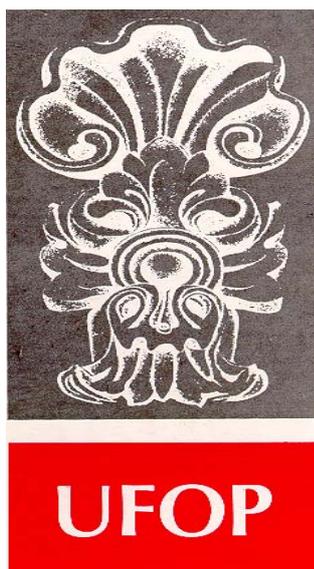


**AVALIAÇÃO GEOQUÍMICA AMBIENTAL DA BARRAGEM DO
RIBEIRÃO DA CACHOEIRA, OURO PRETO,
SUDESTE DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MG**



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO

Reitor

João Luiz Martins

Vice-Reitor

Antenor Barbosa Júnior

Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação

Tanus Jorge Nagem

ESCOLA DE MINAS

Diretor

José Geraldo Arantes de Azevedo Brito

Vice-Diretor

Marco Túlio Ribeiro Evangelista

DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

Chefe

César Augusto Chicarino Varajão



EVOLUÇÃO CRUSTAL E RECURSOS NATURAIS

CONTRIBUIÇÕES ÀS CIÊNCIAS DA TERRA – VOL. 27

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Nº 239

**AVALIAÇÃO GEOQUÍMICA AMBIENTAL
DA BARRAGEM DO RIBEIRÃO DA CACHOEIRA,
SUDESTE DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO, OURO PRETO, MG**

Adriana Trópia de Abreu Guimarães

Orientador

Jorge Carvalho de Lena

Co-orientador

Hermínio Arias Nalini Jr.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais
do Departamento de Geologia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto
como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Ciência Naturais,
Área de Concentração: Geologia Ambiental e Conservação de Recursos Naturais

OURO PRETO

2005

Universidade Federal de Ouro Preto – <http://www.ufop.br>
Escola de Minas - <http://www.em.ufop.br>
Departamento de Geologia - <http://www.degeo.ufop.br/>
Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais
Campus Morro do Cruzeiro s/n - Bauxita
35.400-000 Ouro Preto, Minas Gerais
Tel. (31) 3559-1600, Fax: (31) 3559-1606 e-mail: pgrad@degeo.ufop.br

Os direitos de tradução e reprodução reservados.

Nenhuma parte desta publicação poderá ser gravada, armazenada em sistemas eletrônicos, fotocopiada ou reproduzida por meios mecânicos ou eletrônicos ou utilizada sem a observância das normas de direito autoral.

ISSN 85-230-0108-6

Depósito Legal na Biblioteca Nacional

Edição 1ª

Catálogo elaborado pela Biblioteca Prof. Luciano Jacques de Moraes do
Sistema de Bibliotecas e Informação - SISBIN - Universidade Federal de Ouro Preto

G963a Guimarães, Adriana Trópia de Abreu.
Avaliação geoquímica ambiental da Barragem do Ribeirão da Cachoeira, Ouro Preto, Sudeste do Quadrilátero Ferrífero, MG. [manuscrito] / Adriana Trópia de Abreu Guimarães. - 2005.
xxii, 111f. : il.; color.; grafs.; tabs.; mapas.

Orientador: Prof. Jorge Carvalho de Lena.
Co-orientador: Prof. Hermínio Arias Nalini Jr.
Área de concentração: Geologia Ambiental e Conservação de Recursos Naturais.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Geologia. Programa de Pós-graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais.
1. Geoquímica ambiental - Ouro Preto - Teses. 2. - Água - Teses.
3. Sedimentos (Geologia) - Teses. 4. Sedimentos fluviais - Teses. I. Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Geologia. Programa de Pós-graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais. II. Título.

Catálogo: sisbin@sisbin.ufop.br

“Um homem não se banha duas vezes no mesmo rio
porque as águas sempre correm”.

Heráclito (535 –470 a.C.)

À minha família pelo constante apoio, sobretudo nos
difíceis momentos que vivemos juntos nesses últimos anos.

Agradecimentos

Ao meu orientador professor Jorge Lena pelo apoio, orientação e credibilidade desde os tempos da iniciação científica e, sobretudo, por ter me “apresentado” à Geoquímica.

Ao professor Hermínio Nalini pela co-orientação e participação efetiva nesse trabalho.

À CAPES e ao Projeto de Cooperação Internacional Brasil e Alemanha (CAPES/DAAD PROBRAL - Projeto 162/03).

A então Alcan, hoje Novelis, pela disponibilidade do barco e acesso à Barragem do Ribeirão da Cachoeira nas etapas de campo. Ao Adaiton e Auxiliadora pela receptividade, atenção e ajuda nas etapas de amostragem.

À Janice, que realiza um trabalho com tanto amor e dedicação no LGqA, pela amizade, conselhos e colaboração em cada etapa desse trabalho e da minha vida.

À amiga Aline Kelly que sempre esteve por perto, mesmo de longe, contribuindo para que meus sonhos gráficos se tornassem realidade e pelo apoio na formatação e finalização desse trabalho.

À Lu Vetel pela amizade e ajuda nas dificuldades geológicas, trabalho de campo, finalização dos mapas e sugestões, principalmente, nos gráficos de distribuição espacial.

À Adivane pela amizade, incentivo e ajuda nas dúvidas geológicas.

À amiga Margô pela ajuda no campo e troca de idéias diárias, sobretudo no que se refere à estatística.

Ao amigo Márcio Basílio, que sempre esteve à disposição clareando as idéias, pela colaboração constante e brilhante idéia na disposição dos gráficos de extração sequencial.

Aos colegas Érica (Periquita), Cristiano, Camila (Tixa), Emerson (Mofo), Susy, Vadir e Celso pelo apoio nas análises laboratoriais, trabalhos de campo e troca de idéias.

Aos geólogos Leonardo (Vaselina), Carol, Ariana e, principalmente, a Fê Martineli pelas dicas de geologia e ao Eduardo (Fester) pela confecção dos mapas.

À família LGqA pela acolhida em momentos difíceis da minha vida. Agradeço a Deus todos os dias por colocar pessoas tão especiais no meu caminho.

Ao professor Geraldo Magela e à Val pelas análises mineralógicas no DEQUI.

Às amigas Rê e Alê pelo carinho e torcida.

Aos meus pais, Ana e Gilberto, e aos meus irmãos, André e Raquel, que sempre me apoiaram e me deram condições para chegar até aqui sem medir esforços, pelo amor, carinho e união.

A Luiz Henrique pelo companheirismo e compreensão nos altos e baixos desse trabalho e da vida.

Aos tios, tias, primos e primas, em especial à vovó Edwiges, por tudo que fizeram por mim.

Aos colegas, professores e funcionários do DEGEO e a todos que me ajudaram.

Sumário

AGRADECIMENTOS.....	ix
LISTA DE FIGURAS	xv
LISTA DE TABELAS.....	xviii
RESUMO	xix
ABSTRACT	xxi
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	01
1.1. Considerações Gerais	01
1.1.1. Sistemas Lacustres Artificiais.....	02
1.1.2. Importância dos Sedimentos nos Ambientes Aquáticos	03
1.1.3. Fracionamento.....	04
1.2. Objeto de Estudo	05
1.3. Geologia	08
1.4. Aspectos relevantes relacionados às atividades extrativo-mineral da sub-bacia do Ribeirão da Cachoeira.....	12
1.5. Objetivos	13
CAPÍTULO 2. METODOLOGIA	15
2.1. Considerações Iniciais.....	15
2.2. Amostragem	18
2.2.1. Águas	19
2.2.2. Sedimentos.....	20
2.3. Análises Laboratoriais.....	21
2.3.1. Análise de Águas	21
2.3.2. Preparação das Amostras de Sedimento de Fundo	21
2.3.3. Análise Granulométrica	21
2.3.4. Difração de Raios-X – Caracterização Mineralógica.....	23
2.3.5. Análises Químicas	23
2.3.5.1. Digestão Total.....	24
2.3.5.2. Digestão com Água Régia	24
2.3.5.3. Perda ao Fogo	24
2.3.5.4. Extração Sequencial.....	25
2.4. Metodologia Estatística	26
2.4.1. Teste de <i>Grubbs</i>	26
2.4.2. Análise Hierárquica de <i>Cluster</i>	27
2.4.3. Teste de <i>Student</i>	27

CAPÍTULO 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
3.1. Análises Laboratoriais dos Sedimentos da Barragem do Ribeirão da Cachoeira.....	29
3.1.1. Análise Granulométrica.....	29
3.1.2. Análise Mineralógica	29
3.1.3. Análises Químicas.....	35
3.1.3.1. Digestão Total.....	35
3.1.3.2. Digestão com Água Régia.....	35
3.1.3.3. Perda ao Fogo	36
3.1.4. Distribuição dos Elementos nos Sedimentos da Barragem do Ribeirão da Cachoeira.....	36
3.1.4.1. Sódio, Potássio, Manganês, Bário, Lítio, Estrôncio, Zircônio e Tório	38
3.1.4.2. Cálcio, Magnésio, Cobalto, Cromo, Níquel, Vanádio e Escândio	46
3.1.4.3. Titânio, Alumínio, Ferro, Cobre, Zinco, Ítrio e Fósforo	53
3.1.4.4. Arsênio, Cádmio e Chumbo.....	59
3.1.5. Tratamento dos Dados Obtidos na Análise Química dos Sedimentos	61
3.1.5.1. Análise Hierárquica de <i>Cluster</i>	61
3.1.5.2. Teste de <i>Student</i>	62
3.1.6. Extração Seqüencial	66
3.2. Análise Química das Águas da Barragem do Ribeirão da Cachoeira.....	75
3.2.1. Propriedades Físico-Químicas.....	76
3.2.1.1. Temperatura	76
3.2.1.2. Turbidez	77
3.2.1.3. Condutividade Elétrica, Sólidos Totais Dissolvidos e Salinidade	78
3.2.1.4. Dureza Total.....	79
3.2.1.5. Alcalinidade	80
3.2.1.6. Potencial Redox	82
3.2.1.7. Potencial Hidrogeniônico.....	82
3.2.1.8. Oxigênio Dissolvido e Dióxido de Carbono Dissolvido.....	83
3.2.1.9. Cloreto.....	85
3.2.1.10. Sulfato	86
3.2.2. Teores de Elementos Maiores	88
3.2.2.1. Cálcio e Magnésio.....	88
3.2.2.2. Sódio e Potássio	89
3.2.2.3. Alumínio	91
3.2.2.4. Ferro.....	91
3.2.3. Teores de Elementos Traço	92
3.2.3.1. Bário.....	93

3.2.3.2. Estrôncio	94
3.2.3.3. Zinco	94
3.2.3.4. Manganês	94
CAPÍTULO 4. CONCLUSÕES	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
ANEXOS	107
ANEXO I – Tabela de localização (UTM) dos pontos amostrados	107
ANEXO II – Tabela da distribuição granulométrica dos sedimentos	108
ANEXO III – Tabela da análise mineralógica através da difração de raios -X	109
BANCA EXAMINADORA (<i>Ficha de Aprovação</i>)	111

Lista de Figuras

Figura 1.1- Divisão de reservatório em zona fluvial, zona de transição e zona lacustre estratificada termicamente (epilímnio, metalímnio e hipolímnio)	03
Figura 1.2- Vista parcial da Barragem do Ribeirão da Cachoeira.....	06
Figura 1.3- Mapa de localização da Barragem do Ribeirão da Cachoeira	07
Figura 1.4- Mapa geológico simplificado da porção sul do Quadrilátero Ferrífero.....	08
Figura 1.5- Mapa geológico da sub-bacia do Ribeirão da Cachoeira	11
Figura 2.1- Mapa de localização dos pontos de amostragem na Barragem do Ribeirão da Cachoeira	16
Figura 2.2- Fluxograma representando a metodologia utilizada no estudo geoquímico ambiental da Barragem do Ribeirão da Cachoeira	17
Figura 2.3- Região da Barragem do Ribeirão da Cachoeira próxima ao vertedouro em março de 2003 (no período de cheia e em agosto de 2003 (no período de seca).....	18
Figura 2.4- Amostrador vertical Limnos utilizado na coleta das amostras de água.....	20
Figura 2.5- Draga tipo <i>Birge-Ekman</i> utilizada na coleta das amostras de sedimento de fundo .	20
Figura 2.6- Análise granulométrica pelo método da pipeta	22
Figura 2.7- Esquema do procedimento de extração seqüencial utilizado	25
Figura 3.1- Distribuição granulométrica dos sedimentos estudados ao longo da Barragem do Ribeirão da Cachoeira.....	30
Figura 3.2- Difratoograma da amostra de sedimento do ponto S-01	32
Figura 3.3- Difratoograma da amostra de sedimento do ponto S-07	33
Figura 3.4- Difratoograma da amostra de sedimento do ponto S-12	33
Figura 3.5- Difratoograma da amostra de sedimento do ponto S-15	34
Figura 3.6- Difratoograma da amostra de sedimento do ponto S-25	34
Figura 3.7- Difratoograma da amostra de sedimento do ponto S-30	35
Figura 3.8- Mapa de localização dos pontos amostrados divididos em três grupos.....	37
Figura 3.9- Apresentação da simbologia utilizada nos gráficos dos resultados das digestões total e com água régia	37
Figura 3.10- Variação dos teores de sódio em amostras de sedimento na digestão total.....	38
Figura 3.11- Variação dos teores de potássio em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia	39
Figura 3.12- Variação dos teores de manganês em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia	40
Figura 3.13- Variação dos teores de bário em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia	41
Figura 3.14- Variação dos teores de lítio em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia	42
Figura 3.15- Variação dos teores de estrôncio em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia	43

Figura 3.16- Variação dos teores de tório em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.....	44
Figura 3.17- Variação dos teores de zircônio em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.....	45
Figura 3.18- Variação dos teores de cálcio em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.....	46
Figura 3.19- Variação dos teores de magnésio em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.....	47
Figura 3.20- Variação dos teores de cobalto em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.....	48
Figura 3.21- Variação dos teores de cromo em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.....	49
Figura 3.22- Variação dos teores de níquel em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.....	50
Figura 3.23- Variação dos teores de vanádio em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.....	51
Figura 3.24- Variação dos teores de escândio em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.....	52
Figura 3.25- Variação dos teores de titânio em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.....	53
Figura 3.26- Variação dos teores de alumínio em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.....	54
Figura 3.27- Variação dos teores de ferro em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.....	55
Figura 3.28- Variação dos teores de cobre em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.....	56
Figura 3.29- Variação dos teores de zinco em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.....	57
Figura 3.30- Variação dos teores de ítrio em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.....	58
Figura 3.31- Variação dos teores de fósforo em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.....	59
Figura 3.32- Variação dos teores de arsênio em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.....	60
Figura 3.33- Variação dos teores de cádmio em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.....	61
Figura 3.34- Variação dos teores de chumbo em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.....	61
Figura 3.35- Dendrograma obtido na análise hierárquica de <i>cluster</i>	63
Figura 3.36- Distribuição dos teores de Ba nas frações dos sedimentos.....	69
Figura 3.37- Distribuição dos teores de Co nas frações dos sedimentos.....	70
Figura 3.38- Distribuição dos teores de Cr nas frações dos sedimentos.....	71
Figura 3.39- Distribuição dos teores de Cu nas frações dos sedimentos.....	71

Figura 3.40- Distribuição dos teores de Mn nas frações dos sedimentos.....	72
Figura 3.41- Distribuição dos teores de Ni nas frações dos sedimentos	73
Figura 3.42- Distribuição dos teores de Pb nas frações dos sedimentos.....	73
Figura 3.43- Distribuição dos teores de Zn nas frações dos sedimentos.....	74
Figura 3.44- Mapa de localização dos pontos de amostragem de água na Barragem do Ribeirão da Cachoeira	75
Figura 3.45- Variação da temperatura na coluna d'água dos pontos amostrados na barragem	76
Figura 3.46- Variação da turbidez na coluna d'água dos pontos amostrados na barragem	77
Figura 3.47- Variação da condutividade elétrica na coluna d'água dos pontos amostrados na barragem	78
Figura 3.48- Variação dos sólidos totais dissolvidos na coluna d'água dos pontos amostrados na barragem	79
Figura 3.49- Variação da dureza total na coluna d'água dos pontos amostrados na barragem .	80
Figura 3.50- Variação da alcalinidade na coluna d'água dos pontos amostrados na barragem	81
Figura 3.51- Variação do potencial redox (Eh) na coluna d'água dos pontos amostrados na barragem	82
Figura 3.52- Variação do potencial hidrogeniônico (pH) na coluna d'água dos pontos amostrados na barragem	83
Figura 3.53- Variação do oxigênio dissolvido na coluna d'água dos pontos amostrados na barragem	84
Figura 3.54- Variação do dióxido de carbono dissolvido na coluna d'água dos pontos amostrados na barragem	85
Figura 3.55- Variação de cloreto na coluna d'água dos pontos amostrados na barragem	86
Figura 3.56- Variação da concentração de cálcio e magnésio na coluna d'água dos pontos amostrados na barragem	89
Figura 3.57- Variação da concentração de sódio e potássio na coluna d'água dos pontos amostrados na barragem	90
Figura 3.58- Variação da concentração de alumínio na coluna d'água dos pontos amostrados na barragem	91
Figura 3.59- Variação da concentração de ferro na coluna d'água dos pontos amostrados na barragem	92
Figura 3.60- Variação da concentração de bário na coluna d'água dos pontos amostrados na barragem	93
Figura 3.61- Variação da concentração de estrôncio na coluna d'água dos pontos amostrados na barragem	94
Figura 3.62- Variação da concentração de manganês na coluna d'água dos pontos amostrados na barragem	95

Lista de Tabelas

Tabela 2.1- Variação do tempo de sedimentação com a temperatura.....	23
Tabela 3.1- Resultados de perda ao fogo para as amostras de sedimento	36
Tabela 3.2- Teores de elementos maiores e traços no sedimento obtidos através da digestão total	64
Tabela 3.3- Teores de elementos maiores e traços no sedimento obtidos através da digestão com água régia.....	65
Tabela 3.4- Resultados da extração sequencial aplicado ao material de referência BCR-701 ...	67
Tabela 3.5- Concentração média extraída dos elementos em cada etapa da extração	68
Tabela 3.6- Parâmetros físico-químicos analisados nas amostras de água da barragem em março/2003.....	87
Tabela 3.7- Parâmetros físico-químicos analisados nas amostras de água da barragem em agosto/2003	88
Tabela 3.8- Limites de Quantificação dos elementos analisados nas amostras de água por ICP-OES	92
Tabela 3.9- Teores de elementos maiores e traços obtidos nas amostras de água da barragem em março/2003	96
Tabela 3.10- Teores de elementos maiores e traços obtidos nas amostras de água da barragem em agosto/2003	97
Tabela 3.11- Teores máximos permitidos pela legislação brasileira (CONAMA 2005) para águas de classe 1 e 2, comparados com as concentrações mínimas e máximas encontradas na barragem	98
Tabela I.1- Localização (em UTM) dos pontos amostrados na barragem.....	107
Tabela II.1- Distribuição granulométrica dos sedimentos estudados na barragem	108
Tabela III.1- Análise mineralógica através da difração de raios-X dos sedimentos da barragem.....	109

Resumo

No Quadrilátero Ferrífero, barragens são construídas com duas principais finalidades: contenção de efluentes produzidos por mineradoras e geração de energia elétrica para indústrias metalúrgicas. Nesse último grupo está inserida a Barragem do Ribeirão da Cachoeira, construída pela Alcan em 1956. A energia elétrica é usada pela fábrica de alumínio na cidade de Ouro Preto. Pelo norte, a barragem recebe contribuição do rio da Ponte e seus tributários. Pelo sul, ela recebe as águas do ribeirão Santa Rita e do córrego Meira e seus tributários.

Na sub-bacia do Ribeirão da Cachoeira várias atividades de subsistência são desenvolvidas. A norte, ao longo do rio da Ponte se observa a presença de mineração de topázio, onde garimpeiros fazem a extração deste mineral usando técnicas rudimentares levando ao aumento da quantidade de material particulado em suspensão na água. Além disso, há atividade de mineração de manganês na região. A sul, se observa a ocorrência de esteatito cuja extração é feita em grande escala. No distrito de Santa Rita de Ouro Preto a pedra sabão é utilizada por muitos moradores para a fabricação de peças de decoração e utensílios e o rejeito produzido nesse trabalho é descartado, sem tratamento prévio, às margens do ribeirão Santa Rita. Como problema adicional, a barragem também recebe esgotos de pequenos distritos (Rodrigo Silva, Itatiaia e Santa Rita de Ouro Preto).

Com o objetivo de avaliar os impactos dessas atividades na qualidade da água e do sedimento da Barragem do Ribeirão da Cachoeira, foram realizadas análises químicas em amostras de sedimento e de água. As análises incluíram determinação de alguns parâmetros físico-químicos (temperatura, pH, Eh, condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos, oxigênio dissolvido e turbidez), ânions (HCO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^-) e elementos traços e maiores (Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sn, Sr, Ti, V e Zn) para as amostras de água e determinação de teores de elementos traços e maiores (Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Sc, Sr, Th, Ti, V, Y, Zn e Zr) em amostras de sedimentos de fundo com granulometria menor que 63 μm . Além disso, a distribuição dos elementos no sedimento foi determinada através de extração sequencial para avaliar a disponibilidade de alguns metais e metalóides (As, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Mn, Pb e Zn).

Os resultados da análise revelam que o sedimento da porção norte da barragem contém altos teores de Mn, provavelmente, como consequência da mineração de Mn. Na porção sul, os sedimentos apresentaram altos teores de Mg, Ni, Cr e V, provavelmente devido às atividades de extração de pedra sabão. A presença desses elementos reflete o conteúdo de talco no sedimento. No sul da barragem é possível distinguir entre a contribuição antropogênica e geogênica à composição do sedimento. Tanto o córrego Meira como o ribeirão Santa Rita carregam sedimentos provenientes do Complexo Santo Antônio de Pirapetinga com afloramentos de pedra sabão. No entanto, sedimentos próximos ao ribeirão de Santa Rita contêm maiores concentrações desses elementos, provavelmente devido ao

descarte dos resíduos das cantareiras. A água da barragem está relativamente livre de metais pesados e traços.

O fracionamento dos sedimentos através da técnica da extração seqüencial mostrou que As, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn estão predominantemente associados à fração residual do sedimento e, portanto, dificilmente serão disponibilizados para o meio aquoso. Já os elementos Ba, Mn e Co estão distribuídos em todas as frações estudadas, ou seja, trocável, redutível, oxidável e residual. Esse fato indica que esses elementos podem ser tornar disponíveis com possíveis alterações nas condições físico-químicas da água, tais como: pH, Eh e OD. A distribuição do Pb no sedimento se resume a duas frações: redutível e residual. Isto sugere que este elemento está associado aos óxidos de ferro e manganês, indicando que o Pb pode ser disponibilizado para o meio aquoso numa possível mudança na condição redutora natural como a representada pela introdução de esgoto no recurso hídrico.

Abstract

In the Iron Quadrangle dams are built up with two main purposes: containment of tailings produced by mining companies and generation of electrical energy for metallurgical industries. In this latter group is the Ribeirão da Cachoeira dam. Was constructed by Alcan in 1956. The electrical energy is used by the aluminum plant in Ouro Preto. From North the dam receives the waters from the Ponte river and its tributaries. From South it receives the waters from the Santa Rita and Meira streams and their tributaries.

At the Ribeirão da Cachoeira sub-basin several subsistence activities have established. At North, along the Ponte river there are topaz prospectors, who carry out their job using primitive techniques, which causes the raise of fine suspended material in the water. Additionally there are manganese mining companies in the region. At South there are steatite occurrences, the extraction of which is carried out in large scale. At Santa Rita de Ouro Preto village, the soapstone is used by the local population to make craftwork items and utensils. The waste is thrown in the Santa Rita stream without any previous treatment. As an additional problem the dam receives the sewage from small villages which stay along the rivers (Rodrigo Silva, Itatiaia e Santa Rita de Ouro Preto).

Aiming to assess the impacts of these activities on the water and sediment quality of the Ribeirão da Cachoeira dam, chemical analyses were carried out. They included the determination of physical chemical parameters (temperature, pH, Eh, electrical conductivity, total dissolved solids, dissolved oxygen and turbidity), anions (HCO_3^- , SO_4^{2-} and Cl^-) and trace and major elements (Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sn, Sr, Ti, V e Zn) in water samples. It also included the determination of major and trace element contents (Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Sc, Sr, Th, Ti, V, Y, Zn and Zr) in bottom sediment samples with granulometry lower than 63 μm . The distribution of the elements in the different mineral phases was assessed with sequential extraction procedures. The availability of some metals and metalloids was evaluated (As, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Mn, Pb and Zn).

The results reveal that the sediment in the Northern portion of the dam is finer and presents high contents of Mn as a consequence of the topaz extraction and the Mn mining activity. In the portion Southern the sediment presents high contents of Mg, Ni, Cr and V, probably due to the soapstone extraction. Their presence of these elements reflects the content of talc in the sediment. Still in the south portion it is possible to distinguish between the geogenic and anthropogenic contribution to the chemical composition of the sediment Both Meira and Santa Rita streams carry sediments from the Santo Antonio do Pirapetinga Complex. However the sediments coming from stations nearby the de Santa Rita stream contain higher concentrations of these elements. This is probably due to the discard of the waste. The water of the dam is relatively free from trace and heavy metals.

The sediment fractioning using the sequential extraction technique showed the As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn are associated to the residual fraction and, therefore, are not promptly available to the water. However Ba, Mn and Co are distributed in all fractions, *i. e.*, exchangeable, reducible, oxidizable and residual. This indicates that these elements may become available with changes in the physical chemical conditions such as pH, Eh and dissolved oxygen. Pb is present in the reducible and residual phases. This indicates that this element is associated to the iron and manganese oxides, showing that Pb may be made available to the aqueous phase in a probable change to reducing conditions, which can be caused, for example, by the introduction of sewage in the hydrological system.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - CONSIDERAÇÕES INICIAIS

As fontes antrópicas de elementos químicos vêm assumindo destaque nas últimas décadas como decorrência do incremento de atividades humanas, tais como: emissões de efluentes e resíduos sólidos provenientes das atividades industriais e de mineração, lançamento de efluentes domésticos e lixiviação proveniente de áreas cultivadas com o uso de adubos químicos e defensivos agrícolas.

A ocorrência natural desses elementos em quantidades variáveis se deve ao intemperismo físico e químico da rocha e dependem, principalmente, da composição das rochas que formam a crosta terrestre e dos processos geoquímicos que transportam e redistribuem esses elementos no ambiente geológico. A crosta terrestre é composta por elementos maiores e elementos-traço. Os elementos maiores constituem cerca de 99% da massa da crosta e são representados por oxigênio, silício, alumínio, ferro, cálcio, sódio, potássio, magnésio, titânio e fósforo. Os elementos-traço apresentam-se em pequenas quantidades nos minerais presentes nas rochas, normalmente em concentrações menores que 0,1%. Em rochas ígneas, esses constituintes traços são incorporados à estrutura dos minerais através da substituição de cátions. Várias propriedades químicas estão envolvidas nessas substituições, tais como: carga iônica, raio iônico e eletronegatividade. Em rochas sedimentares, a substituição de íons dos elementos maiores por íons de elementos-traço nas estruturas cristalinas tem importância secundária, e a adsorção de íons desses elementos nas superfícies das partículas nos sedimentos de granulometria fina, formados anteriormente à diagênese, é muito mais importante. A concentração de metais em rochas sedimentares depende da mineralogia dos sedimentos, da concentração do metal em água (onde o sedimento foi depositado) e das propriedades de sorção da partícula mineral que estão relacionadas com a presença de argila e de matéria orgânica. Em rochas metamórficas, os elementos também podem ser redistribuídos (NAVFAC 2003, Alloway 1990, Siegel 2002).

Os elementos químicos podem ser classificados de várias formas e uma delas classifica o elemento como essencial ou não essencial para os seres vivos. Alguns elementos podem ser considerados essenciais tais como: Na, K, Mg, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo e W. Os elementos que são considerados não essenciais são geralmente tóxicos aos organismos em baixos níveis e incluem Ag, Cd, Sn, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Al e também os metalóides, As, Sb e Se. No entanto, os elementos essenciais quando em altas doses podem ser tóxicos. Outra maneira de classificação dos metais se refere ao estado de oxidação de seus íons e/ou a sua posição na tabela periódica. Assim, metais alcalinos e metais alcalinos terrosos são caracterizados pela baixa reatividade e relativa alta concentração em sistemas aquosos. Já os elementos de transição do bloco d (grupos 3-12 da tabela

periódica) são fortemente reativos por existirem em mais de um estado de oxidação. Esses elementos têm afinidades com ligantes orgânicos e inorgânicos através de interações eletrostáticas e ligações covalentes. Essa variação no estado de oxidação tem uma forte relação com o grau de toxicidade dos elementos. (Templeton *et al.* 2000, Warren & Haack 2000).

Nos ambientes aquáticos os elementos químicos podem ocorrer sob diversas formas: em solução, na forma iônica ou na forma de complexos solúveis orgânicos e inorgânicos; precipitado, formando partículas coloidais minerais ou orgânicas; adsorvido, quando retidos às partículas coloidais minerais ou orgânicas; retidos nas estruturas cristalinas do sedimento ou incorporados à biota. A interconversão entre essas diferentes formas presentes no sistema aquoso depende, principalmente das condições de pH, temperatura, presença de ligantes disponíveis e da atividade biológica (Salomons & Förstner 1995).

1.1.1 – Sistemas Lacustres Artificiais

Os lagos artificiais (represas e açudes) são formados principalmente pelo represamento de rios para atender objetivos como, abastecimento de águas, regularização de cursos, obtenção de energia elétrica, irrigação, navegação, recreação, entre outros. Como consequência do desenvolvimento industrial e sócio-econômico, foram construídas inúmeras barragens, com objetivo principal de geração de energia elétrica. A construção destas barragens, com a consequente formação de lagos artificiais, produz diferentes alterações no ambiente, não apenas o aquático, mas também no ambiente terrestre adjacente (Esteves 1998).

Em sistemas lacustres artificiais a concentração dos elementos químicos é função, em grande parte, das características geológicas de suas bacias de drenagem e dos rios que deságuam nesses ecossistemas. Por isso, esses sistemas funcionam como coletores de sedimentos constituindo ambientes de deposição.

Lagos artificiais apresentam características bastante específicas por apresentarem baixo tempo de residência da água, podendo ser considerados como um estágio intermediário entre um rio e um lago, ou seja, entre um ambiente lótico e lêntico (Esteves 1988). Dessa forma, três zonas distintas são observadas: zona fluvial, onde a velocidade da água é maior e é responsável pelo transporte de material particulado; zona de transição, caracterizada pela diminuição da velocidade da água e como consequência o aumento da sedimentação do material particulado, e; zona lacustre (Wetzel 2001). A zona lacustre é frequentemente estratificada termicamente em três zonas verticais: o epilímnio, que representa a camada superior onde a temperatura é geralmente constante; o metalímnio, logo abaixo, onde ocorre o máximo gradiente de temperatura, e a seguir o hipolímnio que se estende até o fundo do lago (Figura 1). A permanência ou semipermanência de estratificação térmica determina a ocorrência

também de estratificação química e biológica. Essa região assume as principais propriedades de lagos naturais como produção de plâncton e sedimentação da matéria orgânica (Kalff 2002, Wetzel 2001, Porto *et al.* 1991, Esteves 1988).

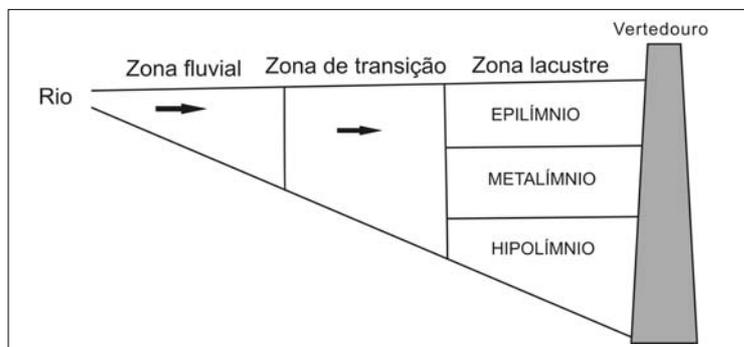


Figura 1.1 – Divisão do reservatório em zona fluvial, zona de transição e zona lacustre estratificada termicamente (epilímnio, metalímnio e hipolímnio) (mod. Wetzel 2001).

1.1.2 – Importância dos Sedimentos nos Ambientes Aquáticos

Com o aumento da ocupação urbana e do desenvolvimento industrial, as emissões antropogênicas e a alteração das condições hidrodinâmicas de rios têm causado uma rápida deterioração na qualidade do sedimento. A análise química dos sedimentos tem sido uma importante ferramenta para o estudo da qualidade das águas, pois este compartimento desempenha importantes funções no meio aquático, tais como: efeito memória, em ambientes de deposição como reservatórios e lagos, uma vez que as camadas de deposição são temporal e seqüencialmente acumuladas; suporte à vida, pois além de representar uma parte essencial do ecossistema aquático formando uma variedade de habitats e ambientes, fornece nutrientes para os organismos aquáticos; fonte secundária, com mobilização de partículas contaminadas e subsequente liberação de contaminantes com resuspensão natural ou artificial dos sedimentos e; reservatório final de contaminantes, através da capacidade de imobilizar substâncias potencialmente perigosas (Förschner 2004). Dessa forma, os sedimentos depositados no fundo de ambientes aquáticos constituem verdadeiros arquivos de informações de natureza química, biológica e física. Além disso, os sedimentos lacustres têm o papel efetivo de não só acumular ou estocar nutrientes e contaminantes, mas também de intercambiar tais espécies com a coluna d'água através de alterações nas condições físico-químicas do meio, tais como: pH, temperatura, potencial redox e oxigênio dissolvido. Assim, a determinação de metais e metalóides presentes nos sedimentos permite detectar a contaminação que a água está sujeita, bem como os organismos bentônicos (Mozeto 2004, Siegel 2002).

Os sedimentos consistem, basicamente, de três componentes: material inorgânico, material orgânico e água intersticial. O material inorgânico é constituído principalmente de minerais como

argilas, carbonatos e óxidos de ferro e manganês e de minerais primários derivados de rochas. O material orgânico contém diferentes formas de matéria orgânica, como detritos e organismos vivos. A água intersticial vem sendo muito estudada, pois é considerada uma das principais rotas de exposição para a biota, uma vez que habita os primeiros organismos a serem afetados pelo sedimento contaminado, a comunidade bentônica. Dessa forma, os sedimentos são constituídos de diferentes frações das quais as mais importantes são aquelas que detêm a capacidade de reter e concentrar metais e metalóides (Hall 1997, Chapman *et al.* 1998).

Diferentes mecanismos de retenção, tais como: adsorção, precipitação e complexação, estão relacionados com a associação dos metais e metalóides em frações trocáveis, carbonatos, óxidos de ferro e manganês, matéria orgânica e sulfetos que constituem a matriz sedimento. Esses elementos podem ainda estar presentes na estrutura cristalina dos minerais primários, silicatos ou aluminatos constituindo uma fração inerte ou residual dos sedimentos (Sahuquillo *et al.* 2002).

1.1.3 – Fracionamento

A toxicidade e a mobilidade de metais e metalóides depende, principalmente, da forma em que cada elemento está presente no sistema (em minerais primários e secundários, complexado com ligantes orgânicos, etc.). Mudanças nas condições ambientais (pH, Eh, aumento na concentração de ligantes orgânicos, entre outras) podem causar mobilização desses elementos da fase sólida para a fase líquida e favorecer a contaminação do sistema aquático. Assim, a identificação dessas formas químicas em que os metais e metalóides estão presentes nos sedimentos e solos ajudam a entender o processo geoquímico a fim de avaliar o potencial de remobilização e os riscos causados (Gleyzes *et al.* 2002, Förstner 2004).

Fracionamento é o termo usado para uma seqüência de extrações químicas seletivas, incluindo a remoção sucessiva, ou a dissolução dessas fases e seus metais associados. O fracionamento através da técnica da extração seqüencial tem sido muito utilizado (Hlavay *et al.* 2004). Apesar de algumas limitações (Gómez-Ariza *et al.* 1999, Nirel & Morel 1990) essa técnica é uma maneira de entender a distribuição dos elementos na fase sólida do solo ou sedimento. Vários esquemas de extrações seqüenciais têm sido desenvolvidos dos quais, a maioria, é uma variação do esquema proposto por Tessier *et al.* (1979). Na extração seqüencial, extratores “seletivos” são utilizados na remoção de elementos químicos de várias frações geoquímicas de solos e sedimentos (Gleyzes *et al.* 2002).

Na tentativa de minimizar alguns dos problemas detectados nos procedimentos de extração seqüencial, tais como, falta de uniformidade dos procedimentos e falta de controle de qualidade, a *Community Bureau of Reference* (BCR) lançou um projeto com objetivo de harmonizar e normalizar medidas dos elementos químicos extraíveis dos solos e sedimentos (Quevauviller *et al.* 1997, Rauret *et al.* 2001). O procedimento proposto consiste em extrações sucessivas possibilitando determinar e

certificar os metais Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn liberados em três etapas: trocável, redutível e oxidável. Os metais extraídos na etapa trocável correspondem aos metais trocáveis, ou seja, àqueles adsorvidos fracamente e que têm o processo de adsorção-desorção influenciados pelas mudanças na composição iônica da água. Metais extraídos na etapa redutível correspondem aos metais associados a óxidos de ferro e manganês, que podem estar no sedimento como aglomerantes entre as partículas, ou recobrando-as e apresentam uma grande superfície para adsorver metais e são termodinamicamente instáveis em condições anóxicas. Os extraídos na etapa oxidável correspondem aos metais associados à matéria orgânica e sulfeto e podem ser liberados, com a degradação da matéria orgânica, em condições oxidantes (Tessier *et al.* 1979, Lima *et al.* 2001, Rauret *et al.* 2001, Morillo *et al.* 2002).

1.2 - OBJETO DE ESTUDO

O Quadrilátero Ferrífero é uma região geológica com cerca de 7000 km², situada no centro-sudeste do estado de Minas Gerais, conhecida desde o século XVII por suas riquezas minerais e intensa atividade de mineração.

A Barragem do Ribeirão da Cachoeira, também denominada de Represa de Tabuão, está localizada na região sudeste do Quadrilátero Ferrífero, onde se observam ocorrências de ouro, topázio e minérios de ferro e manganês. Além destes, nesta região observa-se a presença de esteatitos, rochas de baixa dureza, que receberam no século XVII o nome de “pedra sabão” pelos artistas da época barroqueana. Assim, várias minas a céu aberto encontram-se atualmente em funcionamento e os problemas ambientais advindos da atividade extrativo-mineral na região são extremamente relevantes, podendo exercer, em determinados locais, um forte impacto sobre os recursos hídricos da região.

A barragem foi construída em 1956 pela então Alcan, hoje Novelis com o objetivo de gerar energia elétrica para a sua fábrica de alumínio na cidade de Ouro Preto. Como a energia elétrica representa um insumo básico na produção do alumínio (cerca de 30% dos custos), a empresa busca a geração própria de energia elétrica distribuída em dois sistemas: Piranga e Maynard com potência total de 29104 kW. O sistema Piranga possui duas usinas: Brito, com potência de 2904 kW e Brecha, com 12400 kW, já no sistema Maynard são quatro usinas: Cabloco, com potência de 4160 kW; Salto, 4240 kW; Funil, 3600 kW e Prazeres, 1800 kW. Dessa forma, a Barragem do Ribeirão da Cachoeira contribui para o sistema Maynard controlando a vazão do ribeirão da Cachoeira com objetivo de gerar energia na usina do Salto, principalmente no período de seca.

A barragem é formada pela contenção do córrego da Cachoeira e se situa entre as coordenadas UTM 647000/650500 e 7734000/7732000 no município de Ouro Preto, distando cerca de 25 km deste, entre os distritos de Itatiaia e de Santa Rita de Ouro Preto. O acesso à barragem se dá, a partir de Ouro Preto, pela rodovia MG-129 (Estrada Real) (Figura 1.3).



Figura 1.2 – Vista parcial da Barragem do Ribeirão da Cachoeira em março/2003 (verão).

A norte da barragem está o rio da Ponte e seus tributários onde se observa a presença de mineração de topázio e manganês. Pelo sul ela recebe águas de duas vertentes, do ribeirão Santa Rita e do córrego Meira onde há ocorrência de esteatito e observa-se a presença de muitas pedreiras. Além disso, no distrito de Santa Rita de Ouro Preto, muitos moradores trabalham com artesanato na fabricação de peças de pedra sabão e o rejeito produzido nesse trabalho é descartado nas margens do ribeirão Santa Rita sem tratamento prévio. A noroeste da barragem está o córrego Água Limpa. Essas drenagens que contribuem para a formação do reservatório recebem também esgotos de pequenos distritos, como Rodrigo Silva, Itatiaia e Santa Rita de Ouro Preto. A jusante suas águas correm para o ribeirão Cachoeira que se encontram com o ribeirão do Falcão formando o rio Maynard (Figura 1.5). O rio Maynard junto com o rio Gualaxo do Sul formam o ribeirão do Carmo que compõe uma das cabeceiras da bacia hidrográfica do Rio Doce.

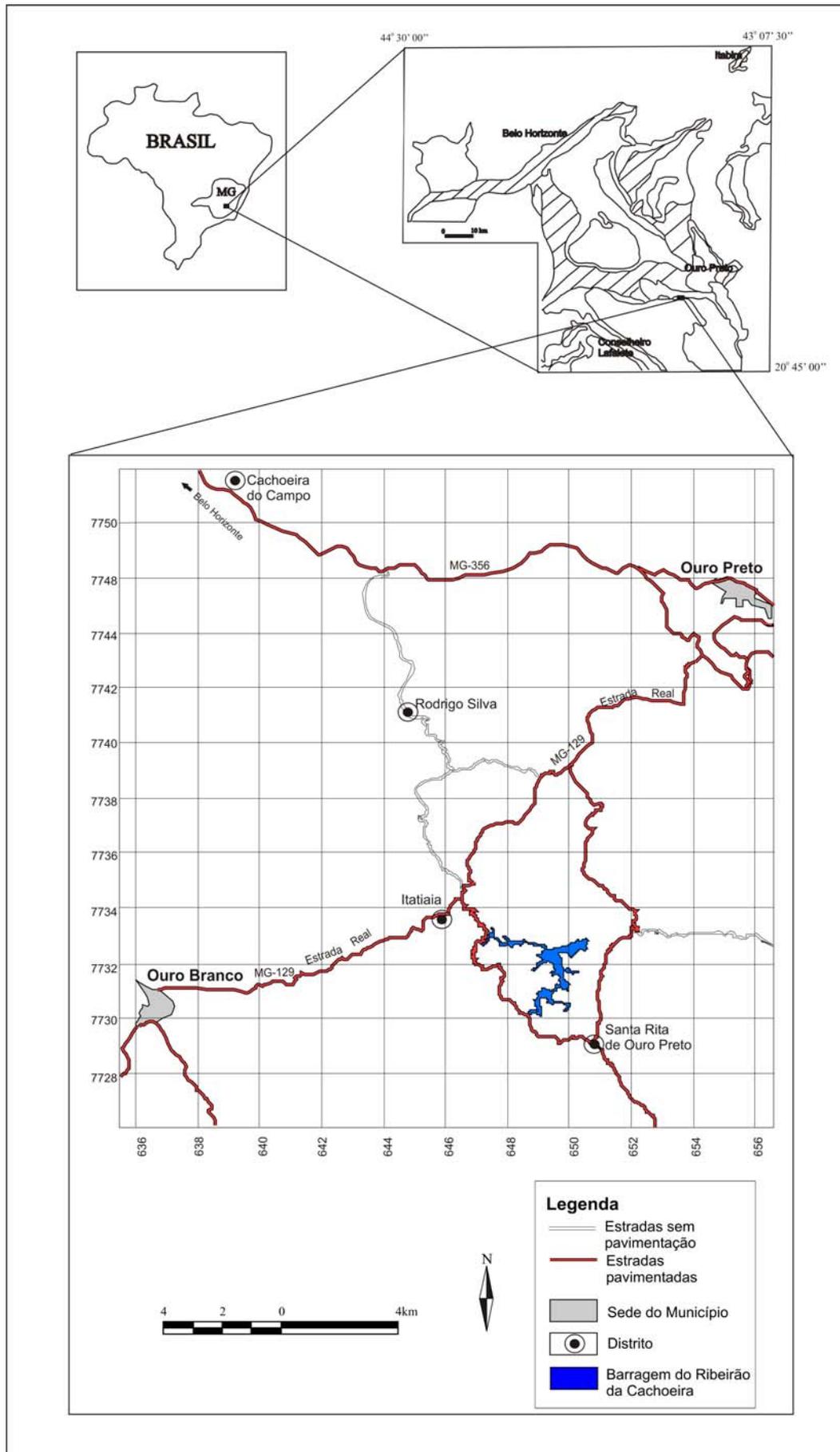


Figura 1.3 - Mapa de localização da Barragem do Ribeirão da Cachoeira (Represa de Tabuão).

1.3 - GEOLOGIA

As unidades litoestratigráficas aflorantes no Quadrilátero Ferrífero são representadas, da base para o topo, por complexos metamórficos arqueanos, seqüências supracrustais arqueanas (do tipo *greystone belt*) e proterozóicas, e coberturas sedimentares de idade cenozóica (Dorr 1969).

A área estudada está inserida na porção sudeste do Quadrilátero Ferrífero, mais precisamente no contato gerado pela Falha do Engenho entre a mega estrutura Sinclinal Dom Bosco e o Complexo Metamórfico Santo Antônio do Pirapetinga. Nesta área, afloram rochas pertencentes ao Grupo Itacolomi, ao Supergrupo Minas, ao Supergrupo Rios das Velhas e, ao complexo metamórfico, contendo intrusões graníticas (Figura 1.4).

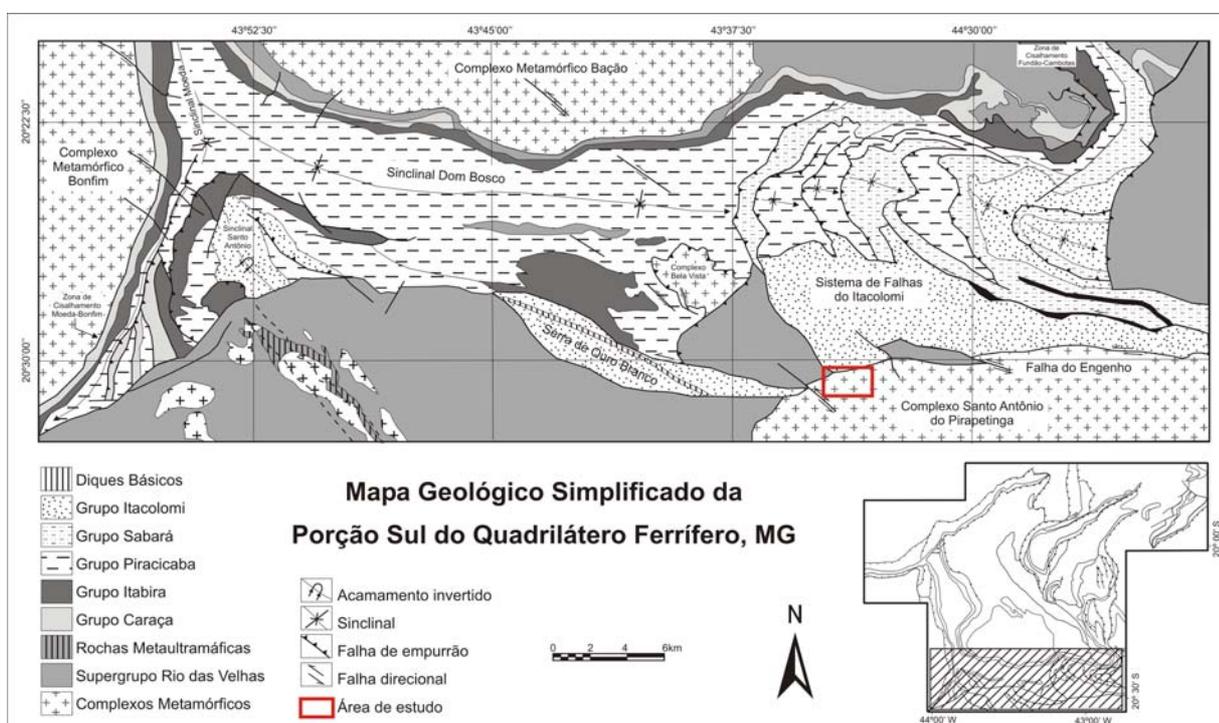


Figura 1.4 - Mapa geológico simplificado da porção sul do Quadrilátero Ferrífero (mod. Dorr 1969, Endo *et al.* 1992, Endo 1997).

Os complexos metamórficos, formados no Arqueano e retrabalhados no Transamazônico, são constituídos por gnaisses e migmatitos polideformados e, subordinadamente, granitos, granodioritos, anfibolitos, pegmatitos e intrusões máficas e ultramáficas (Herz 1970, Cordani *et al.* 1980, Machado *et al.* 1989, Endo *et al.* 1992, Carneiro *et al.* 1995).

O Complexo Metamórfico Santo Antônio de Pirapetinga está caracterizado por rochas metabásicas e metaultrabásicas intimamente associadas a gnaiss tonalítico e trondhjemítico com zonas microclinizadas localizadas e bandas subordinadas de xisto, formação ferrífera e quartzito. As rochas metaultrabásicas foram classificadas nos tipos maciço, serpentinitos, esteatitos e tremolíticos.

As rochas metabásicas podem ser classificadas como anfíbolito ou clorita-tremolita-xisto (Raposo 1991).

O Supergrupo Rio das Velhas representa uma seqüência vulcano-sedimentar do tipo *Greenstone Belt*, tendo sido dividido por Dorr *et al.* (1957), da base para o topo, nos grupos Nova Lima e Maquiné. O Grupo Nova Lima é dividido em três unidades: metavulcânica (basal), constituída principalmente por rochas ultramáficas a máficas; metassedimentar química (intermediária), constituída por xistos carbonáticos, metacherts, formação ferrífera e filitos grafitosos; e, metassedimentar clástica (de topo), constituída principalmente por mica-quartzo xisto, filitos grafitosos e carbonáticos. O Grupo Maquiné é dividido, da base para o topo, nas formações Palmital (quartzitos sericíticos, quartzo xisto e filitos quartzosos com lentes de quartzito) e Casa Forte (conglomerado basal polimítico com seixos de metachert, formação ferrífera, veios de quartzo e filito).

O Supergrupo Minas compreende uma seqüência metassedimentar de idade paleoproterozóica, tendo sido dividido da base para o topo nos grupos Caraça, Itabira e Piracicaba (Derby 1906, Harder & Chamberlain 1915, Dorr 1969, Ladeira 1980, Alkmim & Marshak 1998). O Grupo Caraça, seqüência clástica basal, compreende duas formações, da base para o topo: Moeda, constituída por quartzitos sericíticos finos a grossos com lentes de filitos arenosos gradando a conglomerados; e Batatal, constituída basicamente por filitos sericíticos grafitosos e, subordinadamente, itabiritos, dolomitos e *chert*. O Grupo Itabira, seqüência metassedimentar química intermediária, é subdividido da base para o topo nas formações: Cauê, constituído principalmente por itabiritos, itabiritos anfíbolíticos, itabiritos dolomíticos e lentes de quartzito, filito, dolomito e horizontes manganésíferos; e Gandarela, constituída por rochas dolomíticas e ainda itabiritos e filitos dolomíticos e filitos. O Grupo Piracicaba, seqüência sedimentar terrígena e química de topo, é subdividido, da base para o topo nas formações Cercadinho, constituída por quartzitos, filitos ferruginosos, filitos prateados e intercalações de dolomitos; Fecho do Funil, constituída por filitos dolomíticos, filitos, itabiritos e dolomitos impuros; Taboões, compreendida por quartzitos finos e maciços; e, Barreiro, constituída por filitos grafitosos.

O Grupo Sabará (Barbosa 1968, Renger *et al.* 1994) é uma das unidades de maior espessura, podendo chegar a 3500 m, e representa uma sedimentação do tipo flysh (Barbosa 1968, Dorr 1969), constituída por filitos, xistos, xistos cloríticos, metagrauvas, quartzitos e, subordinadamente, metatufos, metachert e formação ferrífera (Gair 1958, Noce 1995).

O Grupo Itacolomi (Guimarães 1931) representa uma seqüência metassedimentar de idade proterozóica, caracterizando-se pela presença de quartzitos grossos, quartzitos micáceos, conglomerados e filitos.

Durante e após a deposição das unidades litoestratigráficas ocorreram eventos geológicos que proporcionaram a intrusão de diferentes rochas como diabásios na forma de diques e *sills*, granitóides

e veios pegmatíticos (Noce 1995, Carneiro *et al.* 1998). Na porção norte do Complexo Santo Antônio de Pirapetinga ocorreram intrusões de composição tonalítica a granítica calcioalcalina metaluminosa, com idades entre 2160 e 2120 Ma, definida como Suíte Alto Maranhão (Heineck *et al.* 2003).

Os depósitos sedimentares cenozóicos são representados por aluviões e colúvios com matacões de minérios de ferro, canga, argilitos, arenitos que se restringem às bacias do Gandarela, Fonseca, Rio do Peixe e Congo Soco (Saadi *et al.* 1992).

Trata-se de uma região complexa, cortada por diversas falhas de empurrão designada de Sistemas de Falhas do Itacolomi, cujas escamas de falha são mais escassas à medida que o deslocamento se dá para a porção ocidental do Sinclinal Dom Bosco, e falhas de rasgamento com *trends* subparalelos ao eixo do sinclinal, sendo que a de maior importância é a Falha do Engenho (Endo 1997).

A sub-bacia do Ribeirão Cachoeira percorre várias unidades litológicas do Quadrilátero Ferrífero. Pelo norte, o rio da Ponte e seus tributários percorrem rochas pertencentes ao Grupo Nova Lima, Supergrupo Minas (grupos Piracicaba, Itabira e Caraça), e Grupo Itacolomi. A noroeste, o córrego Água Limpa e suas drenagens correm sobre rochas pertencentes ao Supergrupo Rio das Velhas (grupos Maquiné e Nova Lima), além do Complexo Metamórfico Santo Antônio de Pirapetinga e da Suíte Alto Maranhão. Pelo sul, o ribeirão Santa Rita e o córrego Meira encontram-se sobre o Complexo Metamórfico Santo Antônio de Pirapetinga e Suíte Alto Maranhão (Figura 1.5).

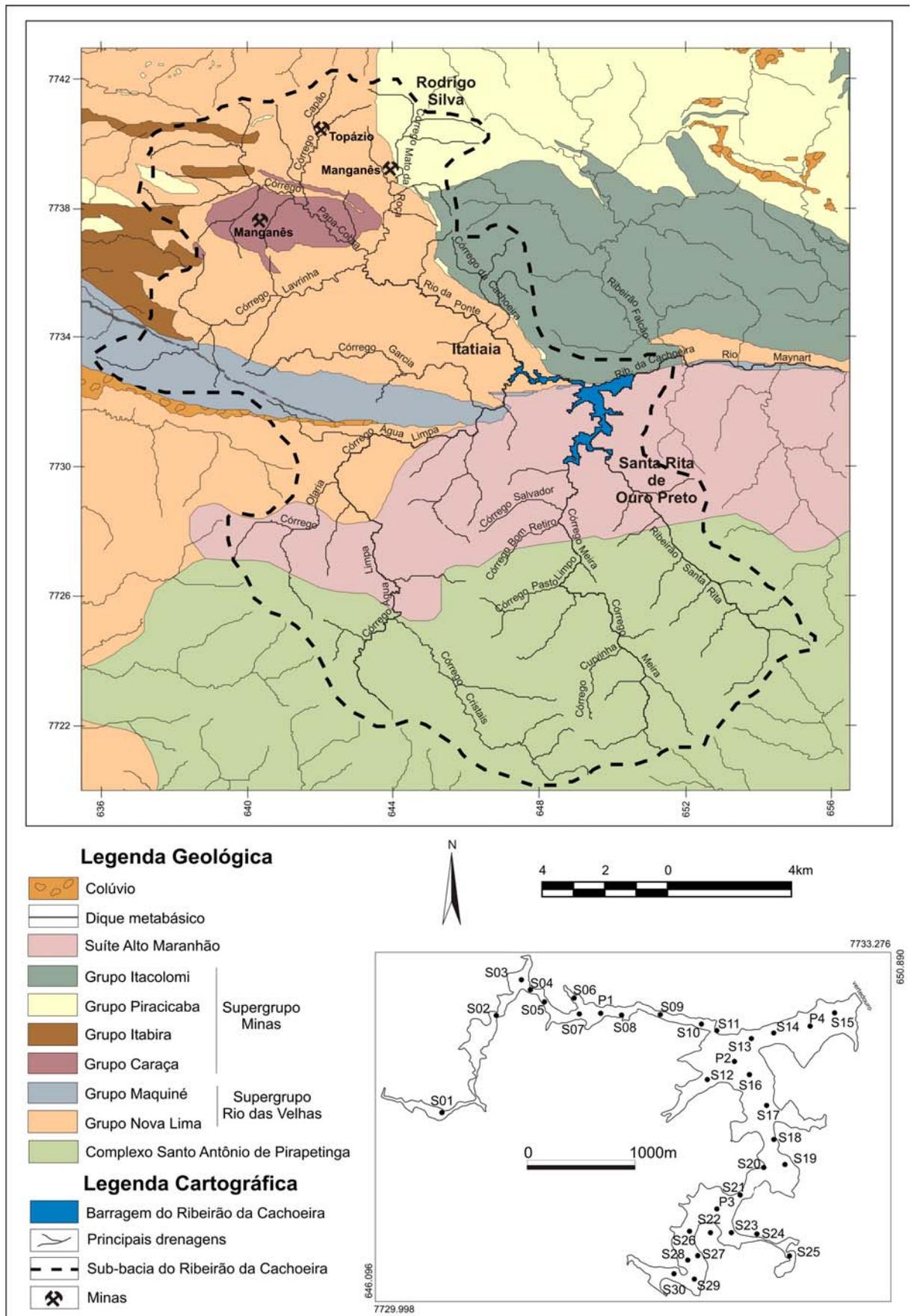


Figura 1.5 - Mapa geológico da sub-bacia do Ribeirão da Cachoeira e em destaque a distribuição dos pontos amostrados na Barragem do Ribeirão da Cachoeira.

1.4 – ASPECTOS RELEVANTES RELACIONADOS ÀS ATIVIDADES EXTRATIVO-MINERAL NA REGIÃO DA SUB-BACIA DO RIBEIRÃO DA CACHOEIRA

Ao sul da barragem observa-se a ocorrência de esteatito e a presença de várias pedreiras. Na região de Ouro Preto, o esteatito, conhecido como pedra sabão, é de grande importância para a economia local, uma vez que é utilizada na confecção de trabalhos artesanais que vão desde peças artísticas e objetos de decoração até utensílios como panelas de pedra. A extração é feita em pequena escala e em escala industrial. No primeiro caso, a retirada é feita pelos artesãos locais e a atividade é fonte de renda de muitos moradores da região. No distrito de Santa Rita de Ouro Preto, os artesãos trabalham na fabricação de peças de pedra sabão e o rejeito produzido nesse trabalho é descartado sem tratamento prévio às margens do ribeirão Santa Rita. Em escala industrial, a extração consiste na retirada de blocos de esteatito para exportação e talco. As rochas talcosas têm aplicações industriais em diversos setores, dentre eles destacam-se: indústria de cerâmica, indústria de papel e celulose e indústria de produtos farmacêuticos (Lara Filho 1997).

Segundo Ladeira *et al.* (1983), as ocorrências de esteatitos na região sudeste do Quadrilátero Ferrífero fazem parte da Unidade Metavulcânica do cinturão de rochas verdes do Supergrupo Rio das Velhas e estão associadas a rochas ultrabásicas encaixadas em gnaisses, anfíbolitos e xistos do embasamento cristalino.

Estudos revelam que os esteatitos são derivados de rochas ultrabásicas que sofreram dois processos metamórficos: o primeiro transformando-as em serpentinitos e o segundo transformando o serpentinito em esteatito. Foi observado zoneamento desses corpos, onde a partir do centro para o contato com as encaixantes, diferenciam-se as seguintes zonas: esteatito maciço, rocha com carbonato-talco, rocha com anfibólio-talco e rocha clorítica. Dados geoquímicos revelam altos teores de Ni (1729 mg/kg), Cr (2135 mg/kg) e MgO (27,27%) em amostras de esteatitos e teores médios de 2232 mg/kg de Cr e 1918 mg/kg de Ni em amostras de talco-xistos (Roeser *et al.* 1980, Roeser *et al.* 1987).

Ao norte da barragem observa-se a presença de mineração de topázio e a atividade garimpeira é observada ao longo do rio da Ponte, onde cerca de 200 garimpeiros fazem a extração do topázio imperial através de técnicas rudimentares. Próxima ao distrito de Rodrigo Silva, município de Ouro Preto, é observada a mina do Capão de Lana pertencente a TIMCIL (Topázio Imperial Mineração Comércio e Indústria Ltda) onde a extração é totalmente mecanizada.

O topázio imperial da região de Ouro Preto destaca se pela qualidade desta gema, sendo considerada uma das melhores do mundo. É encontrado, predominantemente, em geodos (chamados de bucho pelos mineradores) e veios caulinizados que se encontram encaixados em rochas dolomíticas, totalmente, metamorfizadas do Supergrupo Minas. Nesses veios caulinizados, além do

quartzo e dolomita, podem ocorrer especularita, moscovita, rutilo e florencita (Ferreira 1991, Gandini 1994). Na mina de Capão de Lana, os cristais de topázio são recolhidos através de desmonte hidráulico juntamente com o material alterado do veio mineralizado e da rocha encaixante por uma caçamba onde são lavados, peneirados e passados através de uma correia transportadora onde a cata do mineral-gema é feita manualmente. Regionalmente, sabe-se que a maior parte das mineralizações ocorre associada a falhamentos normais, cortando filitos carbonáticos ou mármore dolomíticos do Grupo Piracicada. É possível que a alteração dessas rochas tenha produzido a “borra de café” cuja denominação foi proposta por Olsen (1971), sendo esta composta de caulinita, carbonatos e óxidos de ferro e manganês totalmente decompostos. A análise mineralógica do solo da região, através da difração de raios-X, revelou a presença de argilominerais tipo caulinita e illita (cerca de 80%), quartzo (cerca de 15%) e hidróxidos de ferro (cerca de 5%), provavelmente goethita (Gandini 1994).

Também a norte da barragem observa-se a presença de minas de manganês em atividade. A ocorrência de depósitos de manganês no Quadrilátero Ferrífero está associada às formações ferríferas do Supergrupo Minas. Óxidos de manganês ocorrem geralmente em camadas estratiformes, variando de poucos centímetros a alguns metros de espessura (Walde 1986).

1.5 - OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é a caracterização química das águas e do sedimento de fundo da Barragem do Ribeirão da Cachoeira, de modo a identificar possíveis contribuições antrópicas advindas das atividades de mineração de manganês e de extração de topázio e esteatito observadas na região.

Especificamente, pretende-se fazer a caracterização físico-química das águas, através de monitoramento sazonal que inclui determinação de parâmetros de qualidade de água ao longo da coluna d'água; determinação da composição química dos sedimentos e distribuição espacial dos metais e metalóides na barragem e; identificação da associação de metais e metalóides presentes em cada fração do sedimento através de procedimentos de fracionamento como a técnica da extração seqüencial com o objetivo de entender a distribuição e a disponibilidade desses elementos.

CAPÍTULO 2

METODOLOGIA

2.1 - CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Inicialmente, foram realizados levantamentos de material bibliográfico relacionado ao estudo de lagos artificiais (barragens) em geral, às atividades extrativo-minerais presentes na região e ao estudo de sedimentos e águas em geral. Também foram levantadas informações cartográficas da área em questão. Para a elaboração do mapa base foram utilizadas 4 ortofotos, com as folhas 42-12-23, 42-12-24, 42-18-03 e 42-18-04, do levantamento aerofotogramétrico, realizado em 1986 na escala 1:10.000 pela CEMIG. O mapa de localização da área foi obtido a partir do mapa topográfico do município de Ouro Preto, folhas SF.23-X-A-III-4 e SF.23-X-A-VI-2 em escala 1:50.000 do IBGE de 1985. Para o mapa geológico da região foram usados mapa em escala 1:25.000, folhas Dom Bosco (Johnson 1955) e Ouro Preto (Barbosa 1969) e mapa em escala 1:1.000.000 (Heineck *et al.* 2003).

Após a elaboração do mapa base, foram definidos os pontos de amostragem (Figura 2.1), procurando abranger as principais drenagens que contribuem para a formação da barragem. As coordenadas em UTM dos pontos amostrados encontram-se na tabela I.1 do anexo I.

Foram realizadas as amostragens, as análises laboratoriais e a interpretação dos resultados. A metodologia utilizada está ilustrada no fluxograma da Figura 2.2.

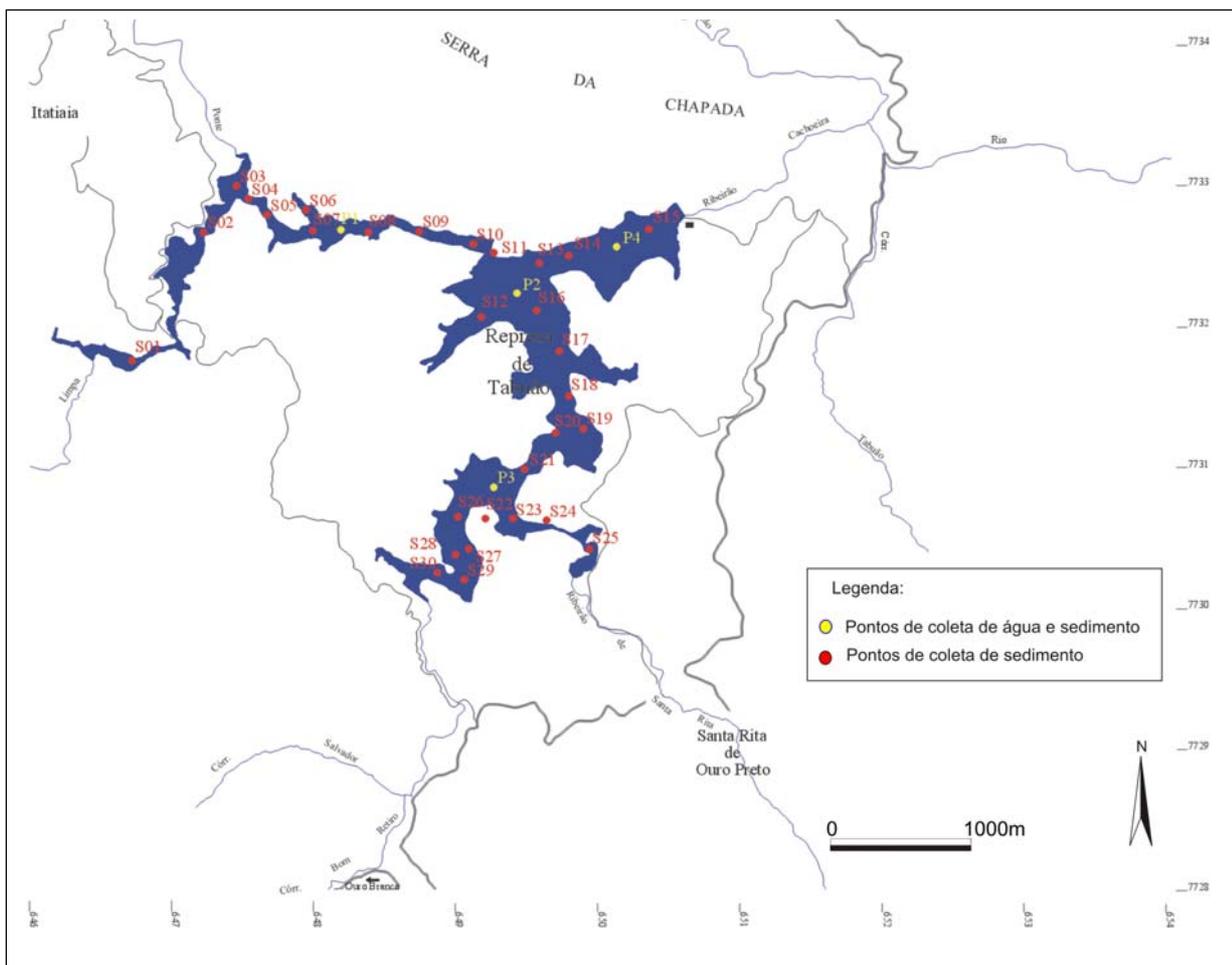


Figura 2.1 - Mapa de localização dos pontos de amostragem na Barragem do Ribeirão da Cachoeira (também denominada de Represa de Tabuão).

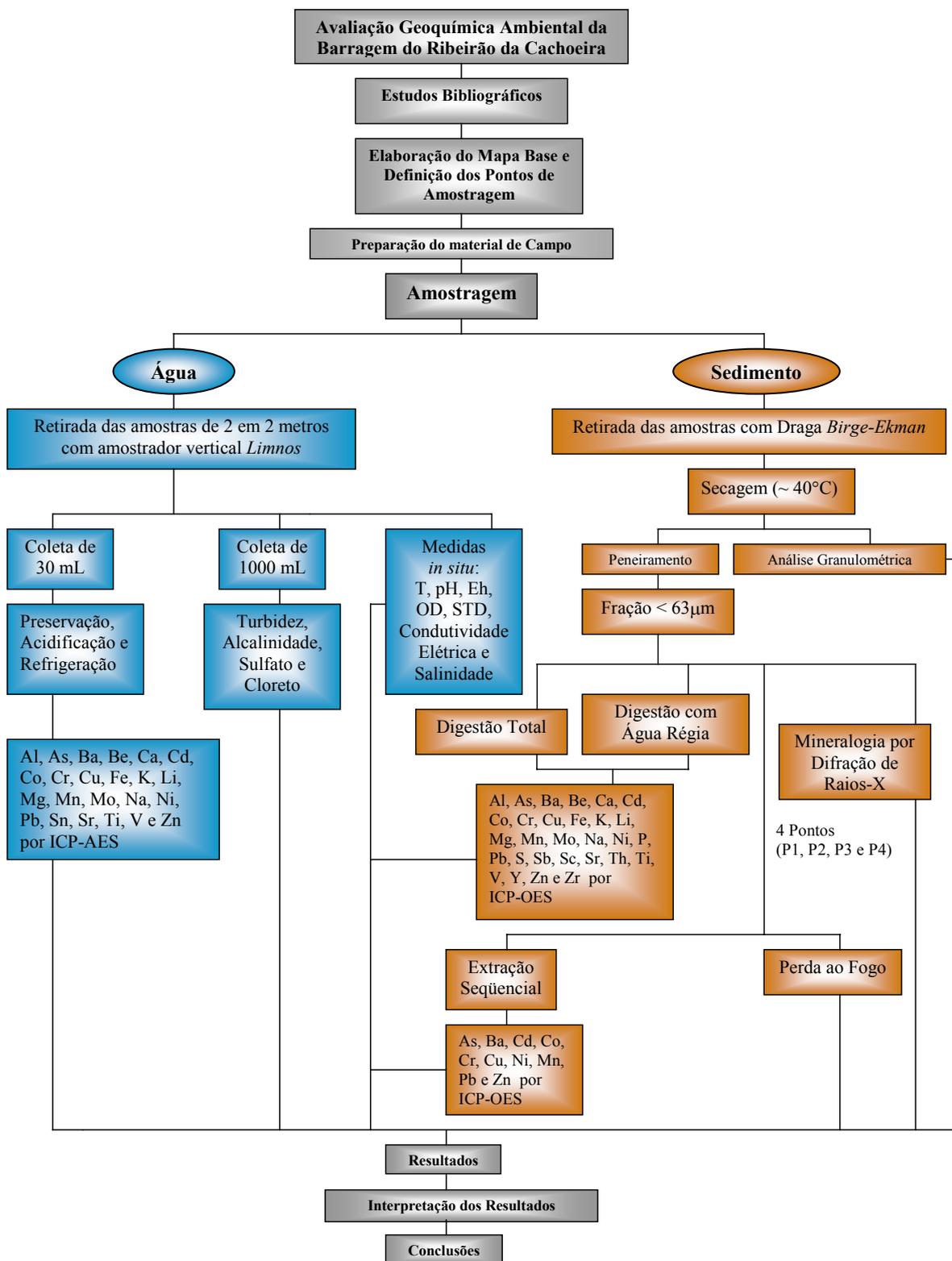


Figura 2.2 - Fluxograma representando a metodologia utilizada no estudo geoquímico ambiental da Barragem do Ribeirão da Cachoeira.

2.2 - AMOSTRAGEM

A amostragem de água foi realizada em duas campanhas de acordo com o regime climático da região (Coelho 1994). Uma campanha em março de 2003 (no fim do período de chuvas) e outra em agosto de 2003 (no fim do período da seca) com 4 pontos cada, resultando em um total de 82 amostras (48 amostras no período de cheia e 34 amostras no período de seca) (Figura 2.3).

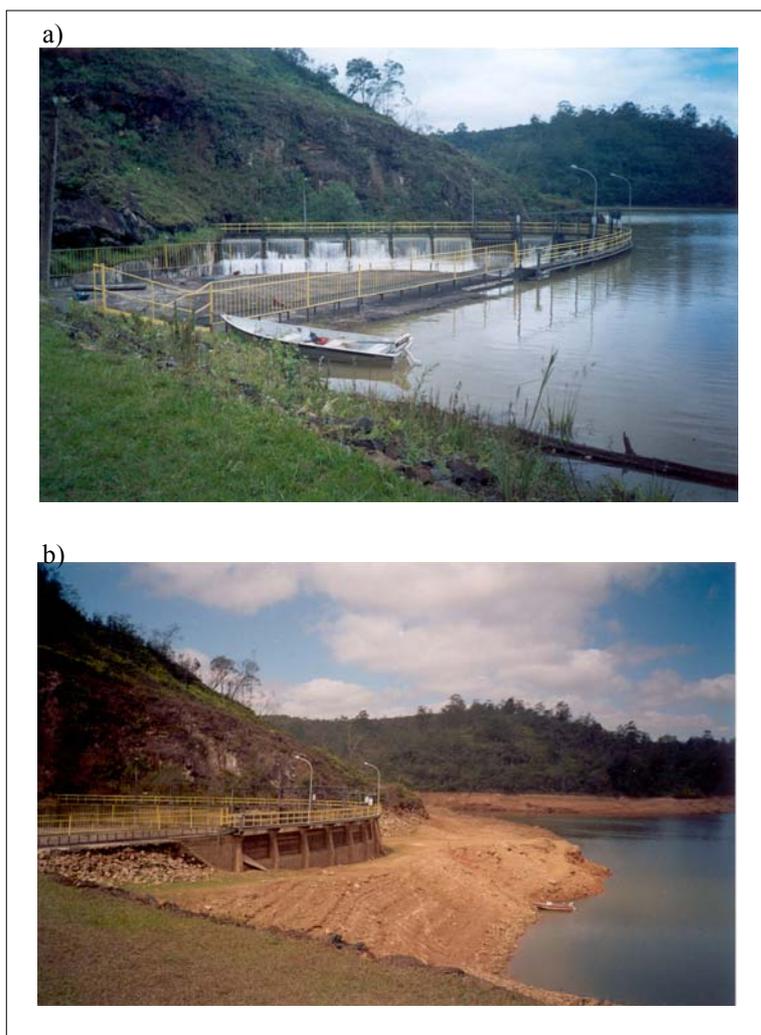


Figura 2.3 - Região da Barragem do Ribeirão da Cachoeira próxima ao vertedouro: a) em março de 2003 (no período da cheia) e b) em agosto de 2003 (no período de seca).

A amostragem de sedimento de fundo, não foi realizada de acordo com o regime climático da região, uma vez que estudos indicam que este fator, em pequeno intervalo de tempo, não exerce influência significativa na composição química do sedimento de fundo (Eleutério 1997, Costa 2001). Assim, a amostragem foi realizada em março de 2003, agosto de 2003 e abril de 2004, procurando obtenção do maior número de pontos com o objetivo de verificar a distribuição dos metais e metalóides no sedimento de fundo da barragem. A princípio foram coletadas 4 amostras em março de 2003, após a coleta das amostras de água e nos mesmos locais. Como a análise química da água trouxe pouca informação sobre os metais e metalóides, uma vez que para a maioria dos elementos analisados

os valores estiveram abaixo do limite de quantificação, decidiu-se fazer um estudo mais detalhado do sedimento de fundo. Dessa forma, foi feita uma previsão de amostragem de sedimento para agosto de 2003 com 30 pontos. Essa amostragem foi interrompida com a quebra do equipamento de amostragem (draga tipo *Birge-Ekman*). Então, em março de 2003 foram coletadas 16 amostras e em abril de 2004 foram coletadas 14 amostras. Para a coleta das amostras foi utilizado barco da Novelis, então Alcan.

2.2.1 - Águas

No laboratório, os frascos de plástico de 30 mL e 1000 mL a serem utilizados foram lavados da seguinte maneira: lavagem com água destilada por 3 vezes; enchimento dos frascos com solução de ácido nítrico 2,5% e seu fechamento com as tampas, deixando-os de molho por 24 horas; esvaziamento dos frascos e sua imediata lavagem, assim como as tampas, com água deionizada por 5 vezes.

Com o auxílio do GPS, marca *GARMIN*, modelo *GPS 12 CHANNEL*, os pontos de amostragem previamente estabelecidos no mapa base foram localizados na barragem. Utilizando um Sonar, marca *Speedtech Instruments*, a profundidade do local a ser amostrado foi determinada, a fim de prever a quantidade de amostras a serem retiradas naquele local. Com amostrador vertical *Limnos* com capacidade para 2,5 L e 30 cm de coluna d'água (Figura 2.4), as amostras de água foram coletadas de 2 em 2 metros. A amostra coletada foi distribuída em 2 frascos:

- Uma de 30 mL, filtrada com membrana de 0,45 μm , a fim de separar o particulado dos elementos solúveis, acidificada com ácido nítrico concentrado em pH menor do que 2 e preservada a 4 °C para análise metais e metalóides (Greenberg *et al.* 1992).
- Outra de 1000 mL, preservada a 4 °C, para análise de parâmetros físico-químicos como Turbidez, Alcalinidade, Cloreto e Sulfato.

Determinação de parâmetros como temperatura, condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos, pH, Eh e salinidade foram realizados *in situ* utilizando multiparâmetro portátil previamente calibrado, marca *Myron L Company*, modelo 6P. O oxigênio dissolvido foi medido também *in situ* através de um oxímetro portátil previamente calibrado, marca *SCHOTT*, modelo *OX 1/SET*.



Figura 2.4 - Amostrador vertical *Limnos* utilizado na coleta das amostras de água.

2.2.2 - Sedimentos

Com o auxílio do GPS, marca *GARMIN*, modelo *GPS 12 CHANNEL*, os pontos de amostragem previamente estabelecidos no mapa base foram localizados. Com uma draga tipo *Birge-Ekman* (Figura 2.5) com área de amostragem de 15x15 cm (área da base) e 20 cm de altura, as amostras de sedimento foram coletadas e acondicionadas em sacos plásticos previamente identificados. Esta draga é apropriada para coleta de material de granulometria fina como silte, lodo e matéria orgânica em decomposição em água de pouca correnteza. Além disso, é usada para fornecer uma distribuição espacial dos elementos presentes no lago, amostrando cerca de 0–10 cm de profundidade (Agudo 1987, Cowgill 1994).



Figura 2.5 - Draga tipo *Birge-Ekman* utilizada na coleta das amostras de sedimento de fundo.

2.3 - ANÁLISES LABORATORIAIS

2.3.1 – Análise de Águas

As amostras de água não necessitaram de preparação prévia.

Em laboratório, foi determinada a turbidez, utilizando Turbidímetro marca Micronal, modelo B250. Foram também realizadas as determinações de alcalinidade e cloreto por titulometria e sulfato pelo método turbidimétrico (Greenberg *et al.* 1992). Para determinação de Cloreto e Sulfato as amostras foram previamente filtradas utilizando membrana de 0,45 µm e sistema a vácuo, a fim de evitar influência da turbidez do material particulado na análise.

Teores de metais e metalóides como Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sn, Sr, Ti, V e Zn foram determinados por Espectrofotômetro de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), marca *SPECTRO*/modelo *Ciros CCD*.

2.3.2 – Preparação das Amostras de Sedimento de Fundo

No laboratório, as amostras de sedimento foram colocadas em bacias plásticas, devidamente lavadas, para secagem. As amostras foram secas em capela utilizando lâmpadas de 200W para manter o aquecimento em torno de 40 °C, a fim de evitar perda de elementos voláteis (Förstner 2004).

Após a secagem, as amostras foram desagregadas utilizando gral e pistilo. Esse procedimento foi efetuado cuidadosamente para não comprometer a granulometria original do sedimento. Logo em seguida, as amostras foram quarteadas e peneiradas utilizando peneira de 63 µm (250 mesh). Como se trata de um estudo ambiental e considerando que vários estudos indicam que os metais e metalóides estão preferencialmente associados às frações mais finas (Förstner & Wittmann 1981; Förstner 2004), a fração menor que 63 µm foi utilizada para as análises químicas das amostras de sedimento.

2.3.3 – Análise Granulométrica

As amostras de sedimento coletadas apresentaram-se muito finas, impossibilitando a análise granulométrica por peneiramento. Assim, a análise granulométrica foi efetuada pelo método da pipeta (Claessen *et al.* 1997) (Figura 2.6). Neste método, após peneiramento e determinação do teor de areia, determina-se o teor de argila e silte, tirando proveito das velocidades de sedimentação de cada uma dessas frações e delas retirando alíquotas por pipetagem. Para tal, é necessário pipetar a alíquota a uma profundidade tal da proveta que garanta que, a esse nível, já não existam partículas maiores do que as da fração pretendida, por já estarem em sedimentação em níveis mais profundos (Dias 2004).



Figura 2.6 – Análise Granulométrica pelo método da pipeta

O método utilizado baseia-se na velocidade de queda das partículas. Fixa-se o tempo para deslocamento vertical das partículas na suspensão, após a adição de um dispersante químico. Pipeta-se um volume da suspensão para a determinação da argila que seca em estufa e é pesada. As frações grosseiras (areia fina e grossa) são separadas por peneiramento, secas em estufa e pesadas para a obtenção dos respectivos percentuais. O silte é obtido por diferença das outras frações em relação à amostra original.

Foram pesados cerca de 10,000 g de sedimento bruto em balança analítica. Após transferência do sedimento pesado para um béquer de plástico de 500 mL, foram adicionados 100 mL de água destilada e 10 mL de solução de hidróxido de sódio 1 mol/L. Após agitação com bastão de vidro, o béquer foi tampado com vidro de relógio e mantido em repouso por 12 horas. A suspensão foi transferida para um erlenmeyer de 500 mL, deixando o volume em torno de 300 mL e submetida à agitação durante 15 minutos, utilizando um agitador mecânico de mesa da marca Ética. A suspensão foi vertida através de uma peneira de 53 μm (270 mesh). O material retido na peneira apoiada em uma bacia foi lavado com jatos de água destilada, utilizando uma pissete. O conteúdo da bacia foi transferido para uma proveta de 1000 mL. Com misturador manual fez-se a agitação da suspensão durante 20 segundos, tendo este, na sua extremidade inferior, uma base redonda contendo vários furos e de diâmetro um pouco menor do que a proveta. Após concluir a agitação, fez-se a medição da temperatura da suspensão e verificou-se o tempo de sedimentação da fração argila para 5 cm de profundidade. Após o tempo determinado, a pipeta volumétrica de 50 mL foi introduzida até a marca da profundidade de 5 cm e com auxílio de uma pêra de sucção, a suspensão foi coletada e transferida para um béquer de peso conhecido, juntamente com a porção proveniente da lavagem da pipeta. A areia retida na peneira de 53 μm foi transferida para um outro béquer de peso conhecido. Os béqueres

foram colocados na estufa (100 ± 5)°C até evaporar toda a água e após resfriamento em dessecador foram pesados em balança analítica.

Uma prova em branco foi preparada, colocando 10 mL de solução de hidróxido de sódio 1 mol/L em proveta de 1000 mL, completando o volume com água destilada. Após o tempo determinado, a suspensão foi coletada, seca em estufa e pesada. O peso do resíduo da prova em branco foi descontado dos valores obtidos para a fração argila.

A temperatura da suspensão variou de 21 a 25 °C e o tempo de sedimentação necessário está descrito na tabela a seguir:

Tabela 2.1 - Variação do tempo de sedimentação com a temperatura.

Temperatura (°C)	Tempo de sedimentação
21	3h 54'
22	3h 48'
23	3h 43'
24	3h 38'
25	3h 33'

2.3.4 – Difração de Raios-X – Caracterização Mineralógica

Cerca de 1 g de cada uma das 34 amostras de sedimento de fundo com granulometria menor que 63 µm foram usadas para determinação mineralógica por difração de raios-X. Os difratogramas foram obtidos num difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6000 equipado com tubo de Co ($\lambda = 1,728$ Å), em operação no DEQUI/ICEB/UFOP.

2.3.5 – Análises Químicas

Para digestão das amostras foram utilizados dois métodos: Digestão Total utilizando água régia e ácido fluorídrico (Moutte 2003) e Digestão com Água Régia de acordo com método proposto por *Community Bureau of Reference-BCR* (Rauret *et al.* 2001) modificado. As amostras de sedimento foram analisadas para teores de Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Sr, Th, Ti, V, Y, Zn e Zr por Espectrofotômetro de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), marca *SPECTRO* / modelo *Ciros CCD* em operação no LGqA/DEGEO/UFOP.

Para as 4 amostras coletadas em março de 2003 (P1, P2, P3 e P4) foi realizado a extração sequencial utilizando o método descrito por *Community Bureau of Reference-BCR* (Rauret *et al.*

2001) adaptado às condições do laboratório. Nas frações obtidas foram determinados teores de As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn por Espectrofotômetro de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). Também foi determinada a Perda ao Fogo.

2.3.5.1 - Digestão Total

Na digestão total, pesou-se cerca de 0,2500 g de sedimento de fundo ($< 63 \mu\text{m}$) no interior de um frasco Savillex de peso conhecido. Em seguida, foram adicionados 3 mL de ácido clorídrico 10 mol/L seguido de 1 mL de ácido nítrico 10 mol/L. O frasco aberto com a mistura foi colocado na placa aquecedora a cerca de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ até a secura. Foram adicionados 2 mL de ácido fluorídrico 40% p/p, deixando o frasco aberto na placa aquecedora a cerca de $140 \text{ }^\circ\text{C}$ até a secura. Novamente, foram adicionados 2 mL de ácido fluorídrico 40% p/p, o frasco foi fechado e colocado na placa aquecedora a cerca de $140 \text{ }^\circ\text{C}$ por cerca de 30 horas. O frasco foi retirado da placa e após resfriamento foi aberto. Em seguida, o mesmo foi colocado na placa aquecedora a cerca de $110 \text{ }^\circ\text{C}$ até a secura. Foram adicionados 2 mL de ácido nítrico 10 mol/L e o frasco aberto foi colocado na placa aquecedora, mantendo a mesma temperatura, até a secura. Novamente, foram adicionados 2 mL de ácido nítrico 10 mol/L e o frasco aberto foi colocado na placa aquecedora, mantendo a mesma temperatura, até a secura. Foram adicionados 2 mL de ácido clorídrico 10 mol/L e o frasco aberto foi colocado na placa aquecedora a cerca de $110 \text{ }^\circ\text{C}$ até a secura. O frasco foi retirado da placa e foram adicionados 25 mL de ácido clorídrico 2 mol/L. O frasco foi fechado e após agitação foi colocado na placa aquecedora a cerca de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. Após o resfriamento, o frasco foi pesado em balança analítica.

2.3.5.2 - Digestão com Água Régia

Na digestão com água régia, pesou-se cerca de 1,0000 g de sedimento de fundo ($< 63 \mu\text{m}$) em béquer de 100 mL. Foi adicionado pequena quantidade de água deionizada (de 0,5 a 1,0 mL). Foram adicionados 9,3 mL de água régia (7,00 mL de HCl 37% p/p e 2,3 mL de HNO₃ 65% p/p). Após agitação, o béquer foi tampado com vidro de relógio e mantido à temperatura ambiente por 16 horas. O béquer tampado foi colocado na placa aquecedora com temperatura entre $90 \text{ }^\circ\text{C}$ e $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. Após o resfriamento a mistura foi filtrada, utilizando papel de filtro quantitativo JP-41, marca Quanta e 9 cm Ø. Fez-se a lavagem do resíduo com água deionizada, recolhendo o filtrado em balão volumétrico de 50 mL.

2.3.5.3 - Perda ao Fogo

A perda ao fogo consiste na calcinação da amostra sob uma temperatura de $1050 \pm 50^\circ\text{C}$, onde a amostra perde todos os elementos voláteis, principalmente aqueles representados pela H₂O, CO₂ (decomposição de carbonatos), SO₂ (desintegração de sulfetos e sulfatos) e às vezes C, Cl⁻, F⁻. Cerca de 1,0000 g de amostra foi calcinada em mufla a uma temperatura de $(1050 \pm 50) \text{ }^\circ\text{C}$.

2.3.5.4 - Extração Sequencial

O procedimento de extração sequencial (Figura 2.7) foi realizado em triplicata em 4 amostras de sedimento de fundo com granulometria menor $63\ \mu\text{m}$ (P1, P2, P3 e P4) e no material de referência BCR-701. Para tal procedimento, pesou-se cerca de 0,5000 g de sedimento em tubo de centrífuga.

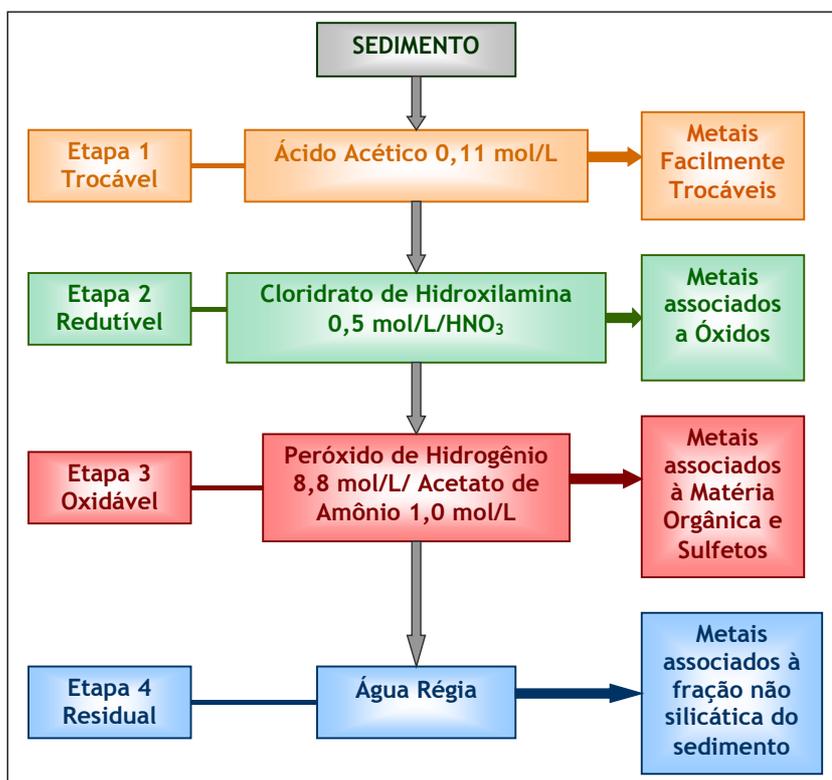


Figura 2.7 – Esquema do procedimento de Extração Sequencial utilizado.

1ª Etapa: Na Etapa 1 (Etapa Trocável) foram adicionados 20 mL de ácido acético 0,11 mol/L ao sedimento previamente pesado. Os tubos foram submetidos à agitação por 16 horas em temperatura ambiente, utilizando agitador tipo *End-over-end*, marca *Heidolph* e modelo REAX 2. Os tubos foram conduzidos à centrifugação a 3000 rpm por 30 minutos. O sobrenadante foi transferido para uma seringa acoplada a filtro com membrana de $0,45\ \mu\text{m}$. O filtrado foi armazenado à $4\ ^\circ\text{C}$ para determinação de metais e metalóides. O resíduo foi lavado, adicionando 20 mL de água deionizada e submetido à agitação por 15 minutos e centrifugação a 3000 rpm por 30 minutos. O sobrenadante obtido na lavagem foi descartado.

2ª Etapa: Na Etapa 2 (Etapa Redutível) foram adicionados ao resíduo da 1ª Etapa, 20 mL de cloreto de hidroxilamina 0,5 mol/L acidificada com HNO_3 (25 mL de HNO_3 2 mol/L para 1000 mL da solução). Para as etapas de agitação, centrifugação e filtração, foi usado o mesmo procedimento anterior.

3ª Etapa: Na Etapa 3 (Etapa Oxidável), foram adicionados, gota a gota, ao resíduo da 2ª etapa, 5 mL de peróxido de hidrogênio 8,8 mol/L. O frasco de centrífuga foi tampado frouxamente e mantido à

temperatura ambiente por 1 hora, com agitação manual ocasional. O frasco de centrífuga foi colocado num béquer, em banho-maria à temperatura de $85\pm 2^\circ\text{C}$ por 1 hora, com agitação ocasional nos primeiros 30 minutos. Com o frasco aberto o volume foi reduzido até que o mesmo atingisse 1,5 mL. Novamente, foram adicionados 5 mL de peróxido de hidrogênio 8,8 mol/L e o frasco foi submetido a mesma temperatura anterior até que o volume atingisse cerca de 0,5 mL. Após resfriamento, foram adicionados 20 mL de acetato de amônio 1,0 mol/L e para separação do extrato foi usado o mesmo procedimento de agitação, centrifugação e filtração da 1ª etapa.

Etapa Residual: Nessa etapa, o resíduo da 3ª etapa foi transferido para um béquer, utilizando o mínimo de água deionizada possível. Foram adicionados 4,65 mL de água régia (3,50 mL de HCl 37% p/p e 1,15 mL de HNO₃ 65% p/p). Para digestão e filtração foi usado o mesmo procedimento da digestão com água régia. O filtrado foi recolhido num balão de 25 mL.

2.4 – METODOLOGIA ESTATÍSTICA

O tratamento dos dados de análise de sedimento seguiu algumas técnicas apresentadas abaixo:

2.4.1 - Teste de Grubbs

As análises químicas realizadas em amostras de sedimento de fundo de 4 pontos principais (P1, P2, P3 e P4) foram realizadas em triplicata. Esses resultados foram submetidos ao teste de *Grubbs*. O teste de *Grubbs* rejeita valores anômalos (*outliers*) em relação à estimativa do desvio-padrão. Consiste em calcular G e comparar com G tabelado (Leite 1998). O $G_{calculado}$ é obtido através da seguinte fórmula:

$$G_{calculado} = \frac{(X_i - \bar{X})}{s}$$

onde: X_i = valor suspeito

\bar{X} = média aritmética e

s = desvio padrão

O valor crítico ou $G_{tabelado}$ é igual a 1,155 com 95 % de confiança. Dessa forma, se $G_{calculado}$ for maior que $G_{tabelado}$ o valor anômalo é aprovado e se $G_{calculado}$ for menor que $G_{tabelado}$, o valor anômalo é rejeitado.

2.4.2 - Análise Hierárquica de *Cluster* (ACH)

Os resultados dos metais e metalóides obtidos na digestão total foram submetidos à análise de hierárquica de *cluster*. Essa técnica permite a classificação dos dados com base na similaridade. O resultado da análise hierárquica de *cluster* é apresentado na forma de dendrograma, que mostra a similaridade entre as amostras individuais (Massart *et al.* 1988).

2.4.3 - Teste de *Student*

Através do resultado obtido na análise hierárquica de *cluster* foi observado que os dados referentes à digestão total podem ser divididos em dois grupos: dados do grupo norte e dados do grupo sul. Dessa forma, após teste de normalidade usando gráfico de distribuição normal (Snedecor & Cochran 1989), os dados foram submetidos ao teste de *Student* para comparação de médias. O teste de *Student* permite verificar se as médias dos grupos norte e sul, para cada elemento estudado, diferem significativamente ou se pertencem à mesma população, ou seja, se há diferença entre os teores dos elementos estudados nos pontos amostrados ao norte e ao sul da barragem (Skoog *et al.* 1999). Para a aplicação do teste de *Student* o $t_{\text{calculado}}$ foi calculado através das seguintes fórmulas:

$$t_{\text{calculado}} = \frac{\bar{X}_n - \bar{X}_s}{sp \sqrt{\frac{N_n + N_s}{N_n N_s}}} \quad \text{e} \quad sp = \sqrt{\frac{s_n^2 (N_n - 1) + s_s^2 (N_s - 1)}{N_n + N_s - 2}}$$

onde: \bar{X}_n = média do grupo norte

\bar{X}_s = média do grupo sul

N_n = número de observações no grupo norte

N_s = número de observações no grupo sul

s_n = desvio padrão do grupo norte

s_s = desvio padrão do grupo sul

sp = desvio padrão agrupado

O valor crítico, ou seja, o t_{tabelado} para as amostras analisadas, com graus de liberdade igual a $(N_n + N_s - 2)$, é igual a 2,048 com 5% de significância. Assim, quando $t_{\text{calculado}}$ for maior que t_{tabelado} , a média do grupo norte é diferente da média do grupo sul e quando $t_{\text{calculado}}$ for menor que t_{tabelado} significa que não há diferença entre as médias dos dois grupos.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – ANÁLISES LABORATORIAIS DOS SEDIMENTOS DA BARRAGEM DO RIBEIRÃO DA CACHOEIRA

Como apresentado no contexto geológico, a área estudada está localizada na porção sudeste do Quadrilátero Ferrífero. Portanto, os sedimentos da Barragem do Ribeirão da Cachoeira originam-se de rochas pertencentes a Suite Alto Maranhão, ao Grupo Itacolomi, ao Supergrupo Minas, ao Supergrupo Rio das Velhas e ao Complexo Santo Antônio de Pirapetinga.

3.1.1 - Análise Granulométrica

Como visto na metodologia, a análise granulométrica pelo método da pipeta é indicada para determinar granulometria de finos. Vários estudos mostram que os metais e metalóides associam-se preferencialmente às frações finas dos sedimentos (silte e argila) (Förstner & Wittmann, 1981, Förstner 2004). Portanto, granulometricamente, ambientes de deposição de finos têm maiores capacidades de agregar metais e metalóides.

Os resultados obtidos na análise granulométrica mostram que as percentagens de argila e areia são bastante variáveis ao longo da barragem (Tabela II.1 no Anexo II). No entanto, a fração silte representa a maior fração para grande parte dos sedimentos estudados. Como esperado, tratando-se de um ambiente de deposição, a barragem é composta por sedimentos de granulometria fina (silte + argila) (Figura 3.1).

3.1.2 - Análise Mineralógica (Difração de Raios-X)

As determinações mineralógicas através da difração de raios-X revelaram a presença de moscovita, caulinita, quartzo, gibsita, goethita, hematita e talco como maiores componentes na maioria dos pontos amostrados. Através da Tabela III.1 (no anexo III) observa-se que a caulinita está presente em todos os pontos amostrados, a muscovita e o quartzo estão presentes na maioria dos pontos amostrados. A gibsita está presente nos sedimentos provenientes da parte central e sul da represa. A presença de goethita e hematita é observada na porção norte da represa e o talco na parte sul com exceção dos pontos S-28 e S-29. Também é observado a presença de talco nos pontos S-01 e S-02. As Figuras 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7 mostram alguns difratogramas obtidos na análise mineralógica por difração de raios-X.

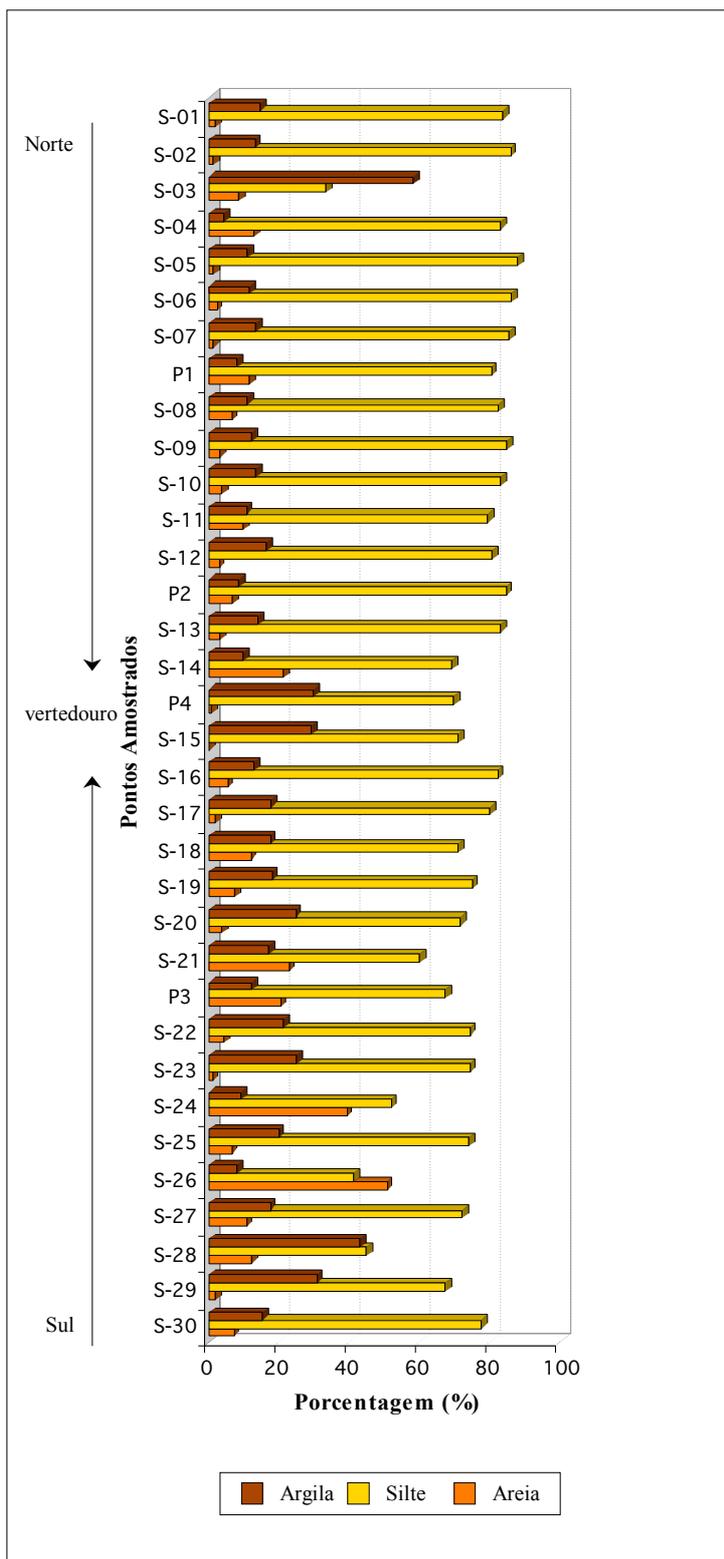


Figura 3.1 - Distribuição granulométrica dos sedimentos estudados ao longo da Barragem do Ribeirão da Cachoeira.

A moscovita é uma das micas mais freqüentes e ocorre numa grande variedade de ambientes geológicos. A fórmula geral que engloba a composição química da muscovita é: $K_2Al_4[Si_6Al_2O_{20}](OH,F)_4$. No entanto, podem ocorrer substituições isomórficas das quais as principais são: para o K: Na, Rb, Cs, Ca e Ba; para o Al: Mg, Fe^{+2} , Fe^{+3} , Mn, Li, Cr, Ti e V; para o (OH): F e o (Si_6Al_2) pode passar para (Si_7Al) (Deer *et al.* 1966).

O quartzo é um dos minerais mais abundantes e ocorre como constituinte essencial de muitas rochas eruptivas, sedimentares e metamórficas. A composição química do quartzo é geralmente muito próxima de 100% de SiO_2 . A presença de pequenas quantidades de outros óxidos é devido a pequenas inclusões de outros minerais ou a líquidos que preenchem cavidades no interior do quartzo. Algumas análises químicas revelam que a substituição de Al^{3+} e Si^{3+} parece ser acompanhada pela introdução de íons alcalinos Li^+ ou Na^+ . Em virtude da sua resistência física e química à corrosão o quartzo é um mineral detrítico abundante e sofre concentração durante os processos sedimentares até dar origem a areias e arenitos de vários tipos (Deer *et al.* 1966).

A caulinita é um argilomineral com fórmula convencional de $Al_2[SiO_{10}](OH)_8$. Devido às suas características estruturais, a caulinita apresenta pouca capacidade de substituição de Al^{3+} e Si^{4+} por outros cátions. Assim, a composição química da caulinita fica restrita a pequenas variações, apresentando uma baixa capacidade de troca catiônica quando comparada a outros argilominerais (como por exemplo illita e montmorilonita). Apesar disso, a capacidade aniônica da caulinita é maior e pode ser atribuída à presença de íons $(OH)^-$ substituíveis. A capacidade da caulinita em fixar fosfatos é de grande importância em pedologia (Deer *et al.* 1966; Krauskopf 1972).

A gibbsita é um hidrato de alumina constituinte principal das bauxitas e lateritas (bauxitas ferruginosas). A composição química da gibbsita é $Al(OH)_3$. As análises de gibbsita apresentam geralmente a presença de Fe_2O_3 e quantidades menores de outros óxidos, presentes sob forma de impurezas.

A goethita ocorre freqüentemente como produto de meteorização dos minerais com ferro, tais como a siderita, magnetita, pirita, etc. A maior parte das análises da goethita mostram uma certa quantidade de Fe_2O_3 e H_2O , além de SiO_2 devido a misturas ou a impurezas na amostra. A composição química da goethita é $FeOOH$ podendo ocorrer substituição do Fe^{3+} por Mn^{3+} (Deer *et al.* 1966).

A hematita constitui um minério de ferro muito importante e ocorre principalmente em sedimentos e seus equivalentes metamorfizados (Deer *et al.* 1965). A composição ideal da hematita é Fe_2O_3 , mas podem existir pequenas quantidades de MnO , FeO , SiO_2 , Al_2O_3 e TiO_2 sob forma de impurezas (Deer *et al.* 1966).

O talco é o constituinte principal das rochas designadas por pedra sabão ou esteatitos. A composição química do talco é $Mg_6[Si_8O_{20}](OH)_4$. No entanto, pequenas quantidades de Al ou Ti substituem o Si e pequenas quantidades de Fe, Mn ou Al podem substituir o magnésio (Deer *et al.* 1966).

Caulinita, goethita e gibbsita são minerais provenientes do intemperismo das rochas. Sua presença nos sedimentos pode ser entendida como o resultado deste processo. Já o talco é um mineral típico do metamorfismo. Sua presença sugere que este mineral esteja sendo introduzido na barragem pela ação antrópica. Existe ainda a possibilidade de que sua presença se deva a processos erosionais envolvendo as ocorrências de esteatito das intrusões ultramáficas encaixadas em gnaisses, xistos e migmatitos do embasamento cristalino (Complexo Santo Antônio de Pirapetinga).

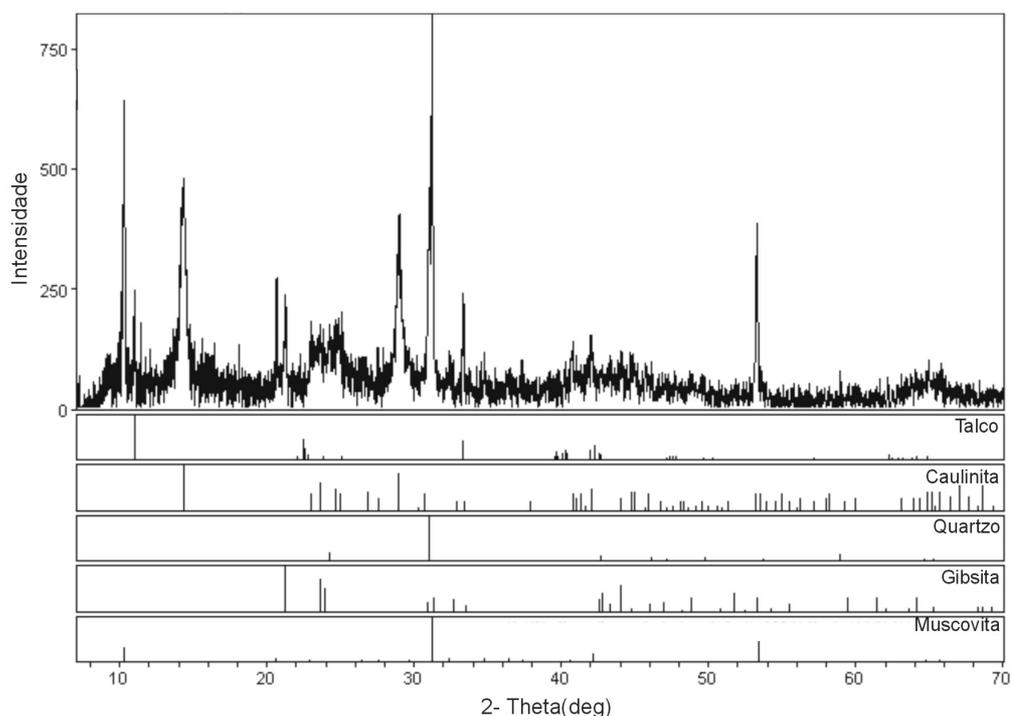


Figura 3.2 - Difratograma da amostra de sedimento do ponto S-01

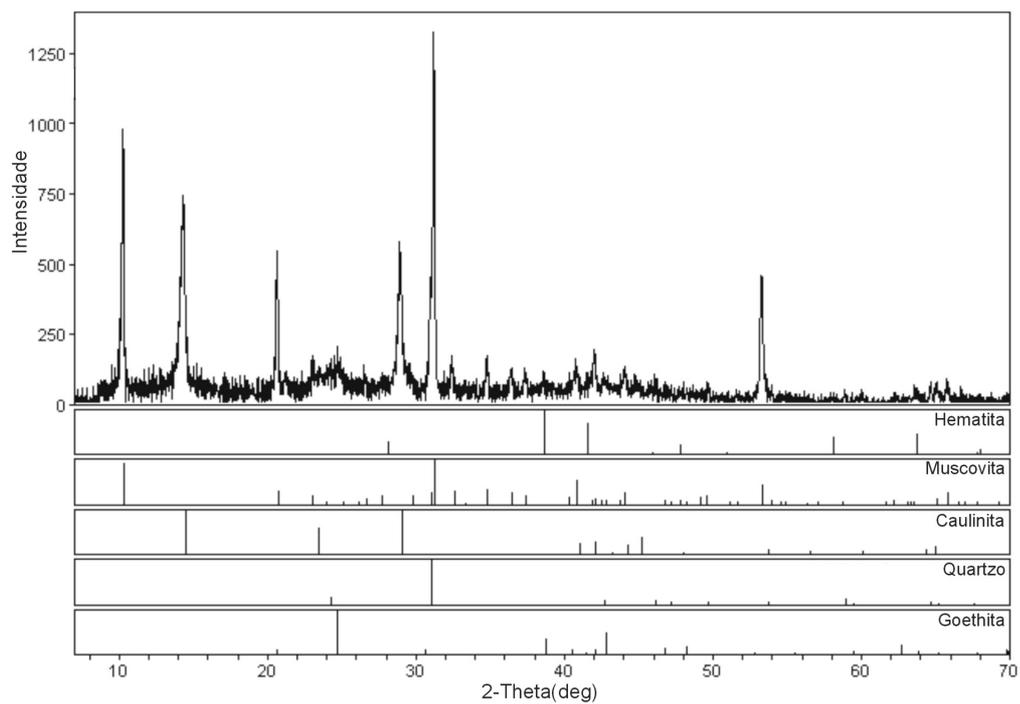


Figura 3.3 - Difratoograma da amostra de sedimento do ponto S-07

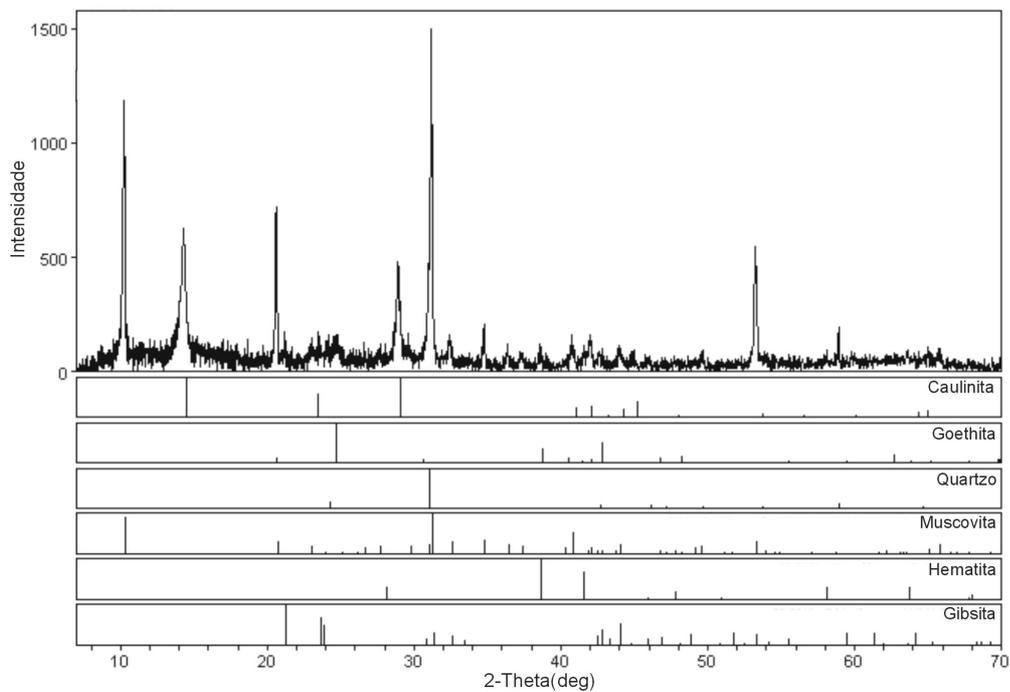


Figura 3.4- Difratoograma da amostra de sedimento do ponto S-12

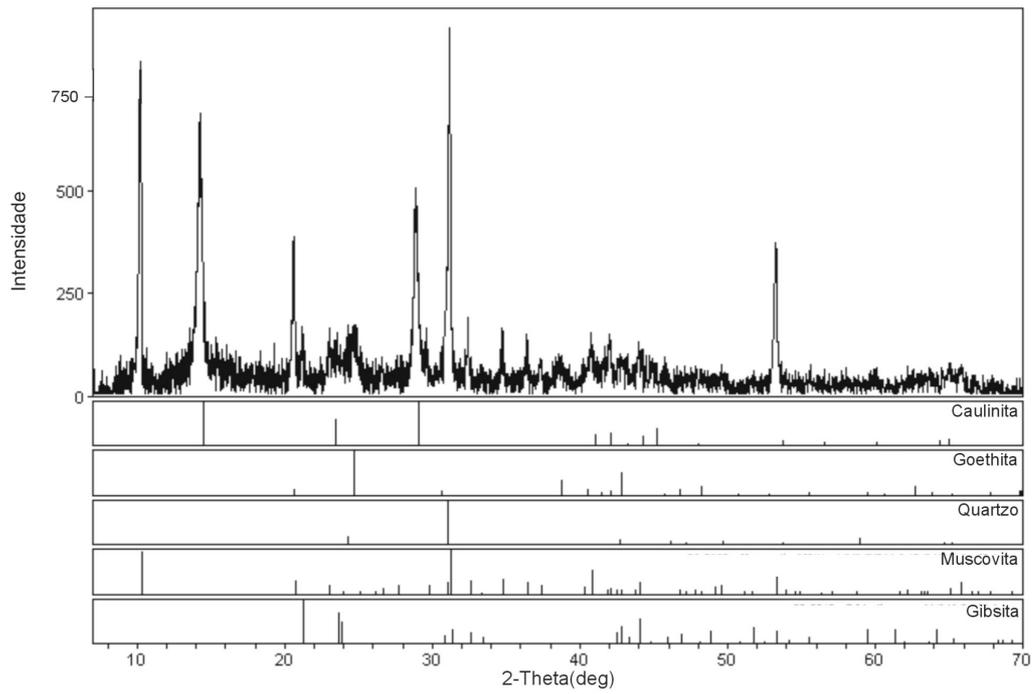


Figura 3.5- Difratoograma da amostra de sedimento do ponto S-15.

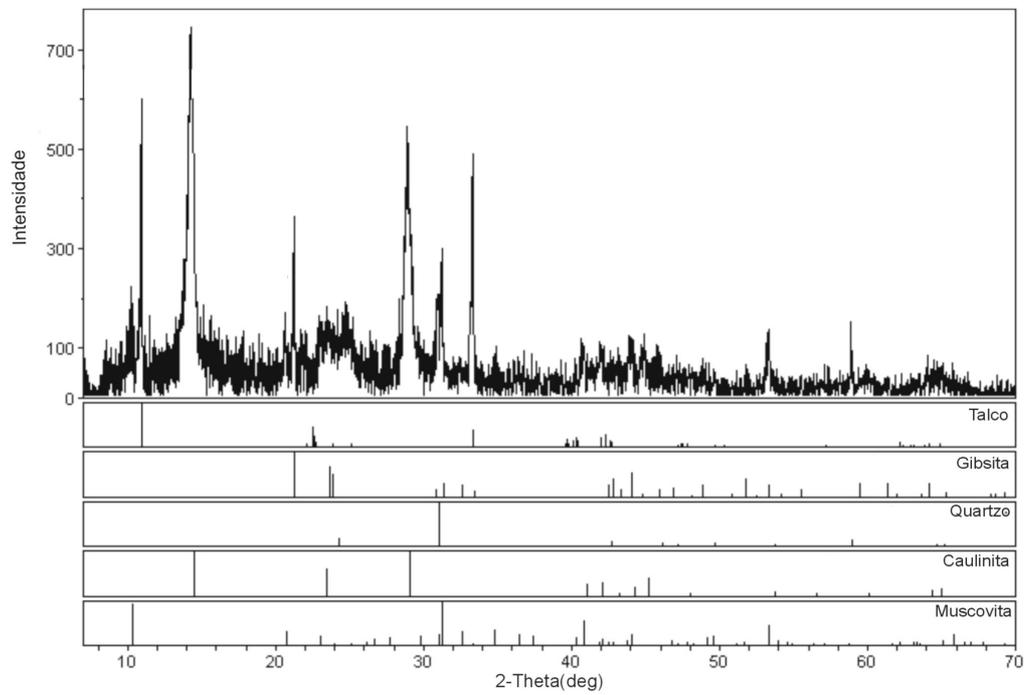


Figura 3.6- Difratoograma da amostra de sedimento do Ponto S-25

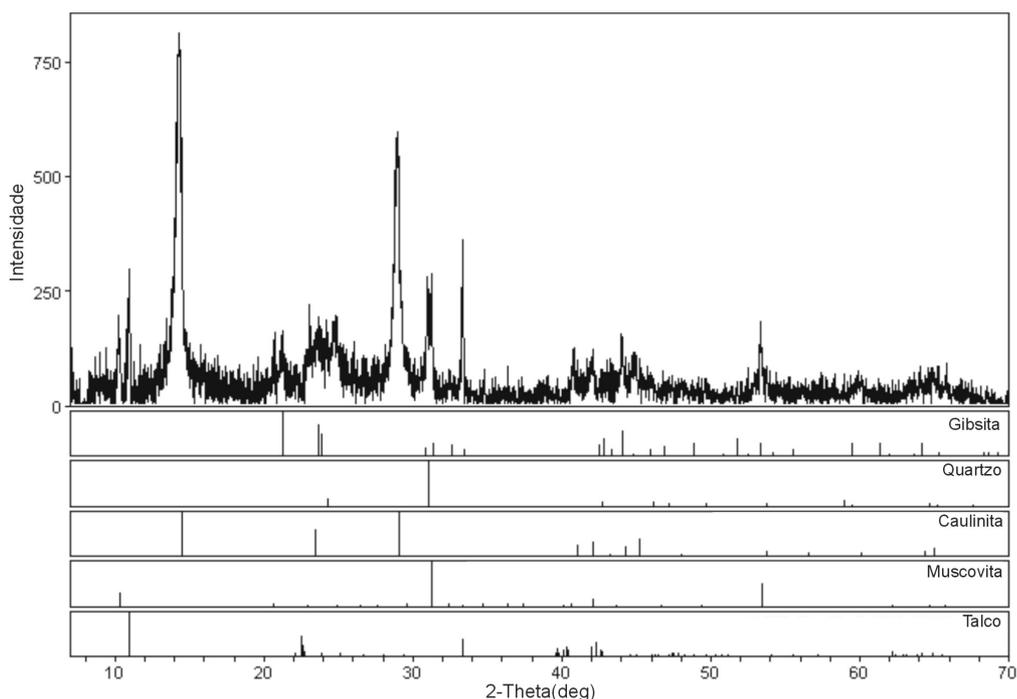


Figura 3.7 - Difratograma da amostra de sedimento do ponto S-30.

3.1.3 - Análises Químicas

3.1.3.1 - Digestão Total

A digestão total foi realizada nas amostras de sedimento de fundo com o objetivo de determinar a constituição química na fração de granulometria menor que 63 μm . Trata-se de uma digestão drástica, indicada para determinação de elementos maiores (Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, Mn e Ti). No entanto, para a maioria das amostras foi observada a presença de resíduo no interior do frasco Savillex após a digestão. O resultado obtido encontra-se na Tabela 3.2. Os resultados foram validados com material de referência GBW 07311 e as taxas de recuperação obtidas foram satisfatórias para a maioria dos elementos (91% a 117%). As taxas de recuperação apresentaram valores relativamente altos (127% a 136%) para os elementos Cr, V e Y e valor baixo (52%) para o Zr. Para o Zr, esse valor pode estar relacionado com uma abertura não efetiva.

3.1.3.2 - Digestão com Água Régia

A digestão com Água Régia foi realizada nas amostras de sedimento de fundo a fim de determinar o teor dos elementos associados às frações não silicáticas na fração menor que 63 μm dos sedimentos, inclusive aqueles de maior importância ambiental, tais como As, Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Pb e

Zn. O resultado obtido encontra-se na Tabela 3.3. Os resultados foram validados com material de referência GBW 07311 e as taxas de recuperação obtidas foram satisfatórias para a maioria dos elementos (85% a 119%). Baixos valores para taxas de recuperação foram observados para o Zr (52%) e Sc (76%). Um alto valor para a taxa de recuperação foi observado para o Ni (155%), no entanto, para esse mesmo elemento, utilizando o material de referência BCR-701 foi obtido um ótimo valor (93%). Dessa forma, os elementos Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foram validados com material de referência BCR-701 e as taxas de recuperação também foram satisfatórias (93% a 100%).

3.1.3.3 - Perda ao Fogo

As amostras de sedimento dos pontos P1, P2, P3 e P4 foram submetidas à perda ao fogo e os resultados revelam que o ponto P3 apresentou maior valor. Isso pode estar relacionado com uma possível maior quantidade de matéria orgânica nesse ponto, uma vez a sul a barragem recebe esgoto do distrito de Santa Rita.

Tabela 3.1 - Resultados de Perda ao Fogo para as amostras de sedimento.

Amostra	Perda ao Fogo (%)
P1	9,7
P2	10,5
P3	15,2
P4	13,6

3.1.4 - Distribuição dos Elementos nos Sedimentos da Barragem do Ribeirão da Cachoeira

Para uma melhor visualização da distribuição espacial dos elementos, os pontos amostrados foram divididos em três grupos: grupo dos pontos amostrados na porção norte da barragem, grupo dos pontos amostrados próximo ao vertedouro e grupo dos pontos amostrados na porção sul da barragem. Esses grupos serão graficamente apresentados com diferentes símbolos como descrito na Figura 3.8. A seguir, essa divisão (com diferentes símbolos) será utilizada nos gráficos que apresentam a variação dos teores dos elementos estudados da seguinte maneira: apresentação dos diferentes símbolos fechados fazendo referência aos resultados obtidos na digestão total e apresentação dos símbolos abertos representando os resultados obtidos na digestão com água régia (Figura 3.9).

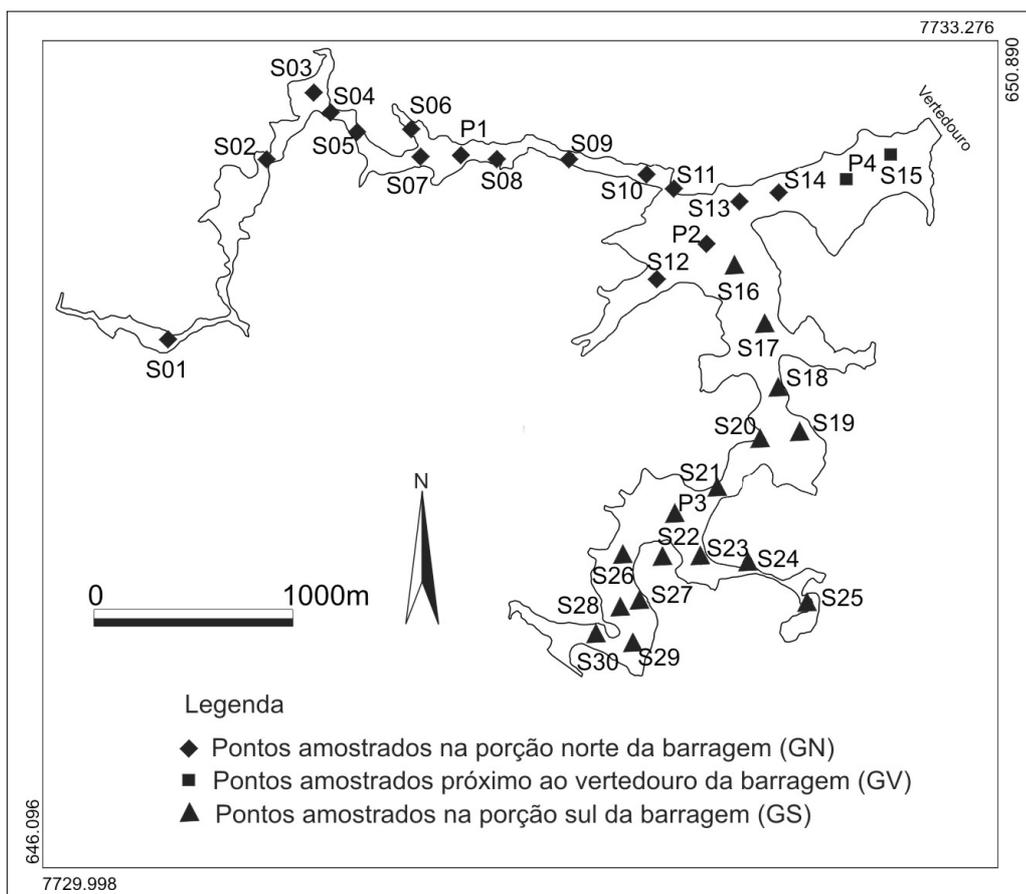


Figura 3.8 - Mapa de localização dos pontos amostrados divididos em três grupos.

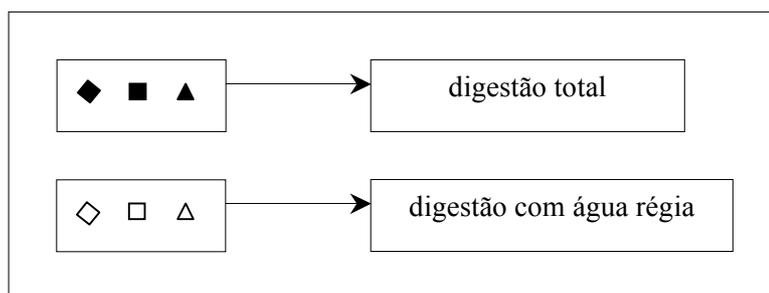


Figura 3.9 – Apresentação da simbologia utilizada nos gráficos dos resultados das digestões total e com água régia.

Os elementos que apresentaram padrões semelhantes de distribuição de suas concentrações foram agrupados da seguinte forma:

- Sódio, Potássio, Manganês, Bário, Lítio, Estrôncio, Zircônio e Tório;
- Cálcio, Magnésio, Cobalto, Cromo, Níquel, Vanádio e Escândio;
- Titânio, Alumínio, Ferro, Cobre, Zinco, Ítrio e Fósforo;

- Arsênio, Cádmiio e Chumbo.

3.1.4.1 - Sódio, Potássio, Manganês, Bário, Lítio, Estrôncio, Zircônio e Tório

Nesse grupo de elementos foi observado que os maiores teores foram encontrados na região próxima ao vertedouro e na porção norte da barragem. Nessa região a represa recebe como principal contribuição o rio da Ponte (a norte) e uma contribuição secundária do córrego Água Limpa (a noroeste). A associação de sódio, potássio, bário e estrôncio sugerem a presença de feldspatos, ou de contribuição destes minerais na formação do sedimento (Taylor & Eggleton 2001).

Sódio: Na digestão com água régia os valores encontrados para sódio estiveram abaixo do limite de quantificação de 0,27 mg/kg para a técnica analítica utilizada (ICP-OES). Na digestão total os teores encontrados para sódio variaram de 266 mg/kg a 2048 mg/kg, sendo que o menor valor encontrado no ponto S-28 e o maior valor no ponto S-10. A não detecção do sódio na digestão parcial revela que este elemento é predominante nos silicatos do sedimento. A Figura 3.10 mostra que há predominância de sódio na porção norte da barragem.

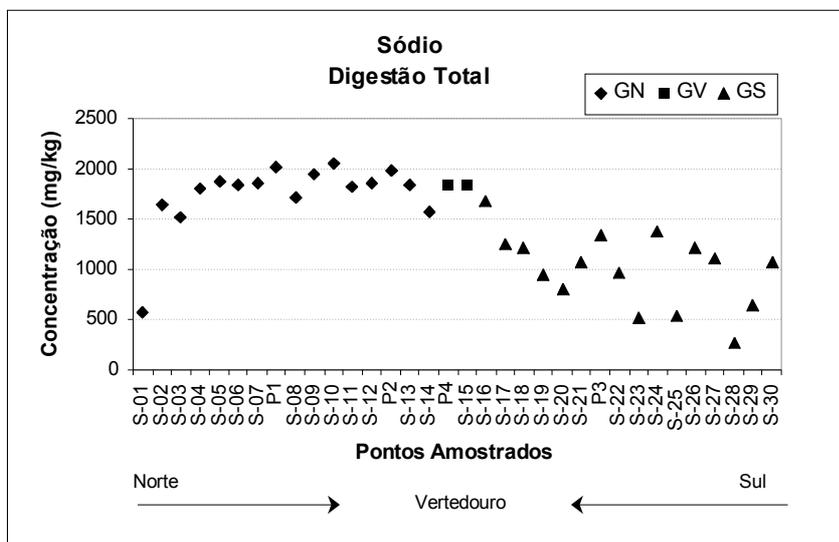


Figura 3.10 -Variação dos teores de sódio em amostras de sedimento na digestão total.

Potássio: Na digestão total os teores de potássio variaram de 0,54% a 3,43%. A menor concentração para potássio foi encontrada no ponto S-28 e a maior concentração no ponto S-04. Através da digestão com água régia pode-se observar que os teores de potássio apresentaram comportamento diferente quando comparado à digestão total, uma vez que os maiores valores foram encontrados na porção sul da barragem. Na digestão com água régia as concentrações variaram de 0,04 % a 0,12 % (Figura 3.11). Isso indica que silicatos que contêm potássio e estão presentes nos sedimentos são provenientes, principalmente, da porção norte da barragem.

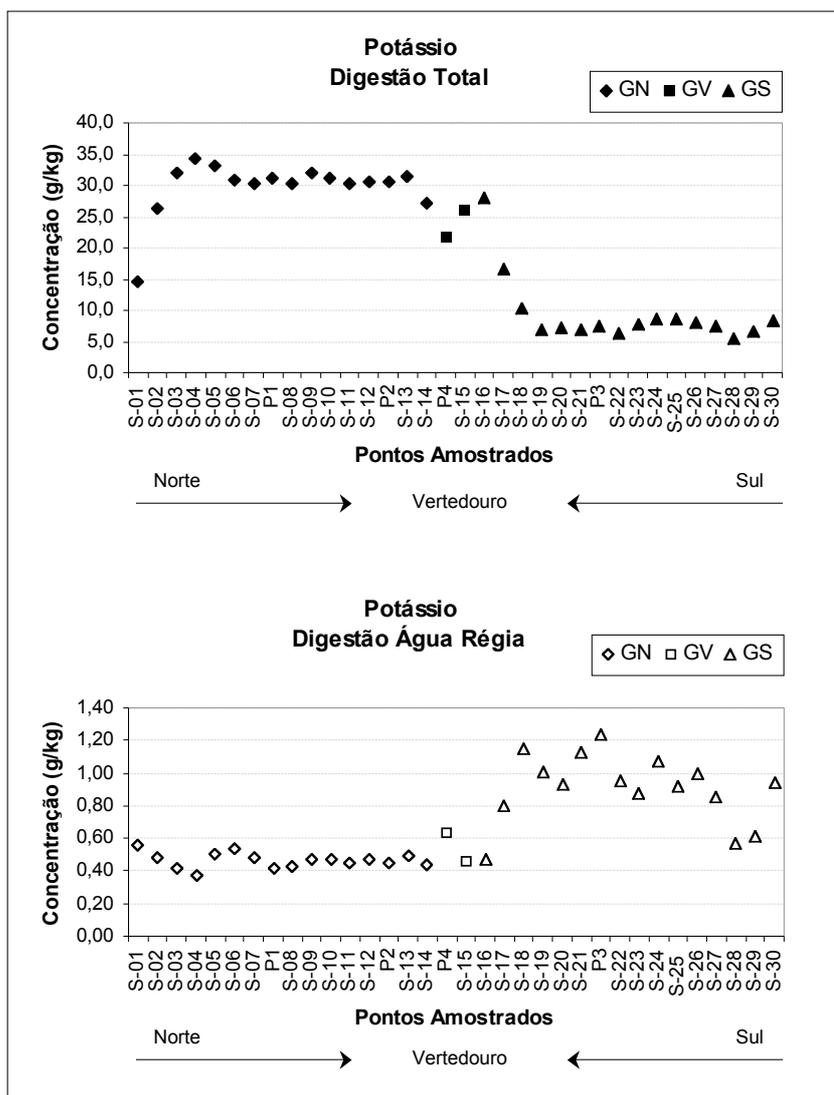


Figura 3.11 -Variação dos teores de potássio em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.

Manganês: O manganês apresentou grande variação de concentração ao longo da barragem. Na digestão total os teores encontrados variaram de 559 mg/kg a 6195 mg/kg e na digestão com água régia de 475 mg/kg a 5389 mg/kg. Nas duas digestões, os menores e maiores teores referem-se, respectivamente, aos pontos S-25 e P4. Os maiores teores de manganês são observados na porção norte da barragem, com exceção do ponto S-01. Isto se deve, provavelmente, às minerações de manganês existentes nos tributários do rio da Ponte. Os valores encontrados nas digestões total e com água régia foram quase coincidentes na maioria dos pontos amostrados, indicando que o manganês está presente na fração não silicática do sedimento (Figura 3.12).

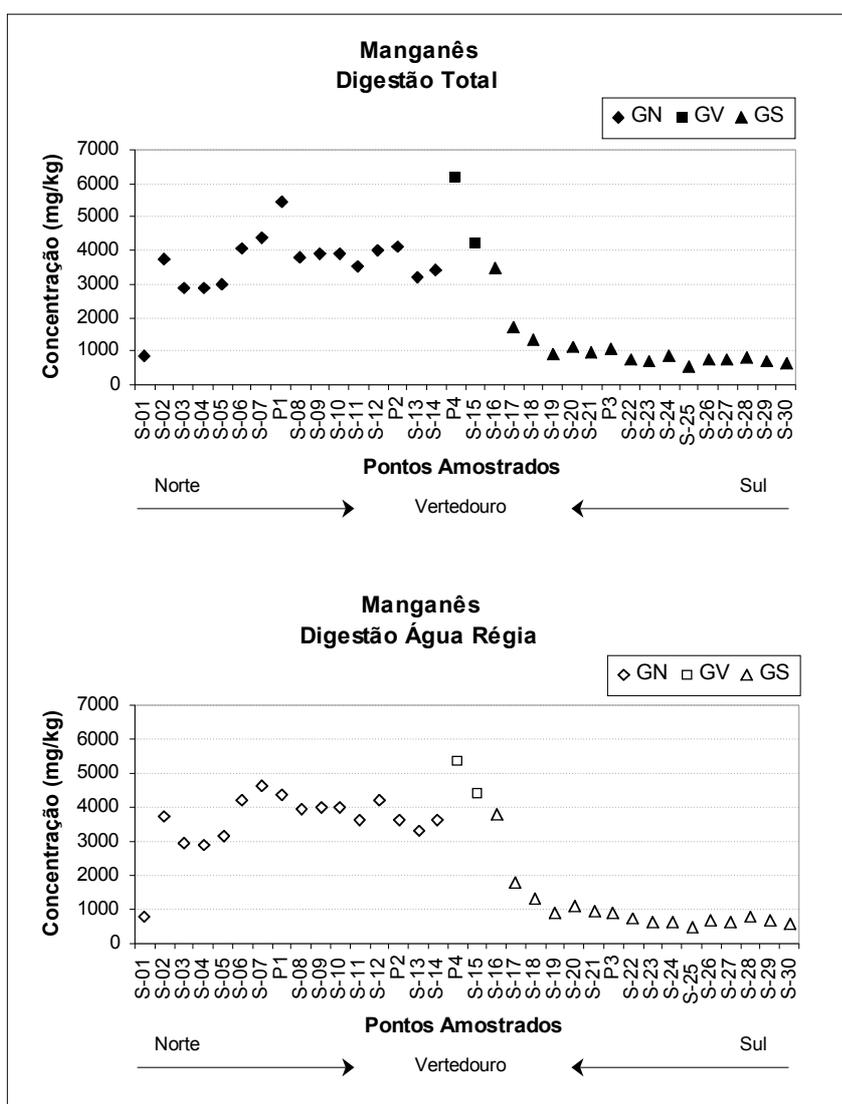


Figura 3.12 - Variação dos teores de manganês em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.

Bário: Na digestão total as concentrações variaram de 314 mg/kg no ponto S-28 a 805 mg/kg no ponto P4 e na digestão com água régia de 53,8 mg/kg no ponto S-30 a 218 mg/kg no ponto P4. A concentração de bário na digestão total é significativamente maior do que na digestão com água régia, mostrando que o bário está presente em maior quantidade na fase silicática do sedimento. O bário revela a mesma tendência observada no potássio. Isto comprova a similaridade de algumas propriedades químicas do cristal desses elementos, uma vez que minerais potássicos como feldspatos normalmente contêm bário como menor constituinte (Wedepohl, 1978). Através da Figura 3.13 observa-se que, na digestão com água régia, as maiores concentrações para bário ocorrem nos pontos localizados próximos ao vertedouro (P4 e S-15).

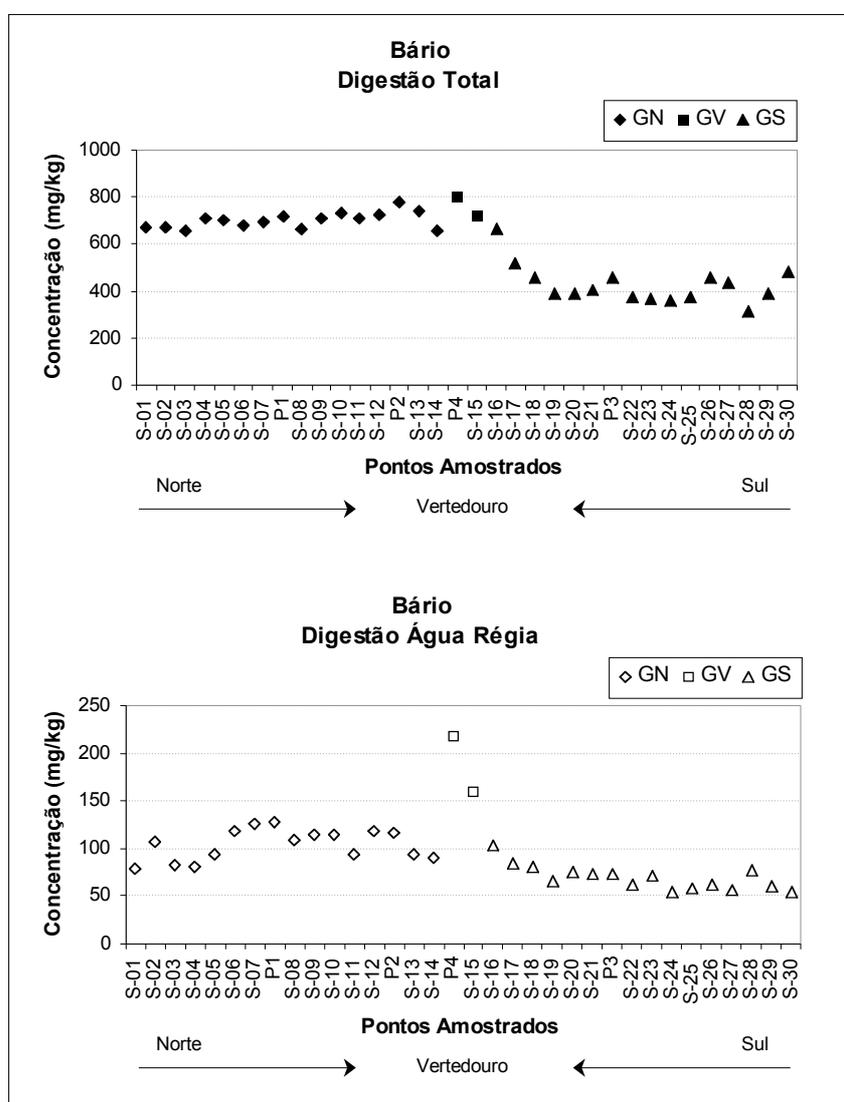


Figura 3.13 - Variação dos teores de bário em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.

Lítio: Na digestão total os teores de lítio na barragem variaram de 15,1 mg/kg (no ponto S-01) a 45,7 mg/kg (no ponto P4). Na digestão com água régia os teores variaram de 3,42 mg/kg (no ponto S-30) a 11,4 mg/kg (no ponto P4). Observa-se que as maiores concentrações de lítio ocorrem próximo ao vertedouro nas duas digestões (Figura 3.14).

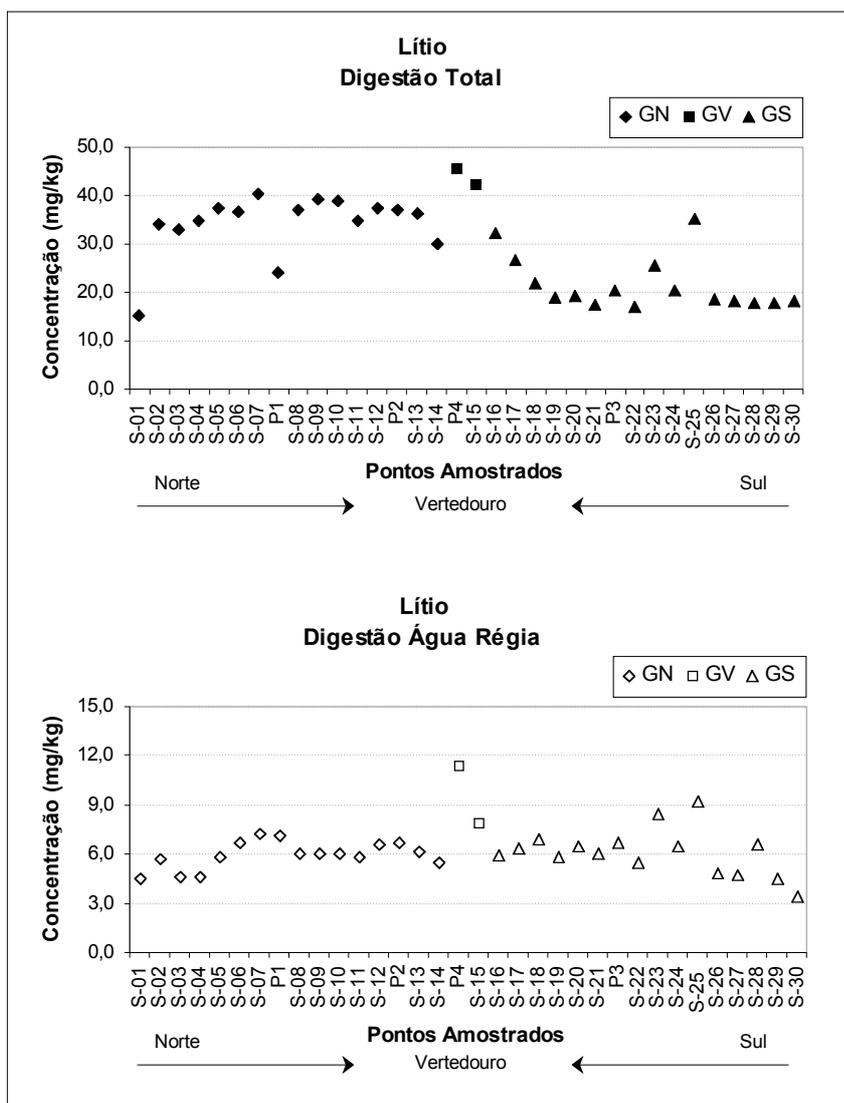


Figura 3.14 - Variação dos teores de lítio em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.

Estrôncio: Assim como o bário, as maiores concentrações de estrôncio são observadas nos pontos amostrados próximos ao vertedouro (S-15 e P4) e na porção norte da barragem (S-02 a S-14 e P1, P2) com exceção do ponto S-01 na digestão total (Figura 3.15). Na digestão total a concentração de estrôncio variou de 11,8 mg/kg (nos pontos S-28 e S-29) a 92,9 mg/kg (no ponto P4) e na digestão com água régia variou de 3,88 mg/kg (no ponto S-30) a 15,6 mg/kg (no ponto P4). O estrôncio é também um elemento presente nos feldspatos e seu comportamento reflete as tendências observadas no bário e potássio.

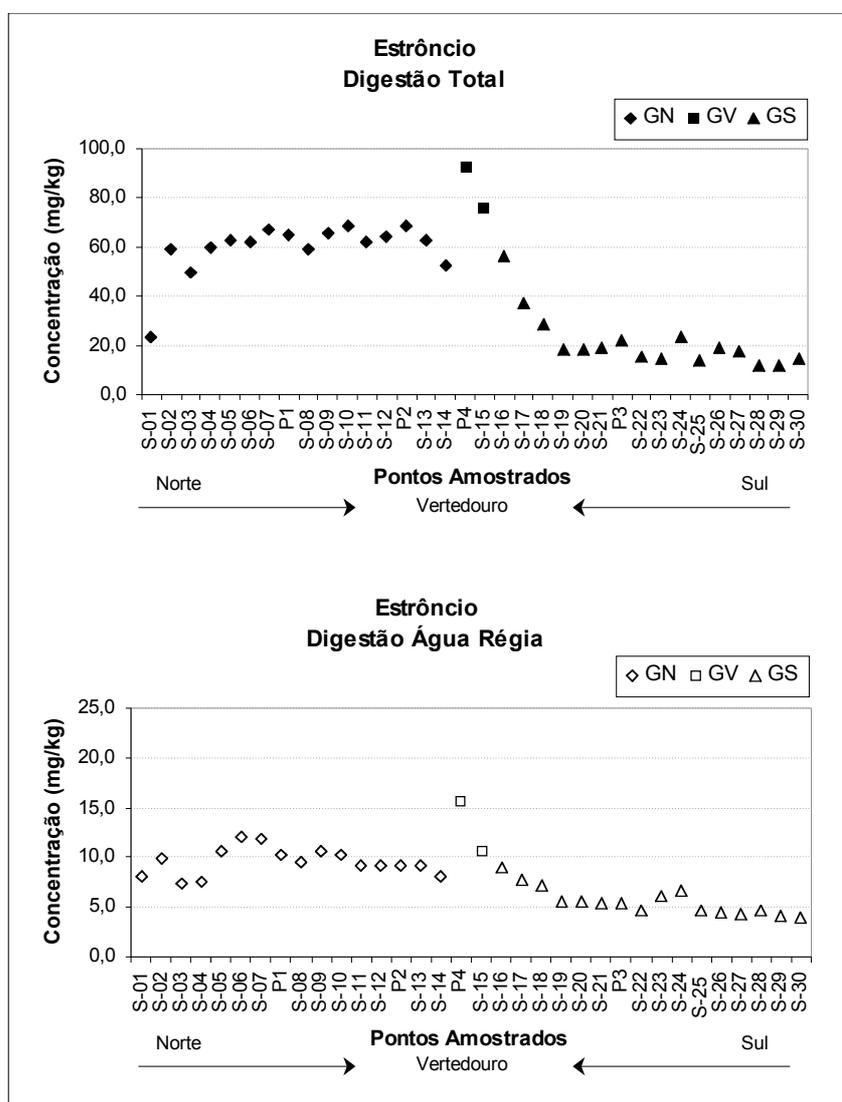


Figura 3.15 - Variação dos teores de estrôncio em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.

Tório: O teor de tório na barragem variou de 7,07 mg/kg (ponto S-24) a 39,3 mg/kg (ponto P4) na digestão total e de 4,28 mg/kg (ponto S-24) a 30,8 mg/kg (ponto S-03) na digestão com água régia. Assim como o lítio e o estrôncio, as maiores concentrações de tório são observadas nos pontos amostrados próximos ao vertedouro (S-15 e P4) e na parte superior da barragem (S-02 a S-14 e P1, P2) com exceção do ponto S-01 (Figura 3.16).

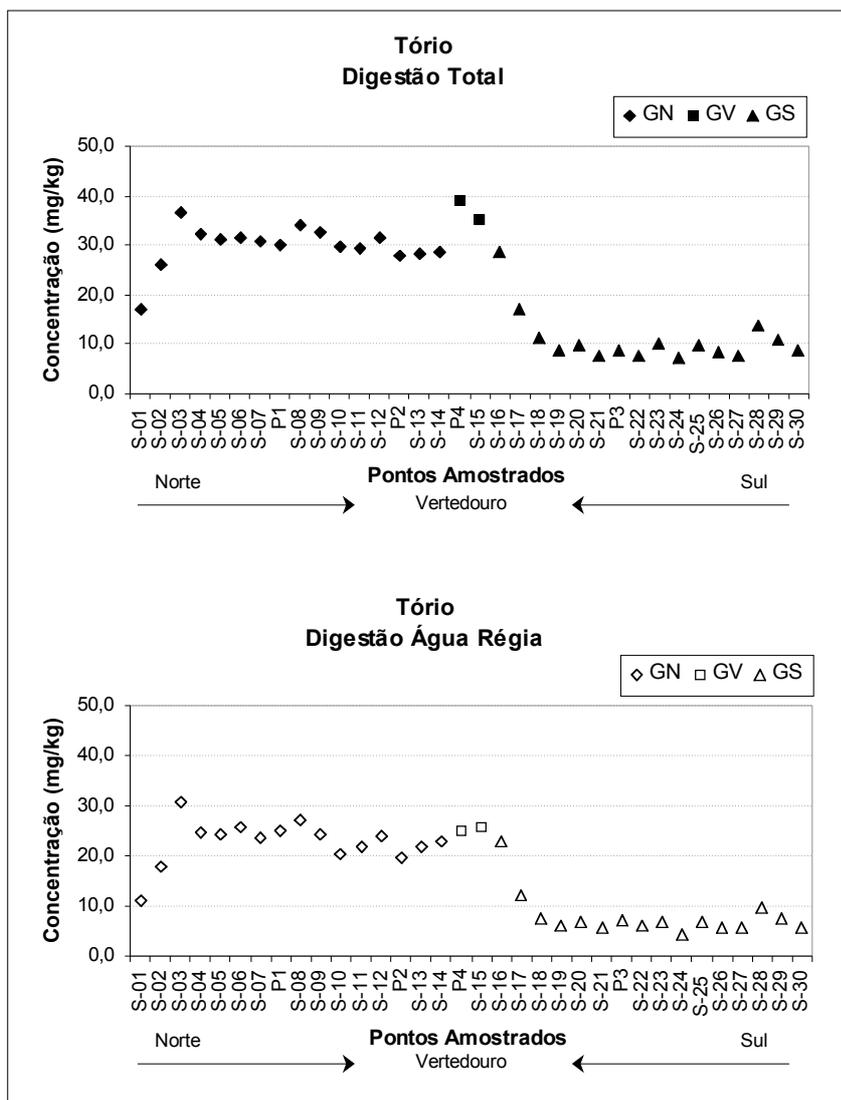


Figura 3.16 - Variação dos teores de tório em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.

Zircônio: As maiores concentrações de zircônio foram observadas na porção norte da barragem com exceção do ponto S-01. As concentrações de zircônio variaram de 45,9 mg/kg (ponto S-23) a 171 mg/kg (ponto S-14) na digestão total e de 2,84 mg/kg (ponto S-24) a 12,9 mg/kg (ponto P4) na digestão com água régia. Na Figura 3.17, referente à digestão total, um valor anômalo é destacado no ponto S-24 (154 mg/kg), uma vez que está localizado na parte sul da represa, região onde foram encontrados os menores teores para zircônio. Observa-se que o zircônio está predominantemente associado a silicatos, uma vez que a fração não silicática obtida na digestão com água régia representa cerca de 10% da quantidade total de zircônio no sedimento. Este fato se deve a imobilidade deste elemento devido a sua baixa solubilidade além de sua ocorrência como zircão, um mineral típico de rochas félsicas (graníticas) (Taylor & Eggleton 2001). Assim, a sua distribuição acompanha o comportamento do bário, potássio e estrôncio.

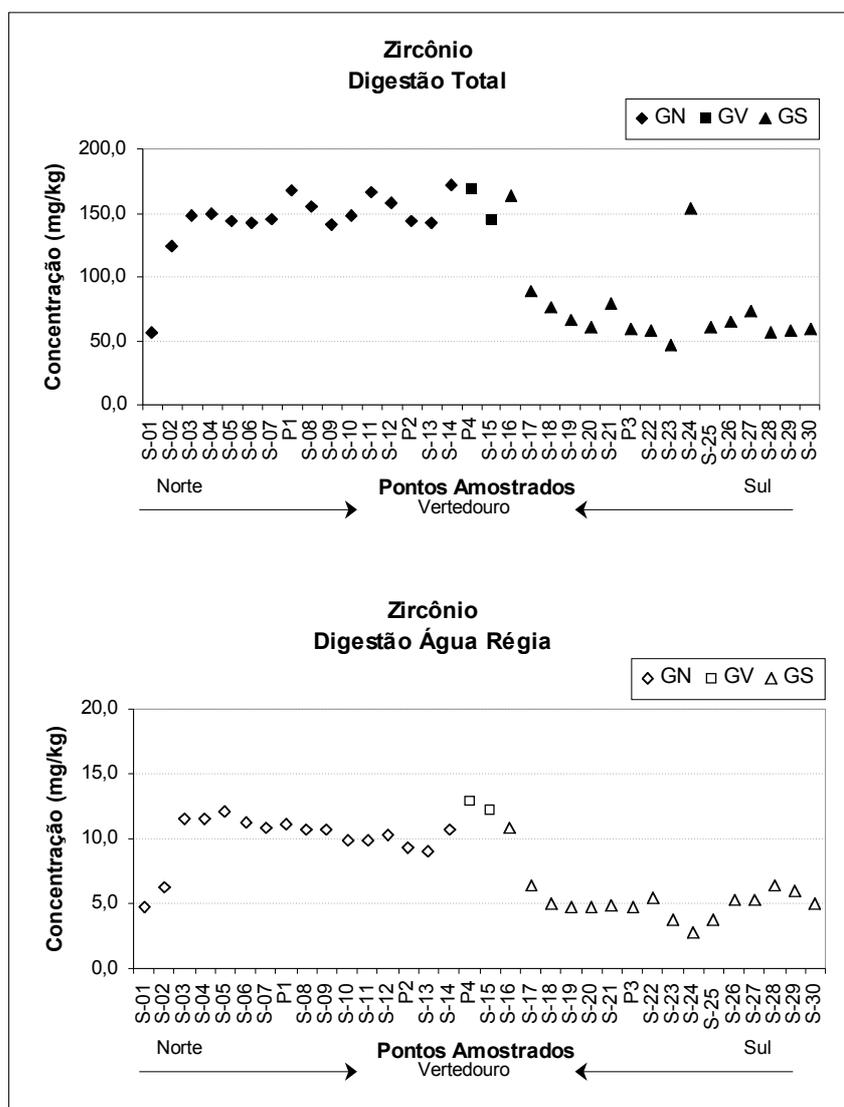


Figura 3.17 - Variação dos teores de zircônio em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.

3.1.4.2 - Cálcio, Magnésio, Cobalto, Cromo, Níquel, Vanádio e Escândio

Nesse grupo de elementos foi observado que os maiores teores foram encontrados na porção sul da represa. Nessa região a represa recebe como principais contribuições o ribeirão de Santa Rita e o córrego Meira. A associação dos elementos cálcio, magnésio, cobalto, cromo, níquel e vanádio sugere contribuição de rochas máficas.

Cálcio: Na digestão total os teores encontrados para cálcio variaram de 527 mg/kg a 2921 mg/kg e na digestão com água régia variaram de 235 mg/kg a 1204 mg/kg. Os maiores teores para cálcio foram encontrados no sul da barragem, 2921 mg/kg para a digestão total observado no P3 e 1204 mg/kg para a digestão com água régia observado no ponto S-24 (Figura 3.18).

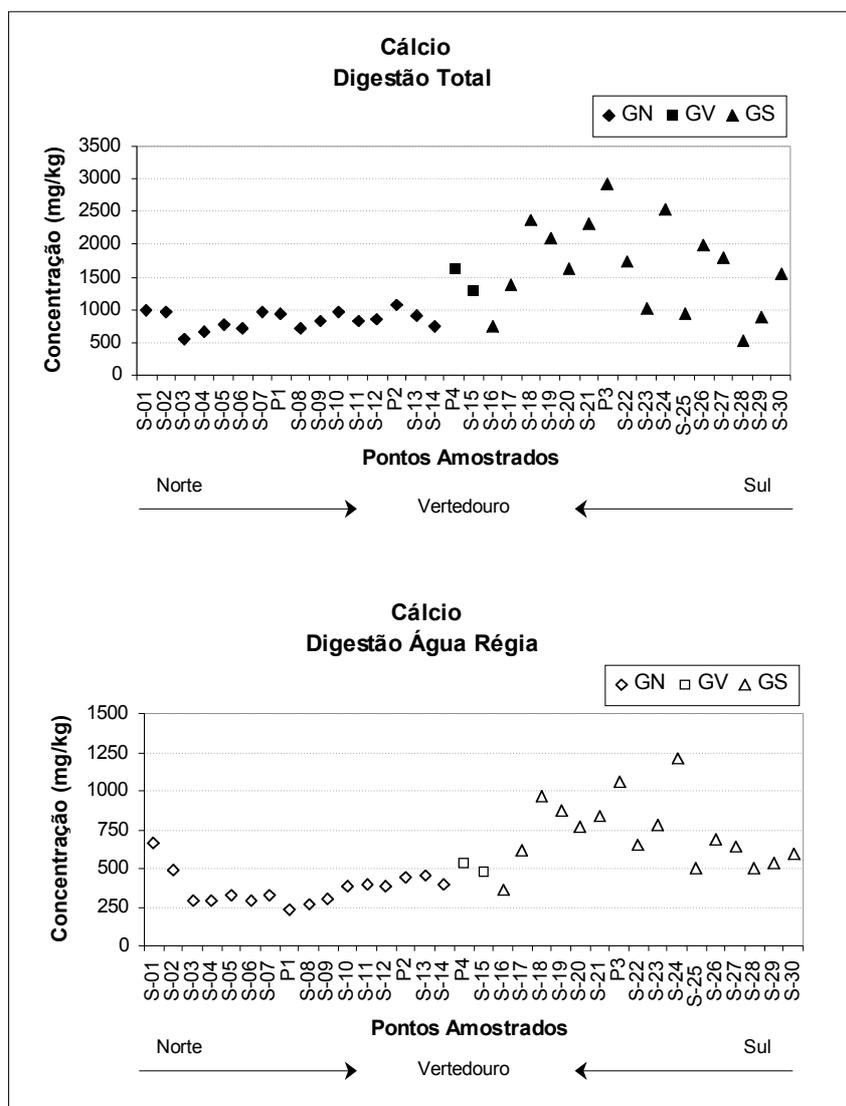


Figura 3.18 - Variação dos teores de cálcio em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.

Magnésio: Na digestão total as concentrações de magnésio variaram de 3,26 g/kg a 39,0 g/kg e na digestão com água régia de 0,37 g/kg a 3,95 g/kg. Os maiores teores para magnésio ocorrem na parte sul da barragem (S-17 a S-27) e podem ser explicados pela presença de talco na análise mineralógica desses pontos. Nos pontos S-28 e S-29 observa-se uma queda dos teores de magnésio que pode ser justificada pela ausência de talco nesses pontos, ao contrário dos pontos amostrados na porção sul. Observa-se também que o ponto S-24 revelou a maior concentração de magnésio nas duas digestões (Figura 3.19).

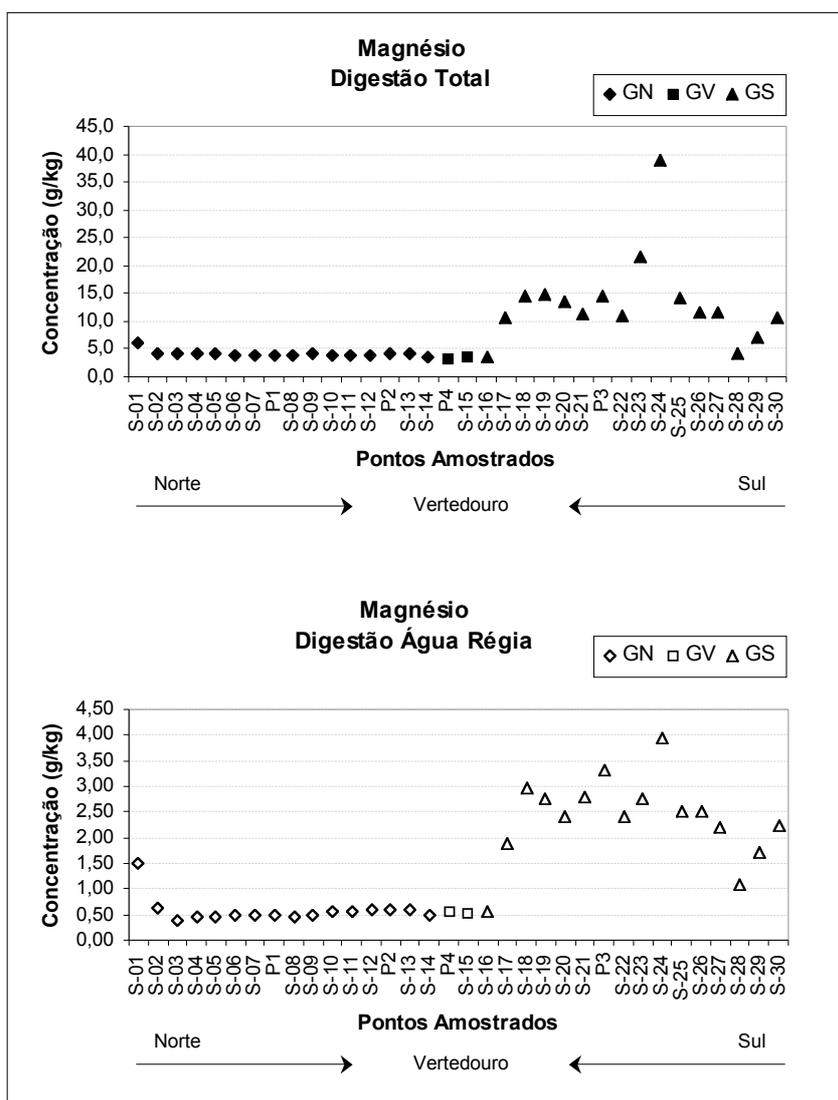


Figura 3.19 - Variação dos teores de magnésio em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.

Cobalto: A concentração de cobalto na barragem variou de 27,0 mg/kg a 48,2 mg/kg na digestão total e de 15,1 mg/kg a 24,8 mg/kg na digestão com água régia. As menores e maiores concentrações foram observadas nos pontos S-03 e P3, respectivamente, nas duas digestões. As maiores concentrações de cobalto foram observadas na porção sul da barragem (Figura 3.20).

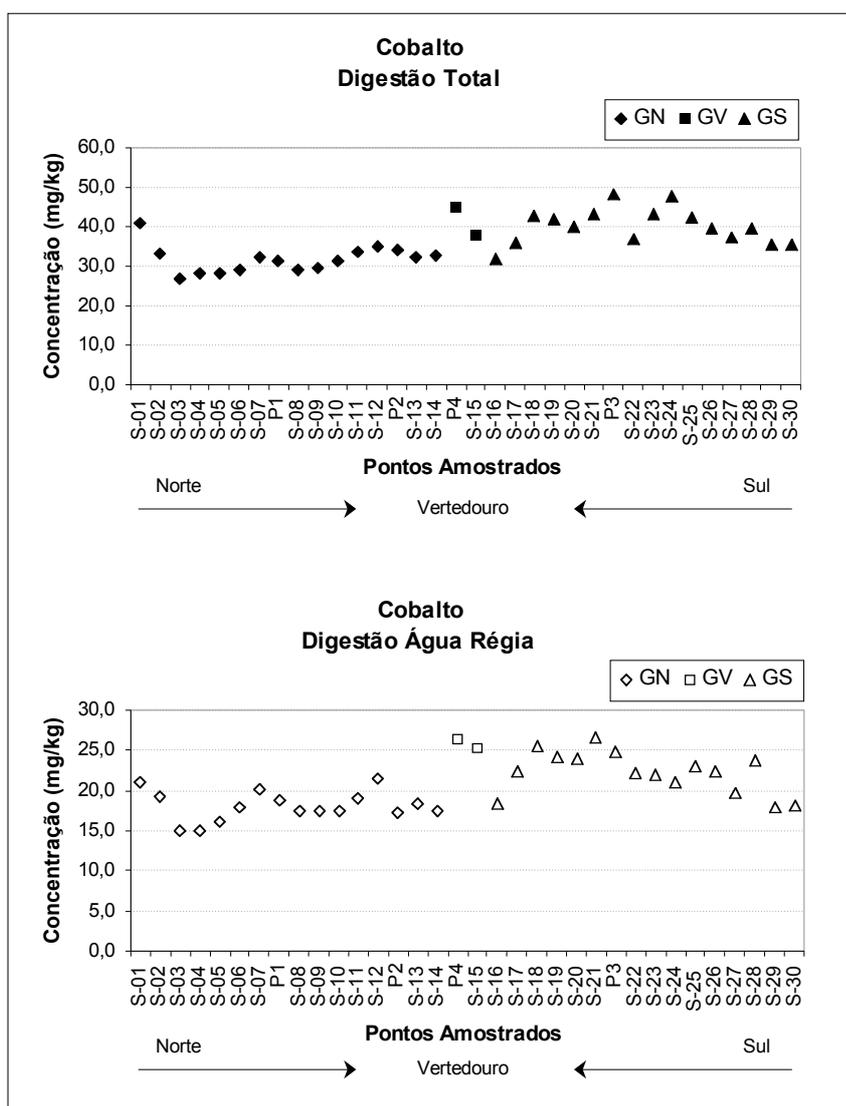


Figura 3.20 - Variação dos teores de cobalto em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.

Cromo: As concentrações de cromo observadas se apresentaram muito elevadas na porção sul da barragem, com exceção do ponto S-01. Como visto anteriormente, este ponto apesar de estar localizado na porção norte da barragem recebe contribuição do córrego Água Limpa (córrego que tem sua nascente a sul da barragem). A concentração variou de 121 mg/kg (ponto S-03) a 506 mg/kg (ponto S-24) na digestão total e de 54,2 mg/kg (ponto S-03) a 354 mg/kg (ponto S-22) na digestão com água régia (Figura 3.21).

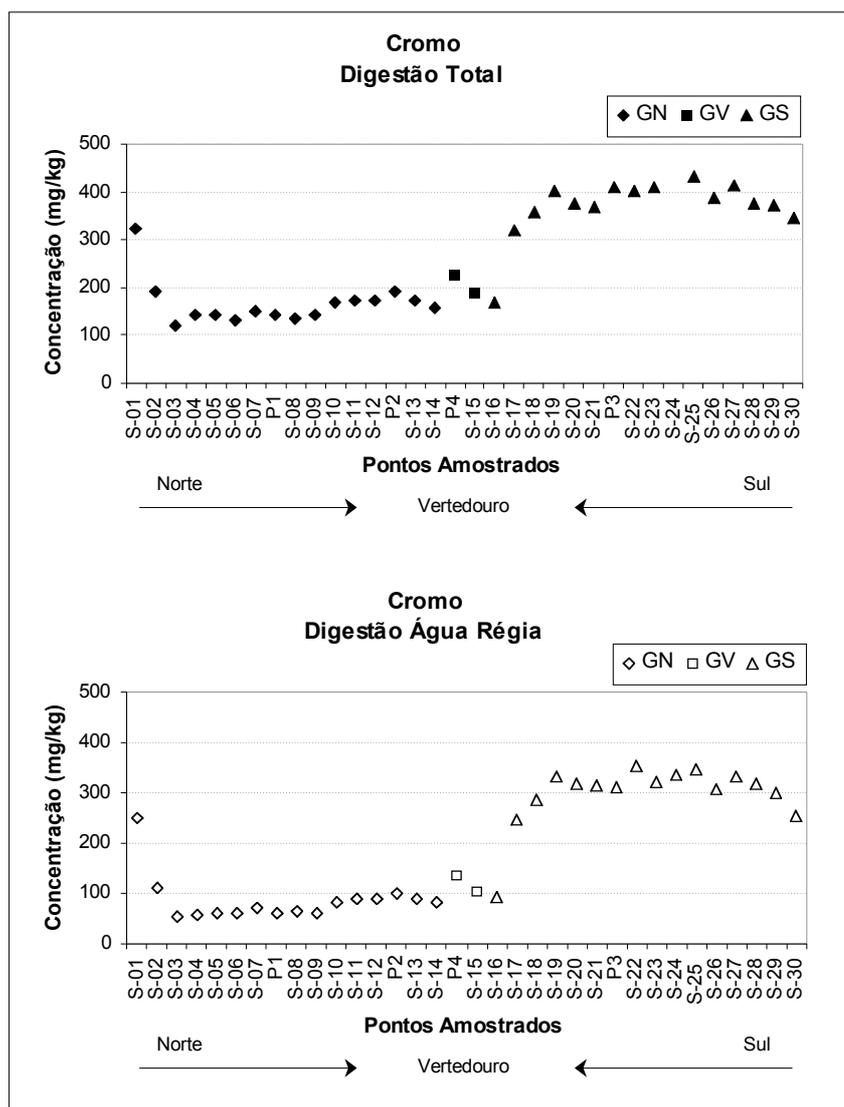


Figura 3.21 - Variação dos teores de cromo em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.

Níquel: Em toda a barragem foram observadas elevadas concentrações de níquel, destacando um aumento significativo em pontos amostrados onde a mesma recebe contribuição do ribeirão Santa Rita (pontos S-24 e S-25) (Figura 3.22). Na digestão total a variação foi de 73,0 mg/kg (ponto S-03) a 473 mg/kg (ponto S-24). Na digestão com água régia a concentração de níquel variou de 39,8 mg/kg (ponto S-03) a 114 mg/kg (ponto S-25).

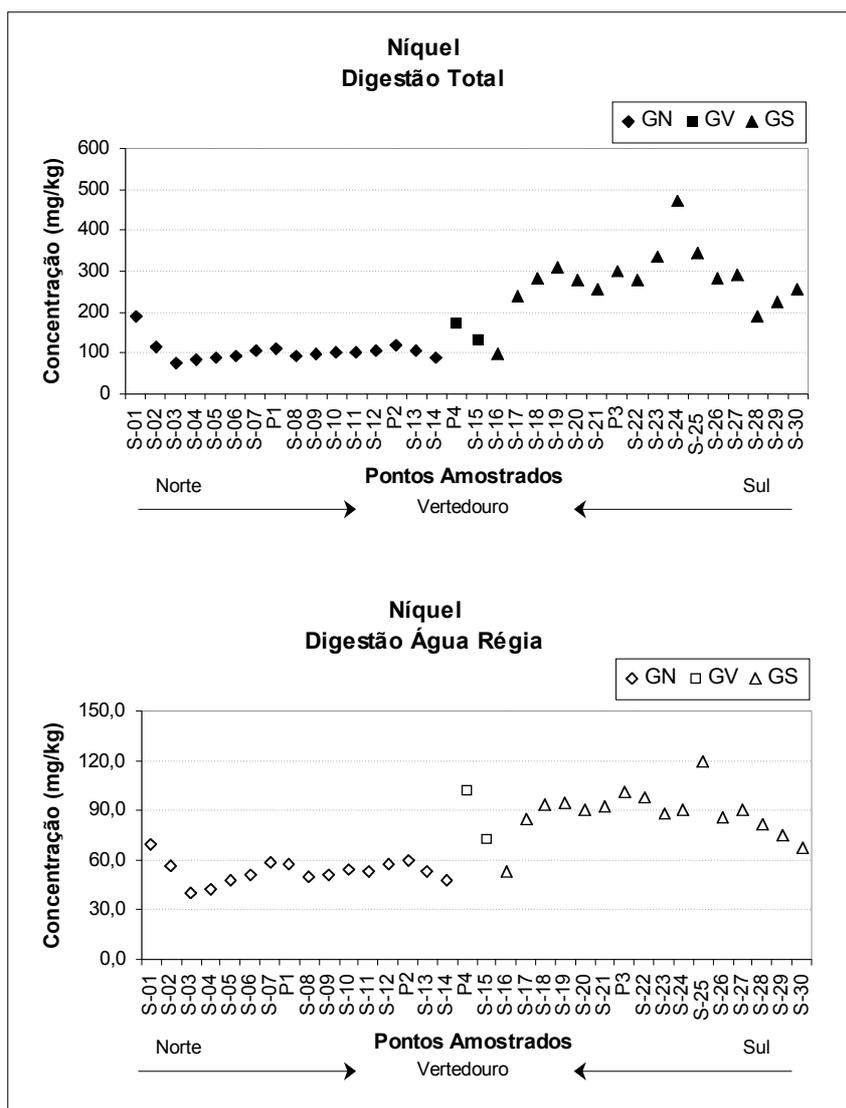


Figura 3.22 - Variação dos teores de níquel em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.

Vanádio: Assim como o escândio, as maiores concentrações de vanádio foram observadas na porção sul da barragem e no ponto S-01 (Figura 3.23). Na digestão total a variação foi de 152 mg/kg (ponto P2) a 283 mg/kg (ponto S-01) e na digestão com água régia o teor de vanádio variou de 41,0 mg/kg (ponto S-05) a 148 mg/kg (ponto S-28).

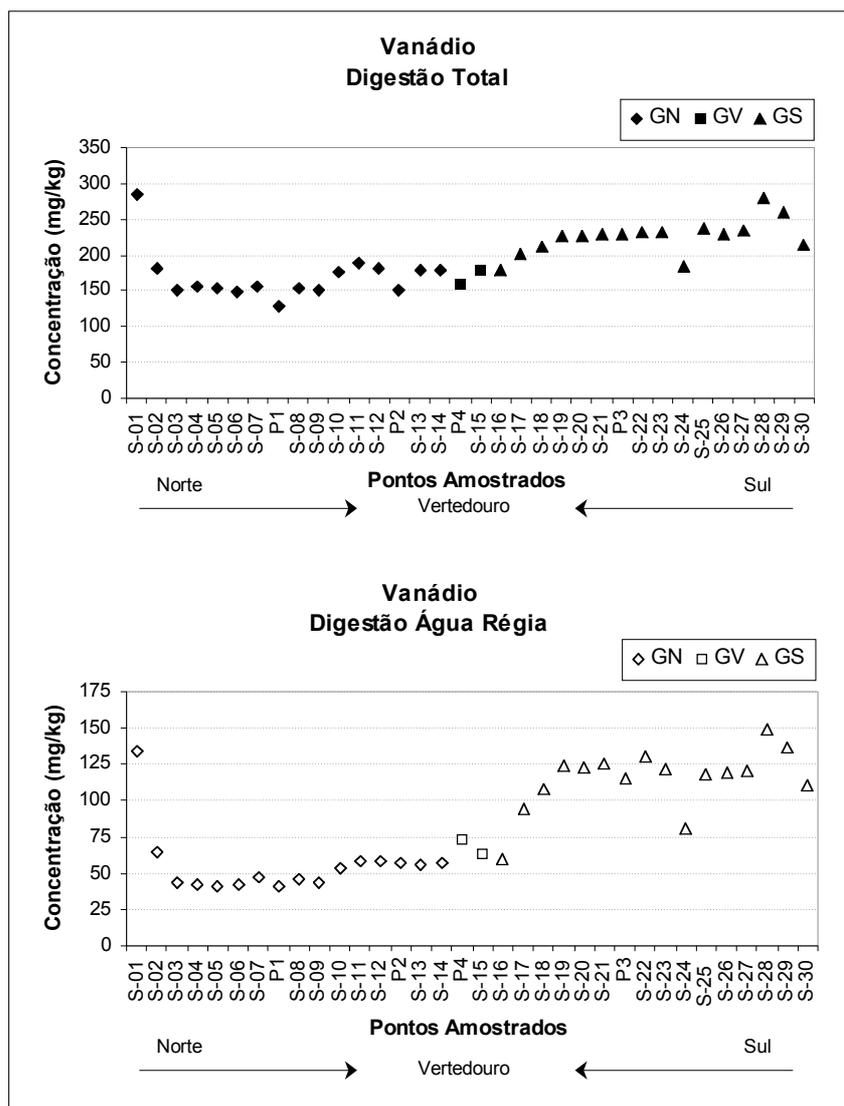


Figura 3.23 - Variação dos teores de vanádio em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.

Escândio: A concentração de escândio variou de 16,5 mg/kg a 32,4 mg/kg na digestão total e de 5,8 mg/kg a 24,9 mg/kg na digestão com água régia. Os menores e maiores teores foram encontrados, respectivamente nos pontos S-03 e S-28. Os maiores teores de escândio foram observados na porção sul da barragem e no ponto S-01 (Figura 3.24).

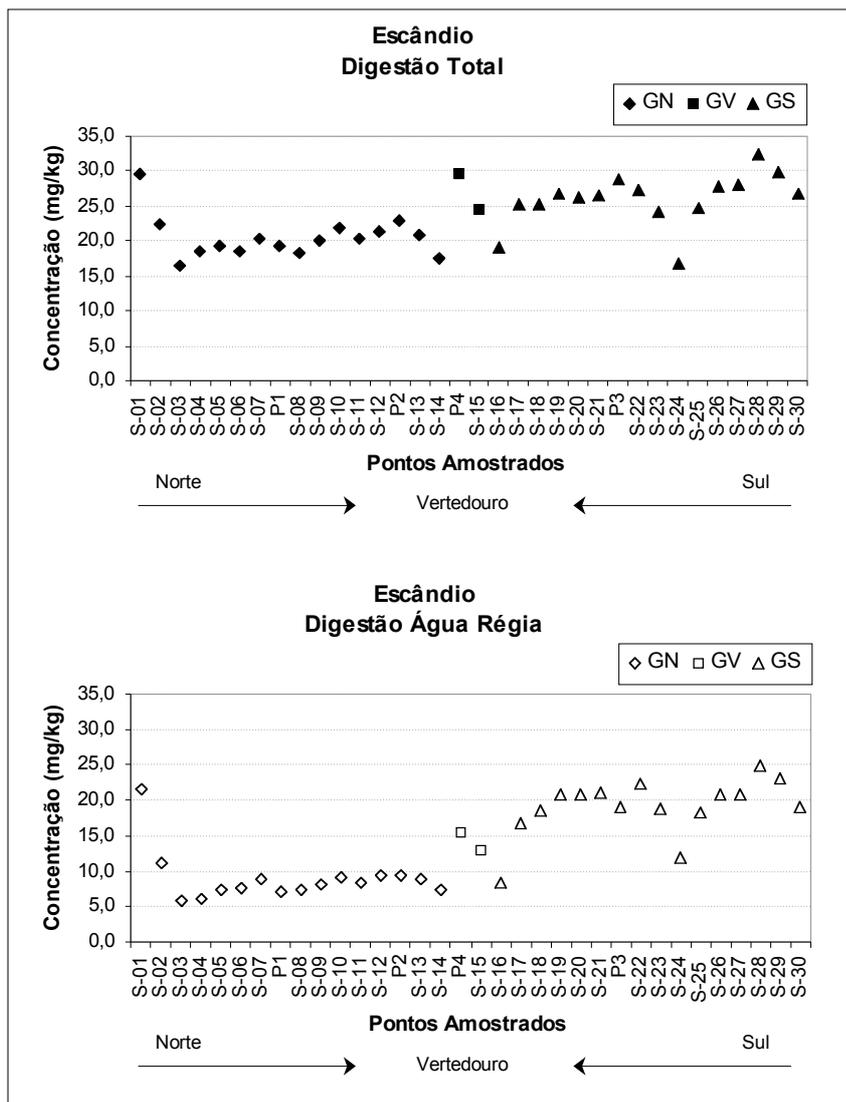


Figura 3.24 - Variação dos teores de escândio em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.

3.1.4.3 - Titânio, Alumínio, Ferro, Cobre, Zinco, Ítrio e Fósforo

Para esse grupo de elementos foi observado uma distribuição quase homogênea ao longo da barragem.

Titânio: Na digestão total as concentrações variaram de 4180 mg/kg (no ponto S-06) a 6538 mg/kg (no ponto S-01). Na digestão com água régia as concentrações variaram de 404 mg/kg (no ponto P4) a 1124 mg/kg (no ponto S-22). Os pontos de menores e maiores concentrações para titânio não foram coincidentes nas duas digestões. Observa-se também que os pontos amostrados próximos ao vertedouro (S-15 e P4) apresentam os menores teores encontrados para este elemento na digestão com água régia (Figura 3.25).

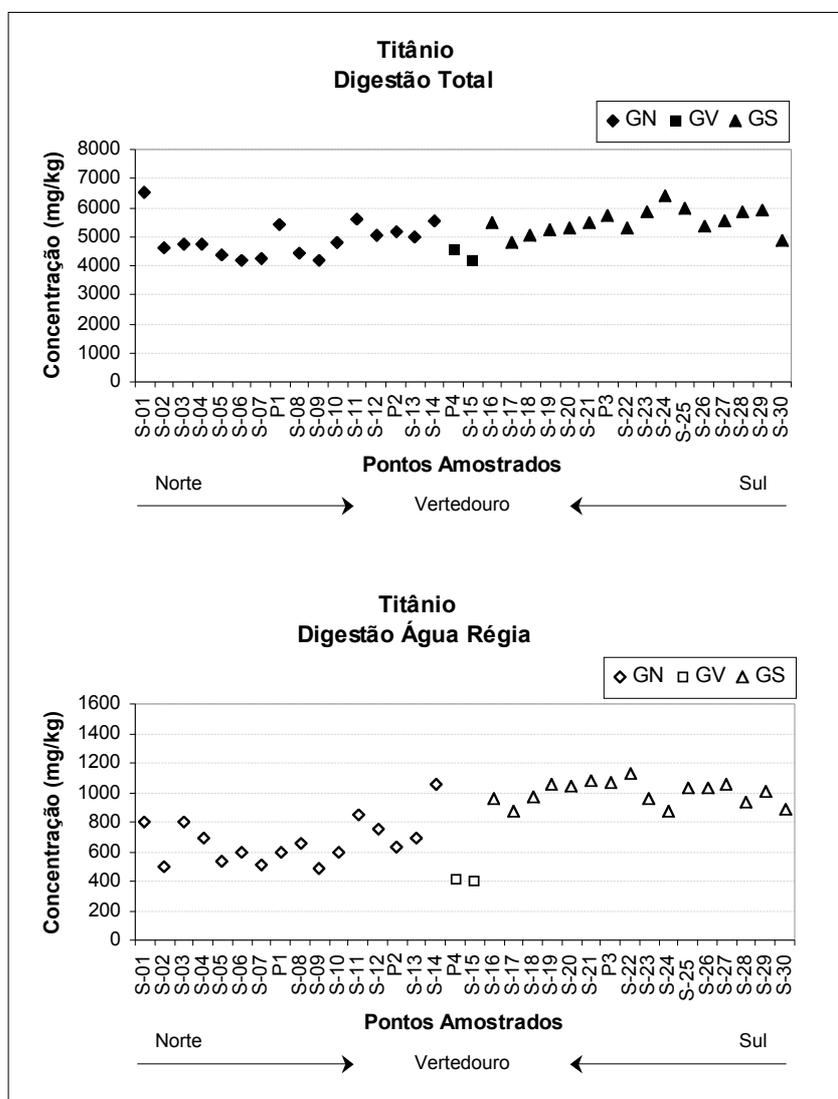


Figura 3.25 - Variação dos teores de titânio em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.

Alumínio: O alumínio apresentou pequena variação ao longo da barragem. Na digestão total os teores variaram de 104 g/kg (no ponto S-24) a 180 g/kg (no ponto S-15) e na digestão com água régia de 13 g/kg (nos pontos S-03 e S-04) a 63 g/kg (no ponto S-28). Como esperado, os valores encontrados na digestão com água régia são significativamente inferiores aos valores encontrados na digestão total, uma vez que a digestão com água régia não solubiliza os alumino-silicatos presentes nas amostras de sedimento. Os resultados referentes à digestão com água régia revelam que as concentrações de alumínio são maiores na parte sul da barragem. Os pontos S-01 e S-02 apesar de estarem na porção norte apresentam teores semelhantes aos da parte sul da represa. Esse comportamento pode ser explicado pela contribuição do córrego Água Limpa que, assim como o ribeirão Santa Rita, tem sua passagem através dos granitos gnáissicos (Figura 3.26).

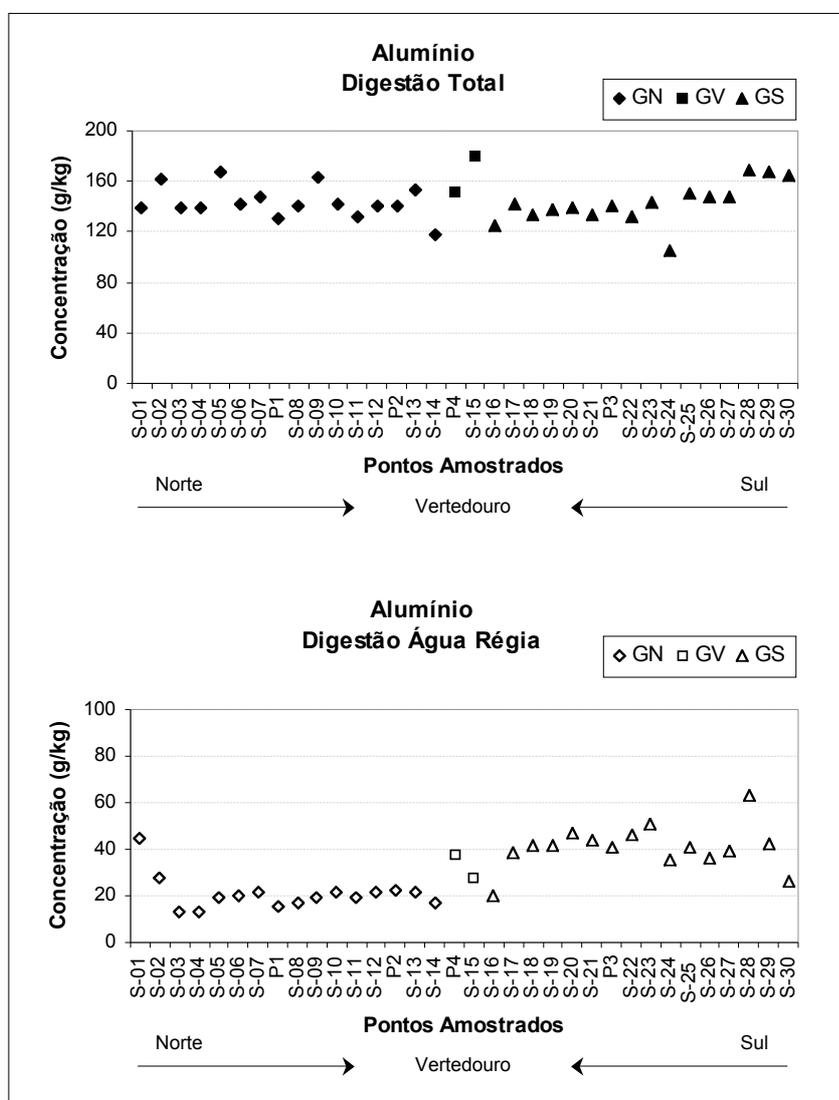


Figura 3.26 - Variação dos teores de alumínio em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.

Ferro: Através da Figura 3.27 pode-se observar que as concentrações para ferro revelaram pequena variação ao longo da represa, de 61,2 g/kg a 122 g/kg na digestão total e de 59,8 g/kg a 127 g/kg. As menores e maiores concentrações foram observadas nos pontos S-24 e P4, respectivamente. Para as duas digestões as concentrações encontradas foram quase coincidentes, indicando que o ferro está presente na fração não silicática do sedimento. O teor mais elevado de ferro foi encontrado no ponto próximo ao vertedouro. Esta distribuição quase homogênea do ferro ao longo da barragem se deve a pouca mobilidade deste elemento que, em ambientes oxidantes, se transforma em goethita por intemperismo.

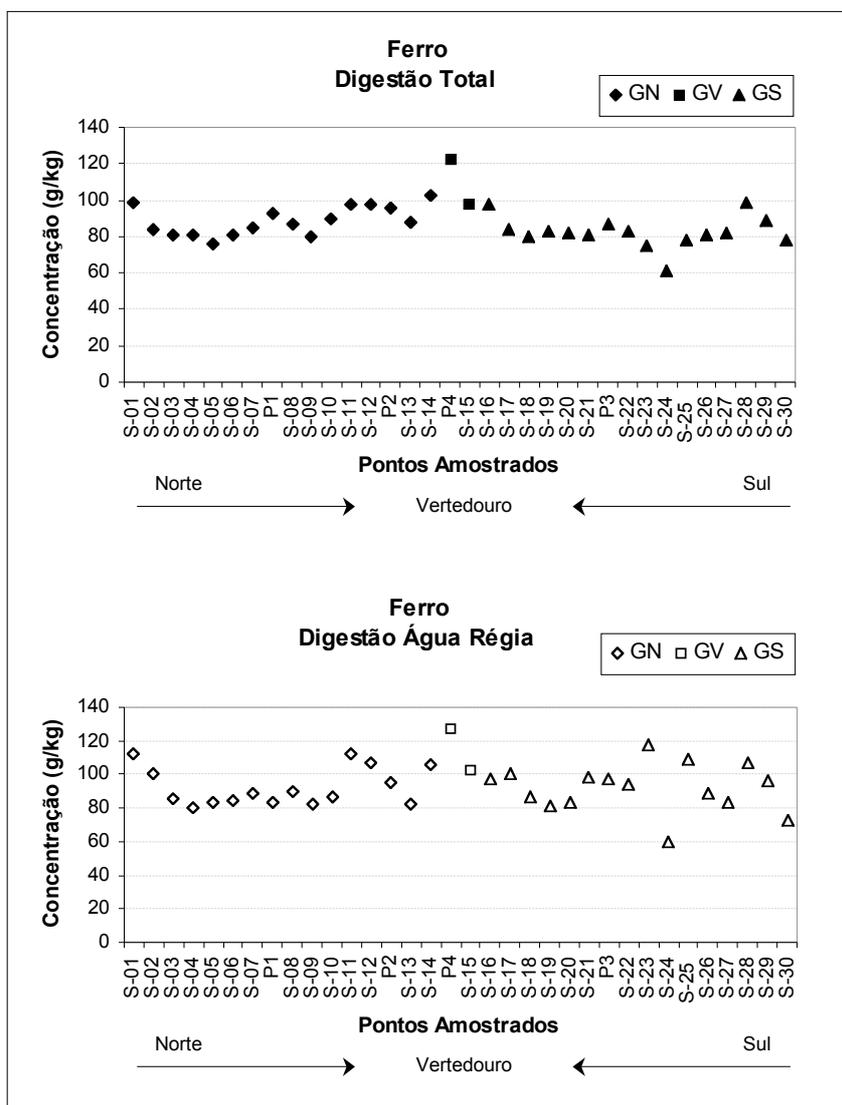


Figura 3.27 - Variação dos teores de ferro em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.

Cobre: Na digestão total os teores de cobre encontrados variaram de 26,2 mg/kg a 82,2 mg/kg e na digestão com água régia de 30,4 mg/kg a 84,9 mg/kg. Os menores e maiores teores encontrados ocorreram nos pontos S-03 e P4, respectivamente, nas duas digestões. Observa-se que o maior teor encontrado ocorreu próximo ao vertedouro. Além disso, os valores encontrados nas digestões total e com água régia foram quase coincidentes em todos os pontos amostrados, indicando que o cobre está presente na fração não silicática do sedimento (Figura 3.28).

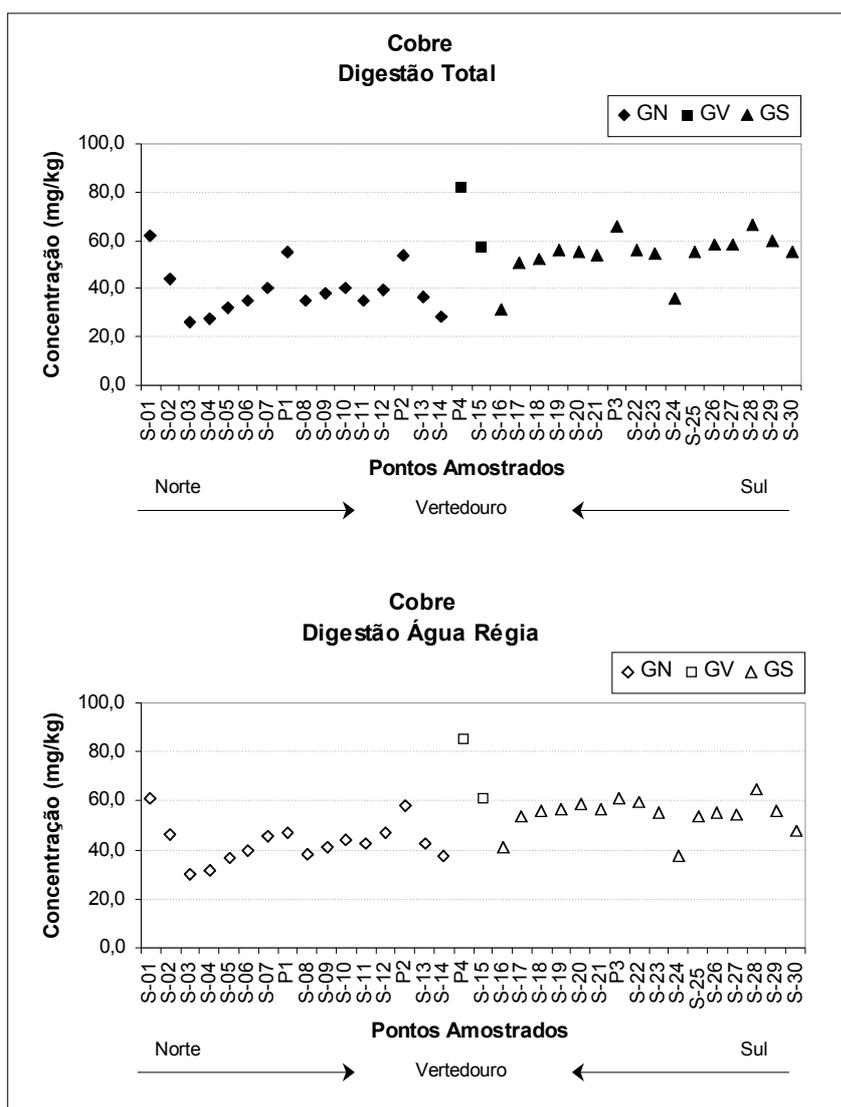


Figura 3.28 - Variação dos teores de cobre em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.

Zinco: O zinco apresentou concentrações que variaram de e de 52,5 mg/kg a 157 mg/kg na digestão total e de 44,8 mg/kg a 112 mg/kg na digestão com água régia. Os menores e maiores teores foram encontrados nos pontos S-30 e P4, respectivamente. Observa-se que a maior concentração de zinco ocorreu no ponto amostrado próximo ao vertedouro. Observa-se também que o zinco apresenta comportamento semelhante ao cobre, uma vez que os valores encontrados nas duas digestões foram quase coincidentes na maioria dos pontos. Destacam-se exceções dos pontos P1, P4 e P3 (Figura 3.29).

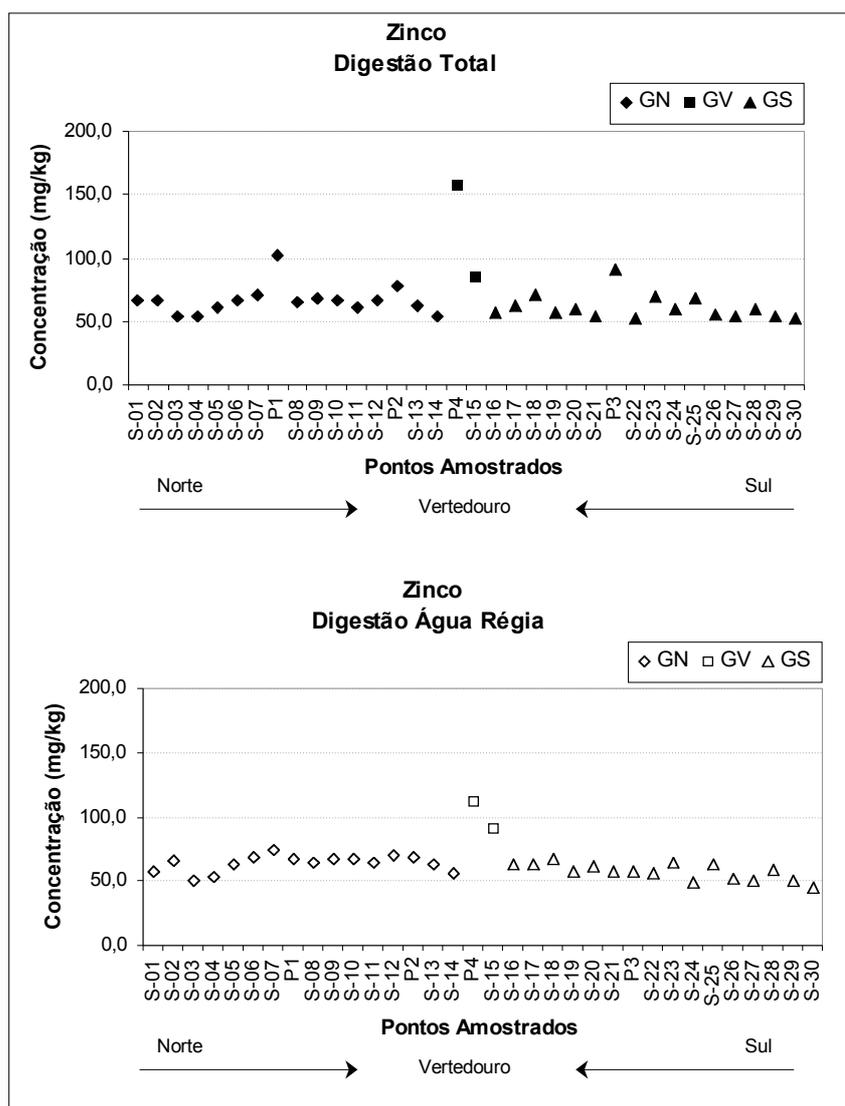


Figura 3.29 - Variação dos teores de zinco em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.

Ítrio: Através da Figura 3.30 pode-se observar que as maiores concentrações de ítrio ocorrem nos pontos próximos ao vertedouro (S-15 e P4). Na digestão total a concentração de ítrio variou de 17,1 mg/kg a 78,1 mg/kg e na digestão com água régia a concentração de ítrio variou de 13,5 mg/kg a 40,4 mg/kg. Os menores e maiores teores foram encontrados, respectivamente nos pontos S-24 e P4.

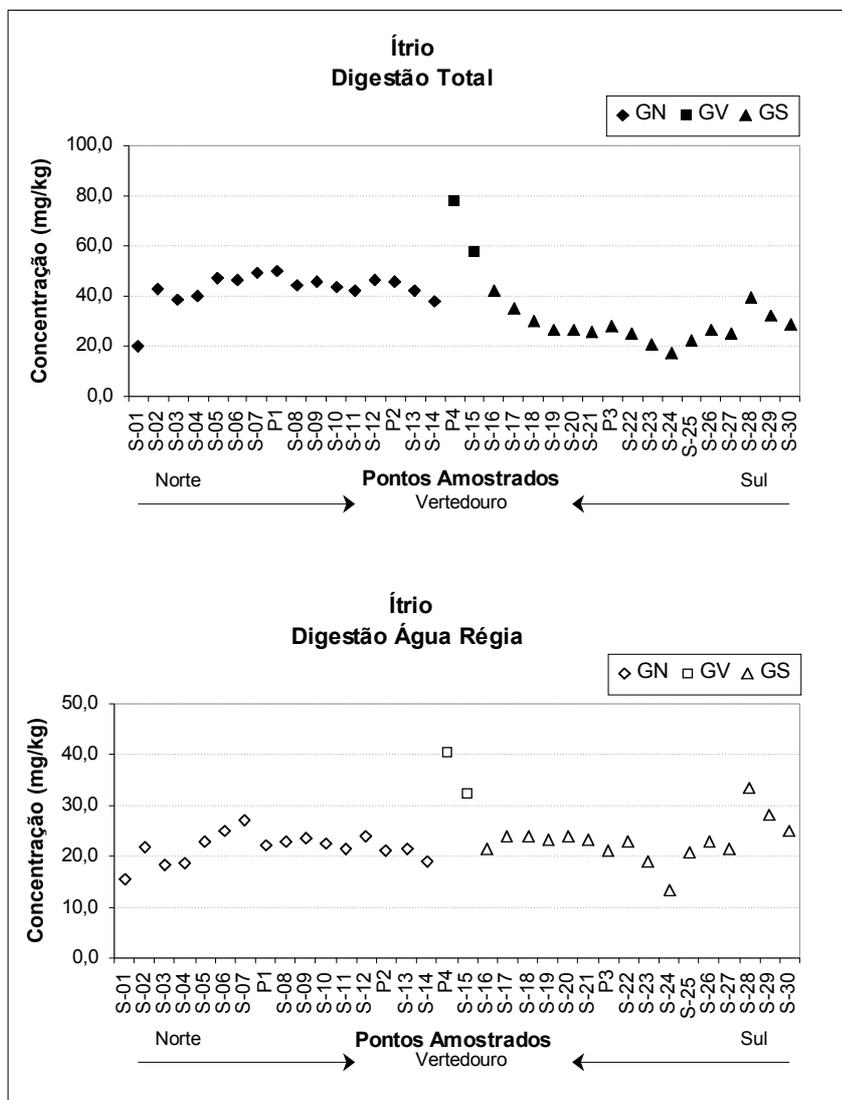


Figura 3.30 - Variação dos teores de ítrio em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia.

Fósforo: O fósforo apresentou concentrações que variaram de e de 235 mg/kg a 1224 mg/kg na digestão total e de 259 mg/kg a 883 mg/kg na digestão com água régia. Os menores e maiores teores foram encontrados nos pontos S-30 e P4, respectivamente. Observa-se que a maior concentração de fósforo ocorreu no ponto amostrado próximo ao vertedouro (Figura 3.31).

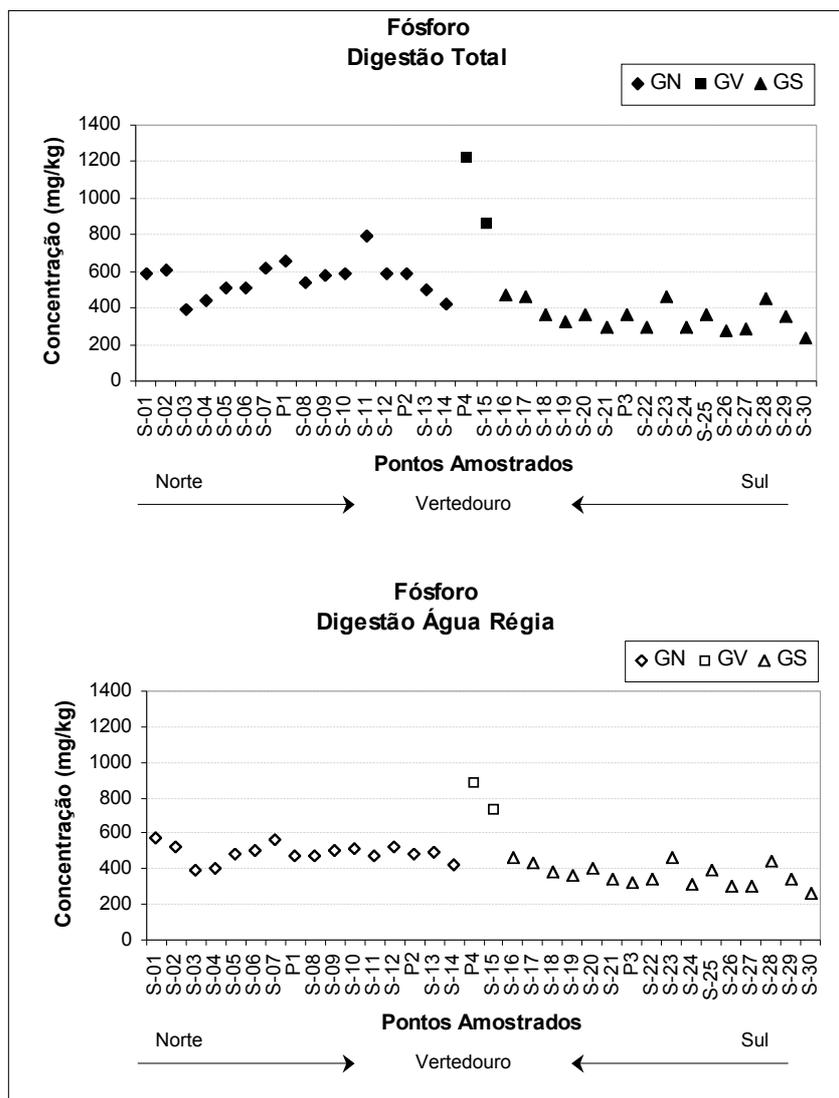


Figura 3.31 – Variação dos teores de fósforo em amostras de sedimento nas digestões total e com água régia

3.1.4.4 - Arsênio, Cádmio e Chumbo

Os resultados encontrados na digestão total para esses elementos estiveram abaixo do limite de quantificação da técnica utilizada. Duas justificativas podem ser levantadas: a primeira se refere à complexidade da matriz analisada quando se trata da digestão total, aumentando as interferências e o limite de quantificação e outra faz referência a drasticidade dessa digestão onde as amostras são submetidas a altas temperaturas por várias horas com o objetivo principal de solubilizar os aluminossilicatos. As maiores concentrações para esse grupo de elementos foram observadas na região da barragem próxima ao vertedouro.

Arsênio: Através da digestão com água régia pode-se observar que os teores de arsênio variaram de menor que 2,0 mg/kg (LQ) a 41,3 mg/kg, sendo que o menor valor foi encontrado no ponto S-30 e o maior valor no ponto S-15. A maior concentração foi observada no ponto S-15, próximo ao vertedouro (Figura 3.32).

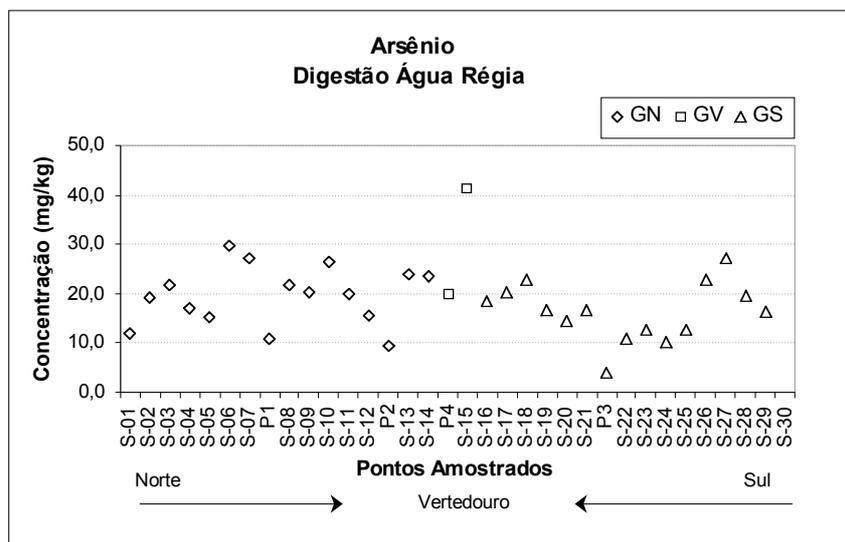


Figura 3.32 - Variação dos teores de arsênio em amostras de sedimento na digestão com água régia.

Cádmio: As concentrações obtidas para cádmio na digestão com água régia apresentaram pequena variação nos pontos amostrados, com exceção dos pontos S-24 e P4, onde as concentrações obtidas foram 11,8 mg/kg e 28,9 mg/kg. Nos demais pontos amostrados as concentrações para esse elemento variaram de 16,5 mg/kg a 21,9 mg/kg. Assim como o arsênio a maior concentração de cádmio ocorreu próximo ao vertedouro. (Figura 3.33).

Chumbo: Através da Figura 3.34 pode-se observar que os teores de chumbo encontrados no sedimento da barragem quando submetidos à digestão com água régia são relativamente maiores na porção norte da barragem (S-01 a S-16 e P1, P2 e P4). O ponto S-28, apesar de estar localizado na porção sul da barragem, apresentou concentração elevada quando comparado aos pontos dessa região. As concentrações variaram de 15,0 mg/kg no ponto S-30 a 64,9 mg/kg no ponto P4.

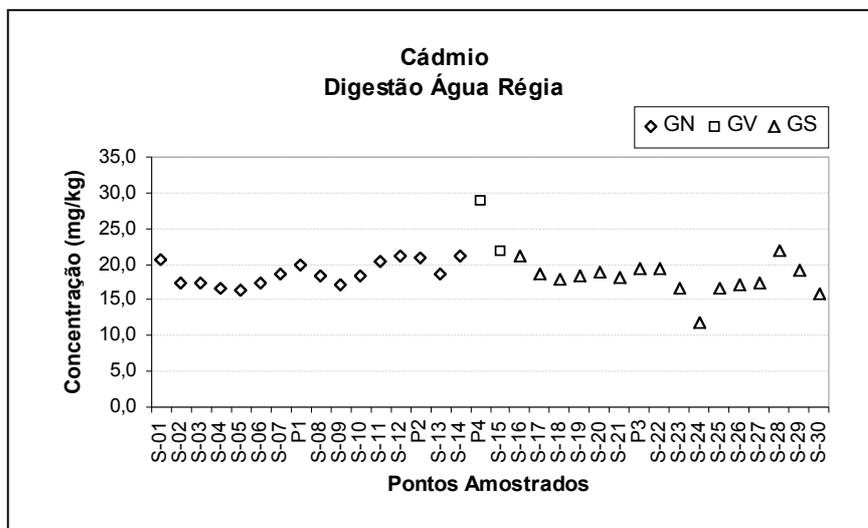


Figura 3.33 - Variação dos teores de cádmio em amostras de sedimento na digestão com água régia.

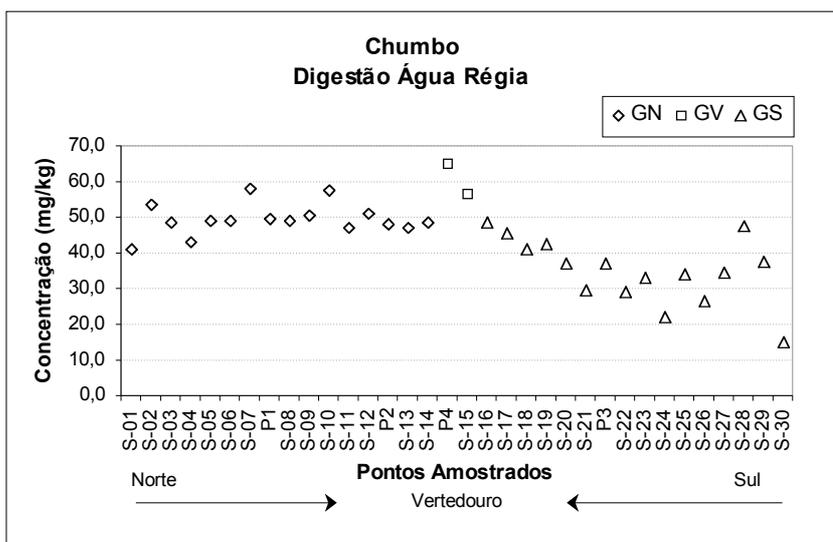


Figura 3.34 - Variação dos teores de chumbo em amostras de sedimento na digestão com água régia.

3.1.5 - Tratamento dos Dados Obtidos na Análise Química dos Sedimentos

3.1.5.1 - Análise Hierárquica de Cluster (AHC)

Os resultados dos metais e metalóides obtidos na digestão total dos sedimentos foram submetidos à análise hierárquica de *cluster*. Essa técnica permite a classificação dos dados com base na similaridade. O dendrograma obtido na análise de hierárquica de *cluster* (AHC) (Figura 3.35) mostra que o sedimento de fundo da barragem está, basicamente, dividido em dois grupos: O primeiro

grupo refere-se aos pontos amostrados na porção norte da barragem (pontos S-02 a S-14, S-16 e P2). Nessa região, a barragem recebe como principal contribuição o rio da Ponte e uma contribuição secundária do córrego Água Limpa e os pontos amostrados apresentam maiores teores para Na, K, Fe, Mn, Ba, Li, Sr, Zr e Th. O segundo grupo faz referência aos pontos amostrados na porção sul da barragem (pontos S-17 a S-23, S-25 a S-30 e P3) onde, a mesma recebe como principais contribuições o ribeirão de Santa Rita e o córrego Meira. Os pontos amostrados nessa região revelam a presença de maiores teores para Ca, Mg, Co, Cr, Ni, V e Sc. O dendrograma mostra ainda que os pontos S-01, S-15, P1, P4 e S-24 não fazem parte dos dois grupos observados. Os sedimentos encontrados nesses pontos apresentaram características diferentes quando comparados a pontos amostrados nas mesmas regiões. No ponto S-01 o sedimento apresenta maiores teores para Co, Cr, Cu Ni e V quando comparado aos pontos amostrados na porção norte da barragem. Esse ponto é caracterizado pela principal influência do córrego Água Limpa que deságua nessa região. Os pontos S-15 e P4 estão localizados próximos ao vertedouro da barragem e apresentam algumas características semelhantes como altos teores de Cu, Mn, P, Sr e Zn. O ponto P4 destaca-se por apresentar maiores teores para Mn, Fe e P. Isso pode ser explicado pela localização desses pontos na barragem, pois é uma região considerada como zona lacustre. O ponto P1 apresentou altas concentrações de Co, Fe, Mn, P, Sr, Th, Y e Zr quando comparado aos pontos amostrados na porção norte da barragem. No ponto S-24 foram encontrados os maiores teores para Cr, Ni e Zr quando comparados aos pontos amostrados nessa região (porção sul da barragem).

Portanto, os resultados encontrados foram divididos em dois grupos: dados do grupo norte (pontos S-02 a S-14, S-16 e P2) e dados do grupo sul (pontos S-17 a S-23, S-25 a S-30 e P3) e foram testados quanto à sua normalidade usando o gráfico de distribuição normal (Snedecor & Cochran 1989). Os testes revelaram que os dados dos dois grupos pertencem a distribuições normais. Isto permite, agora, que testes de comparação de médias (*Student*) sejam realizados.

3.1.5.2 - Teste de Student

Os dados do grupo norte e do grupo sul foram submetidos ao teste de *Student* como descrito na metodologia estatística. Assim, comparando o $t_{\text{calculado}}$ com o t_{tabelado} com 5% de significância ($t_{\text{tabelado}} = 2,048$) podemos verificar se as médias dos grupos norte e sul, para cada elemento estudado, diferem significativamente ou se pertencem à mesma população. Através da Tabela 3.2 pode-se observar o valor de $t_{\text{calculado}}$ obtido na comparação entre as médias referentes ao grupo norte e ao grupo sul. Dessa forma, os elementos Al e Zn apresentaram $t_{\text{calculado}}$ inferior ao t_{tabelado} , mostrando que para estes elementos, as médias dos dois grupos pertencem à mesma população, ou seja, não há diferença entre os teores destes elementos nos pontos amostrados ao norte e ao sul da barragem. Para os outros elementos estudados (Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Sc, Sr, Th, Ti, V, Y, Zn e Zr) os valores encontrados para $t_{\text{calculado}}$ estiveram superiores ao t_{tabelado} . Esses resultados mostram que as

médias dos dois grupos para a maioria dos elementos estudados (com exceção do Al e Zn) são diferentes, ou seja, os teores encontrados para estes elementos nos pontos amostrados na porção norte da barragem são diferentes dos teores encontrados na porção sul. As médias obtidas revelam que o grupo norte é caracterizado pela presença de maiores teores de Ba, Fe, K, Li, Mn, Na, P, Sr, Th, Y e Zr e no grupo sul são observadas maiores concentrações de Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Ni, Sc, Ti e V.

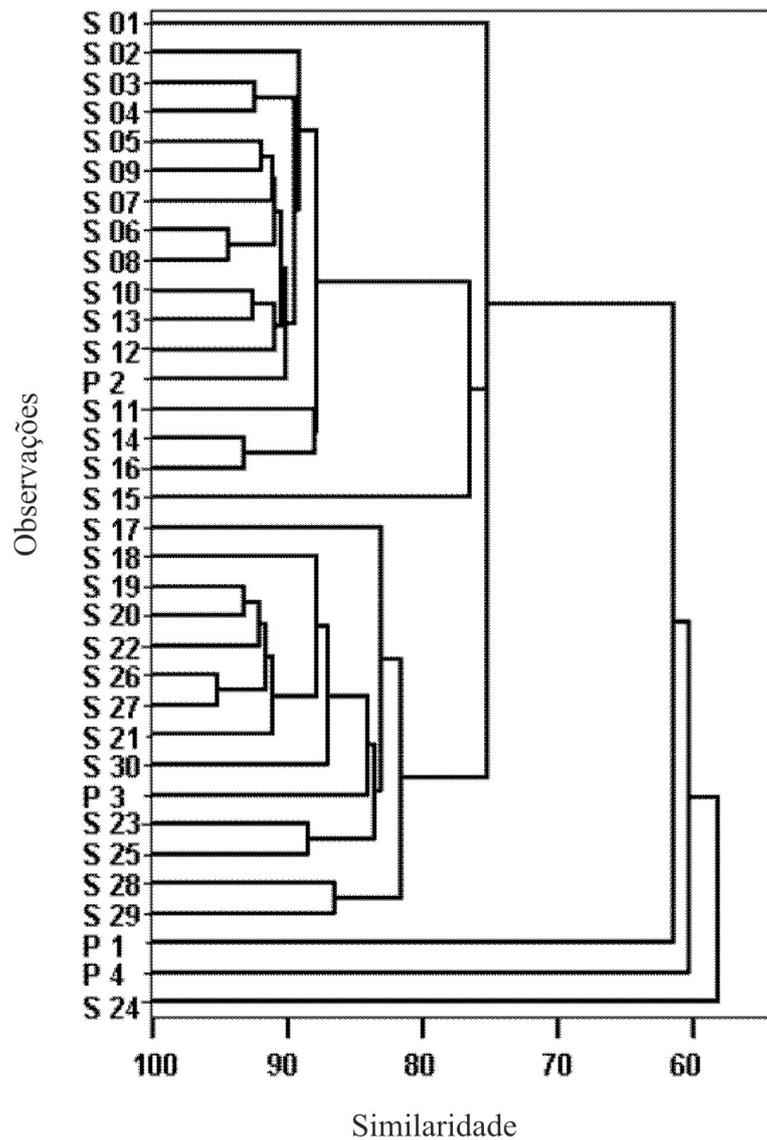


Figura 3.35 - Dendrograma obtido na análise de hierárquica de *cluster*.

Tabela 3.2 - Teores de elementos maiores e traços no sedimento obtidos através da Digestão Total

Amostra	Al g/kg	Ba mg/kg	Ca mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Fe g/kg	K g/kg	Li mg/kg	Mg g/kg	Mn mg/kg	Na mg/kg	Ni mg/kg	P mg/kg	Sc mg/kg	Sr mg/kg	Th mg/kg	Ti mg/kg	V mg/kg	Y mg/kg	Zn mg/kg	Zr mg/kg
GBW 07311-VC	54,9	260	3359	8,5	40	78,6	30,7	27,2	70,6	3,70	2490	0,34	14,3	255	7,4	29	23,3	2100	47	42,7	373	153
GBW 07311-VO	51,7	244	3216	11,56	37	78,4	29,4	25,5	76,1	3,30	2570	0,32	16,7	228	6,1	29	24,1	2082	60	54,3	402	79
TR (%)	94	94	96	136	91	100	96	94	108	89	103	94	117	89	82	100	103	99	128	127	108	52
S-01	138	668	990	40,7	323	62,1	98,5	14,7	15,1	5,97	848	576	189,6	591	29,7	23,6	17,0	6538	283	20,0	66,8	57
S-02	161	672	974	33,3	191	44,2	83,3	26,3	34,1	4,05	3715	1649	116,8	609	22,3	58,8	26,0	4609	182	42,6	67,1	124
S-03	139	653	539	27,0	121	26,2	80,7	32,0	32,8	4,02	2869	1524	73,0	396	16,5	49,3	36,5	4711	150	38,7	54,0	148
S-04	139	708	653	28,0	142	27,7	81,0	34,3	34,9	4,15	2861	1811	83,5	441	18,4	59,6	32,3	4729	156	40,2	53,5	149
S-05	168	701	772	28,2	142	32,1	76,4	33,3	37,3	4,17	3019	1877	90,4	511	19,3	63,1	31,3	4391	153	47,1	60,4	144
S-06	142	676	715	29,2	133	35,3	81,1	30,9	36,8	3,96	4051	1834	90,7	505	18,6	62,3	31,7	4180	149	46,2	66,8	142
S-07	148	696	964	32,3	151	40,0	84,3	30,2	40,3	3,90	4356	1856	104	619	20,3	67,1	30,6	4249	156	49,0	71,4	145
P1	131	714	931	31,3	142	55,5	92,4	31,1	23,9	3,76	5433	2026	110	657	19,4	65,3	30,1	5408	129	50,3	102,3	167
S-08	140	665	717	29,2	136	35,0	86,5	30,3	37,1	3,97	3796	1716	91,0	538	18,3	58,9	33,9	4426	153	44,6	64,7	155
S-09	164	709	827	29,4	142	38,4	80,2	31,9	39,3	4,08	3907	1945	95,3	581	20,1	65,7	32,6	4185	152	45,4	68,3	141
S-10	141	733	961	31,5	168	40,0	89,5	31,1	38,9	3,98	3885	2048	103	589	21,9	68,4	29,5	4807	176	43,3	66,6	147
S-11	132	710	829	33,5	174	35,4	97,6	30,2	34,9	3,81	3510	1814	103	789	20,3	61,9	29,4	5573	188	42,0	61,6	166
S-12	140	725	854	34,9	173	39,4	97,7	30,5	37,3	3,94	4015	1850	107	587	21,3	64,1	31,7	5075	183	46,3	67,0	158
P2	140	781	1087	34,0	193	54,1	95,5	30,5	37,1	4,08	4089	1974	118	586	22,8	68,7	27,8	5146	152	45,4	78,5	144
S-13	154	737	915	32,2	173	36,4	87,4	31,4	36,3	4,23	3206	1833	107	501	20,9	62,5	28,1	4980	178	42,1	61,8	142
S-14	118	658	739	32,8	159	28,1	102	27,3	30,1	3,45	3444	1577	89,0	418	17,4	52,3	28,6	5562	179	38,0	53,4	171
P4	151	805	1622	45,1	226	82,2	122	21,9	45,7	3,26	6195	1834	171	1224	29,6	92,9	39,3	4548	159	78,1	156,9	169
S-15	180	718	1289	37,7	186	57,3	97,9	25,9	42,1	3,53	4211	1845	133	863	24,5	75,7	35,3	4204	178	58,0	85,8	146
S-16	125	664	741	31,9	168	31,5	97,7	28,0	32,4	3,69	3491	1682	97,2	471	18,9	56,2	28,7	5447	180	41,9	57,2	164
S-17	141	521	1372	36,1	321	50,8	83,7	16,5	26,7	10,6	1728	1258	237	464	25,1	37,6	16,9	4811	202	34,7	62,5	89,4
S-18	134	459	2383	42,8	355	52,6	79,5	10,4	21,9	14,5	1321	1219	280	358	25,1	28,2	11,2	5062	210	29,7	71,1	75,5
S-19	138	391	2094	41,7	402	56,3	82,9	6,94	18,8	14,9	904	938	308	319	26,8	18,6	8,85	5231	227	26,4	56,4	65,5
S-20	139	391	1620	40,1	378	55,0	82,1	7,26	19,4	13,5	1096	811	279	366	26,3	18,0	9,69	5279	227	26,7	60,0	59,9
S-21	133	402	2324	43,3	368	53,7	81,1	6,96	17,5	11,3	952	1075	258	295	26,4	19,0	7,69	5459	229	26,0	54,0	79,2
P3	140	461	2921	48,2	408	65,3	86,8	7,43	20,5	14,3	1094	1339	299	364	28,9	22,1	8,71	5743	229	27,9	90,9	58,6
S-22	133	373	1734	36,9	402	55,6	83,3	6,24	16,9	10,9	758	957	277	298	27,2	15,3	7,72	5288	231	24,8	52,4	57,5
S-23	144	364	1025	43,2	408	54,7	74,5	7,65	25,6	21,6	672	516	335	459	24,3	14,3	10,0	5830	232	20,9	69,9	45,9
S-24	104	359	2535	47,7	506	35,5	61,2	8,60	20,5	39,0	851	1370	473	296	16,8	23,4	7,07	6389	185	17,1	59,2	154
S-25	150	376	927	42,2	434	55,1	78,0	8,63	35,2	14,1	559	544	343	362	24,8	13,9	9,78	5954	238	22,4	68,6	60,5
S-26	147	459	1989	39,6	386	58,3	81,2	7,87	18,6	11,6	753	1219	284	275	27,9	18,7	8,37	5377	229	26,3	54,9	65,3
S-27	147	433	1792	37,4	414	57,9	82,3	7,49	18,2	11,6	725	1109	292	285	28,0	17,4	7,71	5569	235	25,2	53,8	72,9
S-28	168	314	527	39,6	378	66,4	98,8	5,43	17,8	4,12	825	266	188	448	32,4	11,8	13,9	5847	280	39,3	59,1	56,5
S-29	168	389	892	35,7	372	59,7	88,4	6,52	17,7	7,00	712	643	227	352	29,9	11,8	10,7	5934	260	31,9	54,1	57,7
S-30	165	484	1534	35,4	344	55,1	77,9	8,42	18,0	10,5	652	1070	256	235	26,8	14,7	8,54	4854	215	28,3	52,5	58,7
x _n	143	700	826	31,2	157	37,4	88,3	30,6	35,2	3,95	3728	1814	98,6	550	19,8	61,5	30,5	4842	163	43,9	65,9	150
s _n	13,6	34,6	142	2,4	21	8,4	7,94	2,04	4,04	0,20	639	152	12,1	99	1,8	5,5	2,6	489	17	3,5	11,9	12,4
x _s	146	415	1652	40,2	384	56,9	82,9	8,12	20,9	12,2	911	926	276	348	27,1	18,7	10,0	5446	232	27,9	61,4	64,5
s _s	12,4	55,8	667	3,7	31	4,4	5,78	2,68	5,09	4,0	314	325	41,4	71	2,2	6,9	2,6	384	19	4,8	10,7	11,2
s _p	13,1	45,7	466	3,0	26	6,8	7,02	2,36	4,55	2,8	515	248	29,5	87	2,0	6,2	2,60	443	18	4,2	11,3	11,8
t _{calculado}	0,746	17,03	4,842	8,062	23,95	7,764	2,118	26,03	8,583	8,155	14,96	9,790	16,41	6,316	10,12	18,86	21,65	3,719	10,30	10,560	1,075	19,81

VC=Valor Certificado; VI=Valor Indicado; VO=Valor Obtido e TR (%)= Taxa de Recuperação

x_n=média do Grupo Norte e s_n= desvio padrão do Grupo Norte (referentes aos pontos S-02 a S-14, S-16 e P2)

x_s=média do Grupo Sul e s_s= desvio padrão do Grupo Sul (referentes aos pontos S-17 a S-23, S-25 a S-30 e P3)

sp=desvio padrão agrupado; t_{calculado}: conforme descrito na metodologia estatística e t_{tabelado}=2,048 com 5% de significância

Tabela 3.3 - Teores de elementos maiores e traços no sedimento obtidos através da Digestão com Água Régia

Amostra	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	Sc	Sr	Th	Ti	V	Y	Zn	
	g/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	g/kg	g/kg	mg/kg	g/kg	mg/kg												
GBW 07311-VC	54,9	188	260	3359	2,3	8,5	40,0	78,6	30,7	27,2	70,6	3,70	2490	14,3	255	636	170	7,40	29,0	23,3	2100	47,0	42,7	373	
GBW 07311-VO	54,6	202	247	3288	< 10,0	7,5	36,9	77,5	30,4	27,3	71,3	3,26	2711	22,2	230	617	153	5,60	27,6	19,9	2222	44,2	50,9	410	
TR (%)	99	107	95	98	-	88	92	99	99	100	101	88	109	155	90	97	90	76	95	85	106	94	119	110	
BCR-701-VI	-	-	-	-	11,7	-	272	275	-	-	-	-	-	103	-	143	-	-	-	-	-	-	-	-	454
BCR-701-VO	-	-	-	-	< 10,0	-	253	273	-	-	-	-	-	95	-	140	-	-	-	-	-	-	-	-	452
TR (%)	-	-	-	-	-	-	93	99	-	-	-	-	-	93	-	98	-	-	-	-	-	-	-	-	100
S-01	44,7	11,8	79,6	659	20,6	21,0	251	60,8	112	0,55	4,50	1,50	766	69,9	570	41,2	217	21,6	8,01	11,1	795	133,8	15,6	57,1	
S-02	27,9	19,3	108	483	17,5	19,3	109	46,4	100	0,48	5,66	0,62	3761	56,6	521	53,5	87,1	11,2	9,93	17,8	502	64,3	21,9	65,2	
S-03	13,5	21,7	82,0	291	17,3	14,9	54,2	30,4	85,5	0,42	4,63	0,37	2947	39,8	393	48,6	23,1	5,83	7,45	30,8	799	43,5	18,4	50,1	
S-04	13,3	16,9	80,5	295	16,6	15,1	57,8	32,0	80,4	0,38	4,62	0,45	2912	42,1	401	43,1	25,7	6,14	7,60	24,6	696	41,6	18,8	53,3	
S-05	18,9	15,3	93,8	320	16,5	16,2	60,2	36,8	83,0	0,50	5,80	0,46	3158	48,0	481	49,0	37,3	7,33	10,6	24,4	531	41,0	22,8	62,7	
S-06	20,0	29,7	119	292	17,4	17,9	59,8	39,7	84,8	0,53	6,64	0,49	4220	51,4	503	49,0	35,6	7,50	12,0	25,7	588	42,6	24,9	68,6	
S-07	21,2	27,1	125	331	18,7	20,2	71,8	45,5	88,6	0,48	7,19	0,49	4641	58,8	568	57,8	50,7	8,94	11,9	23,7	511	47,2	27,2	74,8	
P1	15,7	11,0	129	235	20,0	18,8	60,3	47,1	83,1	0,42	7,11	0,47	4386	57,4	474	49,5	122	7,16	10,2	24,9	597	41,1	22,1	66,5	
S-08	17,1	21,9	109	269	18,5	17,6	63,7	38,6	90,0	0,43	6,02	0,47	3971	50,5	472	48,9	33,8	7,39	9,56	27,2	657	45,8	22,7	63,6	
S-09	19,3	20,4	115	306	17,1	17,4	62,4	41,0	82,4	0,47	6,00	0,48	4018	51,5	504	50,5	40,1	8,05	10,6	24,1	479	42,9	23,5	66,7	
S-10	21,4	26,3	114	385	18,4	17,5	80,5	44,2	86,1	0,47	6,06	0,55	4016	53,8	514	57,7	56,2	9,02	10,2	20,4	595	53,5	22,5	67,7	
S-11	19,3	19,9	94,0	398	20,5	18,9	90,8	43,0	113	0,45	5,82	0,56	3642	53,4	475	47,1	46,5	8,38	9,21	21,7	846	58,5	21,4	64,7	
S-12	21,6	15,7	118	381	21,1	21,4	89,0	47,1	107	0,47	6,60	0,60	4215	57,7	525	50,9	56,9	9,30	9,14	23,8	755	58,6	23,9	70,5	
P2	22,2	9,55	116	442	20,8	17,3	99,2	58,0	95,1	0,45	6,70	0,61	3626	60,2	483	47,9	98,8	9,43	9,09	19,7	627	56,7	21,1	68,1	
S-13	21,7	23,9	94,2	457	18,6	18,3	90,2	43,0	82,2	0,50	6,18	0,60	3335	53,1	496	46,8	52,2	8,86	9,10	21,7	689	55,9	21,6	62,2	
S-14	16,6	23,6	89,6	395	21,0	17,5	83,2	37,7	106	0,44	5,52	0,50	3623	47,8	425	48,6	37,0	7,24	8,13	22,9	1056	57,7	18,9	56,6	
P4	37,9	19,9	218	538	28,9	26,4	136	84,9	127	0,64	11,36	0,57	5389	103	883	64,9	103	15,4	15,6	25,1	408	73,8	40,4	112	
S-15	27,9	41,3	160	474	21,9	25,4	103	61,4	102	0,46	7,83	0,51	4421	72,5	739	56,3	69,2	13,0	10,7	25,7	404	63,7	32,4	91,6	
S-16	19,8	18,5	104	358	21,1	18,3	91,6	40,8	97,2	0,48	5,90	0,57	3801	52,8	465	48,5	41,7	8,28	9,03	22,8	954	59,6	21,3	62,3	
S-17	38,2	20,2	84,5	616	18,6	22,3	245	53,3	101	0,80	6,39	1,90	1774	85,1	433	45,6	96,2	16,7	7,67	12,2	873	94,4	23,8	62,7	
S-18	41,2	22,9	80,9	964	17,9	25,5	285	56,1	86,6	1,15	6,88	2,96	1329	93,9	386	41,1	118	18,5	7,17	7,54	974	108	24,0	67,0	
S-19	41,4	16,7	65,9	869	18,5	24,1	331	56,5	81,2	1,00	5,79	2,76	884	94,5	363	42,8	135	20,8	5,60	6,14	1057	124	23,1	57,5	
S-20	46,8	14,3	74,3	768	18,8	23,9	317	59,1	83,8	0,93	6,48	2,41	1104	90,1	407	36,8	144	20,7	5,63	6,95	1039	123	23,8	61,2	
S-21	44,2	16,8	74,2	842	18,1	26,6	315	56,5	98,5	1,13	6,00	2,77	930	92,5	341	29,3	120	21,2	5,42	5,80	1080	125	23,4	56,8	
P3	40,4	3,83	74,1	1061	19,4	24,8	310	61,1	97,6	1,24	6,67	3,31	877	101	323	37,2	99,6	19,0	5,34	7,13	1066	115	21,1	57,3	
S-22	46,2	10,8	62,5	649	19,3	22,1	355	59,4	94,1	0,95	5,48	2,39	761	97,6	343	29,2	126	22,2	4,59	6,06	1124	130	22,8	55,6	
S-23	50,9	12,8	70,6	784	16,6	21,9	322	55,4	118	0,88	8,41	2,77	623	87,8	468	33,0	218	18,7	6,17	6,78	960	122	19,0	63,9	
S-24	35,7	10,1	54,3	1204	11,8	21,0	337	37,5	59,8	1,07	6,50	3,95	648	89,7	314	22,2	133	12,0	6,74	4,28	867	80	13,5	48,9	
S-25	40,8	12,7	58,9	501	16,6	23,0	345	53,4	109	0,92	9,18	2,50	475	119	390	34,1	136	18,3	4,64	6,94	1032	118	20,7	62,5	
S-26	36,1	22,7	62,1	681	17,2	22,3	309	54,9	88,5	0,99	4,77	2,50	673	86,1	301	26,5	105	20,7	4,50	5,61	1034	119	22,8	51,3	
S-27	39,3	27,2	57,3	639	17,4	19,8	333	54,5	83,8	0,85	4,68	2,19	648	90,1	303	34,4	110	20,9	4,31	5,67	1052	120	21,5	50,6	
S-28	62,8	19,6	77,7	497	21,9	23,8	318	64,9	106	0,57	6,54	1,09	777	81,0	444	47,7	228	24,9	4,67	9,71	934	148	33,4	59,4	
S-29	42,6	16,2	60,1	540	19,1	17,9	298	55,8	95,7	0,61	4,53	1,69	671	74,8	341	37,3	138	23,0	4,22	7,58	1005	137	28,2	50,7	
S-30	26,4	<0,58	53,8	594	15,8	18,0	254	47,7	72,8	0,94	3,42	2,24	575	67,8	259	15,0	96,3	19,0	3,88	5,66	890	111	25,0	44,8	

VC=Valor Certificado; VI=Valor Indicado; VO=Valor Obtido e TR (%)= Taxa de Recuperação

3.1.6 - Extração Seqüencial

As amostras de sedimento dos pontos P1, P2, P3 e P4 foram submetidas, em triplicata, ao procedimento de extração seqüencial proposto por Rauret *et al.* (2001) descrito na metodologia. O procedimento consiste de quatro extrações sucessivas: etapa trocável, etapa redutível, etapa oxidável e etapa residual. Os metais extraídos na etapa 1 (ácido acético 0,11 mol/L) correspondem aos metais trocáveis. Metais extraídos na etapa 2 (cloridrato de hidroxilamina 0,5 mol/L acidificada com HNO₃) correspondem aos metais associados a óxidos de ferro e manganês. Os extraídos na etapa 3 (peróxido de hidrogênio 8,8 mol/L e acetato de amônio 1,0 mol/L acidificado com HNO₃) correspondem aos metais associados à matéria orgânica e sulfetos. A etapa 4 (água régia) contém os metais associados à fração não silicática dos sedimentos. Dessa forma, as etapas 1, 2, 3 e 4 referem-se, respectivamente, às etapas trocável, redutível, oxidável e residual (Tessier *et al.* 1979, Lima *et al.* 2001, Rauret *et al.* 2001, Morillo *et al.* 2002). O esquema de extração seqüencial proposto por Rauret *et al.* (2001) certifica Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nas etapas trocável, redutível e oxidável. Para a etapa residual e para a digestão com água régia, efetuada no sedimento original, os valores não são certificados e sim indicados.

A Tabela 3.4 apresenta os valores obtidos para o material de referência BCR-701 e as taxas de recuperação obtidas. Observa-se que os valores encontrados para as taxas de recuperação foram satisfatórios para a maioria dos elementos variando de 85% a 113% com exceção do Cr na etapa 1 com 133% de taxa de recuperação.

A Tabela 3.5 apresenta a concentração média obtida em cada etapa do esquema de extração seqüencial utilizado e os resultados obtidos na digestão com água régia (DAR) efetuada no sedimento original. Esta comparação foi utilizada para avaliar a taxa de recuperação obtida entre a soma das quatro etapas da extração seqüencial e da extração direta realizada através da digestão com água régia (Davidson *et al.* 1998). Observa-se que os resultados estiveram satisfatórios para a maioria dos elementos com taxas de recuperação variando de 81% a 117% com exceção do Cu (67% a 74%). Este elemento apresentou, em todos os pontos, valores obtidos na soma das etapas inferiores aos valores encontrados para a digestão com água régia direta no sedimento original. Isso pode ser explicado por um problema analítico observado na etapa 2, onde o limite de quantificação esteve bastante alterado (<23,0 mg/kg) impedindo a quantificação do cobre nessa fração.

Tabela 3.4 - Resultados da extração sequencial aplicado ao material de referência BCR-701

		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Etapa 1	LQ	0,41	0,55	0,11	1,13	3,55	0,94
	VC	7,34	2,26	49,3	15,4	3,18	205
	VO	7,86	3,01	50,1	15,0	3,24	201
	s	0,21	0,13	1,52	0,51	0,26	1,84
	TR (%)	107	133	102	97	102	98
Etapa 2	LQ	0,50	2,70	23,0	6,00	7,2	8,40
	VC	3,77	45,7	124	26,6	126	114
	VO	4,25	45,1	111	26,5	126	113
	s	0,42	1,22	7,03	1,87	1,82	1,10
	TR (%)	113	99	89	100	100	99
Etapa 3	LQ	0,55	0,29	0,30	1,36	4,14	2,20
	VC	0,27	143	55,2	15,3	9,30	45,7
	VO	< LQ	129	49,6	14,5	9,24	40,5
	s	-	1,13	6,64	0,80	1,45	0,21
	TR (%)	-	90	90	95	99	89
Etapa 4	LQ	10,0	1,14	1,64	0,83	15,5	0,42
	VI	0,13	62,5	38,5	41,4	11	95,0
	VO	< LQ	53,3	38,0	35,3	< LQ	86,9
	s	-	6,11	0,23	4,41	-	0,49
	TR (%)	-	85	99	85	-	91
DAR	LQ	10,0	1,14	1,64	0,83	15,5	0,42
	VI	11,7	272	275	103	143	454
	VO	< LQ	254	274	96,6	145	449
	s	-	10,97	4,31	2,1	5,31	12,9
	TR (%)	-	94	100	94	101	99

LQ=Limite de Quantificação, VC=Valor Certificado, VI=Valor Indicado e VO=Valor obtido (média da triplicata)
s= desvio padrão para triplicata, TR(%)=Taxa de Recuperação, DAR=Digestão com Água Régia

Tabela 3.5 - Concentração média extraída em cada etapa da extração sequencial

Amostra	Etapas	As mg/kg	Ba mg/kg	Cd mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Mn mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Zn mg/kg
P1	E1	<2,79 (-)	30,4 (0,3)	<0,41 (-)	2,64 (0,11)	<0,55 (-)	2,61 (0,22)	875 (8)	1,34 (0,20)	<3,55 (-)	2,88 (0,08)
	E2	<3,70 (-)	77,0 (3,9)	<0,50 (-)	11,1 (0,1)	<2,70 (-)	<23,0 (-)	2803 (152)	5,84 (0,14)	27,5 (1,8)	<8,40 (-)
	E3	<5,30 (-)	5,36 (0,28)	<0,55 (-)	2,99 (0,27)	3,86 (0,07)	2,11 (0,50)	223 (16)	9,24 (0,52)	<4,14 (-)	3,50 (1,07)
	E4	12,0 (0,8)	14,5 (2,6)	16,8 (1,0)	4,00 (0,32)	50,1 (4,0)	28,2 (1,1)	715 (21)	38,9 (2,3)	21,1 (1,5)	48,1 (2,1)
	Soma ¹	12,0 (-)	127 (-)	16,8 (-)	20,7 (-)	54,0 (-)	32,9 (-)	4616 (-)	55,3 (-)	48,7 (-)	54,5 (-)
	DAR ²	11,0 (1,7)	129 (4)	20,0 (0,8)	18,8 (0,2)	60,3 (3,0)	47,1 (1,2)	4386 (20)	57,4 (1,5)	49,5 (4,5)	66,5 (1,2)
	TR (%) ³	109 (-)	99 (-)	84 (-)	110 (-)	90 (-)	70 (-)	105 (-)	96 (-)	98 (-)	82 (-)
P2	E1	<2,79 (-)	72,3 (1,1)	<0,41 (-)	6,96 (0,16)	0,56 (0,07)	5,88 (0,05)	2652 (42)	2,74 (0,06)	<3,55 (-)	7,71 (0,37)
	E2	<3,70 (-)	16,1 (0,1)	<0,50 (-)	5,81 (0,01)	<2,70 (-)	<23,0 (-)	543 (2)	<6,00 (-)	15,0 (1,4)	<8,40 (-)
	E3	<5,30 (-)	10,4 (0,1)	<0,55 (-)	3,35 (0,04)	6,83 (0,09)	3,23 (1,1)	188 (3)	10,9 (0,1)	<4,14 (-)	3,66 (1,18)
	E4	10,6 (1,3)	21,8 (1,1)	17,9 (0,3)	3,85 (0,28)	84,4 (1,3)	29,6 (0,4)	613 (2)	43,5 (0,9)	25,7 (2,6)	48,9 (0,47)
	Soma ¹	10,6 (-)	121 (-)	17,9 (-)	20,0 (-)	91,8 (-)	38,7 (-)	3996 (-)	57,2 (-)	40,7 (-)	60,3 (-)
	DAR ²	9,55 (1,48)	116 (2)	20,8 (0,2)	17,3 (0,51)	99,2 (1,3)	58,0 (1,3)	3626 (45)	60,2 (0,9)	47,9 (5,9)	68,1 (1,2)
	TR (%) ³	111 (-)	104 (-)	86 (-)	115 (-)	93 (-)	67 (-)	110 (-)	95 (-)	85 (-)	88 (-)
P3	E1	<2,79 (-)	39,7 (0,4)	<0,41 (-)	9,82 (0,24)	1,27 (0,07)	4,30 (0,17)	555 (16)	2,94 (0,02)	<3,55 (-)	3,67 (0,52)
	E2	<3,70 (-)	11,1 (0,6)	<0,50 (-)	8,08 (0,39)	4,65 (0,15)	<23,0 (-)	122 (4)	<6,00 (-)	9,35 (1,30)	<8,40 (-)
	E3	<5,30 (-)	5,99 (0,18)	<0,55 (-)	4,60 (0,05)	21,6 (0,1)	3,90 (0,21)	57 (2)	7,71 (0,24)	<4,14 (-)	2,77 (0,60)
	E4	4,14 (0,40)	20,0 (1,5)	17,1 (0,6)	6,46 (0,43)	278 (11)	37,3 (1,2)	218 (13)	91,6 (7,4)	23,2 (1,7)	44,0 (2,5)
	Soma ¹	4,14 (-)	76,8 (-)	17,2 (-)	29,0 (-)	305 (-)	45,5 (-)	951 (-)	102 (-)	32,6 (-)	50,4 (-)
	DAR ²	3,82 (1,87)	74,1 (1,8)	19,4 (0,2)	24,8 (0,3)	310 (4)	61,1 (1,6)	877 (5)	101 (3)	37,2 (2,9)	57,3 (0,7)
	TR (%) ³	108 (-)	104 (-)	88 (-)	117 (-)	98 (-)	74 (-)	108 (-)	101 (-)	88 (-)	88 (-)
P4	E1	<2,79 (-)	135 (1)	<0,41 (-)	9,64 (0,03)	0,75 (0,02)	6,43 (0,15)	4144 (28)	4,63 (0,13)	<3,55 (-)	8,56 (0,18)
	E2	<3,70 (-)	28,7 (0,5)	<0,50 (-)	10,1 (0,3)	<2,70 (-)	<23,0 (-)	585 (55)	6,94 (0,22)	20,3 (1,7)	<8,40 (-)
	E3	<5,30 (-)	18,4 (0,2)	<0,55 (-)	5,07 (0,06)	9,62 (0,05)	3,32 (0,12)	279 (3)	16,2 (0,3)	<4,14 (-)	2,91 (0,10)
	E4	18,5 (0,4)	35,6 (0,4)	24,0 (0,6)	5,67 (0,16)	112 (2)	47,6 (0,4)	1082 (18)	67,6 (0,8)	36,3 (4,5)	79,4 (0,7)
	Soma ¹	18,5 (-)	218 (-)	24,0 (-)	30,5 (-)	122 (-)	57,4 (-)	6090 (-)	95,4 (-)	56,6 (-)	90,9 (-)
	DAR ²	19,9 (1,2)	218 (6)	28,9 (0,1)	26,4 (0,5)	136 (2)	84,9 (0,6)	5389 (64)	103 (2)	64,9 (4,3)	112 (1)
	TR (%) ³	93 (-)	100 (-)	83 (-)	115 (-)	90 (-)	68 (-)	113 (-)	93 (-)	87 (-)	81 (-)

1-Soma=E1+E2+E3+E4

2-DAR= Digestão com Água Régia efetuada no sedimento original (da tabela)

3-TR (%)= Taxa de Recuperação, onde: TR=[(E1+E2+E3+E4)/DAR]x100

Valor em parêntese representa o s (desvio padrão) para as triplicatas

Os gráficos apresentados a seguir mostram a distribuição dos elementos estudados nas diferentes frações dos sedimentos de duas maneiras: a partir dos valores absolutos dos metais extraídos em cada fração, com o objetivo de comparar os teores dos metais extraídos nos sedimentos estudados e; através de valores em porcentagens dos metais extraídos a fim de entender o que a quantidade extraída em cada etapa de extração representa em relação à concentração total do elemento.

A distribuição do As e Cd nas diferentes etapas da extração não foi ilustrada graficamente, uma vez que apresentam teores abaixo do limite de quantificação da técnica analítica utilizada para as etapas trocável, redutível e oxidável. Através da tabela 3.5 pode-se observar que maiores concentrações de As e Cd são observadas no sedimento do ponto P4.

Através da Figura 3.36 observa-se teores de bário distribuídos em todas as frações estudadas. A Figura 3.36a mostra que o teor total de bário extraído é maior no ponto P4. Os pontos P2, P3 e P4 apresentam comportamento semelhante, ou seja, nesses pontos o bário está predominantemente associado à fração trocável (52% a 62%). Já no ponto P1 observa-se maior extração na etapa redutível (61%), o que representa uma maior associação desse elemento a óxidos de ferro e manganês presentes no sedimento como material amorfo. Na etapa oxidável, pequena quantidade de Ba foi extraída (4% a 9%) e na etapa residual a quantidade de Ba extraída representa de 11% a 26% da concentração total (Figura 3.36b).

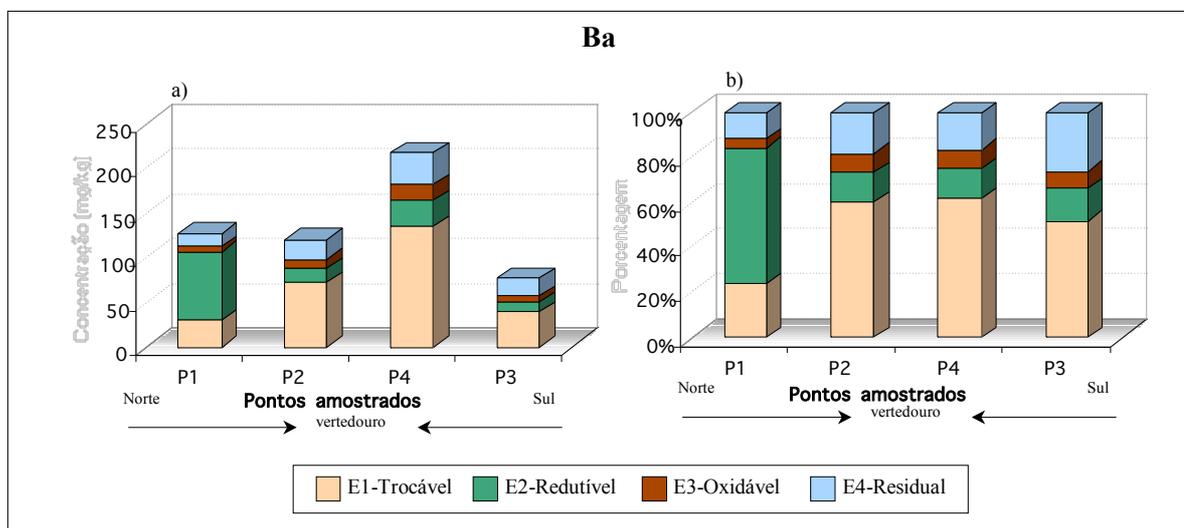


Figura 3.36 - Distribuição dos teores de Ba nas frações dos sedimentos dos pontos P1, P2, P3 e P4. a) valores absolutos e b) valores em porcentagem

O Co também foi extraído em todas as etapas, ou seja, apresenta associação nas quatro frações geoquímicas observadas. Através da Figura 3.27a observam-se maiores teores de Co no ponto P4. No ponto P1, a distribuição do Co apresenta comportamento diferente quando comparado aos outros pontos e está, predominantemente, presente na etapa redutível (53%), ou seja, associado a óxidos de ferro e manganês. Neste ponto a distribuição observada nas frações trocável, oxidável e residual é igual a, respectivamente, 13%, 14% e 19%. Nos pontos P2, P3 e P4 a distribuição do Co nas etapas se apresentam de maneira semelhante, em torno de 30% nas etapas trocável e redutível e 20% nas etapas oxidável e residual (Figura 3.37b).

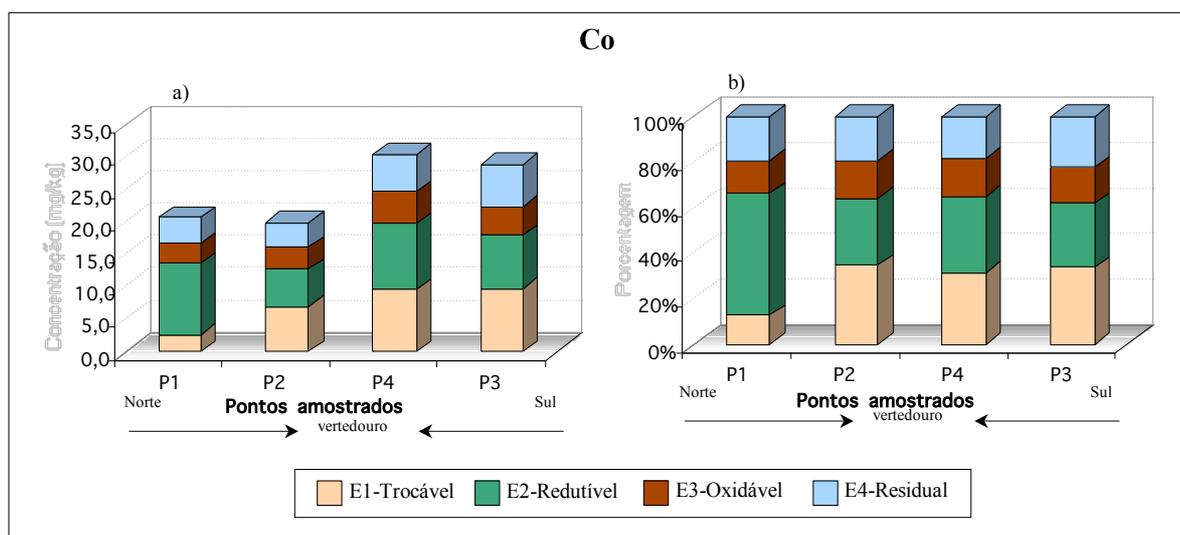


Figura 3.37 - Distribuição dos teores de Co nas frações dos sedimentos dos pontos P1, P2, P3 e P4. a) valores absolutos e b) valores em porcentagem

A Figura 3.38a mostra altos teores de Cr no sedimento do ponto P3. No entanto, as porcentagens extraídas revelam comportamento semelhante nos quatro pontos amostrados, ou seja, maior quantidade extraída na etapa residual (91 a 93%) e pequenas quantidades nas outras etapas. Na etapa redutível os teores obtidos para os pontos P1, P2 e P4 apresentam valores abaixo do limite de quantificação e o ponto P3 apresenta 1,5% de associação de Cr a óxidos de ferro e manganês. Na etapa oxidável houve variação de 7,1% a 7,9%, e a etapa trocável revela porcentagens tão pequenas que não podem ser visualizadas graficamente (0,4% a 0,6%) (Figura 3.38b).

O Cu apresenta teores mais elevados no ponto P4 (Figura 3.39a). A ausência da extração do Cu na etapa redutível está relacionada ao elevado limite de quantificação para a técnica analítica utilizada (Tabela 3.5). Dessa forma, a distribuição do Cu ficou restrita às outras etapas, apresentando maior quantidade na etapa residual (76% a 86%) e uma pequena quantidade nas etapas trocável (7,9% a 15%) e oxidável (5,8% a 8,6%) (Figura 3.39b).

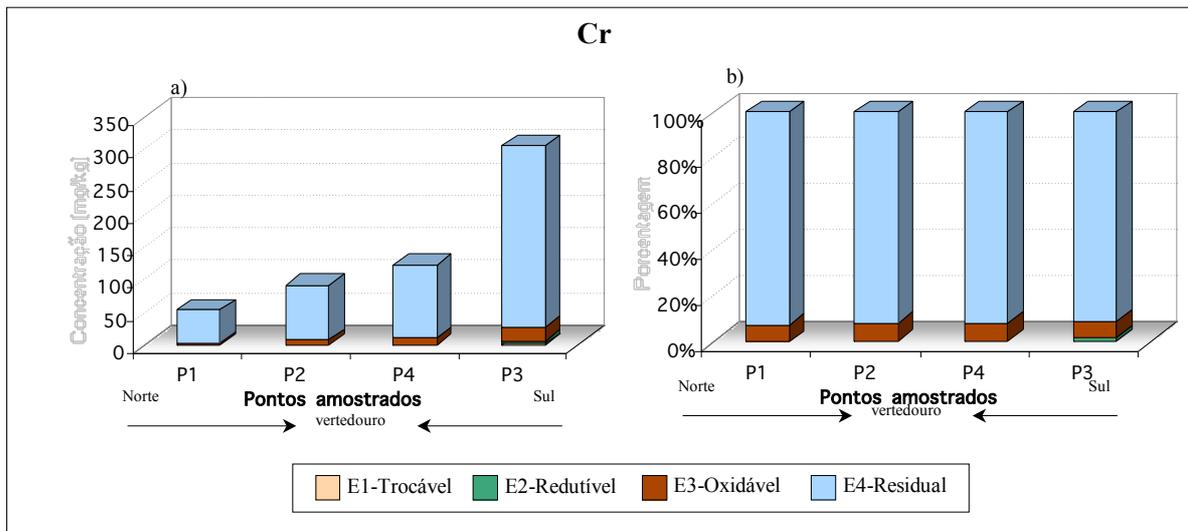


Figura 3.38 – Distribuição dos teores de Cr nas frações dos sedimentos dos pontos P1, P2, P3 e P4. a) valores absolutos e b) valores em percentagem

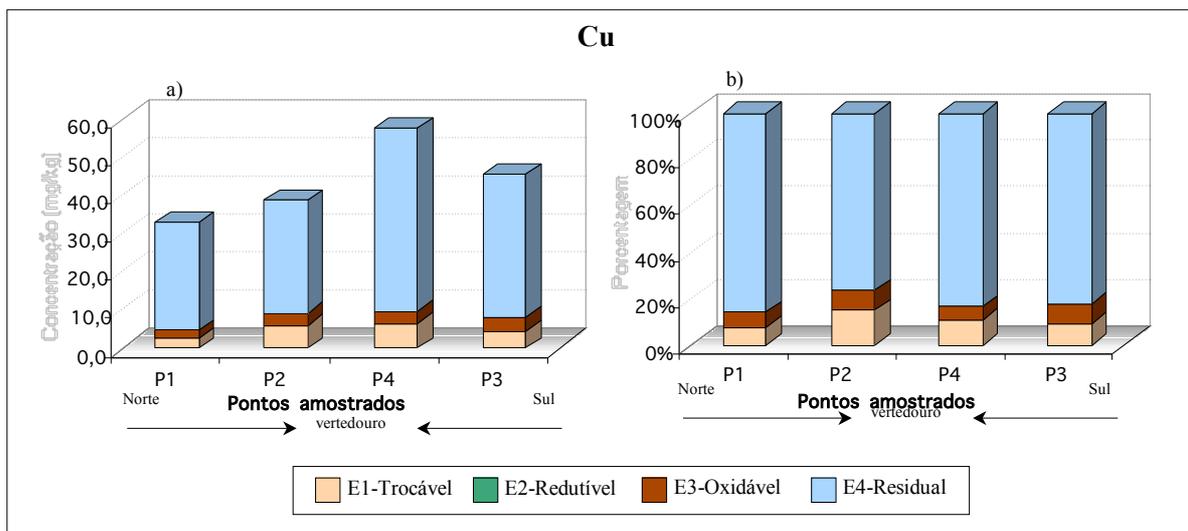


Figura 3.39 - Distribuição dos teores de Cu nas frações dos sedimentos dos pontos P1, P2, P3 e P4. a) valores absolutos e b) valores em percentagem

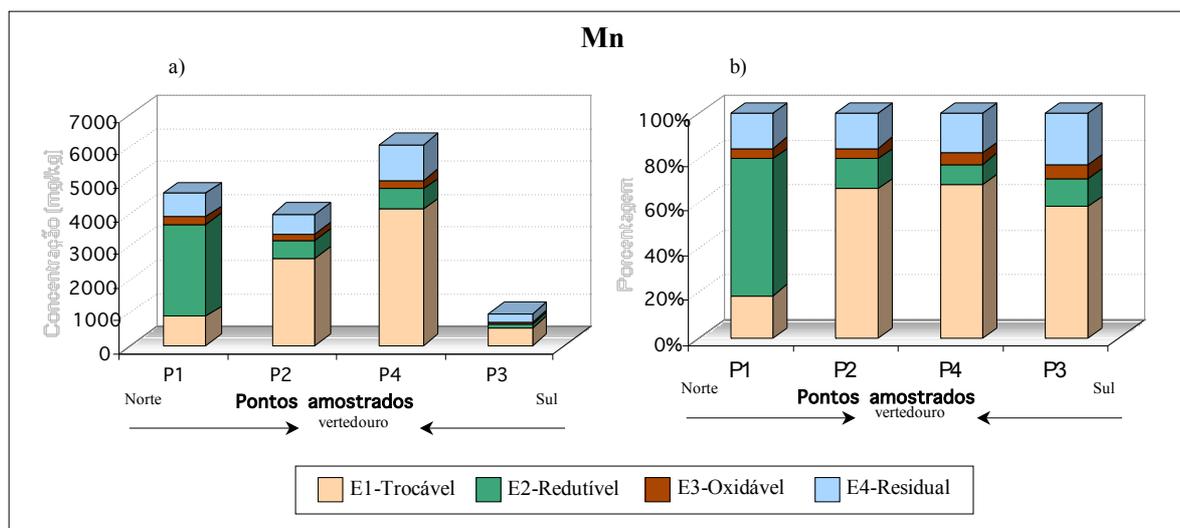


Figura 3.40 - Distribuição dos teores de Mn nas frações dos sedimentos dos pontos P1, P2, P3 e P4. a) valores absolutos e b) valores em porcentagem

A distribuição do Mn nas diferentes frações dos sedimentos é comparável a do Ba (Figura 3.36a e Figura 3.40a). Os pontos P2, P3 e P4 apresentam comportamento semelhante, ou seja, nesses pontos o manganês está predominantemente associado à fração trocável (58% a 68%). Já no ponto P1 observa-se maior extração na etapa redutível (61%), ou seja, uma maior associação desse elemento a óxidos ou mesmo fazendo parte de sua estrutura. Todos os pontos apresentam uma pequena associação de Mn à fase oxidável (5% e 6%) e uma associação de 15% a 23% na fração residual (Figura 3.40b).

O Ni foi extraído em todas as etapas nos pontos P1 e P4. A associação do Ni está, principalmente, relacionada à fração residual (70% a 90%). A presença deste elemento é observada na etapa trocável em pequenas quantidades (2,4% a 4,8%). Na etapa redutível, os pontos P1 e P4 apresentam, respectivamente, 11% e 7,3% de associação e os pontos P2 e P3 apresentam teores de Ni abaixo do limite de quantificação da técnica analítica utilizada (Tabela 3.5). Os pontos P1, P2 e P4 revelam quantidades significativas (17% a 19%) de Ni presente na etapa oxidável (referente à associação deste elemento à matéria orgânica e sulfetos). O ponto P3, apesar de ser o mais concentrado para Ni, com 102 mg/kg de extração total (Figura 3.41a), apresenta apenas 7,5% associado à fração oxidável (Figura 3.41b).

A presença de Pb é observada nas etapas redutível e residual, uma vez que para as outras etapas os teores encontrados apresentam valores abaixo do limite de quantificação da técnica analítica utilizada (Figura 3.42a e Tabela 3.5). Nos pontos P2, P3 e P4, a distribuição do Pb apresenta comportamento semelhante e está, predominantemente, associado à fração residual (63% a 71%) e em menores quantidades na etapa redutível (29% a 37%). No ponto P1, o Pb está principalmente associado a óxidos de ferro e manganês (estando presente em 57% na etapa redutível) (Figura 3.42b).

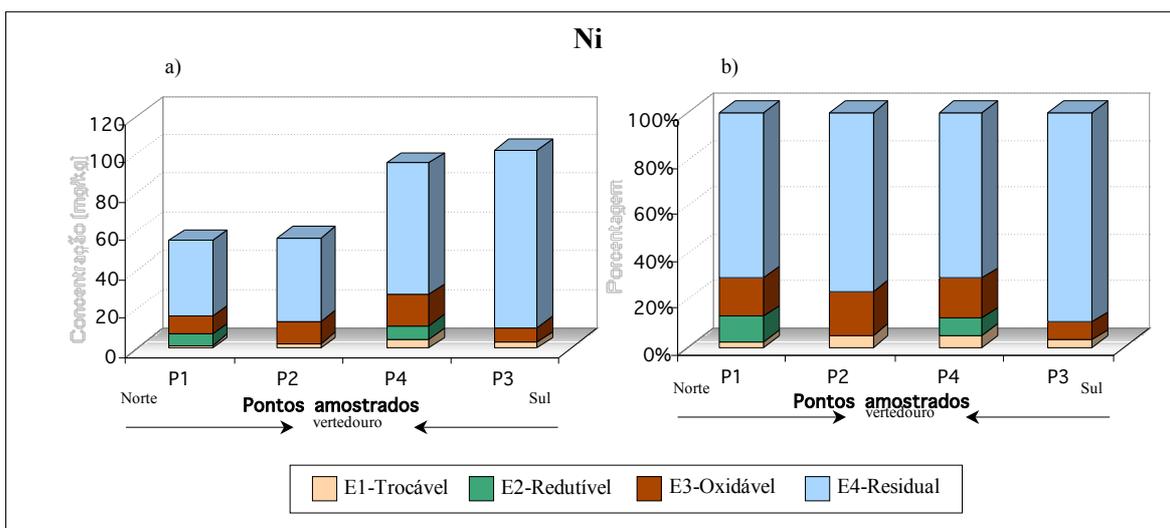


Figura 3.41 - Distribuição dos teores de Ni nas frações dos sedimentos dos pontos P1, P2, P3 e P4. a) valores absolutos e b) valores em percentagem

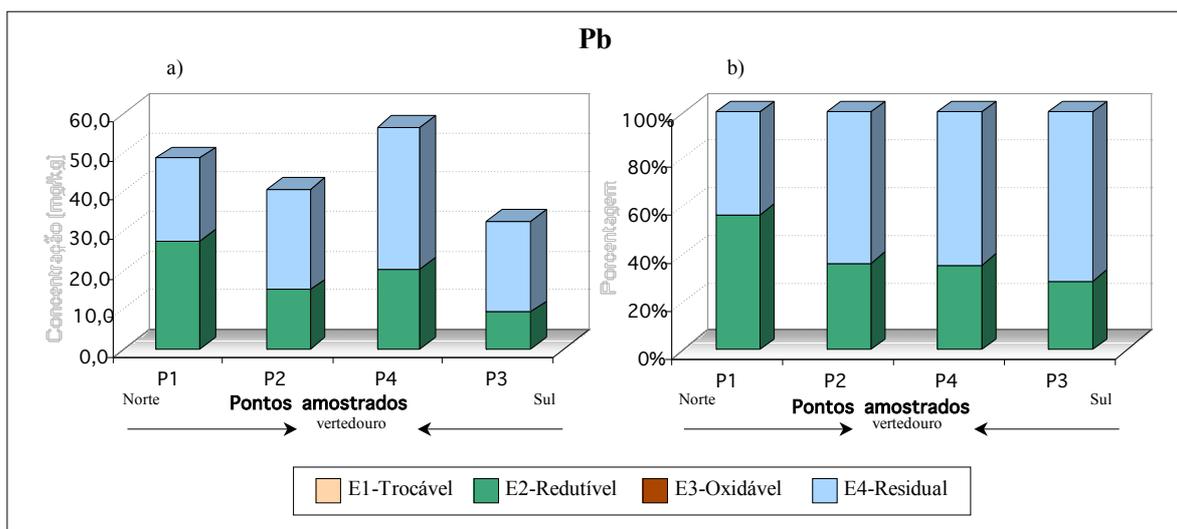


Figura 3.42- Distribuição dos teores de Pb nas frações dos sedimentos dos pontos P1, P2, P3 e P4. a) valores absolutos e b) valores em percentagem

A distribuição do Zn nas diferentes etapas da extração apresenta comportamento semelhante ao Cu, com valores encontrados para a etapa redutível abaixo do limite de quantificação da técnica analítica utilizada. Dessa forma, a distribuição do Zn também ficou restrita as outras etapas, estando presente em maior quantidade na etapa residual (81% a 88%) e em pequena quantidade nas etapas trocável (5,3% a 13%) e oxidável (3,2% a 6,4%) (Figura 3.43a e Figura 3.43b).

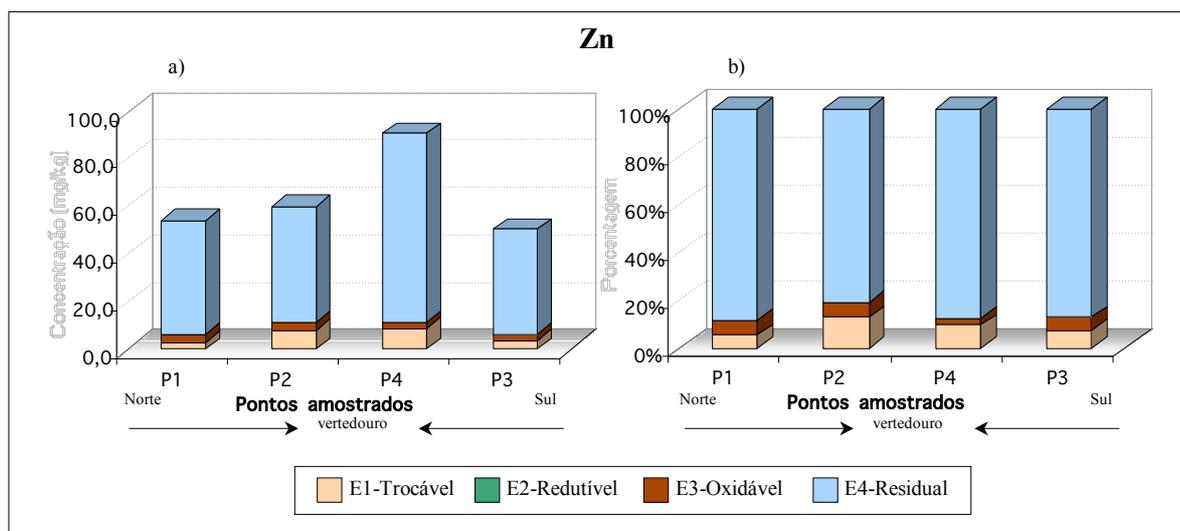


Figura 3.43 - Distribuição dos teores de Zn nas frações dos sedimentos dos pontos P1, P2, P3 e P4. a) valores absolutos e b) valores em percentagem

Em geral, foi observado que os elementos As, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn estão predominantemente associados à fração residual do sedimento e, portanto, em condições naturais, dificilmente serão disponibilizados para o meio aquoso. Já os elementos Ba, Mn e Co estão distribuídos em todas as frações estudadas, ou seja, trocável, redutível, oxidável e residual. Esse fato indica que esses elementos podem ser tornar disponíveis com possíveis alterações nas condições físico-químicas da água, tais como: pH, Eh e OD. A distribuição do Pb no sedimento se restringe a duas frações: redutível e residual. Associação deste elemento à fração redutível sugere uma associação a óxidos de ferro e manganês, indicando que o Pb pode ser disponibilizado para o meio aquoso numa possível condição redutora natural, ou seja, alterações de pH, Eh e OD.

3.2 - ANÁLISE QUÍMICA DAS ÁGUAS DA BARRAGEM DO RIBEIRÃO DA CACHOEIRA

A análise química nas águas da barragem foi realizada de modo a identificar a possível influência dos metais e metalóides encontrados nos sedimentos, principalmente aqueles que se apresentaram associados à fração trocável do sedimento na extração sequencial. Para isso, foram determinados parâmetros físico-químicos (Tabelas 3.6 e 3.7) e teores de metais e metalóides (Tabelas 3.9 e 3.10) nas amostras de águas. Como visto anteriormente, a coleta das amostras de água foi realizada em quatro pontos de amostragem com o objetivo de abranger a contribuição das principais drenagens que deságuam na barragem (Figura 3.44).

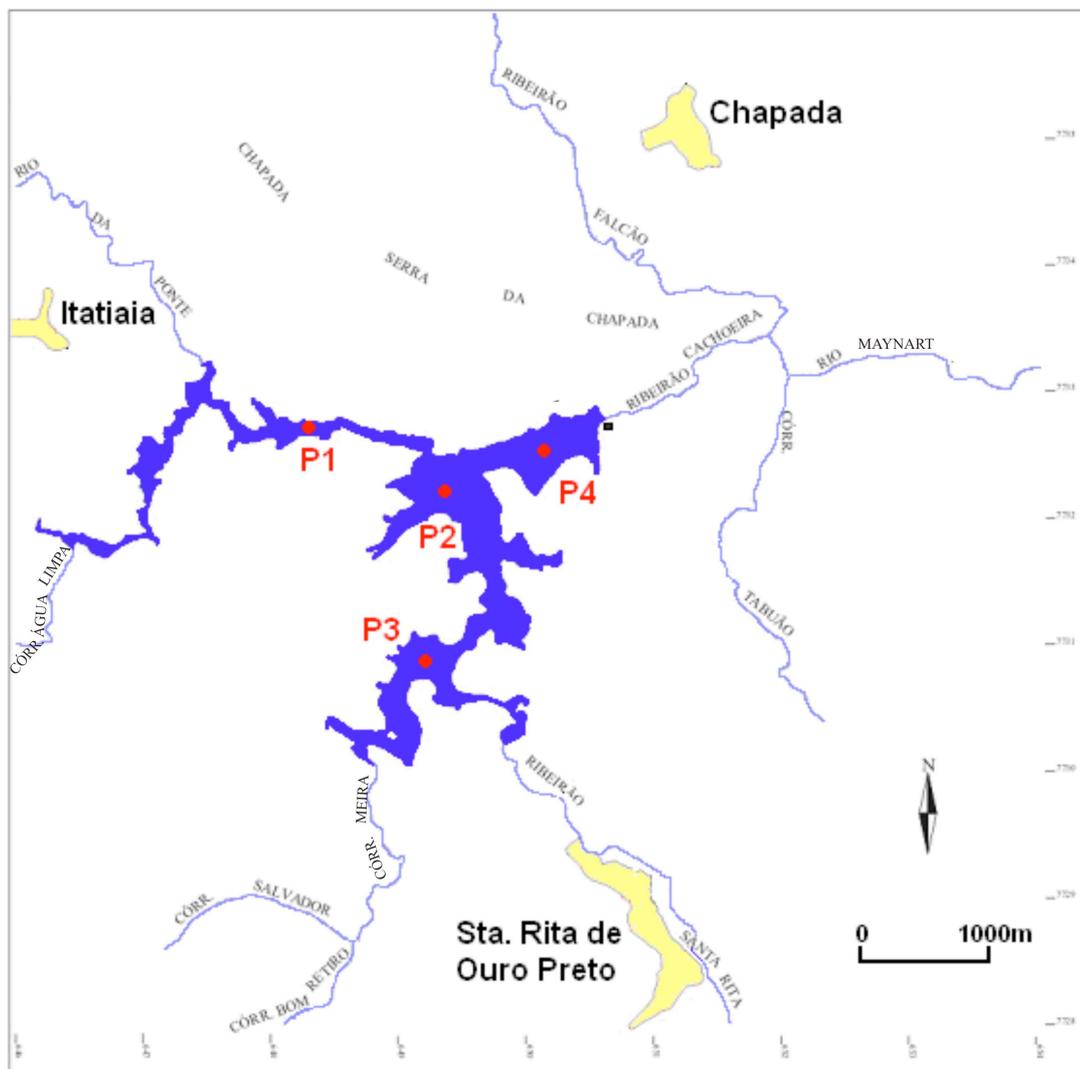


Figura 3.44 – Mapa de localização dos pontos de amostragem de água na Barragem do Ribeirão da Cachoeira.

3.2.1 - Propriedades físico-químicas

3.2.1.1 - Temperatura

A temperatura da água tem importância por sua influência sobre outras propriedades, tais como, reações químicas e solubilidade dos gases. Em lagos e reservatórios observa-se o fenômeno da estratificação térmica (variação de temperatura ao longo da coluna d'água) que representa o resultado do balanço de calor entre a água armazenada e as contribuições externas (radiação solar e atmosférica, troca de calor entre a atmosfera e a água e o calor dos tributários). A ocorrência de estratificação permite a identificação distinta de três zonas verticais: o epilímnio, que representa a camada superior onde a temperatura é geralmente constante; o metalímnio, logo abaixo, onde ocorre o máximo gradiente de temperatura, e a seguir o hipolímnio que se estende até o fundo do lago. A permanência ou semipermanência de estratificação térmica determina a ocorrência também de estratificação química e biológica (Porto *et al.* 1991, Wetzel 2001, Kalff 2002).

Na amostragem de março (verão), a temperatura da água da barragem do Ribeirão da Cachoeira apresentou uma variação de 21,6°C a 25,4°C. Em agosto (inverno), foi observado uma variação de 17,9°C a 20,3°C. A estratificação térmica é melhor observada na amostragem de março/2003 (verão) (Figura 3.45).

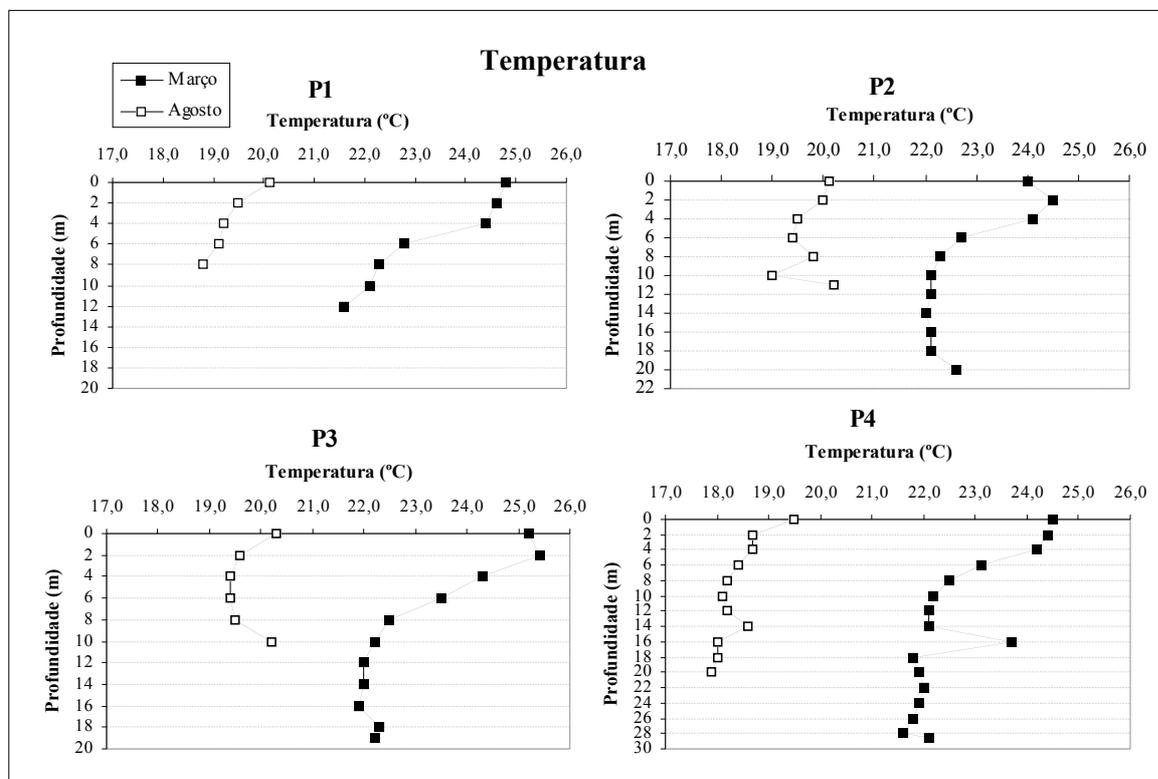


Figura 3.45 – Variação da temperatura na coluna d'água dos pontos amostrados na Barragem do Ribeirão da Cachoeira.

Segundo Esteves (1998) esse padrão diferenciado de estratificação da coluna d'água é observado em lagos tropicais mais profundos e com pouca influência do vento. Nestes lagos observa-se estratificação no verão e desestratificação no inverno. O período de verão, em regiões tropicais, coincide com a maior pluviosidade e, portanto, com o nível d'água mais elevado desses ambientes. Neste período observa-se frequentemente estratificações duradouras que, em muitos casos, abrangem toda a estação de verão. Este fenômeno é resultante da pequena variação diária de temperatura do ar, que para o ecossistema aquático implica em reduzidas perdas de calor para a atmosfera, mesmo no período da madrugada. Outro fator que facilita a estratificação diária neste período é a maior profundidade da coluna d'água.

3.2.1.2 - Turbidez

A turbidez na água é causada pela presença de material em suspensão, tais como silte, argila, matérias orgânicas e inorgânicas, plâncton e outros organismos microscópicos (Greenberg *et al.* 1992). Na amostragem de março (verão) a turbidez variou de 2,4 FTU a 63 FTU e na amostragem de agosto (inverno) houve variação de 3,5 FTU a 30 FTU. Nos os pontos P1, P2 e P3 a turbidez apresentou valores maiores em agosto (inverno), quando o volume de água no reservatório era menor (Figura 3.46).

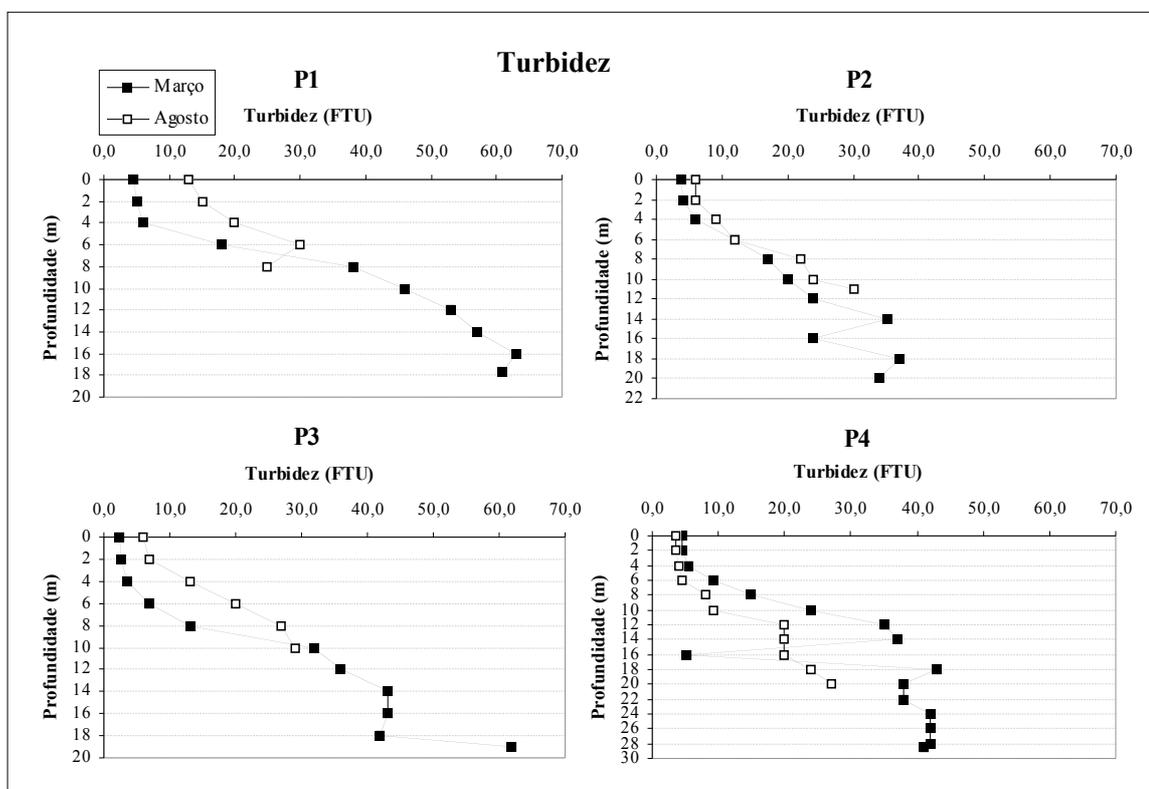


Figura 3.46 - Variação da turbidez na coluna d'água dos pontos amostrados na Barragem do Ribeirão da Cachoeira.

Como esperado, ao longo da coluna d'água a turbidez aumenta quando a água se aproxima da interface água-sedimento. Os maiores valores para turbidez foram encontrados no ponto P1, onde a barragem recebe contribuição do rio da Ponte que tem sua turbidez aumentada, provavelmente, pela presença da extração de topázio observada ao longo do mesmo.

3.2.1.3 - Condutividade Elétrica (CE), Sólidos Totais Dissolvidos (STD) e Salinidade

A condutividade elétrica é a medida da capacidade da água em conduzir corrente elétrica. Esta capacidade depende da presença de íons (da sua concentração total, mobilidade e valência) e da temperatura da água no momento da medição (Greenberg *et al.* 1992). Assim, a concentração de sólidos totais dissolvidos está diretamente relacionada com a condutividade elétrica.

Na amostragem de março (verão) houve variação da condutividade elétrica de 22,3 $\mu\text{S/cm}$ a 36,7 $\mu\text{S/cm}$ e em agosto (inverno) a variação foi de 33,4 $\mu\text{S/cm}$ a 38,9 $\mu\text{S/cm}$. Para os sólidos totais dissolvidos os valores variaram de 14,4 mg/L a 23,9 mg/L na amostragem de março (verão) e de 22,3 mg/L a 25,9 mg/L na amostragem de agosto (inverno). Através da Figuras 3.47 e 3.48 observa-se que na amostragem de março, exceto para o ponto P3, os valores encontrados para a condutividade elétrica e para os sólidos totais dissolvidos decrescem ao longo da coluna d'água e na amostragem realizada em agosto esses valores aumentam ao longo da coluna d'água.

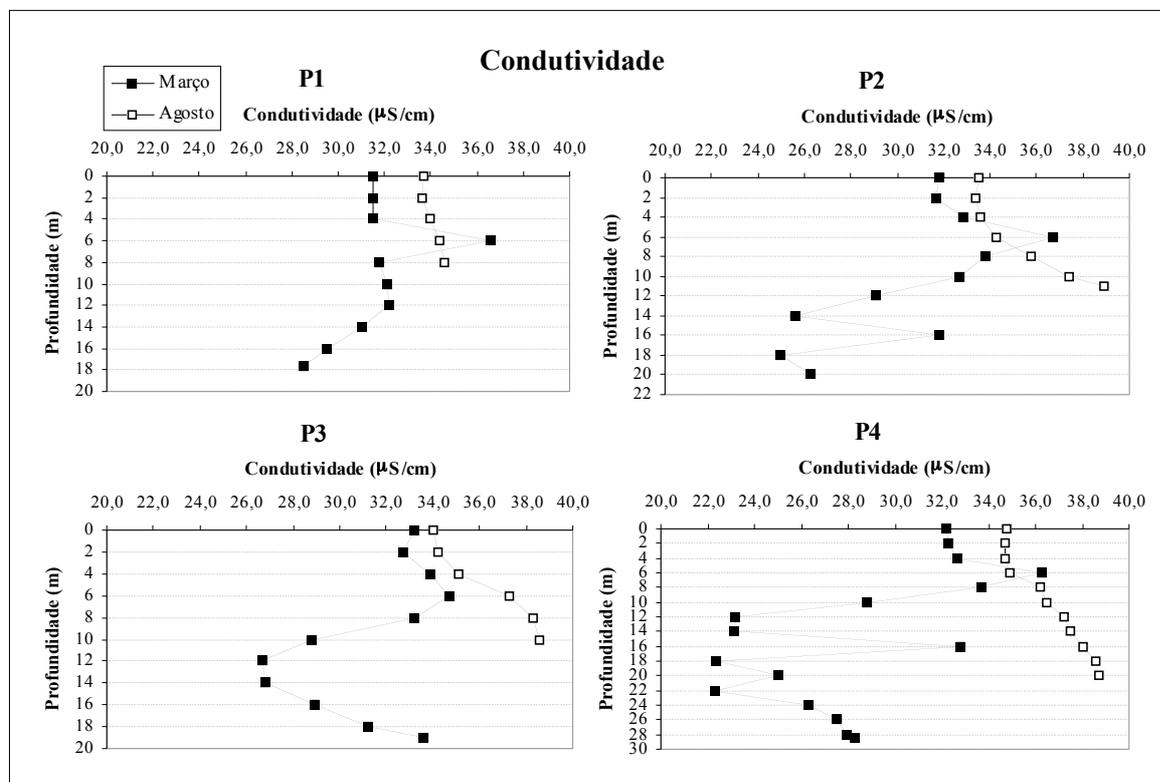


Figura 3.47 - Variação da condutividade elétrica na coluna d'água dos pontos amostrados na Barragem do Ribeirão da Cachoeira.

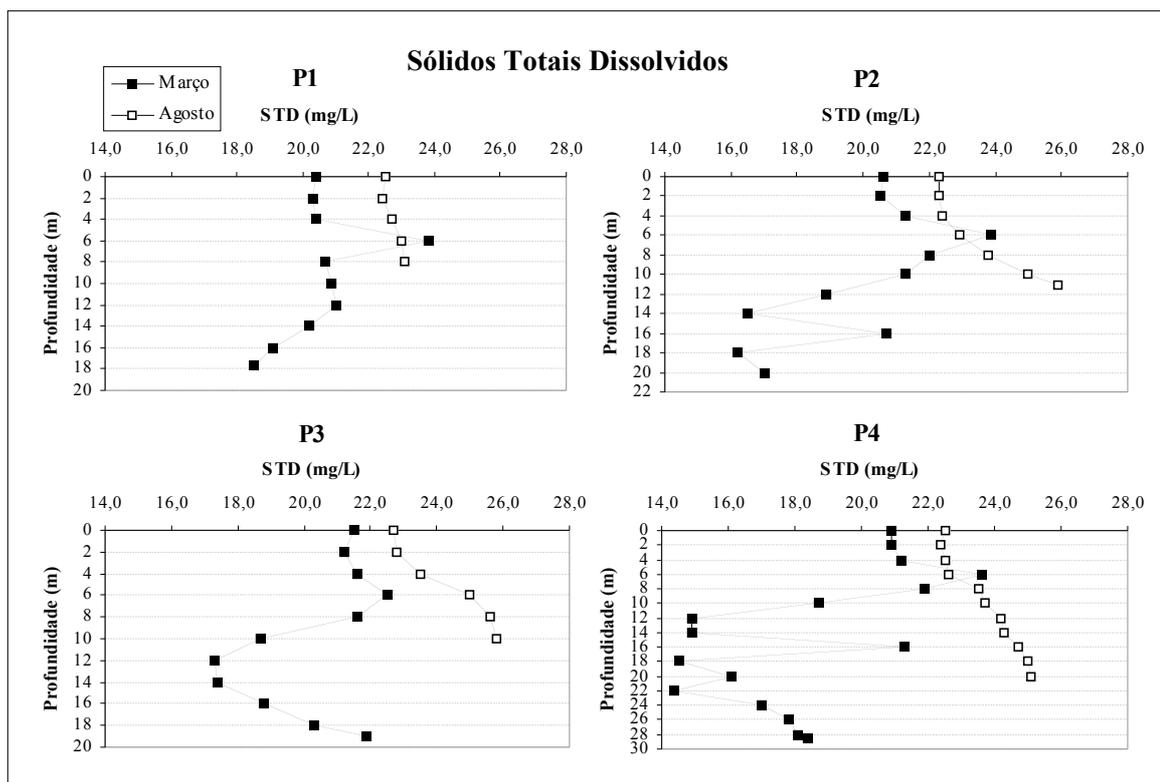


Figura 3.48 - Variação dos sólidos totais dissolvidos (STD) na coluna d'água dos pontos amostrados na Barragem do Ribeirão da Cachoeira.

Esses parâmetros revelaram pequena variação ao longo da barragem, apresentando maiores valores na amostragem realizada em agosto (inverno) o que pode ser justificado pelo menor volume d'água na barragem nesta época. Na profundidade de 6 m da amostragem de março (verão), observa-se um aumento desses parâmetros em todos os pontos amostrados. O que pode ser explicado pela presença de estratificação térmica nesse período onde esse ponto coincide com o metalímnio, região de maior variação de temperatura.

A salinidade expressa a concentração de sais dissolvidos na água e corresponde ao peso, em gramas, dos sais presentes em 1000 g de água. Entre os principais íons responsáveis pela formação de sais em águas, destacam-se os cátions: cálcio, magnésio, sódio, potássio e os ânions: bicarbonato, cloreto e sulfato (Esteves 1998). A salinidade não foi detectada em nenhuma das amostras de água.

3.2.1.4 – Dureza Total

A dureza é devida a presença de cátions metálicos divalentes, os quais são capazes de reagir com o sabão formando precipitados. Os principais íons causadores de dureza são cálcio e magnésio, tendo um papel secundário outros elementos como ferro, manganês, cobre e bário. Geralmente usa-se o teor de cálcio e magnésio de uma água, expresso em teores de carbonato de cálcio, para calcular a dureza. A dureza pode ser expressa como dureza temporária, dureza permanente e dureza total. A

dureza temporária ou dureza de carbonatos é causada pelos íons de cálcio e de magnésio que se combinam com o bicarbonato e o carbonato podendo ser eliminada pela ebulição da água. A dureza permanente ou dureza de não carbonatos (cloretos e sulfatos) é a dureza que persiste após ebulição da água e é produzida pelos íons de cálcio e magnésio que se combinam com os íons de sulfato, cloreto, nitrato e outros. A dureza total é a soma da dureza temporária com a permanente. A alcalinidade expressa em termos de CaCO_3 representa a dureza temporária (Santos 1997).

Nas amostras coletadas em março (verão) os valores encontrados para a dureza total apresentaram uma variação de 8,1 mg/L a 15,4 mg/L. As amostras coletadas em agosto (inverno) apresentaram uma variação na dureza total de 13,0 mg/L a 14,3 mg/L (Figura 3.49). Dessa forma, conforme classificação segundo a dureza, as águas da Barragem do Ribeirão da Cachoeira são classificadas como branda, uma vez que os valores encontrados para a dureza total estão abaixo de 50 mg/L.

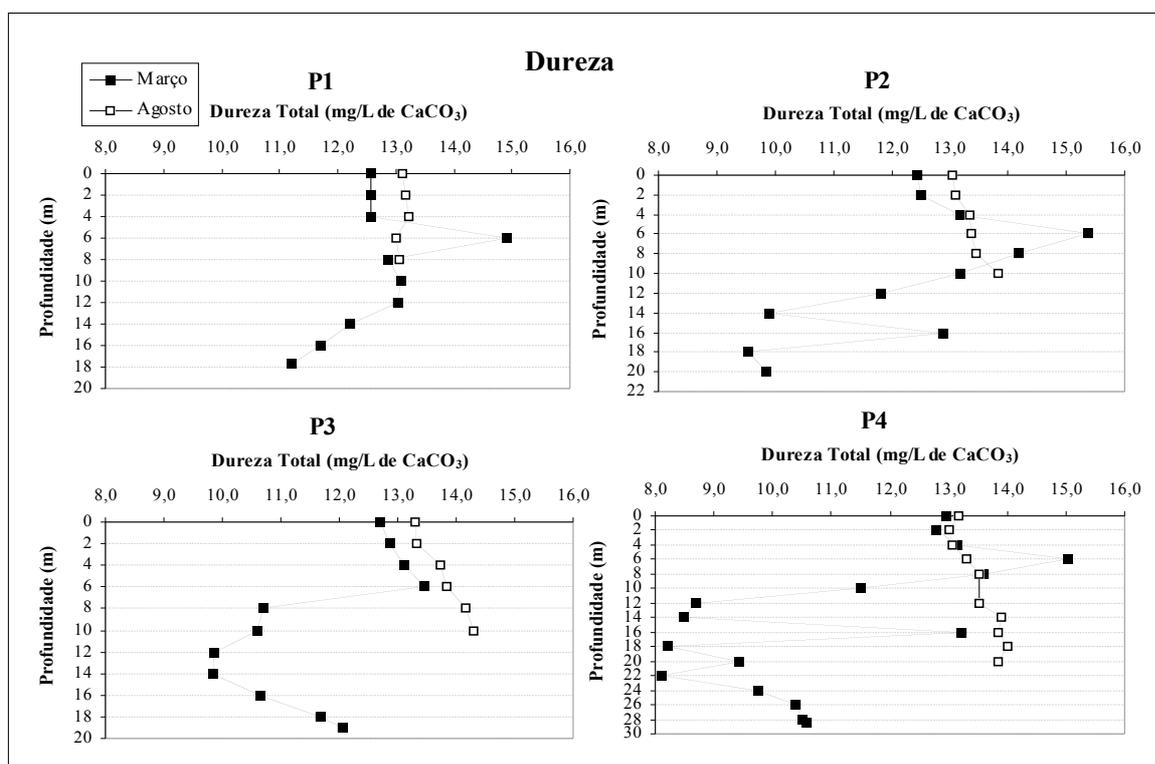


Figura 3.49 - Variação da dureza total na coluna d'água dos pontos amostrados na Barragem do Ribeirão da Cachoeira.

3.2.1.5 - Alcalinidade (HCO_3^-)

A alcalinidade pode ser definida como a capacidade da água em neutralizar ácidos, sendo uma consequência direta, principalmente, da presença ou ausência dos íons hidroxila (OH^-), carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-). A alcalinidade também pode ser influenciada pela presença de boratos (BO_4^{2-}), fosfatos (PO_4^{2-}) e silicatos (SiO_4^{2-}). A principal fonte de espécies provenientes do dióxido de

carbono que são responsáveis pela alcalinidade da água está relacionada a com a dissolução do dióxido de carbono atmosférico. Outras fontes de enriquecimento de dióxido de carbono dissolvido são a respiração das plantas aquáticas e a oxidação da matéria orgânica. A espécie iônica responsável pela alcalinidade depende do pH (potencial hidrogeniônico) do meio. Assim, em pH menor que 6,4 predomina H_2CO_3 , em pH entre 6,4 e 10,3 predomina o íon HCO_3^- e a partir de pH 10,3 o íon dominante é CO_3^{2-} (Kalff 2002, Greenberg *et al.* 1992, Esteves 1998, Hem 1985). Dessa forma, como o pH das amostras apresentou uma variação de 6,65 a 8,70, a espécie química responsável pela alcalinidade da barragem é o íon bicarbonato (HCO_3^-).

Os valores encontrados para alcalinidade apresentaram pequena variação na barragem. Maiores variações nas concentrações ao longo da coluna d'água foram observadas na amostragem de março (verão) que pode ser justificado pela presença de estratificação térmica nesta época. As maiores concentrações também foram observadas na amostragem de março (verão). Esta época de maior volume d'água na barragem coincide com maior pluviosidade que tem influencia direta na energia das drenagens que alimentam a barragem. Na amostragem de março (verão) a alcalinidade variou de 17,35 mg/L a 32,23 mg/L e na amostragem de agosto (inverno) a variação foi de 20,01 mg/L a 27,08 mg/L (Figura 3.50).

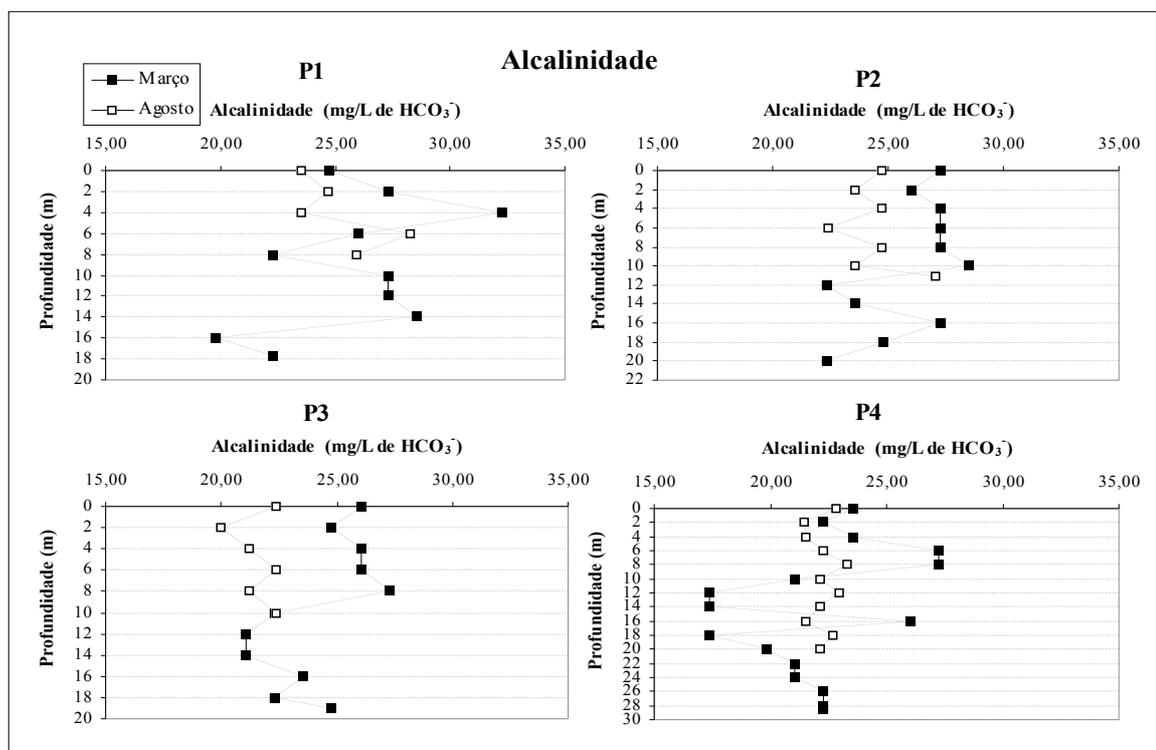


Figura 3.50 - Variação da alcalinidade na coluna d'água dos pontos amostrados na Barragem do Ribeirão da Cachoeira.

3.2.1.5 - Potencial Redox (Eh)

O potencial redox é o índice numérico da intensidade das condições oxidantes ou redutoras dentro de um sistema. O eletrodo de Hidrogênio é usado como referência e tem potencial redox igual a zero volts. Potencial positivo indica que o sistema está relativamente oxidante e potencial negativo indica que o sistema está relativamente redutor (Hem 1985).

Na amostragem de março (verão) o potencial de oxidação e redução (Eh) variou de 29 mV a 127 mV. Observa-se um pequeno aumento no valor de Eh ao longo da coluna d'água e para os pontos P1, P3 e P4 houve uma queda significativa na interface água-sedimento, mostrando as condições redutoras nessa região.

Em agosto (inverno) foram encontrados os maiores valores para Eh variando de 93 mV a 158 mV. Nos pontos P1, P2 e P3 foi observado um comportamento não esperado na interface água-sedimento, uma vez que o valor de Eh apresentou um aumento nessa região (Figura 3.51).

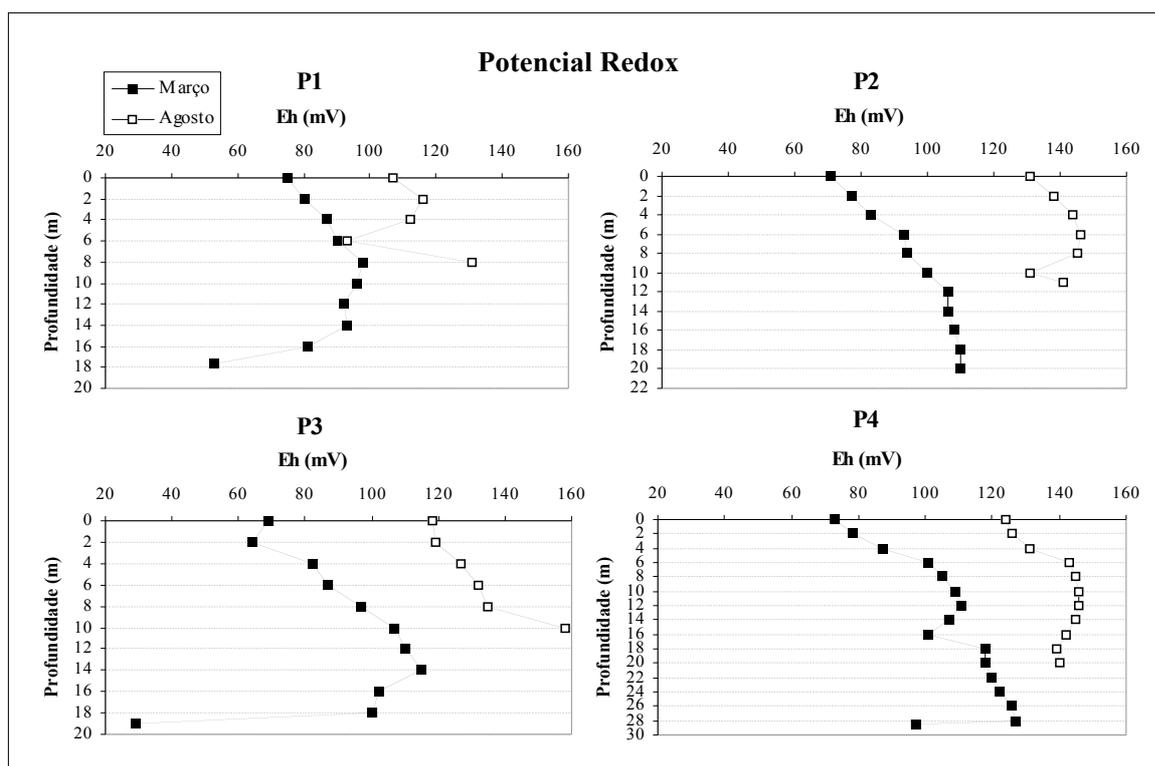


Figura 3.51 - Variação do potencial de oxidação e redução (Eh) na coluna d'água dos pontos amostrados na Barragem do Ribeirão da Cachoeira.

3.2.1.7 - Potencial Hidrogeniônico (pH)

O potencial hidrogeniônico (pH) é definido como o logaritmo negativo da concentração de íons H^+ , ou seja, $pH = -\log [H^+]$. É uma importante medida no estudo da qualidade das águas, pois

influencia na dissolução e precipitação de várias substâncias, além de controlar a especiação das mesmas (Greenberg *et al.* 1992, McCutcheon 1993).

Os valores encontrados para pH apresentaram-se relativamente maiores na amostragem de agosto (inverno) variando de 6,79 a 7,74. Nessa época, para os pontos P1, P2 e P4 foi observado um decréscimo do pH ao logo da coluna d'água. O ponto P3 apresentou comportamento diferente quando comparado a outros pontos amostrados e na interface água-sedimento houve um aumento de pH. A amostragem de março (verão) apresentou maior variação de pH (6,65 a 8,70) na distribuição vertical da coluna d'água. Além disso, foi observado um decréscimo ao longo da coluna d'água e um aumento significativo nas amostras coletadas próximas à interface água-sedimento (Figura 3.52).

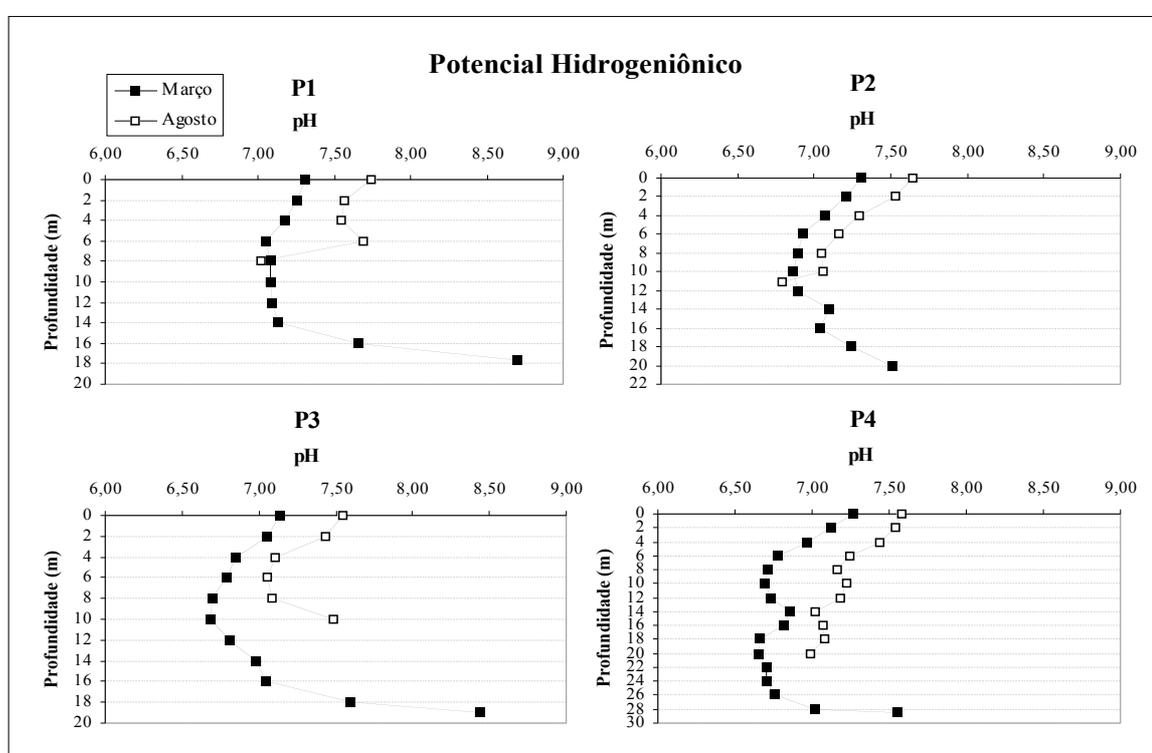


Figura 3.52 - Variação do pH na coluna d'água dos pontos amostrados na Barragem do Ribeirão da Cachoeira.

3.2.1.8 - Oxigênio Dissolvido e Dióxido de Carbono Dissolvido

O oxigênio é um dos gases mais importantes na dinâmica e na caracterização de ecossistemas aquáticos. As principais fontes de oxigênio para a água são o oxigênio atmosférico e a fotossíntese realizada pelas plantas aquáticas. Por outro lado, perdas ocorrem devido a fatores como: consumo pela decomposição de matéria orgânica, perdas para a atmosfera, respiração de plantas e animais aquáticos e oxidação de íons metálicos como, por exemplo, o ferro e o manganês. A concentração de oxigênio dissolvido na água depende da temperatura, pressão e em menor grau da concentração de sais dissolvidos. Assim, com a elevação da temperatura e diminuição da pressão, ocorre redução da solubilidade do oxigênio na água (Kalff 2002, Esteves 1998, Hem 1985).

Observam-se maiores concentrações de oxigênio dissolvido na amostragem realizada em agosto (inverno) devido à diminuição da temperatura nessa época. Na amostragem de março (verão) a concentração de oxigênio dissolvido variou de 3,14 mg/L a 7,47 mg/L e em agosto (inverno) foi observado uma variação de 3,61 mg/L a 8,27 mg/L. Como esperado, observa-se um decréscimo de oxigênio dissolvido ao longo da coluna d'água (Figura 3.53). O menor valor de oxigênio dissolvido foi encontrado no ponto P3. Esse ponto está localizado na porção sul da barragem, onde a mesma recebe esgoto doméstico de um pequeno distrito (Santa Rita de Ouro Preto) o que pode estar aumentando a quantidade de matéria orgânica nessa região responsável por maior consumo de oxigênio nesse ponto.

A concentração de dióxido de carbono dissolvido em água mostra, freqüentemente, uma relação inversa com o oxigênio dissolvido. Dióxido de carbono dissolvido é um produto da respiração de plantas e animais aquáticos, da fotossíntese e do dióxido de carbono atmosférico. O dióxido de carbono atmosférico se dissolve em água formando ácido carbônico, que sofre dissociação podendo formar íons bicarbonato e carbonato. Assim, o carbono inorgânico pode ocorrer no ambiente aquático em três formas principais: carbono inorgânico livre ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$), íons bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}). Estas formas estão relacionadas com o pH do meio (Wetzel 2001, Esteves 1998, Hem 1985).

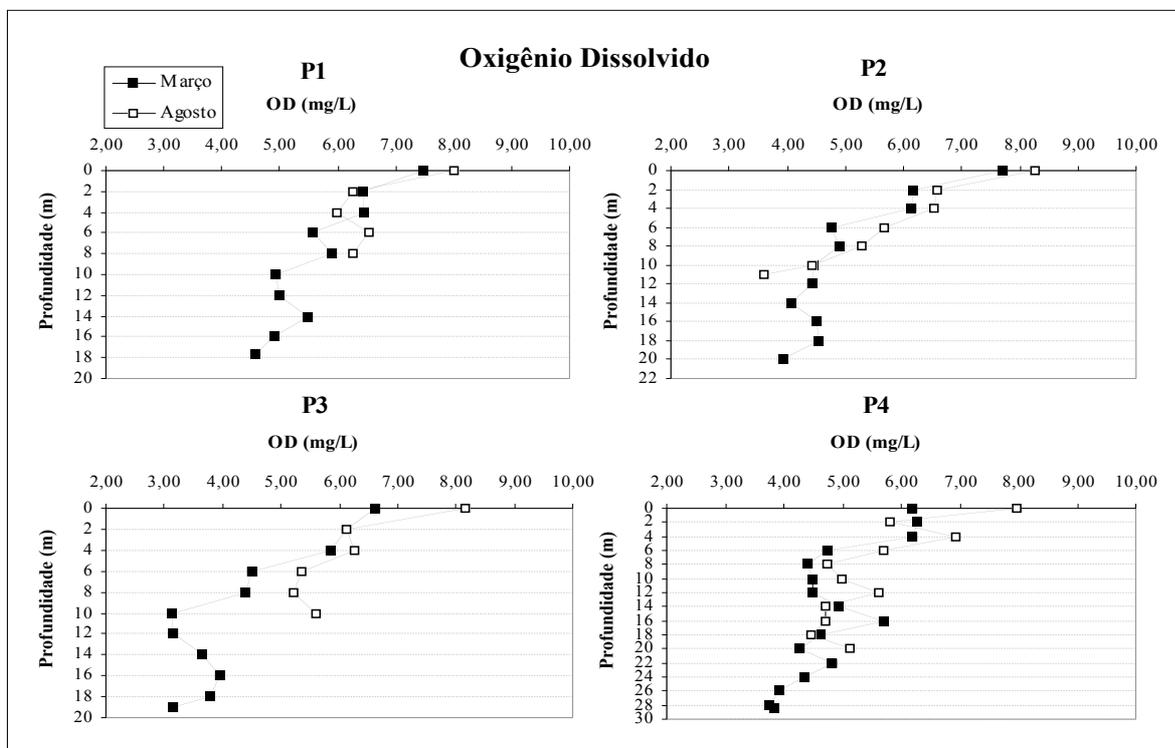


Figura 3.53 - Variação do oxigênio dissolvido na coluna d'água dos pontos amostrados na Barragem do Ribeirão da Cachoeira.

O perfil de dióxido de carbono da coluna d'água foi calculado através da equação de Henderson Hasselbach (Stumm & Morgan 1981):

$$\text{pH} = \text{pKa} - \log [\text{CO}_2]/[\text{HCO}_3^-]$$

Onde o pH utilizado foi aquele medido *in situ* (Tabela X), o pKa depende da temperatura e é tabelado (Stumm & Morgan 1981) e os valores de concentração de bicarbonato (HCO_3^-) foram obtidos das medidas de alcalinidade (Tabelas 3.6 e 3.7).

Para as amostras coletadas em março (verão) os valores obtidos de dióxido de carbono apresentaram uma variação de 0,15 mg/L a 9,06 mg/L. E para as amostras coletadas em agosto (inverno) a variação foi de 0,74 mg/L a 7,53 mg/L (Figura 3.54).

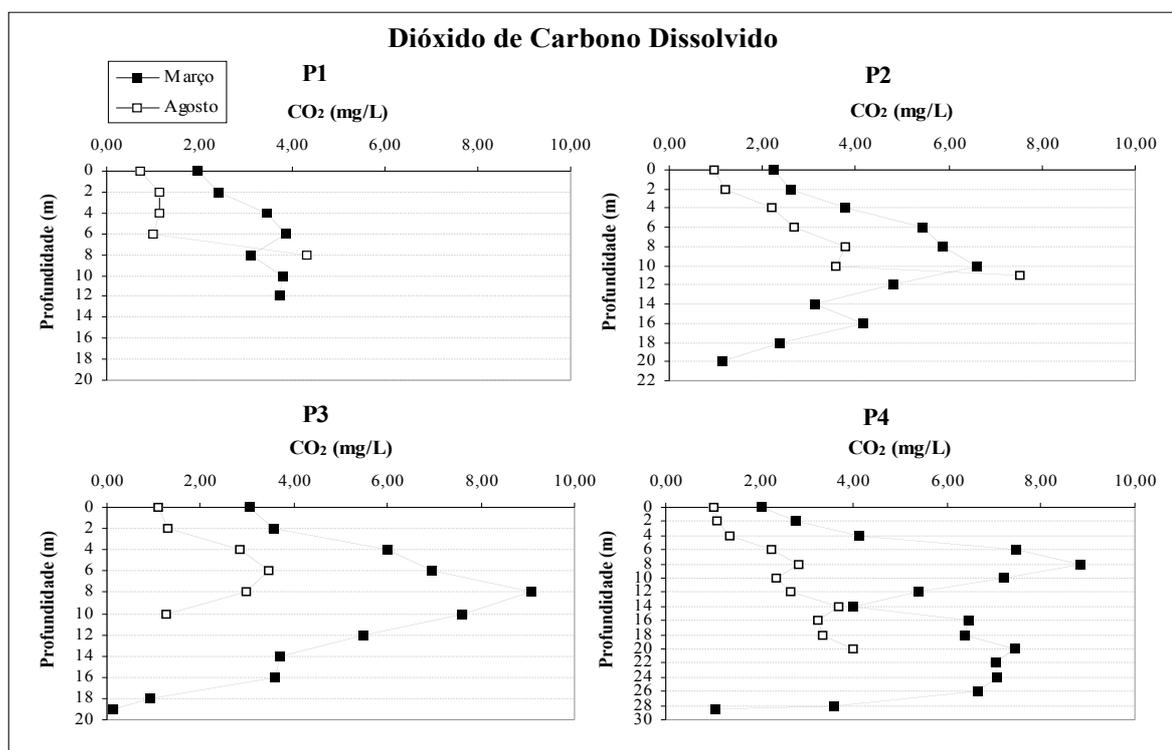


Figura 3.54 - Variação do dióxido de carbono dissolvido na coluna d'água dos pontos amostrados na Barragem do Ribeirão da Cachoeira.

3.2.1.9 - Cloreto (Cl)

O íon cloreto está presente em vários tipos de rochas em concentrações menores que os outros constituintes maiores das águas naturais. É proveniente da lixiviação de minerais ferromagnesianos de rochas ígneas e de rochas evaporíticas como sal-gema. Em geral, é muito solúvel e muito estável em solução, logo, dificilmente precipita e não participa significativamente de reações de oxidação e redução em águas naturais (Santos 1997, Hem 1985).

As concentrações de cloreto apresentaram pequena variação ao longo da barragem. Na amostragem de março (verão) a concentração de cloreto variou de 3,13 mg/L a 5,22 mg/L e em agosto (inverno) houve uma variação de 2,93 mg/L a 4,88 mg/L (Figura 3.55).

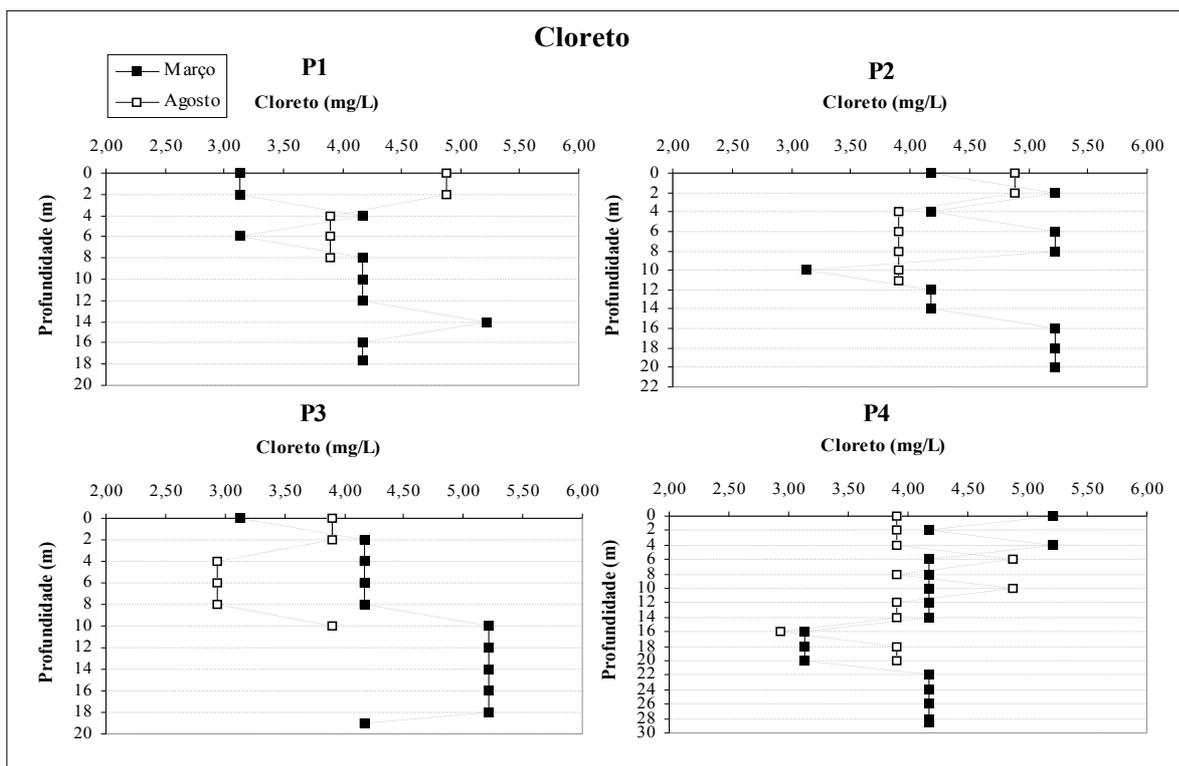


Figura 3.55 - Variação de cloreto na coluna d'água dos pontos amostrados na Barragem do Ribeirão da Cachoeira.

3.2.1.10 - Sulfato (SO_4^{-2})

A principal fonte de sulfato é a oxidação do enxofre e a lixiviação de compostos sulfatados como gipsita e anidrita. O enxofre é amplamente distribuído na forma reduzida em rochas ígneas e sedimentares como sulfetos metálicos. Quando esses minerais sulfetados sofrem intemperismo e entram em contato com o oxigênio da água, o enxofre é oxidado formando íons sulfato que são moderadamente solúveis a muito solúveis, com exceção dos sulfatos de estrôncio e de bário (Santos 1997, Hem 1985).

Foram encontradas pequenas concentrações de sulfato nas amostras de águas de forma que os valores encontrados estiveram abaixo do limite de quantificação da técnica utilizada (menor que 1,0 mg/L) para a maioria das amostras coletadas. Algumas exceções foram observadas na amostragem de agosto (inverno) onde alguns pontos apresentaram concentração de sulfato variando de 1,4 mg/L a 2,0 mg/L (Tabelas 3.6 e 3.7).

Tabela. 3.6 – Parâmetros físico-químicos analisados nas amostras de água da Barragem do Ribeirão da Cachoeira em março/2003.

Pontos Amostrados	Profundidade (m)	T (°C)	Eh (mV)	pH	EC (mS/cm)	TDS (mg/L)	Turb (FTU)	DO (mg/L)	CO ₂ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)
P1	0	24,8	75	7,31	31,5	20,4	4,5	7,47	1,96	24,79	3,13	< 1,0
	2	24,6	80	7,26	31,5	20,3	5,0	6,42	2,43	27,27	3,13	< 1,0
	4	24,4	87	7,18	31,5	20,4	6,1	6,46	3,46	32,23	4,17	< 1,0
	6	22,8	90	7,05	36,6	23,8	18	5,58	3,85	26,03	3,13	< 1,0
	8	22,3	98	7,08	31,8	20,7	38	5,91	3,10	22,31	4,17	< 1,0
	10	22,1	96	7,08	32,1	20,9	46	4,94	3,80	27,27	4,17	< 1,0
	12	21,6	92	7,09	32,2	21,0	53	4,99	3,73	27,27	4,17	< 1,0
	14	-	93	7,13	31,0	20,2	57	5,49	-	28,51	5,22	< 1,0
	16	-	81	7,66	29,5	19,1	63	4,91	-	19,83	4,17	< 1,0
17,7	-	53	8,7	28,5	18,5	61	4,57	-	22,31	4,17	< 1,0	
P2	0	24,0	71	7,30	31,8	20,6	3,8	7,70	2,23	27,27	4,17	< 1,0
	2	24,5	77	7,21	31,7	20,5	4,0	6,17	2,61	26,03	5,22	< 1,0
	4	24,1	83	7,07	32,8	21,3	6,0	6,14	3,79	27,27	4,17	< 1,0
	6	22,7	93	6,92	36,7	23,9	12	4,75	5,45	27,27	5,22	< 1,0
	8	22,3	94	6,89	33,8	22,0	17	4,90	5,86	27,27	5,22	< 1,0
	10	22,1	100	6,86	32,7	21,3	20	4,45	6,59	28,51	3,13	< 1,0
	12	22,1	106	6,89	29,1	18,9	24	4,44	4,81	22,31	4,17	< 1,0
	14	22,0	106	7,10	25,6	16,5	35	4,08	3,13	23,55	4,17	< 1,0
	16	22,1	108	7,04	31,8	20,7	24	4,52	4,16	27,27	5,22	< 1,0
	18	22,1	110	7,24	25,0	16,2	37	4,55	2,39	24,79	5,22	< 1,0
20	22,6	110	7,51	26,3	17,0	34	3,92	1,15	22,31	5,22	< 1,0	
P3	0	25,2	69	7,14	33,2	21,5	2,4	6,63	3,04	26,03	3,13	< 1,0
	2	25,4	64	7,05	32,7	21,2	2,5	6,12	3,55	24,79	4,17	< 1,0
	4	24,3	82	6,85	33,9	21,6	3,5	5,84	5,99	26,03	4,17	< 1,0
	6	23,5	87	6,79	34,7	22,5	7,0	4,51	6,94	26,03	4,17	< 1,0
	8	22,5	97	6,70	33,2	21,6	13	4,40	9,06	27,27	4,17	< 1,0
	10	22,2	107	6,69	28,8	18,7	32	3,14	7,61	22,31	5,22	< 1,0
	12	22,0	110	6,81	26,7	17,3	36	3,16	5,47	21,07	5,22	< 1,0
	14	22,0	115	6,98	26,8	17,4	43	3,65	3,70	21,07	5,22	< 1,0
	16	21,9	102	7,04	28,9	18,8	43	3,94	3,60	23,55	5,22	< 1,0
	18	22,3	100	7,60	31,2	20,3	42	3,80	0,94	22,31	5,22	< 1,0
19	22,2	29	8,44	33,6	21,9	62	3,16	0,15	24,79	4,17	< 1,0	
P4	0	24,5	73	7,27	32,2	20,9	4,5	6,20	2,05	23,55	5,22	< 1,0
	2	24,4	78	7,12	32,3	20,9	4,6	6,28	2,75	22,31	4,17	< 1,0
	4	24,2	87	6,97	32,7	21,2	5,5	6,18	4,11	23,55	5,22	< 1,0
	6	23,1	101	6,78	36,3	23,6	9,3	4,73	7,48	27,27	4,17	< 1,0
	8	22,5	105	6,71	33,7	21,9	15	4,40	8,85	27,27	4,17	< 1,0
	10	22,2	109	6,69	28,8	18,7	24	4,50	7,19	21,07	4,17	< 1,0
	12	22,1	111	6,73	23,2	14,9	35	4,50	5,41	17,35	4,17	< 1,0
	14	22,1	107	6,86	23,1	14,9	37	4,92	4,01	17,35	4,17	< 1,0
	16	23,7	101	6,82	32,8	21,3	5,3	5,71	6,46	26,03	3,13	< 1,0
	18	21,8	118	6,66	22,4	14,5	43	4,63	6,38	17,35	3,13	< 1,0
	20	21,9	118	6,65	25,0	16,1	38	4,28	7,45	19,83	3,13	< 1,0
	22	22,0	120	6,70	22,3	14,4	38	4,82	7,04	21,07	4,17	< 1,0
	24	21,9	122	6,70	26,3	17,0	42	4,36	7,05	21,07	4,17	< 1,0
26	21,8	126	6,75	27,5	17,8	42	3,92	6,66	22,31	4,17	< 1,0	
28	21,6	127	7,02	27,9	18,1	42	3,74	3,59	22,31	4,17	< 1,0	
28,5	22,1	97	7,55	28,3	18,4	41	3,84	1,05	22,31	4,17	< 1,0	

Tabela 3.7 – Parâmetros físico-químicos analisados nas amostras de água da Barragem do Ribeirão da Cachoeira em agosto/2003.

Pontos Amostrados	Profundidade (m)	T (°C)	Eh (mV)	pH	EC (mS/cm)	TDS (mg/L)	Turb FTU	DO (mg/L)	CO ₂ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)
P1	0	20,1	107	7,74	33,7	22,5	13	8,01	0,74	23,55	4,88	<1,0
	2	19,5	116	7,57	33,6	22,4	15	6,25	1,15	24,72	4,88	2,0
	4	19,2	112	7,55	34,0	22,7	20	5,98	1,15	23,55	3,90	<1,0
	6	19,1	93	7,69	34,4	23,0	30	6,54	1,00	28,26	3,90	1,4
	8	18,8	131	7,02	34,6	23,1	25	6,25	4,32	25,90	3,90	2,0
P2	0	20,1	131	7,64	33,5	22,3	6,0	8,27	0,97	24,72	4,88	<1,0
	2	20,0	138	7,53	33,4	22,3	6,0	6,58	1,19	23,55	4,88	<1,0
	4	19,5	144	7,29	33,6	22,4	9,0	6,52	2,19	24,72	3,90	<1,0
	6	19,4	146	7,16	34,3	22,9	12	5,66	2,68	22,37	3,90	<1,0
	8	19,8	145	7,05	35,8	23,8	22	5,29	3,80	24,72	3,90	<1,0
	10	19,0	131	7,06	37,4	25,0	24	4,43	3,57	23,55	3,90	1,4
	11	20,2	141	6,79	38,9	25,9	30	3,61	7,53	27,08	3,90	<1,0
P3	0	20,3	118	7,55	34,0	22,7	6,0	8,16	1,08	22,37	3,90	<1,0
	2	19,6	119	7,43	34,2	22,8	7,0	6,11	1,28	20,01	3,90	<1,0
	4	19,4	127	7,11	35,1	23,5	13	6,26	2,85	21,19	2,93	<1,0
	6	19,4	132	7,05	37,3	25,0	20	5,35	3,45	22,37	2,93	<1,0
	8	19,5	135	7,09	38,3	25,6	27	5,22	2,98	21,19	2,93	<1,0
	10	20,2	158	7,48	38,6	25,8	29	5,60	1,27	22,37	3,90	<1,0
	20	17,9	140	6,99	38,7	25,1	27	5,12	4,00	22,13	3,90	1,4
P4	0	19,5	124	7,58	34,8	2,5	3,5	7,97	1,04	22,84	3,90	1,4
	2	18,7	126	7,54	34,7	22,4	3,6	5,81	1,08	21,43	3,90	<1,0
	4	18,7	131	7,44	34,7	22,5	4,0	6,94	1,37	21,54	3,90	<1,0
	6	18,4	143	7,24	34,9	22,6	4,5	5,70	2,25	22,25	4,88	<1,0
	8	18,2	145	7,16	36,2	23,5	8,0	4,75	2,84	23,31	3,90	1,4
	10	18,1	146	7,22	36,5	23,7	9,3	4,99	2,35	22,13	4,88	1,4
	12	18,2	146	7,18	37,2	24,2	20	5,63	2,67	22,96	3,90	<1,0
	14	18,6	145	7,02	37,5	24,3	20	4,72	3,70	22,13	3,90	1,4
	16	18,0	142	7,07	38,0	24,7	20	4,70	3,23	21,54	2,93	<1,0
	18	18,0	139	7,08	38,6	25,0	24	4,46	3,33	22,72	3,90	<1,0

3.2.2 - Teores de Elementos Maiores

Dos elementos maiores analisados, os valores obtidos para Ti apresentaram valores abaixo do limite de quantificação (8 µg/L) da técnica utilizada (ICP-OES).

3.2.2.1 - Cálcio e Magnésio

Os sais de cálcio possuem de moderada a elevada solubilidade, sendo muito comum precipitar como carbonato de cálcio (CaCO₃). É um dos principais constituintes da água e ocorre principalmente nos minerais calcita, aragonita e dolomita, em rochas calcárias, sendo o plagioclásio e a apatita as maiores fontes de cálcio das rochas ígneas (Santos 1997).

O magnésio apresenta propriedades similares ao cálcio, porém é mais solúvel e mais difícil de precipitar. Ocorre principalmente em minerais como: magnesita, biotita, granada, horblenda, clorita,

alanita e olivina. Junto com cálcio são os principais cátions responsáveis pela dureza da água (Santos 1997).

As concentrações de cálcio e magnésio apresentaram pequena variação ao longo da barragem, revelando que apesar da obtenção de altos teores desses elementos na análise química dos sedimentos amostrados na porção sul da barragem, os mesmos não estão sendo disponibilizados para a água. Maiores variações ao longo da coluna d'água são observadas em março (verão), que pode ser justificado pela presença de estratificação térmica nessa época. Maiores concentrações de magnésio foram observadas em agosto (inverno) quando o volume d'água na barragem é menor. Maiores concentrações de cálcio são observadas em março (verão) (Figura 3.56). As concentrações de cálcio variaram de 1,91 mg/L a 3,81 mg/L em março (verão) e de 2,66 mg/L a 2,96 mg/L em agosto (inverno). As concentrações de magnésio apresentaram variação de 0,71 mg/L a 1,44 mg/L em março (verão) e de 1,53 mg/L a 1,73 mg/L em agosto (inverno).

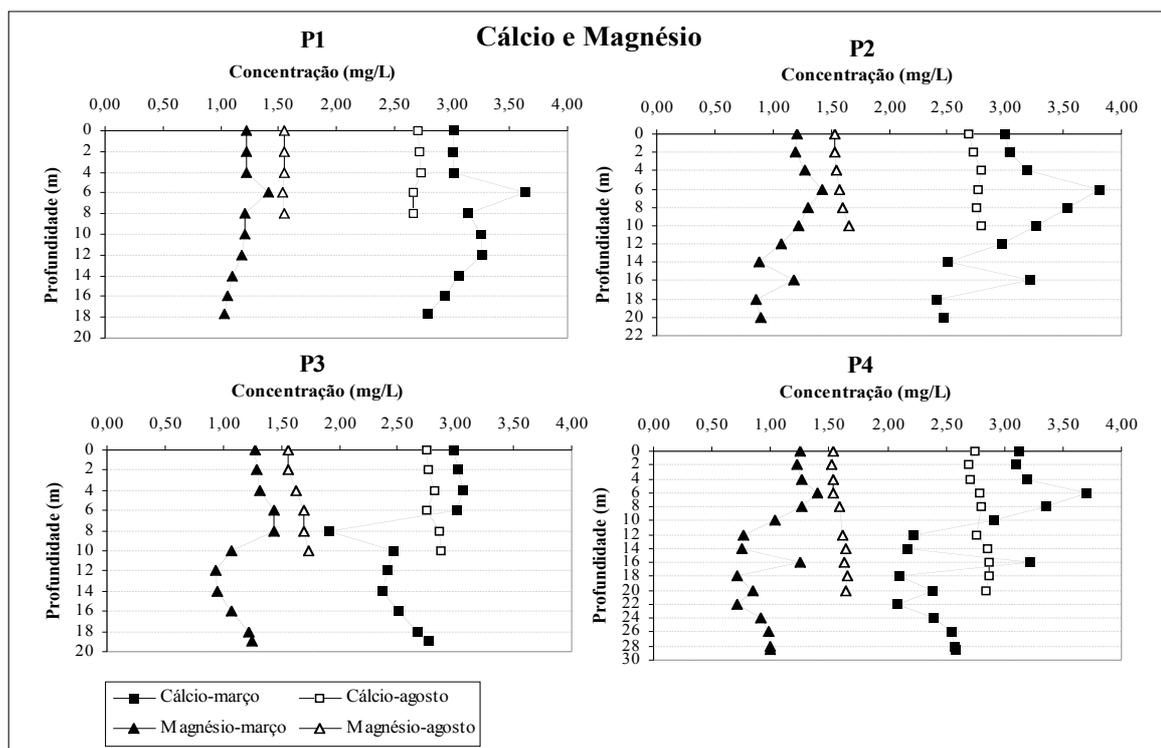


Figura 3.56 - Variação da concentração de cálcio e magnésio na coluna d'água dos pontos amostrados na Barragem do Ribeirão da Cachoeira.

3.2.2.2 - Sódio e Potássio

Apesar do sódio e potássio pertencerem ao mesmo grupo dos metais alcalinos, apresentam comportamento diferente nos processos de solubilização. O potássio é menos comum que o sódio em rochas ígneas e mais abundante em rochas sedimentares. O sódio tende a permanecer em solução uma vez que é liberado das estruturas dos minerais silicáticos, enquanto o potássio é liberado com grande

dificuldade de minerais silicáticos e exibe uma forte tendência de ser reincorporado a produtos sólidos de intemperismo, especialmente minerais de argilas. Assim é de se esperar que, em águas naturais, a concentração de potássio seja inferior a concentração de sódio (Hem 1985). Este fato pode ser observado quando a análise química da água apresentou maiores concentrações de sódio e a análise química dos sedimentos revelou maiores teores de potássio.

As concentrações de sódio e potássio revelaram uma pequena variação ao longo da barragem. As concentrações desses elementos apresentaram valores relativamente maiores em agosto (inverno), que pode ser justificado pela redução do volume de água na barragem. Através da Figura 3.57 pode-se observar que a concentração de sódio apresenta uma maior variação ao longo da coluna d'água em março (verão) quando é observada a presença de estratificação térmica. A concentração de potássio esteve praticamente homogênea ao longo da coluna d'água nas duas estações. Houve uma variação na concentração de sódio de 0,59 mg/L a 1,41 mg/L em março (verão) e de 1,27 mg/L a 1,80 mg/L em agosto (inverno), enquanto que a concentração de potássio variou de 0,47 mg/L a 0,67 mg/L em março (verão) e de 0,60 mg/L a 0,79 mg/L em agosto (inverno).

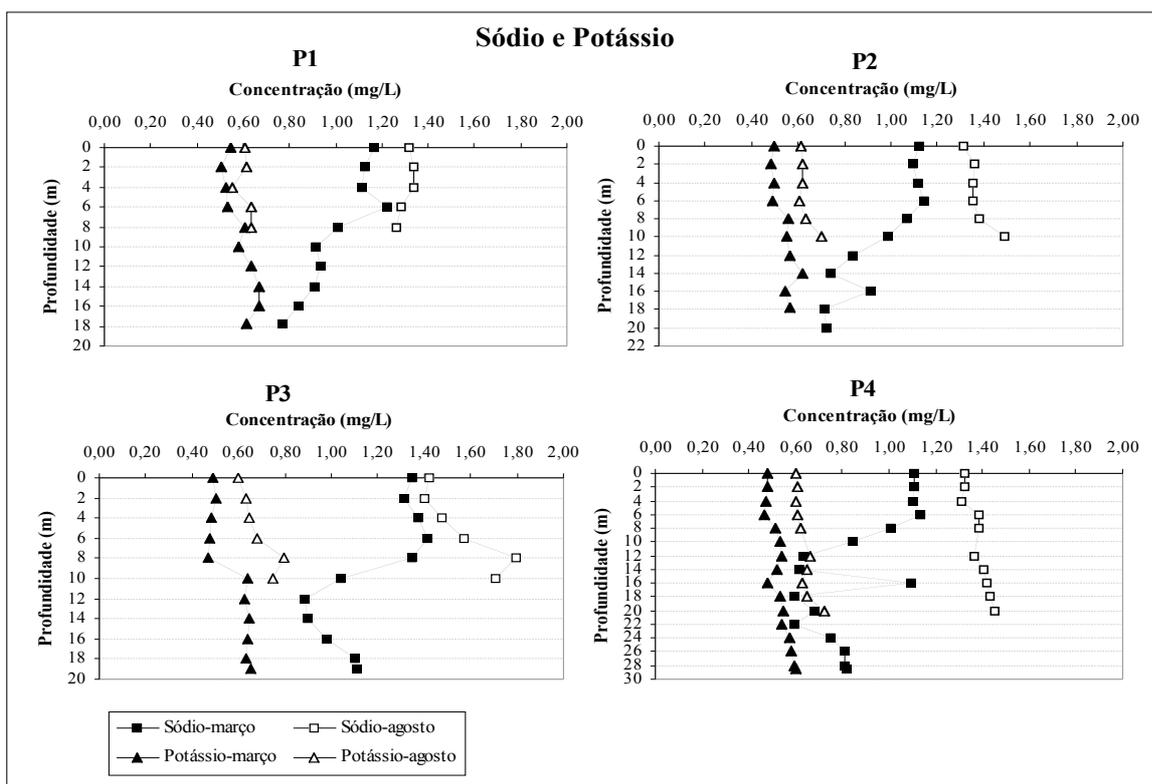


Figura 3.57 - Variação da concentração de sódio e potássio na coluna d'água dos pontos amostrados na Barragem do Ribeirão da Cachoeira.

3.2.2.3 - Alumínio

Em geral, foram encontradas baixas concentrações de alumínio nas amostras de água. Isso pode ser justificado pela baixa solubilidade desse elemento frente a processos de intemperismo (Wedepohl, 1978). Nas amostras coletadas em março (verão) a concentração de alumínio variou de 13,6 $\mu\text{g/L}$ a 44,3 $\mu\text{g/L}$. Em agosto (inverno), o alumínio foi detectado em apenas 2 amostras com concentrações de 11,7 $\mu\text{g/L}$ na amostra de profundidade 8 m no ponto P1 e de 8,59 $\mu\text{g/L}$ na amostra de profundidade de 4 m no ponto P3. Maiores concentrações de alumínio foram observadas no ponto P4 (Figura 3.58).

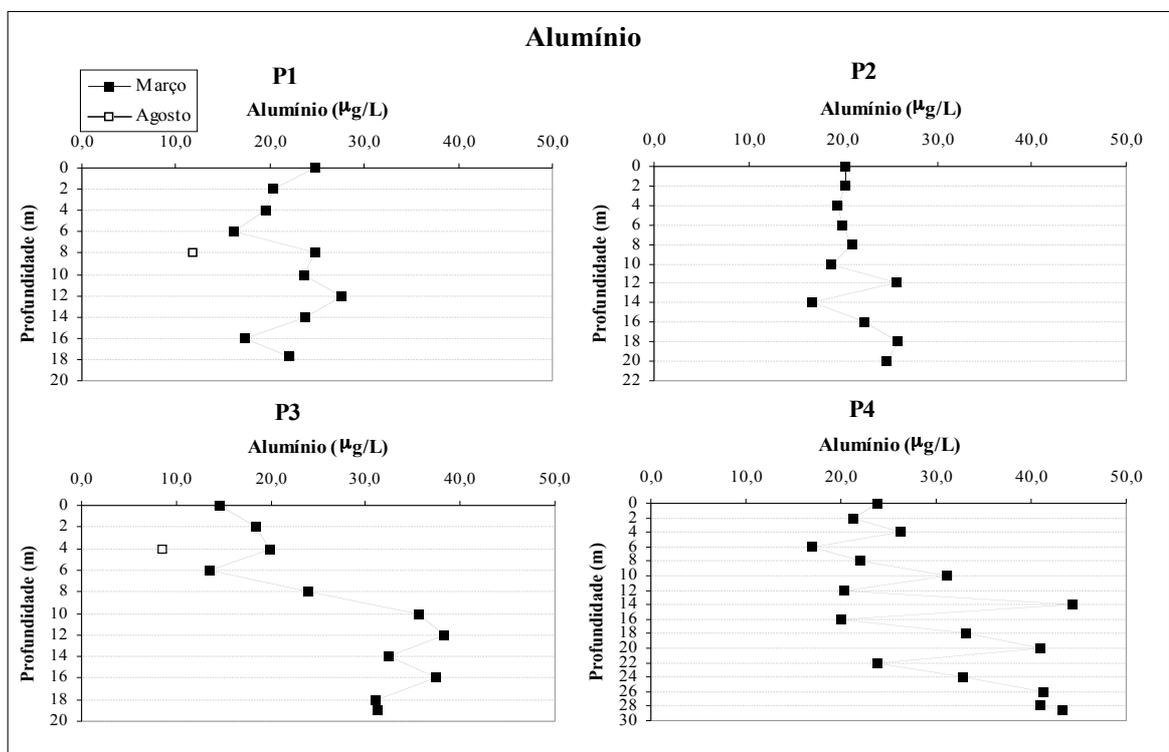


Figura 3.58 - Variação da concentração de alumínio na coluna d'água dos pontos amostrados na Barragem do Ribeirão da Cachoeira.

3.2.2.4 - Ferro

As maiores concentrações de ferro são observadas em março (verão) com uma variação de 22,4 $\mu\text{g/L}$ a 223 $\mu\text{g/L}$. Nas amostras coletadas em agosto (inverno) houve uma variação de 11,9 $\mu\text{g/L}$ a 139 $\mu\text{g/L}$. Nos pontos P1, P2 e P4 observa-se um decréscimo na distribuição vertical de ferro ao longo da coluna d'água em março, enquanto em agosto há um aumento na concentração na interface água-sedimento (Figura 3.59).

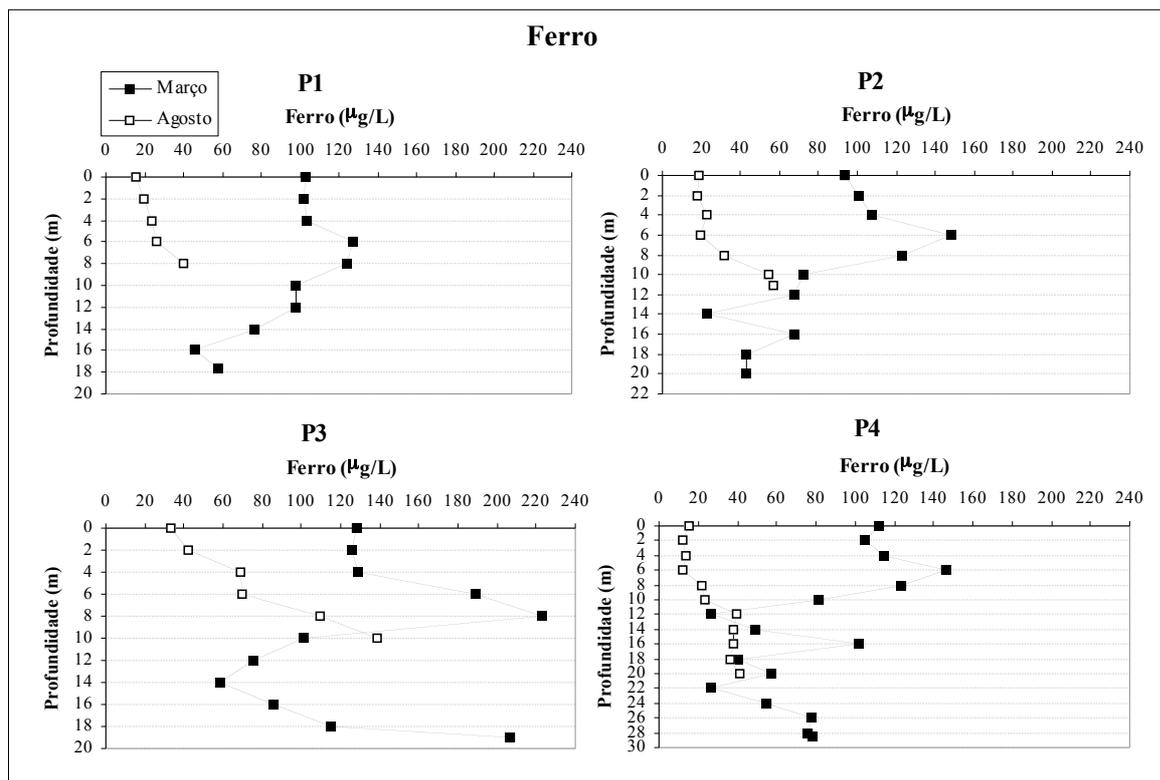


Figura 3.59 - Variação da concentração de ferro na coluna d'água dos pontos amostrados na Barragem do Ribeirão da Cachoeira.

3.2.3 - Teores de Elementos Traço

Dos metais e metalóides analisados os resultados obtidos para: As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sn, e V apresentaram valores abaixo do limite de quantificação da técnica utilizada (ICP-OES) para todas as amostras (Tabela 3.8). O lítio foi detectado em apenas uma amostra em março (verão) no ponto P1 (14 m) com concentração igual a 1,0 µg/L, em agosto (inverno) a maioria dos pontos apresentaram pequenas concentrações de lítio variando de 0,5 µg/L a 1,0 µg/L e em alguns pontos os resultados estiveram abaixo do limite de quantificação (<0,5 µg/L) (Tabelas 3.9 e 3.10).

Tabela 3.8 – Limites de quantificação dos elementos analisados nas amostras de água por ICP-OES.

Elemento	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sn	V
LQ (µg/L)	100	0,30	4,0	5,0	7,0	2,0	3,9	15	100	70	3,0

3.2.3.1 - Bário

Através da Figura 3.60 observa-se que as amostras coletadas em março apresentaram uma distribuição vertical de bário ao longo da coluna d'água mais homogênea quando comparada às amostras obtidas na amostragem de agosto. A concentração de bário na barragem apresentou uma variação de 4,66 $\mu\text{g/L}$ a 6,86 $\mu\text{g/L}$ em março (verão) e de 6,15 $\mu\text{g/L}$ a 15,4 $\mu\text{g/L}$ em agosto (inverno). Maiores concentrações de bário são observadas quando o volume de água na barragem é menor (em agosto), mais precisamente nos pontos P1, P2 e P4, que estão localizados na porção norte da barragem. Nesses pontos, a análise química dos sedimentos revelou altos teores de bário. Esse fato pode ser justificado pelos altos teores de manganês observado nos sedimentos desses pontos, pois segundo Hem (1985) a concentração de bário em águas naturais pode ser influenciada pela sua adsorção por óxidos e hidróxidos, principalmente de manganês.

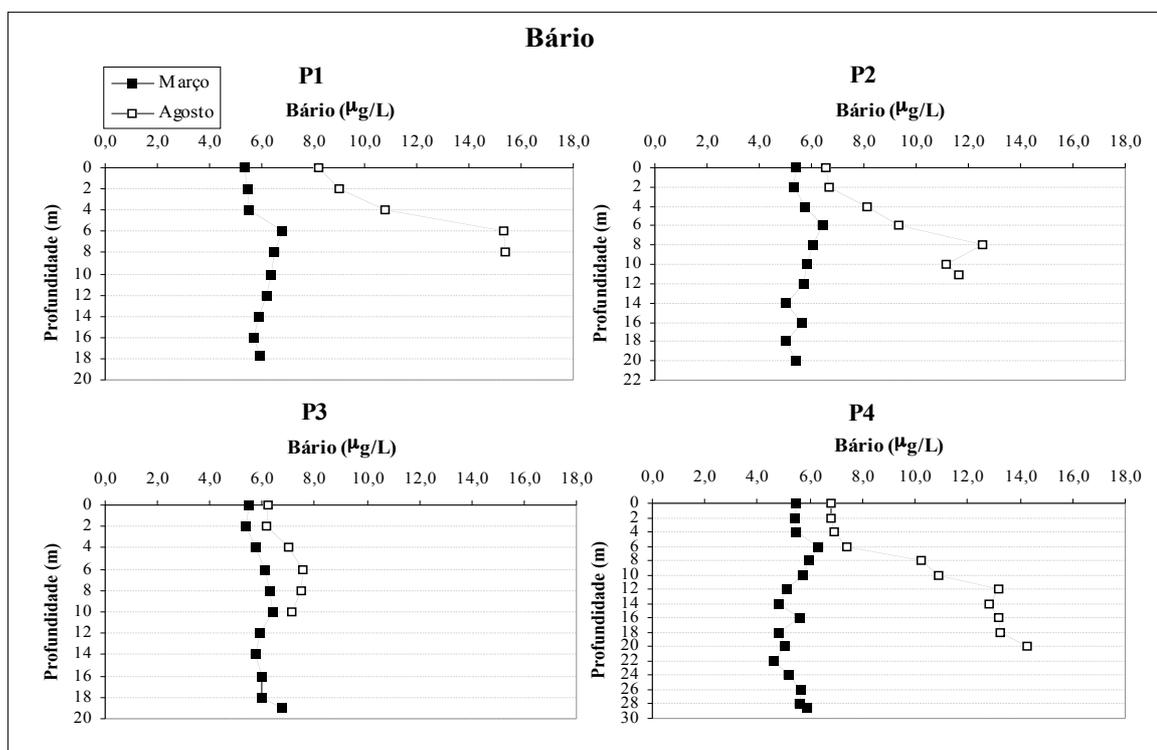


Figura 3.60 - Variação da concentração de bário na coluna d'água dos pontos amostrados na Barragem do Ribeirão da Cachoeira.

3.2.3.2 - Estrôncio

A concentração de estrôncio apresentou pequena variação ao longo da barragem, estando relativamente maior em agosto (inverno). Houve uma variação de 9,07 $\mu\text{g/L}$ a 16,3 $\mu\text{g/L}$ em março (verão) e de 15,2 $\mu\text{g/L}$ a 17,6 $\mu\text{g/L}$ em agosto (inverno) (Figura 3.61).

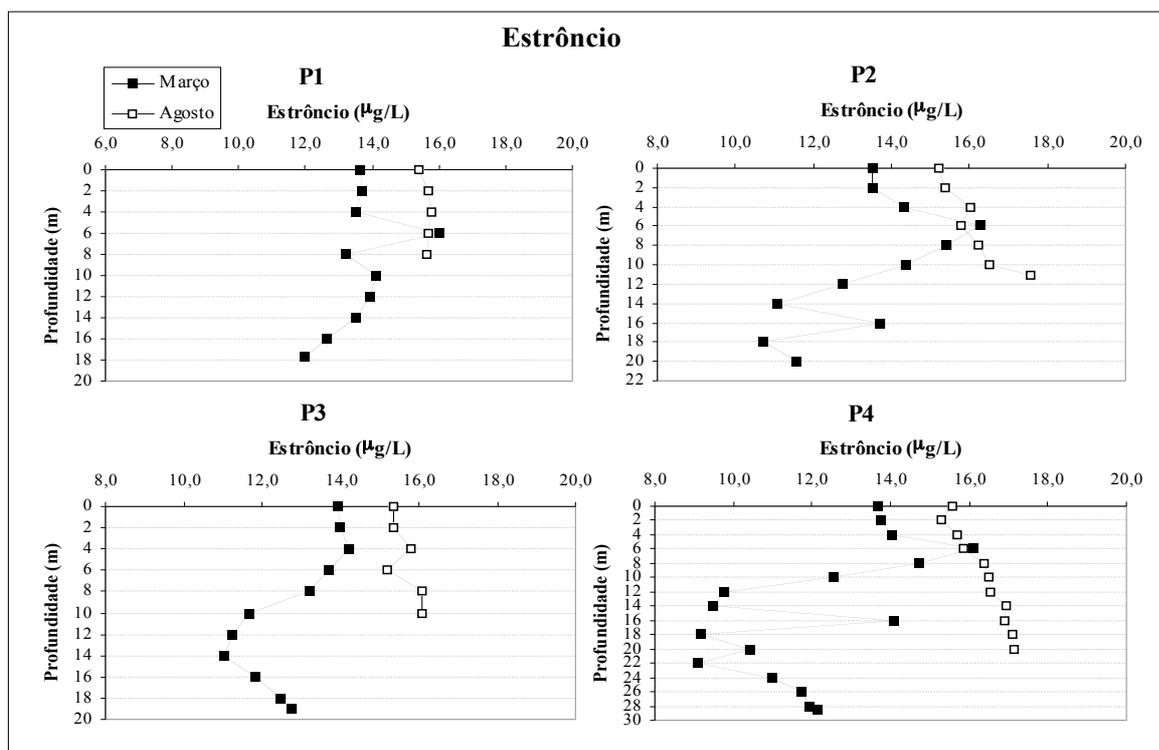


Figura 3.61 - Variação da concentração de estrôncio na coluna d'água dos pontos amostrados na Barragem do Ribeirão da Cachoeira.

3.2.3.3 - Zinco

Para a maioria das amostras analisadas as concentrações de zinco apresentaram valores abaixo do limite de quantificação da técnica utilizada (menor que 2,3 $\mu\text{g/L}$). Nas amostras em que o zinco foi detectado as concentrações variaram entre 2,85 $\mu\text{g/L}$ a 58,2 $\mu\text{g/L}$ em março (verão) e de 3,41 $\mu\text{g/L}$ a 38,5 $\mu\text{g/L}$ em agosto (inverno). As maiores concentrações de zinco foram observadas no ponto P3 (Tabelas 3.9 e 3.10).

3.2.3.4 - Manganês

Maiores concentrações de manganês foram observadas na interface água-sedimento das amostras coletadas em agosto (inverno), principalmente nos pontos P1, P2 e P4 (Figura 3.62). Esses pontos estão localizados na porção norte da barragem, onde a análise química dos sedimentos revelou altos teores de manganês e maior associação à fração trocável da extração sequencial. Na interface

água-sedimento as concentrações de oxigênio são baixas e as condições são redutoras o que possibilita a redução do manganês que é então solubilizado.

Algumas amostras apresentaram valores abaixo do limite de quantificação da técnica utilizada e nas amostras em que o manganês foi detectado houve variação de 60,6 $\mu\text{g/L}$ a 262 $\mu\text{g/L}$ em março (verão) e de 43,0 $\mu\text{g/L}$ a 424 $\mu\text{g/L}$ em agosto (inverno).

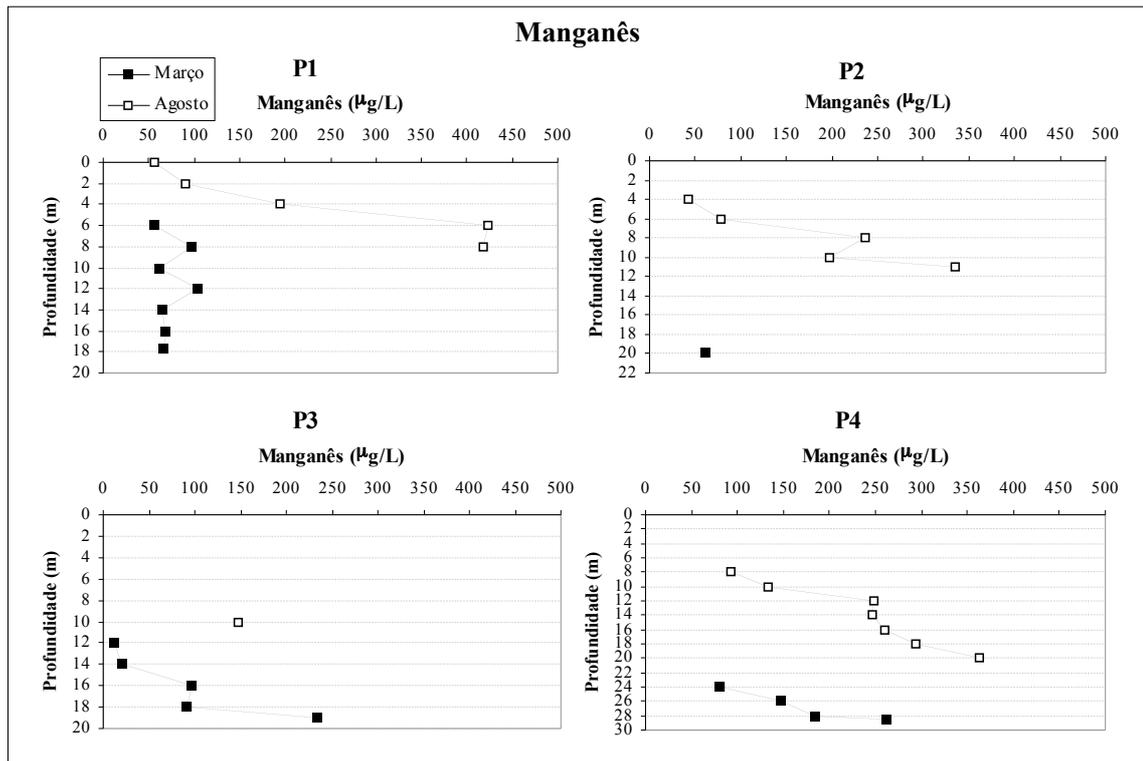


Figura 3.62 - Variação da concentração de manganês na coluna d'água dos pontos amostrados na Barragem do Ribeirão da Cachoeira.

Os teores obtidos foram comparados com os valores admitidos em água segundo a resolução CONAMA N° 357 (CONAMA 2005). Através da Tabela 3.11 pode-se observar que para a maioria dos elementos as concentrações obtidas apresentam valores inferiores aos valores máximos permitidos para águas de classe 1 e 2. Apenas o Mn apresentou concentrações superiores ao valor máximo permitido (100 $\mu\text{g/L}$). No entanto, esses valores referem-se aos teores obtidos nas amostras coletadas na interface água-sedimento para a amostragem realizada em março de 2003 e a partir de 4 m de profundidade para as amostras de agosto de 2003.

Tabela 3.9 – Teores de elementos maiores e traços obtidos nas amostras de água da Barragem do Ribeirão da Cachoeira em março/2003.

Pontos Amostrados	Profundidade (m)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Al (µg/L)	Ba (µg/L)	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)	Sr (µg/L)	Zn (µg/L)
P1	0	1,17	0,55	3,02	1,22	24,8	5,36	103	<4,0	13,6	<2,3
	2	1,12	0,51	3,01	1,23	20,3	5,47	102	<4,0	13,7	<2,3
	4	1,12	0,52	3,01	1,22	19,5	5,56	104	<4,0	13,5	<2,3
	6	1,22	0,53	3,63	1,42	16,1	6,83	127	56,5	16,0	<2,3
	8	1,01	0,61	3,14	1,22	24,7	6,49	124	97,7	13,2	8,48
	10	0,92	0,58	3,25	1,21	23,6	6,36	97,6	60,6	14,1	<2,3
	12	0,94	0,64	3,27	1,18	27,6	6,19	98,3	104	13,9	<2,3
	14	0,91	0,67	3,07	1,11	23,8	5,90	76,4	64,4	13,5	3,74
	16	0,84	0,67	2,94	1,06	17,3	5,70	45,3	68,0	12,6	7,64
	17,7	0,77	0,62	2,79	1,04	22,0	5,93	58,1	66,3	12,0	3,27
P2	0	1,12	0,50	3,00	1,21	20,3	5,38	93,2	<4,0	13,5	<2,3
	2	1,09	0,48	3,04	1,20	20,3	5,36	101	<4,0	13,5	<2,3
	4	1,12	0,50	3,19	1,27	19,4	5,73	107	<4,0	14,3	<2,3
	6	1,14	0,49	3,81	1,42	19,9	6,44	148	<4,0	16,3	<2,3
	8	1,07	0,56	3,54	1,30	21,1	6,09	123	<4,0	15,4	<2,3
	10	0,99	0,55	3,26	1,22	18,7	5,82	72,0	<4,0	14,4	<2,3
	12	0,84	0,56	2,97	1,07	25,7	5,68	67,3	<4,0	12,8	<2,3
	14	0,74	0,62	2,50	0,88	16,7	5,05	22,4	<4,0	11,1	8,23
	16	0,91	0,54	3,22	1,17	22,3	5,66	67,2	<4,0	13,7	<2,3
	18	0,71	0,57	2,42	0,86	25,9	5,01	43,1	<4,0	10,7	3,85
	20	0,72	0,58	2,46	0,90	24,7	5,37	43,1	60,6	11,6	10,1
P3	0	1,35	0,49	2,98	1,28	14,6	5,47	128	<4,0	13,9	19,4
	2	1,32	0,50	3,03	1,29	18,3	5,36	126	<4,0	14,0	12,4
	4	1,38	0,49	3,07	1,32	19,9	5,76	129	<4,0	14,2	14,1
	6	1,41	0,48	3,01	1,44	13,6	6,11	189	<4,0	13,7	2,85
	8	1,35	0,47	1,91	1,44	23,9	6,29	223	<4,0	13,2	<2,5
	10	1,04	0,64	2,47	1,08	35,6	6,38	101	<4,0	11,7	14,3
	12	0,89	0,62	2,41	0,93	38,3	5,92	75,0	11,7	11,2	15,0
	14	0,90	0,65	2,37	0,95	32,4	5,73	58,2	20,9	11,1	35,6
	16	0,98	0,64	2,50	1,07	37,5	5,95	86,1	95,9	11,8	15,7
	18	1,10	0,63	2,67	1,22	31,2	5,99	115	90,7	12,5	58,2
	19	1,11	0,65	2,77	1,25	31,3	6,76	207	234	12,8	11,4
P4	0	1,11	0,48	3,13	1,25	23,8	5,46	112	<4,0	13,7	3,42
	2	1,11	0,48	3,10	1,23	21,4	5,41	105	<4,0	13,8	<2,3
	4	1,10	0,48	3,19	1,26	26,4	5,47	115	<4,0	14,0	<2,3
	6	1,14	0,47	3,71	1,40	17,0	6,32	146	<4,0	16,1	<2,3
	8	1,01	0,51	3,35	1,27	22,1	5,98	124	<4,0	14,7	<2,3
	10	0,84	0,54	2,90	1,03	31,2	5,71	81,9	<4,0	12,5	8,32
	12	0,63	0,54	2,23	0,76	20,4	5,13	26,5	<4,0	9,8	<2,3
	14	0,61	0,52	2,17	0,75	44,3	4,85	48,9	<4,0	9,5	6,97
	16	1,10	0,48	3,22	1,26	20,1	5,57	102	<4,0	14,1	<2,3
	18	0,59	0,54	2,10	0,72	33,1	4,84	40,8	<4,0	9,2	8,41
	20	0,68	0,55	2,38	0,85	41,0	5,08	57,6	<4,0	10,4	12,3
	22	0,60	0,54	2,08	0,71	23,8	4,66	26,3	<4,0	9,1	5,73
	24	0,75	0,58	2,40	0,91	32,9	5,18	54,6	81,2	11,0	<2,3
26	0,81	0,58	2,54	0,99	41,4	5,66	77,4	148	11,7	<2,3	
28	0,81	0,60	2,58	0,99	40,9	5,57	76,1	184	11,9	4,92	
	28,5	0,82	0,60	2,59	1,00	43,4	5,91	78,5	262	12,2	<2,3

Tabela 3.10 – Teores de elementos maiores e traços obtidos nas amostras de água da Barragem do Ribeirão da Cachoeira em agosto/2003.

Pontos Amostrados	Profundidade (m)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Al (µg/L)	Ba (µg/L)	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)	Sr (µg/L)	Zn (µg/L)
P1	0	1,32	0,61	2,71	1,55	<0,4	8,18	15,6	56,0	15,4	<2,3
	2	1,34	0,62	2,73	1,55	<0,4	8,98	19,8	89,8	15,7	3,41
	4	1,34	0,55	2,74	1,55	<0,4	10,8	23,4	195	15,8	38,5
	6	1,28	0,64	2,67	1,54	<0,4	15,3	26,0	424	15,7	<2,3
	8	1,27	0,64	2,66	1,56	11,7	15,4	40,0	418	15,6	12,4
P2	0	1,31	0,61	2,69	1,54	<0,4	6,55	18,6	<4,0	15,2	<2,3
	2	1,36	0,62	2,72	1,53	<0,4	6,66	18,3	<4,0	15,4	11,1
	4	1,36	0,62	2,80	1,55	<0,4	8,10	22,6	43,0	16,0	<2,3
	6	1,35	0,61	2,76	1,57	<0,4	9,35	19,6	78,5	15,8	<2,3
	8	1,38	0,64	2,75	1,60	<0,4	12,6	31,9	236	16,2	5,02
	10	1,49	0,70	2,80	1,66	<0,4	11,2	54,3	198	16,5	4,28
	11	1,60	0,67	2,96	1,71	<0,4	11,6	56,9	335	17,6	<2,3
P3	0	1,42	0,60	2,76	1,56	<0,4	6,23	32,9	<4,0	15,4	<2,3
	2	1,40	0,63	2,76	1,56	<0,4	6,15	42,5	<4,0	15,4	<2,3
	4	1,47	0,64	2,82	1,63	8,59	7,00	68,8	<4,0	15,8	12,7
	6	1,57	0,68	2,75	1,70	<0,4	7,54	69,5	<4,0	15,2	<2,3
	8	1,80	0,79	2,87	1,70	<0,4	7,50	110	<4,0	16,1	17,0
	10	1,71	0,75	2,87	1,73	<0,4	7,15	139	147	16,1	5,41
P4	0	1,33	0,60	2,74	1,54	<0,4	6,82	15,5	<4,0	15,6	<2,3
	2	1,32	0,61	2,69	1,53	<0,4	6,80	12,1	<4,0	15,3	<2,3
	4	1,31	0,60	2,70	1,53	<0,4	6,95	13,7	<4,0	15,7	<2,3
	6	1,38	0,61	2,78	1,54	<0,4	7,38	11,9	<4,0	15,9	<2,3
	8	1,38	0,62	2,80	1,59	<0,4	10,3	21,5	92,9	16,4	<2,3
	10	1,37	0,62	2,82	1,60	<0,4	10,9	23,6	133	16,5	<2,3
	12	1,37	0,66	2,76	1,61	<0,4	13,2	39,3	249	16,5	<2,3
	14	1,41	0,65	2,86	1,64	<0,4	12,8	38,3	247	16,9	<2,3
	16	1,42	0,63	2,86	1,63	<0,4	13,2	38,0	259	16,9	<2,3
	18	1,43	0,65	2,87	1,66	<0,4	13,2	36,1	294	17,1	<2,3
	20	1,46	0,72	2,84	1,64	<0,4	14,2	41,4	364	17,1	8,88

Tabela 3.11 – Teores máximos permitidos pela legislação brasileira (CONAMA 2005) para águas de classe 1 e 2, comparados com as concentrações mínimas e máximas encontradas na Barragem do Ribeirão da Cachoeira.

Parâmetros	CONAMA µg/L	Valores Encontrados em março/2003		Valores Encontrados em agosto/2003	
		mínimo µg/L	máximo µg/L	mínimo µg/L	máximo µg/L
Al	100	13,6	44,3	<0,4	11,7
As	10	<100	<100	<100	<100
Ba	700	4,66	6,83	6,15	15,4
Be	40	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30
Cd	1	<4,0	<4,0	<4,0	<4,0
Co	50	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
Cr	50	<7,0	<7,0	<7,0	<7,0
Cu	9	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
Fe	300	22,4	223	11,9	139
Mn	100	<4,0	262	<4,0	424
Mo	-	<3,9	<3,9	<3,9	<3,9
Ni	25	<15	<15	<15	<15
Pb	10	<100	<100	<100	<100
Sn	-	<70	<70	<70	<70
Sr	-	9,07	16,3	15,2	17,6
Ti	-	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0
V	100	<3,0	<3,0	<3,0	<3,0
Zn	180	<2,3	58,2	<2,3	17,0

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

A análise granulométrica revelou que a barragem é composta, basicamente, por sedimentos de granulometria fina (silte e argila) e que os sedimentos da porção norte da barragem se apresentam relativamente mais finos o que pode ser uma consequência da extração de topázio realizada a norte da barragem.

Os sedimentos da barragem são compostos, principalmente, pelos minerais: moscovita, caulinita, quartzo, gibbsita, goethita, hematita e talco. O talco é observado no sedimento da porção sul da barragem e sua presença sugere que este mineral esteja sendo introduzido na barragem através dos resíduos dos trabalhos artesanais com pedra sabão desenvolvidos às margens do ribeirão Santa Rita, uma vez que esse mineral é típico do metamorfismo. A presença de goethita e a hematita é observada na porção norte da barragem.

A distribuição espacial dos elementos revelou uma tendência dos elementos Na, K, Mn, Ba, Li, Sr, Zr e Th em apresentar maiores concentrações nos sedimentos amostrados na porção norte da barragem. Por outro lado, os elementos Ca, Mg, Co, Cr, Ni, V e Sc apresentaram maiores teores na porção sul da barragem. Os elementos Ti, Al, Fe, Cu, Zn Y e P revelaram distribuição quase homogênea. Para os elementos As Cd e Pb, foram observados maiores teores nos sedimentos amostrados próximo ao vertedouro.

Os resultados da composição química dos sedimentos submetidos à análise hierárquica de *cluster* possibilitou a divisão da Barragem do Ribeirão da Cachoeira em dois grupos distintos: Grupo Norte (pontos S-02 a S-14, S-16 e P2) e Grupo Sul (pontos S-17 a S-23, S-25 a S-30 e P3). O teste de comparação de médias (Student), realizado nos dois grupos confirma essa divisão e, revela ainda que o grupo norte é caracterizado pela presença de maiores teores de Ba, Fe, K, Li, Mn, Na, P, Sr, Th, Y e Zr e que o grupo sul contém maiores concentrações de Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Ni, Sc, Ti e V. Esse teste revelou também que os elementos Al e Zn estão homogeneamente distribuídos na barragem.

A associação de Na, K, Ba e Sr observada nos pontos amostrados na porção norte da barragem, sugere a presença de feldspatos, ou de contribuição destes minerais na formação do sedimento. Já os elementos Ca, Mg, Co, Cr, Ni e V associados sugerem a contribuição de rochas máficas.

Dessa forma, altos teores de Mn nos sedimentos da porção norte da barragem podem estar relacionados com minas de manganês em atividade observadas a norte da barragem. Uma outra consequência dessa atividade se refere a altos teores de Ba observados nessa região, provavelmente devido a sua forte associação a óxidos de manganês. Altos teores de Cr, Ni, e Mg estão relacionados com as ocorrências de pedra sabão a sul da barragem. Nessa região é possível distinguir entre a

contribuição antropogênica e geogênica à composição do sedimento. Tanto o córrego Meira como o ribeirão Santa Rita carregam sedimentos provenientes do Complexo Santo Antônio de Pirapetinga com afloramentos de pedra sabão. No entanto, sedimentos provenientes dos pontos S-23 a S-25 (próximos ao ribeirão de Santa Rita), contém maiores concentrações desses elementos, provavelmente devido ao descarte dos resíduos das cantareiras.

O fracionamento dos sedimentos através da técnica da extração seqüencial mostrou que As, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn estão predominantemente associados à fração residual do sedimento e, portanto, em condições naturais, dificilmente serão disponibilizados para o meio aquoso. Já os elementos Ba, Mn e Co estão distribuídos em todas as frações estudadas, ou seja, trocável, redutível, oxidável e residual. Esse fato indica que esses elementos podem ser tornar disponíveis com possíveis alterações nas condições físico-químicas da água, tais como: pH, Eh e OD. A distribuição do Pb no sedimento se resume a duas frações: redutível e residual. Associação deste elemento à fração redutível sugere uma associação a óxidos de ferro e manganês, indicando que o Pb pode ser disponibilizado para o meio aquoso numa possível condição redutora natural, ou seja, alterações de pH, Eh e OD.

Os resultados da análise química da água revelaram que a estratificação térmica é melhor observada em março/2003 (verão). A água barragem se apresenta com maior turbidez no ponto P1, provavelmente devido à presença de extração de topázio a norte da barragem. A variação vertical de na coluna d'água revelou uma tendência dos pontos em apresentar uma diminuição de Eh e um aumento de pH na interface água-sedimento em março/2003. Já em agosto/2003 houve um ligeiro aumento do Eh e diminuição do pH (exceto o ponto P4) nessa região. Os teores de elementos maiores (Na, K, Ca e Mg) apresentaram maiores variações verticais ao longo da coluna d'água em março/2003, provavelmente devido à presença de estratificação térmica nessa época. Os teores de As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti e V se apresentaram abaixo do limite de quantificação da técnica utilizada (ICP-OES) para todas as amostras de água. Os elementos Al, Ba, Sr, e Zn foram detectados em concentrações não significativas. A variação de Mn ao longo da coluna d'água apresentou comportamento esperado e as concentrações, quando detectadas, aumentaram verticalmente ao longo da coluna d'água, pois na interface água-sedimento, as concentrações de OD são baixas e as condições são redutoras, possibilitando a solubilização desse elemento. Nos pontos P1, P2 e P4 há um decréscimo na distribuição vertical de ferro ao longo da coluna d'água em março, enquanto em agosto concentração aumenta na interface água-sedimento.

Em geral, conclui-se, que apesar dos sedimentos apresentarem altos teores para alguns elementos (Ba, Mn, Mg, Ni e Cr), eles não estão sendo transportados para o meio aquoso. No entanto, os resultados de extração seqüencial revelam que alguns elementos podem ser disponibilizados para a água quando esta apresentar alterações nas suas condições físico-químicas, principalmente Ba, Co e Mn que foram extraídos na etapa trocável.

Referências

- Agudo E.G. (coord.). 1987. *Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água*. 1ª ed. São Paulo, CETESB, 150p.
- Alkmim F.F., Marshak S. 1998. Transamazonian Orogeny in the Southern São Francisco Craton Region, Minas Gerais, Brazil: evidence for Paleoproterozoic collision and collapse in the Quadrilátero Ferrífero. *Precambrian Research*, **90**(1/2):29-58
- Alloway B.J. 1990. *Heavy Metals in Soils*. Blackie: Chapman & Hall, New York, 1-39
- Barbosa A.L.M. 1969. Geologic map of the Ouro Preto and Santa Rita de Ouro Preto quadrangles, Minas Gerais, Brazil. In: Dorr J.V.N. 1969. Physiographic, stratigraphic and structural development of the Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *U.S. Geological Survey Professional Paper*, **641**(A) plate 9
- Barbosa A.L.M. 1968. *Contribuições recentes à Geologia do Quadrilátero Ferrífero*. Ouro Preto. Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, 68p.
- Carneiro M.A., Carvalho Jr.I.M., Teixeira W. 1998. Petrologia, geoquímica e geocronologia dos diques máficos do Complexo Metamórfico Bonfim Setentrional (Quadrilátero Ferrífero) e suas implicações na evolução crustal do Cráton São Francisco Meridional. *Revista Brasileira de Geociências*, **28**(1)29-44
- Carneiro M.A., Noce C.M., Teixeira W. 1995. Evolução Policíclica do Quadrilátero Ferrífero. Uma análise fundamentada no conhecimento atual de geocronologia U/Pb e geoquímica Isotópica Sm/Nb. *Revista da Escola de Minas*, **48**(4):264-273
- Chapman P.M., Wang F., Janssen C., Persoone G., Allen H.E. 1998. Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **55**:2221-2243
- Claessen M.E.C., Barreto W.O., Paula J.L., Duarte, M.N. 1997. EMBRAPA-Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2ª edição Rio de Janeiro, 27-39.
- Coelho I.G.D. 1994. Clima. In: Alvim PRJ (ed) Desenvolvimento Ambiental de Ouro Preto - Microbacia do Ribeirão do Funil – MG CETEC/IGA-SAE/PR
- CONAMA. 2005. [http://www.mma.gov.br/port/conama/Resolucao n° 357, de 17 de março de 2005 – Ministério do Meio Ambiente-Conselho Nacional do Meio Ambiente \(CONAMA\) \(acessado em 15/07/2005\)](http://www.mma.gov.br/port/conama/Resolucao_n%o_357_de_17_de_marco_de_2005_-_Ministerio_do_Meio_Ambiente-Conselho_Nacional_do_Meio_Ambiente_(CONAMA).htm)
- Cordani U.G., Teixeira W., Siga Jr. O. 1980. Geocronologia do Quadrilátero Ferrífero. In: SICEG, Semana de Estudos Geológicos, 21, Ouro Preto, *Boletim* **21**:27-44
- Costa A. T. 2001. *Geoquímica das Águas e dos Sedimentos da Bacia do Rio Gualaxo do Norte, Leste-Sudeste do Quadrilátero Ferrífero, MG: Estudo de uma área afetada por atividades de extração mineral*. Universidade Federal de Ouro Preto. Departamento de Geologia, Ouro Preto, MG. Dissertação de mestrado, 147p.
- Cowgill U.M. 1994. Sampling for Trace Analysis of Lake Sediments. In: Market B. (ed.) *Environmental Sampling for Trace Analysis*. Weinheim, Germany VCH, 347-364
- Davidson C.M., Duncan A.L., Littlejohn D., Ure A.M.; Garden L.M. 1998. A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. *Analytica. Chimica. Acta*, **363**:45-55
- Derby O.A. 1906. The Serra do Espinhaço, Brazil. *Journal of Geology*, **14**(3):374:401
- Dias J.A. 2004. A Análise Sedimentar e o Conhecimento dos Sistemas Marinhos. Universidade do Algarve. Faro. http://w3.ualg.pt/~jdias/JAD/e_books.html (acessado em 30/08/2004)

- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. 1966. *Minerais Constituintes de Rochas Uma Introdução*. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 558p.
- Dorr J.V.N.II, Gair J.E., Pomerene J.B., Rynearson G.A. 1957. Revisão Estratigráfica Pré-Cambiana do Quadrilátero Ferrífero. Rio de Janeiro DNPM/DFPM 36 p. (Avulso 81)
- Dorr J.V.N. 1969. Physiographic, stratigraphic and structural development of the Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *U.S. Geological Survey Professional Paper*, **641(A)**:110p.
- Endo I. 1997. *Regimes tectônicos do Arqueano e Proterozóico no interior da placa Sanfranciscana: Quadrilátero Ferrífero e áreas adjacentes, Minas Gerais*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 243p.
- Endo I., Rosière C.A., Chemale Jr. F. 1992. Roteiro de excursão geológica no Quadrilátero Ferrífero e regiões adjacentes. *Revista da Escola de Minas*, **45** (1/2):1-69 (Adendo)
- Eleutério, L. 1997. *Diagnóstico da situação ambiental da cabeceira da bacia do Rio Doce, MG, no âmbito das contaminações por metais pesados em sedimentos de fundo*. Universidade Federal de Ouro Preto. Departamento de Geologia, Ouro Preto, MG. Dissertação de mestrado, 154p.
- Esteves F.A. 1998. Fundamentos de Limnologia. 2 ed. Rio de Janeiro. Editora Interciência Ltda, 602p.
- Ferreira, C.M. 1991. Topázio de Ouro Preto, Minas Gerais. In: Schobbenhaus C., Queiroz E.T., Coelho C.E.S. *Principais Depósitos Mineraiis do Brasil*. Brasília, DNPM/CPRM.v.4, 303-308
- Förstner U. 2004. Traceability of sediment analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, **23**(3):217-236
- Förstner U. & Wittmann G.T.W. 1981. *Metal Pollution Aquatic Environment*. 2 ed. New York, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 486p.
- Gair J.E. 1958. The Sabará Formation. In: SBG, Symposium on the Stratigraphy of the Menas Séries in the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brasil, *Boletim*, **7**(2):68-69
- Gandini A.L. 1994. Mineralogia, inclusões fluidas e aspectos genéticos do topázio imperial da região de Ouro Preto, Minas Gerais. Universidade de São Paulo. Instituto de Geociências, São Paulo. Tese de Doutorado, 212p.
- Gómez-Ariza JL, Giráldez I, SÁnches-Rodas D, Morales E. 1999. Metal readsorption and redistribution during the analytical fractionation of trace elements in oxic estuarine sediments. *Anal. Chim. Acta*, **399**:295-307
- Gleyzes C., Tellier S., Astruc M. 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in Analytical Chemistry*, **21**(6+7):451-467
- Greenberg A.E., Clesceri L.S., Eaton A.D. (Ed). 1992. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 18 ed. Washington, Ed. American Public Health Association
- Guimarães D. 1931. Contribuição à Geologia do Estado de Minas Gerais. Rio de Janeiro. *Serv. Geol. Min. do Brasil*, 36p. (Boletim 35)
- Hall G.E.M. 1997. Analytical perspective on trace element species of interest in exoploration. *Journal of Geochemical Exploration*, **61**:1-9
- Harder E.C. & Chamberlin R.T. 1915. The geology of central Minas Gerais, Brazil. *Journal Geology*, **23**(4):341-378,385-424
- Hem J.D. 1985. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. 3 ed. *U.S. Geological Survey Water-Supply Paper*, **2254**, 263p.
- Heineck C.A., Leite C.A.S., Silva M.A., Vieira V.S. 2003. *Mapa Geológico de Minas Gerais*, E:1:1.000.000. CPRM - Serviço Geológico do Brasil/COMIG - Companhia Mineradora de Minas Gerais. Belo Horizonte

- Herz N. 1970. Gneissic and Igneous Rocks of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. USGS/DNPM *Professional Paper*, **641(B)**:1-57
- Hlavay J., Prohaska T., Weisz M., Wenzel W.W., Stinger G. 2004. Determination of trace elements bound to soils and sediment fractions. *J.Pure Appl. Chem.*, **76(2)**:415-442
- Johnson R.F. 1955. Geologic map and sections of the Dom Bosco and Ouro Branco quadrangles, Minas Gerais, Brazil. In: Johnson R.F. 1962. Geology and ore deposits of the Cachoeira do Campo, Dom Bosco and Ouro Branco, quadrangles MG, Brazil: Geology and mineral resources of parts of Minas Gerais. *U.S.Geological Survey Professional Paper*, **341(B)** plate 2
- Kalff J. 2002. *Limnology: inland water ecosystems*. New Jersey, Prentice Hall, Inc., 592p.
- Krauskopf K.B. 1972. Introdução à Geoquímica. São Paulo, Ed. USP, v.I, 147-167
- Ladeira E.A. 1980. Gênese de ouro na Mina de Morro Velho e no distrito de Nova Lima, Minas Gerais, Brasil. In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 31, Camboriú, 1980, *Anais*, 278-281
- Ladeira E.A., Roeser H.M.P., Tobschall H.J. 1983. Evolução petrogenética do cinturão de rochas verdes, Rio das Velhas, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. In: II Simpósio de Geologia de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1983, *Anais*, 148-171
- Lara Filho, J. 1997. Geologia do Talco e Pirofilita. In: Schobbenhaus, C., Queiroz, E.T.C., Coelho, C.E.S. (Coord.). 1997. *Principais Depósitos Minerais do Brasil*. Brasília. DNPM/ CRPM. v.4c, 529-551
- Leite F. 1998. Validação em Análise Química. 3 ed. Campinas, SP, Editora Átomo, 224p.
- Lima M.C., Giacomelli M.B.O., Stüpp V., Roberge D. 2001. Especificação de cobre e chumbo em sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo método Tessier. *Química Nova*, **24(6)**:734-742
- Machado N., Noce C.M., Oliveira O.A., Ladeira E.A. 1989. Evolução geológica do Quadrilátero Ferrífero no Arqueano e Proterozóico Inferior com base em geocronologia U/Pb. In: SBG/MG, Simpósio de Geologia de Minas Gerais, 5 e Simpósio de Geologia de Brasília, Belo Horizonte, *Anais*, 1-5
- Massart D.L., Vandeginste B.G.M., Deming S.N., Michotte Y., Kaufman L. 1988 *Chemometrics: A Textbook*. Elsevier. Amsterdam
- McCutcheon C.M., Martin J.L., Barnwell Jr. T.O. 1993. Water Quality. In: Maidment D.R.(Ed.). *Handbook of Hydrology*. USA, McGraw-Hill, Inc., 11.1-11.73
- Moutte J. 2003. <http://www.emse.fr/USERS/HTLM/moutte/enplasma/prepar.htm#top>. École des Mines de Saint Etienne. France (acessado em 17/06/2003)
- Morillo J., Usero J., Gracia I. 2002. Partitioning of metals in sediments from the Odiel River (Spain). *Environment International*, **28**:263-271
- Mozeto A.A. 2004. Sedimentos e Particulados Lacustres: Amostragens e Análises Biogeoquímicas. In C.E.M. Bicudo, D.C. Bicudo *Amostragem em Limnologia*, 296p.
- NAVFAC. 2003. *Guidance for Environmental Background Analysis*. Washington, Naval Facilities Engineering Command, DC 20374-5065, 217p.
- Nirel P.M.V. & Morel F.M.M. 1990. Pitfalls of sequential extractions. *Wat. Res.* **8**:1055-1056
- Noce C.M. 1995. *Geocronologia dos Eventos Magmáticos, Sedimentares e Metamórficos na Região do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 128p.
- Olsen D.R. 1971. Origin of topaz deposits near Ouro Preto, Minas Gerais, Brazil. *Economic Geology*, **66** (4): 627-631.

- Porto R.L., Branco S.M., Cleary R.W., Coimbra R.M., Eiger S., Luca S.J., Nogueira V.P.Q., Porto M.F.A. 1991. *Hidrologia Ambiental*. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo: Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 165-210
- Quevauviller Ph., Rauret G., López-Sánchez J.F., Rubio R., Ure A., Muntau H. 1997. Certification of metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *The Science of the Total Environment*, **205**:223-234
- Raposo F.O. 1991. *Programa levantamentos geológicos básicos do Brasil; Carta Geológica, Carta Metalogenética/Previsional – Escala 1:100.000 (Folha SF.23-X-B-IV Rio Espera) Estado de Minas Gerais*. Brasília, DNPM/CPRM, 27-88
- Rauret G., López-Sánchez J.F., Lück D., Yli-Halla M., Muntau H., Quevauviller Ph. 2001. The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following sequential extraction procedure - BCR 701, BCR information reference material, Bruxelas, Bélgica, 76p.
- Renger F.E., Noce C.M., Romano A.W., Machado N. 1994. Evolução Sedimentar do Supergrupo Minas: 500 Ma de Registro Geológico no Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brasil. *Genomos*, **2**(1):1-11
- Roeser H., Roeser U., Dobrick B.S., Tobschall H.J. 1987. Pedra Sabão – Uma Rocha Metassomática. In: 4º Simpósio de Geologia de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1987, *Anais*, 286-311
- Roeser U., Roeser H., Mueller G., Tobschall H.J. 1980. Petrogênese dos esteatitos do sudeste do Quadrilátero Ferrífero. In: XXXI Congresso Brasileiro de Geologia, Balneário de Camboriú, Santa Catarina, *Anais*, **4**:2230-2245
- Saadi A., Sgarbi G.N.C., Rosière C.A. 1992. A Bacia do Congo Soco, nova bacia terciária no Quadrilátero Ferrífero: controle cárstico e/ou tectônico. In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 37, São Paulo, *Anais*, 600-601
- Sahuquillo A., López-Sánchez J.F., Rauret G., Ure A.M. 2002. Sequential Extraction Procedures for Sediment Analysis. In: Quevauviller Ph. *Methodologies for Soil and Sediment Fractionation Studies*. Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 10-24
- Salomons W. & Förstner U. 1995. *Heavy Metals: Problems and Solutions*. Berlin, Springer, 412p.
- Siegel F. R. 2002. *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals*. Berlin, Springer, 218p.
- Santos A.C. 1997. Noções de Hidroquímica. In: Feitosa F.A.C. & Manuel Filho J. *Hidrogeologia, Conceitos e Aplicações*. Fortaleza. CPRM/LABHID/UFPE, 81-108
- Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., Crouch S.R. 1999. *Analytical Chemistry an Introduction*. 7 ed. USA, Brooks/Cole, 103-149
- Snedecor G.W. & Cochran W.G. 1989. *Statistical Methods*, Iowa Univ. Press/AMES.Iowa. 8th Ed. 503p.
- Stumm W. & Morgan J.J. 1981. *Aquatic Chemistry - An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. 2nd. New York, USA, John Wiley & Sons, 8-119
- Taylor G., Eggleton R.A. 2001. *Regolith Geology and Geomorphology*. Chinchester, England, John Wiley & Sons, 113-143
- Templeton D.M., Ariese F., Cornelis R., Danielsson G., Muntau H., Van Leeuwen H.P., Lobinski R. 2000. Guidelines of terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. *Pure Appl. Chem.*, **72**:1453-1470
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, **51**(7):844-851

- Walde D.H.G. 1986. Geologia do Manganês. In: Schobbenhaus C., Coelho C.E.S. (Coord.). 1986. *Principais Depósitos Minerais do Brasil*. Brasília. DNPM/ CRPM. v.2, 121-126
- Warren L.A. & Haack E.A. 2001. Biogeochemical controls on metal behavior in freshwater environments. *Earth-Science Reviews*, **54**:261-320
- Wedepohl K.H.(Ed.). 1978. *Handbook of Geochemistry*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, v. II/1,2,3,4 e 5
- Wetzel R.G. 2001. *Limnology: Lake and River Ecosystems*. 3rd ed. USA, Elsevier Science, 1006p.

ANEXO I

TABELA DE LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS AMOSTRADOS

Tabela I.1 – Localização (em UTM) dos pontos amostrados na Barragem do Ribeirão da Cachoeira.

Ponto Amostrado	Localização (UTM)	
S-01	646.723	7.731.759
S-02	647.226	7.732.667
S-03	647.459	7.733.000
S-04	647.542	7.732.907
S-05	647.673	7.732.794
S-06	647.947	7.732.829
S-07	647.995	7.732.681
P1	648.193	7.732.687
S-08	648.386	7.732.670
S-09	648.745	7.732.675
S-10	649.126	7.732.586
S-11	649.269	7.732.525
S-12	649.181	7.732.068
P2	649.432	7.732.237
S-13	649.589	7.732.451
S-14	649.796	7.732.503
P4	650.133	7.732.567
S-15	650.360	7.732.691
S-16	649.571	7.732.114
S-17	649.730	7.731.826
S-18	649.797	7.731.508
S-19	649.900	7.731.274
S-20	649.704	7.731.246
S-21	649.485	7.730.989
P3	649.269	7.730.859
S-22	649.210	7.730.911
S-23	649.403	7.730.637
S-24	649.640	7.730.625
S-25	649.942	7.730.420
S-26	649.016	7.730.650
S-27	649.092	7.730.422
S-28	649.000	7.730.381
S-29	649.061	7.730.203
S-30	648.872	7.730.253

ANEXO II

TABELA DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

Tabela II.1- Distribuição granulométrica dos sedimentos estudados ao longo da Barragem do Ribeirão da Cachoeira.

Amostra	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
S-01	1,77	83,66	14,57
S-02	1,10	85,76	13,15
S-03	8,52	33,31	58,16
S-04	12,77	82,86	4,37
S-05	1,26	87,67	11,07
S-06	2,17	86,07	11,76
S-07	1,38	85,22	13,40
P1	11,77	80,27	7,96
S-08	6,47	82,42	11,11
S-09	3,07	84,63	12,30
S-10	3,67	82,98	13,35
S-11	9,82	79,52	10,66
S-12	2,72	80,73	16,54
P2	6,95	84,43	8,62
S-13	3,11	82,84	14,05
S-14	21,11	69,03	9,86
P4	0,51	69,75	29,74
S-15	0,13	70,94	28,94
S-16	5,23	82,10	12,67
S-17	2,09	80,14	17,77
S-18	11,81	70,89	17,30
S-19	7,25	74,73	18,02
S-20	3,90	71,59	24,51
S-21	22,69	60,18	17,14
P3	20,31	67,39	12,29
S-22	4,46	74,11	21,43
S-23	1,00	74,22	24,78
S-24	39,06	51,72	9,22
S-25	6,52	73,76	19,72
S-26	50,69	41,18	8,14
S-27	10,61	72,04	17,34
S-28	12,08	45,02	42,89
S-29	2,06	67,28	30,66
S-30	7,09	77,55	15,37

ANEXO III

TABELA INDICANDO OS MINERAIS OBTIDOS NA ANÁLISE MINERALÓGICA

Tabela III.1 - Análise mineralógica através da difração de raios-X das amostras de sedimento com granulometria menor que 63 µm da Barragem do Ribeirão da Cachoeira.

Amostra	Moscovita	Caulinita	Quartzo	Gibbsita	Goetita	Hematita	Talco
S-01	X	X	X	X			X
S-02	X	X	X	X			X
S-03	X	X	X			X	
S-04	X	X	X			X	
S-05	X	X	X			X	
S-06	X	X	X		X	X	
S-07	X	X	X		X	X	
P1	X	X	X				
S-08	X	X	X		X		
S-09	X	X	X		X		
S-10	X	X	X	X	X		
S-11	X	X	X	X	X	X	
S-12	X	X	X	X	X	X	
P2	X	X	X				
S-13	X	X	X	X	X	X	
S-14	X	X	X	X	X	X	
P4	X	X	X	X	X		
S-15	X	X	X	X	X		
S-16	X	X	X	X	X		
S-17	X	X	X	X	X		X
S-18	X	X	X	X			X
S-19	X	X	X	X			X
S-20	X	X		X			X
S-21	X	X	X	X			X
P3	X	X	X				X
S-22	X	X	X	X			X
S-23	X	X	X	X			X
S-24	X	X	X	X			X
S-25	X	X	X	X			X
S-26	X	X	X	X			X
S-27	X	X	X	X			X
S-28		X	X	X			
S-29		X	X	X			
S-30	X	X	X	X			X

Ficha de Aprovação

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

TÍTULO: Avaliação Geoquímica Ambiental da Barragem do Ribeirão da Cachoeira, Sudeste do
Quadrilátero Ferrífero, Ouro Preto, MG.

AUTORA: Adriana Trópia de Abreu Guimarães

ORIENTADOR: Prof. Dr. Jorge Carvalho de Lena

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Hermínio Arias Nalini Jr.

Aprovada em: 16/09/05

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jorge Carvalho de Lena _____ DEQUI/UFOP

Prof. Dr. Mauricio Paulo Ferreira Fontes _____ Dep. de Solos /UFV

Prof(a) Dr(a) Mariangela Garcia Praça Leite _____ DEGEO/UFOP

Ouro Preto, 16/09/05