Estratigrafia e Arcabouço Estrutural do Quadrilátero Ferrífero*: Nota Explicativa do Mapa Geológico do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brasil. Escala 1:150.000. Ouro Preto, Departamento de Geologia, Escola de Minas – UFOP - Centro de Estudos Avançados do Quadrilátero Ferrífero. Disponível em: www.qfe2050.ufop.br. Acessado em 15 jul. 2023.

Endo I., Galbiatti H. F., Delgado C. E. R., Oliveira M. M. F. de, Zapparoli A. de C., Moura L. G. de B. de, Peres G. G., Oliveira A. H. de, Zavaglia G., Danderfer F. A., Gomes C. J. S., Carneiro M. A., Nalini Jr. H. A., Castro P de T. A., Suita M. T. de F., Tazava E., Lana C. de C., Martins-Neto M. A., Martins M. de S., Ferreira F. F. A., Franco A. P., Almeida L. G., Rossi D. Q., Angeli G., Madeira T. J. A., Piassa L. R. A., Mariano D. F. & Carlos D. U. 2019b. *Mapa geológico do Quadrilátero Ferrífero*, Minas Gerais, Brasil. Escala 1:150.000. Ouro Preto, Departamento de Geologia, Escola de Minas – UFOP - Centro de Estudos Avançados do Quadrilátero Ferrífero. Disponível em: www.qfe2050.ufop.br. Acessado em 15 jul. 2023.

Erskine P. D., Bartolo R., Mckenna P. & Humphrey C. 2019. Using reference sites to guide ecological engineering and restoration of an internationally significant uranium mine in the Northern Territory, Australia. *Ecological Engineering*, 129:61-70.

FEAM. 2010. *Mapa de solos do Estado de Minas Gerais*. FEAM, Belo Horizonte. Mapa pedológico, escala 1:600.000.

Fernandes G. W. *et al.* 2016. Deep into the mud: ecological and socio-economic impacts of the dam breach in Mariana, Brazil. *Brazilian Journal of Nature Conservation*.

Ferraz G. A. S. *et al.* 2019. Spatial variability of soil fertility attributes and productivity in a coffee crop farm. *Agronomy Research*, 17 (4): 1630–1638.

Ferreira P. E. M. 2020. Estudo dos rompimentos de barragens de rejeitos no Estado de Minas Gerais. Lavras.

Ferreira V. O.; Baumgratz S. S.; Portilho G. S. 2006. *O tempo e o clima*. Belo Horizonte: Usina Hidrelétrica Guilman Amorim. 37 p.

Frizzo S. J. & Licht O. A. B. 2007. *Estatística uni e bivariadas aplicadas à propecção geoquímica*. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Geoquímica (SBGq) e Serviço Geológico do Brasil (CPRM). 788p.

Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM). 2013. *Plano para incremento do percentual de tratamento de esgotos sanitários na bacia hidrográfica do Rio Piracicaba*: sumário executivo. Belo Horizonte: FEAM. 55 p.

Fundação Estadual do Meio Ambiente. 2010. *Mapa de solos do Estado de Minas Gerais*: Legenda Expandida. Universidade Federal de Viçosa, Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, Universidade Federal de Lavras, Fundação Estadual do Meio Ambiente. Belo Horizonte.

Fundação Estadual do Meio Ambiente. FEAM. 2013. Plano para incremento do percentual de tratamento de esgotos sanitários na Bacia Hidrográfica do Rio Piracicaba. Belo Horizonte: FEAM. 613 p.

Gałuszka A. 2007. Different approaches in using and understanding the term "Geochemical background" - Practical implications for environmental studies. *Polish Journal of Environmental Studies*, **16**: 389–395.

Gasques J. G. *et al.* 2010. *Produtividade total dos fatores e transformações da agricultura brasileira*: análise dos dados dos censos agropecuários. In: Gasques J. G., Vieira Filho J. E. R. & Navarro Z. (Org.). A agricultura brasileira: desempenho, desafios e perspectivas. Brasília: Ipea, p. 19-44.

Grunsky E. C. 2010. The interpretation of geochemical survey data. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 10 (1): 27-74.

Guerra C. B. 2001. Expedição Piracicaba: 300 anos depois. Belo Horizonte: SEGRAC.

Holl K. D. & Cairns J. 2002. *Monitoring and appraisal*. In: Davy A. J. & Perrow M. R., (eds) Handbook of ecological restoration, v. 1: principles of restoration. Cambridge University Press, Cambridge, p. 411-432

Infraestrutura de Dados Espaciais do Sistema Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. IDE-SISEMA. 2017. *Sedes Municipais* (IBGE, 2010). Disponível em: http://idesisema.meioambiente.mg.gov.br/. Acessado em 10 out. 2021.

Infraestrutura de Dados Espaciais do Sistema Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. IDE-SISEMA. 2017. *Bacia Hidrográfica Ottocodificada* (IGAM, 2012). Disponível em: http://idesisema.meioambiente.mg.gov.br/. Acessado em 10 out. 2021.

Instituto Mineiro de Gestão de Águas. IGAM. Repositório Institucional. 2021. Séries Históricas de Monitoramento da Qualidade das Águas Superficiais do Estado de Minas Gerais. Disponível em: http://200.198.57.118:8080/handle/123456789/405. Acessado em 5 mar. 2021.

Jakob A. A. E. & Young A. F. 2006. O uso do método de interpolação espacial das análises sociodemográficas. In: *Anais do XV Encontro Nacional de Estudos Populacionais*, Caxambu/MG: ABEP, p. 1-22.

Klein C. & Ladeira E. A. 2000. Geochemistry and Petrology of Some Proterozoic Banded Iron-Formations of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Economic Geology*, 95: 405-428.

Lancianese V. & Dinelli E. 2015. Different spatial methods in regional geochemical mapping at high density sampling: An application on stream sediment of Romagna Apennines, Northern Italy. *Journal of Geochemical Exploration*, 154: 143-155.

Landim P. M. B. 2000. *Introdução aos métodos de estimação espacial para confecção de mapas*. Rio Claro: DGA, IGCE, UNESP/Rio Claro, Lab. Geomatemática, Texto Didático 02, 20 p. Disponível em: http://www.rc.unesp.br/igce/aplicada/textodi.html. Acessado em: 22 jan. 2024.

Lapworth D. J. *et al.* 2012. 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.

Larizzati J. H., Marques E. D. & Silveira F.V. 2014. *Mapeamento geoquímico do Quadrilátero Ferrífero e seu entorno*. Rio de Janeiro: CPRM. 208 p.

Leão L. P., Costa R. de V. F da, Leite M. G. P., Nalini Jr. H. A. & Fonseca R. M. F. 2021. Distribution and Assessment of Trace Elements Contamination in Sediments of Conceição River Basin, Brazil. *Geoscience*, 11: 236.

Leão L. P., De Vicq R., Nalini Jr. H. A. & Leite M. G. P. 2019. Mapeamento Geoquímico do Manganês e Avaliação da Qualidade de Sedimentos Fluviais e Águas Superficiais do Quadrilátero Ferrífero, Brasil. *Anuário do Instituto de Geociências* - UFRJ, [s. 1.], 42(2): 444-455.

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

Lima J. G. 2009. Elementos químicos nas águas e sedimentos do Rio Piracicaba, afluente do Rio Doce - MG [manuscrito]. 202 f.

Maciel A. L., Vieira E. M., Monte-Mor R. C., Vasques A. C. 2019. Regionalização e espacialização de vazões de permanência: estudo aplicado na bacia rio Piracicaba - MG. *Revista Brasileira de Climatologia* [online], 24: 114-133. Disponível em: http://dx.doi.org/10.5380/abclima.v24i0.58420. Acessado em: 19 ago. 2023.

Mann A. *et al.* 2015. Mobile metal ion® analysis of european agricultural soils: Bioavailability, weathering, Geogenic patterns and anthropogenic anomalies. *Geochemistry*: Exploration, Environment, Analysis, 5 (2-3): 99-112.

Marques L., Reis D. A., Nascimento L. P., Oliveira E. G., Santiago A. D. & Roeser H. M. 2019. Mobility of metals in river sediments from a watershed in the Iron Quadrangle, Brazil. *Geochimica Brasiliensis*.

Matschullat J., Borba R. P., Deschamps E., Figueiredo B. F., Gabrio T. & Schwenk M. 2000. Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. *Appl. Geochem*, 15: 181-190.

Mendes M. A. M, Leite M. G. P & Lena J. C. de. 2013. Assinatura geológica e influência do uso e da ocupação do solo na geoquímica de águas e sedimentos da bacia do ribeirão Caraça, Catas Altas, MG. *Geochimica Brasiliensis*, 27(2): 120-129.

Mendes M. A. M., Leite M. G. P. & de Lena J. C. 2013. Assinatura geológica e influência do uso e da ocupação do solo na geoquímica de águas e sedimentos da bacia do ribeirão Caraça, Catas Altas, MG.
*Geochimica Brasiliensis*, 27(2), 120p. Disponível em: https://geobrasiliensis.emnuvens.com.br/geobrasiliensis/article/view/352. Acessado em: 22 nov. 2023.

Nascimento L. P., Reis D. A., Roeser H. M. P. & Santiago A da F. 2018. Avaliação geoquímica de metais em sistemas fluviais afetados por atividades antrópicas no Quadrilátero Ferrífero Geochemical assessment of metals in fluvial systems affected by anthropogenic activities in the Iron Quadrangle. *Eng Sanit Ambient*, 23 (4): 767-778.

Nishiyamamoto E. L. 2014. Avaliação da abundância, distribuição e comportamento químico de elementos maiores e traços em solos superficiais e perfis pedológicos do Quadrilátero Ferrífero. Ouro Preto: UFOP.

Noce C. M., Pedrosa-Soares A. C., Silva L. C. & Alkmim F. F. 2007b. O Embasamento Arqueano e Paleoproterozóico do Orógeno Araçuaí. *Geonomos*, 15: 17-23.

Oliveira, T.S.; Costa, L.M.; Cruz, C.D. & Horn, H.A. 1999. Metais pesados como indicadores de materiais de origem em uma topolitoseqüência do Triângulo Mineiro, estado de Minas Gerais. *Pesq. Agropec. Bras.*, 34:1451-1465.

Parra R. R., Roeser H. M. P., Leite M. G. P., Nalini Jr. H. A., Guimarães A. T. A., Pereira J. C., & Friese K. 2007. Influência antrópica na geoquímica de água e sedimentos do Rio Conceição, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais - Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, 21(1). Disponível em: https://geobrasiliensis.emnuvens.com.br/geobrasiliensis/article/view/255. Acessado em 25 set. 2023.

Paula J. A. 1997. *Biodiversidade, população e economia: uma região de mata atlântica*. Belo Horizonte: UFMG/Cedeplar.

Paula J. A. 1997. *Biodiversidade, população e economia: uma região de mata atlântica*. Belo Horizonte: UFMG/Cedeplar.

Pereira E. M. de O. 2018. Aplicação do mapeamento geoquímico para avaliação de contaminações ambientais no Quadrilátero Ferrífero-MG. Monografia (Graduação em Geologia) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 128 f.

Pires F. R. M. 1977. *Geologia do distrito manganesífero de Conselheiro Lafaiete, MG*. Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 344 p.

Plumlee G. S. 1999. The environmental geology of mineral deposits. In: Plumlee G. S. & Logsdon J. J. (eds.). The environmental geochemistry of mineral deposits. Part A, Processes, Techniques and Health Issues. *Society of Economic Geologists Reviews in Economic Geology*, 6A: 71-116.

Pons N. A. D.; Pejon O. J. & Zuquette L. V. 2007. Use of geoprocessing in the study of land degradation in urban environments: the case of the city of São Carlos, state of São Paulo, Brazil. *Environmental Geology*, 53 (4): 727-739.

Projeto MapBiomas. *Coleção 5 da Série Anual de Mapas de Uso e Cobertura da Terra do Brasil.* Disponível em: https://mapbiomas.org/. Acessado em 9 jul. 2021.

Queiroga G. N. 2010. Caracterização de restos de litosfera oceânica do Orógeno Araçuaí entre os paralelos 17° e 21° S. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, 180 p.

Queiroz M. T. A., Sabará M. G., Queiroz C. A., Leão M. M. D., Amorim C. C., & Lima L. R. P. de. 2017. Estudo sobre os teores de Tório, Urânio e Potássio nas águas superficiais e sedimento marginal do Rio Piracicaba, Minas Gerais, Brasil. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 22(2): 371-380.

Queiroz M., Sabará M., Queiroz C., Leão M., Amorim C. & Lima L. 2017. Estudo sobre os teores de Tório, Urânio e Potássio nas águas superficiais e sedimento marginal do Rio Piracicaba, Minas Gerais, Brasil. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 22.

Reimann C. et al. 2008. Statistical Data Analysis Explained: Applied Environmental Statistics with R. John Wiley & Sons.

Reimann C. *et al.* 2012. The concept of compositional data analysis in practice - Total major element concentrations in agricultural and grazing land soils of Europe. *Science of the Total Environment*, 426: 196-210.

Reimann C., Filzmoser P. & Garrett R.G. 2002. Factor analysis applied to regional geochemicaldata: problems and possibilities. *Applied Geochemistry*, **17**: 185–206.

Reimann C., Filzmoser P. & Garrett R.G. 2005. Background and threshold: critical comparison of methods of determination. *Science of the Total Environment*, 346: 1-16.

Reimann C., Filzmoser P., Garrett R. G., Dutter R. 2008. *Statistical Data Analysis Explained: Applied Environmental Statistics with R.* Chichester, John Wiley & Sons, 362 p.

Rodrigues A. et al. 2009. Valores de background geoquímico e suas implicações em estudos ambientais. REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 62(2): 155-165.

Rotta L. H. S. *et al.* 2020. The 2019 Brumadinho tailings dam collapse: Possible cause and impacts of the worst human and environmental disaster in Brazil. *Int J Appl Earth Obs Geoinformation*.

Rudnick, R.L. & Gao, S. 2014. Composition of the Continental Crust. *In*: Treatise on Geochemistry. Capítulo 3. Elsevier Ltd. 64p.

Saadi A., Campos J. C. F. 2015. *Geomorfologia do caminho da lama*: contexto e consequências da ruptura da Barragem do Fundão. Mariana–MG: Arquivos do Museu de História Natural e Jardim Botânico.

Salminen R. & Tarvainen T. 1997. The problem of defininf geochemical baselines. A Case study of slected elements and geological materials in Finland. *Journal of Geochemical Exploration*, 60:91-98.

Secretaria de Meio Ambiente de Minas Gerais. 2022. *Boletim Anual de Qualidade das Águas na Bacia Hidrográfica do Rio Piracicaba*. Disponível em: http://repositorioigam.meioambiente.mg.gov.br/bitstream/123456789/4339/1/Boletim%20Anual%20de% 20Qualidade%20das%20%c3%81guas%20na%20Bacia%20Hidrogr%c3%a1fica%20do%20Rio%20Pirac icaba%20%281%29.pdf. Acessado em 22 nov. 2023.

Sepúlveda J. M. 2015. Panorama de la minería del oro en Colombia. Revista Ploutos, 5 (1).

Silva I. F. L. da. 2010. *Contribuições para o diagnóstico ambiental da parte média e inferior da Bacia do Rio Piracicaba – MG*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 127 f.

Silva M. A. *et al.* 2020. *Mapa geológico do Estado de Minas Gerais*. Belo Horizonte: CPRM. Escala 1:1.000.000. Disponível em: https://rigeo.cprm.gov.br/handle/doc/21828. Acessado em 10 set. 2023.

Silva M. M. A. P de M., Faria S. D. & Moura P. M. [s.d.] *Artigo Técnico Modelagem da qualidade da água na bacia hidrográfica do Rio Piracicaba* (MG). DOI: 10.1590/S1413-41522017134420.

Silva M. M. A. P. de M, Faria S. D. & Moura P. M. [s.d.] Modelagem da qualidade da água na bacia hidrográfica do Rio Piracicaba (MG).

Sokoloski L. J., Ferreira M. R., Viterbo G. A., Belotti F. M. & Vieira E. M. 2019. Estudo da vulnerabilidade natural da sub-bacia do Rio Piracicaba/MG utilizando Sistemas de Informações Geográficas (SIG). *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais*.

Spinola D. N., Vidal J. C., Resck B. de C., Portes R. de C. & Crispim F. A. 2009. Análise da evolução espacial da mina de Brucutú, em São Gonçalo do Rio Abaixo – MG entre 2003 e 2008 através da classificação supervisionada de imagens multitemporais Landsat 5 TM. *Anais XIV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto*, Natal (RN), 25-30 abr. 2009, INPE, p. 1551-1558. Disponível em: http://marte.dpi.inpe.br/col/dpi.inpe.br/sbsr@80/2008/11.18.00.57.42/doc/1551- 1558.pdf. Acessado em 15 mar. 2023.

Trindade J. C. D. 2007. *Paisagem e Desenvolvimento Econômico da Bacia do Rio Piracicaba*. Monografia (Graduação em Geografia) - FCESI/MG, 154 p.

Tukey J. W. 1977. Exploratory data analysis. Reading Addison-Wesley.

Tukey J. W. 1977. Exploratory data analysis. Reading: Addison-Wesley. 688p.

Universidade Federal de Viçosa (UFV), Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC), Universidade Federal de Lavras (UFLA) & Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM). 2010. *Mapa de solos do Estado de Minas Gerais*. Belo Horizonte: Fundação Estadual do Meio Ambiente.

Valladares G. S., Gomes A. S., Torresan F, H.; Rodrigues C. A. G. & Grego C. R. 2012. Modelo multicritério aditivo na geração de mapas de suscetibilidade à erosão em área rural. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 47 (9): 1376-1383.

Valle I. C., Francelino M. C. & Pinheiro H. S. K. 2016. Mapeamento da Fragilidade Ambiental na Bacia do Rio Aldeia Velha, RJ. *Florestae Ambiente*, eropédica[online], 23: 295-308. Disponível em: https://doi.org/10.1590/2179-8087.107714. Acessado em 30 nov. 2023.

Varajão C. A. C., Salgado A. A. R., Varajão A. F. D. C., Braucher R., Colin F. & Nalini Jr. H. A. 2009. Estudo da evolução da paisagem do quadrilátero ferrífero (Minas Gerais, Brasil) por meio da mensuração das taxas de erosão (10Be) e da pedogênese.

Vicq R., Leite M. G. P., Leão L. P., Nallini Jr. H. A. & Valente T. 2023. Geochemical Mapping and Reference Values of Potentially Toxic Elements in a Contaminated Mining Region: Upper Velhas River Basin Stream Sediments, Iron Quadrangle, Brazil. *Minerals*, 13: 1545.

Yousefi M., Carranza E. J. M. & Kamkar-Rouhani A. 2013. Weighted drainage catchment basin mapping of geochemical anomalies using stream sediment data for mineral potential modeling. *J. Geochem. Explor.*, 128: 88-96.

Yousefi M., Carranza E. J. M. & Kamkar-Rouhani A. 2013. Weighted drainage catchment basin mapping of geochemical anomalies using stream sediment data for mineral potential modeling J. *Geochem. Explor.*, 128: 88-96.

Yuan G. L. *et al.* 2013. 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.

Yu-pin L., Bai-You C., Guey-Shin S. & Tsun-Kuo C. Combining a finite mixture distribution model with indicator kriging to delineate and map the spatial patterns of soil heavy metal pollution in Chunghua County, Central Taiwan. *Environmental Pollution*, 158: 235-24.