

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
CENTRO DE RECURSOS HÍDRICOS E ESTUDOS AMBIENTAIS
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DA ENGENHARIA AMBIENTAL

PAULO ROBERTO BAIROS DA SILVA

**POTENCIAIS RISCOS ASSOCIADOS À QUALIDADE DE SEDIMENTOS EM
ZONAS DE PROSPECÇÃO MINERAL: RIO DA VÁRZEA,
RIO GRANDE DO SUL - BRASIL**

São Carlos

2019

PAULO ROBERTO BAIROS DA SILVA

**POTENCIAIS RISCOS ASSOCIADOS À QUALIDADE DE SEDIMENTOS EM
ZONAS DE PROSPECÇÃO MINERAL: RIO DA VÁRZEA,
RIO GRANDE DO SUL - BRASIL**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências da Engenharia Ambiental

Área de Concentração: Planejamento e Gerenciamento de Recursos Hídricos

Orientador: Prof. Assoc. Frederico Fabio Mauad

São Carlos

2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

S586p Silva, Paulo Roberto Bairros da
Potenciais riscos associados à qualidade de
sedimentos em zonas de prospecção mineral: Rio da
Várzea, Rio Grande do Sul - Brasil / Paulo Roberto
Bairros da Silva; orientador Frederico Fabio Mauad. São
Carlos, 2019.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação e Área
de Concentração em Ciências da Engenharia Ambiental --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2019.

1. Qualidade dos sedimentos. 2. Estratégias
background. 3. Índices de qualidade ambiental . 4.
Valores guias da qualidade dos sedimentos. 5. Espécies
químicas inorgânicas. 6. Zonas de prospecção mineral.
I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Licenciado **PAULO ROBERTO BAIROS DA SILVA**.

Título da tese: "Potenciais riscos associados à qualidade de sedimentos em zonas de prospecção mineral: Rio da Várzea, Rio Grande do Sul".

Data da defesa: 11/03/2019.

Comissão Julgadora:

Prof. Associado **Frederico Fabio Mauad**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Profa. Dra. **Danielle Caroline Schnitzler**
(Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR)

Prof. Dr. **Teodorico Alves Sobrinho**
(Universidade Federal de Mato Grosso do Sul/UFMS)

Prof. Dr. **Tiago Zenker Gireli**
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

Dr. **Renato Billia de Miranda**
(Anhanguera Educacional)

Resultado:

Aprovado

Cupressado

Aprovado

Aprovado

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências da Engenharia Ambiental:

Prof. Associado **Frederico Fabio Mauad**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Paulo Sergio Parreira e ao Prof. Dr. Fabio Luiz Melquiades, da Universidade Estadual de Londrina, pelos ensinamentos em EDXRF e pelo apoio com as análises WDXRF.

À Profa. Dra. Danielle Caroline Schnitzler, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pela amizade, parceria de trabalho e pelos ensinamentos que muito contribuíram para meu crescimento profissional.

À servidora Rubia Camila Ronqui Bottini, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pelo apoio com as análises ICP OAS. Agradeço à Marilda Munaro do LACTEC pelas análises térmicas.

Ao Prof. Dr. Arci Dirceu Wastowski e ao Departamento de Engenharia e Tecnologia Ambiental, da Universidade Federal de Santa Maria *campus* Frederico Westphalen, pelo apoio com a estrutura laboratorial.

À Secretaria do Ambiente e Desenvolvimento Sustentável do estado do Rio Grande do Sul e a Secretaria Municipal do Meio Ambiente de Dois Vizinhos das Missões-RS.

Aos amigos Cleyton Makara, Felipe Dalzotto Artuzo, Francisco Dalla Nora, Saul Benhur Schirmer e Antonio Dalmolin pelos conselhos, risadas e principalmente por me ouvir.

Aos meus familiares pelo carinho e auxílio e peço desculpas por minha ausência em tempo mais elevado do que eu gostaria. Agradeço a dedicação e o carinho da Andreia Primaz Eckhardt que sempre alegra os meus dias.

Aos professores do PPG-SEA que contribuíram para minha melhor visão de mundo e aos colegas do Núcleo de Hidrometria pelo companheirismo e apoio. Ao Prof. Dr. Frederico Fabio Mauad, pela atenção, dedicação e apoio durante o processo de orientação.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e à Universidade Federal de Santa Maria pelo apoio financeiro a realização desta tese.

“Pedras no caminho
naveguei sozinho, fui pelo meu coração

...

Em águas, tantas vezes
rasas ou profundas
a correnteza vai me levar
Um rio sempre beija o mar
Um rio sempre beija o mar

...

Curvas e nascentes
braços e afluentes
nada pode me parar
Um rio sempre beija o mar”

(Um rio sempre beija o mar - Biquini Cavado)

RESUMO

SILVA, P.R.B. **Potenciais riscos associados à qualidade de sedimentos em zonas de prospeção mineral**: Rio da Várzea, Rio Grande do Sul. 2019. 174f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

Zonas de prospeção mineral são áreas reconhecidas por sua capacidade de alteração na qualidade ambiental. Os recentes casos de degradação de recursos hídricos por rejeitos de mineração nas cidades de Brumadinho (MG), Mariana (MG), Santo Antônio do Gramma (MG) e na cidade de Barcarena (PA) apontam para a dificuldade na abordagem desse tema. A presença de espécies químicas potencialmente deletérias nos rejeitos de mineração pode impactar negativamente os ambientes aquáticos, impossibilitando o uso da água para consumo e levando a extinção da vida local. Nesse sentido, avaliações ambientais nos rejeitos de mineração, águas e sedimentos de sistemas hídricos próximos a áreas de garimpo apresentam-se como ferramenta para a identificação de alterações nas bacias hidrográficas que os suportam. Embora estudos apontem a influência das atividades de mineração sobre a qualidade de sedimentos de sistemas hídricos, raras são as contribuições sobre os riscos associados à qualidade ambiental de sedimentos em zonas de extrações minerais de rochas semipreciosas. Assim, este estudo caracterizou a influência das atividades de extração mineral (ametista, quartzo, ágata, calcita e gipsita) sobre o potencial risco associado à qualidade dos sedimentos do Rio da Várzea, sul do Brasil, região mundial de maior extração de rochas ametistas. Parâmetros físicos e químicos (OD, pH, E_H , CE, NTU, STD e T) da coluna de água foram quantificados *in situ*. Também foram avaliadas precipitações diárias e mensais no ano da coleta e a série histórica (1976 - 2017) na estação 2753015, a fluviometria das vazões médias mensais e diárias e da série histórica de vazões (2008-2017) na estação 74270000, dados do Sistema Nacional de Informação sobre Recursos Hídricos. As classes granulométricas de sedimentos foram investigadas para frações grosseiras (de 2000 até 75 μm) e para frações finas (< 75 μm), determinaram-se seus valores de umidade % (métodos gravimétricos). As concentrações de espécies químicas foram quantificadas por Espectrometria de Raios-X por dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF); Espectrometria de Emissão de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF); Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Indutivo Acoplado (ICP OES). Demonstrou-se, por meio de Estratégias *Background* e Índices de Qualidade Ambiental, a contaminação moderada dos sedimentos do Rio da Várzea - RS. Estabeleceu-se, por estratégias geoquímicas distintas, a construção da linha de base (*Background*) da Bacia Hidrográfica do Rio da Várzea - RS, por meio do uso de solos locais de áreas de preservação ambiental e, finalmente, mostrou-se a implicação negativa do não uso de referências locais na avaliação da qualidade dos sedimentos.

Palavras-chave: Qualidade dos sedimentos. Rejeitos de mineração. Índices de qualidade.

Estratégias *background*

ABSTRACT

SILVA, P.R.B. **Potencial risks associated with sediment quality in mineral prospection zones:** Rio da Várzea, Rio Grande do Sul. 2019. 174f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

Mineral prospection zones are known for their ability to alter environmental quality. The most recent cases of degradation of water resources in the cities of Brumadinho (MG), Mariana (MG) Santo Antônio do Gramma (MG) and Barcarena (PA) show that this is a difficult theme to approach. The presence of potentially deleterious chemical species in mining tailings may negatively impact aquatic environments, making it impossible to use the contaminated water for consumption and leading to the extinction of local life. In this sense, environmental assessments in the mining, water and sediment tailings of water systems close to the mining areas present themselves as a tool to identify changes in the river basins that support them. Although studies point to the influence of mining activities on the quality of sediments of water systems, there are few contributions on the risks associated with the environmental quality of sediments in zones of mineral extraction of semiprecious rocks. Thus, this study characterized the influence of mineral extraction activities (amethyst, quartz, agate, calcite and gypsum) on the potential risk associated with the sediment quality of Rio de Várzea, southern Brazil, the world's largest region of amethyst rock extraction. Physical and chemical parameters (OD, pH, EH, CE, NTU, STD and T) of the water column were quantified in situ. Daily and monthly precipitations were also evaluated in the year of collection and the historical series (1976 - 2017) at the station 2753015, the fluvimetry of the monthly and daily flows, and the historical flow series (2008-2017) at station 74270000, data from the National System Information on Water Resources. Sediment grading classes were investigated for coarse fractions (from 2000 to 75 μm) and for fine fractions ($< 75 \mu\text{m}$), their moisture content (gravimetric methods) was determined. Chemical species concentrations were quantified by Wavelength Scattering Spectrometry (WDXRF), Dispersive Energy X-ray Emission Spectrometry (EDXRF); Optical Emission Spectrometry by Coupled Inductive Plasma (ICP OES). It was demonstrated, through Background strategies and Environmental Quality Indexes, the moderate contamination of the sediments of Rio de Várzea - RS. It was established, by distinct geochemical strategies, the construction of the baseline (Background) of the Várzea River Watershed - RS, through the use of local soils of environmental preservation areas and, finally, the negative implication of the non use of local references in the evaluation of sediment quality.

Keywords: Sediment quality. Mining Tailings. Quality indexes. *Background* strategies

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Vias de exposição de compostos antropogênicos no ambiente aquático.....	29
Figura 2 - Classificação granulométrica de Udden - Wentworth.	33
Figura 3 - Representação esquemática da relação entre substâncias dissolvidas no sedimento e água superficial.....	40
Figura 4 - Localização espacial da bacia hidrográfica do Rio da Várzea. Erro! Indicador não definido.	
Figura 5 - Hidrografia na bacia hidrográfica do Rio da Várzea.	51
Figura 6 - Extração mineral em Ametista do Sul próximas ao Rio da Várzea - RS.....	52
Figura 7 - Geôdos de rocha semipreciosas extraídas na região mineradora do Rio da Várzea - RS.	53
Figura 8 - Túneis de acesso a uma das lavras de extração mineral no município de Ametista do Sul - RS.....	53
Figura 9 - Rejeitos acumulados em frente a lavras na zona de garimpo de Ametista do Sul – RS.	54
Figura 10 - Rejeitos de mineração no município de Ametista do Sul - RS (27° 21' 45''S; 53° 12' 06'' W).	55
Figura 11 - Diferentes estágios de fragmentação dos rejeitos de basalto em um depósito a céu aberto.	55
Figura 12 - Detalhe da extração de ametista em uma lavra por um minerador utilizando marteleto pneumático.....	56
Figura 13 - Representação da altitude em relação ao nível do mar do evento hidrotermal responsável pela formação das rochas ametistas no município de Ametista do Sul - RS.....	58
Figura 14 - Área de drenagem da bacia hidrográfica do Rio da Várzea e as zonas altamente preservadas.	60
Figura 15 - Organograma da avaliação desenvolvido no Rio da Várzea - RS.	61
Figura 16 - Municípios pertencentes à região mineradora e a distribuição espacial do curso do Rio da Várzea.	62
Figura 17 - Equipamento multiparâmetros: (a) Tomada de dados in situ no ponto amostral Iraí - Ponte Velha (2ª Campanha amostral); (b) Detalhe do equipamento multiparâmetros Horiba U50.	63
Figura 18 - Emprego de técnicas limpas em: (a) preparação de sedimentos para análise térmica; (b) preparação de solos pelo protocolo 3050b (USEPA).	64

Figura 19 - Amostragem de sedimentos: margem esquerda do Rio da Várzea - RS (Iraí BR 386).....	64
Figura 20 - Amostragem de sedimentos com draga Petersen com polia móvel (3ª Campanha, Rodeio Bonito).	65
Figura 21 - Amostragem composta de solos do Parque Estadual do Papagaio Charão - RS...66	
Figura 22 - Marcação das coordenadas do ponto de coleta no Parque Estadual do Turvo - RS.	66
Figura 23 - Detalhes das coletas: (a) Amostras preservadas em um freezer; (b) Amostras conservadas em caixa térmica com criogel e (c) armazenamento em sacos ziplock e colocação de etiquetas.	67
Figura 24 - Grau e pistilo de ágata utilizado para desagregar manualmente amostras que foram secas em estufa.	68
Figura 25 - Análise granulométrica: (a) Sistema agitador de peneiras eletromagnético; (b) Granulometria por difração laser em via úmida.	69
Figura 26 - Equipamento de análise termal Netzsch (modelo STA 449 F3 Jupiter).....	70
Figura 27 - Aparelho WDXRF utilizado na análise de óxidos minerais majoritários nas amostras de sedimentos.	71
Figura 28 - Aparelho EDXRF utilizado na análise de óxidos minerais majoritários e elementos traço nas amostras de solos da mata ciliar e sedimentos do Rio da Várzea - RS....	72
Figura 29 - Aparelho ICP OES utilizado na análise de elementos traço nas amostras de solos das áreas de preservação ambiental e sedimentos do Rio da Várzea - RS.	73
Figura 30 - Aparelho ICP OES utilizado na análise de elementos traço nas amostras de solos das áreas de preservação ambiental e sedimentos da bacia hidrográfica do Rio da Várzea - RS.	74
Figura 31 - Parâmetros físicos e químicos quantificados in situ com equipamento multiparâmetros Horiba U50 durante as campanhas amostrais de sedimentos.....	78
Figura 32 - Análise PCA dos parâmetros físicos e químicos quantificados com equipamento Horiba U50 para a coluna d'água do Rio da Várzea - RS durante as campanhas amostrais. ..	81
Figura 33 - Chuvas mensais no ano de 2016: Bacia Hidrográfica do Rio da Várzea - RS.	83
Figura 34 - Vazões mensais no ano de 2016: Bacia Hidrográfica do Rio da Várzea - RS.	84
Figura 35 - Sedimentos em suspensão: estação 74270000 Rio da Várzea - RS.....	85
Figura 36 - Fracionamento granulométrico das amostras de sedimentos do Rio da Várzea - RS.	87

Figura 37 - Índice Span de polidispersão das partículas finas de sedimentos do Rio da Várzea - RS.....	91
Figura 38 - Frequências acumuladas nas frações finas das amostras de sedimentos do Rio da Várzea - RS, determinadas por difração laser em equipamento Cilas 1180 Líquido (Faixa 0,04 μm - 2500 μm /100 Classes).....	92
Figura 39 - TGA: 1ª Campanha amostral de sedimentos no Rio da Várzea - RS.	94
Figura 40 - TGA: 2ª Campanha amostral de sedimentos no Rio da Várzea - RS.	95
Figura 41 - TGA: 3ª Campanha amostral de sedimentos no Rio da Várzea - RS.	95
Figura 42 - Análises térmicas (TGA/DSC): amostras de sedimentos (frações fina, < 63 μm) do Rio da Várzea - RS.	96
Figura 43 - Recuperação (%) de óxidos minerais: tomada de dados em triplicata frente à MRC (WDXRF).	99
Figura 44 - Gráfico do Fator de Enriquecimento das amostras de sedimentos e tomando como background as concentrações médias presentes nas amostras de solos da mata ciliar do Rio da Várzea - RS.....	108
Figura 45 - Análise dos componentes principais (PCA) considerando as rochas, solos e sedimentos.	111
Figura 46 - Gráficos comparativos dos backgrounds estabelecidos com base na análise dos solos de regiões de alta preservação da Bacia Hidrográfica do Rio da Várzea - RS.....	118
Figura 47 - Gráfico da PCA das amostras de solos de bacias hidrográficas do Rio da Várzea.	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas determinadas nas principais variantes de análise térmica.	36
Tabela 2 - Comparação numérica entre os limites dos valores de referência VGQS.....	40
Tabela 3 - Ranque de contaminação ambiental com o uso do FC.....	47
Tabela 4 - Ranque relacionado ao aporte de espécies químicas estabelecido para o FE	48
Tabela 5 - Ranque de poluição estabelecido pelo Índice de Geoacumulação.	48
Tabela 6 - Concentrações médias das espécies químicas nos basaltos do grupamento Serra Geral.	57
Tabela 7 - Parâmetros físicos e químicos estabelecidos in situ com equipamento multiparâmetros Horiba U53 durante as campanhas amostrais de sedimentos no Rio da Várzea - RS.....	75
Tabela 8 - Parâmetros físicos monitorados pela CRPM na estação 74270000: dados do Rio da Várzea - RS.....	77
Tabela 9 - Forças envolvidas na PCA: parâmetros físicos e químicos da coluna d'água do Rio da Várzea - RS.....	82
Tabela 10 - Parâmetros de fluviometria e sedimentometria: estação 74270000 (Rio da Várzea - RS).....	85
Tabela 11 - Tabela de sumarização estatísticas da análise granulométrica dos sedimentos do Rio da Várzea - RS.	86
Tabela 12 - Teste ANOVA: análise granulométrica de frações grosseiras (sedimentos do Rio da Várzea - RS).....	88
Tabela 13 - Teste de Tukey emparelhado: análise granulométrica de frações grosseiras dos sedimentos.	89
Tabela 14 - Rotinas empregadas na caracterização granulométrica das frações finas (Cilas 1180 - Líquido).....	90
Tabela 15 - Concentrações médias de óxidos minerais nas frações finas dos sedimentos do Rio da Várzea - RS.	100
Tabela 16 - Teste Anova: óxidos minerais nas amostras de sedimentos do Rio da Várzea - RS.	101
Tabela 17 - Teste de Tukey emparelhado (sedimentos do Rio da Várzea - RS).....	102
Tabela 18 - Caracterização do processo analítico EDXRF frente ao MRC.	103
Tabela 19 - Concentrações nas amostras compostas de solos coletados na mata ciliar do Rio da Várzea - RS.....	104

Tabela 20 - Concentrações médias das amostras de sedimentos do Rio da Várzea para os pontos amostrais.	105
Tabela 21 - Valores dos índices de qualidade ambiental (Fator de Contaminação e Índice de Geoacumulação) estabelecidos para os pontos amostrais do Rio da Várzea - RS.	106
Tabela 22 - Análise de variância ANOVA: amostras de sedimentos do Rio da Várzea - RS.	109
Tabela 23 - Teste de Tukey das concentrações de espécies químicas nos sedimentos.	110
Tabela 24 - Tabela da PCA das matrizes rochas basalto, solos e sedimentos (Rio da Várzea – RS).	112
Tabela 25 - Figuras de mérito analítico do processo instrumental de tomada de dados pela técnica ICP OES.	114
Tabela 26 - Sumário estatístico das concentrações médias das espécies químicas nas amostras de solos determinadas pela técnica ICP OES pelo protocolo 3051a (USEPA).	115
Tabela 27 - Valores de referência background pelo Limite de Tolerância e pelo Método de Robustez.	117
Tabela 28 - Correlação de Pearson (r) estabelecida para os solos da bacia hidrográfica do Rio da Várzea - RS.	120
Tabela 29 - PCA apresentando o sumário do processo e às forças ligadas as espécies químicas presentes das amostras de solos da bacia hidrográfica do Rio da Várzea.	122

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Ponto amostral de Ametista
ANA	Agência Nacional de Águas
BF	Ponto amostral de Barra Funda
CCME	<i>Canadian Council of ministers of the Environment</i>
CE	Condutividade Elétrica
CETESB	Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CRPM	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (Serviço Geológico Brasileiro)
DEMA	Departamento de Meio Ambiente
DRH	Departamento de Recursos Hídricos
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EDXRF	Espectrometria de Fluorescência de Rios-X por Energia Dispersiva
E_H	Potencial Redox
EqPa	Teoria de Equilíbrio da Partição
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com atomizador Chama
FC	Fator de Contaminação
FEPAM	Fundação Estadual de Proteção Ambiental
IAEA	<i>International Atomic Energy Agency</i>
IBR	Ponto amostral de Iraí – BR 386
ICP	Índice de Carga de Poluição
ICP MS	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivo Acoplado
ICP OES	Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Indutivo Acoplado

I _{GEO}	Índice de Geoacumulação
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IPV	Ponto amostral de Iraí - Ponte Velha
LDM	Limite de Determinação do Método Instrumental
LEL	<i>Lowest Effect Level</i>
LQ	Limite de Quantificação do Método Instrumental
LT	Limite de Tolerância
MIE	<i>Ministry of Infrastructure and the Environment of the Netherlands</i>
MPF	Método dos Parâmetros Fundamentais
MR	Método de Robustez
MRC	Material de Referência Certificado
MSRS	Museu de Solos do Rio Grande do Sul
NEL	<i>No Effect Level</i>
NES	<i>Sever Effect Level</i>
NTU	Turbidez (Unidade nefelométrica de Turbidez)
OD	Oxigênio Dissolvido
OMME	<i>Ontario Ministry of Environment and Energy</i>
PCA	Análise dos Componentes Principais
PEC	Concentrações de Efeito Provável
PEL	<i>Probable Effect Level</i>
PEP	Parque Estadual do Papagaio Charão
PET	Parque Estadual do Turvo
pH	Potencial Hidrogeniônico
PSQGS	Diretrizes Provinciais de Qualidade de Sedimentos

RB	Ponto amostral de Rodeio Bonito
RBM-MF	Reserva Biológica Municipal Moreno Fortes
SEDNET	<i>European Sediment Network</i>
SEMA	Secretária do Ambiente e do Desenvolvimento Sustentável
SNUC	Sistema Nacional de Unidades de Conservação
STD	Sólidos Totais Dissolvidos
T	Temperatura
TEC	Concentrações de Efeito Limiar
TEL	<i>Threshold Effect Level</i>
TGA	Análise Termogravimétrica
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
USGS	<i>United States Geological Survey</i>
VGQS	Valores Guias da Qualidade dos Sedimentos
WDXRF	Espectrometria de Raios-X por dispersão de Comprimento de Onda

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 JUSTIFICATIVA	23
3 OBJETIVOS	25
4 HIPÓTESES	27
5 REVISÃO DA LITERATURA	29
5.1 A Atuação de sedimentos como estressores ambientais	29
5.2 Efeitos deletérios da associação entre espécies químicas inorgânicas (metais, ametais e semimetais) com os sedimentos	31
5.3 A influência das frações granulométricas na qualidade dos sedimentos	33
5.4 A influência da matéria orgânica na qualidade ambiental dos sedimentos	35
5.5 A influência de parâmetros físicos e químicos da coluna de água na qualidade ambiental dos sedimentos	36
5.6 Valores guias da qualidade dos sedimentos	38
5.7 A importância da construção de <i>backgrounds</i> para estudos de qualidade de sedimentos em bacias hidrográficas e o uso de índices de qualidade ambiental	41
5.7.1 O uso de solos de unidades de conservação ambiental na construção de <i>backgrounds</i>	43
5.7.2 Estratégias de construção de <i>backgrounds</i> para avaliação de qualidade ambiental	45
5.7.3 Uso de índices de qualidade ambiental dos sedimentos	46
6 ÁREA DE ESTUDO	49
6.1 A bacia hidrográfica do Rio da Várzea	49
6.2 O Rio da Várzea	50
6.3 Atividades de prospecção mineral na bacia hidrográfica do Rio da Várzea	51
6.4 Características de formação de paisagens na bacia hidrográfica do Rio da Várzea	57
6.5 Áreas de preservação ambiental na bacia hidrográfica do Rio da Várzea	58
7 MATERIAL E MÉTODOS	61
7.1 Tomada de parâmetros físicos e químicos <i>in situ</i> com equipamento multiparâmetros	63
7.2 Amostragens, acondicionamento e preservação das amostras ambientais	63
7.3 Avaliações de parâmetros acessórios no Sistema Hidroweb	68
7.4 Análises das frações granulométricas e quantificação da umidade (%)	68
7.5 Análises térmicas (caracterização da matéria orgânica nos sedimentos)	70
7.6 Análises das concentrações de óxidos minerais nos sedimentos por WDXRF	70

7.7 Análises das concentrações de óxidos minerais e espécies químicas inorgânicos nos solos das matas ciliares e nos sedimentos do Rio da Várzea por EDXRF	71
7.8 Análises das concentrações médias das espécies químicas inorgânicos em amostras de solos das áreas de preservação ambiental e de sedimentos por ICP OES	72
8 RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
8.1 Parâmetros físicos e químicos determinados <i>in situ</i> com equipamento multiparâmetros durante as campanhas amostrais	75
8.2 Parâmetros pluviométricos e fluviométricos na bacia hidrográfica do Rio da Várzea: Estações 74270000 e 2753015 (Portal Hidroweb)	82
8.3 Comportamentos granulométricos e quantificação da umidade (%) das amostras de sedimentos do Rio da Várzea - RS	86
8.4 Análises térmicas das frações finas (< 63 µm) dos sedimentos do Rio da Várzea - RS.	94
8.5 Análises semiquantitativas pela técnica WDXRF dos óxidos minerais presentes nas frações finas (< 63µm) das amostras de sedimentos do Rio da Várzea - RS	99
8.6 Análises quantitativas pela técnica EDXRF dos óxidos minerais e elementos inorgânicos nas amostras de sedimentos e solos das margens do Rio da Várzea - RS.....	103
8.7 Cálculos dos índices de qualidade ambiental dos sedimentos do Rio da Várzea - RS.	106
8.8 Concentrações médias de espécies químicas inorgânicas determinadas por ICP OES nos solos das áreas de preservação da Bacia Hidrográfica do Rio da Várzea - RS.	113
8.9 Implicações do uso de diferentes estratégias de construções <i>backgrounds</i> como balizadores ambientais	116
9 CONCLUSÕES	123
REFERÊNCIAS	127
ANEXOS	141

1 INTRODUÇÃO

Sedimentos são matrizes ambientais complexas, multielementares e poligranulares, capazes de influenciar a dinâmica dos ecossistemas aquáticos em função de suas características de armazenamento e difusão de espécies químicas com a coluna de água, influenciando sua qualidade. No entanto, o sedimento é parte essencial, integral e dinâmica dos sistemas hídricos, como rios e lagos, e as atividades humanas interferem diretamente na sua quantidade e composição tornando necessárias ações de gestão ambiental sobre essa matriz ambiental.

Em áreas de extração mineral, verificam-se alterações ambientais que influenciam os sistemas hídricos e que proporcionam o aumento das concentrações das espécies químicas nos sedimentos de forma a causar efeitos deletérios sobre as comunidades. As espécies metálicas destacam-se como contaminantes presentes nos sedimentos devido a seu potencial tóxico e não degradabilidade, no entanto, a presença de outros compostos, como nutrientes e matéria orgânica, também podem interferir na qualidade dos sedimentos.

A quantificação de espécies químicas em sedimentos de sistemas hídricos é um tema de grande interesse por parte dos pesquisadores da área ambiental. Isto ocorre, principalmente, devido aos possíveis efeitos deletérios, dessas substâncias, sobre os ecossistemas aquáticos. Diferentes abordagens têm sido empregadas na tentativa de estimar as concentrações médias de espécies químicas, testes ecotoxicológicos, avaliação de comunidades bentônicas e, mais recentemente, a introdução de ferramentas de microbiologia e biologia molecular que possam levar a efeitos deletérios e estejam associados aos sedimentos.

Além disso, *Backgrounds* para estudos ambientais nem sempre estão disponíveis e a maioria das bacias hidrográficas brasileiras nem sempre possuem referências estabelecidas. Nesse sentido, o uso de referências de linhas de base locais como critério balizador para avaliação de risco associados à qualidade dos sedimentos permite uma verificação seguro o comportamento destes como estressores ambientais devido a influências antrópicas.

Dessa maneira, busca-se avaliar a qualidade dos sedimentos na região mineradora do Rio da Várzea, no sul do Brasil, com relação à presença de espécies químicas inorgânicas, diferenciações granulométricas e matéria orgânica. Até o momento, nenhum estudo cobre essa lacuna na região que é a maior extratora de geodos de rochas Ametista do mundo.

Além disso, avaliando o risco associado a concentrações potencialmente deletérias por meio da construção da linha de base (*Background*) da Bacia Hidrográfica do Rio da Várzea - RS, utilizando solos das áreas de preservação ambiental locais, e índices de qualidade ambiental para estimar a contaminação dos sedimentos em relação a linha de base (*background*) de fundo geológica construída utilizando amostras de solos de regiões altamente preservadas da Bacia Hidrográfica do Rio da Várzea-RS.

2 JUSTIFICATIVAS

As atividades de prospecção mineral tendem a induzir impactos ambientais nas regiões onde se desenvolvem e seus rejeitos (resíduos sólidos que ainda não apresentam possibilidade de recuperação por processos tecnológicos e/ou economicamente viáveis) são reconhecidos pelo aporte de espécies potencialmente deletérias aos sistemas hídricos (AYARI; AGNAN; CHAREF, 2016; NEDRICH et al., 2018). Em zonas de mineração, a liberação de contaminantes pode ocorrer por drenagem ácida dos rejeitos, rompimento de barragens, por erosão e escoamento superficial (NEDRICH et al., 2018; VOSOOGH; SAEEDI; LAK, 2016).

O risco ambiental nessas regiões se deve às concentrações de espécies químicas, como metais e nutrientes, presentes nos rejeitos normalmente armazenados a céu aberto, que podem fragmentar e ser transportadas pelas águas das chuvas propiciando a entrada dessas espécies nos sistemas hídricos (NEDRICH et al., 2018; VOSOOGH; SAEEDI; LAK, 2016). Estes materiais, ao aportarem o ambiente aquático, se associam através de processos de superfície, como adsorção, complexação, reprecipitação e tendem a decantar passando a fazer parte dos sedimentos (REMOR et al., 2018; SUNDARARAJAN et al., 2017).

A contaminação de sedimentos por espécies químicas, como metais e nutrientes, representa uma ameaça para ecossistemas aquáticos devido à sua possível toxicidade, persistência, biodisponibilidade, bioacumulação e biomagnificação na teia alimentar (SILVA et al., 2016; PEJMAN et al., 2015). Em bacias hidrográficas onde se desenvolvem atividades de mineração, as concentrações de espécies químicas nos sedimentos são superiores que os níveis de fundo (*background*) e podem representar riscos como estressores ambientais (ONTIVEROS-CUADRAS et al., 2018; VOSOOGH; SAEEDI; LAK, 2016).

Nesse sentido, a avaliação dos riscos associados à qualidade dos sedimentos por índices que utilizam *backgrounds* de concentrações médias locais de espécies químicas tem sido uma abordagem amplamente empregada e uma ferramenta para a gestão de recursos hídricos (MAANAN et al., 2015; SUNDARARAJAN et al., 2017). A base do método *background* é o pressuposto de que concentrações acima dos valores de fundo causam efeito adverso sobre ecossistemas (CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT - CCME, 1995; MAANAN et al., 2015; MATSCHULLAT; OTTENSTEIN; REIMANN, 2000).

Essa abordagem torna-se bastante adequada para áreas onde não existam valores indicativos da qualidade dos sedimentos de sistemas hídricos, fornecendo uma referência adequada para a avaliação ambiental (CCME, 1995; REMOR et al., 2018; VOSOOGH; SAEEDI; LAK, 2016).

3 OBJETIVOS

Caracterizar a influência das atividades de extração mineral (ametista, quartzo, ágata, calcita e gipsita) como estressoras ambientais sobre a qualidade dos sedimentos do Rio da Várzea, sul do Brasil, através de parâmetros ambientais físicos e químicos e construir valores de referência do local. Assim, no intuito de atingir o objetivo principal deste estudo, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- ✓ Estabelecer parâmetros acessórios físicos e químicos (pH, E_H , condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos, turbidez, oxigênio dissolvido), sobre a coluna de água com equipamento multiparâmetros *in situ* nos pontos de amostragem de sedimentos investigando sua variabilidade espacial e temporal por critérios estatísticos;
- ✓ Determinar parâmetros físicos característicos das amostras de sedimentos que permitam avaliar comportamentos distintos nos pontos amostrais da área de estudo: análise granulométrica de frações grosseiras (método do agitador de peneiras com malhas), análise granulométrica de frações finas (método da difração laser) e análise da Umidade Percentual (método gravimétrico);
- ✓ Caracterizar a presença de matéria orgânica nas amostras de sedimentos por meio de análises térmicas (TGA/DSC) e quantificar a presença de óxidos minerais (WDXRF e EDXRF) e elementos inorgânicos (EDXRF e ICP OES) nas frações finas (< 63 μm) de amostras de sedimentos e de solos de áreas preservadas da bacia hidrográfica;
- ✓ Construir a linha de base (background) da Bacia Hidrográfica do Rio da Várzea, que ainda não possui valores de referência locais, e avaliar o risco associado à qualidade dos sedimentos na zona de mineração, por meio das concentrações médias de espécies químicas (majoritárias e traços) e sua distribuição espacial e temporal, utilizando índices de qualidade ambiental baseados em Estratégias *Background*;
- ✓ Comparar os valores médios das espécies químicas locais, obtidas nas análises por diferentes técnicas instrumentais, das amostras de solos e sedimentos com valores guias da qualidade dos sedimentos propostos por órgãos ambientais de outras nações.

4 HIPÓTESES

A literatura específica da área ambiental aponta para alterações significativas nos ecossistemas aquáticos próximos a regiões que desenvolvem atividades mineradoras (NEDRICH et al., 2018; SILVA et al., 2018). A extração mineral influencia a qualidade das águas e sedimentos, promovendo efeitos deletérios sobre as comunidades (FRITZSONS et al., 2009; KALENDER; UÇAR, 2013; MELO et al.; 2012; TORRES et al.; 2014). Nesse sentido, as seguintes hipóteses podem ser traçadas:

- ✓ As atividades de extração mineral (ametista, ágata, quartzo, gipsita) superficial de geodos sobre a bacia hidrográfica do Rio da Várzea influenciam a qualidade ambiental dos sedimentos, com relação a parâmetros físicos, químicos e biológicos de forma a causar efeitos deletérios sobre o sistema hídrico;
- ✓ A construção de uma linha de base (*background*) local das concentrações médias de espécies químicas inorgânicas da bacia hidrográfica do Rio da Várzea serve como um balizador seguro com relação a influência antrópica sobre os sedimentos, quando comparado a outros valores de referência de qualidade ambiental;
- ✓ Os métodos de referência utilizados na construção da linha de base (*background*) influenciam as interpretações relativas à qualidade ambiental dos sedimentos oriundos de sistemas hídricos e devem ser estabelecidos por critérios rigorosos a fim de que sirvam como balizadores ambientais.

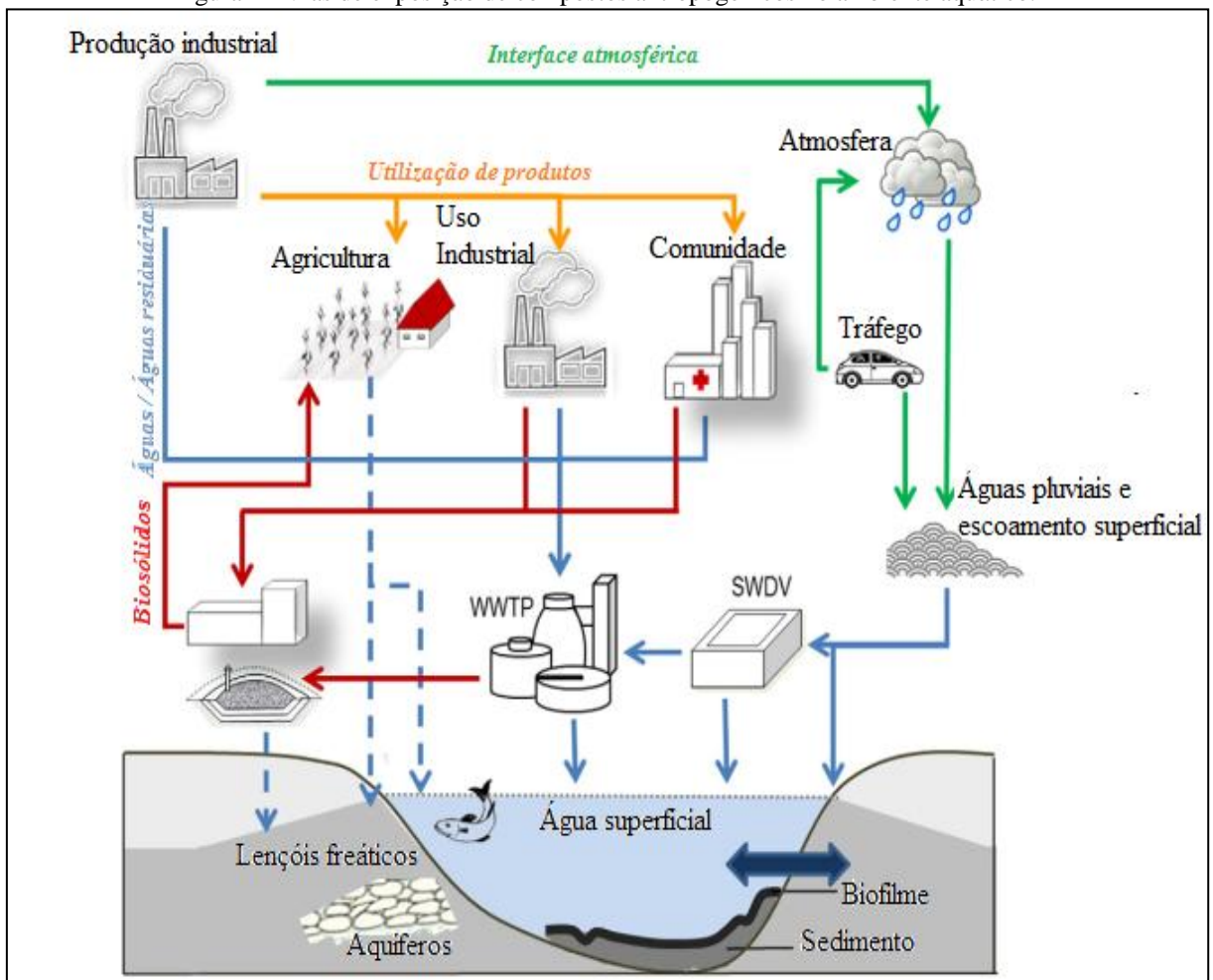
5 REVISÃO DA LITERATURA

5.1 A Atuação de sedimentos como estressores ambientais

As águas naturais agregam características devido a sua capacidade de dissolução e arraste de compostos, tornam-se distintas por características geológicas e pelo tipo de atividade humana existente na bacia hidrográfica por onde escoam (PHILIPPI JR.; SILVEIRA, 2005; SILVA, D.C. et al., 2018; SILVA, P.R.B. et al., 2016). Os materiais que aportam a um ambiente aquático se associam através de processos de superfície, como adsorção, complexação, reprecipitação e tendem a decantar passando a formar os sedimentos de fundo (HERATH et al., 2018; LONE et al., 2018; MOZETO; ZAGATTO, 2008).

A Figura 1 apresenta o aporte de espécies químicas de diferentes naturezas para o sistema hídrico, demonstrando a transição destas nas matrizes ambientais e o acúmulo final destes compostos nos sedimentos.

Figura 1 - Vias de exposição de compostos antropogênicos no ambiente aquático.



Fonte: Adaptado de Gerbersdorf et al. (2015).

Tratados como matrizes ambientais complexas, os sedimentos são representados por conjunto de partículas minerais poligranulares (formado por frações orgânicas e inorgânicas), que apresenta estrutura porosa e multielementar, que se apresentam como resultado de todas as interações que ocorrem nos ecossistemas aquáticos (ESTEVES; CAMARGO, 2011; LONE et al., 2018; SILVA et al., 2016). Os sedimentos diferenciam-se dos solos de uma bacia hidrográfica em função da mistura e do transporte significativo que as partículas provenientes do intemperismo sofrem em função de agentes como o vento, a água e a gravidade (CARVALHO, 2008; PEJON et al., 2013).

Os sedimentos são importantes no armazenamento e difusão de compostos, e no funcionamento dos sistemas hídricos, mas podem também atuar como estressores ambientais (BURTON; JOHNSTON, 2010; MACEDO NETO; FROEHNER; SANEZ, 2017; NEDRICH et al., 2018). O termo ‘estressor ambiental’ é aqui utilizado para descrever qualquer espécie química, entidade biológica ou física que pode induzir efeitos adversos sobre os indivíduos, populações, comunidades ou ecossistemas (RODRIGUES et al., 2011; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA; NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION - NOAA, ENVIRONMENT CONSULTANTS - EVS, 1998).

No passado, os sedimentos foram considerados um sumidouro para nutrientes e contaminantes ambientais, no entanto, atualmente, sabe-se que existe um equilíbrio dinâmico na interface sedimento/coluna de água que possibilita o intercâmbio de espécies químicas que podem apresentar riscos aos ecossistemas hídricos (HERATH et al., 2018; NUSZ et al., 2018; PJEMAN et al.; 2015). A avaliação do risco associado aos sedimentos de fundo pode ser definida como processos que caracterizam a probabilidade de que efeitos ecológicos adversos possam ocorrer sobre essa matriz ambiental ou estejam ocorrendo como resultado da exposição a um ou mais fatores de stress (CHAPMAN; HOLLERT, 2006; GERBERSDORF et al., 2015; PASCAUD et al., 2015).

As abordagens utilizadas para avaliar os riscos associados aos sedimentos de fundo têm progredido consideravelmente nas últimas décadas e diferentes estratégias têm sido empregadas, mas ainda existem incertezas que impedem o estabelecimento de relações diretas de causa/efeito dos estressores sobre os ecossistemas hídricos (BURTON, 2010; BURTON; JOHNSTON, 2010; GERBERSDORF et al., 2015; HERATH et al., 2018; LONE et al., 2018).

Esta pesquisa desenvolve estudos sobre os riscos associados à qualidade ambiental de sedimentos de fundo, na região mineradora do Rio da Várzea, estado do Rio Grande do Sul, região sul do Brasil, baseados em estratégias do tipo ‘*backgrounds*’ (AYARI; AGNAN; CHAREF, 2016; BÁBEK et al., 2015; MATSCHULLAT; OTTENSTEIN; REIMANN, 2000).

Busca-se evidenciar possíveis efeitos deletérios ao ecossistema aquático decorrentes das atividades mineradoras, já que a região não dispunha de referências de linha de base (*background*) ou estudos anteriores ligados à qualidade dos sedimentos.

Na busca por estratégias inovadoras na avaliação dos riscos associados à qualidade dos sedimentos, estudos recentes têm voltado sua atenção para investigações que associem linhas de evidência tradicionais (engenharia, física, química, ecotoxicologia e ecologia) com respostas oriundas de técnicas modernas de microbiologia e biologia molecular, abordagem de múltiplas linhas de evidência, ou quando associada a respostas de microbiologia e biologia molecular denominada ‘*Triad plus X*’ (BURTON; JOHNSTON, 2010; CHAPMAN, 2017; GERBERSDORF; WIEPRECHT, 2015; NEDRICH et al., 2018; NUSZ et al., 2018).

5.2 Efeitos deletérios da associação entre espécies químicas inorgânicas (metais, ametais e semimetais) com os sedimentos

A presença de espécies químicas inorgânicas (metais, ametais, semimetais e óxidos minerais) em sedimentos é objeto de estudo de muitos pesquisadores principalmente devido a toxicidade e a capacidade de causar efeitos deletérios nos ecossistemas aquáticos (LONE et al., 2018; NEDRICH et al., 2018; REMOR et al., 2018). A avaliação dos riscos associados à contaminação de sedimentos por espécies químicas inorgânicas permanece como um desafio importante já que estas continuam a ser cada vez mais utilizadas (BURTON, 2010; GERBERSDORF et al., 2015; LUOMA; CAIN; RAINBOW, 2009).

A contaminação de sedimentos por espécies químicas inorgânicas representa uma ameaça para ecossistemas aquáticos devido à sua abundância, toxicidade, persistência, não degradabilidade, biodisponibilidade, bioacumulação e biomagnificação na teia alimentar (REMOR et al., 2018; SILVA et al., 2016; SUNDARARAJAN et al., 2017). Em bacias hidrográficas degradadas devido a ações antrópicas, as concentrações de espécies químicas inorgânicas acumuladas nos sedimentos são superiores aos níveis geológicos de fundo geológico (*background*) e podem representar danos significativos ao ecossistema já que os sedimentos tendem a intercambiar espécies contaminantes com a coluna d’água influenciando

a sua qualidade (GERBERSDORF et al., 2015; LONE et al., 2018; PASCAUD et al., 2015; EUROPEAN SEDIMENT RESEARCH NETWORK - SEDNET, 2004).

Sedimentos contaminados por espécies químicas tendem a ser a maior ameaça para os organismos que residem no interior dos sistemas hídricos já que processos de resuspensão podem liberar novamente os contaminantes associados (BURTON; JOHNSTON, 2010; PUSCEDDU et al., 2017; SANTOLIN et al., 2015; SEDNET, 2004). O aporte de espécies químicas aos sistemas hídricos pode ocorrer naturalmente por meio de processos geoquímicos de intemperismo do material de origem ou como resultado das ações antrópicas (GERBERSDORF et al., 2015; SUNDARARAJAN et al., 2017).

Nos últimos anos, os pesquisadores têm sugerido que os efeitos deletérios decorrentes de ações antrópicas são mais bem caracterizados por protocolos e técnicas que quantifiquem a fração total das espécies químicas inorgânicas nos sedimentos (BURTON, 2010; FAN; XU; WANG, 2014; REMOR et al., 2018; SILVA et al., 2018; SUNDARARAJAN et al., 2017). O motivo dessa escolha está ligado ao fato de que as espécies metálicas podem migrar da superfície para o núcleo das partículas de sedimentos, sendo os processos de extração das frações fracamente ligadas incapazes de avaliar estes metais retidos nos silicatos da matriz (BURTON, 2010; LUOMA; CAIN; RAINBOW, 2009; POMPÊO et al., 2015; SILVA et al., 2018).

Somado a isso, as concentrações totais são mais eficazes quando considerá-se a ingestão de partículas de sedimentos contaminados, os quais têm se mostrado como uma importante via de exposição por organismos bentônicos (BURTON, 2010; HERATH et al., 2018; LUOMA; RAINBOW, 2008; POMPÊO et al., 2015). Ainda, ao abordarem-se as concentrações totais considera-se a influência do biofilme ambiental nos substratos como fonte de metais e a influência dos processos de adsorção, difusão hidráulica e de biorrevolvimento (BURTON, 2010; ESTEVES; LEAL; CALLISTO, 2011; FAN; XU; WANG, 2014; GERBERSDORF et al., 2011; HANIF et al., 2016). Esta abordagem também considera os contaminantes nas águas intersticiais dos sedimentos, já que estes podem também ser transportados para a coluna d'água através da difusão e de outros processos, como o de resuspensão hidrodinâmica (BURTON, 2010; GERBERSDORF et al., 2011; LUOMA; RAINBOW, 2008; POMPÊO et al., 2015; SILVA et al., 2018).

5.3 A influência das frações granulométricas na qualidade dos sedimentos

A elevação dos processos erosivos de solos resulta no aumento do aporte de sedimentos para os sistemas hídricos, estes são mobilizados e/ou transportados de diferentes maneiras, a saber: materiais grosseiros (> 2 mm) tendem a não percorrer grandes distâncias de sua fonte, exceto em bacias montanhosas ou durante eventos de cheias, já o material fino ($< 0,063$ mm) tende a adsorver contaminantes e a percorrer grandes distâncias nos rios (BRIGANTE et al., 2003; CRISTOFOLETTI; MORENO, 2017; SEDNET, 2004; SHEIN; MILANOVSKII; MOLOV, 2006). A análise das dimensões das partículas que compõem os sedimentos e solos permite a obtenção de informações sobre sua origem, transporte e sobre o ambiente de deposição no sistema hídrico (DIAS, 2004; RYZAK; BIEGANOWSKI, 2011; SHEIN; MILANOVSKII; MOLOV, 2006).

Análises granulométricas consistem na determinação das dimensões das partículas que constituem as amostras de sedimentos e no tratamento estatístico dessa informação (BRIGANTE et al., 2003; CRISTOFOLETTI; MORENO, 2017; POLAKOWSKI et al., 2014). A Figura 2 apresenta as distintas classes granulométricas segundo a escala Udden-Wentworth, grandemente empregada no estudo de amostras de sedimentos de sistemas hídricos (CRISTOFOLETTI; MORENO, 2017; DIAS, 2004; RYZAK; BIEGANOWSKI, 2011).

Figura 2 - Classificação granulométrica de Udden - Wentworth.

mm	micron μm	Φ	classe granulométrica	
1,00	1000	0	Arenito grosso	Areia
0,84				
0,71				
0,59				
0,50	500	1		
0,42			Arenito médio	
0,35				
0,30				
0,25	250	2	Arenito fino	
0,210				
0,177				
0,149			Arenito muito fino	
0,125	125	3		
0,105				
0,088				
0,074			Siltito grosso	Siltito
0,0625	62,5	4		
0,053	53	4,25		
0,044	44	4,50		
0,037	37	4,75		
0,031	3,1	5	Siltito médio	
0,0156	15,6	6		
0,0078	7,8	7	Siltito fino	
0,0039	3,9	8		
0,0020	2,0	9	Siltito muito fino	
0,00098	0,98	10		
0,00049	0,49	11		
0,00024	0,24	12		
				Argila

Fonte: Adaptado de Cristofolletti e Moreno (2017).

Assim, determinam-se as dimensões das partículas individuais, estuda-se a sua distribuição, quer pela massa de cada classe dimensional considerada, quer pelo seu volume, quer ainda pelo número de partículas integradas em cada classe (DIAS, 2004; POLAKOWSKI et al., 2014; TAUBNER; ROTH; TIPPKÖTTER, 2009). Entre as técnicas de medições granulométricas, destaca-se o método das malhas de peneiração, nele a peneira consiste em um cilindro que suporta a rede de malha calibrada, concebidos para poderem ser encaixadas de modo a formarem uma coluna de peneiração, com tampa na parte superior para evitar perdas e uma base no final da coluna que recebe as partículas não retidas (BRIGANTE et al., 2003; DIAS, 2004; SUGUIO, 1937).

Já a técnica de difração de laser, é um método de medição no qual as partículas de sedimentos são dispersas num fluido em movimento e detectadas por um raio incidente correlacionado com o tamanho de partícula, estes equipamentos utilizam modelos baseados na difração de Fraunhofer (CRISTOFOLETTI; MORENO, 2017; POLAKOWSKI et al., 2014; RYZAK; BIEGANOWSKI, 2011). Devido a efeitos de superfície as concentrações médias de espécies químicas são mais expressivas nas partículas de menor dimensão nos sedimentos, já que quanto menor forem as dimensões desta, maior será sua área superficial possibilitando a maior reatividade de compostos (CRISTOFOLETTI; MORENO, 2017; ESTEVES; CAMARGO, 2011).

Os sedimentos considerados ‘material dissolvido’ são capazes de atravessar membranas de baixa porosidade (45 µm) e são facilmente transferidos nos sistemas hídricos juntamente com a água, enquanto os demais são transportados de diferentes formas: podem ser revolvidos e remobilizados, de acordo com a velocidade do fluxo, tamanho e forma da partícula e morfologia do leito do rio (BRIGANTE et al., 2003; MOZETO; ZAGATTO, 2008; SEDNET, 2004). As partículas finas (< 63 microns) dos sedimentos são relevantes por serem formadas por frações argila/silte, nessas partículas é possível à interação química das espécies de carácter orgânico e inorgânico (ESTEVES; CAMARGO, 2011; SEDNET, 2004). As propriedades das partículas finas (grande área superficial e alta capacidade de intercâmbio químico) permitem-lhes atuar como portadores eficientes de contaminantes. Estima-se que, quando as concentrações totais de sólidos suspensos excedem 100 mg L⁻¹, mais de 90% dos metais mais tóxicos (cádmio, cobre, cromo, mercúrio, chumbo e zinco) e dos principais poluentes orgânicos persistentes (policlorobifenilos e hidrocarbonetos poliaromáticos) estão presentes nestas frações (DIAS, 2004; SEDNET, 2004).

5.4 A influência da matéria orgânica na qualidade ambiental dos sedimentos

Poluentes industriais e esgotos domésticos são constantemente descarregados em sistemas hídricos, resultando em deterioração da qualidade ambiental das águas e sedimentos (DELAPP; LEBOEUF, 2004; LIU et al., 2018; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

Nos ambientes aquáticos, estes poluentes podem ser fixados as diferentes matrizes ambientais por processos de adsorção, processo físico em que o composto ou elemento químico fica ligado à superfície de um determinado material, e/ou por complexação, processo químico em que o elemento está fortemente ligado a uma determinada substância (SANTOS et al., 2012; SEDNET, 2004).

Os principais agentes complexantes orgânicos naturais presentes nos sistemas aquáticos são as substâncias húmicas, presentes na matéria orgânica dos corpos de água, que podem influenciar diretamente a concentração, transporte e acúmulo e, muitas vezes, a toxicidade dos poluentes (BOTERO et al., 2014; SANTOS et al., 2012; SEDNET, 2004). Assim, a matéria orgânica presente em sedimentos pode influenciar a dinâmica dos compostos inorgânicos nos corpos de água e a sua caracterização fornece contribuições sobre a sua origem, natureza e destino final (BANKS et al., 2012; BOTERO et al., 2014; FAGNANI et al., 2011).

Logo, a avaliação das concentrações totais de espécies químicas na coluna d'água pode não refletir os reais efeitos deletérios que estão ocorrendo sobre o sistema hídrico, já que a disponibilidade das espécies metálicas é influenciada pela interação com a matéria orgânica presente ocasionando sua precipitação nos sedimentos (BORETO et al., 2014; ETEVES; CAMARGO, 2011; SANTOS et al., 2012). A matéria orgânica presente nas matrizes ambientais como sedimentos apresenta composição complexa, em formas lábeis e recalcitrantes de biopolímeros de várias extensões e origens, incluindo lignina, ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, carboidratos, querógenos e formas distintas de *black carbon*, como carvões, fuligem de diesel e outros produtos de combustão (DELAPP; LEBOEUF, 2004; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

Devido a essa elevada complexidade da matéria orgânica, estudos ambientais têm sugerido caracterização de sedimentos por análise térmica para identificação de domínios lineares de comportamento e definição de zonas de transição características (CIMBALUK et al., 2018; DELAPP; LEBOEUF, 2004; LIU et al., 2018).

A análise térmica representa um conjunto de técnicas que envolvem a medição de propriedades físicas de materiais capazes de sofrer variações em função da temperatura (DENARI; CAVALHEIRO, 2012; TREJO; RANA; ANCHEYTA, 2010). Suas principais variantes são a Análise Termogravimétrica (TGA), na qual a variação de massa de uma substância é registrada em função da variação da temperatura ou do tempo, e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), onde a energia necessária para estabelecer diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência padrão é registrada em função da temperatura e do tempo (GIOLITO; IONASHIRO, 2004; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; LIU et al., 2018). A Tabela 1 apresenta as técnicas de análise térmica mais comumente empregadas.

Tabela 1 - Propriedades físicas determinadas nas principais variantes de análise térmica.

Técnica	Sigla	Variável	Usos
Análise Termogravimétrica	TGA	Massa	Decomposição
Calorimetria Exploratória Diferencial	DSC	Entalpia	Mudança de Fase e Capacidade térmica

Fonte: Adaptado de Giolito e Ionashiro (2004).

5.5 A influência de parâmetros físicos e químicos da coluna de água na qualidade ambiental dos sedimentos

As espécies químicas nos sedimentos, normalmente, encontram-se nas frações finas, que são mais reativas e estão ligadas: a matéria orgânica, ao ferro (na forma de óxidos e hidróxidos de alumínio) e manganês, carbonatos, fosfatos, sulfatos (ou outros minerais secundários), ou ligados a silicatos (AMORIM et al., 2016; SILVA et al., 2018). A mobilização e retenção de espécies químicas no ambiente natural ocorrem devido a alterações nas condições físicas e químicas, tais como: potencial hidrogeniônico (pH), potencial redox (E_H) e degradação da matéria orgânica (ALBERTONI et al., 2017; SILVA et al., 2018).

Em bacias hidrográficas com presença de atividades mineradoras, normalmente, também ocorrem alterações significativas dos parâmetros de qualidade de água, além dos já citados pH e E_h , a condutividade elétrica (CE), os sólidos totais dissolvidos (STD), a turbidez (NTU), a temperatura e o oxigênio dissolvido (OD) da coluna de água dos sistemas hídricos costumam sofrer alterações (ALBERTONI et al., 2017; FRITZSONS et al., 2009; SILVA et al., 2018). No Brasil, a Resolução nº 357 de 2005 (CONAMA, 2005) estabelece padrões de qualidade e critérios de classificação dos usos da água.

O pH consiste na concentração dos íons H^+ presentes nas águas, quando apresenta valores distintos da neutralidade conferem um caráter agressivo à água podendo causar prejuízos a vida dos organismos e provocar corrosão ou incrustações em tubulações, já as medidas de E_H informam sobre as condições de mobilidade dos elétrons associadas aos sedimentos, em condições de deficiências de elétrons (meio redutor) ou transferência de elétrons (meio oxidante) durante a avaliação *in situ* (CETESB, 2017; FRITZSONS et al., 2009; GUIMARÃES; MANIERO, 2012).

A CE é a expressão numérica da capacidade da água em conduzir corrente elétrica e indica o nível de solubilização de sais ou outros compostos no ambiente aquático, portanto, está relacionada com as concentrações principais de íons determinantes da salinidade (cálcio, magnésio, sódio, potássio, carbonatos, sulfatos e cloretos), entretanto, ela representa também uma medida indireta da concentração de poluentes (CETESB, 2017; SCHEFFER et al., 2014; SCHEFFER; BURSCH, 2010), em águas naturais, pode-se esperar uma relação direta entre a condutividade e a concentração de STD, que correspondem a toda matéria sólida capaz de transpor uma membrana de $45\mu m$, e que permanece como resíduo após a secagem da amostra líquida durante um tempo pré-estabelecido, modernamente quantificados por sistemas de mediação multiparamétricos, assumem grande importância ambiental no controle da poluição de águas naturais em função dos potenciais danos a organismos filtradores aquáticos, como peixes, ostras e caramujos (CETESB, 2017; FRITZSONS et al., 2009).

A Turbidez, expressa em NTU (unidade nefelométrica de turbidez), de uma amostra de água é o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz têm ao atravessá-la devido à presença de sólidos em suspensão, valores elevados deste parâmetro pode estar associados a processos erosivos de margens, mau uso dos solos da bacia hidrográfica, descartes de esgoto doméstico e/ou efluentes industriais, aporte de lodo resultante de atividades de mineração, redução de processos fotossintetizantes, redução da produtividade biológica primária e alterações ecossistêmicas (CETESB, 2017; GUIMARÃES; MANIERO, 2012).

A temperatura da água influi na solubilidade de substâncias e gases, nas velocidades das reações químicas e bioquímicas e no metabolismo dos microrganismos (CETESB, 2017; GUIMARÃES; MANIERO, 2012; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009). O OD indica a condição de preservação do meio aquático para a manutenção da vida de organismos, embora sua presença dependa de características hidráulicas também se deve considerar a influência sazonal da temperatura e pressão atmosférica local.

A redução do OD está principalmente relacionada à oxidação de matéria orgânica no meio aquático e a presença de intensa atividade bacteriana que atua na sua decomposição (mineralização da matéria orgânica e oxidação de íons) e é diretamente afetado pelo lançamento de poluentes orgânicos no curso receptor (CETESB, 2017, SCHEFFER et al., 2014; SILVA et al., 2018).

5.6 Valores guias da qualidade dos sedimentos

Abordagens distintas vêm sendo empregadas por agências ambientais mundiais para o manejo e gestão de sedimentos contaminados, destacando-se os valores guias da qualidade dos sedimentos (VGQS), disponibilizando uma série de referências numéricas (BURTON, 2002, 2010; MOZETO et al., 2006; NUSZ et al., 2018). A função dos VGQS é proteger o ambiente aquático, estabelecendo níveis de referência de metais, nutrientes e compostos orgânicos, facilitando o gerenciamento ambiental e a tomada de decisão em questões que afetam a qualidade do sedimento (BURTON, 2010; CCME, 1995; ONTARIO MINISTRY OF ENVIRONMENT AND ENERGY - OMEE, 1993).

O uso de cada uma dessas estratégias apresenta vantagens e limitações que influenciam em seu uso para processos de avaliação da qualidade dos sedimentos (BURTON; JOHNSTON, 2010; MACDONALD; INGERSOLL; BERGER, 2000; MOZETO et al., 2006). Há exemplo disso têm-se os VGQS empíricos, adotados pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME), construídos por meio de um banco de dados que integra concentrações de espécies químicas individuais presentes nos sedimentos a resultados de ensaios ecotoxicológicos estabelecendo as referências: Nível de efeito limiar (*Threshold Effect Level*, TEL), valores, abaixo dos quais o efeito tóxico é improvável, e o Nível de efeitos prováveis (*Probable Effect Level*, PEL), valores acima dos quais efeitos adversos ocorrem (CCME, 1995; POMPÊO et al., 2013; SUNDARARAJAN et al., 2017).

Destacam-se ainda as diretrizes provinciais de qualidade de sedimentos (PSQGS), que adotam os níveis: Sem Nível de Efeito (*No Effect Level*, NEL), Menor Nível de Efeito (*Lowest Effect Level*, LEL) e Nível de Efeito Severo (*Sever Effect Level*, NES). Estas diretrizes foram desenvolvidas para proteção de recursos biológicos em sistemas hídricos com foco nas comunidades bentônicas que habitam os sedimentos (OMME, 1993).

Os VGQS baseados na Teoria de Equilíbrio da Partição (EqPa), adotados pela *United States Environmental Protection Agency* (USEPA), apoiam-se no pressuposto de que a toxicidade de um produto químico é correlacionada com a água intersticial, parte integrante dos sedimentos, sugerindo que essa é a principal via de exposição para contaminantes (POMPÊO et al., 2013; USEPA, 2005; BURTON, 2002). Segundo essa abordagem, as bactérias oxidam a matéria orgânica presente nos sedimentos utilizando sulfatos como receptores de elétrons, gerando sulfeto de hidrogênio e compostos reduzidos de enxofre (BURTON, 2010; OMEE, 1993; SILVERIO et al. 2006; USEPA, 2005).

Em sedimentos livres de contaminação, os sulfetos encontram-se complexados ao ferro e, quando um metal divalente aporta, provoca a dissolução do sulfeto de ferro e passa a associar-se com sulfeto (anion divalente) formando um complexo metálico (GERBERSDORF et al., 2011, 2015, OMEE, 1993; POMPÊO et al., 2013), segundo a Equação 1.

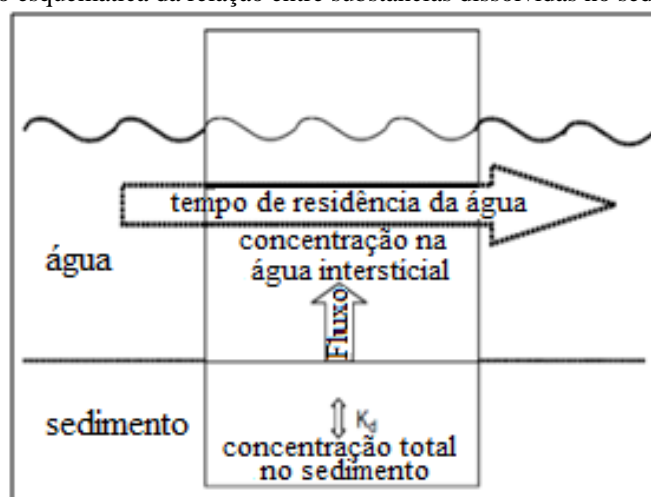


Os sulfetos atuam no controle da disponibilidade de espécies metálicas, já que o excesso de sulfetos torna o ambiente redutor (BURTON, 2002; FAGNANI et al., 2011; POMPÊO et al., 2013; SILVERIO et al. 2006). Assim, critérios para avaliar o potencial deletério de sedimentos contaminados sobre as comunidades foram derivados da combinação de dados empíricos e do equilíbrio (EqPa), somados a uma variedade de abordagens foi estabelecida para jurisdições individuais, dependendo do receptor, do grau de proteção aplicada e da sua intenção de uso (FAGNANI et al., 2011; OMEE, 1993; USEPA 2005).

Os VGQS de Consenso resultaram de um esforço de busca de estabelecer relações mais confiáveis de causa-efeito desenvolvidos para 28 espécies químicas, tais como: metais, nutrientes, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, bifenilas policlorados, triclosan e pesticidas (MACDONALD; INGERSOLL; BERGER, 2000; NEDRICH et al., 2018; PUSCEDDU et al., 2017). Cada contaminante individual foi avaliado quanto à confiabilidade combinando dados de química, toxicidade de sedimentos e estudos de campo estabelecendo concentrações de efeito limiar (TEC) e concentrações de efeito provável (PEC).

O *Ministry of Infrastructure and the Environment of the Netherlands* (MIE), propôs alores de intervenção para gestão do sistema hídrico no qual o sedimento é considerado parte integrante do sistema hídrico (MIE, 2010). A Figura 3 apresenta a transição entre sedimento/coluna de água mediada pela transição da água intersticial.

Figura 3 - Representação esquemática da relação entre substâncias dissolvidas no sedimento e água superficial.



Fonte: Adaptado de MIE (2010).

Segundo essa abordagem, investigações mais criteriosas devem ser realizadas no caso de alterações significativas nos valores de referência para a coluna de água, incluindo a investigação das concentrações de espécies químicas na água intersticial e nos sedimentos para determinar a contribuição para a carga total na água superficial (MIE, 2010).

A Tabela 2 apresenta os limites e os valores de referência de alguns VGQS mais utilizados mundialmente por órgãos ambientais na gestão da qualidade ambiental de sedimentos. Na Tabela 2, é possível observar que as variações entre os VGQS adotados por países distintos, considerando espécies químicas individuais iguais, apresentam grande variação nos valores limitantes de concentrações para espécies químicas. Ainda, na Tabela 2, também é interessante notar que, no caso canadense, existem diferenças entre os limites recomendados, para o mesmo país, pela OMME que cuida das províncias e a CCME.

Tabela 2 - Comparação numérica entre os limites dos valores de referência VGQS.

ANALITO (mg kg ⁻¹)	OMME		CCME		MACDONALD-2000		MIE	CONAMA 454		
	NEL	LEL	SEL	TEL	PEL	TEC	PEC	VIS	Nível 1	Nível 2
As	-	6	33	5,9	17	9,79	33,0	85	5,9	17
Cd	-	0,6	10	0,6	3,5	0,99	4,98	14	0,6	3,5
Co	-	-	-	-	-	-	-	240	-	-
Cr	-	26	110	37,3	90	43,4	111	380	37,3	90
Cu	-	16	110	35,7	197	31,6	149	190	35,7	197
Fe	-	20000	40000	-	-	-	-	-	-	-
Hg	-	0,2	2	0,17	0,486	0,18	1,06	10	0,17	0,486
Mn	-	460	1100	-	-	-	-	-	-	-
Mo	-	-	-	-	-	-	-	200	-	-
Ni	-	16	75	-	-	22,7	48,6	210	-	-
Pb	-	31	250	35	91,3	35,8	128	580	35	91,3
Sb	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-
Zn	-	120	820	123	315	121	459	2000	123	315

Fonte: Adaptado de OMME (1993); CCME (1995); MACDONALD; INGERSOLL; BERGER (2000); MIE (2010); CONAMA (2012).

O Brasil não possui valores de referência para avaliação da qualidade de sedimentos *in situ* (MACEDO NETO; FROEHNER; SANEZ, 2017; SILVA et al., 2016). Embora, exista a Resolução 454 (CONAMA, 2012), que estabelece valores de referência de concentração de espécies químicas, baseados nas normativas canadenses da CCME (1995), para a deposição de sedimentos dragados de sistemas hídricos de água doce (Nível 1 e Nível 2).

Na falta de referências locais, muitos estudos brasileiros estabelecem o uso de referências internacionais como balizadoras da qualidade dos sedimentos (HORTELLANI et al., 2013; MANCUSO et al., 2016; SILVA et al., 2012; VOIGT; SILVA; CAMPOS, 2016). No entanto, o uso de valores de referências internacionais, de outras regiões do mundo, pode ser inadequados para representatividade de estudos locais, resultando em interpretações errôneas sob áreas suspeitas de contaminação (AYARI; AGNAN; CHAREF, 2016; BÁBEK et al., 2015; MATSCHULLAT; OTTENSTEIN; REIMANN, 2000).

A seleção dos VGQS pode ser uma tarefa desafiadora para gestores e pesquisadores em qualidade dos sedimentos devido à especificidade local (origem, tipo, uso e ocupação dos solos, clima e pluviometria) na bacia hidrográfica, além da alta variação entre os valores de referência estabelecidos pelos distintos órgãos ambientais, soma-se a pequenos números de espécies químicas abordadas (BURTON, 2002; MACDONALD; INGERSOLL; BERGER, 2000; POMPÊO et al., 2013). Há ainda, as incertezas sobre a disponibilidade de contaminantes associados a sedimentos e o efeito de misturas complexas e a relevância ecológica das diretrizes em áreas distintas de origem (BÁBEK et al., 2015; MACDONALD; INGERSOLL; BERGER, 2000). Em bacias hidrográficas carentes de valores de referência locais, recomenda-se que os valores basais (linha se base ou *background*) sejam determinados segundo critérios representativos e que estes valores prevaleçam sobre outras formas de referência (CCME, 1995; MATSCHULLAT; OTTENSTEIN; REIMANN, 2000; OMEE, 1993).

5.7 A importância da construção de *backgrounds* para estudos de qualidade de sedimentos em bacias hidrográficas e o uso de índices de qualidade ambiental

Avaliações da presença de espécies químicas em matrizes ambientais podem ser associadas à ocorrência de impactos sobre um ecossistema em mutação e servem como ferramenta fundamental para a identificação de alterações de qualidade em bacias hidrográficas (LONE et al., 2018; MACEDO NETO; FROEHNER; SANEZ, 2017; VOSOOGH; SAEEDI; LAK, 2016).

As Espécies químicas nas matrizes ambientais podem sofrer alteração de concentração, pois são sensíveis à mudança de potencial hidrogeniônico (pH), potencial redox (E_H), temperatura, matéria orgânica, processos de troca iônica e a atividade microbiana dos ecossistemas naturais que resultam em efeitos colaterais sobre o habitat e em prejuízos aos serviços ecossistêmicos (AYARI; AGNAN; CHAREF, 2016; NEDRICH et al., 2018; YUAN et al., 2015). A presença de espécies químicas em matrizes ambientais ocorre de forma natural ou por influência antrópica, no entanto, concentrações elevadas de espécies inorgânicas em solos e sedimentos não necessariamente estão associadas a processos de contaminação, pois podem refletir na composição mineralógica natural (SANTOLIN et al., 2015; SUNDARARAJAN et al., 2017; YUAN et al., 2015).

Estas concentrações, quando decorrentes de contaminação ambiental, representam um problema de caráter global devido à toxicidade, a não degradabilidade e bioacumulação na cadeia trófica (AYARI; AGNAN; CHAREF, 2016; SUNDARARAJAN et al., 2017; VOLPATO; MENEZES; SILVA, 2017). Nesse sentido, o enriquecimento das frações finas (< 63 μm) de sedimentos por espécies químicas pode levar estas matrizes a atuarem como estressores ambientais, já que servem de habitat e fonte de alimento para diversas espécies (MACEDO NETO; FROEHNER; SANEZ, 2017; VOSOOGH; SAEEDI; LAK, 2016).

Assim, estas frações podem ser utilizadas como indicadores ambientais seguros por acumularem compostos que afetam a qualidade de sedimentos em bacias hidrográficas (AYARI; AGNAN; CHAREF, 2016; MACEDO NETO; FROEHNER; SANEZ, 2017; VOSOOGH; SAEEDI; LAK, 2016). Como as espécies químicas inorgânicas (metais, ametais e semimetais) estão naturalmente presentes no ambiente, torna-se difícil distinguir áreas poluídas de áreas não poluídas (AYARI; AGNAN; CHAREF, 2016; MACEDO NETO; FROEHNER; SANEZ, 2017).

Devido a condições hidrodinâmicas, geofarmacológicas e climáticas adversas, é difícil estabelecer valores de referência de concentrações de espécies químicas naturais em uma bacia hidrográfica. Entretanto, diferenciar os níveis de concentração naturais daqueles efeitos antropogênicos de contaminação é crítico e fundamental para a avaliação de potenciais impactos ambientais (HANIF et al., 2016; PINET et al., 2018; SANTOLIN et al., 2015). O grande número de definições (fundo natural, fundo geoquímico, linha de base) são insatisfatórias por gerar contradições, nesse sentido, o termo *background*, proposto por Matschullat; Ottenstein e Reimann (2000), é mais abrangente e conciso por remeter a ocorrência natural de uma espécie química na matriz considerada e foi empregado neste estudo (JUCHEN et al.; 2014; RODRIGUES; NALINI JR., 2009).

A base do método *background* é o pressuposto de que as concentrações, acima dos valores de fundo, têm um efeito adverso sobre ecossistemas (CCME, 1995; MATSCHULLAT; OTTENSTEIN; REIMANN, 2000; OMEE, 1993; SILVA; SANTOS; JESUS, 2017). Essa abordagem é adequada para áreas onde não existam valores da qualidade dos sedimentos, fornecendo uma referência adequada para a avaliação ambiental (BÁBEK et al., 2015; SILVA; SANTOS; JESUS, 2017; VOSOOGH; SAEEDI; LAK, 2016).

Ainda não há concordância entre os pesquisadores sobre quais concentrações são aceitáveis em sedimentos brasileiros, e diferentes critérios são apresentados como limites aceitáveis, originada em ambientes de natureza distinta, onde a concentração de um elemento químico pode ser considerada natural, no entanto em outro local, esta mesma concentração poderia ser considerada contaminante (OMEE, 1993; SILVA; SANTOS; JESUS, 2017; VOLPATO; MENEZES; SILVA, 2017). Logo, usar valores *background* não relacionadas à área estudada pode levar a conclusões tendenciosas sobre o grau de contaminação da região, nesse sentido, considera-se crucial o estudo das características locais (PINET et al., 2018; SANTOLIN et al., 2015; SILVA; SANTOS; JESUS, 2017).

5.7.1 O uso de solos de unidades de conservação ambiental na construção de *backgrounds*

Os parques estaduais e as reservas municipais, exemplos de áreas especialmente protegidas pelo Sistema Nacional de Unidades de Conservação (SNUC), lei n° 9.985 do ano de 2000 que tem por finalidade a proteção dos ecossistemas, tratam-se de ambientes naturais normalmente altamente preservados (JUCHEN et al., 2014; MOREIRA et al., 2017; SILVA; SANTOS; JESUS, 2017). Estas áreas possuem importância na realização de estudos de avaliação da qualidade ambiental de uma bacia hidrográfica, pois, nestas áreas, as concentrações de oligoelementos apresentam a segurança necessária para a construção de *backgrounds* que possibilitam a diferenciação de concentrações naturais e da contribuição antropogênica na avaliação de riscos sobre as matrizes ambientais de regiões próximas (ALMEIDA JR. et al., 2016; JUCHEN et al., 2014; RODRIGUES; NALINI JR, 2009).

Na avaliação da poluição de uma área, é comum a comparação com os valores totais de espécies químicas em solos ou sedimentos de áreas em condição natural (não poluídas) ou com valores de referência (padrões de qualidade ambiental), no entanto, o Brasil ainda não possui valores de referência para qualidade de sedimentos *in situ* e nem para todas as espécies químicas inorgânicas presentes nos solos para avaliação de possíveis contaminações (BÁBEK et al., 2015; FADIGAS et al., 2006; SILVA et al., 2016).

Nesse sentido, é comum no Brasil o uso de concentrações médias de espécies químicas de amostras de solos coletadas na mata ciliar (que protege as margens dos rios). Devido a sua capacidade de retenção física, esta costuma apresentar solos sem horizontes definidos pela constante deposição de partículas (PERIOTTO; CIELO FILHO, 2014).

Assim, uso de uso das concentrações de espécies químicas de amostras de solos da mata ciliar para construção estratégias *backgrounds*, não deve ser tomado como balizador da qualidade de sedimentos, pois estes tendem a subestimar a significância dos níveis de contaminação (MATSCHULLAT; OTTENSTEIN; REIMANN, 2000; SILVA; SANTOS; JESUS, 2017; VOSOOGH; SAEEDI; LAK, 2016). A Resolução 420 (CONAMA, 2009), baseada em critérios holandeses, estabelece valores orientadores para a avaliação da qualidade de solos quanto à presença de substâncias químicas, por diferentes critérios (Valores Orientadores de Referência de Qualidade, de Prevenção e de Investigação), e, segundo esta resolução, cada estado deve estabelecer valores orientadores para espécies metálicas por meio de amostras locais de solos. No estado do Rio Grande do Sul, a Portaria n° 85 (FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIZ ROESSLER - FEPAM, 2014) apresenta as concentrações de determinadas substâncias que definem a qualidade natural do solo e, segundo esta portaria, as regiões com distintas características edafoclimáticas podem apresentar solos com diferentes teores naturais de espécies metálicas, nesse sentido, foram definidas províncias geofornológicas de solos.

Já a Resolução 454 (CONAMA, 2012) estabelece valores de referência de metais e semimetais na deposição de sedimentos dragados de sistemas hídricos de água doce (Nível 1 e Nível 2), recomendando que os valores basais de uma determinada região prevalecerão sempre que se apresentarem mais elevados. Estes valores são baseados nas normativas canadenses *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life* (CCME, 1995).

No entanto, o uso de valores de referência internacionais, de outras regiões nacionais ou inadequadas para representatividade das regiões de estudo, podem resultar em interpretações errôneas sob áreas suspeitas de estarem contaminadas (ALMEIDA JR. et al., 2016; BÁBEK et al., 2015; MATSCHULLAT; OTTENSTEIN; REIMANN, 2000; RODRIGUES; NALINI, 2009). Nesse contexto, os valores de referência *background* devem ser regionalmente estabelecidos, considerando a grande extensão territorial e sua heterogeneidade (condições climatológicas e características pedológicas) nos tipos e elementos constituintes dos solos (migrações internas individuais e entre compartimentos ambientais distintos; ocorrência do elemento em minerais, gradientes e barreiras geoquímicas)

, variabilidades espaciais e temporais na área investigada, e particularidades do ambiente de estudo (ALMEIDA JR. et al., 2016; JUCHEN et al., 2014; MATSCHULLAT; OTTENSTEIN; REIMANN, 2000; RODRIGUES; NALINI JR., 2009).

Assim, amostras de solos oriundas de áreas altamente preservadas das bacias hidrográficas consideradas no estudo constituem referenciais fidedignas de valores de ocorrência natural dos elementos nas áreas de estudo (BÁBEK et al., 2015; MATSCHULLAT; OTTENSTEIN; REIMANN, 2000; RODRIGUES; NALINI, 2009).

5.7.2 Estratégias de construção de *backgrounds* para avaliação de qualidade ambiental

A falta de referência no Brasil para oligoelementos para a avaliação da qualidade ambiental dos sedimentos, somada a variações e a anomalias espaciais nas concentrações geoquímicas, influenciam processos de tomada de decisão sobre contaminação antropogênica e dificulta a avaliação do risco ambiental de sedimentos nos sistemas hídricos (ALMEIDA JR. et al., 2016; BÁBEK et al., 2015; FADIGAS et al., 2006; JUCHEN et al.; 2014; MATSCHULLAT; OTTENSTEIN; REIMANN, 2000; RODRIGUES; NALINI, 2009). Acredita-se que o conhecimento do local de estudo (uso, ocupação, tipo de solo e atividade antrópica) seja uma prática relevante na gestão de decisão para o estabelecimento de um limite *background* (CCME, 1995; FADIGAS et al., 2006; JUCHEN et al.; 2014; MATSCHULLAT; OTTENSTEIN; REIMANN, 2000; OMEE, 1993).

A configuração dos valores de *background* para estudos de qualidade ambiental, em uma bacia hidrográfica, pode ser estabelecida por critérios de natureza distinta (FADIGAS et al., 2006; MATSCHULLAT; OTTENSTEIN; REIMANN, 2000; RODRIGUES; NALINI, 2009). Os critérios globais para a determinação de *background* fazem uso de valores de referência com relação às concentrações mundiais, no xisto ou nas concentrações da crosta continental superior, para estimar o enriquecimento, ainda que frequentemente empregadas, tais referências são escolhas arbitrárias, estão sujeitas a grandes incertezas e a baixa confiabilidade de resultados e devem ser apenas norteadoras em estudos ambientais (BÁBEK et al. 2015; MCLENNAN; TAYLOR, 1995; TUREKIAN; WEDEPOHL, 1961).

Há também, estudos que buscam estabelecer a linha de base geoquímica por meio da avaliação das concentrações pré-industriais por meio de processos de datação das amostras, no entanto, este critério é subjetivo, pois os processos de enriquecimento ou empobrecimento de sedimentos podem ser influenciados diretamente por processos de diagênese (ALMEIDA JR. et al., 2016; BÁBEK et al., 2015; MATSCHULLAT; OTTENSTEIN; REIMANN, 2000).

Os métodos diretos (geoquímicos) para a determinação de *backgrounds* baseiam-se na análise de amostras locais reconhecidamente isentas de interferência antrópica, principalmente, por meio de valores fixos médios das concentrações de espécies químicas de uma área, porém, esta abordagem não considera a distribuição de valores anômalos e também não está livre de preconceitos nos critérios de decisão considerando uma base hipotética e não considerando a variabilidade espacial (AYARI; AGNAN; CHAREF, 2016; CCME, 1995; MATSCHULLAT; OTTENSTEIN; REIMANN, 2000; OMEE, 1993). Já os métodos indiretos (estatísticos) empregados na determinação de *backgrounds* consideram a distribuição de elementos naturais como uma distribuição normal de dados, identificando anomalias positivas e eliminando-as, possibilitando o cálculo de parâmetros estatísticos por meio de um conjunto reduzido de dados considerados não perturbados antropogenicamente.

Cabe ressaltar que estratégias estatísticas podem ser empregadas na construção de *backgrounds*, mas seu uso, por si só, não é uma ferramenta para compreender e definir as condições naturais existentes (ALMEIDA JR. et al., 2016; FADIGAS et al., 2006; MATSCHULLAT; OTTENSTEIN; REIMANN, 2000; RODRIGUES; NALINI, 2009).

5.7.3 Uso de índices de qualidade ambiental dos sedimentos

A avaliação dos riscos associados à qualidade dos sedimentos por índices que utilizam *backgrounds* de concentrações médias locais de espécies químicas tem sido uma abordagem amplamente empregada e uma ferramenta para a gestão de recursos hídricos (MAANAN et al., 2015; SILVA; SANTOS; JESUS, 2017; SUNDARARAJAN et al., 2017). A base do método *background* é o pressuposto de que concentrações acima dos valores de fundo causam efeito adverso sobre ecossistemas (CCME, 1995; LONE et al., 2018; MAANAN et al., 2015).

Essa abordagem torna-se bastante adequada para áreas onde não existam valores indicativos da qualidade dos sedimentos de sistemas hídricos, fornecendo uma referência adequada para avaliação ambiental (LONE et al., 2018; SILVA; SANTOS; JESUS, 2017; VOSOOGH; SAEEDI; LAK, 2016). Baseados em estratégias *background* com relação à presença de espécies químicas estabeleceram-se índices de qualidade a partir de amostras de solos obtidas sob as mesmas condições e em áreas próximas aos pontos de estudo na mata ciliar (FAN; XU; WANG, 2014; PINET et al., 2018; SUNDARARAJAN et al., 2017).

A contaminação de sedimentos pode ser expressa por meio da Equação 2 do Fator de Contaminação (FC):

$$FC = \frac{C_m}{B} \quad (2)$$

Em que C_m é a concentração média determinadas nas amostras de sedimentos e B é o valor de concentração média de uma linha de bases (*background*) representativa para o local de estudo, a equação gera um valor de referência adimensional (PEJMAN et al., 2015; REMOR et al., 2018; SUNDARARAJAN et al., 2017).

A Tabela 3 apresenta as classificações de contaminação referentes ao uso do Fator de Contaminação (FC) como ferramenta de gestão da qualidade ambiental dos sedimentos de sistemas hídricos.

Tabela 3 - Ranque de contaminação ambiental com o uso do FC.

Fator de Contaminação	Referência no Sedimento
< 1	Contaminação baixa
$1 \leq FC < 3$	Contaminação moderada
$3 \leq FC < 6$	Contaminação considerável
$FC \geq 6$	Contaminação elevada

Fonte: Remor et al. (2018).

O Fator de Enriquecimento (FE) avalia o acúmulo de poluentes nos sedimentos (Equação 3):

$$FE = \frac{(C_X/C_{ref})_{Sedimento}}{(C_X/C_{ref})_{background}} \quad (3)$$

Em que C_X é a concentração do elemento na amostra, e a concentração é C_{ref} do elemento de referência no sedimento, nesse estudo, o óxido mineral Fe_2O_3 foi utilizado como elemento normalizador por apresentar grande abundância e baixa variabilidade de concentrações nas amostras de solos, no entanto, também são comuns o uso das concentrações de Al, Mn e Sr (HANIF et al. 2016, 2016; PEJMAN et al., 2015). Ao FE está associado um escore que permite classificar a sua influência deletéria que é apresentado na Tabela 4, valores de FE superiores a 1 estão associados ao aporte de espécies químicas (HERATH et al., 2018; SUNDARARAJAN et al., 2017).

Tabela 4 - Ranque relacionado ao aporte de espécies químicas estabelecido para o FE

Fator de Enriquecimento	Referência no Sedimento
< 1	Enriquecimento mínimo
$1 \leq FE < 5$	Enriquecimento moderado
$5 \leq FE < 20$	Enriquecimento significativo
$20 \leq FE < 40$	Enriquecimento elevado
$FE \geq 40$	Enriquecimento extremamente elevado

Fonte: Herath et al. (2018).

O Índice Geoacumulação (I_{Geo}) foi explorado para avaliar o grau de poluição das espécies químicas presentes nos sedimentos e foi estabelecido por meio da Equação 4:

$$I_{Geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1,5 \times B_n} \right) \quad (4)$$

Em que C_n representa a concentração dos elementos nas amostras de sedimentos e B_n é a concentração de fundo geoquímico (*background*) adotado; o fator 1,5 é a correção para possíveis variações no *background* da matriz devido a efeitos litogênicos (HERATH et al., 2018; SUNDARARAJAN et al., 2017). A classificação de poluição acumulada fornecida pelo do I_{Geo} é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 - Ranque de poluição estabelecido pelo Índice de Geoacumulação.

Índice de Geoacumulação	Referência no Sedimento
≤ 0	Não poluído
$0 < I_{Geo} < 1$	Não poluído a moderadamente poluído
$1 \leq I_{Geo} < 2$	Moderadamente poluído
$2 \leq I_{Geo} < 3$	Moderadamente poluído a fortemente poluído
$3 \leq I_{Geo} < 4$	Muito poluído
$4 \leq I_{Geo} < 5$	Muito poluído a extremamente poluído
$I_{Geo} \geq 5$	Extremamente poluído

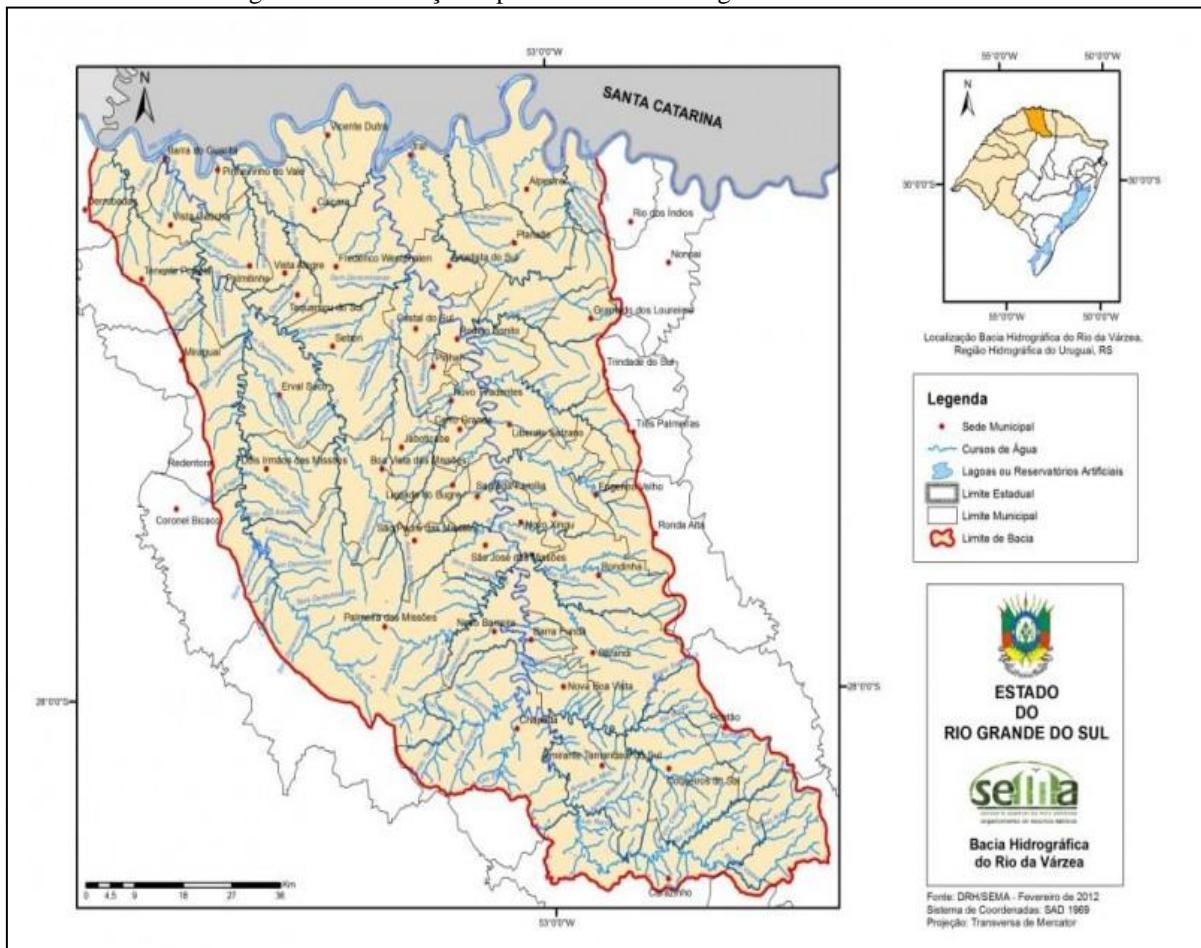
Fonte: Sundararajan et al. (2017).

6 ÁREA DE ESTUDO

6.1 A bacia hidrográfica do Rio da Várzea - RS

Localizada ao norte do Estado do Rio Grande do Sul ($27^{\circ}00'$ a $28^{\circ}20'$ S e $52^{\circ}30'$ a $53^{\circ}50'$ W), na província geomorfológica do Planalto Meridional, a bacia hidrográfica do Rio da Várzea abrange 55 municípios do norte gaúcho, com uma área de 9.463,46 km² e população de 328.057 habitantes (FEPAM, 2018; SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE E INFRAESTRUTURA - SEMA, 2012). A Figura 4 apresenta o mapa de localização da bacia hidrográfica do Rio da Várzea, região hídrica do Uruguai - RS.

Figura 4 - Localização espacial da bacia hidrográfica do Rio da Várzea.



A bacia hidrográfica apresenta como principais corpos hídricos: o Rio da Várzea, o Rio Fortaleza, o Rio do Mel e o Rio Guarita, possui vazão específica de longo período de 29,08 L/s/km² (DEPARTAMENTO DE RECURSOS HÍDRICOS - DRH, 2008).

A bacia hidrográfica do Rio da Várzea está inserida na Região Hidrográfica do Uruguai e apresenta grande importância em função das atividades agropecuárias, industriais, mineração e do seu potencial hidrelétrico; os principais usos da água nesta bacia se destinam à irrigação, à dessedentação animal e ao abastecimento humano (SEMA, 2018; AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS - ANA, 2015). Somado a isso, a bacia hidrográfica do Rio da Várzea está inserida na área do Vulcanismo Fissural Mesozóico, onde se tem como atrativo turístico as belezas cênicas de formações especiais de relevo, os rios em leitos rochosos com corredeiras e as cachoeiras, zonas de prospecção mineral e a abundância de fontes termais (HARTMANN; PERTILLE; DUARTE, 2017; VIERO, 2010; WILDNER; LOPES, 2010).

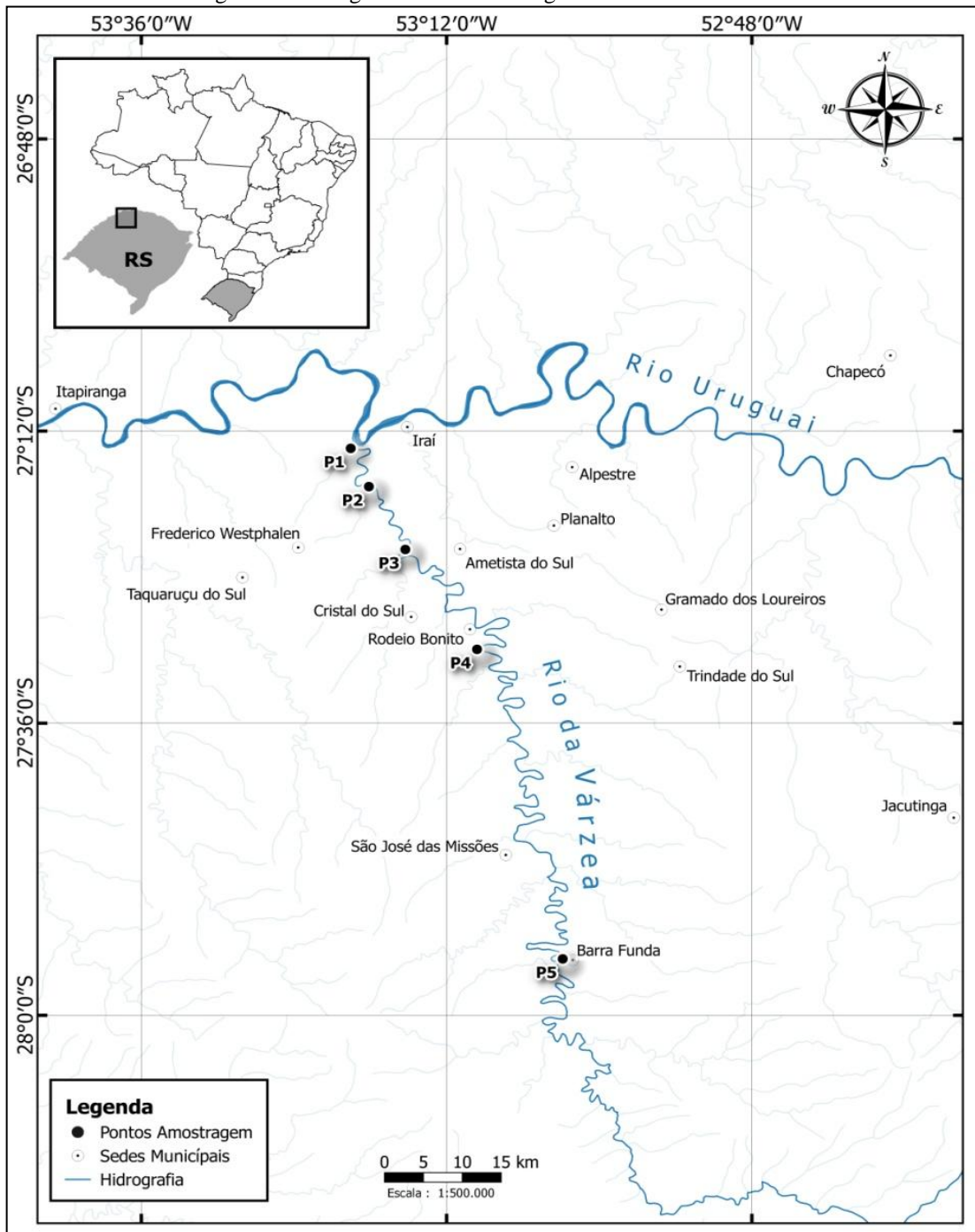
O clima predominante na região, segundo a classificação de Köppen (1931), é o subtropical com verões quentes e sem períodos de secas prolongadas, com precipitações médias bem distribuídas ao longo de todo o ano. Na bacia hidrográfica, a cobertura vegetal é composta pelas espécies florestais (canafístula, paineira, guatambu, alecrim, canela, ipê-pardo, ipê amarelo, tapiá, pessegueiro do mato, marmeleiro, louros, cangerana, cabriúvas, grapia, araucária), culturas agrícolas (soja, trigo, milho, feijão, a citricultura, psicultura, viticultura) e a ocorrência de áreas de campo para pecuária (DANTAS; VIERO; SILVA, 2010; PAGNOSSIN; PIRES, 2008).

6.2 O Rio da Várzea

O principal corpo hídrico componente da Bacia Hidrográfica do Rio da Várzea é responsável por sua denominação, tem aproximadamente 165 km de extensão, também se destaca como um dos principais afluentes da margem esquerda do Rio Uruguai, na região norte do estado do Rio Grande do Sul (FEPAM, 2018; SEMA, 2012). Em estudos realizados pela BRASIL (2011), apontam para fragilidades significativas associadas à fragmentação deste sistema hídrico para construção de empreendimentos hidroelétricos de pequeno porte, uma vez que ele é capaz de sustentar populações de grandes peixes migradores (Grumatã; Dourado, Surubim e Piava). Outros estudos apontam para a fragilidade do meio físico do Rio da Várzea, relacionado ao potencial erosivo, estabilidade de encostas e contaminação de águas superficiais e subterrâneas (FEPAM, 2015; SEMA, 2018).

A Figura 5 apresenta o comportamento de hidrografia na região norte do estado do Rio Grande do Sul, e destaca pontos amostrais considerados relevantes para este estudo (a montante, dentro e a jusante das zonas de prospecção mineral) devido a sua variabilidade espacial e facilidade de acesso.

Figura 5 - Hidrografia na bacia hidrográfica do Rio da Várzea.

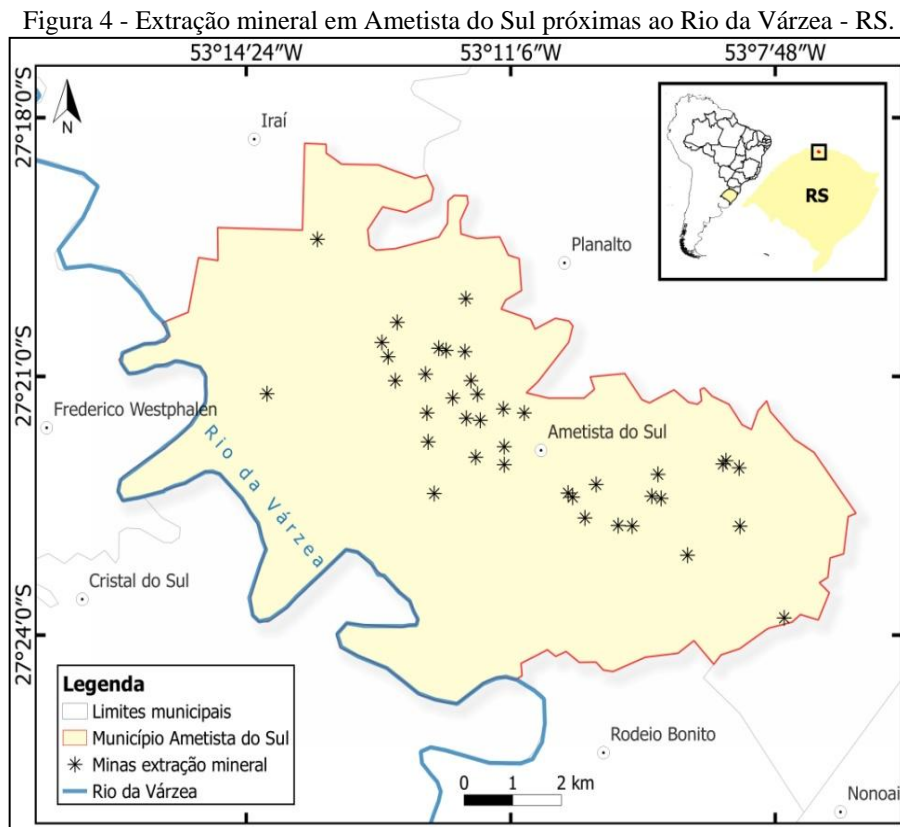


Fonte: Autor.

6.3 Atividades de prospecção mineral na bacia hidrográfica do Rio da Várzea

Ao norte da bacia hidrográfica do Rio da Várzea, destacam-se atividades de mineração em lavras subterrâneas horizontais ou a céu aberto nos municípios de Ametista do Sul, Frederico Westphalen, Rodeio Bonito, Cristal do Sul, Planalto, Iraí, Trindade do Sul e Gramado dos Loureiros (BAGGIO et al., 2015; HARTMANN; PERTILLE; DUARTE, 2017; HARTMANN et al., 2015).

Atualmente, verificam-se mais de 500 garimpos (ativos e inativos), a maioria no município de Ametista do Sul, maior produtor mundial de rocha ametista (HARTMAN; PERTILLE; DUARTE, 2017; JUCHEM, 2014; ROSENSTENGEL; HARTMANN, 2012). A Figura 6 apresenta a localização espacial das minas no município de Ametista do Sul, no norte do estado do Rio Grande do Sul.



Fonte: Autor.

A extração mensal varia em torno de 600 toneladas de rochas brutas de quartzo cristal de rocha, quartzo rosa, ônix, cornalina, jaspe, opala, ágata, ametista, calcita, apofilita, zólitais, barita e gipsita (PINTO; HARTMANN, 2011; ROSENSTENGEL; HARTMANN, 2012). Cerca de 80% das rochas são destinadas a mercados da China, Taiwan, Hong Kong, Tailândia, Estados Unidos, Alemanha, Espanha e Itália, movimentando em torno de R\$ 30 milhões apenas no ano de 2018 (FOLHA DO NOROESTE, 2019; HARTMANN; PERTILLE; DUARTE, 2017; PAGNOSSIN; PIRES, 2008).

A Figura 7 apresenta algumas das principais gemas semipreciosas de interesse econômico extraídas na região mineradora do norte do estado, no Anexo 1, é apresentado o mapa gemológico da região de Ametista do Sul - RS, construído pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CRPM).

Figura 5 - Geodos de rochas semipreciosas extraídas na região mineradora do Rio da Várzea - RS.



Fonte: Autor.

Nessa área, é comum a presença de rochas de origem vulcânica, denominada geodos, devido à ocorrência de cavidades na sua estrutura que possui formato tubular (ametista e ágata) que são extraídas junto a basaltos inalterados (BAGGIO et al., 2015; JUCHEM, 2014; PINTO; HARTMANN, 2011). Os garimpos são de galerias horizontais subterrâneas, detalhando na Figura 8, que podem ultrapassar 200 m de extensão (eventualmente em cavas a céu aberto), e a extração das rochas é feito com o auxílio de explosivos, de marteletes pneumáticos ou de martelos e talhadeiras (BRANCO, 2002; HARTMANN et al., 2015; JUCHEM, 2014; PAGNOSSIN; PIRES, 2008).

Figura 6 - Túneis de acesso a uma das lavras de extração mineral no município de Ametista do Sul - RS.



Fonte: Autor.

As atividades de prospecção mineral têm sua importância econômica e social reconhecida na geração de renda e impostos, empregos e matérias-primas, no entanto, tende a degradar os ecossistemas ambientais devido ao desmatamento, erosão de solos, instabilidade de encostas, rompimento de barragens de rejeitos, assoreamento de sistemas hídricos e alterações em parâmetros físicos e químicos da água e contaminação de sedimentos (LUÍS et al., 2011; MIGUEL et al., 2014; OLIVEIRA-FILHO; MUNIZ; LIMA, 2011). Na cadeia extrativa mineral na região norte do Rio da Várzea, geram-se como passivos ambientais toneladas de rejeitos de rocha basalto, apresentadas na Figura 9, que são armazenados a céu aberto em frente às áreas de extração (BAGGIO et al., 2015; BRANCO, 2002; HARTMANN; PERTILLE; DUARTE, 2017; WILDNER; LOPES, 2010).

Figura 7 - Rejeitos acumulados em frente a lavras na zona de garimpo de Ametista do Sul – RS.



Fonte: Autor.

No município de Ametista do Sul-RS, numa área com cerca de 20 km de diâmetro e 1,70 m de altura, onde as gemas são extraídas em lavras subterrâneas, em um intervalo de rocha basalto, chamado de laje, que possui alta tendência de alterar quando aflorante, o principal intervalo extrativo situa-se entre 400 e 420 m de altitude (HARTMANN; PERTILLE; DUARTE, 2017; JUCHEM, 2014; ROSENSTENGEL; HARTMANN, 2012). A Figura 10 apresenta zonas de deposição de rejeitos em frente a lavras de mineração no município de Ametista do Sul - RS.

Figura 8 - Rejeitos de mineração no município de Ametista do Sul - RS (27° 21' 45''S; 53° 12' 06'' W).



Fonte: Autor.

Os rejeitos de basalto (rocha de origem vulcânica rica em silicatos de ferro e magnésio) apresentam tendências de sofrer alterações, podendo se decompor em condições favoráveis em até 10 meses (BAGGIO et al., 2015; BRANCO, 2002; HARTMANN; PERTILLE; DUARTE, 2017). Acredita-se que os rejeitos armazenados nas encostas das áreas de extração mineral possam aportar o sistema hídrico, influenciando a qualidade dos sedimentos do Rio da Várzea. A Figura 11 destaca rejeitos de basalto em vários estados de decomposição em um garimpo no município de Ametista do Sul - RS.

Figura 9 - Diferentes estágios de fragmentação dos rejeitos de basalto em um depósito a céu aberto.



Fonte: Autor.

Além disso, é grande o número de casos entre garimpeiros, que trabalham na região, a doença ocupacional denominada silicose (doença assintomática, progressiva e incurável), cujo agente patogênico é a poeira de sílica, presente em altas concentrações nas rochas da região e resultante do processo de extração das rochas com explosivos e marteletes pneumáticos (PAGNOSSIN; PIRES, 2008; VIERO, 2010). A Figura 12 destaca a extração de ametista em um garimpo do município de Ametista do Sul - RS.

Figura 10 - Detalhe da extração de ametista em uma lavra por um minerador utilizando martelete pneumático.



Fonte: Autor.

Estudos caracterizaram as concentrações dos elementos presentes nos rejeitos buscando esclarecer a formação e extensão do derrame que deu origem a região e as gemas (BAGGIO et al., 2015; HARTMMAN et al., 2015; PINTO; HARTMANN, 2011; ROSENSTENGEL; HARTMANN, 2012), no entanto, nenhuma pesquisa buscou avaliar a influência das atividades de extração mineral sobre a qualidade dos sedimentos na região. A Tabela 6 apresenta a concentração média de espécies químicas presentes nos rejeitos de basalto da região.

Tabela 6 - Concentrações médias das espécies químicas nos basaltos do grupamento Serra Geral.

	Estudos desenvolvidos na zona de mineração			
	Pinto & Hartmann (2011) (Frederico Westphalen - Irai)	Rosestengel <i>et al.</i> (2012) (Ametista - Rio da Várzea)	Baggio <i>et al.</i> (2015) (Ametista - Parque museu)	Hartmann <i>et al.</i> (2015) (COOGAMAI)
Óxidos Minerais (%)				
Al ₂ O ₃	12,6	12,9	12,9	14,8
SiO ₂	50,3	48,8	48,5	48,1
P ₂ O ₅	0,3	0,3	0,3	3,7
K ₂ O	1,3	1,0	1,2	1,3
CaO	8,6	9,5	9,6	8,3
TiO ₂	2,5	2,5	2,3	12,5
Fe ₂ O ₃	15,7	14,9	15,5	0,2
Elementos (µg g⁻¹)				
Cr	*	*	*	*
Mn	*	*	*	*
Co	43,2	43,7	44,0	34,6
Cu	237,5	*	219,7	150,3
Zn	*	*	71,7	*
Zr	167,8	162,2	150,2	226,5
Cd	*	*	*	*
Ba	310,1	358,7	321,2	471,2
Pb	*	*	1,6	*

*Espécie química não caracterizada no estudo.

Fonte: Adaptado de Pinto e Hartmann (211); Rosestengel e Hartmann. (2012); Baggio *et al.* (2015); Hartmann *et al.* (2015)

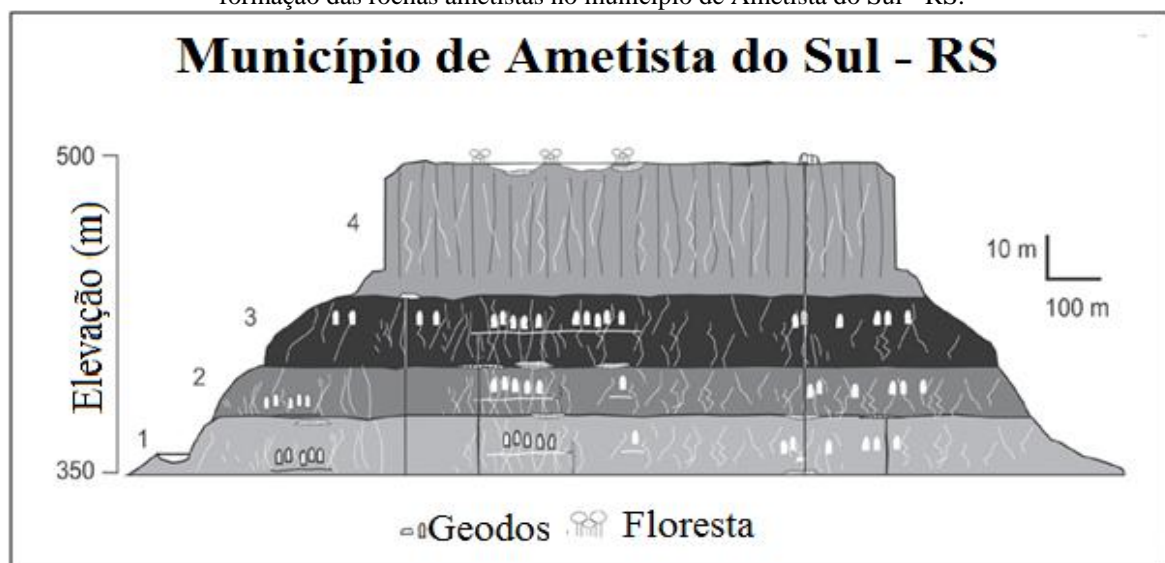
6.4 Características de formação de paisagens na Bacia hidrográfica do Rio da Várzea

No estado do Rio Grande do Sul, destacam-se o domínio geomorfológicos planaltos alçados (ver figura no Anexo 6), resultantes da sequência vulcânica e vulcanossedimentar na Bacia do Paraná, a região possui clima subtropical-úmido com invernos frios e moderada atuação de intemperismo químico devido às baixas temperaturas (DANTAS; VIERO; SILVA, 2010; VIERO, 2010). Segundo Ab'Saber (1969), trata-se de domínio morfoclimático Planaltos Úmidos Subtropicais da Mata de Araucárias, com predomínio de vegetação florestal Mata de Araucárias e Mata Atlântica (DANTAS; VIERO; SILVA, 2010).

A região de extração mineral na bacia hidrográfica do Rio da Várzea, no norte do estado do Rio Grande do Sul, faz parte do grupamento geológico da Bacia sedimentar do Paraná, denominado de Formação Serra Geral, e representa o maior derrame de lavas do planeta, cobrindo uma área de 1.200.000 km², no Brasil (RS, SC, PR, SP e MS), no Paraguai, na Argentina e no Uruguai (BAGGIO *et al.*, 2015; MARCON *et al.*, 2014; PAGNOSSIN; PIRES, 2008). Estima-se que a atividade vulcânica deu origem à região mineradora há 130 milhões de anos, como consequência de grandes fraturas que se abriram na crosta terrestre durante a separação da América do Sul e do continente Africano (JUCHEM, 2014; PAGNOSSIN; PIRES, 2008; ROSENSTENGEL; HARTMANN, 2012).

A área é caracterizada por falhas geológicas e sucessivos derrames vulcânicos que ocorreram na região, no entanto, o evento que originou os basaltos de interesse para prospecção mineral foi influenciado por alterações de caráter hidrotermais de intensidade variável após a sua erupção e durante o seu resfriamento, devido a uma ligação com o Aquífero Guarani (MARCON et al., 2014; PINTO; HARTMANN, 2011; ROSENSTENGEL; HARTMANN, 2012). A Figura 13 apresenta uma representação das seções formadas pelos derrames de lava vulcânica no distrito minerador de Ametista do Sul - RS.

Figura 11 - Representação da altitude em relação ao nível do mar do evento hidrotermal responsável pela formação das rochas ametistas no município de Ametista do Sul - RS.



Fonte: Adaptado de Marcon et al. (2014).

Os solos predominantes na bacia hidrográfica do Rio da Várzea são Latossolos Vermelhos Distrofíco húmico (acentuada acidez, avançada intemperização, baixa reserva de nutrientes, baixa saturação por bases e elevado teor de ferro, coloração avermelhada, textura argilosa; sugerem a necessidade de correções em sua fertilidade e adubação) que ocorrem sobre terrenos embasados por rochas efusivas básicas (rochas basalto), apresentam interesse para cultuvas como trigo, milho e soja (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA, 2013; KÄMPF; STRECK, 2010; MUSEU DE SOLOS DO RIO GRANDE DO SUL - MSRS, 2019).

6.5 Áreas de preservação ambiental na bacia hidrográfica do Rio da Várzea

A bacia hidrográfica do Rio da Várzea- RS apresenta unidades de conservação de proteção integral (Parque Estadual do Turvo e o Parque Estadual do Papagaio Charão) e da

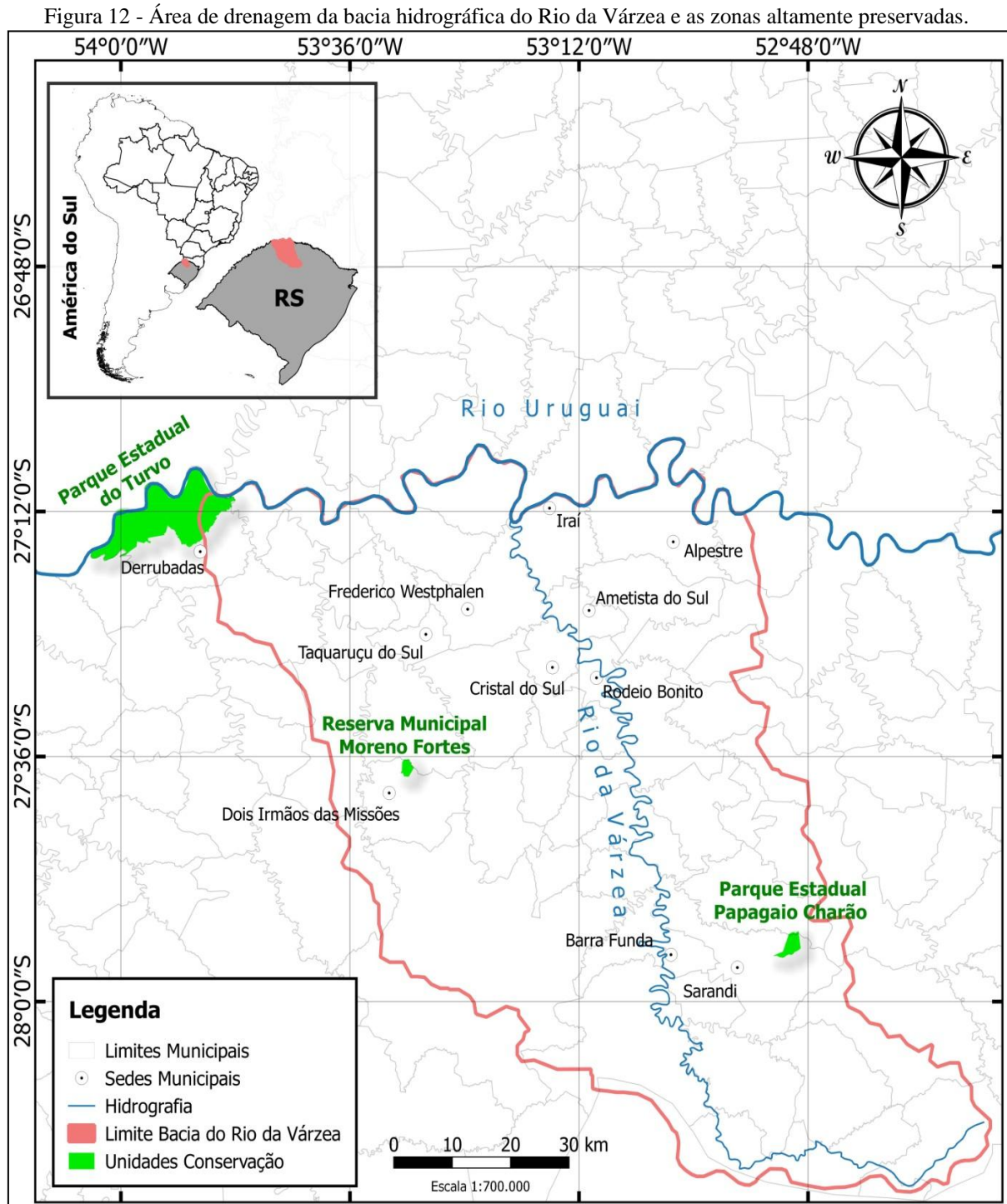
reserva biológica (Reserva Biológica Moreno Fortes), em acordo com o Sistema Nacional de Unidades de Conservação (SNUC), lei n° 9.985/2000, que representam áreas altamente preservadas (VIERO, 2010; DRH, 2008). O Parque Estadual do Turvo (PET), remanescente da Floresta do Alto Uruguai, está localizado no município de Derrubadas (27° 00' S a 27° 20' S e 53° 40' W a 54° 10' W), noroeste do estado do Rio Grande do Sul (PODGAISKI et al., 2007; SEMA, 2005; VIERO, 2010).

O parque apresenta área de 17.491,4 ha e destina-se à conservação da biodiversidade, apresenta floresta estacional decidual, se inserindo no corredor trinacional de áreas protegidas entre Brasil, Argentina e Paraguai (SCHMIDT; BARCELLOS, 2007; SEMA, 2005). Segundo a classificação de Köppen (1931), o PET enquadra-se no tipo climático, denominado subtropical, que corresponde às regiões onde as temperaturas médias do mês mais quente (janeiro) são superiores a 22°C e, no mês mais frio (julho), a temperatura oscila entre 3°C a 18°C; com precipitações regulares anuais apresentando totais superiores a 1200 mm (KASPER et al., 2007; SEMA, 2005).

O Parque Estadual do Papagaio Charão (PEP), bioma Mata Atlântica, com área de cerca de 1.000 hectares, está situado na porção central do Planalto Médio Gaúcho, no município de Sarandi - RS (Decreto n° 47.168/2010 do Governo do Estado do Rio Grande do Sul e Portaria n° 42/2011 da SEMA-RS). O clima local é subtropical úmido, com chuvas bem distribuídas ao longo do ano (1500 a 2500 mm/ano) e temperatura média anual de 17,5°C (KÖPPEN, 1931; PODGAISKI et al., 2007; VIERO, 2010).

O parque tem a função de proteger fragmentos de transição de floresta ombrófila mista entre a floresta de araucárias com a região de campos e abriga espécies vegetais nativas como *Butia paraguayensis*, na sua fauna, destaca-se o anfíbio *Proceratophrys brauni*, a cobra-coral (*Micrurus altirostris*), a ave papagaio-do-peito-roxo (*Amazona vinacea*) e o rato-de-espinho (*Clyomys latticeps*), entre outros (SEMA, 2018). Criada pelo Decreto Municipal n° 18 de 2004 e ampliada pelo decreto n° 52 de 2005, da Prefeitura de Dois Irmãos das Missões, a Reserva Biológica Municipal Moreno Fortes (RBM-MF) tem área de 474,8 hectares e está inserida no bioma Mata Atlântica (PORT; FISCH, 2013; SEMA, 2018). Situada na localidade de Linha Progresso, município de Dois Irmãos das Missões (Rio Grande do Sul), apresenta uma amostra importante da área de contato de dois diferentes tipos de floresta, a Floresta Ombrófila Mista e a Floresta Estacional Decidual. O clima na região é definido como subtropical úmido (SEMA, 2009; SEMA, 2005).

A Figura 14 apresenta a área da bacia hidrográfica do Rio da Várzea, seus principais municípios, demarca seu principal contribuinte, o Rio da Várzea, e as principais unidades de conservação da bacia hidrográfica.

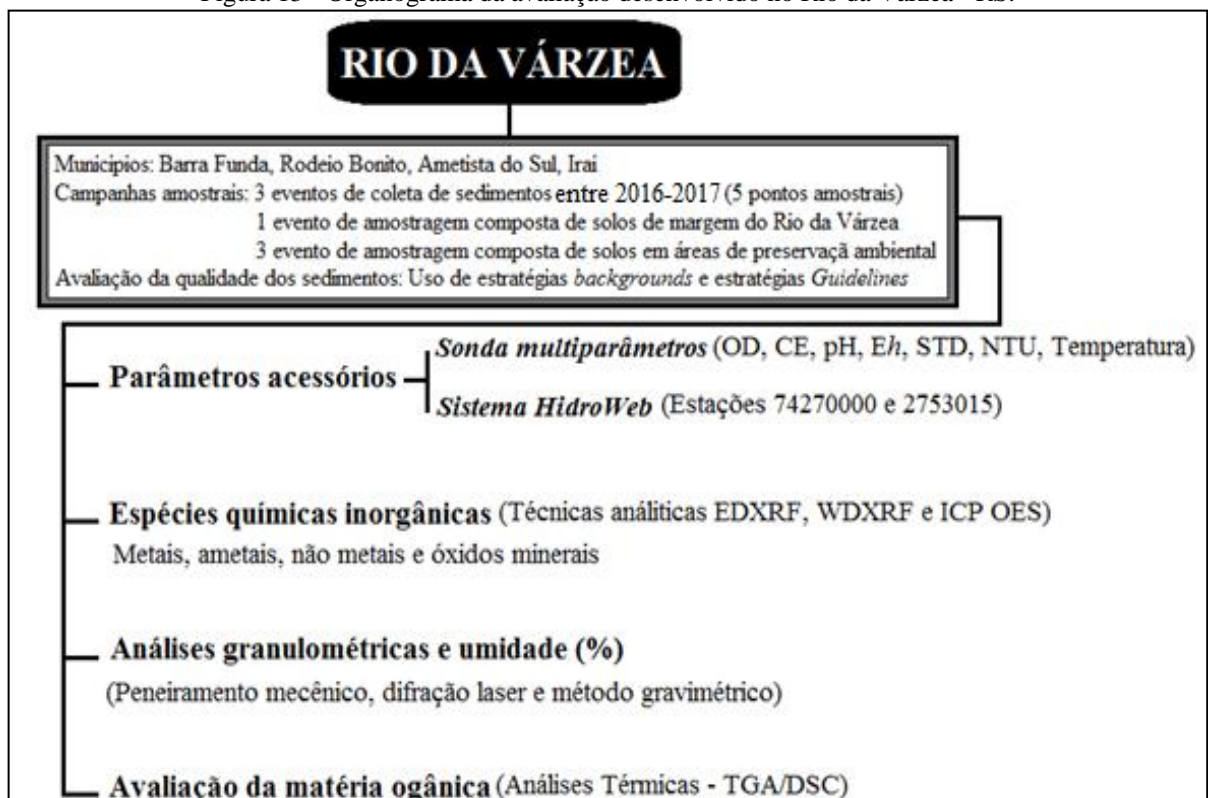


Fonte: Autor.

7 MATERIAL E MÉTODOS

A avaliação dos riscos associados à presença de concentrações de espécies químicas inorgânicas (óxidos minerais e oligoelementos) nos sedimentos da região mineradora do Rio da Várzea - RS seguiram linhas de evidências distintas, onde foram consideradas: campanhas amostrais de campo, avaliação *in situ* de parâmetros físicos e químicos de qualidade da água, análises da composição granulométrica dos sedimentos, caracterização de parâmetros de chuvas e vazões nos pontos de monitoramento do Rio da Várzea na Rede Hidrométrica Nacional, avaliação do comportamento da matéria orgânica associada aos sedimentos, construção de estratégias de *backgrounds* para determinação da linha de base da bacia hidrográfica do Rio da Várzea, determinação de índices da qualidade ambiental associada aos sedimentos. A Figura 15 apresenta as linhas de evidência baseadas em critérios físicos, químicos e ambientais empregados neste estudo.

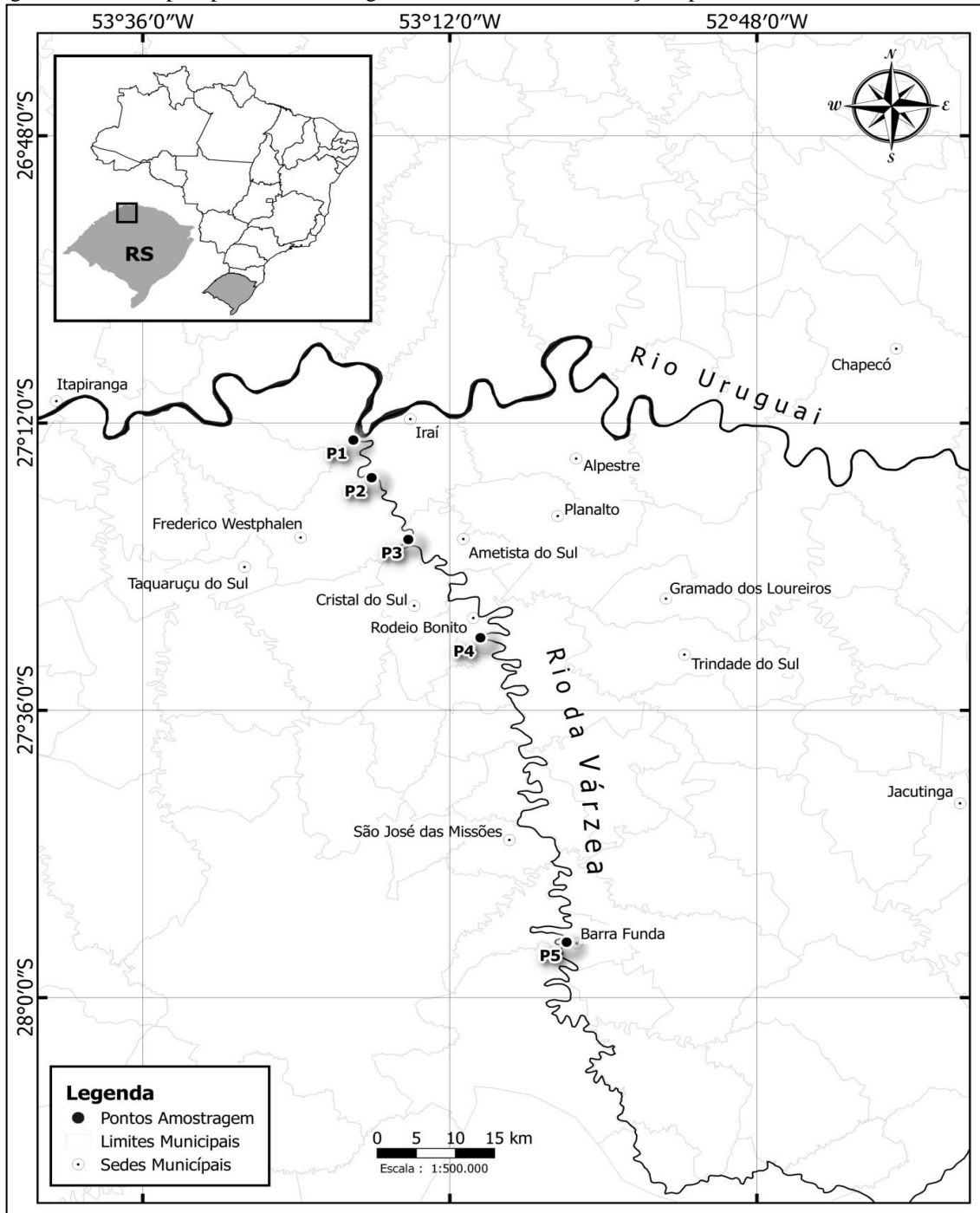
Figura 13 - Organograma da avaliação desenvolvido no Rio da Várzea - RS.



Fonte: Autor.

A Figura 16 destaca o mapa do Rio da Várzea e apresenta os respectivos limites municipais, destaca municípios na bacia hidrográfica e localiza os pontos de coleta, no Anexo 2 e no Anexo 3, são disponibilizadas fotos e informações sobre as campanhas amostrais.

Figura 14 - Municípios pertencentes à região mineradora e a distribuição espacial do curso do Rio da Várzea.



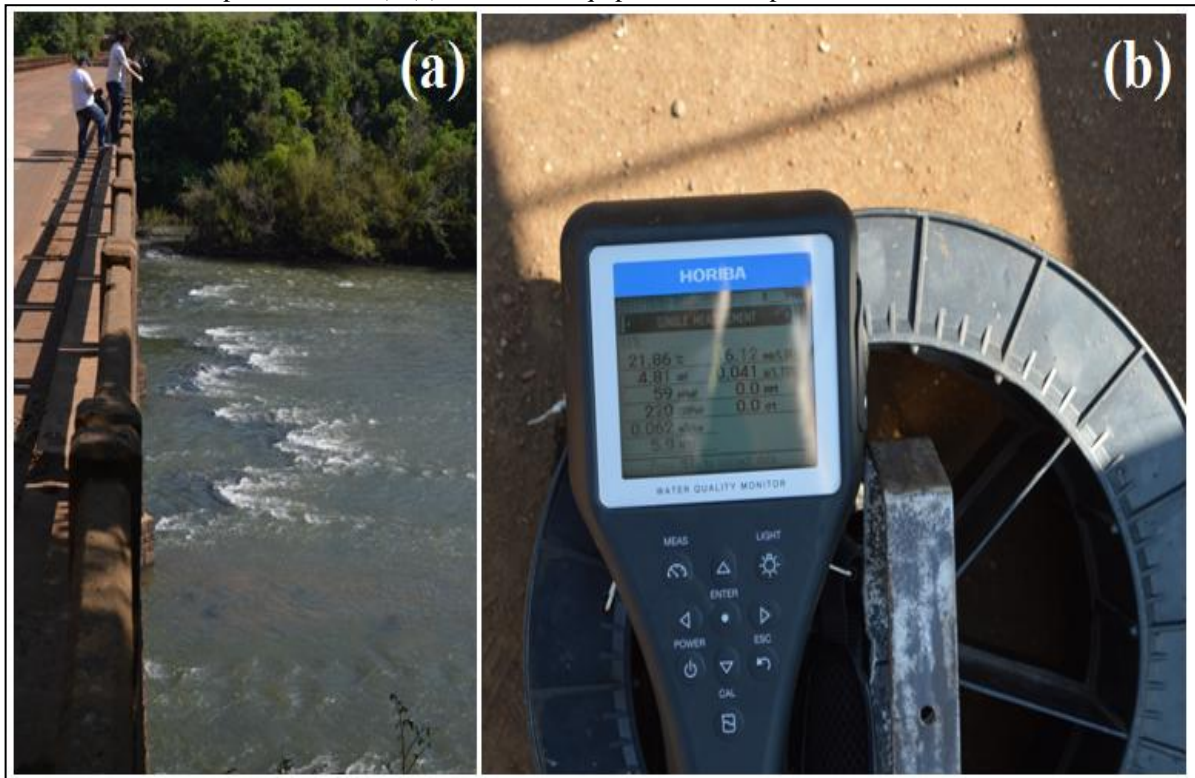
Fonte: Autor.

Os pontos de coletas amostrais correspondem aos municípios de: Iraí, na ponte BR - 386 (divisa entre os municípios de Iraí e Frederico Westphalen), a jusante da zona de mineração (P1), Iraí na estrada da ponte velha (divisa entre os municípios de Ametista do Sul e Iraí), que representa a saída da zona mineradora (P2), Ametista do Sul principal município minerador (P3), Rodeio Bonito e Cristal do Sul, municípios no início da zona de extração mineral (P4) e Barra Funda, município a montante da zona de mineração (P5).

7.1 Tomada de parâmetros físicos e químicos *in situ* com equipamento multiparâmetros

Parâmetros físicos e químicos da coluna de água foram quantificados *in situ* com multiparâmetros Horiba U50 - oxigênio dissolvido (OD), temperatura (°C), condutividade elétrica (CE), Sólidos Totais Dissolvidos (STD), potencial hidrogeniônico (pH) e Potencial Redox (E_H) - por meio de eletrodos de referência calibrados com soluções padrões. A tomada de dados respeitou a seção transversal do rio (margens e centro, com sensores mergulhados a 30 cm de profundidade). No campo, após a estabilização dos parâmetros nos eletrodos, era ativada a função média (utiliza as 10 últimas leituras para estabelecer o valor médio das concentrações). A Figura 17 apresenta o aparelho multiparamétrico Horiba U50.

Figura 15 - Equipamento multiparâmetros: (a) Tomada de dados *in situ* no ponto amostral Iraí - Ponte Velha (2ª Campanha amostral); (b) Detalhe do equipamento multiparâmetros Horiba U50.



Fonte: Autor.

7.2 Amostras, acondicionamento e preservação das amostras ambientais

A preparação de recipientes de campo para armazenamento de amostras e a limpeza de vidrarias laboratoriais adotou como regra sistemas de banho com Extran (10%, 24 h), lavagem tripla com água destilada (Quimis[®], Q341-25), banho com ácido nítrico (10%, 24 h) e lavagem tripla com água ultrapura (equipamento Millipore, Simplicity - UV).

As amostras foram manipuladas com luvas sem talco, com auxílio de pinças e/ou espátulas de polipropileno, em bancada de granito previamente limpa e recoberta com toalhas de papel, os reagentes utilizados foram de padrão analítico e o preparo de soluções adotou água ultrapura (CAMPOS; BENDO; VIEL, 2002; SILVA; SANTOS; JESUS, 2017; SILVA et al., 2016). Os processos de amostragens das matrizes ambientais solos e sedimentos seguiram protocolos de técnicas limpas a fim de se minimizarem os efeitos de possíveis contaminações por espécies químicas, conforme demonstrado na Figura 18 e na Figura 19 (ANA, 2011; FILIZOLA; GOMES; SOUZA, 2006a; PARRON; MUNIS; PEREIRA, 2011).

Figura 16 - Emprego de técnicas limpas em: (a) preparação de sedimentos para análise térmica; (b) preparação de solos pelo protocolo 3050b (USEPA).



Fonte: Autor.

Figura 17 - Amostragem de sedimentos: margem esquerda do Rio da Várzea - RS (Iraí BR 386).



Fonte: Autor.

A coleta de sedimentos foi realizada com draga tipo Petersen, Figura 20, em aço inoxidável (3 kg), e o procedimento respeitou a representatividade local, com amostragem em três lances na seção transversal do rio (margens e centro), formando um total de 15 amostras compostas.

Figura 18 - Amostragem de sedimentos com draga Petersen com polia móvel (3ª Campanha, Rodeio Bonito).



Fonte: Autor.

Nas áreas de preservação ambiental da bacia hidrográfica do Rio da Várzea, foram retiradas 5 sub-amostras de solos superficiais (20 cm de profundidade), distantes espacialmente, dando origem a uma única amostra composta representativa da área, totalizou-se 75 amostras, o processo amostral é apresentado na Figura 21 e na Figura 22 (FILIZOLA; GOMES; SOUZA, 2006b; 2006c).

Figura 19 - Amostragem composta de solos do Parque Estadual do Papagaio Charão - RS.



Fonte: Autor.

Figura 20 - Marcação das coordenadas do ponto de coleta no Parque Estadual do Turvo - RS.



Fonte: Autor.

A coleta de solos das margens (matas ciliares) do Rio da Várzea - RS foi realizada com prévia limpeza da superfície com enxada (aço inox) e uso de trado do tipo holandês (aço inox). Em cada ponto, 4 amostras (margem direita, margem esquerda, 20 cm de profundidade) foram coletadas com distância superior a 50 m (a montante e jusante do local de amostragem dos sedimentos), perfazendo um total de 5 amostras compostas.

A campanha contou com a autorização e apoio da Secretaria do Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável (SEMA) do estado do Rio Grande do Sul (Parque Estadual do Turvo e Parque Estadual do Papagaio Charão) e da Secretaria do Meio Ambiente do município de Dois Irmãos das Missões - RS (Reserva Biológica Municipal Moreno Fortes). O Anexo 4 apresenta a localização geoespacial dos pontos de amostragem, e o Anexo 5 apresenta as autorizações de coletas pelos respectivos órgãos de controle ambiental.

As amostras de solos e sedimentos foram armazenadas em sacos duplos de polipropileno (2 L) do tipo Ziplock, identificados interna e externamente com identificação por etiquetas de celulose preenchidas a lápis, e encaminhadas até o laboratório de análises em caixas térmicas com resfriamento (ANA, 2011; FILIZOLA; GOMES; SOUZA, 2006a; PARRON; MUNIS; PEREIRA, 2011). A Figura 23 detalha o armazenamento e a preservação das amostras de solos e sedimentos, que foram transportadas até o laboratório e mantidas sob-refrigeração em *freezer* - 25°C até o momento da preparação para análise.

Figura 21 - Detalhes das coletas: (a) Amostras preservadas em um freezer; (b) Amostras conservadas em caixa térmica com criogel e (c) armazenamento em sacos ziplock e colocação de etiquetas.



Fonte: Autor.

No laboratório, conforme a demanda de uso, as amostras eram descongeladas e secas em estufa de circulação, desagregadas manualmente em almofariz e pistilo de ágata (Figura 24) e preparadas segundo rotinas padronizadas e específicas (SILVA; SANTOS; JESUS, 2017; SILVA et al., 2016).

Figura 22 - Grau e pistilo de ágata utilizados para desagregar manualmente amostras que foram secas em estufa.



Fonte: Autor.

7.3 Avaliações de parâmetros acessórios no Sistema Hidroweb

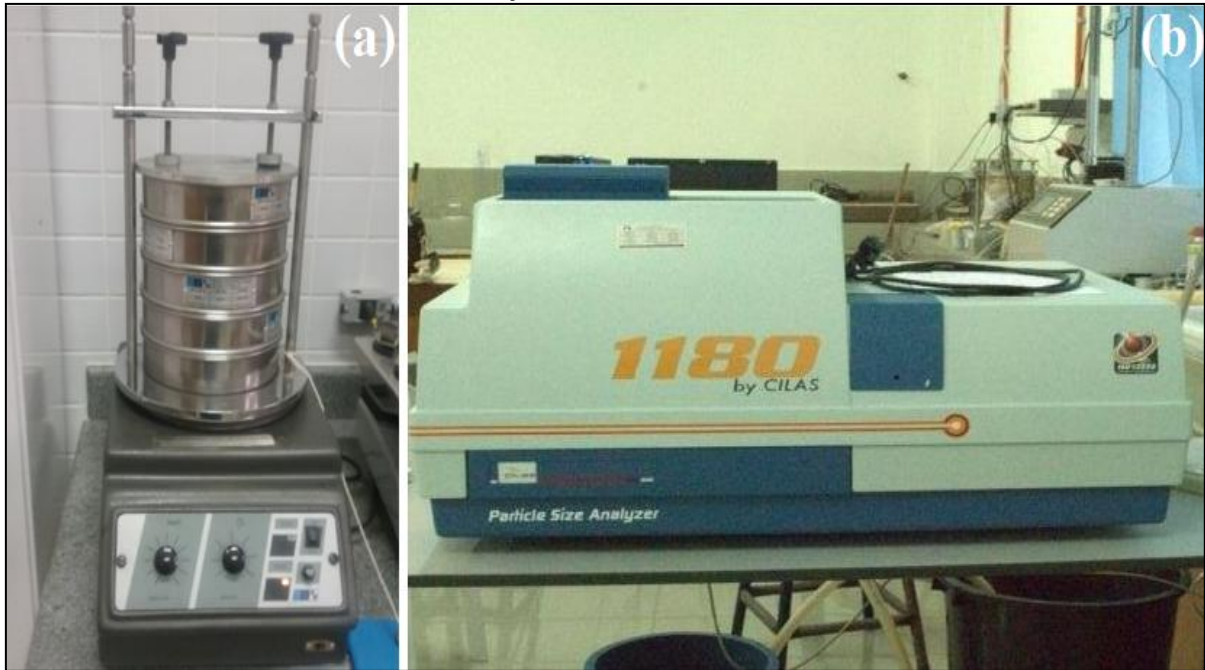
A CRPM realiza o monitoramento das chuvas (estação 02753015), da vazão, da qualidade das águas e da quantidade transportada de sedimentos (estação 74270000) no Rio da Várzea - RS. Estes são disponibilizados via sistema Hidroweb por meio da Rede Hidrometeorológica Nacional (ANA, 2019; DRH, 2008) e foram utilizados no estudo como parâmetros acessórios na interpretação das informações dos potenciais riscos associados à qualidade dos sedimentos.

7.4 Análises das frações granulométricas e quantificação da umidade (%)

As análises granulométricas seguiram o protocolo de secagem em estufa de circulação (50°C, 72 horas), com desconsolidação manual em grau e pistilo de ágata, e posterior separação de uma massa da amostra (80 g) em sistema de malhas de peneiras com agitação eletromagnética (2000, 425, 250, 212, 75 μm) em aparelho Bertel (6 peneiras, timer digital, bivolt), determinando as frações grosseiras de sedimentos por método gravimétrico utilizando balança analítica (marca Bel-Engineering, modelo S-203, máx = 210g / d = 0,001 mg / min = 0,02g / e = 0,01g / tara = 100%). As frações inferiores a 75 μm , denominadas frações finas (silte e argila), foram analisadas em equipamento de difração laser em sistema líquido no Equipamento Cilas 1180 (faixa 0,04 - 2500 μm , 100 classes).

A Figura 25 apresenta as metodologias utilizadas na análise das frações granulométricas das amostras de sedimentos oriundas do Rio da Várzea - RS.

Figura 23 - Análise granulométrica: (a) Sistema agitador de peneiras eletromagnético; (b) Granulometria por difração laser em via úmida.



Fonte: Autor.

O teor de umidade associado aos sedimentos foi determinado por técnica gravimétrica: amostra úmida (massa de 50 g) em cápsulas de porcelana aferidas sobre balança analítica (marca Shimadzu, modelo ZAY-220, máx = 220g / d = 0,1 mg / min = 0,001g / e = 0,001g / tara = 100%). Após a pesagem das amostras úmidas, foram encaminhados para a secagem em estufa de circulação (105 °C, 24 horas, marca Solab, modelo SL-100).

Após esse período, as cápsulas de porcelana foram retiradas, depositadas em dessecador em vidro (marca Uniglas) contendo sílica em gel, até atingirem a temperatura ambiente. Este procedimento foi realizado em triplicatas amostrais e o teor de umidade foi determinado pela Equação 5.

$$u(\%) = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_2} \right) \times 100 \quad (5)$$

Em que os valores de m_1 é a massa de sedimento úmida (g) e m_2 a massa do sedimento seco (g).

7.5 Análises térmicas (caracterização da matéria orgânica nos sedimentos)

A análise térmica representa um conjunto de técnicas que envolvem a medição de propriedades físicas de materiais capazes de sofrer variações em função da temperatura, estas foram realizadas em equipamento simultâneo marca Netzsch (modelo STA 449 F3 Jupiter), similar ao apresentado na Figura 26, com faixa de temperatura de 30° a 1200°C, taxa de aquecimento de 20 K/min e atmosfera de Nitrogênio.

Figura 24 - Equipamento de análise termal Netzsch (modelo STA 449 F3 Jupiter).



Fonte: Netzsch (2019).

7.6 Análises das concentrações de óxidos minerais nos sedimentos por WDXRF

A caracterização geoquímica de matrizes ambientais por espectros de fluorescência por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) é frequentemente empregada por não afetar a ligações químicas de compostos (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; UHLIG; MÖCKEL; PLEBOW, 2016). A preparação instrumental mediante o uso de materiais de referências certificados (MRC) assegura a determinação precisa das concentrações totais de espécies químicas inorgânicas em matrizes ambientais (GEORGAKOPOULOU et al., 2017; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

O WDXRF utilizado é da marca BRUKER, modelo S8 TIGER (1 KW), apresentado na Figura 27. O sistema foi equipado para faixa Na e Mg (cristal XS 55, detector de gás P10), para a faixa de elementos de Al a S (cristal PET, detector de gás P10) e para a faixa de elementos acima do K (cristal de LiF200, detector de cintilação) e máscara de 28 mm. As medidas foram realizadas nas amostras de sedimento (4 g, frações < 63 µm), acondicionadas em XRF cups com filme de mylar, sob atmosfera de He, na rotina Quant Express.

Figura 25 - Aparelho WDXRF utilizado na análise de óxidos minerais majoritários nas amostras de sedimentos.



Fonte: Autor.

O método analítico foi calibrado para quantificação dos principais óxidos minerais (Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO , Fe_2O_3 , CuO , ZnO e SrO) majoritários nas amostras de sedimentos, frente aos MRC *Mineral Barium Carbonate* (IAEA-Co-9) da *International Atomic Energy Agency* (IAEA), sedimentos *Green River Shale* (SGR-1b) e *cody shale* (SCo-1), ambos do *United States Geological Survey* (USGS).

7.7 Análises das concentrações de óxidos minerais e espécies químicas inorgânicos nos solos das matas ciliares e nos sedimentos do Rio da Várzea por EDXRF

A fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF) é uma técnica multielementar simultânea, não destrutiva, de preparação simplificada que tem sido empregada na quantificação de espécies inorgânicas em amostras ambientais como solos, sedimentos, madeira, plantas, entre outras (KONTOS et al., 2016; ONTIVEROS-CUADRAS et al., 2018; RYAN et al., 2017; SILVA et al., 2016).

O desempenho da EDXRF foi avaliado mediante a recuperação da amostra certificada *Green River Shale* (SGR-1b) do *United States Geological Survey*, com a segurança de 30 tomadas de dados, e o uso das determinações do Limite de determinação do método, teste Z-Score e do critério do Qui-quadrado (χ^2). As análises foram realizadas em equipamento Shimadzu (modelo EDX-720), apresentado na Figura 28, sob as condições: tubo de raios-X de Rh 3,0 kW; excitação de 15 kV para Si Ka e 50 kV para U α ; colimador de 10mm; detector de Si (Li) arrefecido com nitrogênio líquido e tempo de integração de 100 s. As medições sobre amostras (massa de 2g) suportadas (31mm Closed X-Cell - SPEX) utilizando-se filme fino (*Mylar*[®], 6,0 μ m SPEX).

Figura 26 - Aparelho EDXRF utilizado na análise de óxidos minerais majoritários e elementos traço nas amostras de solos da mata ciliar e sedimentos do Rio da Várzea - RS.



Fonte: Autor.

7.8 Análises das concentrações médias das espécies químicas inorgânicas em amostras de solos das áreas de preservação ambiental e de sedimentos por ICP OES

A determinação das concentrações médias das espécies químicas inorgânicas foram realizadas sobre as frações finas (< 63 μ m) das amostras de solos das áreas de preservação ambiental e de sedimentos (ALMEIDA JR. et al., 2016; MOREIRA et al., 2017). A abertura amostral das amostras de solos das áreas de preservação ambiental seguiu o protocolo 3050b (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA, 1996), que embora não seja uma técnica de digestão total por não disponibilizar as frações químicas contidas nos silicatos presentes nas amostras dos solos, fornece as espécies químicas móveis disponíveis no ambiente e é compatível com os VGQS estabelecidos por vários países.

Nela a digestão ocorre em chapa de aquecimento laboratorial (90-95°C) de 1 g de amostra com 2 mL de HNO₃ (95% v/v) e 1 mL de ácido clorídrico (95% v/v), ambos de alta pureza marca Merck em copo Becker 250 mL de vidro coberto com vidro de relógio por 30 minutos. Com posterior adição do reagente peróxido padrão pa (30% v/v), marca Hexis Científica, filtragem em papel filtro laboratorial para eliminação dos sólidos e alicotagem em balão de vidro 100 mL para medida no aparelho. A abertura amostral dos sedimentos foi desenvolvida segundo digestão ácida (0,5 g de amostra e 10 mL de HNO₃ 95% v/v alta pureza marca Merck) em sistema fechado de tubos de teflon sob alta pressão em aparelho micro-ondas (AntonPar, modelo multiwave), apresentado na Figura 29, de acordo com o Protocolo 3051a (USEPA, 2007).

Figura 27 - Aparelho ICP OES utilizado na análise de elementos traço nas amostras de solos das áreas de preservação ambiental e sedimentos da bacia hidrográfica do Rio da Várzea - RS.

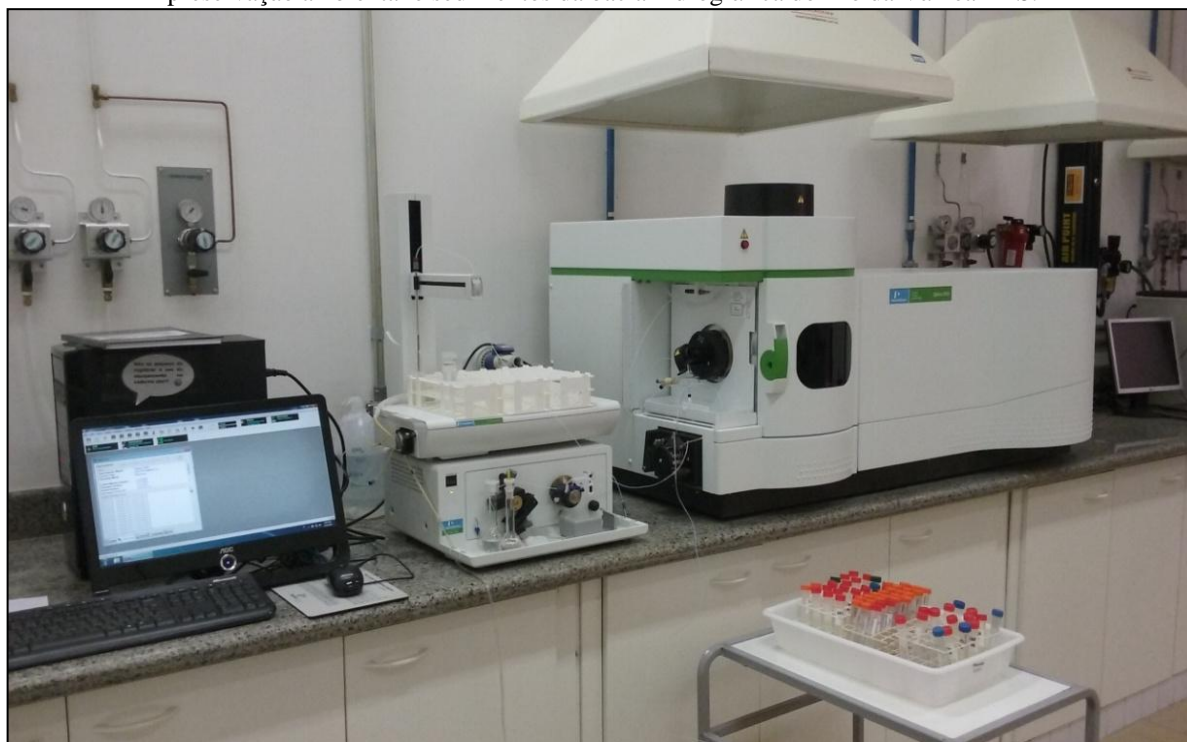


Fonte: Autor.

Após o resfriamento, os extratos foram transferidos para balões volumétricos (100 mL) preenchidos com água ultrapura e, então, os extratos foram filtrados através de papel de filtro e encaminhados para análise, com realização paralela de teste branco. As curvas de calibração das espécies metálicas foram preparadas com solução padrão multielementar para AAS e ICP (TraceCERT[®], marca Fluka) e água ultrapura para diluição (AYARI; AGNAN; CHAREF, 2016; SILVA et al., 2018).

As concentrações dos metais foram determinadas usando espectrometria de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado (ICP OES), marca Perkin Elmer (modelo Optima 8300), segundo as condições operacionais: potência 1300 W; plano de visão axial/radial; plasma 8 L min⁻¹; nebulizador 0,55 L min⁻¹; gás auxiliar 0,2 L min⁻¹; retardamento de leitura de 60 s; tempo de integração 1-5 s; vazão da bomba peristáltica 1 mL min⁻¹; número de leituras 3; vazão da bomba do autoamostrador 1,5 mL min⁻¹ e tempo de limpeza entre amostras de 15 s. A Figura 30 apresenta o equipamento ICP OES empregado na determinação das espécies químicas nas amostras deste estudo.

Figura 28 - Aparelho ICP OES utilizado na análise de elementos traço nas amostras de solos das áreas de preservação ambiental e sedimentos da bacia hidrográfica do Rio da Várzea - RS.



Fonte: Autor.

A validação deste método aferida segundo figuras de mérito analítico (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA - INMETRO, 2018) construídas com o Material de Referência Certificado (SGR-1B *Sediment Green River Shale* do United States Geological Survey).

8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.1 Parâmetros físicos e químicos determinados *in situ* com equipamento multiparâmetros durante as campanhas amostrais

As relações de parâmetros físicos e químicos da coluna da água são fundamentais na compreensão da qualidade ambiental dos sedimentos, já que estes influenciam de forma direta a disponibilidade das espécies químicas na interação dinâmica com a coluna d'água (SANTOS et al., 2012; SILVA et al., 2018). A Tabela 7 apresenta os parâmetros determinados *in situ* durante as campanhas com equipamento multiparâmetros Horiba U50, no Anexo 7, são apresentados os dados completos das campanhas amostrais.

Tabela 7 - Parâmetros físicos e químicos estabelecidos *in situ* com equipamento multiparâmetros Horiba U53 durante as campanhas amostrais de sedimentos no Rio da Várzea - RS.

	Barra Funda	Rodeio Bonito	Ametista do Sul	Iraí - Ponte Velha	Iraí - BR 386	
	$\bar{X} + IC$	$\bar{X} + IC$	$\bar{X} + IC$	$\bar{X} + IC$	$\bar{X} + IC$	
PARÂMETROS						
1ª CAMPANHA	Temperatura (°C)	16,0 ± 0,1	17,2 ± 0,2	16,7 ± 0,2	16,4 ± 0,2	16,2 ± 0,1
	Potencial Hidrogeniônico	4,5 ± 0,2	5,1 ± 0,1	4,6 ± 0,1	4,6 ± 0,2	4,4 ± 0,1
	Potencial Hidrogeniônico (mV)	59,3 ± 10,2	21,7 ± 6,4	53,0 ± 4,1	55,0 ± 9,9	63,7 ± 6,2
	Potencial Redox (mV)	268,0 ± 3,0	223,0 ± 21,0	255,0 ± 10,9	250,3 ± 11,0	243,7 ± 12,0
	Condutividade Elétrica (mS cm ⁻¹)	0,055 ± 0,005	0,059 ± 0,001	0,062 ± 0,001	0,065 ± 0,005	0,067 ± 0,005
	Turbidez (NTU)	8,5 ± 0,3	2,3 ± 0,7	2,5 ± 0,1	2,3 ± 0,5	3,0 ± 1,1
	Oxigênio Dissolvido (mg L ⁻¹)	18,4 ± 2,7	19,1 ± 2,6	17,0 ± 1,3	17,7 ± 1,9	16,3 ± 5,8
	Sólidos Totais Dissolvidos (g L ⁻¹)	0,036 ± 0,003	0,039 ± 0,001	0,037 ± 0,01	0,042 ± 0,003	0,043 ± 0,03
PARÂMETROS						
2ª CAMPANHA	Temperatura (°C)	17,5 ± 0,03	20,3 ± 0,1	21,4 ± 0,1	27,1 ± 0,1	22,5 ± 0,1
	Potencial Hidrogeniônico	4,0 ± 0,3	4,2 ± 0,1	4,3 ± 0,04	4,6 ± 0,1	5,0 ± 0,1
	Potencial Hidrogeniônico (mV)	106,0 ± 18,9	96,0 ± 4,1	90,0 ± 2,3	74,0 ± 7,4	51,0 ± 6,2
	Potencial Redox (mV)	304,0 ± 2,3	267,0 ± 15,6	273,0 ± 11,8	284,0 ± 53,5	245,0 ± 12,0
	Condutividade Elétrica (mS cm ⁻¹)	0,054 ± 0,001	0,062 ± 0,002	0,065 ± 0,003	0,047 ± 0,03	0,065 ± 0,005
	Turbidez (NTU)	18,4 ± 1,5	7,6 ± 0,6	6,5 ± 0,4	0,03 ± 0,02	9,6 ± 1,1
	Oxigênio Dissolvido (mg L ⁻¹)	15,9 ± 3,9	12,6 ± 1,3	12,5 ± 1,6	13,3 ± 1,0	14,3 ± 5,8
	Sólidos Totais Dissolvidos (g L ⁻¹)	0,035 ± 0,001	0,040 ± 0,001	0,042 ± 0,002	0,031 ± 0,02	0,043 ± 0,003
PARÂMETROS						
3ª CAMPANHA	Temperatura (°C)	23,2 ± 0,1	25,2 ± 0,01	26,1 ± 0,04	25,9 ± 0,03	26,2 ± 0,1
	Potencial Hidrogeniônico	4,3 ± 0,2	4,8 ± 0,1	4,9 ± 0,2	5,4 ± 0,2	5,1 ± 0,1
	Potencial Hidrogeniônico (mV)	80,0 ± 13,8	51,3 ± 8,8	45,3 ± 10,5	13,7 ± 0,7	40,0 ± 6,2
	Potencial Redox (mV)	308,3 ± 12,4	250,0 ± 21,2	253,0 ± 31,9	271,0 ± 22,3	275,7 ± 12,0
	Condutividade Elétrica (mS cm ⁻¹)	0,054 ± 0,004	0,053 ± 0,001	0,053 ± 0,001	0,029 ± 0,01	0,052 ± 0,005
	Turbidez (NTU)	12,5 ± 0,6	18,7 ± 0,2	17,3 ± 0,4	15,1 ± 0,6	14,7 ± 1,1
	Oxigênio Dissolvido (mg L ⁻¹)	9,1 ± 1,1	8,4 ± 0,6	8,8 ± 1,0	9,6 ± 0,7	8,4 ± 5,8
	Sólidos Totais Dissolvidos (g L ⁻¹)	0,035 ± 0,003	0,033 ± 0,001	0,034 ± 0,001	0,029 ± 0,01	0,035 ± 0,003

\bar{X} = média da tomada de dados (margens e centro); IC = Intervalo de confiança (p = 0,05).

Fonte: Autor.

A temperatura da coluna d'água sofre influências sazonais, nictimerais, de vazão e verticalidade, atuando de forma a alterar a velocidade de reações biogeoquímicas, influir nas solubilidades de substâncias e gases, modificar a dinâmica da produtividade primária e alterar a ciclagem de nutrientes (ALBERTONI et al., 2017; AMORIM et al., 2016; SILVA et al., 2018). Nota-se a influência da sazonalidade nos valores medidos de temperatura, que se elevam entre as campanhas, já que este estudo começou em 02/07/2016 (inverno) e encerrou em 1º/11/2016 (verão).

O potencial hidrogeniônico (pH) variou de 4,4 - 5,1 (1ª campanha); de 4,0 - 5,0 (2ª campanha) e de 4,3 - 5,4 (3ª campanha), indicando valores médios inferiores aos definidos para a proteção da vida aquática (pH entre 6 e 9) na Resolução 357 do Conselho Nacional de Meio Ambiente – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CONAMA (2005), adotados pela CETESB (2017). Nesse sentido, as águas do Rio da Várzea - RS podem ser consideradas levemente ácidas, fator que influencia a precipitação de espécies químicas inorgânicas nos sedimentos (ALBERTONI et al., 2017; AMORIM et al., 2016; CETESB, 2017; CIMINELLI et al., 2006).

O pH das águas naturais brasileiras é normalmente neutro ou levemente ácido, valores inferiores costumam ser associados a presença de elevados teores de matéria orgânica ou atividades de mineração (FRITZSONS et al., 2009; SCHEFFER; BURSCH, 2010; SILVA et al., 2018). Este fato foi desconsiderado neste estudo, já que inexistem grandes centros urbanos e/ou indústrias emissores de efluentes na região e descartou-se também a influência das atividades de extração mineral, já que a montante, no interior e a jusante da zona de prospecção não se verificam alterações representativas nos valores determinados (CIMINELLI et al., 2006; SILVA et al., 2018; TUNDISI, 2014).

Acredita-se que a acidez das águas do Rio da Várzea reflita características do solo predominante na região, o Latossolo Vermelho Distrófico húmico (de acidez moderada) e também as atividades agropecuárias intensivas (trigo, milho, soja, criações de aves; criações de porco; gado de corte, gado leiteiro, etc.) desenvolvidos ao longo de toda bacia hidrográfica (AMORIM et al., 2016; MSRS, 2019; SCHEFFER et al., 2014; TUNDISI, 2014). O potencial redox (E_H) medido em mV, que variou nas amostragens de 223 - 263 (1ª campanha), de 245 - 304 (2ª campanha) e de 250 - 308 (3ª campanha) sinalizam a predominância nas águas do Rio da Várzea de um meio oxidante, o que significa que as condições biogeoquímica dos sedimentos favorecem a transferência de elétrons entre as espécies químicas (CETESB, 2017; SILVA et al., 2018).

Na condutividade elétrica (CE), medida em mS cm^{-1} , os valores variaram de 0,055 - 0,067 (1ª campanha), de 0,047 - 0,065 (2ª campanha) e de 0,029 - 0,054 (3ª campanha), os valores indicam o grau de salinização e são proporcionais à presença de conteúdo mineral nas águas, quando em valores elevados são associa-se a poluição, porém neste caso não ultrapassou o valor esperado para águas naturais de $100 \mu\text{S cm}^{-1} = 0,1 \text{ m S cm}^{-1}$ (CETESB; 2017; SCHEFFER; BURSCH, 2010; SCHEFFER et al., 2014). Segundo Fritzsos et al. (2009), a CE de sistemas hídricos em áreas de mineração varia entre 0,050 e 1,5 mS/cm , além disso o autor menciona que, áreas formadas por rochas de difícil intemperismo, costumam apresentar baixos valores de CE, que pode ser o caso da bacia hidrográfica do Rio da Várzea - RS que apresenta grandes formações geológicas de rocha basalto (DANTAS; VIÉRO; SILVA, 2010; WILDNER; LOPES, 2010).

Os valores de STD variaram de 0,036 - 0,043 (1ª Campanha), de 0,031 - 0,043 (2ª Campanha) e de 0,029 - 0,035 (3ª Campanha), inferiores ao valor de 500 mg L^{-1} ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) estabelecido pela Resolução 357 (CONAMA, 2005). Os valores de Turbidez (NTU) variaram de 2,3 - 8,5 (1ª Campanha), de 0,03 - 18,4 (2ª Campanha) e de 12,5 - 18,7 (3ª Campanha), inferiores ao valor de 100 NTU estabelecido pela Resolução 357 (CONAMA, 2005). As variações encontradas entre as campanhas e pontos amostrais podem estar associadas a processos erosivos nas margens do Rio da Várzea - RS durante eventos pluviométricos, e não parecem ter relação com as atividades de mineração na bacia hidrográfica.

As concentrações de oxigênio dissolvido (OD) encontradas nas campanhas amostrais variaram de 16,3 - 19,4 (1ª Campanha), de 12,5 - 15,9 (2ª Campanha) e de 8,4 - 9,6 (3ª Campanha), superiores ao valor de 5 mg L^{-1} estabelecido pela resolução 357 (CONAMA, 2005), a redução dos valores das concentrações de OD entre as campanhas podem ser associadas sazonalidade com a elevação de temperatura da coluna d'água. Na Tabela 8, são apresentados dados disponíveis no sistema Hidroweb referentes à estação de monitoramento 74270000, município de Ametista do Sul - RS.

Tabela 8 - Parâmetros físicos monitorados pela CRPM na estação 74270000: dados do Rio da Várzea - RS.

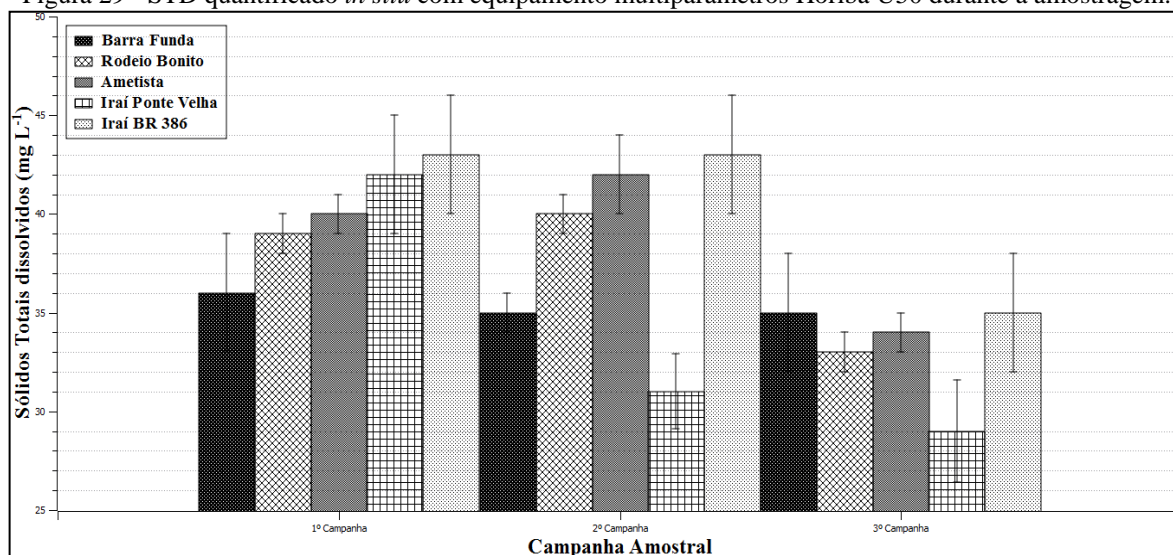
HIDROWEB - ESTAÇÃO 74270000			
Data	T (°C)	CE (mS/cm)	STD (mg L ⁻¹)
19/02/2016	26,5	0,053	0,056
10/06/2016	15,0	0,057	0,008
05/11/2016	20,0	0,058	0,044
13/03/2017	24,4	0,082	0,003

Fonte: Adaptado de Sistema Nacional de Informações sobre Recursos hídricos - SNIRH (ANA, 2019).

Na Tabela 8, se observa a influência da sazonalidade na T (°C) e que os valores CE e NTU são compatíveis com o determinado *in situ* durante as campanhas. A fim de traçar uma comparação mais acessível sobre os parâmetros físicos e químicos quantificados durante as campanhas amostrais com equipamento multiparâmetros, foram construídos os gráficos apresentados na Figura 31.

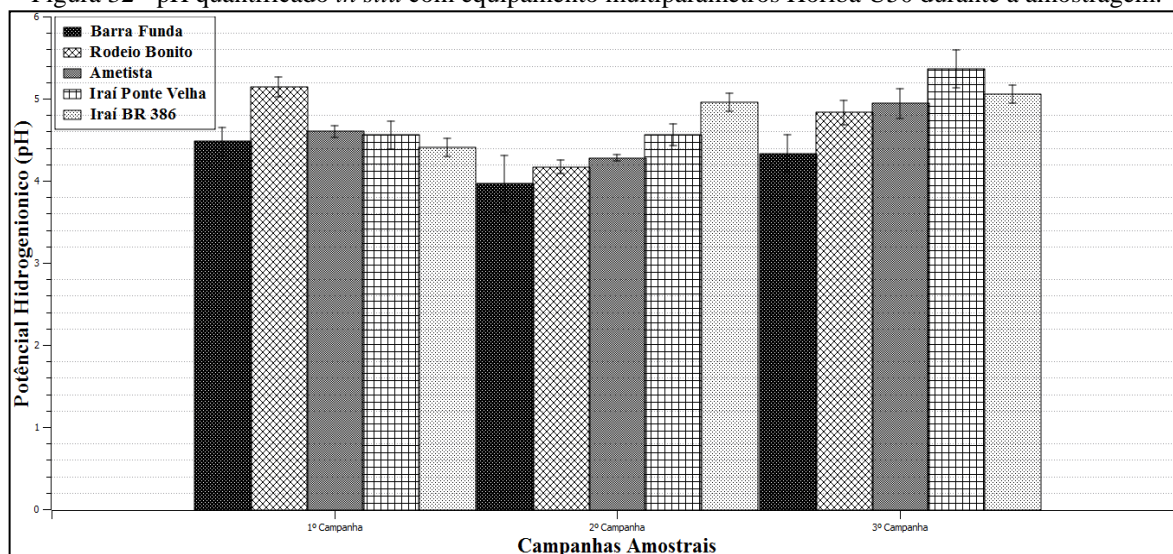
Na Figura 31 pode-se perceber a influência da sazonalidade sobre a temperatura da coluna de água durante as campanhas amostrais, além disso, pode-se observar a correlação deste parâmetro com o parâmetro oxigênio dissolvido, decrescente da primeira a terceira amostragem.

Figura 29 - STD quantificado *in situ* com equipamento multiparâmetros Horiba U50 durante a amostragem.



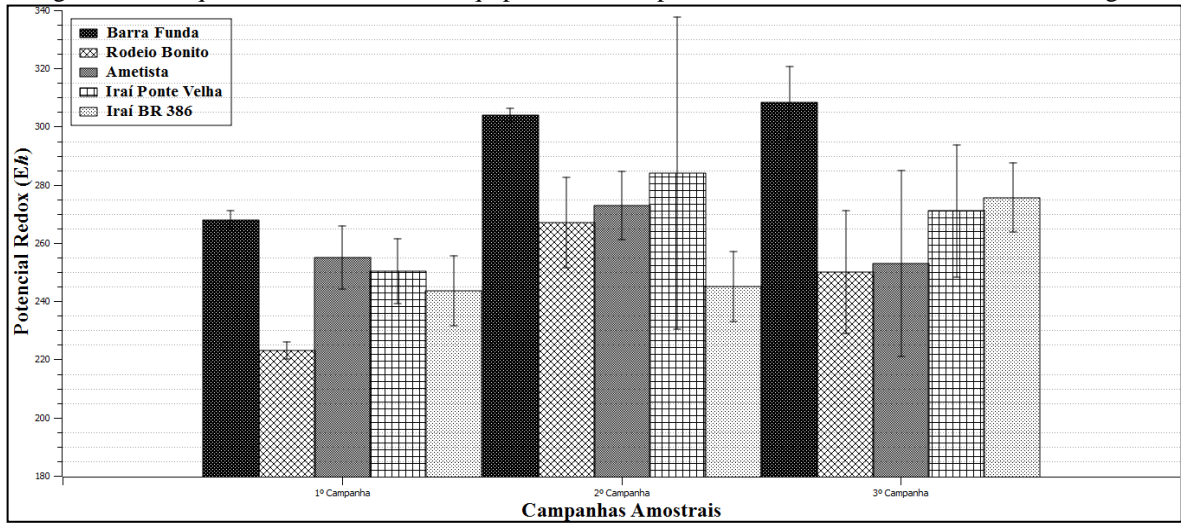
Fonte: Autor.

Figura 32 - pH quantificado *in situ* com equipamento multiparâmetros Horiba U50 durante a amostragem.



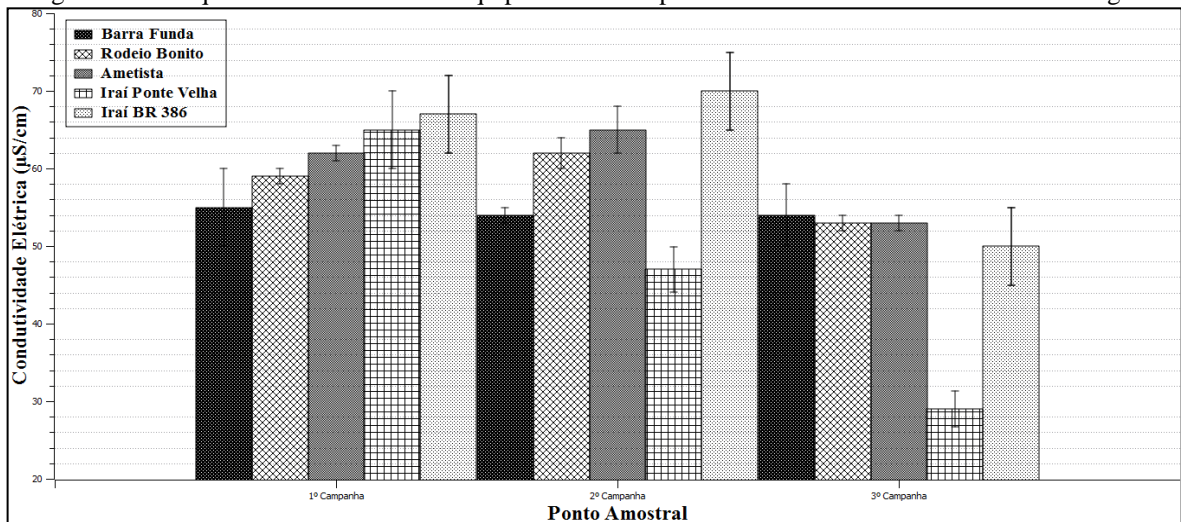
Fonte: Autor.

Figura 33 - E_H quantificado *in situ* com equipamento multiparâmetros Horiba U50 durante a amostragem.



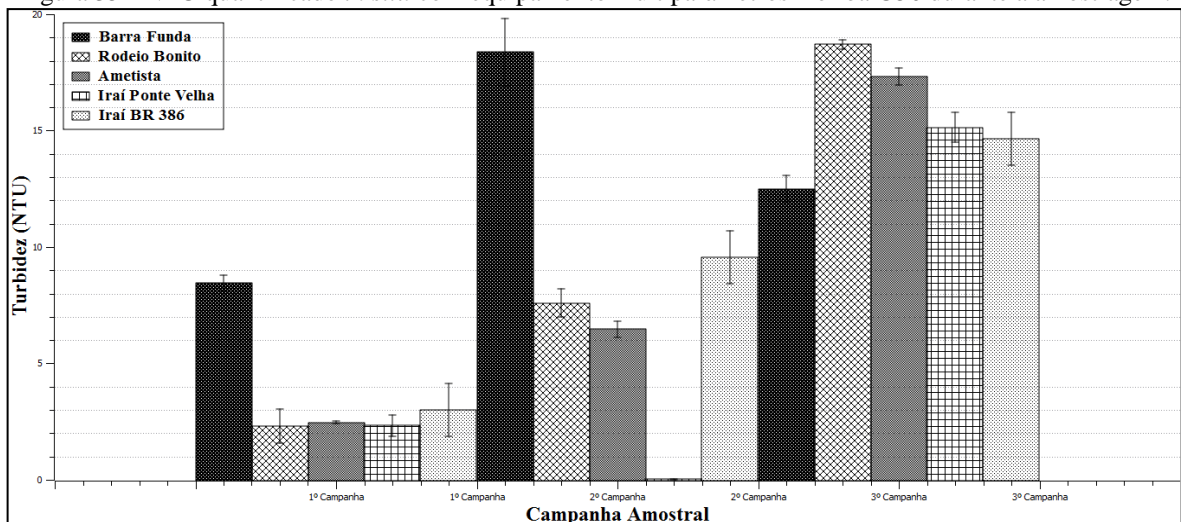
Fonte: Autor.

Figura 34 - CE quantificada *in situ* com equipamento multiparâmetros Horiba U50 durante a amostragem.



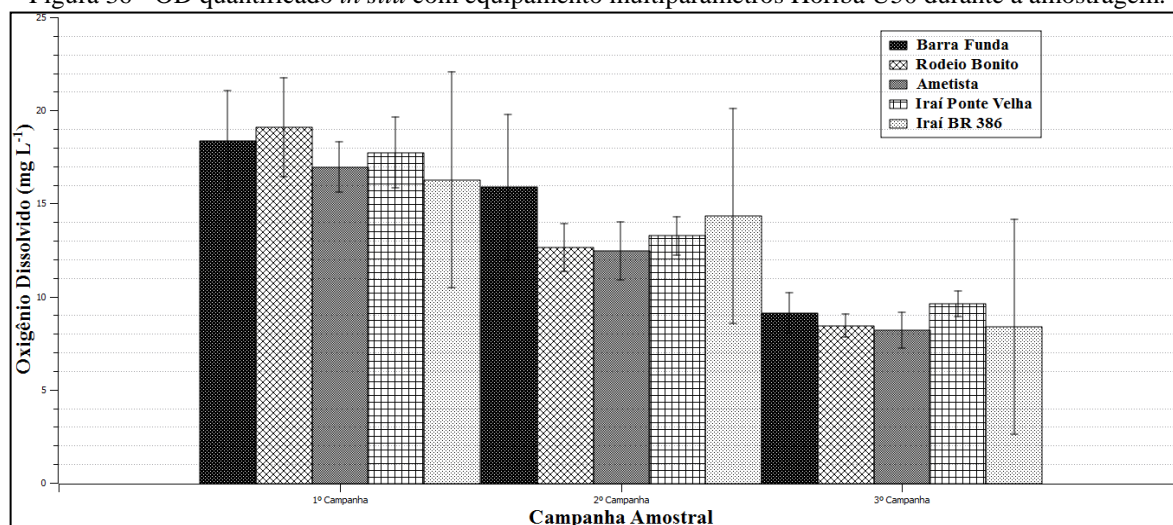
Fonte: Autor.

Figura 35 - NTU quantificado *in situ* com equipamento multiparâmetros Horiba U50 durante a amostragem.



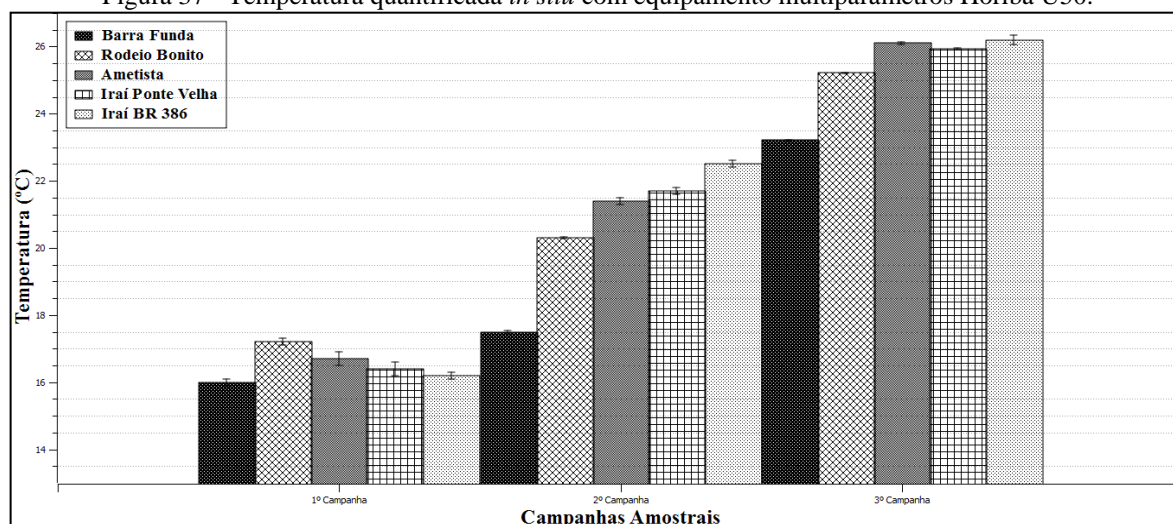
Fonte: Autor.

Figura 36 - OD quantificado *in situ* com equipamento multiparâmetros Horiba U50 durante a amostragem.



Fonte: Autor.

Figura 37 - Temperatura quantificada *in situ* com equipamento multiparâmetros Horiba U50.



Fonte: Autor.

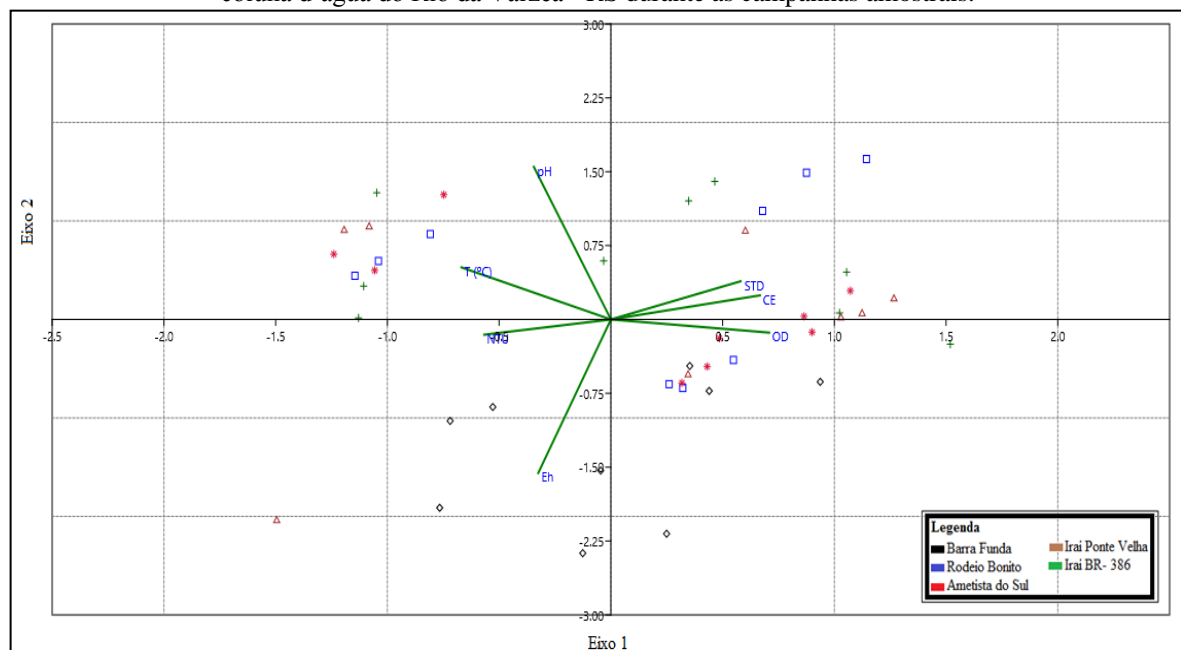
A análise dos componentes principais (PCA) foi empregada para avaliar a influência das variações espaciais e temporais sobre o conjunto amostral de parâmetros físicos e químicos da coluna d'água quantificados nas campanhas amostrais realizadas no Rio da Várzea - RS. A tabela geral de dados (Anexo 8) apresenta valores distribuídos em escalas distintas, logo se faz necessário minimizar a influência de seus 'pesos' por meio de um processo de transformação de variáveis, neste caso, optou-se pelo uso da Equação 6.

$$Z = \frac{B - \bar{X}}{S} \quad (6)$$

Em que Z representa o valor transformado da variável, B é o valor bruto da variável, \bar{X} é a média estabelecida para o conjunto de dados de uma variável de interesse e S é o valor associado ao desvio padrão para o conjunto de dados da variável de interesse. A tabela geral da transformada para emprego da estatística da PCA é apresentada no Anexo 9.

A Figura 38 apresenta o gráfico resultante da PCA, desenvolvida no software estatístico livre e gratuito PAST - PAleontological STatistics, Version 3.08 (HAMMER, 2015).

Figura 38 - Análise PCA dos parâmetros físicos e químicos quantificados com equipamento Horiba U50 para a coluna d'água do Rio da Várzea - RS durante as campanhas amostrais.



Fonte: Autor.

A Figura 38, Eixo 1 apresenta autovalor 3,4 e explica 49,6% da variância de dados, o Eixo 2, apresenta autovalor 1,5 e explica 21% da variância de dados, a PCA explica 70,6% da variância total de dados. Também na Figura 38, pode-se observar que o ponto de Barra Funda (P5) distancia-se dos demais em função de seus valores E_H , os valores de pH têm influência mais expressiva sobre os pontos de Rodeio Bonito (P4), Ametista (P3) e Iraí - Ponte Velha (P2) e os valores de OD aproximam os pontos de Rodeio Bonito (P4), Ametista (P3) e Iraí - Ponte Velha (P2).

O Eixo 1 apresenta correlação positiva para OD, STD, CE e negativos para NTU e T (Tabela 9), mostrando a influência inversa que as temperaturas exercem sobre a concentração de gases dissolvidos na água, além de correlacionar a presença de sais dissolvidos que influenciam de forma equivalente os STD e a CE.

Tabela 9 - Forças envolvidas na PCA: parâmetros físicos e químicos da coluna d'água do Rio da Várzea - RS.

LOADINGS		
	<i>PC 1</i>	<i>PC 2</i>
T	-0,4	0,2
pH	-0,2	0,7
Eh	-0,2	-0,7
CE	0,4	0,1
NTU	-0,4	-0,1
OD	0,5	-0,1
STD	0,4	0,2

Fonte: Autor.

O Eixo 2 apresenta correlação positiva para o pH, mostrando o caráter levemente ácido das águas do Rio da Várzea e negativa para E_H , revelando que este parâmetro é pouco representativo para diferenciação entre as campanhas e pontos amostrais.

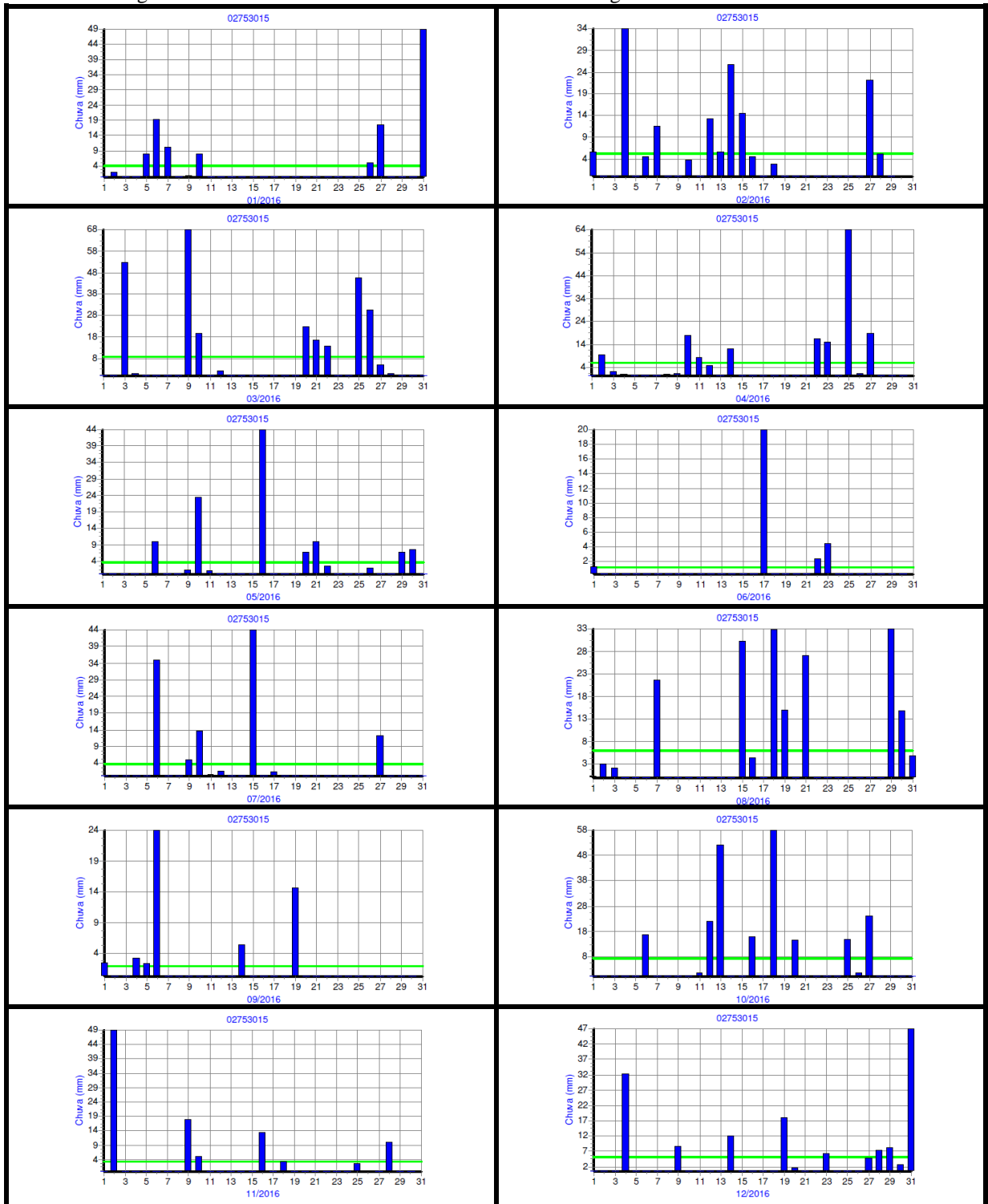
8.2 Parâmetros pluviométricos e fluviométricos na bacia hidrográfica do Rio da Várzea: Estações 74270000 e 2753015 (Portal Hidroweb)

A quantidade de águas disponíveis em uma bacia hidrográfica é grandemente influenciada pelo regime de precipitações e também por características de deflúvio nos sistemas hídricos locais (FRITZSONS et al., 2003; GUANDIQUE; MORAIS, 2012). Estes fatores também influenciam a qualidade de parâmetros físicos e químicos da coluna da água, além de serem responsáveis pelo transporte de sedimentos de montante para jusante nos rios (AMORIM et al., 2016; FRITZSONS et al., 2003; GERBERSDORF et al., 2015).

Nesse sentido, foram organizados parâmetros hidrológicos por meio dos dados disponíveis no Portal Hidroweb do SNIRH (ANA, 2019), acessórios na interpretação da qualidade ambiental. O Anexo 10 apresenta o gráfico do total diário de chuvas do ano de 1976 até o ano de 2017, monitorado na estação 02753015 (CRPM), município de Palmeira das Missões - RS.

Os parâmetros fluviométricos influenciam processos de erosão, aporte e transporte de partículas nos sistemas hídricos, além de influenciar a diluição de compostos físicos e químicos na coluna de água. A Figura 39 apresenta as médias mensais das chuvas e identifica o evento pluviométrico diário no ano que ocorreram as campanhas de coleta amostral no Rio da Várzea na mesma estação pluviométrica.

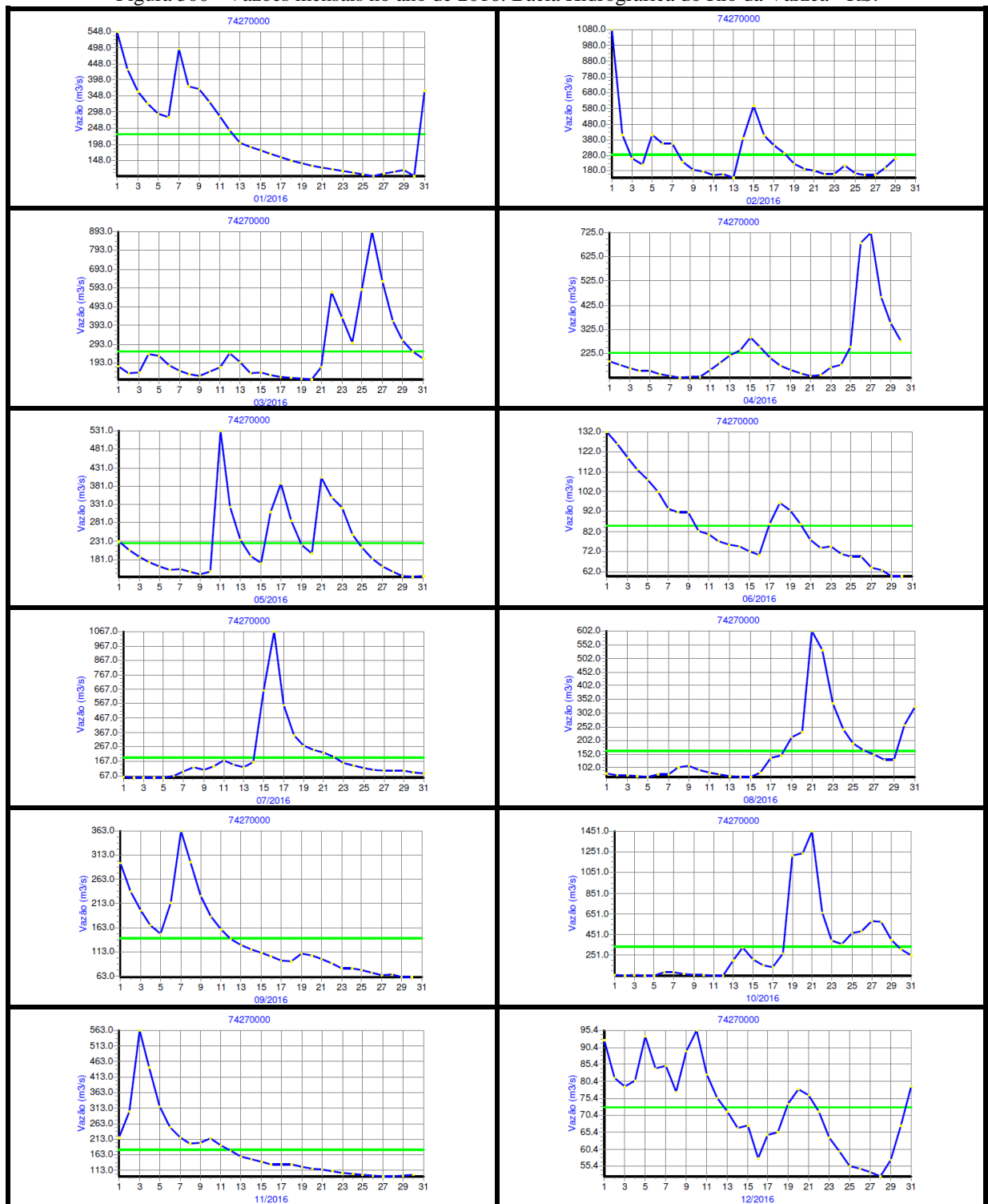
Figura 39 - Chuvas mensais no ano de 2016: Bacia Hidrográfica do Rio da Várzea - RS.



Fonte: Adaptado de SNIRH (2019).

A Figura 39 apresenta a média de chuvas nos meses de amostragem (4 mm) e que não ocorreram eventos de chuvas nas datas. A Figura 40 apresenta valores de vazão média mensal e diária, e o Anexo 11 apresenta a série histórica de vazões (2008-2017), monitorados na estação 74270000 pela CRPM no município de Frederico Westphalen - RS.

Figura 300 - Vazões mensais no ano de 2016: Bacia Hidrográfica do Rio da Várzea - RS.



Fonte: Adaptado de SNIRH (2019).

A Figura 40 apresenta a variação mensal das vazões e a vazão média nos dias das campanhas, a saber: $67 \text{ m}^3/\text{s}$ (1ª campanha), $83 \text{ m}^3/\text{s}$ (2ª campanha), $213 \text{ m}^3/\text{s}$ (3ª campanha), a elevação da vazão média influencia a redução da CE e STD ocorrido entre as campanhas por efeito de diluição dos sais dissolvidos e também pode estar ligado a elevação da NTU medida,

in situ, devido ao aporte de material sólido oriundo do transporte de material na superfície dos solos na interação águas/sedimentos durante eventos pluviométricos. Na Tabela 10, são apresentados dados das medições de sedimentos em suspensão monitorados na estação 74270000 pela CRPM no município de Frederico Westphalen - RS.

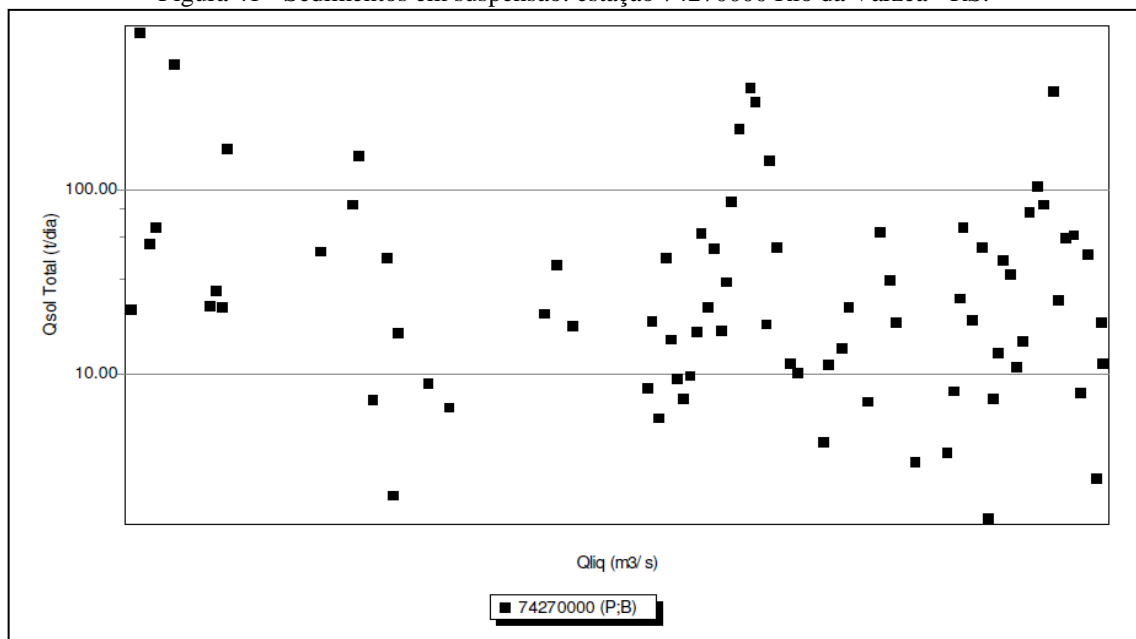
Tabela 10 - Parâmetros de fluviometria e sedimentometria: estação 74270000 (Rio da Várzea - RS).

Parâmetros	19/02/2016	10/06/2016	05/11/2016	13/03/2017
Cota (cm)	215	136	253	257
Vazão (m ³ /s)	172	61,9	246	246
Área molhada (m ²)	239	166	277	274
Largura (m)	97,40	91,19	99,11	99,36
Velocidade média (m/s)	0,721	0,373	0,889	0,896
Concentração (ppm)	56,30	8,10	44,30	2,76
Cota de medição (cm)	214	136	252	256
Temperatura da água (°C)	26,50	15	20	24,40
Concentração da amostra extra (ppm)	63,90	1,60	48,30	157,80
Condutividade elétrica (μS/cm a 20 °C)	52,50	56,20	58,20	82,40
Descarga Sólida em Suspensão (t/dia)	836,66	43,32	941,57	58,66

Fonte: Adaptado de SNIRH (2019).

Na Tabela 10, chama a atenção a grande variabilidade da descarga sólida em suspensão no Rio da Várzea - RS, que reflete a capacidade de transporte de sedimentos (frações finas), pela seção transversal considerada. A fim de se perceber o comportamento do transporte no sistema hídrico foi estabelecido, por meio de uma série histórica (1978-2017), o gráfico de sedimentos apresentado na Figura 41.

Figura 41 - Sedimentos em suspensão: estação 74270000 Rio da Várzea - RS.



Fonte: Adaptado de SNIRH (2019).

Na Figura 41, observa-se a maioria das medições ente 10 - 100 T/dia de sedimentos transportados. Assim, a qualidade das águas parece mais afetada pela sazonalidade, características geoquímicas dos solos, atividades agropecuárias da região e variações no deflúvio do que a alterações devido à prospecção mineral na bacia hidrográfica.

8.3 Comportamentos granulométricos e quantificação da umidade (%) das amostras de sedimentos do Rio da Várzea - RS

As classes grosseiras (2000 - 75 μm) das amostras de sedimentos (50 g, em triplicata), estabelecidas por método gravimétrico e por um conjunto de peneiras (malhas 2000, 425, 250, 212, 75 μm), dispostas sob agitador eletromagnético por um período de 12 minutos de interação na frequência de 32 Hz (DEPAULA; MOZETO, 2001; REMOR et al. 2018). A Tabela 11 apresenta o sumário estatístico do processo de determinação das massas associadas às frações grosseiras nas campanhas amostrais para os distintos pontos de coleta amostral, o Anexo 12 apresenta informações completas das medições envolvidas no estudo.

Tabela 11 - Tabela de sumarização estatísticas da análise granulométrica dos sedimentos do Rio da Várzea - RS.

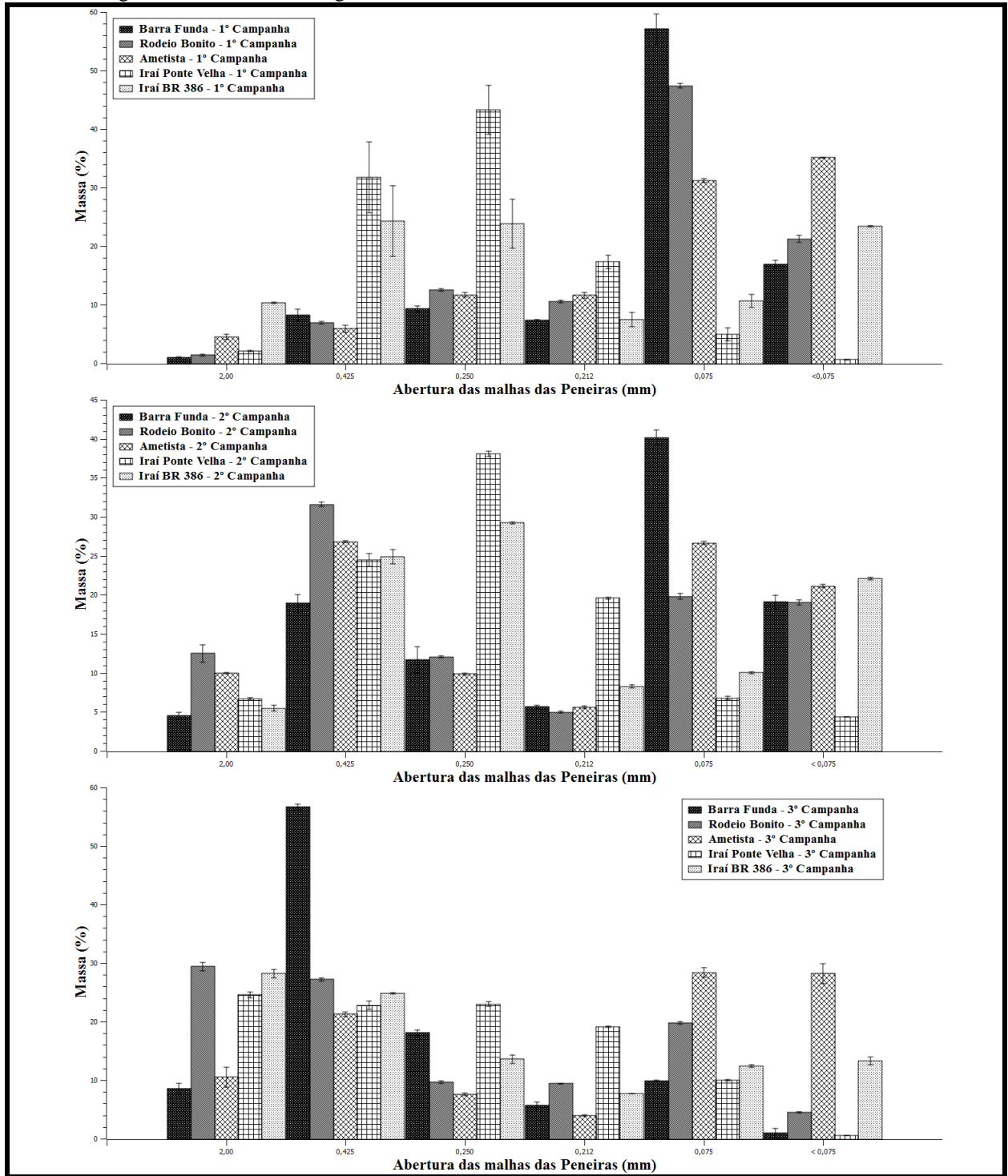
Massa 50 g	2000 μm					425 μm				
	BF	RB	A	IPV	IBR	BF	RB	A	IPV	IBR
<i>N</i>	9,0	9,0	8,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	8,0	9,0
<i>Mínimo</i>	26,7	28,2	28,3	28,6	29,6	31,9	32,7	30,9	40,4	41,3
<i>Máximo</i>	30,6	40,8	30,1	38,8	41,0	56,4	44,4	41,9	52,2	50,2
<i>Média</i>	28,3	33,1	29,3	32,8	34,5	42,5	39,4	37,2	47,0	45,4
<i>Desvio Padrão</i>	1,2	5,2	0,8	4,3	4,4	10,3	5,0	4,4	4,6	3,4
<i>Mediana</i>	28,0	32,0	29,3	31,3	33,3	37,8	41,1	38,3	48,8	45,6
<i>Percentil 75%</i>	29,0	39,0	30,0	38,0	39,3	55,7	43,8	41,6	50,9	48,6
	250 μm					212 μm				
	BF	RB	A	IPV	IBR	BF	RB	A	IPV	IBR
<i>N</i>	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	8,0	9,0
<i>Mínimo</i>	30,1	30,1	29,7	27,7	29,5	31,7	33,4	32,4	41,9	30,6
<i>Máximo</i>	32,6	33,2	34,3	34,2	32,3	39,5	34,7	35,0	46,5	34,3
<i>Média</i>	31,3	31,9	31,3	31,9	30,7	35,1	33,9	33,4	44,0	32,8
<i>Desvio Padrão</i>	1,0	1,2	1,7	2,0	1,2	3,1	0,4	0,8	1,7	1,2
<i>Mediana</i>	31,0	32,5	30,5	31,6	30,2	34,0	34,0	33,4	44,0	32,8
<i>Percentil 75%</i>	32,3	32,8	32,8	33,8	31,9	38,2	34,2	33,8	45,7	33,8
	75 μm					< 75 μm				
	BF	RB	A	IPV	IBR	BF	RB	A	IPV	IBR
<i>N</i>	9,0	9,0	9,0	8,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
<i>Mínimo</i>	33,2	37,6	40,9	30,5	35,0	26,4	29,6	38,0	25,9	30,0
<i>Máximo</i>	63,1	51,8	52,5	33,8	38,2	40,0	39,5	44,3	29,9	44,0
<i>Média</i>	46,7	42,5	45,4	32,7	36,8	34,5	35,4	39,7	28,2	38,6
<i>Desvio Padrão</i>	11,0	6,4	5,0	1,1	1,1	5,0	4,2	2,1	1,7	5,6
<i>Mediana</i>	49,1	38,6	43,0	33,0	37,2	36,8	37,6	38,8	28,8	41,3
<i>Percentil 75%</i>	55,3	50,6	51,7	33,7	37,8	38,3	38,3	40,7	29,7	42,8

* BF = Barra Funda, RB = Rodeio Bonito, A = Ametista, IPV = Iraí Ponte Velha e IBR = Iraí BR-386.

Fonte: Autor.

A Tabela 11, as frações 75 µm e a fração < 75 µm (areia muito fina, silte e argila segundo a classificação granulométrica de *Udden - Wentworth*) tem predominância com relação à massa total das demais classes. Esse fato é mais bem expresso nos gráficos da Figura 42, 1ª e 2ª campanhas e se altera na 3ª campanha amostral.

Figura 42 - Fracionamento granulométrico das amostras de sedimentos do Rio da Várzea - RS.



Fonte: Autor.

O Anexo 13 apresenta os cálculos estabelecidos para a transformação das massas das classes granulométricas das amostras de sedimentos para unidades percentuais que foram utilizadas para a construção dos gráficos da Figura 36 (DIAS, 2004; SUGUIO, 1937). Na 3ª campanha, as frações finas têm menor massa, tal fato pode ser associado à influência hidrométrica da vazão média no dia 1/11/2016 (213 m³/s), data da coleta, que pode ter influenciado o transporte das frações (CARVALHO, 2008; DEPAULA; MOZETO, 2001).

A fim de se investigar possíveis diferenças entre as classes granulométricas nas diferentes campanhas e nos distintos pontos de coleta amostral no conjunto das amostras de sedimentos, utilizaram-se os critérios estatísticos do teste Anova (Tabela 12) utilizando o software estatístico livre e gratuito PAST - PAleontological STatistics, Version 3.08 (HAMMER, 2015).

Tabela 12 - Teste ANOVA: análise granulométrica de frações grosseiras (sedimentos do Rio da Várzea - RS).

Classes (µm)	Fonte da Variação	SQ	Gl	MQ	F	Valor - p
2000	<i>Entre grupos</i>	248,5	4	62,1	4,6	4x10 ⁻³
	<i>Dentro dos grupos</i>	527,6	39	13,5		
	<i>Total</i>	776,2	43	0,004		
425	<i>Entre grupos</i>	553,5	4	143,4	3,9	1x10 ⁻²
	<i>Dentro dos grupos</i>	1450,6	39	37,2		
	<i>Total</i>	2024,1	43	0,011		
250	<i>Entre grupos</i>	712,3	4	178,1	61,9	2x10 ⁻¹⁴
	<i>Dentro dos grupos</i>	112,8	39	2,9		
	<i>Total</i>	825,1	43	0,00001		
212	<i>Entre grupos</i>	9	4	2,3	1,1	0,4
	<i>Dentro dos grupos</i>	85,5	40	2,1		
	<i>Total</i>	94,6	44	0,4		
75	<i>Entre grupos</i>	1198,6	4	299,6	7,7	0,1
	<i>Dentro dos grupos</i>	1515,8	39	38,9		
	<i>Total</i>	2714,4	43	0,0002		
< 75	<i>Entre grupos</i>	729,9	4	182,5	11,2	3x10 ⁻⁶
	<i>Dentro dos grupos</i>	651,9	40	16,3		
	<i>Total</i>	1381,8	44	0,00003		

SQ = Soma dos quadrados; gl = Gral de liberdade; MQ = Quadrado médio; F = Valor de Fisher.

Fonte: Autor.

Na Anova da Tabela 12, pode-se observar a existência de diferenças significativas de variância ($p < 0,05$) no conjunto amostral das análises granulométricas de sedimentos, indicando a existência de diferenciações entre os pontos amostrais para as classes 2000, 425, 250 e < 75 µm. Para identificar essa diferenciação de massa entre as classes granulométricas, foi realizado o Teste de Tukey emparelhado (Tabela 13) utilizando o software estatístico livre e gratuito PAST - PAleontological STatistics, Version 3.08 (HAMMER, 2015).

Tabela 13 - Teste de Tukey emparelhado: análise granulométrica de frações grosseiras dos sedimentos.

2000 μm						212 μm					
	BF	RB	A	IPV	IBR		BF	RB	A	IPV	IBR
BF		0,0617	0,9783	0,09185	0,007879	BF		0,8836	1	0,8896	0,9318
RB	3,916		0,2348	0,9998	0,9256	RB	1,315		0,8797	1	0,4334
A	0,8095	2,99		0,3136	0,04531	A	0,0139	1,329		0,8857	0,9347
IPV	3,664	0,2522	2,745		0,8584	IPV	1,294	0,02143	1,307		0,4423
IBR	5,063	1,147	4,103	1,4		IBR	1,118	2,433	1,104	2,412	
450 μm						75 μm					
	BF	RB	A	IPV	IBR		BF	RB	A	IPV	IBR
BF		0,8091	0,3666	0,5583	0,8497	BF		0,6126	0,9912	0,000369	0,0138
RB	1,546		0,9441	0,09464	0,2399	RB	2,022		0,8628	0,01946	0,3128
A	2,601	1,055		0,01667	0,05137	A	0,6369	1,385		0,001374	0,04307
IPV	2,145	3,644	4,668		0,9828	IPV	6,546	4,584	5,928		0,6583
IBR	1,427	2,972	4,028	0,7606		IBR	4,77	2,747	4,133	1,918	
250 μm						< 75 μm					
	BF	RB	A	IPV	IBR		BF	RB	A	IPV	IBR
BF		0,565	0,1892	3,29E-12	0,03886	BF		0,9908	0,07308	0,01466	0,2313
RB	2,13		0,9489	1,91E-13	0,5943	RB	0,6433		0,1874	0,004188	0,4656
A	3,158	1,028		1,29E-13	0,9477	A	3,807	3,163		4,06E-06	0,9786
IPV	15,2	17,27	18,27		1,17E-13	IPV	4,729	5,372	8,536		2,54E-05
IBR	4,193	2,064	1,035	19,27		IBR	3	2,357	0,8066	7,729	

Fonte: Autor.

Na Tabela 13, diferenças significativas ($p < 0,05$) podem ser observadas nas classes granulométricas: 2000 μm (BF-IBR pontos a montante e a jusante da zona de mineração, BF-A ponto a montante e ponto na zona de mineração), 450 μm (A-IPV, ponto na zona de mineração e ponto na saída da zona de mineração), 250 μm (IPV, saída da zona de mineração, se diferencia estatisticamente dos demais) e $< 75 \mu\text{m}$ (o ponto IPV, saída da zona de mineração, se diferencia estatisticamente dos demais). Mostram-se diferenças estatísticas entre a zona de saída da mineração em relação aos demais devido a quantidade de massa nas frações finas (REMOR et al., 2018; DIAS, 2004). A avaliação das classes granulométricas das frações finas das amostras de sedimentos ($< 75 \mu\text{m}$) foi realizada por meio da técnica de difração laser (POLAKOWSKI et al., 2014; RYZAK; BIEGANOWSKI, 2011).

A Tabela 14 apresenta esta análise realizada para amostras dos distintos pontos amostrais em diferentes campanhas de coleta.

Tabela 14 - Rotinas empregadas na caracterização granulométrica das frações finas (Cilas 1180 - Líquido).

	1° CAMPANHA					2° CAMPANHA					3° CAMPANHA				
	BF	RB	A	IPV	IBR	BF	RB	A	IPV	IBR	BF	RB	A	IPV	IBR
Ultrassom (s)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
D_{10%} (μm)	7,3	7,9	6,9	7,5	3,1	5,6	4,1	4,6	4,5	2,7	4,6	5,6	6,0	4,9	5,5
D_{50%} (μm)	31,9	33,9	30,4	31,7	22,9	30,0	27,3	27,2	27,7	20,9	31,8	29,7	32,0	28,1	29,2
D_{90%} (μm)	58,0	60,7	57,7	59,1	45,0	57,3	52,0	53,1	54,7	44,4	58,2	56,3	58,0	51,9	55,5
D_{médio} (μm)	32,7	34,5	31,8	33,0	23,8	31,3	28,2	28,6	29,2	22,6	32,5	30,9	32,4	28,7	30,4
Concentração (ppm)	167,0	151,0	162,0	158,0	160,0	171,0	202,0	164,0	205,0	163,0	175,0	172,0	152,0	178,0	160,0

D = Diâmetro da partícula.

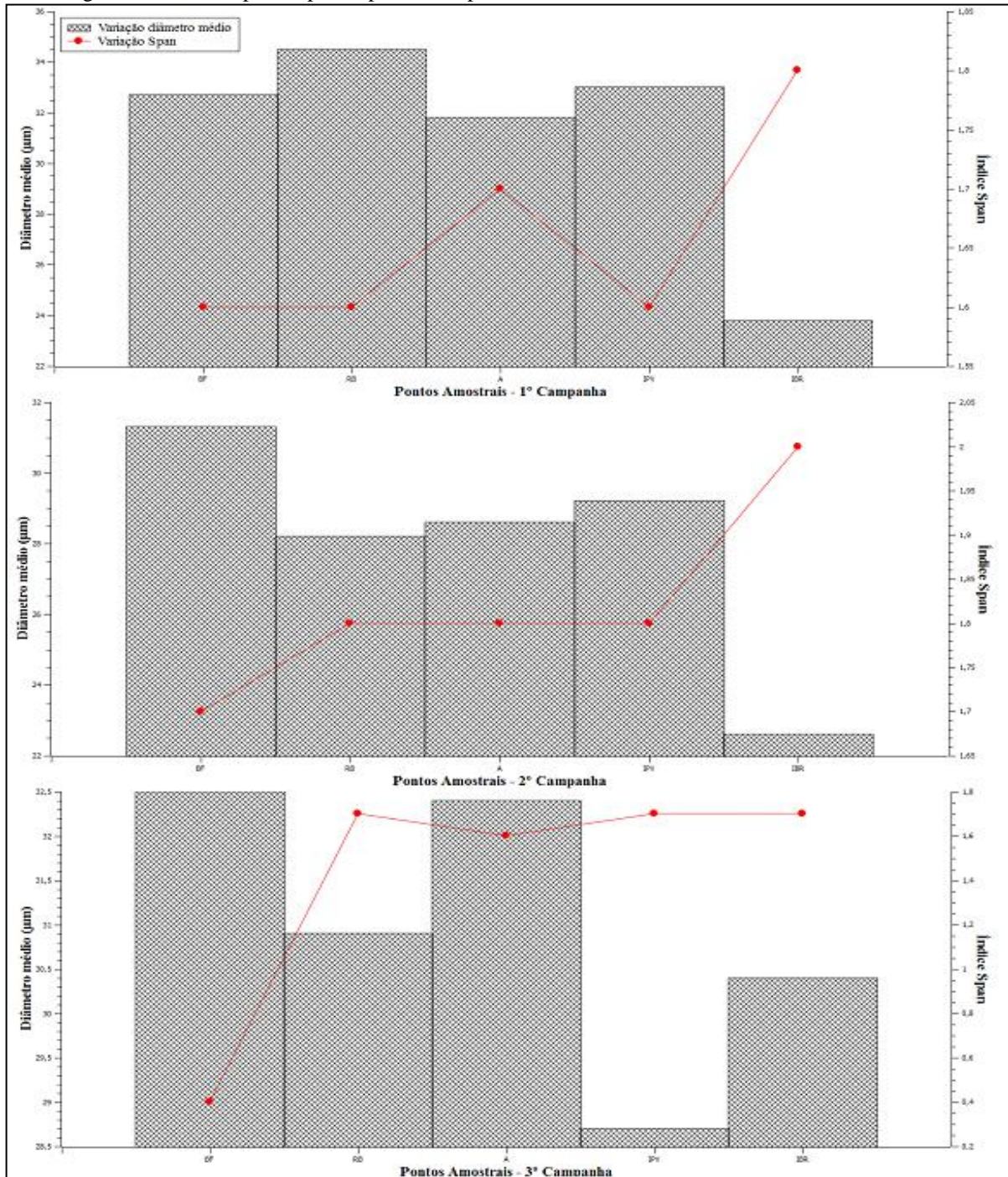
Fonte: Autor.

Os dados apresentados na Tabela 14, resultantes da análise por difração laser, permitem estimar o diâmetro médio por meio da avaliação volumes reais das partículas (não homogêneo e/ou perfeitamente esférico), este valor é utilizado na determinação das classes 10%, 50% e 90% que influenciam a distribuição e demonstra a porcentagem de partículas com diâmetro equivalente ou inferior. Com os dados presentes na Tabela 14, também é possível estabelecer o valor do Span, Equação 7, que indica a polidispersão das partículas das amostras entre os distintos pontos de coleta amostral dentro de uma mesma campanha.

$$\text{Span} = \frac{D_{90\%} - D_{10\%}}{D_{50\%}} \quad (7)$$

Em que o resultado da polidispersão das frações finas das amostras de sedimentos, estabelecida por meio cálculo do valor Span, pode ser observado na Figura 43.

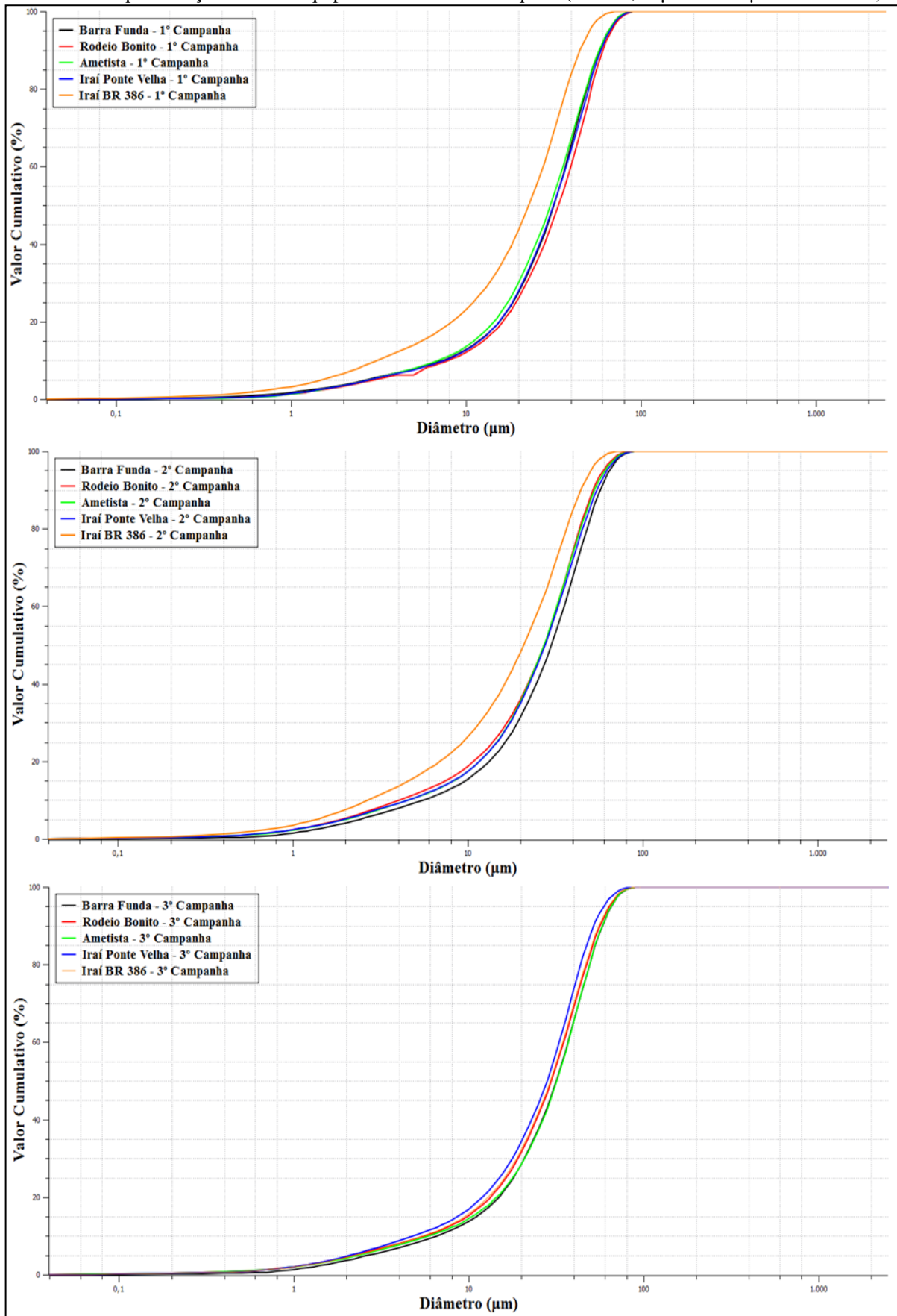
Figura 43 - Índice Span de polidispersão das partículas finas de sedimentos do Rio da Várzea - RS.



Fonte: Atutor.

Na Figura 43, é possível perceber a dispersão das partículas em relação ao diâmetro médio estabelecido entre os pontos e nas diferentes campanhas de coleta amostral. Uma investigação mais minuciosa das frações finas dos sedimentos foi estabelecida por meio da construção do gráfico da curva de frequências acumuladas considerando as 100 classes quantificadas pela metodologia de difração a laser, a Figura 44 apresenta detalhadamente essa informação para as distintas campanhas amostrais realizadas no Rio da Várzea - RS.

Figura 44 - Frequências acumuladas nas frações finas das amostras de sedimentos do Rio da Várzea - RS, determinadas por difração laser em equipamento Cilas 1180 Líquido (Faixa 0,04 μm - 2500 μm /100 Classes).

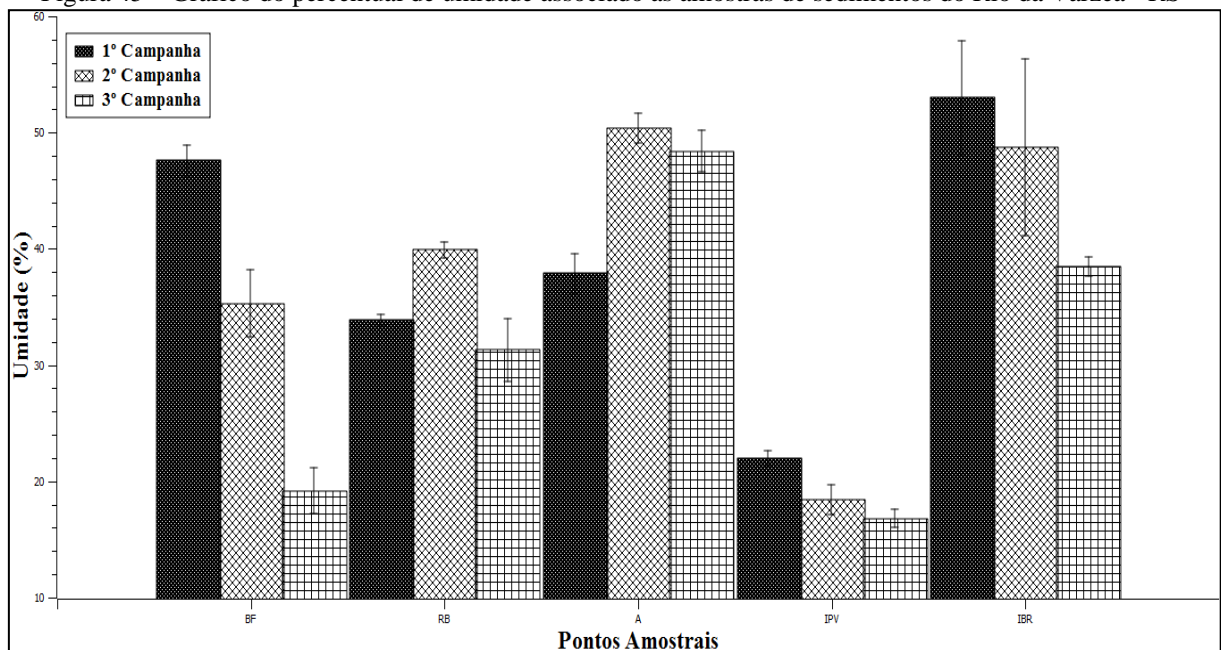


Fonte: Autor.

Na Figura 44, as frequências acumuladas (campanhas 1 e 2), tem diâmetros entre 1 - 100 μm , diferentes em termos de massa de IBR, saída da zona de prospecção mineral, em relação aos demais pontos amostrais. Na campanha 3, percebe-se uma aproximação no comportamento das curvas de frequências acumuladas, fato que pode estar associado com a elevação de deflúvio nessa campanha, em conformidade com o apresentado na Tabela 10.

O teor de umidade do sedimento indica a presença de substâncias higroscópicas, sendo que valores elevados estão geralmente associados a sedimentos finos (silte e argila), resultando em uma maior possibilidade de retenção de contaminantes presentes na bacia de drenagem e que potencialmente tenham atingido essa matriz (CETESB, 2018; ESTEVES, GUARIENTO, 2011). Na Figura 45 podemos observar os valores reduzidos do percentual de umidade associado às amostras de sedimentos do ponto amostral Iraí – Ponte Velha (IPV), saída da zona de mineração, indicando que estes conteúdos estão associados a frações minerais em maior quantidade quando comparado aos demais pontos estudados.

Figura 45 – Gráfico do percentual de umidade associado as amostras de sedimentos do Rio da Várzea - RS



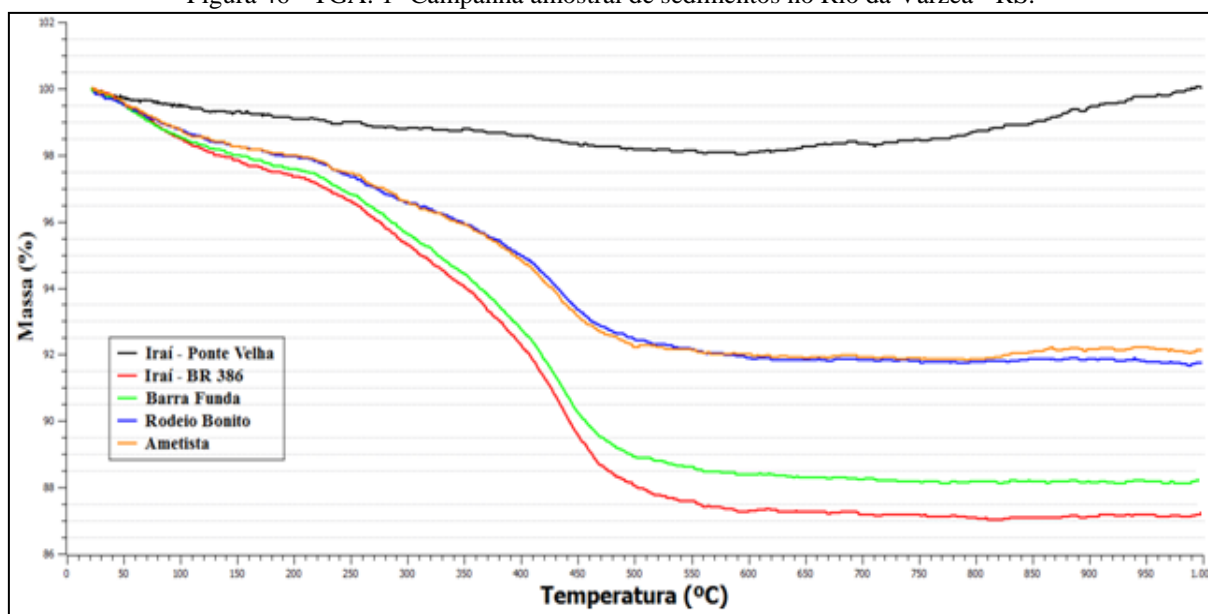
Fonte: Autor.

Além disso, percebemos a pequena capacidade de retenção higroscópica destas amostras de sedimentos quando comparado com os demais, isso não está associado a menor quantidade de massa nas frações finas, como seria o esperado, já que a análise granulométrica de grosseiros demonstra o inverso.

8.4 Análises térmicas das frações finas (< 63 µm) dos sedimentos do Rio da Várzea - RS

A TGA foi utilizada na distinção: de desidratação de compostos (100°C), da matéria orgânica lábil (300 - 350°C, estruturas alifáticas e hidratos de carbono), da matéria orgânica recalcitrante (400 - 530°C, estruturas aromáticas, ligninas) e (700 e 900°C, estruturas policondensadas, lipídios) (CAPEL et al., 2006; CIMBALUK et al., 2018; DELAPP; LEBOEUF, 2004; LIU et al., 2018). Já a DSC foi empregada na observação de processos endotérmicos (50 - 675°C) relacionados à decomposição da matéria orgânica e quebra de ligações do carbono, e os processos exotérmicos (675 - 700°C) relacionados à combustão de compostos aromáticos (DELAPP; LEBOEUF, 2004; LIU et al., 2018; PLANTE; PERMES; CHEMU, 2005). O gráfico na Figura 46 evidencia os resultados TGA (1ª campanha).

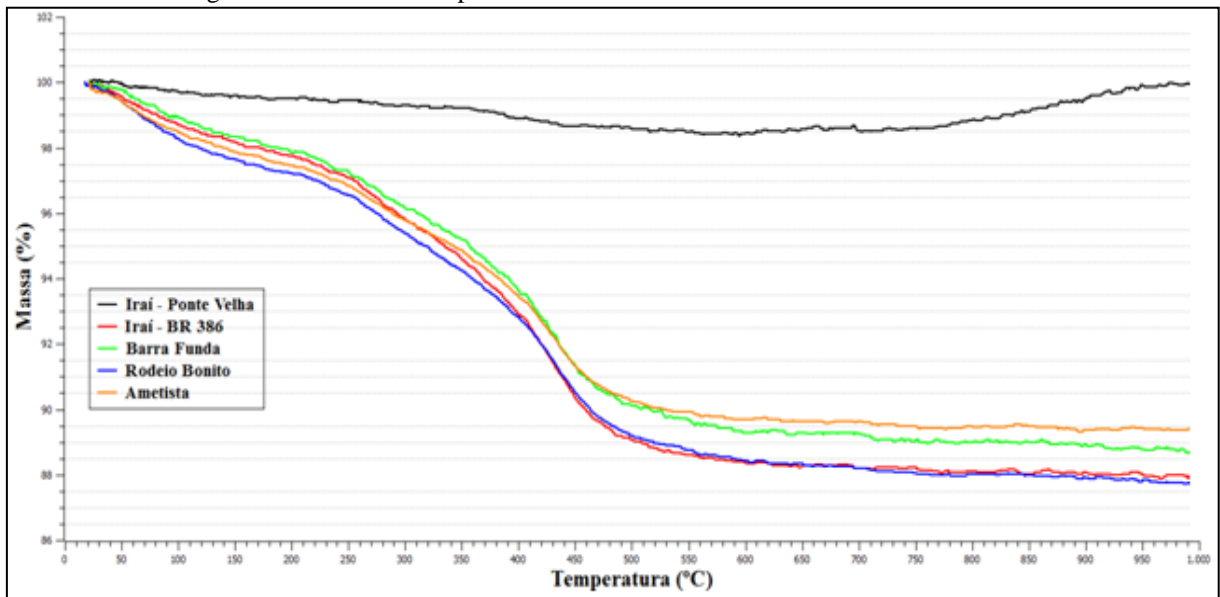
Figura 46 - TGA: 1ª Campanha amostral de sedimentos no Rio da Várzea - RS.



Fonte: Autor.

Na Figura 46, entre 200-450°C, maiores perdas de massa que correspondem à decomposição de matéria orgânica, o ponto amostral IPV tem perda de massa distinta dos demais. Foi estabelecida a construção de uma tabela (Anexo 14), apresentado detalhadamente os eventos de perda de massa nas amostras de sedimentos da 1ª campanha amostral. A perda de massa em IPV (saída da zona de mineração) pode estar associada à presença de maiores quantidades de minerais e recalcitrantes nas frações finas dos sedimentos desta área. O gráfico apresentado na Figura 47 evidencia os resultados TGA (2ª campanha).

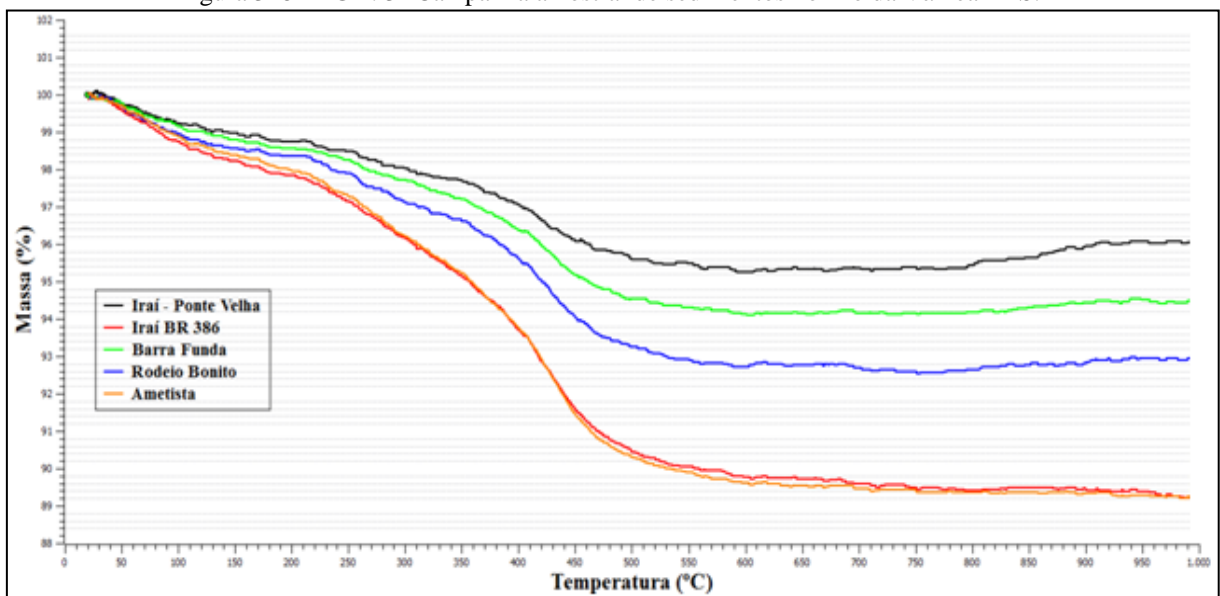
Figura 47 - TGA: 2ª Campanha amostral de sedimentos no Rio da Várzea - RS.



Fonte: Autor.

Na Figura 47, novamente em 200° - 450°C, temos os maiores eventos de perda de massa e Iraí - Ponte Velha mantém um comportamento de perda de massa distinto (ver Anexo 15). O gráfico apresentado na Figura 48 evidencia os resultados TGA (3ª campanha).

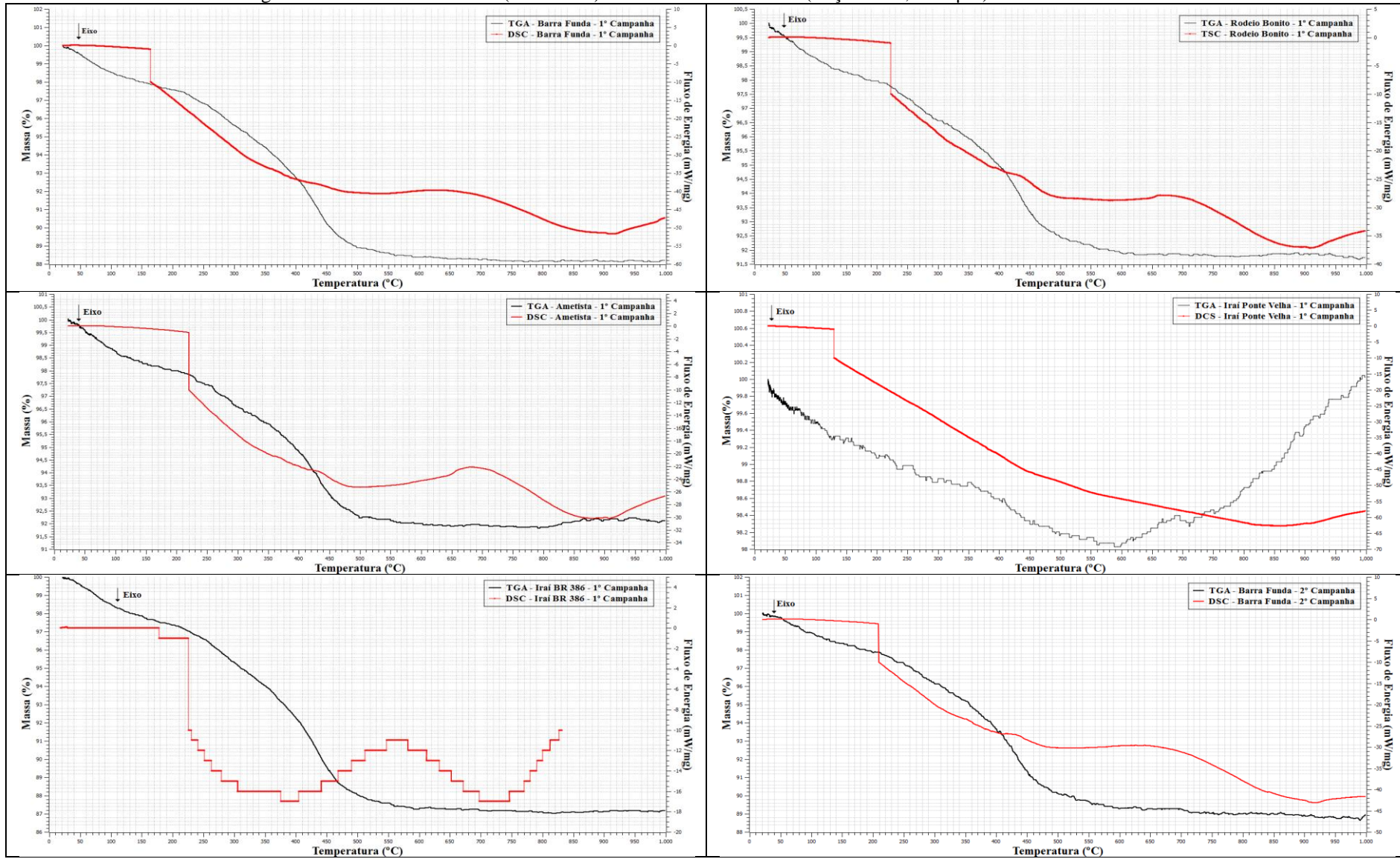
Figura 318 - TGA: 3ª Campanha amostral de sedimentos no Rio da Várzea - RS.



Fonte: Autor.

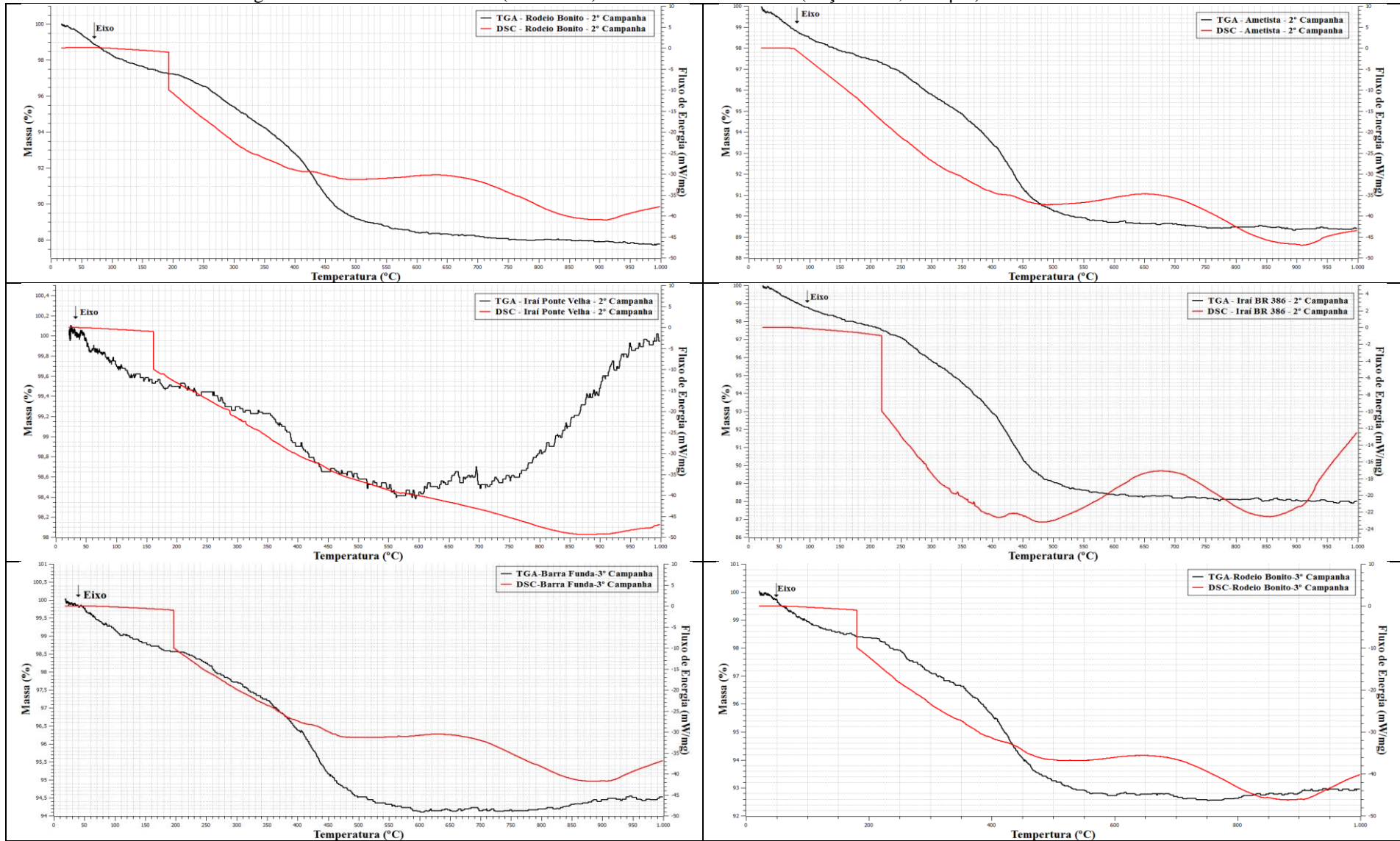
Na Figura 48, observa-se uma menor perda de massa em Iraí - Ponte Velha, muito embora se perceba uma maior aproximação do comportamento dos pontos amostrais (ver Anexo 16). A Figura 49 apresenta a composição de gráficos das análises térmicas (TGA/DSC), relativos às amostragens de sedimentos do Rio da Várzea - RS.

Figura 49 A - Análises térmicas (TGA/DSC): amostras de sedimentos (frações fina, < 63 µm) do Rio da Várzea - RS.



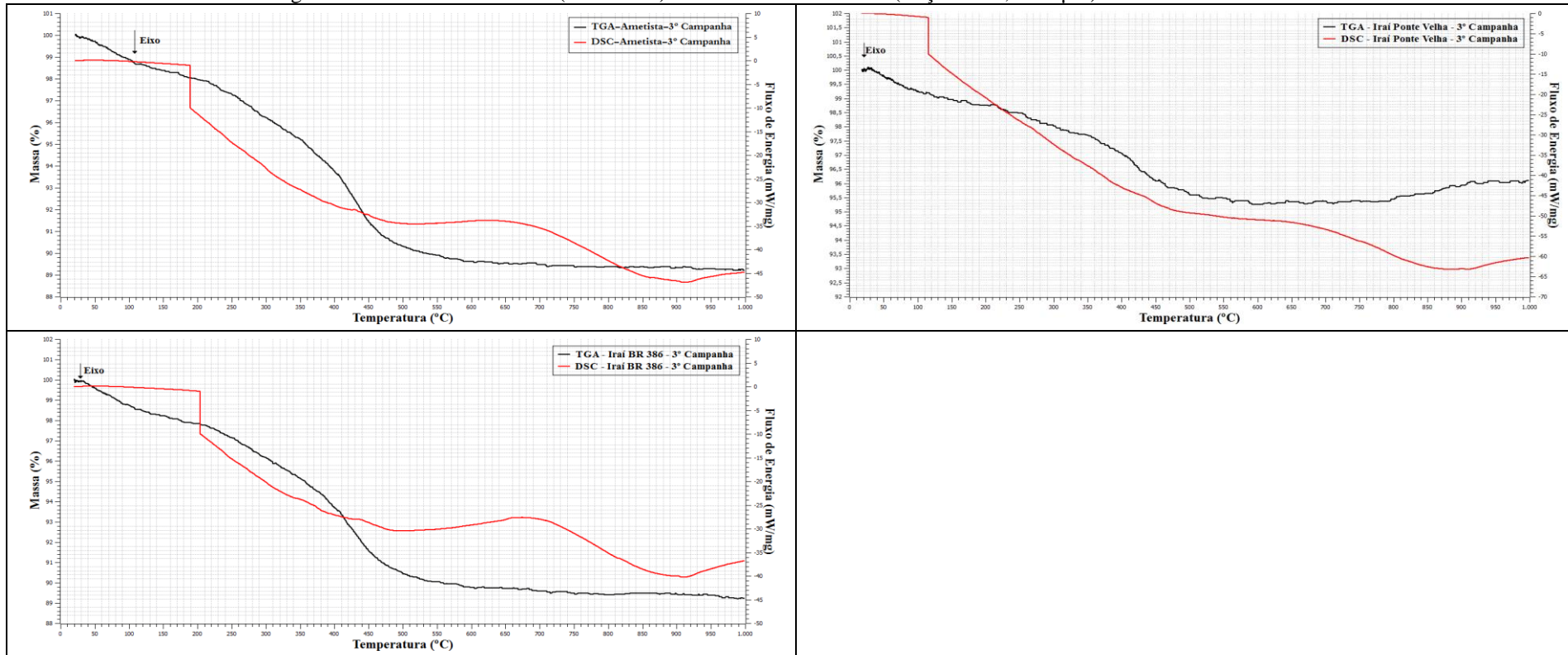
Fonte: Autor.

Figura 329 B - Análises térmicas (TGA/DSC): amostras de sedimentos (frações fina, < 63 µm) do Rio da Várzea - RS.



Fonte: Autor.

Figura 49 C - Análises térmicas (TGA/DSC): amostras de sedimentos (frações fina, <math>< 63 \mu\text{m}</math>) do Rio da Várzea - RS.



Fonte: Autor.

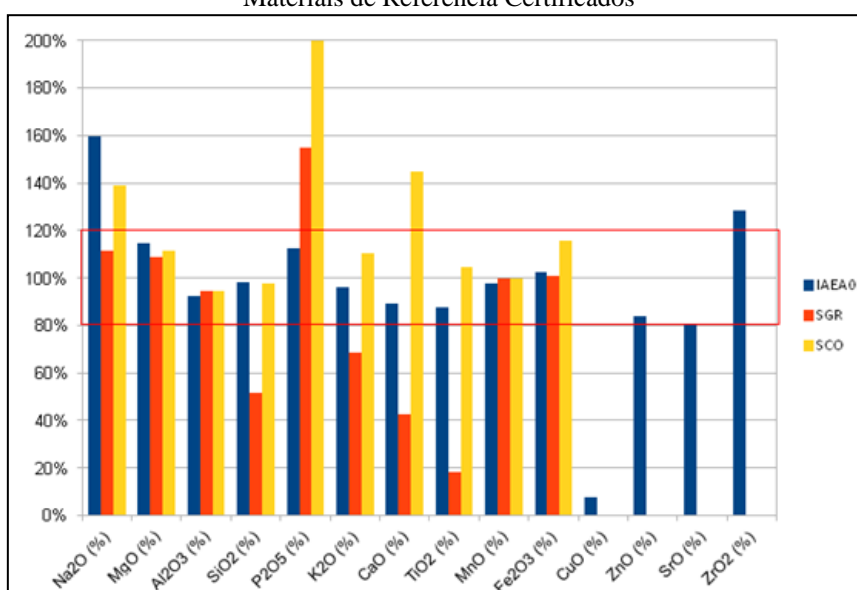
Na Figura 49, a formação de patamar entre 1800 - 220°C onde a elevação do fluxo de energia a temperatura constante, comportamento que parece ser característico dos sedimentos no Rio da Várzea, a maioria das amostras apresentou comportamento endotérmicos (180 - 370°C, decréscimo da massa, aumento do fluxo de energia e elevação da temperatura) e processos exotérmicos (750 - 950°C, ganho de massa, queda no fluxo de energia e aumento de temperatura).

8.5 Análises semiquantitativas pela técnica WDXRF dos óxidos minerais presentes nas frações finas (< 63µm) das amostras de sedimentos do Rio da Várzea - RS

A técnica analítica instrumental multielementar WDXRF foi empregada na análise multielementar dos óxidos minerais presentes nas frações finas dos sedimentos do Rio da Várzea - RS. Foram estabelecidas calibrações para os óxidos minerais Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, K₂O, CaO, TiO₂, MnO, Fe₂O₃, CuO, ZnO, SrO e ZrO₂ utilizando os materiais de referência certificados (MRC) *Mineral Barium Carbonate* (IAEA-Co-9) da *International Atomic Energy Agency* (IAEA), sedimentos *Green River Shale* (SGR-1b) e *cody shale* (SCo-1), ambos do *United States Geological Survey* (USGS).

A Figura 50 apresenta os valores de recuperação percentual (INMETRO, 2018), frente à tomada de dados em triplicata sobre os MRC. O conjunto de dados estabelecidos pela técnica WDXRF busca assegurar a qualidade do processo analítico e informações completas do processo são apresentadas no Anexo 17.

Figura 50 - Recuperação (%) de óxidos minerais: tomada de dados pela técnica WDXRF, em triplicata frente à Materiais de Referência Certificados



Fonte: Autor.

A Figura 50 mostra um bom acordo entre as medições WDXRF e as determinações em laboratório sobre os MRC, mostrando que a técnica permite análises rápidas, não destrutivas, com determinação semiquantitativa (CHÉRON et al., 2016; GEORGAKOPOULOU et al., 2017). A Tabela 15 apresenta a sumarização estatística dos resultados das medições WDXRF das frações finas (< 63 µm) das amostras de sedimentos.

Tabela 15 – Concentrações (%) de óxidos minerais nas frações finas dos sedimentos do Rio da Várzea - RS.

	Barra Funda												
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	SrO
N	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Mínimo	0,15	0,46	13,95	40,81	0,24	0,37	1	6,45	0,25	16,56	0,04	0,02	0,01
Máximo	0,2	0,52	16,37	42,86	0,27	0,39	1,09	7,31	0,28	18,04	0,04	0,03	0,01
Média	0,17	0,49	15,48	41,96	0,26	0,38	1,05	6,72	0,27	17,44	0,04	0,02	0,01
Mediana	0,17	0,49	16,01	41,8	0,26	0,38	1,07	6,63	0,28	17,73	0,04	0,02	0,01
Percentil 75 %	0,19	0,51	16,335	42,565	0,27	0,39	1,075	6,9	0,28	17,945	0,04	0,02	0,01
	Rodeio Bonito												
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	SrO
N	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Mínimo	0,18	0,44	13,44	44,07	0,25	0,45	1,01	6,42	0,29	16,77	0,03	0,02	0,01
Máximo	0,37	0,71	14,07	45,39	0,30	0,60	1,56	9,18	0,37	17,18	0,03	0,02	0,01
Média	0,27	0,61	13,79	44,93	0,27	0,53	1,34	7,80	0,32	16,93	0,03	0,02	0,01
Mediana	0,29	0,67	13,82	44,98	0,26	0,55	1,45	7,85	0,30	16,94	0,03	0,02	0,01
Percentil 75 %	0,31	0,70	14,01	45,22	0,30	0,60	1,55	9,08	0,37	17,02	0,03	0,02	0,01
	Ametista do Sul												
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	SrO
N	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Mínimo	0,19	0,45	13,52	40,85	0,23	0,47	1,04	6,46	0,28	16,88	0,03	0,02	0,01
Máximo	0,33	0,67	14,10	44,48	0,28	0,56	1,47	7,80	0,35	17,17	0,04	0,02	0,01
Média	0,24	0,54	13,79	43,22	0,26	0,50	1,22	6,99	0,31	17,01	0,03	0,02	0,01
Mediana	0,21	0,50	13,83	43,79	0,27	0,48	1,13	6,83	0,31	17,00	0,03	0,02	0,01
Percentil 75 %	0,32	0,66	13,98	44,07	0,28	0,56	1,47	7,66	0,35	17,07	0,04	0,02	0,01
	Iraí - Ponte Velha												
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	SrO
N	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Mínimo	0,26	0,52	12,06	43,08	0,24	0,49	1,18	7,72	0,32	16,84	0,03	0,02	0,00
Máximo	0,30	0,61	12,69	45,62	0,27	0,58	1,30	12,56	0,34	17,86	0,05	0,04	0,01
Média	0,29	0,57	12,30	44,09	0,25	0,54	1,24	10,05	0,33	17,47	0,03	0,03	0,01
Mediana	0,29	0,58	12,25	43,92	0,25	0,55	1,25	10,33	0,33	17,67	0,03	0,02	0,01
Percentil 75 %	0,30	0,60	12,39	44,69	0,26	0,56	1,28	11,88	0,33	17,83	0,04	0,04	0,01
	Iraí - BR 386												
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	SrO
N	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Mínimo	0,18	0,46	14,37	40,40	0,28	0,47	0,99	4,41	0,34	15,88	0,03	0,02	0,01
Máximo	0,31	0,61	15,80	43,83	0,31	0,53	1,17	7,06	0,42	17,71	0,04	0,03	0,02
Média	0,23	0,53	14,91	42,45	0,29	0,50	1,07	5,52	0,38	17,17	0,03	0,02	0,01
Mediana	0,22	0,52	14,63	43,05	0,29	0,49	1,06	5,04	0,38	17,50	0,03	0,02	0,01
Percentil 75 %	0,25	0,59	15,49	43,35	0,31	0,53	1,15	6,99	0,39	17,60	0,04	0,03	0,01

Fonte: Autor.

Os resultados estatísticos apresentados na Tabela 15 apresentam as variações das concentrações médias de óxidos minerais nas amostras de sedimentos considerando variações espaciais entre os pontos de amostragem e sazonais entre as campanhas. A relação completa dos dados WDXRF sobre as frações finas dos sedimentos estão apresentadas no Anexo 18.

Para melhor explorar os resultados foram empregados os testes estatísticos Anova (Tabela 16), utilizando o software estatístico livre e gratuito PAST - PAleontological STatistics, Version 3.08 (HAMMER, 2015). O Teste estatístico Anova tem como finalidade identificar quais óxidos minerais apresentava ou não valores significativos de variância de dados no conjunto amostral.

Tabela 16 - Teste Anova: óxidos minerais nas amostras de sedimentos do Rio da Várzea - RS.

Óxidos minerais (%)	Fonte da Variação	SQ	Gl	MQ	F	Valor - p
Na₂O	<i>Entre grupos</i>	0,07	4	0,02	8,9	3,1E-05
	<i>Dentro dos grupos</i>	0,08	40	0,002		
	<i>Total</i>	0,15	44	5,0E-05		
MgO	<i>Entre grupos</i>	0,07	4	0,02	3,3	0,02
	<i>Dentro dos grupos</i>	0,22	40	0,01		
	<i>Total</i>	0,29	44	0,02		
Al₂O₃	<i>Entre grupos</i>	53,8	4	13,4	43,6	4,5E-14
	<i>Dentro dos grupos</i>	12,3	40	0,31		
	<i>Total</i>	66,2	44	1,00E-05		
SiO₂	<i>Entre grupos</i>	52,3	4	13,1	14,9	1,4E-07
	<i>Dentro dos grupos</i>	34,9	40	0,9		
	<i>Total</i>	87,2	44	1,00E-05		
P₂O₅	<i>Entre grupos</i>	0,01	4	0,002	9,7	1,40E-05
	<i>Dentro dos grupos</i>	0,01	40	0,0003		
	<i>Total</i>	0,02	44	4,00E-05		
K₂O	<i>Entre grupos</i>	0,15	4	0,04	23,7	4,12E-10
	<i>Dentro dos grupos</i>	0,06	40	0,001		
	<i>Total</i>	0,21	44	1,00E-05		
CaO	<i>Entre grupos</i>	0,5	4	0,1	6,2	0,0005
	<i>Dentro dos grupos</i>	0,8	40	0,2		
	<i>Total</i>	1,3	44	0,0009		
TiO₂	<i>Entre grupos</i>	101,9	4	25,5	20,1	3,7E-09
	<i>Dentro dos grupos</i>	50,6	40	1,3		
	<i>Total</i>	152,5	44	1,00E-05		
MnO	<i>Entre grupos</i>	0,05	4	0,01	23,1	6,1E-10
	<i>Dentro dos grupos</i>	0,02	40	0,0006		
	<i>Total</i>	0,07	44	1,00E-05		
Fe₂O₃	<i>Entre grupos</i>	2,1	4	0,5	2,5	0,05
	<i>Dentro dos grupos</i>	8,5	40	0,2		
	<i>Total</i>	10,7	44	0,06		

SQ = Soma dos quadrados; gl = Gral de liberdade; MQ = Quadrado médio; F = Valor de Fisher.

Fonte: Autor.

Os óxidos minerais CuO, ZnO e SrO não apresentam variância de dados, na Anova da Tabela 15, pode-se observar a existência de diferenças significativas de variância ($p < 0,05$) para Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, K₂O, CaO, TiO₂, MnO e ZrO₂. O Teste de Tukey emparelhado (Tabela 17) foi empregado no conjunto amostral de dados para possibilitar a identificação das distinções dos óxidos minerais nos pontos amostrais do Rio da Várzea - RS.

Tabela 17 - Teste de Tukey emparelhado (sedimentos do Rio da Várzea - RS).

Na₂O	BF	RB	A	IPV	IBR	P₂O₅	BF	RB	A	IPV	IBR
BF		0,00036	0,01271	2,5E-5	0,08926	BF		0,4991	0,9764	0,9764	0,00011
RB	6,53		0,7393	0,9133	0,2765	RB	2,279		0,8421	0,2016	0,01371
A	4,805	1,727		0,2527	0,9302	A	0,828	1,45		0,767	0,00072
IPV	7,33	1,201	2,928		0,04874	IPV	0,828	3,108	1,657		1,83E-5
IBR	3,67	2,853	1,126	4,054		IBR	7,044	4,765	6,215	7,872	
MgO	BF	RB	A	IPV	IBR	K₂O	BF	RB	A	IPV	IBR
BF		0,01177	0,4664	0,1359	0,7418	BF		3,00E-09	5,07E-07	2,49E-09	1,62E-06
RB	4,845		0,4098	0,8425	0,1972	RB	11,75		0,4904	1	0,2909
A	2,355	2,491		0,9466	0,9913	A	9,451	2,299		0,454	0,9962
IPV	3,396	1,449	1,042		0,7599	IPV	11,83	0,08514	2,384		0,2631
IBR	1,721	3,125	0,634	1,676		IBR	8,94	2,81	0,5108	2,895	
Al₂O₃	BF	RB	A	IPV	IBR	CaO	BF	RB	A	IPV	IBR
BF		1,04E-06	1,04E-06	5,17E-13	0,2093	BF		0,001349	0,1239	0,06765	0,9986
RB	9,133		1	1,27E-05	0,001017	RB	5,922		0,4217	0,5928	0,003062
A	9,133	0		1,27E-05	0,001017	A	3,46	2,461		0,9986	0,2129
IPV	17,17	8,035	8,035		2,18E-11	IPV	3,855	2,067	0,3948		0,1239
IBR	3,078	6,055	6,055	14,09		IBR	0,3948	5,527	3,065	3,46	
SiO₂	BF	RB	A	IPV	IBR	TiO₂	BF	RB	A	IPV	IBR
BF		3,99E-07	0,04882	0,000185	0,7936	BF		0,2648	0,9862	1,87E-06	0,1804
RB	9,556		0,00322	0,3237	1,48E-05	RB	2,889		0,5459	0,001177	0,000962
A	4,053	5,502		0,2986	0,42	A	0,7172	2,172		9,58E-06	0,06199
IPV	6,84	2,715	2,787		0,005328	IPV	8,876	5,986	8,159		1,50E-09
IBR	1,588	7,968	2,466	5,252		IBR	3,192	6,081	3,909	12,07	
MnO	BF	RB	A	IPV	IBR	Fe₂O₃	BF	RB	A	IPV	IBR
BF		0,000423	0,002526	8,98E-05	7,39E-11	BF		0,1501	0,2899	1	0,712
RB	6,464		0,9749	0,9872	0,000123	RB	3,326		0,9961	0,1195	0,8137
A	5,62	0,8431		0,8091	1,85E-05	A	2,812	0,5133		0,2396	0,9505
IPV	7,166	0,7026	1,546		0,000573	IPV	0,1591	3,485	2,971		0,6435
IBR	13,49	7,026	7,869	6,323		IBR	1,793	1,533	1,019	1,952	

Fonte: Autor.

A Tabela 17 apresenta os resultados do Teste de Tukey emparelhado para os óxidos minerais que demonstram a existência de diferenças significativas ($p < 0,05$) para Na₂O (BF difere de RB, A e IPV), P₂O₅ (IBR difere de BF, RB e A), MgO (BF difere RB), K₂O (BF difere de RB, A, IPV, IBR), Al₂O₃ (BF difere de RB, A, IPV e IPV difere de RB, A e IBR), CaO (BF difere de RB e IPV; RB difere de IBR), SiO₂ (BF difere de RB, A, IPV e RB difere de A, IPV,IBR), TiO₂ (IPV difere de BF, RB, A, IBR) e MnO (IBR difere de RB, BF, A, IPV).

8.6 Análises quantitativas pela técnica EDXRF dos óxidos minerais e elementos inorgânicos nas amostras de sedimentos e solos das margens do Rio da Várzea - RS

A qualidade analítica da EDXRF na quantificação das espécies foi estabelecida em ensaio com 30 tomadas de dados frente ao MRC sedimento *Green River Shale* (SGR-1b) do *United States Geological Survey*. A quantificação simultânea via Método de Parâmetros Fundamentais foi realizada em aparelho Shimadzy modelo EDX-720.

A técnica EDXRF demonstrou atender às exigências da aplicação, segundo figuras de mérito analítico (INMETRO, 2018; ROUSSEAU, 2013; ROUSSEAU, 2001), assegurando a confiabilidade dos resultados para Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , Fe_2O_3 , Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Zr, Ba, Cd e Pb, conforme apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Caracterização do processo analítico EDXRF frente ao MRC.

	MRC ($\bar{x} \pm IC$)	Determinado ($\bar{x} \pm IC$)	CV (%)	R(%)
Óxidos (%)				
Al_2O_3	6,5 ± 0,2	6,4 ± 0,1	4,5	97,5
SiO_2	28,2 ± 0,2	27,3 ± 0,4	4,1	96,6
P_2O_5	0,33 ± 0,07	0,33 ± 0,01	3,1	99,1
K_2O	1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,03	5,0	96,7
CaO	8,4 ± 0,2	8,1 ± 0,1	4,7	96,1
TiO_2	0,2 ± 0,02	0,2 ± 0,05	5,2	95,8
Fe_2O_3	3,0 ± 0,1	2,9 ± 0,5	4,5	96,1
Elementos ($\mu\text{g g}^{-1}$)				
Cr	30,0 ± 5	28,1 ± 1,16	11,3	95,4
Mn	267,0 ± 34	261,5 ± 3,0	3,3	97,9
Co	12,0 ± 1,5	12,7 ± 0,1	2,4	105,7
Cu	66,0 ± 9,0	66,7 ± 0,9	3,7	101,1
Zn	74,0 ± 9,0	70,2 ± 1,0	4,0	94,8
Zr	53,0	53,1 ± 0,4	2,2	100,2
Cd	0,9	1,3 ± 0,1	16,7	105,4
Ba	290,0 ± 40,0	285,6 ± 1,8	1,8	98,5
Pb	38,0 ± 4,0	36,5 ± 1,3	9,9	96,0

\bar{x} = Concentração média; IC = Intervalo de confiança; CV(%) = Coeficiente de variação; R(%) = Recuperação.
Fonte: Autor.

Os resultados da Tabela 18 confirmam a boa precisão da técnica EDXRF, com CV (%) inferior a 20%, aceitável para amostras ambientais, e de recuperação compatível com as concentrações do MRC, com recuperações variando entre 94,8% e 105,7% (INMETRO, 2018). No Anexo 19, são apresentadas tabelas com resultados estatísticos do teste de Grubbs realizado no *software Quick calcks outilier calculator* (GRAPHPAD SOFTWARE, 2018) para eliminação de outliers do conjunto amostral de dados e do Teste de Kolmogorov-Smirnov realizado no software livre *software PAleontological STatistics*, versão 3.08 (HAMNMER, 2015) que confirmou o encaixe do conjunto de dados no modelo gaussiano.

A tabela geral das concentrações médias obtidas na análise EDXRF para o material de referência de sedimento SGR-1b é apresentada no Anexo 20, o critério de avaliação da precisão do método em relação ao MRC pelo critério do qui-quadrado ($p = 0,05$), é apresentado no Anexo 21, à tabela da distribuição qui-quadrado utilizada como referência é apresentada no Anexo 22. As concentrações das espécies químicas presentes nas amostras compostas de solos coletadas nas margens do Rio da Várzea (mata ripária) são apresentadas na Tabela 19 e serviram de referência nos cálculos dos índices de qualidade ambiental dos sedimentos. Na Tabela 19, observa-se uma boa precisão na tomada de dados, com uma pequena variância no lote, assegurados pelos valores de CV (%).

Tabela 19 - Concentrações nas amostras compostas de solos coletados na mata ciliar do Rio da Várzea - RS.

	BF		RB		A		IPV		IBR	
	$\bar{x} \pm IC$	CV(%)	$\bar{x} \pm IC$	CV(%)	$\bar{x} \pm IC$	CV(%)	$\bar{x} \pm IC$	CV(%)	$\bar{x} \pm IC$	CV(%)
Óxidos (%)										
Al ₂ O ₃	17,0 ± 0,1	0,5	12,9 ± 0,4	3,2	13,4 ± 0,4	3,7	12,7±0,7	5,5	15,2±0,5	3,5
SiO ₂	26,6 ± 0,1	0,4	30,2 ± 0,9	3,2	29,7 ± 0,5	1,6	27,8±1,2	4,3	31,1±1,3	4,8
P ₂ O ₅	0,3 ± 0,01	4,1	0,3 ± 0,01	5,1	0,3 ± 0,01	5,5	0,3±0,01	1,1	0,3±0,01	4,6
K ₂ O	0,2 ± 0,01	3,0	0,4 ± 0,01	1,1	0,4 ± 0,01	1,4	0,3±0,01	3,0	0,4±0,01	4,3
CaO	0,7 ± 0,01	1,8	1,1 ± 0,01	1,0	1,2 ± 0,02	1,5	0,9 ± 0,02	2,7	1,0±0,03	3,9
TiO ₂	6,3 ± 0,1	2,4	7,7 ± 0,6	9,5	7,0 ± 0,4	6,2	6,3±0,2	3,2	5,4±0,2	3,5
Fe ₂ O ₃	19,5 ± 0,5	2,8	16,6 ± 0,2	1,7	16,4 ± 0,2	1,2	16,8±0,5	3,2	17,3±0,5	3,3
Elementos (µg g⁻¹)										
Cr	93,0 ± 11,0	13,4	80,1 ± 9,7	13,8	75,2±11,5	17,4	79,0±11,1	14,4	83,0±11,4	15,6
Mn	2201,8 ± 61,5	3,2	2640,9 ± 108,3	4,7	2310,8±11,5	0,6	2739,3±90,3	3,4	3184,0±96,1	3,4
Co	69,3 ± 2,0	3,3	59,4 ± 1,7	3,3	60,3±0,7	1,3	61,1±2,4	4,1	62,5±1,4	2,5
Cu	147,6 ± 5,1	3,9	88,6 ± 9,2	11,9	97,5±1,7	2,0	97,8±7,1	7,4	98,3±4,0	4,7
Zn	78,9 ± 5,3	7,7	77,4 ± 5,4	7,9	76,8±4,7	6,9	76,9±7,8	10,4	80,3±5,7	8,0
Zr	132,9 ± 5,2	4,5	132,3 ± 3,6	3,1	126,6±7,7	6,9	125,4±6,2	5,1	133,6±6,8	5,7
Cd	2,0 ± 0,2	9,4	2,3 ± 0,2	8,3	2,2±0,2	12,1	1,9±0,1	6,8	2,2±0,2	9,6
Ba	7055,4 ± 166,2	2,7	8863,6 ± 791,9	10,2	7962,7±413,2	5,9	7234,0±248,0	3,5	6205,2±191,3	3,5
Pb	60,1 ± 12,2	23,2	49,2 ± 5,4	12,5	44,5±2,7	6,8	45,7±3,8	8,4	52,9±5,0	10,7

\bar{x} = Concentrações médias; IC = Intervalo de Confiança; BF = Barra Funda; RB = Rodeio Bonito; A = Ametista; IPV = Iraí - Ponte Velha; IBR = Iraí - BR 386.

Fonte: Autor.

As concentrações das espécies químicas nas amostras de sedimentos são apresentadas na Tabela 19. Torna-se possível avaliar na Tabela 20 a variação espacial das espécies químicas segundo os pontos de coleta amostral, bem como a variação temporal ocorrida nas diferentes campanhas amostrais. Pode-se destacar a variação do óxido mineral TiO₂ (2^a campanha) e dos elementos Zn e Cu (1^a campanha), Ba (2^a campanha) e Mn e Ba (3^a campanha) no ponto amostral de Iraí - Ponte Velha (IPV).

Tabela 20 - Concentrações médias das amostras de sedimentos do Rio da Várzea para os pontos amostrais.

	ANALITO	BF		RB		A		IPV		IBR	
		$(\bar{X} \pm IC)$	CV(%)	$(\bar{X} \pm IC)$	CV(%)	$(\bar{X} \pm IC)$	CV	$(\bar{X} \pm IC)$	CV	$(\bar{X} \pm IC)$	CV(%)
1º Campanha amostral	Al ₂ O ₃	14,9±1,8	14,1	13,4±0,4	3,4	13,6±0,4	3,0	12,5±0,2	2,1	15,2±1,4	10,2
	SiO ₂	26,6±3,6	15,6	31,7±1,3	4,6	31,2±0,7	2,5	32,6±0,4	1,3	30,0±2,5	9,7
	P ₂ O ₅	0,3±0,04	17,2	0,3±0,01	4,0	0,3±0,01	3,9	0,3±0,01	3,8	0,3±0,02	7,2
	K ₂ O	0,2±0,03	16,2	0,4±0,01	4,3	0,4±0,01	1,7	0,4±0,1	3,19	0,4±0,03	9,4
	CaO	0,8±0,1	19,2	1,1±0,04	4,2	1,1±0,03	2,7	1,0±0,02	2,1	0,9±0,07	9,1
	TiO ₂	6,8±1,2	20,2	8,6±0,3	3,9	7,5±0,3	4,8	6,2±0,2	2,9	4,4±0,4	9,9
	Fe ₂ O ₃	16,8±2,6	17,5	17,0±0,5	3,7	17,0±0,3	1,9	16,0±0,3	1,9	17,0±1,4	9,2
	Cr	95,0±8,5	10,2	72,5±10,2	16,1	71,3±14,0	22,4	71,4±9,1	14,6	83,2±7,9	10,8
	Mn	2196,6±71,7	3,7	2172,7±129,	6,8	2006,3±304,5	17,3	2336,0±291,5	14,2	3042,7±231,0	8,7
	Co	56,7±1,7	3,4	51,3±3,4	7,5	49,6±7,7	17,7	43,9±5,0	12,9	48,8±3,7	8,6
	Cu	105,6±5,4	5,8	90,8±9,3	11,7	101,3±2,8	3,1	122,4±21,5	20,0	97,7±4,2	4,9
	Zn	84,01±5,5	7,5	80,7±12,1	17,1	73,7±1,8	2,9	135,5±23,4	19,7	76,9±5,4	8,0
	Zr	134,8±5,1	4,4	134,7±11,2	9,5	131,0±7,3	6,4	112,7±16,3	16,5	123,2±11,8	10,9
	Cd	2,1±0,3	14,4	2,1±0,4	23,2	2,1±0,5	29,6	2±0,5	30,8	2,2±0,2	8,1
	Ba	7978,9±244,6	3,5	9707,1±380,8	4,5	8471,5±358,0	4,2	7017,9±753,1	12,2	4057,3±279,2	6,4
	Pb	52,5±5,7	12,3	49,8±5,4	12,3	46,5±10,1	24,9	33,2±10,0	34,4	38,1±6,1	18,2
2º Campanha amostral	Al ₂ O ₃	15,6±0,4	3,0	13,1±1,0	8,7	13,6±0,4	3,1	6,8±0,7	12,1	12,9±0,7	5,8
	SiO ₂	29,7±0,7	2,7	31,4±2,1	7,7	31,8±0,8	2,7	16,0±1,4	10,2	24,3±0,9	4,5
	P ₂ O ₅	0,3±0,01	3,7	0,3±0,02	7,7	0,3±0,01	3,1	0,3±0,01	5,1	0,3±0,02	6,2
	K ₂ O	0,3±0,01	2,6	0,3±0,02	8,5	0,3±0,01	3,0	0,2±0,02	13,7	0,3±0,02	7,1
	CaO	0,8±0,01	1,0	0,8±0,06	8,2	0,8±0,03	3,8	0,7±0,1	14,4	0,8±0,03	4,8
	TiO ₂	6,6±0,05	0,8	5,9±0,4	7,5	6,6±0,2	3,7	19,0±2,9	17,1	4,8±0,2	5,3
	Fe ₂ O ₃	18,3±0,1	0,6	16,3±1,1	8,0	17,4±0,7	3,8	17,4±0,8	5,5	17,7±0,2	1,3
	Cr	98,5±14,7	17,0	82,4±16,8	23,3	87,1±8,2	10,8	93,1±14,1	17,3	84,5±7,3	9,8
	Mn	1864,5±132,9	8,1	2593,3±200,5	9,7	2651,0±52,3	2,2	2119,0±129,0	6,9	2767,7±150,7	6,2
	Co	60,0±5,0	9,4	56,3±4,6	9,4	60,1±1,0	2,0	55,8±3,6	7,4	55,4±2,6	5,3
	Cu	104,5±8,3	9,1	89,5±9,2	11,7	104,4±2,8	3,1	65,3±6,3	10,9	96,7±4,4	5,2
	Zn	74,1±7,4	11,3	76,6±6,1	9,1	78,3±5,7	8,4	73,0±2,5	3,9	75,8±3,4	5,1
	Zr	129,2±14,0	12,4	125,0±13,9	12,7	138,8±3,3	2,7	85,0±3,4	4,6	121,5±8,1	7,6
	Cd	2,0±0,4	21,5	2,0±0,6	30,3	2,0±0,3	18,7	1,9±0,2	10,8	1,8±0,3	21,3
	Ba	7174,1±484,9	7,7	6670,4±523,5	8,9	7481,6±136,7	2,1	21450,5±3550,6	18,9	5450,8±241,6	5,1
	Pb	47,4±7,9	18,9	44,3±5,7	14,7	40,9±3,6	10,1	39,6±10,3	29,8	37,7±2,4	7,3
3º Campanha amostral	Al ₂ O ₃	14,4±0,6	4,8	13,8±0,3	2,1	13,8±0,6	4,8	12,6±0,05	0,4	14,3±0,9	6,8
	SiO ₂	30,0±0,6	2,3	31,9±0,5	1,9	29,7±1,3	4,3	32,1±0,9	3,0	31,4±0,9	3,4
	P ₂ O ₅	0,3±0,01	3,6	0,3±0,01	2,4	0,3±0,01	2,0	0,3±0,01	3,0	0,3±0,01	2,9
	K ₂ O	0,3±0,01	2,7	0,4±0,01	3,2	0,3±0,01	3,6	0,4±0,01	3,7	0,3±0,02	6,3
	CaO	0,9±0,03	4,2	1,2±0,02	1,5	0,9±0,02	2,7	1,0±0,03	2,8	0,9±0,05	6,8
	TiO ₂	6,8±0,5	9,2	7,6±0,2	2,3	6,3±0,3	4,2	8,2±0,4	4,8	7,0±0,7	11,3
	Fe ₂ O ₃	17,4±0,4	2,7	16,9±0,1	0,7	17,2±0,6	3,45	17,0±0,2	1,2	17,7±0,4	2,4
	Cr	88,8±7,0	9,0	85,4±6,3	8,4	87,4±9,0	11,7	80,5±7,6	9,6	87,3±4,3	5,6
	Mn	2351,2±58,4	2,8	2278,9±24,1	1,2	2419,4±88,1	4,1	2660,3±18,4	0,7	2582,2±83,5	3,7
	Co	72,1±1,4	2,3	70,4±0,3	0,5	71,9±2,6	4,1	69,3±1,0	1,4	70,5±2,4	3,8
	Cu	112,1±2,3	2,3	101,2±3,1	3,5	97,4±4,7	5,5	106,0±2,4	2,3	99,3±7,9	9,0
	Zn	82,1±1,9	2,7	79,7±2,5	3,7	76,0±3,4	5,2	81,2±3,0	3,7	75,8±4,3	6,5
	Zr	140,1±11,0	8,9	136,0±1,7	1,4	131,6±4,5	3,9	137,5±3,1	2,3	133,3±5,8	4,9
	Cd	2,1±0,3	17,1	2,3±0,2	10,1	2,2±0,1	6,1	2,3±0,4	17,0	2,5±0,1	5,0
	Ba	7683,3±605,2	9,0	8775,3±152,0	2,0	7121,5±275,0	4,4	9382,5±471,1	5,1	7416,4±191,1	2,9
	Pb	67,2±8,7	14,8	54,7±3,9	8,2	55,0±1,9	3,8	52,4±0,7	1,4	49,2±9,5	21,9

\bar{x} = Concentrações médias das espécies químicas; IC = Intervalo de Confiança; BF = Barra Funda; RB = Rodeio Bonito; A = Ametista; IPV = Iraí - Ponte Velha; IBR = Iraí - BR 386.

Fonte: Autor.

8.7 Cálculos dos índices de qualidade ambiental dos sedimentos do Rio da Várzea - RS

O cálculo dos índices de qualidade ambiental baseados em estratégias *backgrounds* utilizado como linha de base solos das matas ciliares permitiu estabelecer o Fator de Contaminação (FC) e o Índice de Geoacumulação (I_{Geo}) apresentado na Tabela 21.

Tabela 21 - Valores dos índices de qualidade ambiental (Fator de Contaminação e Índice de Geoacumulação) estabelecidos para os pontos amostrais do Rio da Várzea - RS.

	Analito	BF		RB		A		IPV		IBR	
		FC	I_{Geo}	FC	I_{Geo}	FC	I_{Geo}	FC	I_{Geo}	FC	I_{Geo}
1º Campanha amostral	Al ₂ O ₃	1,0	-0,5	0,9	-0,7	0,9	-0,6	0,9	-0,8	1,1	-0,5
	SiO ₂	0,9	-0,7	1,1	-0,4	1,1	-0,5	1,1	-0,4	1,0	-0,5
	P ₂ O ₅	0,9	-0,7	0,9	-0,7	0,9	-0,7	0,9	-0,7	1,0	-0,6
	K ₂ O	0,7	-1,3	1,1	-0,6	1,1	-0,6	1,1	-0,5	1,0	-0,7
	CaO	0,7	-1,0	1,1	-0,4	1,2	-0,4	1,0	-0,6	0,9	-0,7
	TiO ₂	1,0	-0,5	1,3	-0,2	1,1	-0,4	1,0	-0,6	0,7	-1,1
	Fe ₂ O ₃	1,0	-0,6	1,0	-0,6	1,0	-0,6	0,9	-0,7	1,0	-0,6
	Cr	1,2	-0,4	0,9	-0,8	0,9	-0,8	0,9	-0,8	1,0	-0,6
	Mn	0,8	-0,8	0,8	-0,8	0,8	-1,0	0,9	-0,7	1,2	-0,4
	Co	0,9	-0,7	0,8	-0,9	0,8	-0,9	0,7	-1,1	0,8	-0,9
	Cu	1,0	-0,4	0,8	-0,6	1,0	-0,5	1,2	-0,2	0,9	-0,5
	Zn	1,1	-0,5	0,9	-0,5	0,9	-0,7	1,7	0,2	1,0	-0,6
	Zr	1,0	-0,5	1,0	-0,5	1,0	-0,6	0,9	-0,8	0,9	-0,7
	Cd	1,0	-0,6	1,0	-0,6	1,0	-0,4	1,0	-0,6	1,0	-0,5
Ba	1,1	-0,5	1,3	-0,2	1,1	-0,4	0,9	-0,7	0,7	-1,2	
Pb	1,0	-0,5	1,0	-0,6	0,9	-0,7	0,7	-1,2	0,8	-1,0	
2º Campanha amostral	Al ₂ O ₃	1,1	-0,4	0,9	-0,7	1,0	-0,6	0,5	-1,6	0,9	-0,7
	SiO ₂	1,0	-0,5	1,1	-0,5	1,1	-0,4	0,5	-1,4	0,8	-0,8
	P ₂ O ₅	0,9	-0,7	1,0	-0,6	1,0	-0,6	1,0	-0,6	0,9	-0,7
	K ₂ O	0,7	-1,1	0,9	-0,9	0,9	-0,8	0,5	-1,7	0,1	-4,3
	CaO	0,9	-0,7	0,8	-0,9	0,9	-0,8	0,8	-0,9	0,8	-0,9
	TiO ₂	1,0	-0,5	0,9	-0,7	1,0	-0,6	2,9	1,0	0,7	-1,0
	Fe ₂ O ₃	1,1	-0,5	0,9	-0,7	1,0	-0,5	1,0	-0,5	1,0	-0,5
	Cr	1,2	-0,3	1,0	-0,6	1,1	-0,5	1,1	-0,4	1,0	-0,5
	Mn	0,7	-1,0	1,0	-0,6	1,0	-0,5	0,8	-0,9	1,1	-0,5
	Co	1,0	-0,6	0,9	0,7	1,0	-0,6	0,9	-0,7	0,9	-0,8
	Cu	1,0	-0,4	0,8	-0,7	1,0	-0,4	0,6	-1,1	0,9	-0,5
	Zn	0,9	-0,7	1,0	-0,6	1,0	-0,6	0,9	-0,7	1,0	-0,6
	Zr	1,0	-0,6	1,0	-0,6	1,1	-0,5	0,6	-1,2	0,9	-0,7
	Cd	0,9	-0,8	0,8	-0,9	0,9	-0,7	0,9	-0,8	0,8	-0,8
Ba	1,0	-0,6	0,9	-0,7	1,0	-0,6	2,9	1,0	0,7	-1,0	
Pb	0,9	-0,7	0,9	-0,8	0,8	-0,9	0,8	-0,8	0,7	-1,0	
3º Campanha amostral	Al ₂ O ₃	1,0	-0,6	1,0	-0,6	1,0	-0,6	0,9	-0,8	1,0	-0,6
	SiO ₂	1,0	-0,5	1,1	-0,5	1,0	-0,6	1,1	-0,4	1,1	-0,5
	P ₂ O ₅	0,9	-0,7	0,9	-0,7	1,0	-0,6	0,9	-0,7	1,0	-0,6
	K ₂ O	0,8	-1,1	1,2	-0,5	0,9	-0,8	1,1	-0,6	1,0	-0,7
	CaO	0,9	-0,7	1,2	-0,3	0,9	-0,7	1,0	-0,6	0,9	-0,7
	TiO ₂	1,0	-0,5	1,2	-0,4	1,0	-0,6	1,3	-0,2	1,1	-0,5
	Fe ₂ O ₃	1,0	-0,6	1,0	-0,6	1,0	-0,6	1,0	-0,6	1,0	-0,6
	Cr	1,0	-0,5	1,0	-0,5	1,1	-0,5	1,0	-0,6	1,1	-0,5
	Mn	0,9	-0,7	0,9	-0,8	0,9	-0,7	1,0	-0,6	1,0	-0,6
	Co	1,2	-0,4	1,1	-0,4	1,2	-0,4	1,1	-0,4	1,0	-0,4
	Cu	1,1	-0,3	1,0	-0,5	0,9	-0,5	1,0	-0,4	1,1	-0,5
	Zn	1,0	-0,5	1,0	-0,6	1,0	-0,6	1,0	-0,5	0,9	-0,6
	Zr	1,1	-0,5	1,0	-0,5	1,0	-0,6	1,1	-0,5	1,0	-0,6
	Cd	1,0	-0,6	1,1	-0,5	1,0	-0,5	1,1	-0,4	1,2	-0,4
Ba	1,0	-0,5	1,2	-0,4	0,9	-0,6	1,3	-0,2	1,0	-0,5	
Pb	1,3	-0,2	1,1	-0,5	1,1	-0,4	1,1	-0,4	1,0	-0,5	

BF = Barra Funda; RB = Rodeio Bonito; A = Ametista; IPV = Iraí - Ponte Velha; IBR = Iraí - BR 386.

Fonte: Autor.

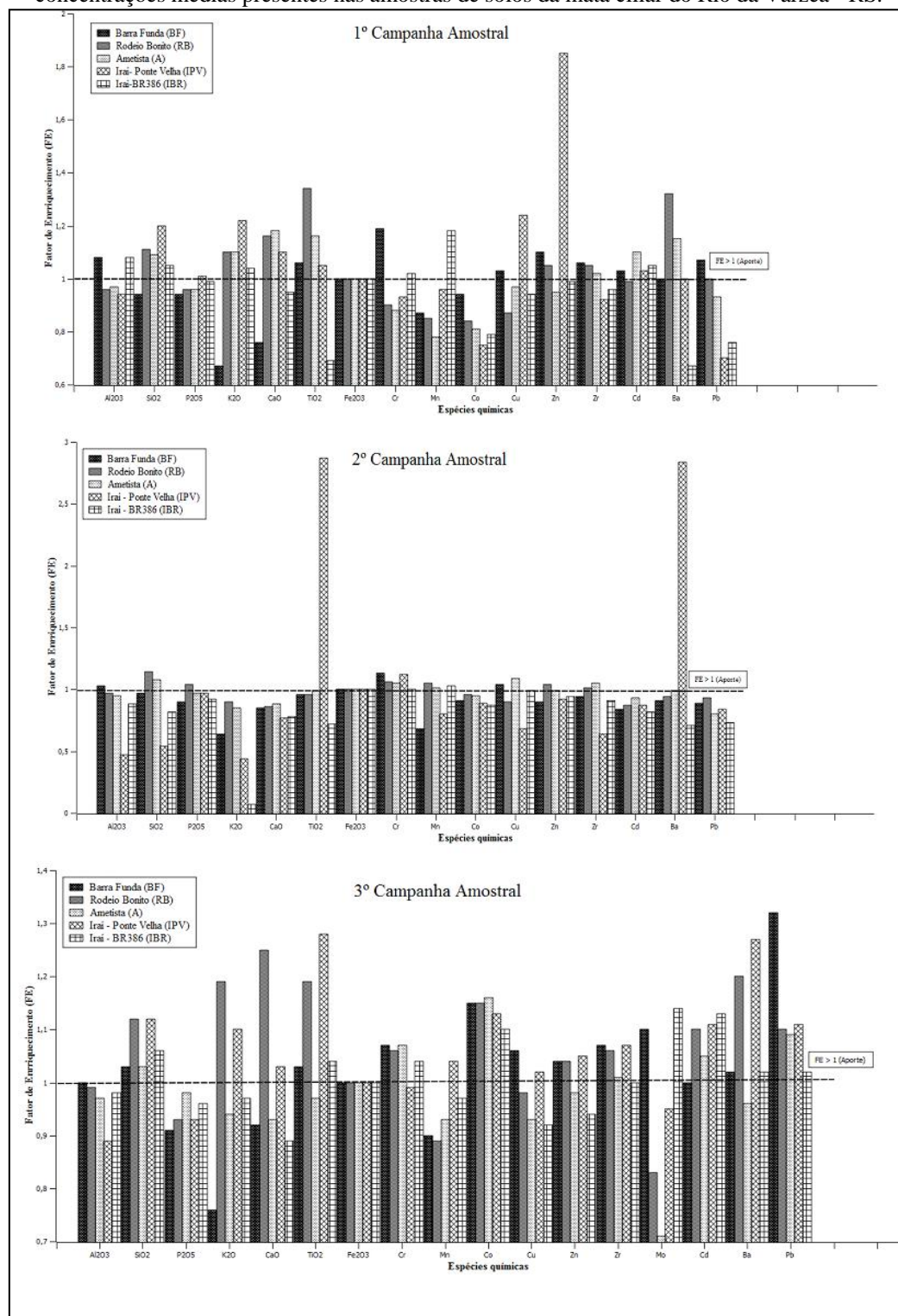
A Tabela 21 classifica a qualidade dos sedimentos do Rio da Várzea pelo FC como moderadamente contaminados para Cr, Zn e Ba (ponto BF); SiO₂, K₂O, CaO, TiO₂ e Ba (ponto RB); SiO₂, K₂O, CaO, TiO₂ e Ba (ponto A); SiO₂, K₂O e Zn (ponto IPV); Al₂O₃ e Mn (ponto IBR) durante a 1ª Campanha. O FC em relação à 2ª Campanha indica moderadamente contaminadas para Al₂O₃ e Cr (ponto BF); SiO₂ (ponto RB); SiO₂ e Zr (ponto A); TiO₂, Mn e Ba (ponto IPV); Mn (ponto IBR). Ainda, na Tabela 21, evidencia-se o grau FC moderadamente contaminado da 3ª campanha para Zr e Pb (ponto BF); SiO₂, K₂O, CaO, TiO₂, Ba e Pb (ponto RB); Cr e Pb (ponto A); SiO₂, K₂O, CaO, TiO₂, Zr, Ba e Pb (ponto IPV); SiO₂, CaO e Cr (ponto IBR). O I_{Geo} classificou a poluição dos sedimentos como não poluído a moderadamente poluído para TiO₂, Ba, Zn (Ponto Iraí-Ponte Velha, saída da área de mineração) e para Co (Ponto Rodeio Bonito (RB), entrada da zona de mineração).

Quando se comparam as concentrações médias das espécies químicas presentes nas rochas de basalto (rejeitos), apresentadas na Tabela 6, com as concentrações médias presentes nas amostras de solos coletadas na mata ciliar, Tabela 20, verificou-se que os rejeitos apresentam concentrações maiores em relação aos solos para K₂O, SiO₂, TiO₂, CaO, Zn, Zr, o que poderia apoiar a hipótese do enriquecimento dos sedimentos por espécies químicas inorgânicas como uma decorrência das atividades de extração mineral.

Na Figura 51, são apresentados os Fatores de Enriquecimento (FE) para espécies químicas nos distintos pontos de coleta amostral em diferentes campanhas. Nota-se, na terceira campanha, uma tendência de aporte de algumas espécies químicas analisadas, como SiO₂, K₂O, TiO₂, CaO, Ba, Mn e Zn. No entanto, cabe ressaltar a proximidade com a linha de transição de algumas espécies químicas, que ultrapassam pouco o limiar FE > 1 (TIWARY et al., 2013), tais como Al₂O₃, Cr, Co, Zr. Esta situação não necessariamente implica em uma entrada anormal de elementos no sistema hídrico, pois estes valores podem estar refletindo incertezas associadas à linha de base tomada como *background*.

Destaca-se na Figura 51, 1ª Campanha Amostral, o enriquecimento moderado das amostras de sedimentos por SiO₂, K₂O, Mn, Cu e Zn (ponto amostral IPV, zona de mineração) e de TiO₂ e Ba (ponto amostral RB, entrada da zona de mineração). Na 2ª Campanha Amostral, pode-se destacar o enriquecimento moderado dos sedimentos por TiO₂ e Ba (ponto amostral IPV, zona de mineração). A 3ª Campanha Amostral destaca o enriquecimento moderado das amostras de sedimentos pelas espécies químicas Cr, Co, Mo e Pb (ponto amostral BF, a montante da zona de mineração); SiO₂, K₂O, CaO, TiO₂, Co, Cd, Ba e Pb (ponto amostral RB, entrada da zona de mineração) e SiO₂, K₂O, CaO, TiO₂, Co, Zn, Zr, Cd, Ba (ponto amostral IPV, zona de mineração).

Figura 51 - Gráfico do Fator de Enriquecimento das amostras de sedimentos e tomando como background as concentrações médias presentes nas amostras de solos da mata ciliar do Rio da Várzea - RS.



Fonte: Autor.

Os valores de FE variam espacialmente e sazonalmente para diferentes espécies químicas, tal fato pode estar associado aos processos de aporte e deposição na zona de mineração e o respectivo transporte dos sedimentos finos ($< 63\mu\text{m}$) enriquecidos devido a influências hidrodinâmicas. O teste de análise de variância ANOVA, Tabela 22, foi realizado

ao conjunto amostral de dados dos sedimentos do Rio da Várzea, com o intuito de avaliar a dispersão em relação aos diferentes pontos amostrais ($p = 0,05$). A ANOVA não demonstra diferenças significativas para as espécies P_2O_5 , Fe_2O_3 , Co, Cu e Cd; reforçando a escolha do Fe_2O_3 como elemento de referência devido a sua baixa variabilidade.

Tabela 22 - Análise de variância ANOVA: amostras de sedimentos do Rio da Várzea - RS.

Analito	Fonte da Variação	SQ	Gl	MQ	F	Valor - p
Al₂O₃	<i>Entre grupos</i>	173,9	4	43,5	17,5	$7,8 \times 10^{-10}$
	<i>Dentro dos grupos</i>	163,9	66	2,5		
	<i>Total</i>	337,8	70			
SiO₂	<i>Entre grupos</i>	267	4	66,7	3,8	$7,9 \times 10^{-3}$
	<i>Dentro dos grupos</i>	1185,9	67	17,7		
	<i>Total</i>	1452,9	71			
P₂O₅	<i>Entre grupos</i>	0,003	4	0,0006	2,1	$9,0 \times 10^{-2}$
	<i>Dentro dos grupos</i>	0,02	67	0,0003		
	<i>Total</i>	0,023	71			
K₂O	<i>Entre grupos</i>	0,1	4	0,03	8,2	$1,9 \times 10^{-5}$
	<i>Dentro dos grupos</i>	0,2	67	0,003		
	<i>Total</i>	0,3	71			
CaO	<i>Entre grupos</i>	0,3	4	0,08	5,1	$1,1 \times 10^{-3}$
	<i>Dentro dos grupos</i>	1,1	67	0,02		
	<i>Total</i>	1,4	71			
TiO₂	<i>Entre grupos</i>	324,7	4	81,2	10,4	$1,3 \times 10^{-6}$
	<i>Dentro dos grupos</i>	523,5	67	7,8		
	<i>Total</i>	848,2	71			
Fe₂O₃	<i>Entre grupos</i>	6,5	4	1,6	1,4	$2,0 \times 10^{-1}$
	<i>Dentro dos grupos</i>	74,3	66	1,1		
	<i>Total</i>	80,8	70			
Cr	<i>Entre grupos</i>	1871,9	4	468,0	2,9	$3,0 \times 10^{-2}$
	<i>Dentro dos grupos</i>	1094,7	69	158,7		
	<i>Total</i>	12819,8	73			
Mn	<i>Entre grupos</i>	$3,5 \times 10^6$	4	875782	11,3	$4,0 \times 10^{-7}$
	<i>Dentro dos grupos</i>	$5,3 \times 10^6$	69	77299,8		
	<i>Total</i>	$8,8 \times 10^6$	73			
Co	<i>Entre grupos</i>	450,6	4	112,6	1,2	$3,0 \times 10^{-1}$
	<i>Dentro dos grupos</i>	6572,5	69	95,2		
	<i>Total</i>	7023,1	73			
Cu	<i>Entre grupos</i>	1557,4	4	389,3	1,9	$1,0 \times 10^{-1}$
	<i>Dentro dos grupos</i>	14098,5	68	207,3		
	<i>Total</i>	15655,9	72			
Zn	<i>Entre grupos</i>	4610,0	4	1152,5	4,7	$2,0 \times 10^{-3}$
	<i>Dentro dos grupos</i>	15592,3	68	244,0		
	<i>Total</i>	21202,3	72			
Zr	<i>Entre grupos</i>	4865,8	4	1216,4	6,1	$3,0 \times 10^{-3}$
	<i>Dentro dos grupos</i>	13317,1	67	198,8		
	<i>Total</i>	18182,8	71			
Cd	<i>Entre grupos</i>	0,1	4	0,02	0,1	$1,0 \times 10^0$
	<i>Dentro dos grupos</i>	11,4	69	0,2		
	<i>Total</i>	11,5	73			
Ba	<i>Entre grupos</i>	$3,8 \times 10^8$	4	$9,5 \times 10^7$	9,0	$6,7 \times 10^{-6}$
	<i>Dentro dos grupos</i>	$7,3 \times 10^8$	69	$1,0 \times 10^7$		
	<i>Total</i>	$1,1 \times 10^9$	73			
Pb	<i>Entre grupos</i>	2050,6	4	512,6	5,0	$1,4 \times 10^{-3}$
	<i>Dentro dos grupos</i>	7125,3	69	103,3		
	<i>Total</i>	9175,9	73			

SQ = Soma dos quadrados; gl = Gral de liberdade; MQ = Quadrado médio; F = Valor de Fisher.

Fonte: Autor.

O Teste de Tukey, Tabela 23, foi empregado para identificar diferenças significativas entre os pontos amostrais com relação às espécies químicas para os pontos de coleta. O Teste de Tukey demonstrou diferenças nas concentrações das espécies Al_2O_3 , TiO_2 , Zn, Zr e Ba presentes no ponto Iraí - Ponte Velha (IPV), saída da zona de mineração, em relação aos demais pontos. Esse fato reforça a tese de que as atividades de extração mineral influenciam a qualidade dos sedimentos do Rio da Várzea - RS.

Tabela 23 - Teste de Tukey das concentrações de espécies químicas nos sedimentos.

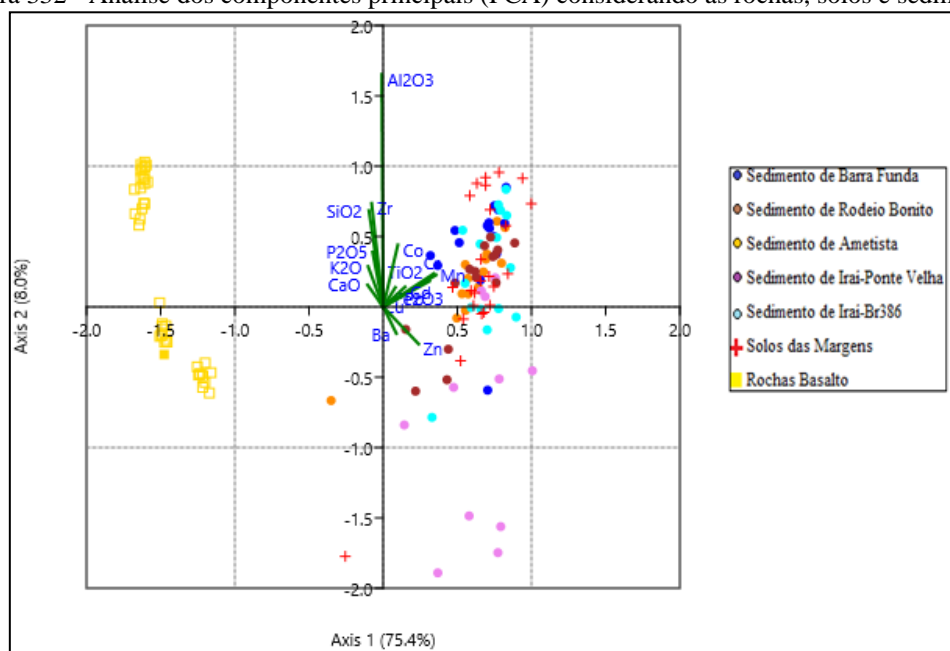
Al_2O_3	BF	RB	A	IPV	IBR	SiO_2	BF	RB	A	IPV	IBR
BF		0,1	0,2	$3,6 \times 10^{-10}$ *	0,6	BF		0,3	0,7	0,4	1,0
RB	3,7		1,0	$8,1 \times 10^{-6}$ *	0,8	RB	2,7		1,0	$6,7 \times 10^{-3}$ *	0,3
A	3,1	0,6		$2,6 \times 10^{-6}$ *	0,9	A	1,9	0,7		$3,3 \times 10^{-2}$ *	0,6
IPV	11,2	8,0	8,1		$1,5 \times 10^{-7}$ *	IPV	2,4	5,0	4,2		0,5
IBR	2,1	1,6	1,0	9,2		IBR	0,1	2,8	2,0	2,2	
P_2O_5	BF	RB	A	IPV	IBR	K_2O	BF	RB	A	IPV	IBR
BF		0,7	0,2	0,6	$6,0 \times 10^{-2}$	BF		$2,5 \times 10^{-5}$ *	$3,5 \times 10^{-4}$ *	0,2	$3,7 \times 10^{-3}$ *
RB	1,8		0,9	1,0	0,6	RB	7,3		1,0	0,07	0,6
A	3,0	1,3		1,0	1,0	A	6,2	0,9		0,3	0,9
IPV	2,1	0,4	0,9		0,8	IPV	3,2	3,8	2,9		0,6
IBR	3,9	2,1	0,8	1,6		IBR	5,2	2,0	1,1	1,9	
CaO	BF	RB	A	IPV	IBR	TiO_2	BF	RB	A	IPV	IBR
BF		$3,7 \times 10^{-3}$ *	0,1	0,9	1,0	BF		1,0	1,0	$8,2 \times 10^{-5}$ *	0,7
RB	5,3		0,7	$7,3 \times 10^{-2}$	$4,8 \times 10^{-3}$ *	RB	0,9		1,0	$7,8 \times 10^{-4}$ *	0,3
A	3,4	1,7		0,6	0,1	A	0,1	0,8		$1,4 \times 10^{-4}$ *	0,7
IPV	1,3	3,7	2,0		0,9	IPV	6,8	5,9	6,6		$7,1 \times 10^{-7}$
IBR	0,1	5,1	3,3	1,2		IBR	1,8	2,7	1,9	8,6	
Fe_2O_3	BF	RB	A	IPV	IBR	Cr	BF	RB	A	IPV	IBR
BF		0,3	1,0	0,6	1,0	BF		$2,6 \times 10^{-2}$ *	0,08	0,07	0,3
RB	2,7		0,7	1,0	0,3	RB	4,3		1,0	1,0	0,8
A	1,0	1,7		0,9	1,0	A	3,7	0,6		1,0	1,0
IPV	2,0	0,6	1,1		0,6	IPV	3,7	0,5	0,1		0,9
IBR	$1,6 \times 10^{-2}$	2,7	0,9	2,0		IBR	2,8	1,5	0,9	1,0	
Mn	BF	RB	A	IPV	IBR	Co	BF	RB	A	IPV	IBR
BF		0,2	0,2	0,2	$1,0 \times 10^{-7}$ *	BF		0,8	0,9	0,2	0,7
RB	2,9		1,0	1,0	$3,3 \times 10^{-4}$ *	RB	1,4		1,0	0,8	1,0
A	3,1	0,1		1,0	$4,8 \times 10^{-4}$ *	A	1,0	0,5		0,6	1,0
IPV	2,9	0,04	0,1		$4,8 \times 10^{-4}$ *	IPV	2,9	1,5	2,0		0,9
IBR	9,1	6,3	6,1	6,1		IBR	1,8	0,4	0,9	1,1	
Cu	BF	RB	A	IPV	IBR	Zn	BF	RB	A	IPV	IBR
BF		0,08	0,8	0,3	0,4	BF		1,0	1,0	$2,7 \times 10^{-2}$ *	1,0
RB	3,6		0,6	1,0	0,9	RB	0,3		1,0	$1,6 \times 10^{-2}$ *	1,0
A	1,6	1,9		1,0	1,0	A	0,9	0,7		$4,6 \times 10^{-3}$ *	1,0
IPV	2,7	0,9	1,0		1,0	IPV	4,3	4,5	5,1		$3,8 \times 10^{-3}$ *
IBR	2,5	1,1	0,8	0,2		IBR	1,0	0,7	$5,8 \times 10^{-3}$	5,2	
Zr	BF	RB	A	IPV	IBR	Cd	BF	RB	A	IPV	IBR
BF		1,0	1,0	$5,6 \times 10^{-4}$ *	0,4	BF		1,0	1,0	1,0	1,0
RB	0,8		1,0	$3,2 \times 10^{-3}$ *	0,8	RB	0,2		1,0	1,0	1,0
A	0,2	0,6		$1,1 \times 10^{-3}$ *	0,5	A	0,4	0,2		1,0	1,0
IPV	6,1	5,3	5,8		0,07	IPV	0,3	0,5	0,3		1,0
IBR	2,4	1,6	2,1	3,8		IBR	0,5	0,3	0,6	0,8	
Ba	BF	RB	A	IPV	IBR	Pb	BF	RB	A	IPV	IBR
BF		1,0	1,0	$4,5 \times 10^{-4}$ *	0,7	BF		0,5	0,2	$3,7 \times 10^{-3}$ *	$2,9 \times 10^{-3}$ *
RB	0,9		0,9	$3,8 \times 10^{-3}$ *	0,3	RB	2,3		1,0	0,2	0,2
A	0,1	1,1		$3,1 \times 10^{-4}$ *	0,8	A	3,1	0,8		0,5	0,5
IPV	6,1	5,2	6,3		$3,9 \times 10^{-6}$ *	IPV	5,2	2,9	2,2		1,0
IBR	1,8	2,7	1,7	8,0		IBR	5,3	3,0	2,2	$1,1 \times 10^{-3}$	

Q de Tukey abaixo da diagonal e p(similar) acima da diagonal; BF = Barra Funda; RB = Rodeio Bonito; A = Ametista; IPV = Iraí - Ponte Velha; IBR = Iraí - BR 386; *diferenciação significativa ($p < 0,05$).

Fonte: Autor.

Destacam-se diferenciações significativas de Mn no ponto amostral Iraí - BR386 (IBR), à jusante da zona de mineração, e de CaO no ponto Barra Funda (BF), a montante da zona de mineração, em relação aos demais e de Pb para o mesmo ponto em relação IPV e IBR. Acredita-se que tais diferenciações estejam associadas ao aporte de espécies por meio de efluentes em zonas urbanizadas anteriores a zona de mineração. A Figura 52 apresenta o resultado da PCA de cruzamento de dados das concentrações médias de solos, rochas e sedimentos.

Figura 332 - Análise dos componentes principais (PCA) considerando as rochas, solos e sedimentos.



Fonte: Autor.

A análise de componentes principais (PCA) foi empregada ao conjunto de dados de EDXRF amostras de sedimentos e de solos, bem como às concentrações existentes nas rochas de basalto (Tabela 6). Na PCA, observa-se uma aproximação do comportamento das amostras de solos e das amostras de sedimentos e ambas apresentam um distanciamento com relação ao comportamento das rochas de basalto em função das concentrações Cr, Mn, Cd, Zn, Co, Ba e Fe_2O_3 (Eixo 1 - 75,04%) e Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , P_2O_5 , K_2O e Zr (Eixo 2 - 8,04%).

Ainda na Figura 52, é possível observar a diferenciação do ponto amostral IPV em relação aos demais pontos de coleta de sedimentos explicados pelas relações positivas com concentrações de Ba, Cu e Zn e com relações negativas com Al_2 , SiO_2 e TiO_2 . Os resultados da PCA diferenciam as amostras de sedimentos do ponto amostral IPV (saída da zona de mineração) em relação aos demais no que se refere à presença e concentração média das espécies químicas.

Tal fato reforça a hipótese de que os rejeitos de basalto, oriundos do processo de extração mineral, se fragmentam por ações intempéries, são transportados e aportam ao Rio da Várzea influenciando a qualidade dos seus sedimentos. A Tabela 24 apresenta as explicações dos eixos da PCA segundo seus componentes principais e as forças envolvidas para todas as espécies químicas de interesse neste estudo.

Na Tabela 24, se observa as forças de interação que explicam a influência de variância envolvida entre os eixos 1 e 2 que explicam mais de 84% dos dados da PCA. Pela PCA, podemos encontrar semelhanças e diferenciar os fatores ambientais, concentrações médias das espécies químicas, nos distintos locais de estudo.

Tabela 24 - Tabela da PCA das matrizes rochas basalto, solos e sedimentos (Rio da Várzea – RS).

PC	SUMÁRIO		FORÇAS		
	Autovalor	% Variância	Analito	PC1	PC2
1	38,0	75,0	Al ₂ O ₃	-0,01	0,8
2	4,1	8,0	SiO ₂	-0,1	0,3
3	2,7	5,3	P ₂ O ₅	-0,1	0,2
4	1,5	2,9	K ₂ O	-0,1	0,1
5	1,1	2,1	CaO	-0,1	0,07
6	0,9	1,8	TiO ₂	-0,002	0,1
7	0,7	1,4	Fe ₂ O ₃	0,1	0,06
8	0,6	1,1	Cr	0,5	0,1
9	0,5	0,9	Mn	0,5	0,2
10	0,3	0,7	Co	0,1	0,01
11	0,1	0,3	Cu	-0,03	-0,1
12	0,1	0,2	Zn	0,3	0,3
13	0,1	0,1	Zr	-0,1	0,08
14	0,04	0,07	Cd	0,4	-0,08
15	0,02	0,04	Ba	0,1	-0,08
16	0,003	0,005	Pb	0,2	0,07

PC = Componente principal, PC1 = Eixo 1 da PCA, PC2 = Eixo 2 da PCA.

Fonte: Autor.

Os pontos amostrais A (zona de mineração) e IPV (saída da zona de mineração) apresentam-se como moderadamente contaminados para os óxidos minerais TiO₂, K₂O, SiO₂, CaO, Al₂O₃ pela classificação do FC, o FE indica o aporte desses óxidos nos mesmos pontos amostrais e o I_{Geo} classifica os pontos como moderadamente poluído para TiO₂. Ao investigar a silicose, doença ocupacional que acomete os garimpeiros de Ametista do Sul - RS, Pagnossin e Pires (2008) apontam para a presença de grandes concentrações de sílica (SiO₂) nas rochas minerais da região, sendo este elemento constituinte principal dos geodos de ametista.

O derrame vulcânico associado ao evento hidrotermal que deu origem a região alterou as concentrações nas rochas dos óxidos minerais Al_2O_3 , K_2O e Fe_2O_3 . No entanto, os mesmos estudos consideram os óxidos TiO_2 , P_2O_5 e MgO como óxidos minerais como imóveis no evento geoquímico (BAGGIO et al., 2015; HARTMANN et al., 2015; PINTO; HARTMMAN, 2011).

Os pontos amostrais A (zona de mineração) e IPV (saída da zona de mineração) apresentam-se como moderadamente contaminados para os oligoelementos Cr, Zn, Ba, Mn, Zr, Pb pela classificação do FC, o FE indica o aporte desses óxidos nos mesmos pontos amostrais e o I_{Geo} classifica os pontos como moderadamente poluído para Ba, Zr e Co. O derrame vulcânico associado ao evento hidrotermal que deu origem a região alterou as concentrações nas rochas dos oligoelementos Rb, Ba, Sr e Cu.

No entanto, estes mesmos estudos consideram os óxidos Zr, Th, Hf, Nb, Zr, Ta como óxidos minerais como imóveis no evento geoquímico (BAGGIO et al., 2015; HARTMANN et al., 2015; PINTO; HARTMMAN, 2011).

8.8 Concentrações médias de espécies químicas inorgânicas determinadas por ICP OES nos solos das áreas de preservação da Bacia Hidrográfica do Rio da Várzea - RS

A qualidade do processo foi estimada com base na solução padrão multielementar para AAS e ICP (TraceCERT[®], marca Fluka) e a qualidade do processo de abertura amostral mensurada frente ao Material de Referência Certificado (SGR-1B *Sediment Green River Shale* do *United States Geological Survey*), conforme INMETRO (2018). Na Tabela 25, são apresentados os valores dos Limites de Quantificação (LQ) e Limites de Determinação (LD) estimados, por meio da curva de desvios padrão construída pela diluição do padrão multielementar.

Ainda são apresentadas a faixa de trabalho, a linearidade da curva analítica e os valores da recuperação (%), valores entre 85 e 110%, do MRC segundo protocolo 3051a (USEPA) abertura ácida e uso do aparelho micro-ondas AntonPar (modelo multiwave), diluições de até 10x (INMETRO, 2018). A Tabela 25 apresenta as figuras de mérito empregadas na aferição da qualidade dos dados instrumentais.

Tabela 25 - Figuras de mérito analítico do processo instrumental de tomada de dados pela técnica ICP OES.

Elemento	Curva Analítica	LQ	LD	MRC	Determinado	R
Al	R ² = 0,9992 [0,5,10,20,30,40,50] mL	0,003	0,0008	*	**	**
Ba	R ² = 0,9988 [0,1,2,4,6,8,10] mL	0,0005	0,0001	290,0 ± 40,0	277,6 ± 4,7	95,7
B	R ² = 0,9990 [0,5,10,20,30,40,50] mL	0,00002	0,000005	54,0 ± 3,0	47,2 ± 2,6	87,4
Ca	R ² = 0,9991 [0,1,2,4,6,8,10] mL	0,0004	0,0001	*	**	**
Co	R ² = 0,9987 [0,1,2,4,6,8,10] mL	0,340	0,102	12,0 ± 1,5	11,7 ± 0,3	97,5
Cu	R ² = 0,9996 [0,1,2,4,6,8,10] mL	0,00004	0,00001	66,0 ± 9,0	60,6 ± 4,6	91,8
Fe	R ² = 0,9957 [0,1,2,4,6,8,10] mL	0,0001	0,00003	*	**	**
Li	R ² = 0,9993 [0,5,10,20,30,40,50] mL	0,000003	0,0000009	147,0 ± 26,0	143,8 ± 41,5	97,8
Mg	R ² = 0,9988 [0,1,2,4,6,8,10] mL	0,00005	0,00002	*	**	**
Mn	R ² = 0,9987 [0,1,2,4,6,8, 10] mL	0,00001	0,000003	267,0 ± 34,0	252,9 ± 5,5	94,7
K	R ² = 0,9984 [0,10,20,40,60,80,100] mL	0,001	0,0003	*	**	**
Ag	R ² = 0,9990 [0,1,2,4,6,8,10] mL	0,0009	0,0003	*	**	**
Na	R ² = 0,9969 [0,5,10,20,30,40,50] mL	0,00005	0,00001	*	**	**
Sr	R ² = 0,9992 [0,1,2,4,6,8,10] mL	0,0000008	0,0000002	420,0 ± 30,0	398,8 ± 13,4	94,9

LQ = Limite de quantificação; LD = Limite de determinação; MRC = Material de Referência Certificado; R = Recuperação (%); * Elemento não certificado; ** Não determinado.

Fonte: Autor.

O conjunto de dados ICP OES, foram submetidos ao Teste de Grubbs no sistema *Quick Calcs Outlier Calculator* (GRAPHPAD SOFTWARE, 2018) e posteriormente ao Teste Jarque-Bera no software *PAST PAleontological Statistics* versão 3.08 (HAMNMER, 2015). Os resultados confirmam a boa aderência dos dados ao modelo de distribuição gaussiana e são apresentados no Anexo 23.

Na Tabela 26, são apresentados os resultados do sumário estatístico das concentrações médias das espécies químicas inorgânicas (mg kg⁻¹) presentes nas amostras de solos oriundas de áreas altamente preservadas da Bacia Hidrográfica do Rio da Várzea - RS, sul do Brasil. Os dados foram executados no *software* gratuito e livre *PAST PAleontological Statistics* versão 3.08 (HAMNMER, 2015).

Tabela 26 - Sumário estatístico das concentrações médias das espécies químicas nas amostras de solos determinadas pela técnica ICP OES pelo protocolo 3051a (USEPA).

	Al	Ba	B	Ca	Co	Cu	Fe	Li	Mg	Mn	K	Na	Sr	Ag	
PE-Turvo	N	15,0	15,0	12,0	15,0	5,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	3,0	*	
	Min	6681,6	13,8	1,3	1145,0	5,1	29,2	22672,9	128,2	248,4	291,0	530,7	821,7	4,3	**
	Max	18834,9	188,2	82,8	5116,2	18,1	168,6	73943,4	146,3	974,8	2960,0	969,9	1798,5	12,4	**
	Média	10539,4	62,0	51,5	3059,1	11,1	74,5	50921,5	136,4	500,2	1874,6	748,5	1391,9	8,2	**
	Mediana	10228,7	38,1	71,6	3085,8	11,6	79,6	46634,4	135,7	392,8	2021,1	765,0	1403,2	7,8	**
	75 percentil	10887,3	72,9	79,5	3394,3	15,4	90,3	68582,8	139,7	648,1	2187,3	849,5	1536,9	12,4	**
PE-Papagaio Charão	N	14,0	6,0	14,0	14,0	*	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	*	*	
	Min	8968,4	0,4	7,1	689,8	**	9,0	36561,3	126,4	93,1	70,4	492,5	1046,1	**	**
	Max	13895,8	12,8	44,2	1286,4	**	67,2	55308,9	142,6	228,0	624,8	616,9	1799,4	**	**
	Média	11208,6	6,0	23,8	990,0	**	36,3	46091,0	137,2	145,9	336,4	557,0	1447,4	**	**
	Mediana	10717,7	5,4	24,8	981,3	**	39,7	45765,1	139,8	143,8	316,6	561,0	1485,0	**	**
	75 percentil	12919,3	9,9	34,9	1114,5	**	50,1	50818,1	141,7	164,3	498,0	593,4	1586,6	**	**
RBM-Moreno Fortes	N	15,0	12,0	15,0	15,0	11,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	7,0	15,0	7,0	
	Min	10457,2	22,3	115,3	852,7	1,2	125,0	76400,0	130,5	273,5	1248,9	525,5	13,2	1108,7	13,2
	Max	14461,4	89,8	176,7	3128,2	22,9	348,2	111952,2	184,6	531,2	2857,1	944,4	123,7	1657,2	123,7
	Média	12454,7	47,5	140,4	2280,4	9,6	234,2	92750,9	147,8	403,6	1894,1	636,4	70,5	1344,0	70,5
	Mediana	12138,9	34,7	143,1	2430,5	6,0	227,0	92942,3	142,5	393,4	1800,4	565,6	79,1	1351,8	79,1
	75 percentil	13532,7	76,7	153,3	2635,7	18,3	281,3	99534,5	155,6	501,7	2073,7	625,5	94,1	1435,9	94,1

N = Número de elementos no conjunto de dados; * Elemento não determinado nas amostras da área de estudo; ** Valor não estabelecido.

Fonte: Autor.

Nota-se, na Tabela 26, a variabilidade expressiva das concentrações médias das espécies químicas Ba, B, Ca, Fe, Cu, Mn, Mg e Na nas amostras de solos originárias das áreas preservadas da bacia hidrográfica. Também se destacam a baixa variabilidade de concentrações para os elementos Al, Li e K e a não determinação das espécies Ag, Co e Sr, no Parque Estadual do Papagaio Charão.

Algumas espécies possuem estabilidade química, não sofrendo alterações de concentração por processos de intemperismo, o que explica a pequena variabilidade do Al, Li e K em áreas livres da ação de influências antrópicas (BÁBEK et al., 2015; MACEDO NETO; FROEHNER; SANEZ, 2017). Os elementos Ag e Co são imóveis durante a formação das rochas, já o Sr está presente nas rochas alcalinas, na forma de silicatos e nos carbonatos; quando presente em silicatos são resistentes ao intemperismo, no entanto nos carbonatos são facilmente dissolvidos em água e carregados por processos de escoamento (ESSINGTON, 2004, MINERAIS DO PARANÁ S/A - MINEROPAR, 2001).

8.9 Implicações do uso de diferentes estratégias de construções *backgrounds* como balizadores ambientais

As concentrações de fundo (*background*) foram estabelecidas por diferentes estratégias, utilizando critérios empíricos (média, mediana, percentil 75% e percentil 90%) e geoestatísticos (BÁBEK et al., 2015; OMEE, 1993; RODRIGUES; NALINI JR., 2009). A distribuição de elementos naturais foi tomada por critérios estatísticos para a determinação do limite de tolerância (LT) para espécie química individual, a partir da expressão antilog ($m \pm 2S$), onde m (média) e S (desvio padrão) dos dados transformados em \log_{10} (FADIGAS et al., 2006; MATSCHULLAT; OTTENSTEIN; REIMANN, 2000).

O método de robustez, baseado no pressuposto de que os dados definidos a partir do valor mínimo para o valor médio são representados pela primeira metade da distribuição natural, já a segunda metade da distribuição, foi gerada pelo 'espelhamento' de cada valor em relação à mediana adicionando a distância $+ 2S$, onde S é o desvio padrão (AYARI; AGNAN; CHAREF, 2016; MATSCHULLAT; OTTENSTEIN; REIMANN, 2000). Os valores do Limite de Tolerância e do Método de Robustez são apresentados na Tabela 27, e foram estabelecidos com base nas amostras de solos das áreas altamente preservadas da bacia hidrográfica do Rio da Várzea - RS. Estes valores mostram o comportamento mais restritivo do Método de Robustez, que apresenta valores mais expressivos de *backgrounds* para as espécies químicas individuais quando comparados aos valores do Limite de Tolerância.

Tabela 27 - Valores de referência background pelo Limite de Tolerância e pelo Método de Robustez.

Elementos	Limite de Tolerância	Método de Robustez
Al	15849,9	20533,2
Ba	125,9	225,4
B	199,5	274,5
Ca	3981,1	5743,5
Co	25,1	37,7
Cu	316,2	531,6
Fe	125892,5	160425,2
Li	158,5	183,4
Mg	794,3	1125,4
Mn	3162,3	3943,3
K	1000,0	1266,9
Na	1995,3	2155,9
Sr	22,8	25,1
Ag	158,5	183,6

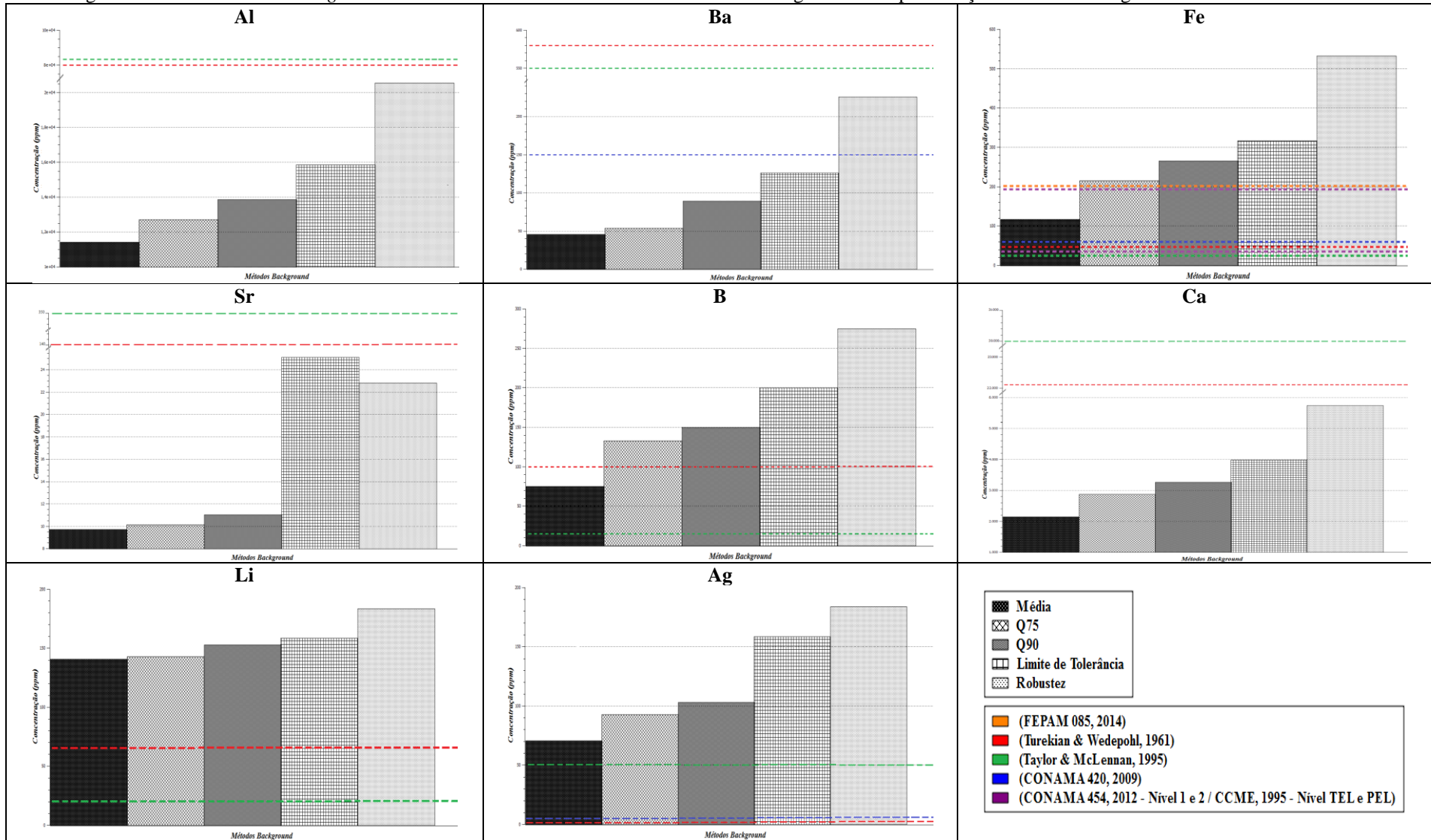
Fonte: Autor.

O uso de valores de referência inadequados, que não caracterizam a realidade local da bacia hidrográfica, pode resultar em avaliações de qualidade ambiental desastrosas, por mascararem ou superestimarem a contaminação de espécies químicas (AYARI; AGNAN; CHAREF, 2016; FADIGAS et al., 2006; MATSCHULLAT; OTTENSTEIN; REIMANN, 2000; OMEE, 1993). A fim de se investigar a implicação do uso de *backgrounds* estabelecidos por critérios distintos, buscou-se estabelecer, por comparação, o uso de critérios globais estabelecidos por McLennan e Taylor (1995) e Turekian e Wedepohl (1961), ainda bastante empregados como padrões de referência para avaliação de qualidade de sedimentos quando não se dispõe de dados locais (CEZAR et al., 2015; DEPAULA et al., 2001).

Os valores orientadores estabelecidos para a prevenção da qualidade de solos pela Resolução 420 (CONAMA, 2009) e os valores de referência de qualidade estabelecida pela Portaria n° 85 (FEPAM, 2014) também foram adotados como referência de linha de base para avaliação da qualidade ambiental da bacia hidrográfica. Utilizou-se também como referência a Resolução 454 (CONAMA, 2012) que estabelece critérios para a deposição de material dragado, cujos níveis de classificação (Nível 1 e Nível 2) para águas doces foram trasladados com base nos Valores Guias para Qualidade de Sedimentos (VGQS), *TEL = threshold effect level*; *PEL = probable effect level*, estabelecidos pela norma canadense *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life* (CCME, 1995).

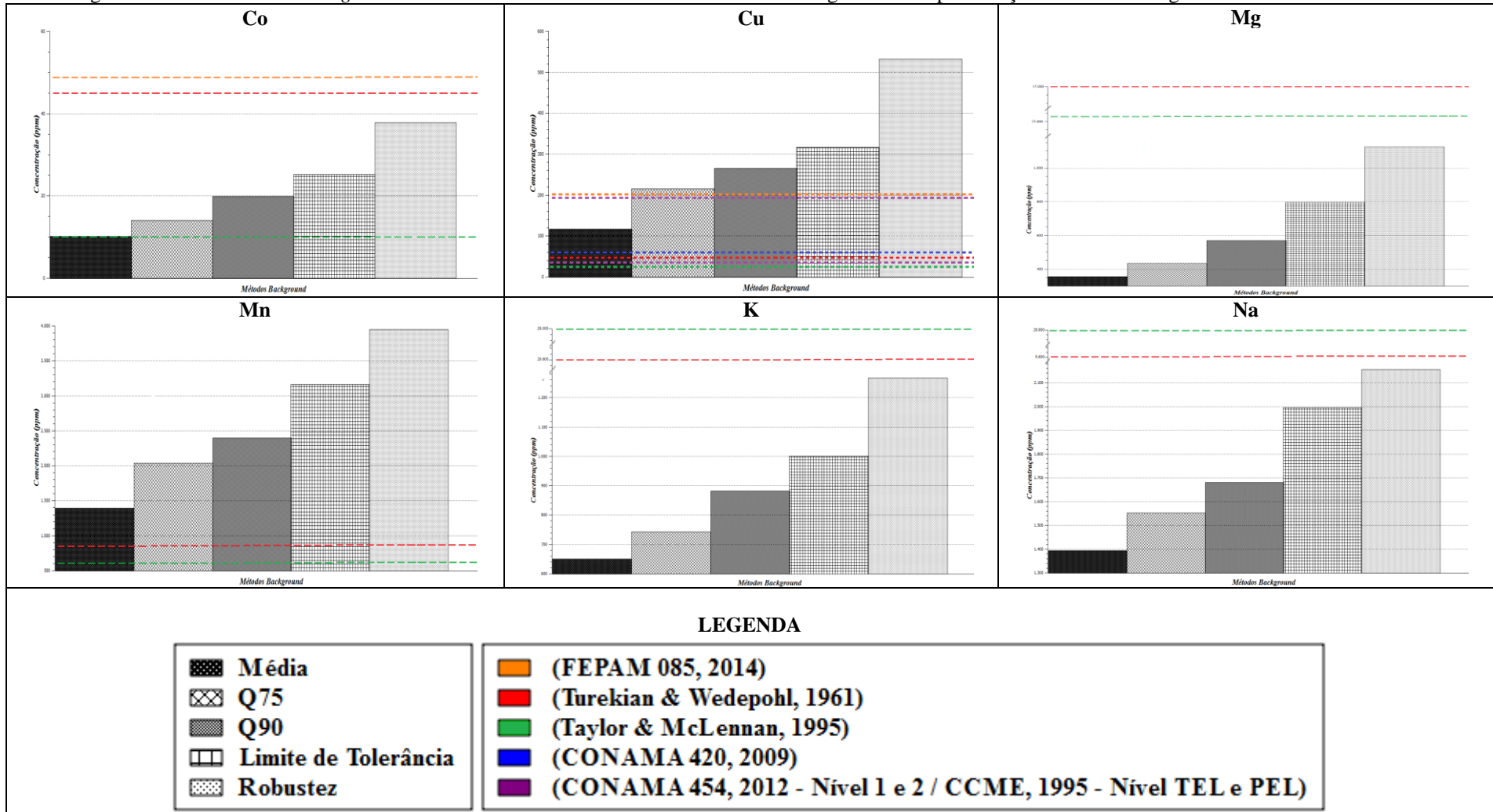
Todos esses valores de referência teóricos foram comparados aos valores determinados em laboratório com base na análise das amostras de solos das áreas altamente preservadas da bacia hidrográfica do Rio da Várzea (detalhados no Anexo 24) e caracterizadas por estratégias geoquímicas de média, mediana, Percentil 75, Percentil 90, Limite de Tolerância (LT) e Método de Robustez (MR) e são apresentados na Figura 53.

Figura 53 A - Gráficos dos *backgrounds* estabelecidos com base na análise dos solos de regiões de alta preservação da Bacia Hidrográfica do Rio da Várzea - RS.



Fonte: Autor.

Figura 53 B - Gráficos dos *backgrounds* estabelecidos com base na análise dos solos de regiões de alta preservação da Bacia Hidrográfica do Rio da Várzea - RS.



Fonte: Autor.

Na Figura 53, pode-se observar que o uso dos critérios globais tem valores mais expressivos, quando comparados as concentrações *backgrounds* (média, mediana, P75, P90, LT e RT) para as espécies químicas Al, Sr, Ca, Mg, K e Na. Os valores *backgrounds* para Mn, Li e B, quando comparados com os critérios globais, são bem menos expressivos, já para os elementos Ba e Ca, são inferiores às referências da Portaria n° 85 (FEPAM, 2012) e dos critérios globais, no entanto, se aproxima aos valores da Resolução 420 (CONAMA, 2009).

Nota-se também que, para os elementos Fe e Cu, são próximos à mediana quando comparada à Portaria n° 85 (FEPAM, 2012) e com os valores da Resolução 420 (CONAMA, 2009). As concentrações *background* para Ag são superiores quando comparados aos valores dos critérios globais e com os valores presentes na Resolução 420 (CONAMA, 2009).

Nestas comparações, observou-se que o critério *Background* adotado influência de forma direta a avaliação da contaminação dos sistemas ambientais. As análises de Correlação de Pearson (r) e a Análise de Componentes Principais (PCA) foram implementadas para rastrear as relações de concentração de espécies químicas, e, por conseguinte, para identificar potenciais fontes naturais e antropogênicas (ANTUNES et al., 2011; MOREIRA et al., 2017). As correlações foram classificadas e aplicadas em análises ambientais: se $0,00 < r < \pm 0,30$, existe fraca correlação linear; se $\pm 0,30 < r < \pm 0,60$, existe moderada correlação linear; se $\pm 0,60 < r < \pm 0,90$, existe forte correlação linear; se $\pm 0,90 < r < \pm 1,00$, existe correlação linear muito forte (AYARI; AGNAN; CHAREF, 2016; MOREIRA et al., 2017).

A avaliação da relação entre as espécies químicas inorgânicas nas amostras de solos preservados da Bacia Hidrográfica utilizou o critério estatístico da Correlação de Pearson apresentada na Tabela 28.

Tabela 28 - Correlação de Pearson (r) estabelecida para os solos da bacia hidrográfica do Rio da Várzea - RS.

	Al	Ba	B	Ca	Co	Cu	Fe	Li	Mg	Mn	K	Ag	Na	Sr
Al		0,5	0,0	0,6	0,9	0,2	0,0	0,4	0,0	0,8	0,1	0,3	0,1	0,3
Ba	-0,1		0,7	0,0	0,9	0,4	0,1	0,2	0,0	0,0	0,1	0,5	0,3	0,9
B	0,3	-0,1		0,9	0,3	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,7	0,3	0,6	0,0
Ca	-0,1	0,6	0,0		0,7	0,4	0,3	0,6	0,0	0,0	0,0	0,3	0,6	0,3
Co	0,0	0,0	-0,3	0,1		0,6	1,0	0,9	0,6	0,3	0,9	0,7	0,1	0,9
Cu	0,2	-0,1	0,8	0,1	0,1		0,0	0,0	0,1	0,0	0,9	0,4	0,5	0,7
Fe	0,3	-0,3	0,8	0,2	0,0	0,9		0,0	0,3	0,0	0,5	0,4	0,7	0,7
Li	0,1	-0,2	0,5	-0,1	0,0	0,7	0,5		0,5	0,3	0,3	0,2	0,6	0,4
Mg	0,3	0,5	0,1	0,7	0,1	0,2	0,2	0,1		0,0	0,0	0,2	0,2	0,0
Mn	0,0	0,5	0,4	0,8	0,3	0,6	0,5	0,2	0,7		0,0	0,5	0,8	0,9
K	0,3	0,3	-0,1	0,6	0,0	0,0	0,1	-0,2	0,6	0,4		0,6	0,1	0,8
Ag	-0,5	-0,3	-0,5	-0,4	0,2	-0,4	-0,4	-0,5	-0,6	-0,3	-0,3		0,1	0,2
Na	0,3	0,2	-0,1	0,1	-0,4	-0,1	-0,1	0,1	0,2	0,0	0,2	-0,7		0,2
Sr	-0,9	-0,2	-1,0	-0,9	0,2	-0,5	-0,5	-0,8	-1,0	-0,2	-0,2	1,0	-1,0	

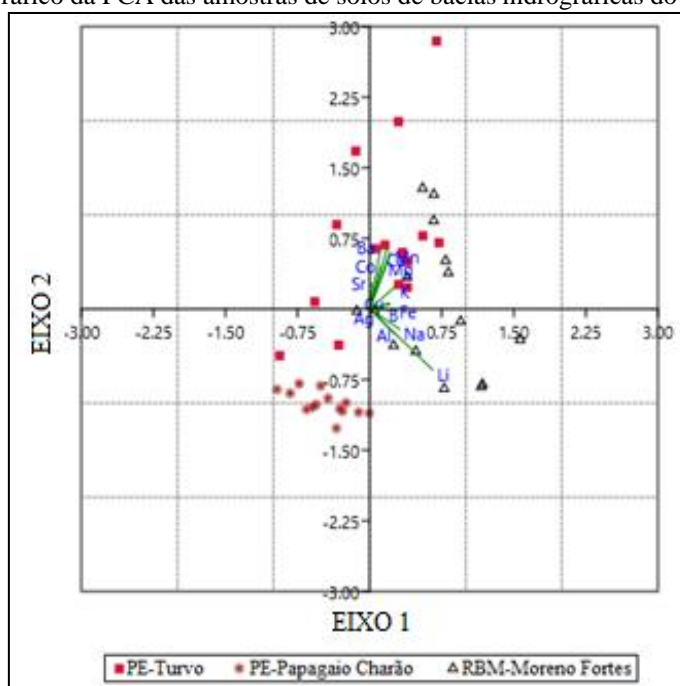
Fonte: Autor.

Na Tabela 28, os coeficientes mostraram fortes correlações entre Al - Ca, Ba - B, B - K, B - Na, Ca - Ba, Ca - Co, Ca - Li, Ca - Na, Co - Cu, Co - Mg, Co - Ag, Cu - Sr, Fe - B, Fe - Na, Fe - Sr, Li - Cu, Li - Na, Mg - Ca, Mn - Cu, Mn - Mg, Mn - Na, K - Ca, K - Mg, K - Ag e K - Sr, a maioria desses elementos é frequentemente encontrado em solos e se originam principalmente do intemperismo mineral (AYARI; AGNAN; CHAREF, 2016). Ainda na Tabela 28, são observadas correlações extremamente fortes entre Al - Co, Al - Mn, Ba - Co, Ba - Sr, B - Co, Co - Fe, Co - Li, Co - K, Ca - Sr, Cu - B, Cu - K, Fe - Cu, Mn - S e Sr - Ag.

As pequenas concentrações de Sr e Ag com elevada correlação linear indicam a fonte esta associada aos solos da mesma região (AYARI; AGNAN; CHAREF, 2016). Os elementos mais influentes na correlação são Ca, Co Cu e Mn, por possuírem maior número de ligações entre si com os demais. A PCA examina correlações entre variáveis, permitindo a identificação da contribuição global (ALMEIDA JR. et al., 2016; LONE et al., 2018).

A matriz de dados é composta por 14 variáveis, 17 componentes principais, os dados foram padronizados pela transformada [$z = ((Bruto - Média)/Desvio\ Padrão)$], média zero e variância igual a 1]; onde somente os 2 primeiros componentes com autovalores maiores que a unidade são significativos (Anexos 25 e 26). As componentes explicaram 64,2% da total variabilidade dos dados (Figura 54). Esta matriz demonstra que Li, Na, K, Mn, Mg, Fe, Cu, B e Al foram associados ao primeiro componente (Eixo 1); o segundo componente (Eixo 2) agrupou Ba, Ca, Co, Mg e Mn.

Figura 54 - Gráfico da PCA das amostras de solos de bacias hidrográficas do Rio da Várzea.



Fonte: Autor.

O primeiro componente (Eixo 1) explicou mais de 45,5% da variância total e representou alguns elementos mais comumente associados à contaminação do solo, como Cu e Na, já o segundo componente (Eixo 2), representou 18,7% da variância total. Os Eixos 1 e 2 compreendem elementos tipicamente litogênicos que estão contidos em constituintes minerais de sedimentos siliciclásticos comuns, como quartzo, feldspatos, filossilicatos e alguns minerais pesados (BÁBEK et al., 2015).

Os resultados do PCA, onde as concentrações naturais foram relativamente baixas, estão apresentadas na Tabela 29, e as correlações significativas entre as espécies químicas confirmam a fonte natural predominante desses elementos nas amostras de solos altamente preservados da bacia hidrográfica do Rio da Várzea, e são adequados ao uso como valores de referência *background* (ALMEIDA JR. et al., 2016).

Tabela 29 - PCA apresentando o sumário do processo e às forças ligadas as espécies químicas presentes das amostras de solos da bacia hidrográfica do Rio da Várzea.

Sumário PC	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Eigenvalue	8,4	3,5	2,9	1,3	0,8	0,6	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
% variance	45,5	18,7	15,9	7,2	4,6	3,2	2,2	1,0	0,7	0,4	0,4	0,2	0,0	0,0
Forças	Al	Ba	B	Ca	Co	Cu	Fe	Li	Mg	Mn	K	Ag	Na	Sr
PC 1	0,3	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,3	0,7	0,2	0,2	0,3	0,1	0,3	0,0
PC 2	-0,2	0,4	0,0	0,4	0,3	0,0	0,0	-0,4	0,4	0,4	0,2	-0,1	-0,1	0,2

Fonte: Autor.

9 CONCLUSÕES

A caracterização de parâmetros físicos e químicos da coluna de água (OD, E_H , pH, CE, STD, NTU, T) possibilitou uma melhor compreensão da qualidade da água na zona de extração mineral. O pH levemente ácido favorece a precipitação de espécies químicas nos sedimentos, e pode estar associado ao solo Latossolo Vermelho Distrófico Húmico, predominantes na bacia hidrográfica.

O E_H oxidante favorece a transferência de elétrons entre as espécies químicas nos sedimentos. A PCA explicou 70,6% da variância de dados dos parâmetros físicos e químicos. Os parâmetros CE, STD, NTU e OD apresentam dentro das referências adotadas pela resolução 357 (CONAMA, 2005) e pela CETESB (2017). Neste sentido, conclui-se que as águas do Rio da Várzea – RS, não sofrem influências diretas das atividades de mineração e que estes parâmetros são fortemente influenciados por sazonalidade temporal.

A pluviometria, monitorada na estação 02753015, demonstra que a média de chuvas nos meses de amostragem foi de 4 mm e a fluviometria, monitorada na estação 7427000, confirma a existência de diferentes nas vazões médias nas datas de amostragem (67 m³/s - 1º campanha, 83 m³/s - 2º campanha, 213 m³/s - 3º campanha). Conclui-se que as alterações na vazão média do sistema hídrico promoveram efeitos de diluições que podem explicar as alterações de alguns parâmetros físicos e químicos da coluna de água.

De maneira semelhante, as análises granulométricas para as classes grosseiras (2000 até 75 µm) revelam maior massa percentual nas menores frações (75 µm e < 75µm, 1º e 2º campanhas) e frações médias (425 µm, 3º campanha) e os testes estáticos Anova e Tukey emparelhado afirmam que a quantidade de massas nos pontos A e IPV são diferentes dos demais pontos. As análises granulométricas para as classes finas (< 75 µm) mostram que o valor cumulativo percentual no ponto IBR apresenta diferenças entre 1 - 100 µm na 1ª e 2ª campanhas, fato que pode ser atribuído ao transporte de sedimentos em função das vazões distintas entre as campanhas amostrais.

Através da análise termogravimétrica (TGA) observou-se que as menores perdas de massa ocorreram na região entre 200-450 °C nas amostras de sedimentos do ponto Iráí - Ponte Velha (IPV), saída da zona de mineração, indicando a maior presença de conteúdo mineral e conclui-se que estas apresentam um comportamento distinto dos demais pontos amostrais. Nos resultados da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), evidenciam-se comportamentos endotérmicos entre 180 - 370°C e processos exotérmicos entre 750 e 950°C.

O conhecimento das concentrações médias de óxido minerais nas frações finas das amostras de sedimentos foi possível por meio das análises semiquantitativas WDXRF. Os resultados demonstram não haver variância de dados para CuO, ZnO e SrO e apontam a existência de variância estatisticamente significativas para os óxidos Na₂O (BF difere de RB, A e IPV), P₂O₅ (IBR difere de BF, RB e A), MgO (BF difere RB), K₂O (BF difere de RB, A, IPV, IBR), Al₂O₃ (BF difere de RB, A, IPV e IPV difere de RB, A e IBR), CaO (BF difere de RB e IPV; RB difere de IBR), SiO₂ (BF difere de RB, A, IPV e RB difere de A, IPV,IBR), TiO₂ (IPV difere de BF, RB, A, IBR) e MnO (IBR difere de RB, BF, A, IPV) para os pontos de coleta amostral.

As análises quantitativas EDXRF dos óxidos minerais e dos elementos inorgânicos presentes nas amostras de solos das margens e de sedimentos do Rio da Várzea possibilitaram a determinação dos índices de qualidades ambiental que classificaram os sedimentos pelo Fator de Contaminação (FC) como moderadamente contaminados para Cr, Zn e Ba (ponto BF); SiO₂, K₂O, CaO, TiO₂ e Ba (ponto RB); SiO₂, K₂O, CaO, TiO₂ e Ba (ponto A); SiO₂, K₂O e Zn (ponto IPV); Al₂O₃ e Mn (ponto IBR) durante a 1ª Campanha. Moderadamente contaminadas para Al₂O₃ e Cr (ponto BF); SiO₂ (ponto RB); SiO₂ e Zr (ponto A); TiO₂, Mn e Ba (ponto IPV); Mn (ponto IBR) na 2ª Campanha. Moderadamente contaminado para Zr e Pb (ponto BF); SiO₂, K₂O, CaO, TiO₂, Ba e Pb (ponto RB); Cr e Pb (ponto A); SiO₂, K₂O, CaO, TiO₂, Zr, Ba e Pb (ponto IPV); SiO₂, CaO e Cr (ponto IBR) na da 3ª campanha. O I_{Geo} classificou a poluição dos sedimentos como não poluído a moderadamente poluído para TiO₂, Ba, Zn (IPV, saída da área de mineração) e para Co (RB, entrada da zona de mineração). Nota-se Fator de Enriquecimento (FE), enriquecimento moderado das amostras de sedimentos por SiO₂, K₂O, Mn, Cu e Zn (IPV, saída da zona de mineração) e de TiO₂ e Ba (RB, entrada da zona de mineração). Na 2ª Campanha Amostral, pode-se destacar o enriquecimento moderado dos sedimentos por TiO₂ e Ba (IPV, saída da zona de mineração).

A 3ª Campanha Amostral destaca o enriquecimento moderado das amostras de sedimentos pelas espécies químicas Cr, Co, Mo e Pb (BF, a montante da zona de mineração); SiO₂, K₂O, CaO, TiO₂, Co, Cd, Ba e Pb (RB, entrada da zona de mineração) e SiO₂, K₂O, CaO, TiO₂, Co, Zn, Zr, Cd, Ba (IPV, saída da zona de mineração). As análises de amostras das frações finas (< 65µm) de solos por ICP OES permitiu a construção de uma linha de bases (*Background*) para as espécies químicas Al, Ba, B, Ca, Co, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, K, Ag, Na, Sr por diferentes técnicas geoquímicas possibilitando a comparação com referências

distintas utilizadas na literatura ou nas legislações ambientais, o que possibilitou a discussão sobre as implicações do uso de linhas de base não locais como critérios balizador na avaliação da qualidade de sedimentos.

Dessa maneira, os resultados deste estudo permitem diferenciar espacialmente e sazonalmente as concentrações médias das espécies químicas das amostras de sedimentos da região de mineração das concentrações médias das demais zonas estudadas, caracterizando assim a influencia da extração mineral sobre a qualidade dos sedimentos do Rio da Várzea - RS. Os pontos amostrais Ametista (A), na zona de mineração, e Iraí Ponte - Velha (IPV) sofrem influencia das atividades de mineração, responsáveis pelas cargas poluentes.

REFERÊNCIAS

AB'SABER, A.N. Domínios morfoclimáticos e províncias fitogeográficas do Brasil. **Orientação**, São Paulo, n. 3, p. 45-48, 1969.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Rede hidrometeorológica nacional**. 2017. Disponível em: <<http://www3.ana.gov.br/portal/ANA/textos-das-paginas-do-portal/rede-hidrometeorologica-nacional>>. Acesso: 19 jan. 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Guia nacional da coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. Ministério do Meio Ambiente. Região hidrográfica do Uruguai. In: _____. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: regiões hidrográficas brasileiras**. Brasília: ANA; MMA, 2015. Cap. 12, p. 148-156.

ALBERTONI, E.F. et al. Water quality of the São Gonçalo channel, urban and agricultural water supply in southern Brazil. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, Porto Alegre, v.22, e.2, Jan. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/2318-0331.011716082>.

ALMEIDA JR., A.B. et al. Background and reference values of metals in soils from Paraíba state, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.40, e.0150122, 2016. DOI: 10.1590/18069657rbcS20150122.

AMETISTA do Sul apresenta crescimento de exportação de pedras. **Folha do Noroeste**, Frederico Westphalen, 18 jan. 2019. Disponível em: <<https://www.folhadonoroste.com.br/noticias/ametista-do-sul-apresenta-crescimento-de-exportacao-depedras/fbclid=K2H3egdZj8uY2eGKK3rE7d8ouHmJk3c746WnhqMFhbESA>>. Acesso em: 19 jan. 2019;

AMORIM, D.G. et al. Enquadramento e avaliação do índice de qualidade da água dos igarapés Rabo de Porco e Precuá, localizados na área da Refinaria Premium I, município de Bacabeira (MA). **Revista Brasileira de Engenharia Sanitária & Ambiental**, 2016. DOI: 10.1590/S1413-41522016131212.

ANTUNES, M.; ANTUNES, M.T.; ADAMATTI, D.S.; GELAIN, R.; SCHNEIDER, V.E.; GIOVANELA, M.; FERNANDES, A.N. Avaliação preliminar de impactos ambientais através da determinação de metais em sedimentos de bacias urbanizadas. In: **Engenharia de Sedimentos: na busca de soluções para problemas de erosão e assoreamento**. Brasília. Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 2011.p.65-87.

AYARI, J.; AGNAN, Y.; CHAREF, A. Spatial assessment and source identification of trace metal pollution in stream sediments of Oued El Maadene basin, northern Tunisia. **Environmental Monitoring and Assessment**, Netherlands, v. 188, p. 188-397, 2016.

BÁBEK, O. et al. Geochemical background in polluted river sediments: how to separate the effects of sediment provenance and grain size with statistical rigour?. **Catena**, Netherlands, v. 135, p. 240-253, 2015.

BAGGIO, S.B. et al. Silica gossan as a prospective guide for amethyst geode deposits in the Ametista do Sul mining district, Paraná volcanic province, southern Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, Netherlands, v. 159, p. 213-226, 2015.

BANKS, J.L. et al. Measuring hypoxia induced metal release from highly contaminated estuarine sediments during a 40 day laboratory incubation experiment. **Science of the Total Environment**, Netherlands, v. 1, n. 420, p. 229-237, 2012.

BOTERO, W.G. et al. A Influência das substâncias húmicas de sedimentos na biodisponibilidade de metais para o sistema aquático. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 6, p. 943-949, 2014.

BRANCO, P.M. **Mapa gemológico do estado do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: CRPM Serviço Geológico do Brasil, 2002.

BRASIL. Lei nº 9.985, de 18 de julho de 2000. Regulamenta o art. 225, § 1º, incisos I, II, III e VII da Constituição Federal, institui o Sistema Nacional de Unidades de Conservação da Natureza e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 19 jul. 2000.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Desenvolvimento metodológico e tecnológico para avaliação ambiental integrada aplicada ao processo de viabilidade de hidroelétricas**. 2011. Disponível em: <http://www.fepam.rs.gov.br/central/diretrizes/pch-cgh/Reg_Uruguai_fragilid_amb_hidr/FRAGRIO_relatorio_etapa_2.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2019.

BRIGANTE, J. et al. Comunidade de macroinvertebrados bentônicos no rio Mogi-guaçu. In: BRIGANTE, J.; ESPÍNDOLA, E.L.G. **Limnologia fluvial: um estudo no rio Mogi-Guaçu**. São Carlos: Rima, 2003. p. 181-187.

BURTON, G.A. Sediment quality criteria in use around the world. **Limnology**, Germany, v. 3, p. 65-75, 2002.

_____. Metal Bioavailability and toxicity in sediments. **Environmental Science & Technology**, v. 40, p. 852-907, 2010.

BURTON, G.A.; JOHNSTON, E. Avaliação de sedimentos contaminados no contexto de múltiplos estressores. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Canadá, v. 29, n. 12, p.2625-2646, 2010.

CAMPOS, M.L.A.M.; BENDO, A.F.; VIEL, F.C. Métodos de baixo custo para purificação de reagentes e controle da contaminação para a determinação de metais traços em águas naturais. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 5, p. 808-813, 2002.

CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. **Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life**. Canada: CCME, 1995. (EPC-98E Protocol for the Derivation).

CAPEL, E.L. et al. Elucidation of different forms of organic carbon in marine sediments from the atlantic coast of Spain using thermal analysis coupled to isotope ratio and quadrupole mass spectrometry. **Geochemica**, Seville, v.37, n.12, p. 1983-1994, 2006.

- CARVALHO, N.O. Fundamentos de hidrossedimentologia. In: _____. **Hidrossedimentologia prática**. 2.ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2008. p. 3-31.
- CESAR, R.; COLONESE, J.; BIDONE, E.; CASTILHOS, Z.; EGLER, S.; POLIVANOV, H. Disposição continental de sedimentos de dragagem em solos tropicais: avaliação do risco ecológico de metais baseada em bioensaios com organismos aquáticos e edáficos. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 20, n. 02, 2015, p. 181-189.
- CHAPMAN, P.M. Assessing and managing stressors in a changing marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 124, p. 587-590, 2017.
- CHAPMAN, P. M.; HOLLERT, H. Should the sediment quality triad become a tetrad, a pentad, or possibly even a hexad?. **Journal of Soils and Sediments**, Germany, v. 6, n. 1, p. 4-8, 2006.
- CHÉRON, S. et al. Focus on sulfur count rates along marine sediment cores acquired by XRF core Scanner. **X-Ray Spectrometry**, v. 45, p. 288-298, 2016.
- CIMBALUK, G.V. et al. Evaluation of multiwalled carbon nanotubes toxicity in two fish species. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 150, p. 215-223, 2018.
- CIMINELLI, V.S.T. et al. Água e mineração. In: REBOUÇAS, A.C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J.G. (Org.). **Águas doces do Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. 3.ed. São Paulo: Escrituras, 2006. p. 433-458.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Relatório de qualidade das águas interiores no estado de São Paulo: apêndice E - significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade**. São Paulo: CETESB, 2017.
- CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento bem como estabelece as condições e padrões de lançamento, de efluentes, e da outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, Df, 18 mar. 2005, n. 53, p. 58-63.
- _____. Resolução 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial da União**, Brasília, Df, 30 dez. 2009, n. 249, p. 81-84.
- _____. Resolução 454, de 1 de novembro de 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob a jurisdição nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, Df, 18 nov. 2012, n. 216, p. 18.
- CRISTOFOLETTI, S.R.; MORENO, M.M.T. Granulometria por difração a laser e sua relação com a faciologia das rochas argilosas da formação Corumbataí-SP. **Cerâmica**, v. 63, p. 303-310, 2017.

DANTAS, M.E.; VIERO, A.C.; SILVA, D.R.A. Origem das paisagens. In: VIERO, A.C.; SILVA, D.R.A. **Geodiversidade do estado do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: CRPM, 2010. p. 51-102.

DELAPP, R.C.; LEBOEUF, E.J. Thermal analysis of whole soils and sediment. **Journal of Environmental Quality**, v. 33, p. 330-337, 2004.

DENARI, G.B.; CAVALHEIRO, E.T.G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. São Carlos: IQSC, 2012.

DEPARTAMENTO DE MEIO AMBIENTE. **Plano de manejo da reserva biológica municipal Moreno Fortes, Dois Irmãos das Missões, Rio Grande do Sul, Brasil**. Disponível em: <<http://www.rebiomorenofortes.com.br/>>. Acesso em: 30 jul. 2012.

DEPARTAMENTO DE RECURSOS HÍDRICOS. **Relatório anual sobre a situação dos recursos hídricos no estado do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: Secretária do Meio Ambiente, 2008.

DEPAULA, F.C.F.; MOZETO, A.A. Biogeochemical evolution of trace elements in a pristine watershed in the Brazilian southeastern coastal region. **Applied Geochemistry**, v.16, p.1139-1151, 2001.

DIAS, J.A. Análise granulométrica. In: _____. **A Análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos**. Algarve: Universidade de Algarve, 2004.

DIAS, J.C.; LIMA, W.N. Comparação de métodos para a determinação de matéria orgânica em amostras ambientais. **Revista Científica da UFPA**, v. 4, p. 22-29, 2004.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: EMBRAPA, 2013.

ESSINGTON, M.E. **Soil and water chemistry an integrative approach**. Boca Raton: CRC Press, 2004.

ESTEVES, F.A.; CAMARGO, A.F.M. Sedimento límnicos. In: ESTEVES, F.A. (Coord.). **Fundamentos de limnologia**. 3.ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. p. 339-354.

ESTEVES, F.A.; LEAL, J.J.F.; CALLISTO, M. Comunidade bentônica. In: ESTEVES, F.A. (Coord.). **Fundamentos de limnologia**. 3.ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. p. 581-607.

EUROPEAN SEDIMENT RESEARCH NETWORK. **Contaminated sediments in european river basins**. Netherlands: SEDNET, 2004.

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

FAGNANI, E. et al. Sulfetos volatizáveis por acidificação e metais extraídos simultaneamente na avaliação de sedimentos de água docê. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 9, p. 1618-1628, 2011.

FAN, W.; XU, Z.; WANG, W. Metal pollution in a contaminated bay: relationship between metal geochemical fractionation in sediments and accumulation in a polychaete. **Environmental Pollution**, v. 191, p. 50-57, 2014.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIZ ROESSLER. **Portaria Nº 85**. Dispõe sobre o estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) dos solos para 09 (nove) elementos químicos naturalmente presentes nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do Estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: FEPAM, 2014.

_____. **Bacia hidrográfica do rio da Várzea**. Porto Alegre: FEPAM, 2018. Disponível em: <<http://www.fepam.rs.gov.br/>>. Acesso em: 20 fev. 2018.

_____. **Termo de referência estudos ambientais regionais da bacia do Rio da Várzea, região hidrográfica do Rio Uruguai**. Porto Alegre: FEPAM, 2015. Disponível em: <http://www.fepam.rs.gov.br/Rio_Varzea_Estudos_Ambientais>. Acesso em: 20 jan. 2019.

FILIZOLA, H.F.; GOMES, M.A.F.; SOUZA, M.D. A Importância e as formas de amostragem em estudos ambientais. In: FILIZOLA, H.F.; GOMES, M.A.F.; SOUZA, M.D. (Ed.). **Manual de procedimentos de coleta de amostras em áreas agrícolas para análise da qualidade ambiental**: solo, água e sedimentos. Jaguariúna: EMBRPA Meio Ambiente, 2006a. Cap. 1, p. 17-23.

_____. Amostragem de solos. In: FILIZOLA, H.F.; GOMES, M.A.F.; SOUZA, M.D. (Ed.). **Manual de procedimentos de coleta de amostras em áreas agrícolas para análise da qualidade ambiental**: solo, água e sedimentos. Jaguariúna: EMBRPA Meio Ambiente, 2006b. Cap. 2, p. 25-36.

_____. Amostragem de solos para análise de metais pesados. In: FILIZOLA, H.F.; GOMES, M.A.F.; SOUZA, M.D. (Ed.). **Manual de procedimentos de coleta de amostras em áreas agrícolas para análise da qualidade ambiental**: solo, água e sedimentos. Jaguariúna: EMBRPA Meio Ambiente, 2006c. Cap. 3, p. 37-47.

FRITZSONS, E. et al. As Alterações de qualidade da água do Rio Capivari com o deflúvio: um instrumento de diagnóstico da qualidade ambiental. **Revista Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 8, n. 4, p. 239-248, 2003.

_____. A Influência das atividades mineradoras na alteração do pH e da alcalinidade em águas fluviais: o exemplo do rio Capivari, região do carste paranaense. **Revista Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 3, p. 381-390, 2009.

GEORGAKOPOULOU, M. et al. Development and calibration of a WDXRF routine applied to provenance studies on archaeological ceramics. **X-Ray Spectrometry**, v. 46, p. 186-199, 2017.

GERBERSDORF, S.U.; WIEPRECHT, S. Biostabilization of cohesive sediments: revisiting the role of abiotic conditions, physiology and diversity of microbes, polymeric secretion, and biofilm architecture. **Gebiology**, v. 13, p. 68-97, 2015.

GERBERSDORF, S.U. et al. Anthropogenic pollutants affect ecosystem services of freshwater sediments: the need for a “triad plus x” approach. **Journal of the Soils and Sediment**, v. 11, p.1099-1114, 2011.

GERBERSDORF, S.U. et al. Anthropogenic trace compounds (ATCs) in aquatic habitats - research needs on sources, fate, detection and toxicity to ensure timely elimination strategies and risk management. **Environment International**, v. 79, p. 85-105, 2015.

GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. **Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz, 2004.

GRAPHPAD SOFTWARE. **Quick calcs outlier calculator**. Disponível em:<<http://graphpad.com/quickcalcs/Grubbs1.cfm>>. Acesso em 3 dez. 2018.

GUANDIQUE, M.E.G.; MORAIS, L.C. Recursos hídricos e indicadores hidrológicos. In: ROSA, A.H.; FRACETO, L.F.; MOSCHINI-CARLOS, V. (Org.). **Meio ambiente & sustentabilidade**. Porto Alegre: Bookman, 2012. Cap. 5, p. 103-125.

GUIMARÃES, J.R.; MANIERO, M.G. Tratamento de Água e Efluentes Líquidos. In: ROSA, A.H.; FRACETO, L.F.; MOSCHINI-CARLOS, V. (Org.). **Meio ambiente & sustentabilidade**. Porto Alegre: Bookman, 2012. Cap. 14, p. 322-345.

HAMMER, Ø. **Past paleontological statistics (version 3.08)**. Oslo: Natural History Museum University of Oslo, 2015.

HANIF, N. et al. Geo-accumulation and enrichment of trace metals in sediments and their associated risks in the Chenab River, Pakistan. **Journal of Geochemical Exploration**, Netherlands, v. 165, p. 62-70, 2016.

HARTMANN, L.A.; PERTILLE, J.; DUARTE, L.C. Giant-geode endowment of tumuli in the Veia Alta flow, Ametista do Sul. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 77, p. 51-57, 2017.

HARTMANN, L.A. et al. Controls on prolate and oblate geode geometries in the Veia Alta basalt flow, largest world producer of amethyst, Paraná volcanic province, Brazil. **Ore Geology Review**, Netherlands. v. 66, p. 243-251, 2015.

HERATH, D. et al. Using multiple methods to assess heavy metal pollution in an urban city. **Environmental Monitoring Assessment**, Netherlands, v. 190, n. 11, p. 657-671, Nov. 2018.

HOLLER, F.J.; SKOOG; D.A.; CROUCH; S.R. Métodos térmicos. In: _____. **Princípios de análise instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2009. p. 864-875.

HORTELLANI, M.A. et al. Assessment of metal concentration in the billings reservoir sediments, São Paulo state, Southeastern Brazil. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 1, p. 58-67, 2013.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. Orientação sobre validação de métodos analíticos: documento de caráter tentativo – revisão 7. Rio de Janeiro: INMETRO, 2018. (DOQ - CGCRE - 008).

JUCHEM, P. L. Materiais gemológicos do RS. In: HINRICHS, R. (Org.). **Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2014. p. 45-58.

JUCHEN, C.R. et al. Use of legal reserve areas as geochemical background in hidrosedimentology studies. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, p. 1950-1959, 2014.

KALENDER, L.; UÇAR, S.Ç. Assessment of metal contamination in sediments in the tributaries of the Euphrates River, using pollution indices and the determination of the pollution source, Turkey. **Journal of Geochemical Exploration**, Netherlands, v. 134, p. 73-84, 2013.

KÄMPF, N.; STRECK, E.V. Solos. In: VIERO, A.C.; SILVA, D.R.A. **Geodiversidade do estado do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: CRPM, 2010. p. 51-70.

KASPER, C.B. et al. Composição e abundância relativa dos mamíferos de médio e grande porte no Parque Estadual do Turvo, Rio Grande do Sul, Brasil. **Revista Brasileira de Zoologia**, v. 24, n. 4, p. 1087-1100, 2007.

KONTOS, K.N. et al. A Robust X-ray fluorescence technique for multielemental analysis of solid samples. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, p. 120-130, 2016.

KÖPPEN, W. **Climatologia**: con un estudio de los climas de la Tierra. México: Fondo de Cultura Económica, 1931.

LIU, M. et al. Effects of sintering temperature on the characteristics of lightweight aggregate made from sewage sludge and river sediment. **Journal of Alloys and Compounds**, Netherlands, v. 748, p. 522-527, 2018.

LONE, A.M. et al. Environmental magnetism and heavy metal assemblages in lake bottom sediments, Anchar Lake, Srinagar, NW Himalaya, India. **International Journal of Environmental Research**, Iran, 2018. DOI: 10.1007/s41742-018-0108-9.

LUÍS, A.T. et al. Environmental impact of mining activities in the Lousal area (Portugal): chemical and diatom characterization of metal-contaminated stream sediments and surface water of Corona stream. **Science of the Total Environment**, Netherlands, v. 409, p. 4312-4325, 2011.

LUOMA, S.N.; RAINBOW, P.S. **Metal contamination in aquatic environments: science and lateral management**. New York: Cambridge, 2008. 573 p

LUOMA, S.N.; CAIN, D.J.; RAINBOW, P.S. Calibrating biomonitors to ecological disturbance: a new technique for explaining metal effects in natural waters. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 6, n. 2, p. 199-209, 2009.

MAANAN, M. et al. Environmental and ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Nador lagoon Morocco. **Ecological Indicators**, Netherlands, v. 48, p. 616-626, 2015.

MACDONALD, D.D.; INGERSOLL, C.G.; BERGER, T.A. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, Germany, v. 39, p. 20-31, 2000.

MACEDO NETO, D.; FROEHNER, S.; SANEZ, J. Spatial variation of metals and phosphorus in sediments of a river influenced by urbanization. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, Porto Alegre, v. 22, e. 14, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/2318-0331.011716054>.

MANCUSO, M.A. et al. Determination of the chemical properties of water and sediments in agricultural land use by using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Geologia USP: série científica**, v. 16, n. 1, p. 85-100, mar. 2016.

MARCON, G.T.G. et al. Relation between the sedimentary organic record and the climatic oscillations in the Holocene attested by palynofacies and organic geochemical analyses from a pond of altitude in southern Brazil. **Annals of the Brazilian Academy of Sciences**, v. 86, n. 3, p. 1077-1099, 2014.

MATSCHULLAT, J.; OTTENSTEIN, R.; REIMANN, C. Geochimical background - can we calculate it?. **Journal of Environmental Geology**, Australia, v. 39, n. 9, p. 990-1000, 2000.

MCLENNAN, S.M.; TAYLOR, S.R. The geochemical evolution of the continental crust. **Reviews of Geophysics**, v.33, n. 2, p. 241-265, 1995.

MELO, V.F. et al. Chumbo e zinco em águas e sedimentos de área de mineração e metalurgia de metais. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 1, p. 22-29, 2012.

MIGUEL, P. et al. Variáveis mineralógicas preditoras de fontes de produção de sedimentos, em uma bacia hidrográfica do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, p. 783-796, 2014.

MINERAIS DO PARANÁ S./A. **Atlas geoquímico da folha de Curitiba: SG-22-XD-I**. Curitiba: MINEROPAR, 2001.

MINISTRY OF INFRASTRUCTURE AND THE ENVIRONMENT OF THE NETHERLANDS. **Guidance document for sediment assessment**: methods to determine to what extent the realization of water quality objectives of a water system is impeded by contaminated sediments. Leiden: MIE, 2010.

MOREIRA, L.B. et al. Assessing legacy contaminants in sediments from marine protected areas of the coast of São Paulo (Brazil). **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 65, n. 4, p. 549-563, 2017.

MOZETO, A.A. et al. Esquema de avaliação integrada e hierárquica da qualidade de sedimentos. In: _____. **Projeto Qualised: métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce.** São Carlo: Cubo, 2006. p. 193-221.

MOZETO, A.A.; ZAGATTO, P.A. Introdução de agentes químicos no ambiente. In: ZAGATTO, P.A.; BERTOLETTI, E. (Ed.). **Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações.** São Carlos: RiMa, 2008. p. 15-38.

MUSEU DE SOLOS DO RIO GRANDE DO SUL. **Solos de planalto:** unidade de Passo Fundo. 2019. Disponível em: <<http://w3.ufsm.br/msrs/index.php/explore/solos/121-um-passo-fundo>>. Acesso em: 10 jan. 2019.

NEDRICH, S.M. et al. Biogeochemical controls on the speciation and aquatic toxicity of vanadium and other metals in sediments from a river reservoir. **Science of the Total Environment**, Netherlands, v.612, p.313-320, 2018.

NETZSCH - Equipamento de análise termal modelo STA 449 F3 Jupiter. Disponível em:<<https://www.netzsch-thermal-analysis.com/pt/produtos-solucoes/termogravimetria-calorimetria-exploratoria-diferencial-simultaneas/sta-449-f3-jupiter/>>. Acesso em: 12 jan. 2019.

NUSZ, J.B. et al. Use of multiple lines of evidence to provide a realistic toxic substances control act ecological risk evaluation based on monitoring data: D4 case study. **Science of the Total Environment**, v. 636, p. 1382-1395, 2018.

OLIVEIRA-FILHO, E.C.; MUNIZ, D.H.F.; LIMA, J.E.F.W. Método de toxicidade com sedimentos na avaliação dos efeitos de rejeito de mineração sobre peixes. In: LIMA, J.E.F.N.; LOPES, W.T.A. (Org.). **Engenharia de sedimentos: na busca de soluções para problemas de erosão e assoreamento.** Brasília: ABRH, 2011. p. 113-120.

ONTARIO MINISTRY OF ENVIRONMENT AND ENERGY. **Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario.** Ontario: OMEE, 1993.

ONTIVEROS-CUADRAS, J.F. et al. Mineralogical signatures and sources of recent sediment in a large tropical lake. **International Journal of Sediment Research**, China, v. 33, p. 183-190, 2018.

PAGNOSSIN, E.M.; PIRES, C.A.F. Silicose em garimpeiros de ametista do sul, Brasil. **Hygeia Revista Brasileira de Geografia Médica e da Saúde**, v. 4, n. 7, p. 51-71, 2008.

PARRON, L.M.; MUNIS, D.H.F.; PEREIRA, C.M. Amostragens para análise físico-química. In: _____. **Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água.** Colombo: Embrapa Florestas, 2011. p. 28-45. (Documento, 232).

PASCAUD, G. et al. Particulate transport and risk assessment of Cd, Pb and Zn in a Wadi contaminated by runoff from mining wastes in a carbonated semi-arid context. **Journal of Geochemical Exploration**, Netherlands, v. 152, p. 27-36, 2015.

PEJMAN, A. et al. A New index for assessing heavy metals contamination in sediments: a case study. **Ecological Indicators**, Netherlands, v. 58, p. 365-373, 2015.

PEJON, O. J. et al. **Engenharia ambiental: conceitos, tecnologia e gestão**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013. p. 15-46.

PERIOTTO, F.; CIELO FILHO, R. A Mata ciliar: conceituação, considerações sobre conservação, ecologia e recuperação. In: POLETO, C. (Org.). **Bacias hidrográficas e recursos hídricos**. Rio de Janeiro: Interciência, 2014. p. 73-92.

PHILIPPI JR., A.; SILVEIRA, V.F. Controle da qualidade das águas. In: PHILIPPI JR.A. (Ed.). **Saneamento, saúde e ambiente**. São Paulo: EDUSP, 2005. p. 53-99.

PINET, S. et al. A SEM-based method to determine the mineralogical composition and the particle size distribution of suspended sediment. **International Journal of Sediment Research**, China, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2018.10.005>.

PINTO, M.V.; HARTMANN, L.A. Flow-by-flow chemical stratigraphy and evolution of thirteen Serra Geral Group basalt flows from Vista Alegre, southernmost Brazil. **Annals of Brazilian Academy of Sciences**, v. 83, p. 425-440, 2011.

PLANTE, A.F.; PERNES, M.; CHEMU, C. Changes in Clay-associated organic matter quality in a c depletion sequence as measured by differential thermal analyses. **Geoderma**, Netherlands, v. 129, p. 186-199, 2005.

PODGAISKI, L.R. et al. Araneofauna (Arachnida; Araneae) do Parque Estadual do Turvo, Rio Grande do Sul, Brasil. **Biota Neotropical**, v. 7, n. 2, p. 1-15, 2007.

POLAKOWSKI, C. et al. Influence of the sand particle shape on particle size distribution measured by laser diffraction method. **International Agrophysics**, Poland, v. 28, n.2, p.195-200, 2014.

POMPÊO, M. et al. Biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano (reservatório Guarapiranga - São Paulo (SP), Brasil): há toxicidade potencial e heterogeneidade espacial?. **Geochimica Brasilienses**, v. 27, n. 2, p. 104-119, 2013.

POMPÊO, M.L.M. et al. Chemical elements in superficial sediments of five reservoirs in the catalonia and Aragon regions (Spain): is there an anthropogenic contribution?. In: PÔMPEO, M. (Org.). **Ecologia de reservatórios e interfaces**. São Paulo: IB/USP, 2015. p. 251-277.

PORT, D.; FISCH, F. Aves da reserva biológica municipal Moreno Fortes, Rio Grande do Sul, Brasil. **Ornithologia**, v.5, n. 2, p. 92-107, 2013.

PUSCEDDU, F.H. et al. Environmental risk assessment of freshwater sediments contaminated with triclosan. **Ecotoxicology and Environmental Contamination**, v.12, n.1, p.11-16, 2017.

REMOR, M.B. et al. Sediment geochemistry of the urban Lake Paulo Gorski. **International Journal of Sediment Research**, China, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijsrc.2018.04.009>.

RIO GRANDE DO SUL (Estado). Decreto 47.168, de 7 de abril de 2010. Altera o decreto 30.645, de 22 de abril de 1982. **Diário Oficial do Estado do Rio Grande do Sul**, Porto Alegre, 8 abr. 2010, p.5

RIO GRANDE DO SUL (Estado). PORTARIA SEMA 42/2011, CRIA O CONSELHO CONSULTIVO DO PARQUE ESTADUAL DO PAPAGAIO-CHARÃO E DÁ OUTRAS PROVIDÊNCIAS. **Diário Oficial do Estado do Rio Grande do Sul**, Porto Alegre, 2 ago. 2011.

ROCHA, J.C.; ROSA, A.H.; CARDOSO, A.A. Recursos hídricos. In: _____. **Introdução a química ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2009. p. 41-92.

RODRIGUES, A.P.C. et al. **Avaliação de risco ecológico**: conceitos básicos, metodologia e estudo de caso. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2011.

RODRIGUES, A.S.L.; NALINI JR., H.A. Valores de *background* geoquímico e suas implicações em estudos ambientais. **Geociências**, v. 62, n. 2, p. 155-165, 2009.

ROSENSTENGEL, L.M.; HARTMANN, L.A. Geochemical stratigraphy of lavas and fault-block structures in the Ametista do Sul geode mining district, Paraná volcanic province, southern Brazil. **Ore Geology Reviews**, Netherlands, v. 48, p. 332-348, 2012.

ROUSSEAU, R.M. Detection Limit and Estimate of Uncertainty of Analytical XRF RESULTS. **The Rigaku Journal**, v.18, n.1, p.33-47, 2001.

ROUSSEAU, R. How to Apply the Fundamental Parameters Method to the Quantitative X-ray Fluorescence Analysis of Geological Materials. **Journal of Geosciences and Geomatics**, 1(1), 1-7, 2013.

RYAN, J.G. et al. Application of a handheld X-ray fluorescence spectrometer for real-time, high-density quantitative analysis of drilled igneous rocks and sediments during IODP expedition 352. **Chemical Geology**, v.451, p. 55-66, 2017.

RYZAK, M.; BIEGANOWSKI, A. Methodological aspects of determining soil particle-size distribution using the laser diffraction method. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 174, p. 624-633, 2011.

SANTOLIN, C.V.A. et al. Distribution and environmental impact evaluation of metals in sediments from the Doce River Basin, Brazil. **Environmental Earth Sciences**, Germany, v.74, p. 1235-1248, 2015.

SANTOS, S. et al. Poluição aquática. In: ROSA, A.H.; FRACETO, L.F.; MOSCHINI-CARLOS, V. **Meio ambiente e sustentabilidade**. Porto Alegre: Bookman, 2012. p. 17-46.

SCHEFFER, E.W.O.; BURSCH, O.M. Qualidade da água. GEALH, A.M.; MELO, M.S.; MORO, R.S. (Org.). **Pitangui, rio de contrastes**: seus lugares, seus peixes, sua gente. Ponta Grossa: Ed. UEPG, 2010.

SCHEFFER, E.W.O. et al. Características físico-químicas e biológicas das águas. **Rio São João, Carambeí, PR**: fonte de vida, cuidados devidos. Ponta Grossa: Ed. UEPG, 2014.

SCHMIDT, L.S.; BARCELLOS, A. Abundância e riqueza de espécies de Heteroptera (Hemiptera) do Parque Estadual do Turvo, sul do Brasil: Pentatomoidea. **Iheringia**, v. 97, n. 1, p. 73-79, 2007.

SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE E INFRAESTRUTURA. **Reserva biológica municipal Moreno Fortes**. Disponível em:<<http://www.sema.rs.gov.br/reserva-biologica-municipal-moreno-fortes>>. Acesso em: 4 mar. 2018.

_____. **Relatório anual sobre a situação dos recursos hídricos no Estado do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: SEMA, 2012.

_____. **Plano de manejo do Parque Estadual do Turvo**. Porto Alegre: SEMA, 2005.

SHEIN, E.V.; MILANOVSKII, E.Y.; MOLOV, A.Z. The Effect of organic matter on the difference between particle-size distribution data obtained by the sedimentometric and laser diffraction methods. **Eurasian Soil Science**, v. 39, p. 84-90, 2006.

SILVA, A.F. et al. Evaluation of trace metal levels in surface sediments of the Sergipe River Hydrographic Basin, Northeast Brazil. **Journal of Chemical Society**, v. 23, n.9, p. 1669-1679, 2012.

SILVA, D.C. et al. Trace elements in river waters and sediments before and after a mining dam breach (BENTO RODRIGUES, BRAZIL). **Química Nova**, São Paulo, v. 41, n. 8, p. 857-866, 2018.

SILVA, P.P.; SANTOS, L.T.S.O.; JESUS, T.B. Assessment of heavy metal contamination in sub-tropical riverine sediments using geoaccumulation index. **Ecotoxicology and Environmental Contamination**, v. 12, n. 1, p. 1-9, 2017.

SILVA, P.R.B. et al. Comparison of the analytical performance of EDXRF and FAAS techniques in the determination of metal species concentrations using protocol 3050B (USEPA). **International Journal River Basin Management**, v. 14, p. 401-406, 2016.

SILVÉRIO, P.F. et al. Valores-guia de qualidade de sedimentos de ambientes aquáticos continentais e valores de referência de metais e metalóides em sedimentos. In: _____. **Projeto Qualised**: métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce. São Carlo: Cubo, 2006. p. 71-89.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE RECURSOS HÍDRICOS. **Portal widroweb, v2.0.0.1**. 2019. Disponível em:<www.snirh.gov.br/hidroweb/publico/apresentacao.jsf>. Acesso em: 3 jan. 2019.

SUGUIO, K. Determinação das propriedades das rochas sedimentares em laboratório. In: _____. **Introdução à sedimentologia**. São Paulo: Blucher, 1937.

SUNDARARAJAN; S. et al. Ecological risk assessment of trace metal accumulation in sediments of Veraval Harbor, Gujarat, Arabian Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 114,

p. 592-601, 2017.

TAUBNER, H.; ROTH, B.; TIPPKÖTTER, R. Determination of soil texture: comparison of the sedimentation method and the laser-diffraction analysis. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 172, p. 161-171, 2009.

TIWARI, M. et al. Depth profile of major and trace elements in estuarine core sediment using the EDXRF technique. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 80, p. 78-83, 2013.

TORRES, E. et al. Benthic metal fluxes and sediment diagenesis in a water reservoir affected by acid mine drainage: a laboratory experiment and reactive transport modeling. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 139, p. 344-361, 2014.

TREJO, F.; RANA, M.S.; ANCHEYTA, J. Thermogravimetric determination of coke from asphaltenes, resins and sediments and coking kinetics of heavy crude asphaltenes. **Catalysis Today**, Netherlands, v. 150, p. 272-278, 2010.

TUNDISI, J.G. **Recursos hídricos no Brasil: problemas, desafios e estratégias para o futuro**. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciência, 2014.

TUREKIAN, K.K.; WEDEPOHL, K.H. Distribution of the elements in some major units of earth's crust. **Geological Society of America Bulletin**, v. 72, p. 175-192, 1961.

UHLIG, S.; MÖCKEL, R.; PLEBOW, A. Quantitative analysis of sulphides and sulphates by WD-XRF: capability and constraints. **X-Ray Spectrometry**, v. 45, p. 133-137, 2016.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Acid digestion of sediments, sludge's and soils**. Office of research and development revision 2. Washington, D.C.: USEPA, 1996. (Protocol 3050b).

_____. **Procedure for the derivation of equilibrium partitioning sediment benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms: metal mixtures (cadmium, cooper, lead, nickel, silver and zinc)**. Office of research and development. Washington, D.C.: USEPA, 2005. (EPA-600-R-02-011).

_____. **Microwave assisted acid digestion of sediments, sludge's, soils and oil's**. Office of research and development revision 1. Washington, D.C.: USEPA. 2007. (Protocol 3051a).

UNITED STATES OF ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY; NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION; ENVIRONMENT CONSULTANTS. **Sheboygan river and harbor: aquatic ecological risk assessment**. Seattle: NOAA; EVS, 1998.

VIERO, A.C. Geodiversidade: adequabilidades/potencialidades e limitações frente ao uso e à ocupação. In: VIERO, A.C.; SILVA, D.R.A. **Geodiversidade do estado do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: CRPM, 2010. p. 143-212.

VOIGT, C.L.; SILVA, C.P.; CAMPOS, S.X. Avaliação da bioacumulação de metais em *Cyprinus carpio* pela interação com sedimento e água de reservatório. **Química Nova**, São Paulo, v. 39, n. 2, p. 180-188, 2016.

VOLPATO, S.B.; MENEZES, C.T.B.; SILVA, J.V.F. Recuperação ambiental de ecossistemas aquáticos em regiões estuarinas: estudos aplicados para o tratamento de sedimentos contaminados pela drenagem ácida de mina na Bacia Hidrográfica do Rio Urussanga, Santa Catarina. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 2, p. 313-316, 2017.

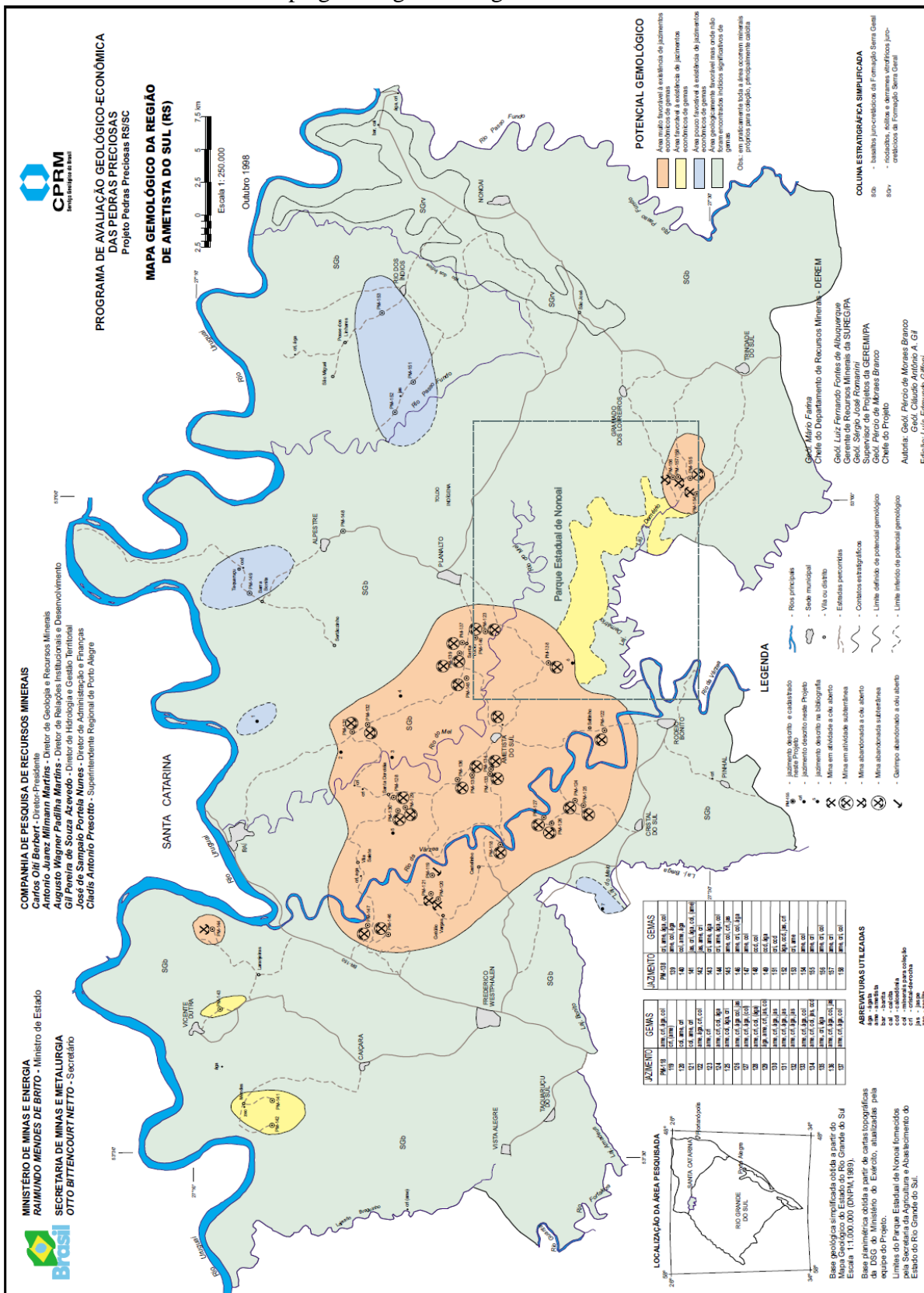
VOSOOGH, A.; SAEEDI, M.; LAK, R. Heavy metals relationship with water and size-fractionated sediments in rivers using canonical correlation analysis (CCA) case study, rivers of south western Caspian Sea. **Environmental Monitoring and Assessment**, p. 188-603, 2016.

WILDNER, W.; LOPES, R.C. Evolução Geológica: do paleoproterozoico ao recente. In: VIERO, A.C.; SILVA, D.R.A. **Geodiversidade do estado do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: CRPM, 2010. p. 15-34.

YUAN, H. et al. Speciation and bioavailability of heavy metals in sediments taken from wetland in the huaihe river basin. **Journal of Environmental Engineering**, v. 1, n. 3, p. 1-7, 2015.

ANEXOS

Anexo 1 - Mapa gemológico da região de Ametista do Sul - RS



Fonte: CRPM.

Anexo 2 - Campanhas e coordenadas dos pontos de coleta amostral de sedimentos de fundo e solos de margens no Rio da Várzea - RS

Pontos	Sigla	Coordenadas		Campanha	Data	Material coletado
Barra Funda	BF	27° 55' 22'' S	53° 02' 52'' W	1°	02/07/2016	Sedimentos
Rodeio Bonito	RB	27° 26' 33'' S	53° 10' 13'' W	2°	17/09/2016	Sedimentos e solos
Ametista do Sul	A	27° 21' 44'' S	53° 15' 16'' W			
Iraí - Ponte Velha	IPV	27° 16' 33'' S	53° 18' 07'' W	3°	01/11/2016	Sedimentos
Iraí - BR 386	IBR	27° 13' 25'' S	53° 19' 31'' W			

Fonte: Autor.

Anexo 3 – Fotos das campanhas amostrais e dos pontos de coleta amostral de sedimentos e solos da bacia hidrográfica do Rio da Várzea - RS .

Ponto Amostral Ponte de Iraí na BR 386 - 1ª Campanha



Fonte: Autor.

Ponto Amostral Ponte velha de Iraí - 1ª Campanha



Fonte: Autor.

Ponto Amostral Ponte de Ametista do Sul - 1ª Campanha



Fonte: Autor.

Ponto Amostral Ponte de Rodeio Bonito - 1ª Campanha



Fonte: Autor.

Ponto Amostral Ponte de Barra Funda - 1ª Campanha



Fonte: Autor.

Ponto Amostral Ponte de Ametista do Sul - 2ª Campanha



Fonte: Autor.

Ponto Amostral Ponte de Iraí BR 386 - 2ª Campanha



Fonte: Autor.

Ponto Amostral Ponte de Barra Funda - 3ª Campanha



Fonte: Autor.


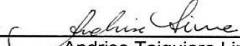
Anexo 4 - Pontos amostrais de solos nas áreas de preservação da Bacia Hidrográfica do Rio da Várzea

Local	Ponto	Subamostras (coordenadas)*
Parque Estadual do Turvo	PET-1	S 27° 23,508' W 53° 25,533' S 27° 13,434' W 53° 51,134' S 27° 13,453' W 53° 51,171' S 27° 13,438' W 53° 51,132' S 27° 13,430' W 53° 51,137'
	PET-2	S 27° 12,454' W 53° 51,170' S 27° 12,458' W 53° 51,167' S 27° 12,455' W 53° 51,158' S 27° 12,454' W 53° 51,145' S 27° 12,542' W 53° 52,149'
	PET-3	S 27° 11,046' W 53° 50,815' S 27° 11,047' W 53° 50,812' S 27° 11,038' W 53° 50,806' S 27° 11,049' W 53° 50,810' S 27° 11,051' W 53° 50,830'
	PET-4	S 27° 11,053' W 53° 50,777' S 27° 09,804' W 53° 51,762' S 27° 09,807' W 53° 51,756' S 27° 09,970' W 53° 51,738' S 27° 09,978' W 53° 51,756'
	PET-5	S 27° 08,832' W 53° 52,957' S 27° 08,323' W 53° 52,940' S 27° 08,314' W 53° 52,973' S 27° 08,318' W 53° 52,963' S 27° 08,316' W 53° 52,969'
Parque Estadual do Papagaio Charão	PEPC-1	S 27° 54,764' W 52° 48,968' S 27° 54,748' W 52° 48,962' S 27° 54,758' W 52° 48,961' S 27° 54,772' W 52° 48,966' S 27° 54,771' W 52° 48,962'
	PEPC-2	S 27° 54,271' W 52° 48,979' S 27° 54,266' W 52° 48,981' S 27° 54,262' W 52° 48,988' S 27° 54,276' W 52° 48,987' S 27° 54,282' W 52° 48,985'
	PEPC-3	S 27° 53,786' W 52° 49,091' S 27° 53,809' W 52° 49,061' S 27° 53,796' W 52° 49,058' S 27° 53,805' W 52° 49,048' S 27° 53,785' W 52° 49,056'
	PEPC-4	S 27° 53,590' W 53° 49,368' S 27° 53,601' W 53° 49,378' S 27° 53,615' W 53° 49,391' S 27° 53,589' W 53° 49,399' S 27° 53,593' W 53° 49,364'
	PEPC-5	S 27° 53,264' W 53° 49,602' S 27° 53,252' W 53° 49,588' S 27° 53,260' W 53° 49,593' S 27° 53,267' W 53° 49,576' S 27° 53,379' W 53° 49,573'
Reserva Biológica Municipal Moreno Fortes	RBMMF-1	S 27° 36,398' W 53° 29,817' S 27° 36,369' W 53° 29,803' S 27° 36,391' W 53° 29,585' S 27° 36,376' W 53° 29,675' S 27° 36,380' W 53° 29,785'
	RBMMF-2	S 27° 36,293' W 53° 30,075' S 27° 36,318' W 53° 30,070' S 27° 36,313' W 53° 30,082' S 27° 36,285' W 53° 30,067' S 27° 36,304' W 53° 30,062'
	RBMMF-3	S 27° 36,311' W 53° 30,272' S 27° 36,317' W 53° 30,269' S 27° 36,307' W 53° 30,282' S 27° 36,325' W 53° 30,272' S 27° 36,318' W 53° 30,2782'
	RBMMF-4	S 27° 36,424' W 53° 30,447' S 27° 36,446' W 53° 30,453' S 27° 36,432' W 53° 30,434' S 27° 36,392' W 53° 30,424' S 27° 36,440' W 53° 30,426'
	RBMMF-5	S 27° 36,446' W 53° 30,453' S 27° 36,695' W 53° 30,525' S 27° 36,695' W 53° 30,513' S 27° 36,685' W 53° 30,523' S 27° 36,673' W 53° 30,508'

*GPS Garmin (Oregon 550), coletas no PET e RBM-MF no dia 05/08/2018 e PEP no dia 06/08/2018.

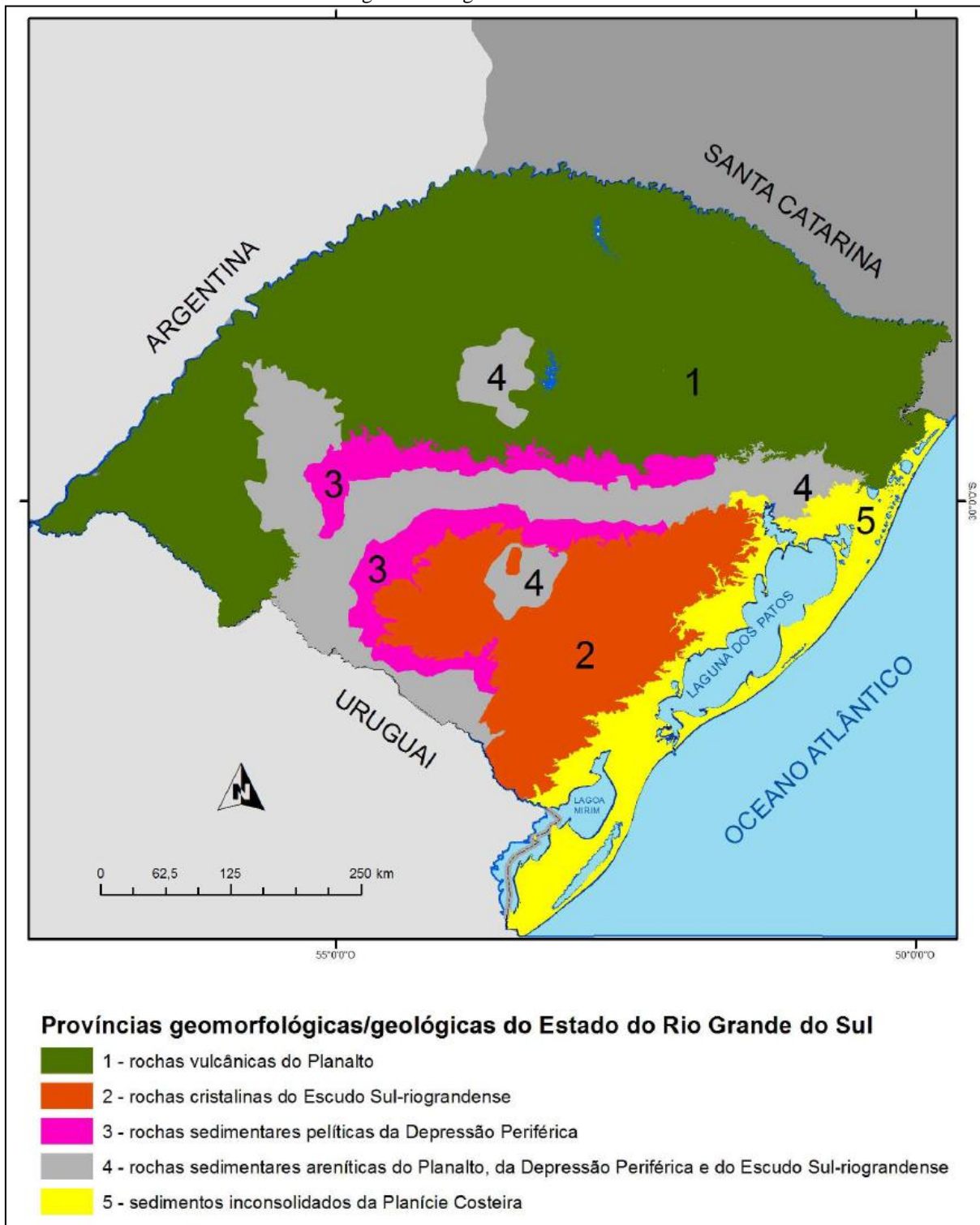
Fonte: Autor.

Anexo 5 - Autorizações dos órgãos ambientais para coleta de solos nas áreas de preservação ambiental

 ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL SECRETARIA DO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL - SEMA DEPARTAMENTO DE BIODIVERSIDADE DIVISÃO DE UNIDADES DE CONSERVAÇÃO	
AUTORIZAÇÃO PARA PESQUISA EM UNIDADE DE CONSERVAÇÃO 09/2017	
A Divisão de Unidades de Conservação, com base na Instrução Normativa SEMA nº 06/2014 e com base no Parecer nº 30/2017 DUC, Parecer nº 01/2017 e Parecer nº 03/2017 PETV, autoriza o projeto de pesquisa a seguir identificado , nas condições constantes neste documento.	
Título do projeto:	
Influência das atividades de mineração no risco associado aos sedimentos de fundo do rio da Várzea , Sul do Brasil: abordagem "Triad plus X"	
Número de cadastro do projeto na DUC: 570	
Pesquisadores: Paulo Roberto Bairros da Silva (responsável), Cristiano Poeto (orientador)	
Instituição a que o projeto se vincula: Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)	
Tipo de material a ser coletado: amostras de solo	
Unidade de Conservação em que será desenvolvido o projeto: Parque Estadual do Turvo e Parque Estadual do Papagaio Charão	
Condições gerais e específicas:	
1. Esta Autorização não dispensa a exigência de Autorização de Ingresso para Pesquisador. 2. Mediante decisão motivada, a Divisão de Unidades de Conservação poderá suspender ou cancelar esta Autorização, caso ocorra descumprimento das normas da Instrução Normativa SEMA nº 06/2014 e legislação vigente.	
Validade da Autorização: 01 (um) ano	
Porto Alegre, 02 de março de 2017.  Andrise Taiquiara Lima Chefe da Divisão de Unidades de Conservação- DBIO/SEMA	
Andrise T. F. de Lima Chefe DUC/DBIO/SEMA ID. 3036065/03	
Endereço: Avenida Borges de Medeiros, 261, 11º andar – POA/RS – CEP 90020-021 Telefone: (51) 32888109 - E-mail: duc@sema.rs.gov.br	

Zimbra	paulo_bairros@usp.br
Re: reserva municipal Moreno Fortes	
De : Secretaria Meio Ambiente <smeioambientedim@gmail.com>	
Qua, 25 de Jan de 2017 09:36	
Assunto : Re: reserva municipal Moreno Fortes	
Para : paulo bairros <paulo_bairros@usp.br>	
SECRETARIO DO AMBIENTE SENHOR ANTONIO VALDONEZ AUTORIZA O SEU PROCEDIMENTO OK.ELE PEDIU PRA QUANDO VC VIER PASSAR DIRETO AQUI NA PREFEITURA NA SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE SOLICITA O DIA QUE VC VIM.OK AGUARDO RETORNO	

Anexo 6 - Domínios geomorfológicos do estado do Rio Grande do Sul.



Fonte: FEPAM (2014).

Anexo 7 - Resultados das análises *in situ* nas campanhas amostrais com o equipamento multiparâmetros Horiba U50.

Rio da Várzea-1ª Campanha							
Barra Funda - Ponte de Barra Funda (Ponte)							
Parâmetros	Margem direita	Margem esquerda	Centro	Média	D.P.	C.V.(%)	Intervalo de Confiança
Temperatura (°C)	16,05	16,02	15,87	16,0	0,10	0,6	0,1
Potencial Hidrogeniônico (pH)	4,34	4,46	4,64	4,5	0,15	3,37	0,2
Potencial Hidrogeniônico (pH mV)	68	60	50	59,3	9,02	15,20	10,2
Potencial Redox (ORP mV)	265	269	270	268,0	2,65	0,99	3,0
Condutividade Elétrica (mS/cm)	0,06	0,053	0,052	0,1	0,004	7,93	0,005
Turbidez (NTU)	8,8	8,3	8,3	8,5	0,29	3,41	0,3
Oxigênio Dissolvido (DO mg/L)	21,12	17,15	16,86	18,4	2,38	12,95	2,7
Sólidos Totais Dissolvidos (TDS g/L)	0,039	0,034	0,034	0,04	0,003	8,09	0,003

Rio da Várzea-1ª Campanha							
Rodeio Bonito - Ponte de Rodeio Bonito (Ponte)							
Parâmetros	Margem direita	Margem esquerda	Centro	Média	D.P.	C.V.(%)	Intervalo de Confiança
Temperatura (°C)	17,19	17	17,36	17,2	0,18	1,0	0,2
Potencial Hidrogeniônico (pH)	5,03	5,23	5,17	5,1	0,10	2,00	0,1
Potencial Hidrogeniônico (pH mV)	28	17	20	21,7	5,69	26,24	6,4
Potencial Redox (ORP mV)	204	224	241	223,0	18,52	8,31	21,0
Condutividade Elétrica (mS/cm)	0,06	0,06	0,058	0,1	0,001	1,95	0,001
Turbidez (NTU)	2,9	1,6	2,4	2,3	0,66	28,51	0,7
Oxigênio Dissolvido (DO mg/L)	21,72	18,41	17,2	19,1	2,34	12,24	2,6
Sólidos Totais Dissolvidos (TDS g/L)	0,039	0,039	0,038	0,04	0,001	1,49	0,001

Rio da Várzea-1ª Campanha							
Ametista - Ponte de Ametista (Ponte)							
Parâmetros	Margem direita	Margem esquerda	Centro	Média	D,P,	C,V,(%)	Intervalo de Confiança
Temperatura (°C)	16,5	16,75	16,76	16,7	0,15	0,9	0,2
Potencial Hidrogeniônico (pH)	4,59	4,54	4,67	4,6	0,07	1,43	0,1
Potencial Hidrogeniônico (pH mV)	54	56	49	53,0	3,61	6,80	4,1
Potencial Redox (ORP mV)	244	259	262	255,0	9,64	3,78	10,9
Condutividade Elétrica (mS/cm)	0,063	0,062	0,061	0,1	0,001	1,61	0,001
Turbidez (NTU)	2,4	2,5	2,5	2,5	0,06	2,34	0,1
Oxigênio Dissolvido (DO mg/L)	18,31	16,06	16,52	17,0	1,19	7,01	1,3
Sólidos Totais Dissolvidos (TDS g/L)	0,04	0,04	0,03	0,04	0,006	15,75	0,01

Rio da Várzea-1ª Campanha

Iraí - Ponte Velha (Ponte)

Parâmetros	Margem direita	Margem esquerda	Centro	Média	D,P,	C,V,(%)	Intervalo de Confiança
Temperatura (°C)	16,47	16,45	16,18	16,4	0,16	1,0	0,2
Potencial Hidrogeniônico (pH)	4,46	4,48	4,73	4,6	0,15	3,30	0,2
Potencial Hidrogeniônico (pH mV)	61	59	45	55,0	8,72	15,85	9,9
Potencial Redox (ORP mV)	242	248	261	250,3	9,71	3,88	11,0
Condutividade Elétrica (mS/cm)	0,069	0,065	0,061	0,1	0,004	6,15	0,005
Turbidez (NTU)	2,8	2,1	2,1	2,3	0,40	17,32	0,5
Oxigênio Dissolvido (DO mg/L)	16,19	17,49	19,53	17,7	1,68	9,49	1,9
Sólidos Totais Dissolvidos (TDS g/L)	0,045	0,042	0,04	0,04	0,003	5,94	0,003

Rio da Várzea-1ª Campanha

Iraí - BR386 (Ponte)

Parâmetros	Margem direita	Margem esquerda	Centro	Média	D,P,	C,V,(%)	Intervalo de Confiança
Temperatura (°C)	16,32	16,24	16,06	16,2	0,13	0,8	0,1
Potencial Hidrogeniônico (pH)	4,48	4,3	4,45	4,4	0,10	2,19	0,1
Potencial Hidrogeniônico (pH mV)	60	70	61	63,7	5,51	8,65	6,2
Potencial Redox (ORP mV)	234	255	242	243,7	10,60	4,35	12,0
Condutividade Elétrica (mS/cm)	0,069	0,069	0,062	0,1	0,004	6,06	0,005
Turbidez (NTU)	2,1	4,1	2,8	3,0	1,01	33,83	1,1
Oxigênio Dissolvido (DO mg/L)	11,19	21,43	16,19	16,3	5,12	31,47	5,8
Sólidos Totais Dissolvidos (TDS g/L)	0,045	0,045	0,04	0,04	0,003	6,66	0,003

Rio da Várzea-2ª Campanha

Barra Funda - Ponte de Barra Funda (Ponte)

Parâmetros	Margem direita	Margem esquerda	Centro	Média	D,P,	C,V,(%)	Intervalo de Confiança
Temperatura (°C)	17,53	17,51	17,57	17,5	0,03	0,2	0,0
Potencial Hidrogeniônico (pH)	3,91	3,7	4,29	4,0	0,30	7,54	0,3
Potencial Hidrogeniônico (pH mV)	109	121	88	106,0	16,70	15,76	18,9
Potencial Redox (ORP mV)	306	304	302	304,0	2,00	0,66	2,3
Condutividade Elétrica (mS/cm)	0,055	0,053	0,055	0,1	0,001	2,13	0,001
Turbidez (NTU)	19,8	18	17,3	18,4	1,29	7,02	1,5
Oxigênio Dissolvido (DO mg/L)	19,65	12,92	15,08	15,9	3,44	21,63	3,9
Sólidos Totais Dissolvidos (TDS g/L)	0,036	0,034	0,036	0,04	0,001	3,27	0,001

Rio da Várzea-2ª Campanha							
Rodeio Bonito - Ponte de Rodeio Bonito (Ponte)							
Parâmetros	Margem direita	Margem esquerda	Centro	Média	D,P,	C,V,(%)	Intervalo de Confiança
Temperatura (°C)	20,26	20,28	20,36	20,3	0,05	0,3	0,1
Potencial Hidrogeniônico (pH)	4,09	4,19	4,22	4,2	0,07	1,63	0,1
Potencial Hidrogeniônico (pH mV)	100	95	93	96,0	3,61	3,76	4,1
Potencial Redox (ORP mV)	252	270	279	267,0	13,75	5,15	15,6
Condutividade Elétrica (mS/cm)	0,062	0,060	0,063	0,1	0,002	2,48	0,002
Turbidez (NTU)	8,2	7,4	7,2	7,6	0,53	6,96	0,6
Oxigênio Dissolvido (DO mg/L)	13,96	12,12	11,84	12,6	1,15	9,11	1,3
Sólidos Totais Dissolvidos (TDS g/L)	0,040	0,039	0,041	0,04	0,001	2,50	0,001

Rio da Várzea-2ª Campanha							
Ametista - Ponte de Ametista (Ponte)							
Parâmetros	Margem direita	Margem esquerda	Centro	Média	D,P,	C,V,(%)	Intervalo de Confiança
Temperatura (°C)	21,45	21,29	21,46	21,4	0,10	0,4	0,1
Potencial Hidrogeniônico (pH)	4,32	4,25	4,27	4,3	0,04	0,84	0,04
Potencial Hidrogeniônico (pH mV)	88	92	90	90,0	2,00	2,22	2,3
Potencial Redox (ORP mV)	261	279	279	273,0	10,39	3,81	11,8
Condutividade Elétrica (mS/cm)	0,064	0,064	0,068	0,1	0,002	3,53	0,003
Turbidez (NTU)	6,6	6,7	6,1	6,5	0,32	4,97	0,4
Oxigênio Dissolvido (DO mg/L)	14,03	11,84	11,5	12,5	1,37	11,02	1,6
Sólidos Totais Dissolvidos (TDS g/L)	0,042	0,041	0,044	0,04	0,002	3,61	0,002

Rio da Várzea-2ª Campanha							
Iraí - Ponte Velha (Ponte)							
Parâmetros	Margem direita	Margem esquerda	Centro	Média	D,P,	C,V,(%)	Intervalo de Confiança
Temperatura (°C)	21,85	21,71	21,66	21,7	0,10	0,5	0,1
Potencial Hidrogeniônico (pH)	4,67	4,44	4,57	4,6	0,12	2,53	0,1
Potencial Hidrogeniônico (pH mV)	68	81	73	74,0	6,56	8,86	7,4
Potencial Redox (ORP mV)	234	290	328	284,0	47,29	16,65	53,5
Condutividade Elétrica (mS/cm)	0,062	0,062	0,017	0,05	0,026	55,28	0,03
Turbidez (NTU)	0,041	0,04	0,011	0,03	0,02	55,56	0,02
Oxigênio Dissolvido (DO mg/L)	14,26	12,52	13,01	13,3	0,90	6,76	1,0
Sólidos Totais Dissolvidos (TDS g/L)	0,041	0,04	0,011	0,03	0,017	55,56	0,02

Rio da Várzea-2ª Campanha

Iraí - BR386 (Ponte)

Parâmetros	Margem direita	Margem esquerda	Centro	Média	D,P,	C,V,(%)	Intervalo de Confiança
Temperatura (°C)	22,85	22,59	22,17	22,5	0,34	1,5	0,1
Potencial Hidrogeniônico (pH)	4,95	4,84	5,09	5,0	0,13	2,53	0,1
Potencial Hidrogeniônico (pH mV)	52	58	43	51,0	7,55	14,80	6,2
Potencial Redox (ORP mV)	231	258	246	245,0	13,53	5,52	12,0
Condutividade Elétrica (mS/cm)	0,067	0,065	0,064	0,1	0,002	2,34	0,005
Turbidez (NTU)	7,7	14	7	9,6	3,86	40,30	1,1
Oxigênio Dissolvido (DO mg/L)	15,13	12,85	15	14,3	1,28	8,94	5,8
Sólidos Totais Dissolvidos (TDS g/L)	0,044	0,042	0,042	0,04	0,001	2,71	0,003

Rio da Várzea - 3ª Campanha

Barra Funda - Ponte de Barra Funda (Ponte)

Parâmetros	Margem direita	Margem esquerda	Centro	Média	D,P,	C,V,(%)	Intervalo de Confiança
Temperatura (°C)	23,1	23,19	23,21	23,2	0,06	0,3	0,1
Potencial Hidrogeniônico (pH)	4,46	4,09	4,43	4,3	0,21	4,75	0,2
Potencial Hidrogeniônico (pH mV)	72	94	74	80,0	12,17	15,21	13,8
Potencial Redox (ORP mV)	302	321	302	308,3	10,97	3,56	12,4
Condutividade Elétrica (mS/cm)	0,052	0,051	0,058	0,1	0,004	7,05	0,004
Turbidez (NTU)	13,1	12,2	12,2	12,5	0,52	4,16	0,6
Oxigênio Dissolvido (DO mg/L)	10,22	8,65	8,5	9,1	0,95	10,44	1,1
Sólidos Totais Dissolvidos (TDS g/L)	0,034	0,033	0,038	0,04	0,003	7,56	0,003

Rio da Várzea - 3ª Campanha

Rodeio Bonito - Ponte de Rodeio Bonito (Ponte)

Parâmetros	Margem direita	Margem esquerda	Centro	Média	D,P,	C,V,(%)	Intervalo de Confiança
Temperatura (°C)	25,21	25,23	25,22	25,2	0,01	0,0	0,0
Potencial Hidrogeniônico (pH)	4,69	4,87	4,94	4,8	0,13	2,67	0,1
Potencial Hidrogeniônico (pH mV)	60	49	45	51,3	7,77	15,13	8,8
Potencial Redox (ORP mV)	229	256	265	250,0	18,73	7,49	21,2
Condutividade Elétrica (mS/cm)	0,053	0,052	0,053	0,1	0,001	1,10	0,001
Turbidez (NTU)	18,8	18,5	18,8	18,7	0,17	0,93	0,2
Oxigênio Dissolvido (DO mg/L)	9,08	8,08	8,16	8,4	0,56	6,58	0,6
Sólidos Totais Dissolvidos (TDS g/L)	0,034	0,034	0,032	0,03	0,001	3,46	0,001

Rio da Várzea - 3ª Campanha							
Ametista - Ponte de Ametista (Ponte)							
Parâmetros	Margem direita	Margem esquerda	Centro	Média	D,P,	C,V,(%)	Intervalo de Confiança
Temperatura (°C)	26,02	26,07	26,09	26,1	0,04	0,1	0,0
Potencial Hidrogeniônico (pH)	4,81	4,9	5,12	4,9	0,16	3,23	0,2
Potencial Hidrogeniônico (pH mV)	53	48	35	45,3	9,29	20,50	10,5
Potencial Redox (ORP mV)	221	264	274	253,0	28,16	11,13	31,9
Condutividade Elétrica (mS/cm)	0,054	0,053	0,052	0,1	0,001	1,89	0,001
Turbidez (NTU)	17,7	17,2	17,1	17,3	0,32	1,85	0,4
Oxigênio Dissolvido (DO mg/L)	9,64	8,84	7,93	8,8	0,86	9,72	1,0
Sólidos Totais Dissolvidos (TDS g/L)	0,035	0,034	0,034	0,03	0,001	1,68	0,001

Rio da Várzea - 3ª Campanha							
Iraí - Ponte Velha (Ponte)							
Parâmetros	Margem direita	Margem esquerda	Centro	Média	D,P,	C,V,(%)	Intervalo de Confiança
Temperatura (°C)	25,96	25,93	25,9	25,9	0,03	0,1	0,0
Potencial Hidrogeniônico (pH)	5,12	5,47	5,48	5,4	0,21	3,83	0,2
Potencial Hidrogeniônico (pH mV)	14	14	13	13,7	0,58	4,22	0,7
Potencial Redox (ORP mV)	253	268	292	271,0	19,67	7,26	22,3
Condutividade Elétrica (mS/cm)	0,048	0,007	0,033	0,03	0,021	70,72	0,02
Turbidez (NTU)	14,5	15,6	15,3	15,1	0,57	3,76	0,6
Oxigênio Dissolvido (DO mg/L)	9,97	0,11	9,26	9,6	0,50	5,22	0,7
Sólidos Totais Dissolvidos (TDS g/L)	0,031	0,005	0,05	0,03	0,023	78,80	0,03

Rio da Várzea - 3ª Campanha							
Iraí - BR386 (Ponte)							
Parâmetros	Margem direita	Margem esquerda	Centro	Média	D,P,	C,V,(%)	Intervalo de Confiança
Temperatura (°C)	26,13	26,24	26,19	26,2	0,06	0,2	0,1
Potencial Hidrogeniônico (pH)	5,3	4,88	5	5,1	0,22	4,28	0,1
Potencial Hidrogeniônico (pH mV)	29	49	42	40,0	10,15	25,37	6,2
Potencial Redox (ORP mV)	254	289	284	275,7	18,93	6,87	12,0
Condutividade Elétrica (mS/cm)	0,053	0,052	0,052	0,1	0,001	1,10	0,005
Turbidez (NTU)	15,3	14,7	14,6	14,7	0,07	0,48	1,1
Oxigênio Dissolvido (DO mg/L)	9,11	8,15	7,89	8,4	0,64	7,67	5,8
Sólidos Totais Dissolvidos (TDS g/L)	0,034	0,034	0,036	0,03	0,001	3,33	0,003

Anexo 8 - Tabela geral de dados dos parâmetros físicos e químicos da coluna d'água do Rio da Várzea - RS

	T (°C)	pH	Eh	CE	NTU	OD	STD
Barra Funda	16,05	4,34	265,00	0,06	8,80	21,12	0,04
Barra Funda	16,02	4,46	269,00	0,05	8,30	17,15	0,03
Barra Funda	15,87	4,64	270,00	0,05	8,30	16,86	0,03
Barra Funda	17,53	3,91	306,00	0,06	19,80	19,65	0,04
Barra Funda	17,51	3,70	304,00	0,05	18,00	12,92	0,03
Barra Funda	17,57	4,29	302,00	0,06	17,30	15,08	0,04
Barra Funda	23,10	4,46	302,00	0,05	13,10	10,22	0,03
Barra Funda	23,19	4,09	321,00	0,05	12,20	8,65	0,03
Barra Funda	23,21	4,43	302,00	0,06	12,20	8,50	0,04
Rodeio Bonito	17,19	5,03	204,00	0,06	2,90	21,72	0,04
Rodeio Bonito	17,00	5,23	224,00	0,06	1,60	18,41	0,04
Rodeio Bonito	17,36	5,17	241,00	0,06	2,40	17,20	0,04
Rodeio Bonito	20,26	4,09	252,00	0,06	8,20	13,96	0,04
Rodeio Bonito	20,28	4,19	270,00	0,06	7,40	12,12	0,04
Rodeio Bonito	20,36	4,22	279,00	0,06	7,20	11,84	0,04
Rodeio Bonito	25,21	4,69	229,00	0,05	18,80	9,08	0,03
Rodeio Bonito	25,23	4,87	256,00	0,05	18,50	8,08	0,03
Rodeio Bonito	25,22	4,94	265,00	0,05	18,80	8,16	0,03
Ametista	16,50	4,59	244,00	0,06	2,40	18,31	0,04
Ametista	16,75	4,54	259,00	0,06	2,50	16,06	0,04
Ametista	16,76	4,67	262,00	0,06	2,50	16,52	0,04
Ametista	21,45	4,32	261,00	0,06	6,60	14,03	0,04
Ametista	21,29	4,25	279,00	0,06	6,70	11,84	0,04
Ametista	21,46	4,27	279,00	0,07	6,10	11,50	0,04
Ametista	26,02	4,81	221,00	0,05	17,70	9,64	0,04
Ametista	26,07	4,90	264,00	0,05	17,20	8,84	0,03
Ametista	26,09	5,12	274,00	0,05	17,10	7,93	0,03
Iraí - BR 386	16,32	4,48	234,00	0,07	2,10	11,19	0,05
Iraí - BR 386	16,24	4,30	255,00	0,07	4,10	21,43	0,05
Iraí - BR 386	16,06	4,45	242,00	0,06	2,80	16,19	0,04
Iraí - BR 386	22,85	4,95	231,00	0,07	7,70	15,13	0,04
Iraí - BR 386	22,59	4,84	258,00	0,07	14,00	12,85	0,04
Iraí - BR 386	22,17	5,09	246,00	0,06	7,00	15,00	0,04
Iraí - BR 386	26,13	5,30	254,00	0,05	15,30	9,11	0,03
Iraí - BR 386	26,24	4,88	289,00	0,05	14,70	8,15	0,03
Iraí - BR 386	26,19	5,00	284,00	0,05	14,60	7,89	0,04
Iraí - Ponte Velha	16,47	4,46	242,00	0,07	2,80	16,19	0,05
Iraí - Ponte Velha	16,45	4,48	248,00	0,07	2,10	17,49	0,04
Iraí - Ponte Velha	16,18	4,73	261,00	0,06	2,10	19,53	0,04
Iraí - Ponte Velha	21,85	4,67	234,00	0,06	0,04	14,26	0,04
Iraí - Ponte Velha	21,71	4,44	290,00	0,06	0,04	12,52	0,04
Iraí - Ponte Velha	21,66	4,57	328,00	0,02	0,01	13,01	0,01
Iraí - Ponte Velha	25,96	5,12	253,00	0,05	14,50	9,97	0,03
Iraí - Ponte Velha	25,93	5,47	268,00	0,01	15,60	0,11	0,01
Iraí - Ponte Velha	25,90	5,48	292,00	0,03	15,30	9,26	0,05
Média	20,83	4,64	264,73	0,06	9,28	13,21	0,04
Devio Padrão	3,85	0,41	27,23	0,01	6,42	4,55	0,01

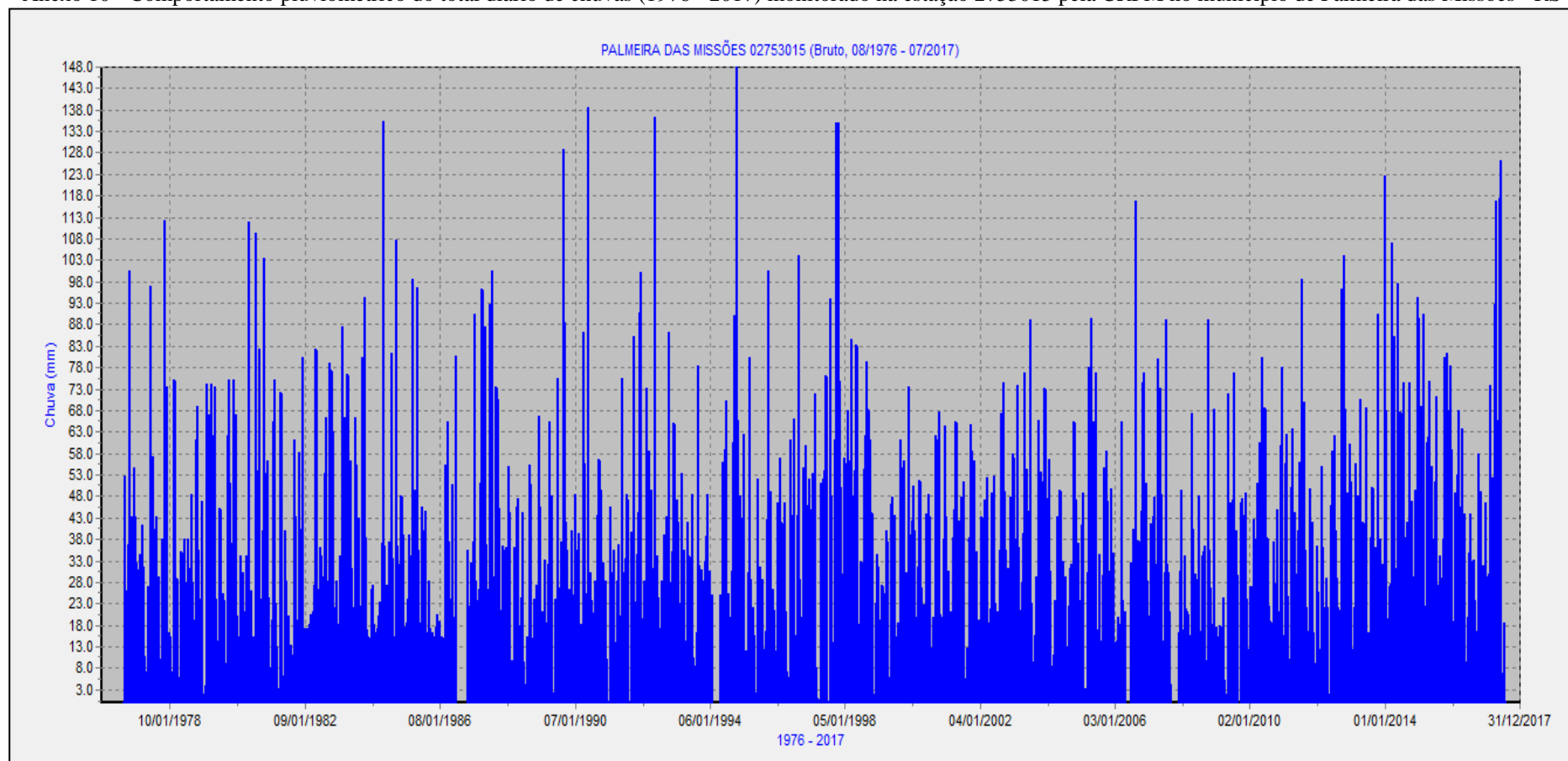
Fonte: Autor.

Anexo 9 - Tabela geral de transformada de dados para emprego na PCA.

	T (°C)	pH	Eh	CE	NTU	OD	STD
Barra Funda	-1,2	-0,7	0,0	0,3	-0,1	1,7	0,2
Barra Funda	-1,2	-0,5	0,2	-0,3	-0,2	0,9	-0,4
Barra Funda	-1,3	0,0	0,2	-0,4	-0,2	0,8	-0,4
Barra Funda	-0,9	-1,8	1,5	-0,1	1,6	1,4	-0,1
Barra Funda	-0,9	-2,3	1,4	-0,3	1,4	-0,1	-0,4
Barra Funda	-0,8	-0,9	1,4	-0,1	1,2	0,4	-0,1
Barra Funda	0,6	-0,5	1,4	-0,4	0,6	-0,7	-0,4
Barra Funda	0,6	-1,4	2,1	-0,4	0,5	-1,0	-0,5
Barra Funda	0,6	-0,5	1,4	0,2	0,5	-1,0	0,1
Rodeio Bonito	-0,9	1,0	-2,2	0,3	-1,0	1,9	0,2
Rodeio Bonito	-1,0	1,4	-1,5	0,3	-1,2	1,1	0,2
Rodeio Bonito	-0,9	1,3	-0,9	0,2	-1,1	0,9	0,1
Rodeio Bonito	-0,1	-1,4	-0,5	0,5	-0,2	0,2	0,4
Rodeio Bonito	-0,1	-1,1	0,2	0,3	-0,3	-0,2	0,2
Rodeio Bonito	-0,1	-1,0	0,5	0,6	-0,3	-0,3	0,5
Rodeio Bonito	1,1	0,1	-1,3	-0,3	1,5	-0,9	-0,4
Rodeio Bonito	1,1	0,6	-0,3	-0,4	1,4	-1,1	-0,4
Rodeio Bonito	1,1	0,7	0,0	-0,3	1,5	-1,1	-0,7
Ametista	-1,1	-0,1	-0,8	0,5	-1,1	1,1	0,4
Ametista	-1,1	-0,3	-0,2	0,5	-1,1	0,6	0,4
Ametista	-1,1	0,1	-0,1	0,5	-1,1	0,7	0,4
Ametista	0,2	-0,8	-0,1	0,7	-0,4	0,2	0,6
Ametista	0,1	-1,0	0,5	0,7	-0,4	-0,3	0,5
Ametista	0,2	-0,9	0,5	1,0	-0,5	-0,4	0,9
Ametista	1,3	0,4	-1,6	-0,2	1,3	-0,8	-0,3
Ametista	1,4	0,6	0,0	-0,3	1,2	-1,0	-0,4
Ametista	1,4	1,2	0,3	-0,4	1,2	-1,2	-0,4
Iraí - BR 386	-1,2	-0,4	-1,1	1,1	-1,1	-0,4	1,0
Iraí - BR 386	-1,2	-0,8	-0,4	1,1	-0,8	1,8	1,0
Iraí - BR 386	-1,2	-0,5	-0,8	0,5	-1,0	0,7	0,4
Iraí - BR 386	0,5	0,8	-1,2	0,9	-0,2	0,4	0,9
Iraí - BR 386	0,5	0,5	-0,2	0,7	0,7	-0,1	0,6
Iraí - BR 386	0,3	1,1	-0,7	0,7	-0,4	0,4	0,6
Iraí - BR 386	1,4	1,6	-0,4	-0,3	0,9	-0,9	-0,4
Iraí - BR 386	1,4	0,6	0,9	-0,4	0,8	-1,1	-0,4
Iraí - BR 386	1,4	0,9	0,7	-0,4	0,8	-1,2	-0,1
Iraí - Ponte Velha	-1,1	-0,5	-0,8	1,1	-1,0	0,7	1,0
Iraí - Ponte Velha	-1,1	-0,4	-0,6	0,7	-1,1	0,9	0,6
Iraí - Ponte Velha	-1,2	0,2	-0,1	0,4	-1,1	1,4	0,4
Iraí - Ponte Velha	0,3	0,1	-1,1	0,5	-1,4	0,2	0,5
Iraí - Ponte Velha	0,2	-0,5	0,9	0,5	-1,4	-0,2	0,4
Iraí - Ponte Velha	0,2	-0,2	2,3	-3,3	-1,4	0,0	-3,4
Iraí - Ponte Velha	1,3	1,2	-0,4	-0,7	0,8	-0,7	-0,8
Iraí - Ponte Velha	1,3	2,0	0,1	-4,1	1,0	-2,9	-4,2
Iraí - Ponte Velha	1,3	2,1	1,0	-1,9	0,9	-0,9	1,7
Média	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Devio Padrão	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Fonte: Autor.

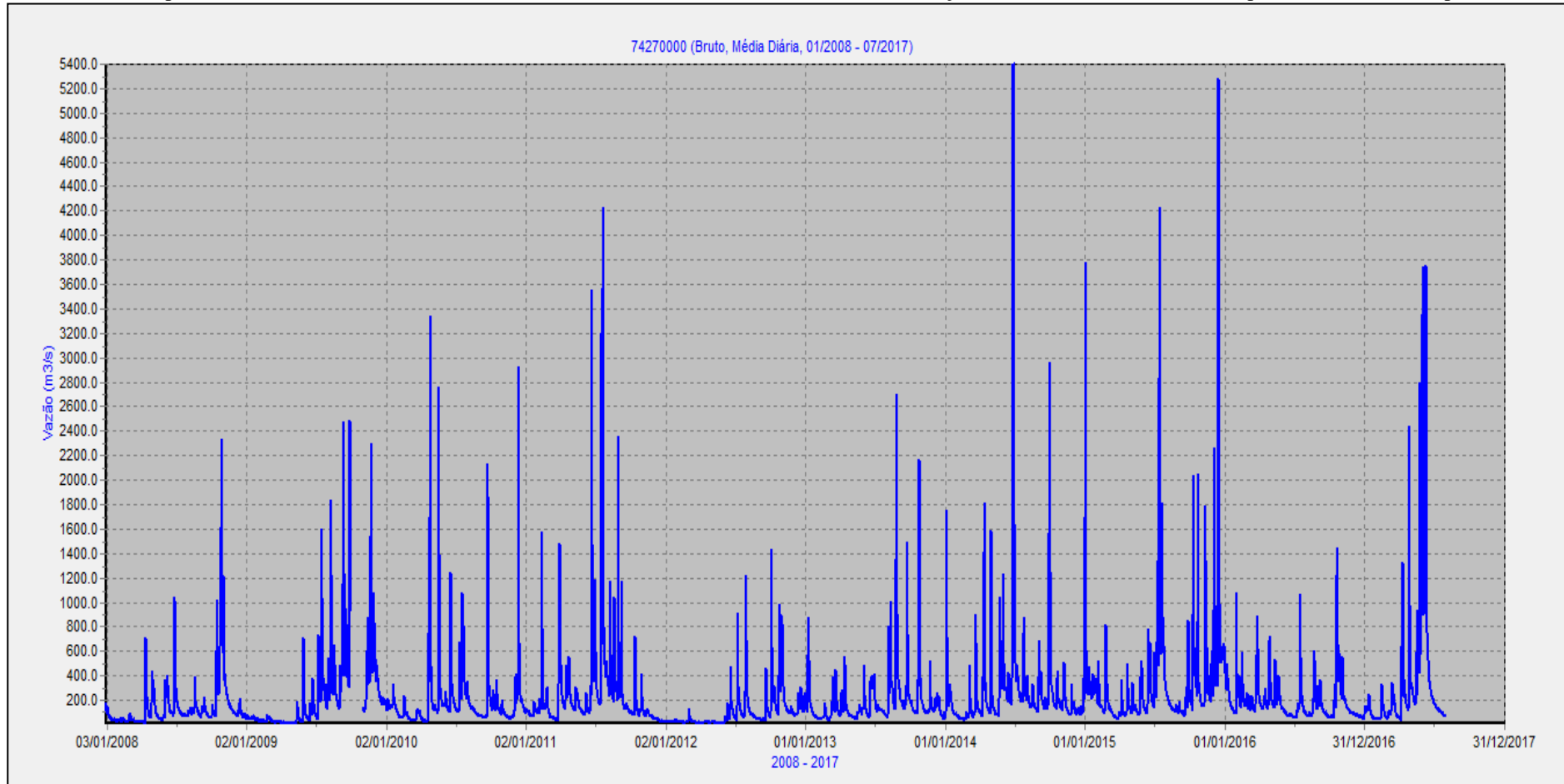
Anexo 10 - Comportamento pluviométrico do total diário de chuvas (1976 - 2017) monitorado na estação 2753015 pela CRPM no município de Palmeira das Missões - RS



Fonte: SNIRH (2019).

Organização: Autor.

Anexo 11 - Comportamento fluviométrico da série histórica de vazões (2008 - 2017) monitorado na estação 74270000 (CRPM) no município de Frederico Westphalen - RS



Fonte: SNIRH (2019).

Organização: Autor.

Anexo 12 - Classes granulométricas: sedimentos do Rio da Várzea - RS (fração grosseiros)

Massa 50 g	2 µm					212 µm				
	BF	RB	A	IPV	IBR	BF	RB	A	IPV	IBR
1º Campanha	28,0	28,8	30,0	29,0	31,2	32,6	32,9	32,4	27,7	29,6
	28,4	28,2	28,7	28,6	33,3	32,2	32,6	33,2	32,0	29,5
	28,3	28,3	28,8	29,0	35,3	32,4	33,2	34,3	31,2	32,3
2º Campanha	27,2	29,0	29,8	30,8	29,6	30,3	30,4	30,5	31,2	29,8
	28,0	32,0	30,0	31,3	30,4	30,8	30,3	30,3	31,6	29,6
	26,7	32,6	30,1	31,4	31,1	31,0	30,1	31,1	31,6	30,2
3º Campanha	29,6	40,8	28,4	38,8	41,0	30,1	32,3	30,0	33,9	31,8
	27,6	38,4	28,3	38,6	38,7	30,1	32,7	29,7	34,2	31,9
	30,6	39,6		37,4	39,8	31,9	32,5	29,8	33,7	31,9
	425 µm					75 µm				
	BF	RB	A	IPV	IBR	BF	RB	A	IPV	IBR
1º Campanha	33,4	33,4	33,0	49,9	44,8	63,1	50,8	51,6	31,7	35,0
	35,6	32,7	30,9	52,2	45,6	54,2	50,3	52,5	30,5	35,3
	31,9	32,8	31,4	51,3	46,3	56,5	51,8	51,8	32,5	36,1
2º Campanha	39,9	44,4	41,5	48,9	47,2	47,1	39,0	42,2	32,9	37,2
	37,8	43,4	41,9	48,8	49,9	49,1	38,5	41,4	33,1	36,8
	36,1	44,1	41,7	41,8	50,2	50,6	37,6	41,9	33,6	37,2
3º Campanha	55,1	40,5	38,3	40,4	41,3	33,5	37,9	43,6	33,8	37,7
	56,3	41,7	37,5	42,7	41,7	33,5	38,6	43,0	33,7	38,2
	56,4	41,1	38,7		41,5	33,2	38,3	40,9		38,0
	250 µm					< 75 µm				
	BF	RB	A	IPV	IBR	BF	RB	A	IPV	IBR
1º Campanha	32,3	34,0	35,0	46,5	32,2	38,4	37,5	38,0	29,6	44,0
	34,0	33,4	34,0	46,0	31,8	37,3	39,5	38,4	29,9	41,7
	33,6	34,1	33,5	43,6	34,3	35,7	37,7	38,3	29,8	44,0
2º Campanha	37,1	33,7	32,7	44,6	33,7	36,8	38,7	38,8	28,8	40,8
	31,9	33,6	32,6	44,4	33,4	38,3	37,9	39,4	28,8	41,5
	31,7	33,5	32,4	41,9	33,8	40,0	37,6	39,2	28,8	41,3
3º Campanha	38,7	34,0	33,7	43,1	32,4	29,0	30,1	42,0	25,9	31,5
	39,5	34,7	32,9	42,1	32,8	28,9	29,6	44,3	25,9	32,3
	37,6	34,4	33,4		30,6	26,4	29,9	38,4	26,0	30,0

Fonte: Autor.

Anexo 13 - Classes granulométricas das frações grosseiras: massa (%) dos sedimentos do Rio da Várzea - RS

Ponto Amostral - Ponte de Barra Funda							
Malhas (mm)	Massa Recipiente	X1	X2	X3	\bar{X}	Massa Amostra	Umidade (%)
2	27,7	28,0	28,4	28,3	28,2	0,5	1,0
0,425	29,6	33,4	35,6	31,9	33,6	4,0	8,2
0,25	28,7	32,3	34,0	33,6	33,3	4,6	9,3
0,212	28,8	32,6	32,2	32,4	32,4	3,7	7,4
0,075	29,8	63,1	54,2	56,5	57,9	28,1	57,1
< 0,075	28,8	38,4	37,3	35,7	37,1	8,3	16,9
Total						49,2	100,0
						Erro (%)	1,6
Ponto Amostral - Ponte de Rodeio Bonito							
Malhas (mm)	Massa Recipiente	X1	X2	X3	\bar{X}	Massa Amostra	Umidade (%)
2	27,7	28,8	28,2	28,3	28,4	0,7	1,4
0,425	29,6	33,4	32,7	32,8	33,0	3,4	6,9
0,25	27,7	34,0	33,4	34,1	33,8	6,1	12,5
0,212	27,8	32,9	32,6	33,2	32,9	5,1	10,5
0,075	27,8	50,8	50,3	51,8	51,0	23,2	47,4
< 0,075	27,8	37,5	39,5	37,7	38,2	10,4	21,3
Total						48,9	100,0
						Erro (%)	2,1
Ponto Amostral - Ponte de Ametista							
Malhas (mm)	Massa Recipiente	X1	X2	X3	\bar{X}	Massa Amostra	Umidade (%)
2	27,0	30,0	28,7	28,8	29,2	2,2	4,5
0,425	27,7	33,0	30,9	31,4	30,5	2,8	5,9
0,25	27,4	35,0	34,0	33,5	33,0	5,6	11,7
0,212	28,2	32,4	33,2	34,3	33,7	5,6	11,6
0,075	27,7	51,6	52,5	51,8	42,6	15,0	31,2
< 0,075	28,3	38,0	38,4	38,3	45,1	16,8	35,1
Total						47,9	100,0
						Erro (%)	4,2
Ponto Amostral - Ponte Velha de Iraí							
Malhas (mm)	Massa Recipiente	X1	X2	X3	\bar{X}	Massa Amostra	Umidade (%)
2	27,8	29,0	28,6	29,0	28,8	1,0	2,1
0,425	27,8	69,9	49,9	52,2	43,1	15,3	31,7
0,25	28,7	33,0	46,5	46,0	49,6	20,9	43,3
0,212	27,7	27,7	32,0	31,2	36,1	8,4	17,3
0,075	27,8	27,8	31,7	30,5	30,2	2,4	4,9
< 0,075	29,6	29,6	29,9	29,8	29,9	0,3	0,6
Total						48,3	100,0
						Erro (%)	3,3
Ponto Amostral - Ponte de Iraí (BR-386)							
Malhas (mm)	Massa Recipiente	X1	X2	X3	\bar{X}	Massa Amostra	Umidade (%)
2	28,3	31,2	33,3	35,3	33,3	5,0	10,3
0,425	27,7	44,8	45,6	46,3	39,4	11,7	24,3
0,25	27,7	32,2	31,8	34,3	39,2	11,5	23,9
0,212	28,0	29,6	29,5	32,3	31,6	3,6	7,4
0,075	27,8	35,0	35,3	36,1	33,0	5,1	10,7
< 0,075	28,0	44,0	41,7	44,0	39,3	11,3	23,4
Total						48,3	100,0
						Erro (%)	3,5

Fonte: Autor.

Anexo 14. Análises TGA: 1ª Campanha (perda de massa das amostras de sedimentos do Rio da Várzea - RS)

Ponto	T (°C)	Massa (mg)	Massa (%)	Classificação
BF (1ª Campanha)	25-100	0,085	1,5	Perda
	100-220	0,074	1,3	Perda
	220-408	0,250	4,4	Perda
	408-458	0,148	2,6	Perda
	458-500	0,057	1,0	Perda
	500-560	0,051	0,9	Perda
	560-750	0,011	0,2	Perda
TOTAL	7 eventos	0,676	11,9	Perda
RB (1ª Campanha)	25-130	0,088	1,6	Perda
	130-210	0,027	0,5	Perda
	210-310	0,066	1,2	Perda
	310-407	0,104	1,9	Perda
	407-460	0,099	1,8	Perda
	460-520	0,022	0,4	Perda
	520-650	0,044	0,8	Perda
TOTAL	7 eventos	0,450	8,2	Perda
A (1ª Campanha)	25-115	0,067	1,4	Perda
	115-210	0,029	0,6	Perda
	210-350	0,100	2,1	Perda
	350-430	0,110	2,3	Perda
	430-500	0,053	1,1	Perda
	500-650	0,038	0,8	Perda
TOTAL	6 eventos	0,397	8,3	Perda
IPV (1ª Campanha)	25-360	0,074	1,6	Perda
	360-510	0,009	0,2	Perda
	510-590	0,005	0,1	Perda
	590-710	-0,005	-0,1	Ganho
	710-820	-0,009	-0,2	Ganho
	820-950	-0,018	-0,4	Ganho
	950-100	-0,009	-0,2	Ganho
TOTAL	7 eventos	0,047	1,0	Perda
IBR (1ª Campanha)	25-105	0,057	1,2	Perda
	105-195	0,067	1,4	Perda
	195-253	0,034	0,7	Perda
	253-350	0,129	2,7	Perda
	350-400	0,086	1,8	Perda
	400-475	0,177	3,7	Perda
	475-550	0,038	0,8	Perda
	550-750	0,029	0,6	Perda
TOTAL	8 eventos	0,617	12,9	Perda

BF = Barra Funda; RB = Rodeio Bonito; A = Ametista; IPV = Iraí Ponte Velha; IBR = Iraí BR 386
 Fonte: Autor.

Anexo 15. Análises TGA: 2ª Campanha (perda de massa das amostras de sedimentos do Rio da Várzea - RS)

Ponto	T (°C)	Massa (mg)	Massa (%)	Classificação
BF (2ª Campanha)	25-105	0,038	0,8	Perda
	105-210	0,057	1,2	Perda
	210-350	0,190	2,9	Perda
	350-405	0,081	1,7	Perda
	405-430	0,153	3,2	Perda
	430-590	0,029	0,6	Perda
	590-750	0,033	0,7	Perda
TOTAL	7 eventos	0,581	11,1	Perda
RB (2ª Campanha)	25-35	0,022	0,4	Perda
	35-115	0,090	1,6	Perda
	115-210	0,051	0,9	Perda
	210-405	0,243	4,5	Perda
	405-425	0,112	2,0	Perda
	425-575	0,045	0,8	Perda
	575-755	0,051	0,9	Perda
TOTAL	7 eventos	0,615	11,1	Perda
A (2ª Campanha)	25-65	0,044	0,8	Perda
	65-170	0,078	1,4	Perda
	170-245	0,044	0,8	Perda
	245-410	0,199	3,6	Perda
	410-460	0,133	2,4	Perda
	460-560	0,066	1,2	Perda
	560-770	0,022	0,4	Perda
TOTAL	7 eventos	0,586	10,6	Perda
IPV (2ª Campanha)	25-250	0,028	0,5	Perda
	250-375	0,028	0,5	Perda
	375-450	0,028	0,5	Perda
	450-580	0,028	0,5	Perda
	580-725	-0,028	-0,5	Ganho
	725-820	-0,028	-0,5	Ganho
	820-1000	-0,028	-0,5	Ganho
TOTAL	7 eventos	0,028	0,5	Perda
IBR (2ª Campanha)	25-170	0,099	2,0	Perda
	170-235	0,044	0,9	Perda
	235-400	0,207	4,2	Perda
	400-475	0,143	2,9	Perda
	475-560	0,059	1,2	Perda
	560-800	0,034	0,7	Perda
TOTAL	6 eventos	0,586	11,9	Perda

BF = Barra Funda; RB = Rodeio Bonito; A = Ametista; IPV = Iraí Ponte Velha; IBR = Iraí BR 386

Fonte: Autor.

Anexo 16. Análises TGA: 3ª Campanha (perda de massa das amostras de sedimentos do Rio da Várzea - RS)

Ponto	T (°C)	Massa (mg)	Massa (%)	Classificação
BF (3ª Campanha)	25-35	0,014	0,3	Perda
	35-120	0,033	0,7	Perda
	120-210	0,019	0,4	Perda
	210-310	0,042	0,9	Perda
	310-350	0,014	0,3	Perda
	350-410	0,047	1,0	Perda
	410-460	0,056	1,2	Perda
	460-510	0,023	0,5	Perda
	510-620	0,023	0,5	Perda
	620-950	-0,028	-0,6	Ganho
TOTAL	10 eventos	0,243	5,2	Perda
RB (3ª Campanha)	25-160	0,061	1,4	Perda
	160-210	0,013	0,3	Perda
	210-350	0,074	1,7	Perda
	350-470	0,131	3,0	Perda
	470-600	0,030	0,7	Perda
	600-980	-0,009	-0,2	Ganho
TOTAL	6 eventos	0,300	6,9	Perda
A (3ª Campanha)	25-110	0,071	1,4	Perda
	110-210	0,035	0,7	Perda
	210-350	0,136	2,7	Perda
	350-410	0,081	1,6	Perda
	410-455	0,121	2,4	Perda
	455-535	0,050	1,0	Perda
	535-750	0,040	0,8	Perda
TOTAL	7 eventos	0,534	10,6	Perda
IPV (3ª Campanha)	25-215	0,052	1,2	Perda
	215-345	0,043	1,0	Perda
	345-405	0,035	0,8	Perda
	405-520	0,065	1,5	Perda
	520-605	0,013	0,3	Perda
	605-820	-0,017	-0,4	Ganho
	820-950	-0,022	-0,5	Ganho
TOTAL	7 eventos	0,169	3,9	Perda
IBR (3ª Campanha)	25-105	0,057	1,2	Perda
	105-220	0,057	1,2	Perda
	220-410	0,171	3,6	Perda
	410-460	0,114	2,4	Perda
	460-560	0,067	1,4	Perda
	560-850	0,029	0,6	Perda
TOTAL	6 eventos	0,495	10,4	Perda

BF = Barra Funda; RB = Rodeio Bonito; A = Ametista; IPV = Iraí Ponte Velha; IBR = Iraí BR 386

Fonte: Autor.

Anexo 17 - Dados dos MRC utilizados para testar a qualidade do processo analítico WDXRF

Óxidos (%)	IAEA09	D 1	D 2	D 3	\bar{X}	DP	DR \bar{X} (%)	R (%)
Na ₂ O	1,2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,02	-59,8	159,8
MgO	1,7	1,5	1,4	1,5	1,4	0,05	-14,7	114,7
Al ₂ O ₃	11,3	12,5	11,9	12,2	12,2	0,3	7,9	92,1
SiO ₂	65,4	68,2	65,6	65,7	66,5	1,5	1,7	98,3
P ₂ O ₅	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,003	-12,5	112,5
K ₂ O	2,4	2,5	2,4	2,5	2,5	0,03	4,0	96,0
CaO	1,9	2,2	2,1	2,1	2,1	0,02	10,8	89,2
TiO ₂	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8	0,008	12,3	87,7
MnO	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,002	2,3	97,7
Fe ₂ O ₃	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	0,02	-2,2	102,2
CuO	0,002	0,005	0,005	0,005	0,005	0,0002	92,1	7,9
ZnO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,0003	16,2	83,8
SrO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,0002	19,2	80,8
ZrO ₂	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,0004	-28,2	128,2
Óxidos (%)	SGR	D 1	D 2	D 3	\bar{X}	DP	DR \bar{X} (%)	R (%)
Na ₂ O	3,0	2,6	2,7	2,7	2,6	0,02	-11,3	111,3
MgO	4,4	4,0	4,0	4,1	4,0	0,03	-8,9	108,9
Al ₂ O ₃	6,5	6,9	6,9	6,9	6,9	0,04	5,4	94,6
SiO ₂	28,2	42,0	41,6	42,2	41,9	0,3	48,4	51,6
P ₂ O ₅	0,3	0,2	0,2	0,1	0,3	0,006	-54,9	154,9
K ₂ O	1,7	2,2	2,2	2,2	2,2	0,02	31,7	68,3
CaO	8,4	13,1	13,1	13,3	13,2	0,1	57,4	42,6
TiO ₂	0,2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,001	82,0	18,0
MnO								
Fe ₂ O ₃	3,0	3,0	3,0	3,0	3,1	0,03	-0,9	100,9
CuO								
ZnO								
SrO								
ZrO ₂								
Óxidos (%)	SCO	D 1	D 2	D 3	\bar{X}	DP	DR \bar{X} (%)	R (%)
Na ₂ O	0,9	0,6	0,5	0,6	0,5	0,03	-39,1	139,1
MgO	2,7	2,5	2,2	2,5	2,4	0,2	-11,4	111,4
Al ₂ O ₃	13,7	15,3	13,1	15,0	14,5	1,1	5,6	94,4
SiO ₂	62,8	66,6723	60,1	65,6	64,1	3,5	2,1	97,9
P ₂ O ₅	0,2	0	0	0	0	0	-100	200
K ₂ O	2,8	2,6	2,3	2,5	2,5	0,1	-10,4	110,4
CaO	5,1	2,9	2,7	2,9	2,8	0,1	-44,9	144,9
TiO ₂	0,6	0,6	0,6	0,7	0,6	0,01	-4,5	104,5
MnO								
Fe ₂ O ₃	5,1	4,4	4,2	4,4	4,3	0,1	-15,5	115,5
CuO								
ZnO								
SrO								
ZrO ₂								

D1,2,3 = Valores determinados no laboratório; \bar{X} = Média de valores; DP = Desvio padrão; DR \bar{X} (%) = Desvio relativo percentual; R = Recuperação percentual.

Fonte: Autor.

Anexo 18 - Análises WDXRF sobre as frações finas (< 63 µm) das amostras de sedimentos do Rio da Várzea - RS

Barra Funda

	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	K2O	CaO	TiO2	MnO	Fe2O3	CuO	ZnO	SrO
1º Campanha	0.16	0.49	16.31	41.60	0.27	0.38	1.02	6.45	0.28	17.69	0.04	0.02	0.01
	0.17	0.50	16.37	41.80	0.27	0.38	1.02	6.50	0.28	17.77	0.04	0.02	0.01
	0.15	0.47	15.98	40.81	0.27	0.37	1.00	6.56	0.28	17.73	0.04	0.03	0.01
2º Campanha	0.19	0.52	16.06	41.67	0.26	0.39	1.08	6.63	0.25	17.91	0.04	0.02	0.01
	0.19	0.52	16.36	42.08	0.26	0.39	1.09	6.68	0.25	18.04	0.04	0.02	0.01
	0.20	0.49	16.01	41.67	0.26	0.39	1.06	6.55	0.25	17.98	0.04	0.02	0.01
3º Campanha	0.16	0.46	13.95	42.50	0.24	0.38	1.07	6.93	0.28	16.58	0.04	0.02	0.01
	0.16	0.47	14.21	42.86	0.24	0.38	1.07	6.87	0.28	16.71	0.04	0.02	0.01
	0.17	0.46	14.08	42.63	0.24	0.37	1.07	7.31	0.28	16.56	0.04	0.02	0.01

Rodeio Bonito

	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	K2O	CaO	TiO2	MnO	Fe2O3	CuO	ZnO	SrO
1º Campanha	0.29	0.67	13.96	44.96	0.25	0.55	1.45	9.18	0.29	16.78	0.03	0.02	0.01
	0.28	0.67	13.82	44.75	0.25	0.55	1.45	9.18	0.30	16.85	0.03	0.02	0.01
	0.30	0.67	14.07	45.13	0.26	0.55	1.43	8.97	0.30	16.83	0.03	0.02	0.01
2º Campanha	0.18	0.44	13.44	45.08	0.30	0.45	1.02	6.46	0.36	16.77	0.03	0.02	0.01
	0.19	0.45	13.48	45.30	0.30	0.45	1.01	6.42	0.37	17.01	0.03	0.02	0.01
	0.20	0.45	13.63	45.39	0.30	0.46	1.02	6.48	0.37	17.18	0.03	0.02	0.01
3º Campanha	0.31	0.71	13.89	44.74	0.25	0.60	1.55	7.89	0.30	16.98	0.03	0.02	0.01
	0.30	0.71	14.06	44.98	0.26	0.60	1.56	7.85	0.30	17.03	0.03	0.02	0.01
	0.37	0.68	13.76	44.07	0.25	0.60	1.54	7.80	0.30	16.94	0.03	0.02	0.01

Ametista

	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	K2O	CaO	TiO2	MnO	Fe2O3	CuO	ZnO	SrO
1º Campanha	0.32	0.66	13.84	43.75	0.24	0.56	1.46	7.66	0.28	16.93	0.04	0.02	0.01
	0.33	0.67	14.10	44.16	0.24	0.56	1.47	7.65	0.29	17.01	0.04	0.02	0.01
	0.32	0.66	13.77	43.79	0.23	0.56	1.47	7.80	0.29	17.02	0.03	0.02	0.01
2º Campanha	0.20	0.49	13.56	43.94	0.27	0.48	1.07	6.84	0.35	17.11	0.03	0.02	0.01
	0.21	0.50	13.83	44.48	0.27	0.48	1.08	6.83	0.35	17.17	0.03	0.02	0.01
	0.20	0.47	13.52	43.97	0.27	0.48	1.04	6.55	0.34	17.00	0.03	0.02	0.01
3º Campanha	0.21	0.50	13.99	42.01	0.28	0.48	1.14	6.56	0.31	16.96	0.03	0.02	0.01
	0.21	0.50	13.97	42.03	0.28	0.47	1.13	6.55	0.31	16.88	0.03	0.02	0.01
	0.19	0.45	13.53	40.85	0.27	0.47	1.11	6.46	0.31	17.00	0.03	0.02	0.01

Iraí - Ponte Velha

	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	K2O	CaO	TiO2	MnO	Fe2O3	CuO	ZnO	SrO
1º Campanha	0.30	0.58	12.69	45.62	0.27	0.58	1.30	8.43	0.34	17.55	0.05	0.04	0.01

	0.29	0.60	12.41	43.86	0.26	0.55	1.27	10.33	0.33	17.85	0.04	0.04	0.01
	0.30	0.61	12.37	44.09	0.26	0.55	1.28	10.38	0.33	17.86	0.04	0.04	0.01
2º Campanha	0.29	0.58	12.06	43.08	0.24	0.50	1.18	12.10	0.33	17.81	0.03	0.02	0.00
	0.29	0.59	12.24	43.50	0.24	0.50	1.18	11.66	0.32	17.68	0.03	0.02	0.00
	0.30	0.58	12.23	43.35	0.25	0.49	1.18	12.56	0.33	17.67	0.03	0.02	0.00
3º Campanha	0.26	0.52	12.25	44.59	0.25	0.56	1.25	7.72	0.32	16.84	0.03	0.02	0.01
	0.27	0.53	12.35	44.78	0.25	0.56	1.26	7.85	0.32	16.93	0.03	0.02	0.01
	0.28	0.54	12.12	43.92	0.25	0.53	1.24	9.40	0.32	17.00	0.03	0.02	0.01

Iraí - BR 386

	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	K2O	CaO	TiO2	MnO	Fe2O3	CuO	ZnO	SrO
1º Campanha	0.21	0.59	15.62	43.83	0.31	0.53	1.13	4.41	0.39	15.88	0.03	0.02	0.02
	0.23	0.61	15.80	43.61	0.30	0.53	1.16	4.70	0.42	17.27	0.03	0.02	0.01
	0.31	0.58	15.35	42.95	0.31	0.53	1.17	4.53	0.39	16.12	0.03	0.02	0.01
2º Campanha	0.18	0.48	14.56	40.96	0.29	0.47	1.00	5.09	0.38	17.71	0.04	0.03	0.01
	0.18	0.48	14.62	41.14	0.29	0.48	1.01	5.04	0.38	17.64	0.04	0.02	0.01
	0.24	0.46	14.37	40.40	0.29	0.47	0.99	4.91	0.39	17.56	0.04	0.03	0.01
3º Campanha	0.25	0.52	14.63	43.05	0.29	0.49	1.07	7.06	0.35	17.56	0.03	0.02	0.01
	0.22	0.52	14.65	43.08	0.28	0.49	1.06	6.98	0.34	17.25	0.03	0.02	0.01
	0.22	0.52	14.60	43.05	0.29	0.49	1.06	6.99	0.35	17.50	0.03	0.02	0.01

Fonte: Autor.

Anexo 19 - Resultados dos testes de Grubbs e do teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov

<i>Analito</i>	<i>N</i>	<i>Mean</i>	GRUBBS		KOLMOGOROV-SMIRNOV	
			<i>SD</i>	<i>Z – Critical</i>	<i>Estatística</i>	<i>P-valor</i>
Na ₂ O	30	3,72	1,20	2,90	0,10	0,64
MgO	30	4,28	0,30	2,90	0,13	0,19
Al ₂ O ₃	30	6,35	0,30	2,90	0,17	0,05
SiO ₂	30	27,28	1,10	2,90	0,26	0,00
P ₂ O ₅	30	0,32	0,01	2,90	0,12	0,31
SO ₃	30	1,47	0,04	2,90	0,18	0,06
K ₂ O	30	1,60	0,08	2,90	0,26	0,00
CaO	30	8,05	0,37	2,90	0,24	0,00
TiO ₂	30	0,24	0,01	2,90	0,93	0,34
Fe ₂ O ₃	30	2,91	0,01	2,90	0,23	0,00
Cr	30	28,60	3,23	2,90	0,10	0,65
Mn	30	261,51	8,52	2,90	0,10	0,61
Co	29	12,64	0,30	2,89	0,16	0,05
Ni	30	35,54	5,28	2,90	0,12	0,27
Cu	30	66,73	2,49	2,90	0,11	0,54
Zn	29	70,17	2,37	2,89	0,15	0,07
As	30	66,73	9,96	2,90	0,10	0,62
Zr	30	53,09	1,17	2,90	0,10	0,64
Mo	30	34,32	1,67	2,90	0,10	0,60
Cd	30	1,37	0,23	2,90	0,09	0,79
Ba	29	285,63	3,98	2,89	0,15	0,09
Pb	30	36,49	3,63	2,90	0,12	0,29

N = número de amostras; SD = Desvio Padrão

Fonte: Autor.

Anexo 20 - Concentrações médias obtidas na análise EDXRF para o MRC sedimento SGR-1b

Óxido	Cert (%)	Det (%)	DP	C.V. (%)	LDM	E (%)	Rec (%)	Z-score
Na ₂ O	2,99 ± 0,13	3,72 ± 0,43	1,20	32,1	2,7	24,6	124,5	5,7
MgO	4,44 ± 0,20	4,38 ± 0,11	0,29	6,7	0,6	-1,3	98,7	-0,3
Al ₂ O ₃	6,52 ± 0,21	6,35 ± 0,10	0,28	4,5	0,7	-2,5	97,5	-0,8
SiO ₂	28,24 ± 0,21	27,28 ± 0,40	1,13	4,1	2,5	-3,4	96,6	-1,5
P ₂ O ₅	0,328 ± 0,066	0,333 ± 0,001	0,01	3,1	0,1	-0,9	99,1	-0,04
SO ₃	1,53 ± 0,11	1,48 ± 0,02	0,05	3,2	0,1	-3,3	96,7	-0,5
K ₂ O	1,66 ± 0,10	1,61 ± 0,03	0,08	5,0	0,2	-3,3	96,7	-0,5
CaO	8,38 ± 0,17	8,05 ± 0,13	0,37	4,7	0,6	-3,9	96,1	-1,9
TiO ₂	0,253 ± 0,025	0,245 ± 0,005	0,01	5,2	0,02	-4,2	95,8	-0,4
Fe ₂ O ₃	3,03 ± 0,14	2,91 ± 0,05	0,13	4,5	0,2	-3,9	96,1	-0,8
Elemento	Cert (µg g⁻¹)	Det (µg g⁻¹)	DP	C.V. (%)	LDM	E (%)	Rec (%)	Z-Score
Cr	30 ± 5	28,1 ± 1,16	3,24	11,3	1,7	-4,6	95,4	-0,3
Mn	267 ± 34	261,52 ± 3,05	8,52	3,3	33,6	-2,1	97,9	-0,2
Co	12 ± 1,5	12,68 ± 0,11	0,30	2,4	4,1	5,7	105,7	0,5
Ni	29	35,54 ± 1,89	5,28	14,9	23,9	22,6	122,6	*
Cu	66 ± 9	66,73 ± 0,89	2,50	3,7	14,1	1,1	101,1	0,1
Zn	74 ± 9	70,17 ± 1,00	2,79	4,0	3,4	-5,2	94,8	-0,4
As	67 ± 5	66,73 ± 3,56	9,96	14,9	11,8	-0,4	99,6	-0,1
Zr	53	53,09 ± 0,42	1,17	2,2	10,0	0,2	100,2	*
Mo	35 ± 0,9	34,32 ± 0,60	1,67	4,9	4,5	-1,9	98,1	-0,8
Cd	0,9	1,37 ± 0,08	0,23	16,7	1,5	52,4	152,4	*
Ba	290 ± 40	285,63 ± 1,80	5,03	1,8	-1,5	39,2	98,5	-0,1
Pb	38 ± 4	36,50 ± 1,30	3,63	9,9	3,1	-4,0	96,0	-0,4

* Não apresenta ou não foi possível a determinação do fator pela falta de incerteza associada ao analito.

Anexo 21 – Precisão do método em relação ao MRC pelo critério do qui-quadrado ($p = 0,05$)

Analito	N	g.l.	χ^2 – Calculado	χ^2 – Tabelado
Na ₂ O	30	29	19,302	17,708
MgO	30	29	0,586	17,708
Al ₂ O ₃	30	29	0,486	17,708
SiO ₂	30	29	2,277	17,708
P ₂ O ₅	30	29	0,011	17,708
SO ₃	30	29	0,091	17,708
K ₂ O	30	29	0,166	17,708
CaO	30	29	0,877	17,708
TiO ₂	30	29	0,025	17,708
Fe ₂ O ₃	30	29	0,303	17,708
Cr	30	29	12,704	17,708
Mn	30	29	11,263	17,708
Co	29	28	1,266	16,928
Ni	30	29	72,214	17,708
Cu	30	29	2,981	17,708
Zn	29	28	7,869	16,928
As	30	29	42,943	17,708
Zr	30	29	0,755	17,708
Mo	30	29	2,701	17,708
Cd	30	29	9,709	17,708
Ba	29	28	3,437	16,928
Pb	30	29	11,837	17,708

N = número de amostras; g.l.= Grau de liberdade

Anexo 22 - Tabela de distribuição do qui-quadrado χ^2

n	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1	0,25	0,5	0,75	0,9	0,95	0,975	0,99	0,995	
1	3,93E-05	0,000157	0,000982	0,003932	0,016	0,102	0,455	1,323	2,706	3,841	5,024	6,635	7,879	1
2	0,010	0,020	0,051	0,103	0,211	0,575	1,386	2,773	4,605	5,991	7,378	9,210	10,597	2
3	0,072	0,115	0,216	0,352	0,584	1,213	2,366	4,108	6,251	7,815	9,348	11,345	12,838	3
4	0,207	0,297	0,484	0,711	1,064	1,923	3,357	5,385	7,779	9,488	11,143	13,277	14,860	4
5	0,412	0,554	0,831	1,145	1,610	2,675	4,351	6,626	9,236	11,070	12,832	15,086	16,750	5
6	0,676	0,872	1,237	1,635	2,204	3,455	5,348	7,841	10,645	12,592	14,449	16,812	18,548	6
7	0,989	1,239	1,690	2,167	2,833	4,255	6,346	9,037	12,017	14,067	16,013	18,475	20,278	7
8	1,344	1,647	2,180	2,733	3,490	5,071	7,344	10,219	13,362	15,507	17,535	20,090	21,955	8
9	1,735	2,088	2,700	3,325	4,168	5,899	8,343	11,389	14,684	16,919	19,023	21,666	23,589	9
10	2,156	2,558	3,247	3,940	4,865	6,737	9,342	12,549	15,987	18,307	20,483	23,209	25,188	10
11	2,603	3,053	3,816	4,575	5,578	7,584	10,341	13,701	17,275	19,675	21,920	24,725	26,757	11
12	3,074	3,571	4,404	5,226	6,304	8,438	11,340	14,845	18,549	21,026	23,337	26,217	28,300	12
13	3,565	4,107	5,009	5,892	7,041	9,299	12,340	15,984	19,812	22,362	24,736	27,688	29,819	13
14	4,075	4,660	5,629	6,571	7,790	10,165	13,339	17,117	21,064	23,685	26,119	29,141	31,319	14
15	4,601	5,229	6,262	7,261	8,547	11,037	14,339	18,245	22,307	24,996	27,488	30,578	32,801	15
16	5,142	5,812	6,908	7,962	9,312	11,912	15,338	19,369	23,542	26,296	28,845	32,000	34,267	16
17	5,697	6,408	7,564	8,672	10,085	12,792	16,338	20,489	24,769	27,587	30,191	33,409	35,718	17
18	6,265	7,015	8,231	9,390	10,865	13,675	17,338	21,605	25,989	28,869	31,526	34,805	37,156	18
19	6,844	7,633	8,907	10,117	11,651	14,562	18,338	22,718	27,204	30,144	32,852	36,191	38,582	19
20	7,434	8,260	9,591	10,851	12,443	15,452	19,337	23,828	28,412	31,410	34,170	37,566	39,997	20
21	8,034	8,897	10,283	11,591	13,240	16,344	20,337	24,935	29,615	32,671	35,479	38,932	41,401	21
22	8,643	9,542	10,982	12,338	14,041	17,240	21,337	26,039	30,813	33,924	36,781	40,289	42,796	22
23	9,260	10,196	11,689	13,091	14,848	18,137	22,337	27,141	32,007	35,172	38,076	41,638	44,181	23
24	9,886	10,856	12,401	13,848	15,659	19,037	23,337	28,241	33,196	36,415	39,364	42,980	45,558	24
25	10,520	11,524	13,120	14,611	16,473	19,939	24,337	29,339	34,382	37,652	40,646	44,314	46,928	25
26	11,160	12,198	13,844	15,379	17,292	20,843	25,336	30,435	35,563	38,885	41,923	45,642	48,290	26
27	11,808	12,878	14,573	16,151	18,114	21,749	26,336	31,528	36,741	40,113	43,195	46,963	49,645	27
28	12,461	13,565	15,308	16,928	18,939	22,657	27,336	32,620	37,916	41,337	44,461	48,278	50,994	28
29	13,121	14,256	16,047	17,708	19,768	23,567	28,336	33,711	39,087	42,557	45,722	49,588	52,335	29
30	13,787	14,953	16,791	18,493	20,599	24,478	29,336	34,800	40,256	43,773	46,979	50,892	53,672	30
40	20,707	22,164	24,433	26,509	29,051	33,660	39,335	45,616	51,805	55,758	59,342	63,691	66,766	40
50	27,991	29,707	32,357	34,764	37,689	42,942	49,335	56,334	63,167	67,505	71,420	76,154	79,490	50
60	35,534	37,485	40,482	43,188	46,459	52,294	59,335	66,981	74,397	79,082	83,298	88,379	91,952	60
70	43,275	45,442	48,758	51,739	55,329	61,698	69,334	77,577	85,527	90,531	95,023	100,425	104,215	70
80	51,172	53,540	57,153	60,391	64,278	71,145	79,334	88,130	96,578	101,879	106,629	112,329	116,321	80
90	59,196	61,754	65,647	69,126	73,291	80,625	89,334	98,650	107,565	113,145	118,136	124,116	128,299	90
100	67,328	70,065	74,222	77,929	82,358	90,133	99,334	109,141	118,498	124,342	129,561	135,807	140,170	100

Anexo 23 - Teste de Grubbs e Teste Jarque-Bera para avaliação de dados do conjunto amostral de solos

Teste	Analito	PE-Turvo			PE-Papagaio			RBM-Moreno Fortes		
		N	Média	Z	N	Média	Z	N	Média	Z
Teste de Grubbs	Ba	15	61.9	2.6	7	5.2	2.0	12	47.5	2.4
	B	12	51.6	2.4	14	23.8	2.5	15	140.4	2.6
	Cr	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Co	5	11.1	1.7	*	*	*	11	9.1	2.3
	Cu	14	67.8	2.5	14	36.2	2.5	15	234.2	2.6
	Pb	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Li	15	136.4	2.6	14	137.2	2.5	15	147.8	2.6
	Mn	15	1874.6	2.6	14	336.4	2.5	15	1894.1	2.6
	Mo	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Ni	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Sr	3	8.2	1.1	*	*	*	*	*	*
	Zn	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Al	15	10539.4	2.6	14	11208.6	2.5	15	12454.7	2.6
	Bi	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Cd	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Ca	15	3059.1	2.6	14	990.0	2.5	15	2280.4	2.6
	Fe	15	50219.5	2.6	14	46090.9	2.5	15	92750.9	2.6
	Mg	15	500.2	2.6	14	145.9	2.5	15	403.6	2.6
	K	15	748.5	2.6	14	557.0	2.5	15	636.4	2.6
	Ag	*	*	*	*	*	*	7	70.5	2.0
Na	15	1391.9	2.6	14	1447.4	2.5	15	1344.1	2.6	
Tl	*	*	*	*	*	*	*	*	*	

Teste	Analito	PE-Turvo			PE-Papagaio			RBM-Moreno Fortes		
		N	JB	P	N	JB	P	N	JB	P
Teste Jarque-Bera	Ba	15	1,682	0,431	7	0,707	0,702	12	0,748	0,688
	B	12	0,3003	0,861	14	1,077	0,584	15	0,303	0,861
	Cr	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Co	5	1,429	0,489	*	*	*	11	0,561	0,755
	Cu	14	0,348	0,840	14	0,533	0,766	15	0,348	0,840
	Pb	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Li	15	3,953	0,138	14	4,820	3,81	15	3,953	0,138
	Mn	15	1,487	0,478	14	6,02	0,050	15	1,478	0,478
	Mo	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Ni	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Sr	3	4,577	0,101	*	*	*	*	*	*
	Zn	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Al	15	0,423	0,809	14	3,041	2,500	15	0,423	0,809
	Bi	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Cd	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Ca	15	3,105	0,212	14	1,719	0,185	15	3,105	0,212
	Fe	15	0,129	0,938	14	3,227	9,800	15	0,129	0,938
	Mg	15	0,9756	0,614	14	6,200	0,050	15	0,976	0,614
	K	15	1,124	0,570	14	6,453	9,730	15	5,059	0,080
	Ag	*	*	*	*	*	*	7	1,688	0,430
Na	15	0,818	0,664	14	2,599	2,270	15	0,912	0,634	
Tl	*	*	*	*	*	*	*	*	*	

PE-Turvo = Parque Estadual do Turvo; PE-Papagaio = Parque Estadual do Papagaio Charão; RBM - Moreno Fortes = Reserva Biológica Municipal Moreno Fortes; N = Número de amostras; JB = Estatística Jarque-Bera; Z = Valor crítico do Teste de Grubbs ($p \geq 0,05$); * Não detectado

Fonte: Autor.

Anexo 24 - Valores de referência *backgrounds* estabelecido com base em concentrações (mg kg⁻¹) em amostras de solos da bacia hidrográfica do Rio da Várzea - RS

Elementos	N	Média	Mediana	Q75	Q90	85-FEPAM	420-CONAMA	454-CONAMA		Mclennan & Taylor - 1995	Turekian & Wedepohl - 1961
								Nível 1	Nível 2		
Al	44	11405,3	11177,9	12689,2	13843,5	*	*	*	*	80400,0	80000,0
Ba	34	45,2	33,1	53,6	89,0	*	150	*	*	550,0	580,0
B	41	74,6	75,1	132,4	149,3	*	*	*	*	15,0	100,0
Ca	44	2135,2	2327,8	2871,4	3257,1	*	*	*	*	30000,0	22100,0
Co	16	10,1	8,4	14,0	19,8	75,0	25	*	*	10,0	19,0
Cu	44	116,8	80,4	214,7	264,5	203,0	60	37,5	197,0	25,0	45,0
Fe	44	63644,5	56695,3	87718,4	96563,7	*	*	*	*	35000,0	47200,0
Li	44	140,6	139,6	142,6	152,8	*	*	*	*	20,0	66,0
Mg	44	354,5	357,5	433,6	568,5	*	*	*	*	13300,0	15000,0
Mn	44	1391,8	1708,1	2031,9	2304,2	*	*	*	*	600,0	850,0
K	44	649,3	589,0	742,6	881,6	*	*	*	*	28000,0	26600,0
Na	44	1393,2	1392,9	1551,9	1679,5	*	*	*	*	28900,0	9600,0
Sr	3	9,7	7,8	10,1	11,0	*	*	*	*	350,0	300,0
Ag	7	70,5	79,1	92,4	103,0	*	2	*	*	50,0	0,07
As	*	*	*	*	*	*	15	5,9	17,0	1,5	13,0
Cd	*	*	*	*	*	0,59	1,3	0,6	3,5	98,0	0,3
Pb	*	*	*	*	*	36,0	72	35	91,3	0,5	20,0
Cr	*	*	*	*	*	94,0	75	37,3	90,0	35,0	*
Hg	*	*	*	*	*	0,073	0,5	0,17	0,486	*	0,4
Ni	*	*	*	*	*	47,0	30	18,0	35,9	20,0	68,0
Zn	*	*	*	*	*	120,0	300	123,0	315,0	71,0	95,0
Sb	*	*	*	*	*	*	2	*	*	0,2	1,5
V	*	*	*	*	*	567	*	*	*	60	130,0

* Não apresenta valor de referência para a espécie química; FEPAM-85 = Valores Orientadores para Qualidade de Solos (região geofornológica 1); 420-CONAMA = Valores Orientadores para Prevenção de Solos; 454-CONAMA = diretrizes para o gerenciamento do material dragado (CCME -1995); Valores Globais (Mclennan & Taylor – 1995; Turekian & Wedepohl – 1961).

Fonte: Autor.

Anexo 25 - Tabela geral de dados das espécies químicas nas amostras de sedimentos do Rio da Várzea - RS

	Al	Ba	B	Ca	Co	Cu	Fe	Li	Mg	Mn	K	Ag	Na	Sr
PE-Turvo	10228.7	34.1	82.8	3096.9	11.6	168.6	62364.3	143.4	404.7	2288.8	626.4		1496.5	
PE-Turvo	9072.8	33.7	68.0	2861.5	12.6	119.2	58081.7	130.2	343.0	2182.9	579.9		916.9	
PE-Turvo	10371.3	32.5	76.6	3085.8		81.2	68582.8	146.3	378.8	1934.9	845.1		1403.2	
PE-Turvo	7129.6	16.1	32.5	2261.1		90.3	46634.4	139.7	261.1	1675.4	571.6		821.7	
PE-Turvo	10781.4	38.9	79.9	3277.8		86.7	70914.0	131.0	392.8	2064.5	849.5		1417.2	
PE-Turvo	11318.9	40.2	80.0	3394.3		94.2	73943.4	137.5	392.8	2154.7	882.8		1351.9	
PE-Turvo	10168.3	31.9	75.1	3025.4		79.6	67240.7	143.4	371.4	1897.1	828.6		1375.7	
PE-Turvo	7157.0	13.8		1145.0		29.2	22672.9	134.2	248.4	291.0	530.7		1110.1	
PE-Turvo	10887.2	37.3	1.3	1769.3		51.9	33530.5	132.9	383.0	445.1	610.9		1688.9	
PE-Turvo	18380.3	70.5	16.3	2677.2		34.7	40909.1	135.1	974.8	1720.6	929.3		1462.9	
PE-Turvo	10554.4	38.1	78.2	3208.8		84.9	69421.1	128.2	384.6	2021.1	831.6		1387.4	
PE-Turvo	18834.9	72.9	14.2	2758.2		35.7	41938.6	139.5	973.3	1812.5	969.9		1536.9	
PE-Turvo	6681.6	130.9		3780.9	5.1	46.6	31198.5	133.3	584.5	2187.3	671.3		1339.1	4.3
PE-Turvo	9005.7	188.2	13.3	5116.2	18.1	64.8	41542.9	136.0	761.1	2960.0	765.0		1798.5	12.4
PE-Turvo	7519.1	150.2		4427.5	8.2	50.0	34847.3	135.7	648.1	2482.8	735.1		1771.4	7.8
PE-Papagaio Charão	10067.5		13.1	739.8		9.0	41369.6	134.5	124.0	70.4	555.2		1486.3	
PE-Papagaio Charão		0.2												
PE-Papagaio Charão	10436.3		10.2	808.2		10.8	42091.6	142.6	128.3	72.9	591.4		1657.6	
PE-Papagaio Charão	11148.9		33.6	1064.8		41.0	49929.9	126.4	160.4	314.9	591.1		1703.7	
PE-Papagaio Charão	11249.0		28.0	989.5		39.9	50447.5	140.1	146.7	318.3	616.9		1557.8	
PE-Papagaio Charão	10790.2		26.7	1003.3		39.4	48627.5	141.0	141.4	307.8	611.6		1562.9	
PE-Papagaio Charão	10005.9	3.6	10.1	964.3		19.9	40118.3	141.8	180.3	194.9	520.5		1271.4	
PE-Papagaio Charão	12891.1	12.8	31.7	1177.8		30.4	50564.2	141.1	228.0	251.2	557.8		1483.7	
PE-Papagaio Charão	9675.5	3.2	9.4	890.9		19.1	38113.2	135.7	167.4	185.3	495.8		1168.9	
PE-Papagaio Charão	10443.3		15.3	965.4		45.5	42902.6	142.1	109.1	473.4	529.8		1216.1	
PE-Papagaio Charão	13699.4	0.4	42.0	1286.4		67.2	54774.1	141.7	146.2	624.8	564.2		1561.5	
PE-Papagaio Charão	10645.2		22.8	1093.4		50.0	42885.3	128.1	122.4	495.5	492.5		1388.2	
PE-Papagaio Charão	8968.4		7.1	689.8		30.5	36561.3	132.5	93.1	352.0	502.8		1046.1	
PE-Papagaio Charão	13003.7	7.2	38.7	973.0		50.4	51579.9	133.8	132.3	505.4	569.0		1360.4	
PE-Papagaio Charão	13895.8	8.9	44.2	1213.1		54.4	55308.9	139.4	163.3	543.2	599.2		1799.4	
RBM - Moreno Fortes	10457.2	39.0	116.0	2001.9	3.3	332.3	86895.9	184.6	389.0	1546.7	527.9	13.2	1214.9	
RBM - Moreno Fortes	13094.6	54.0	159.7	2515.8	12.2	276.8	103673.5	172.5	531.2	1836.0	553.1	123.7	1627.6	
RBM - Moreno Fortes	12622.0	52.5	149.3	2404.1	8.6	234.1	99534.5	156.2	440.2	1772.6	525.5	90.7	1435.9	
RBM - Moreno Fortes	12505.9		153.3	852.7	1.2	310.0	101882.4	154.7	331.6	1957.8	560.6	94.1	1351.8	
RBM - Moreno Fortes	13932.3		176.7	1045.6	4.0	348.2	111952.2	155.6	349.0	2073.7	625.5	79.1	1657.2	
RBM - Moreno Fortes	11924.5		132.4	1813.5		281.3	92942.3	148.5	366.0	1800.4	553.7	49.3	1232.6	
RBM - Moreno Fortes	11837.7	84.3	135.7	2171.7	18.3	218.3	91754.7	140.0	501.7	2720.8	577.5	43.6	1397.7	
RBM - Moreno Fortes	11652.4	87.2	137.4	2635.7	21.4	214.3	90185.9	136.1	517.8	2715.6	560.6		1331.2	
RBM - Moreno Fortes	12138.9	89.8	146.8	2430.5	22.9	224.3	96066.5	142.7	506.5	2857.1	562.4		1152.4	
RBM - Moreno Fortes	11637.1	28.6	145.4	2901.4	4.5	227.0	94911.2	142.2	449.3	1751.9	944.4		1549.9	
RBM - Moreno Fortes	12095.1	30.3	155.5	3128.2	6.0	235.9	96776.7	140.2	431.5	1803.7	919.2		1430.1	
RBM - Moreno Fortes	11207.0	29.2	143.1	2394.6	3.5	215.7	91160.5	138.5	393.4	1695.7	878.7		1143.9	
RBM - Moreno Fortes	13721.7	22.3	117.1	2455.3		125.0	76520.9	142.5	275.0	1248.9	603.8		1352.1	
RBM - Moreno Fortes	14461.4	27.9	122.1	2821.7		138.8	80606.6	132.7	298.5	1352.9	586.9		1174.4	
RBM - Moreno Fortes	13532.7	25.1	115.3	2632.7		130.5	76400.0	130.5	273.5	1277.3	565.6		1108.7	
Média	11405.3	45.2	74.6	2135.3	10.1	116.8	63644.5	140.6	354.5	1391.8	649.3	70.5	1393.2	8.2
Desvio Padrão	2457.4	43.2	56.1	1084.5	6.9	97.9	24298.8	10.9	208.4	883.5	142.5	37.3	225.5	4.0

Fonte: Autor.

Anexo 26 - Tabela geral da transformada das espécies químicas para PCA

	Al	Ba	B	Ca	Co	Cu	Fe	Li	Mg	Mn	K	Ag	Na	Sr
PE-Turvo	-0.5	-0.3	0.1	0.9	0.2	0.5	-0.1	0.3	0.2	1.0	-0.2	-1.9	0.5	-2.1
PE-Turvo	-0.9	-0.3	-0.1	0.7	0.4	0.0	-0.2	-1.0	-0.1	0.9	-0.5	-1.9	-2.1	-2.1
PE-Turvo	-0.4	-0.3	0.0	0.9	-1.5	-0.4	0.2	0.5	0.1	0.6	1.4	-1.9	0.0	-2.1
PE-Turvo	-1.7	-0.7	-0.8	0.1	-1.5	-0.3	-0.7	-0.1	-0.4	0.3	-0.5	-1.9	-2.5	-2.1
PE-Turvo	-0.3	-0.1	0.1	1.1	-1.5	-0.3	0.3	-0.9	0.2	0.8	1.4	-1.9	0.1	-2.1
PE-Turvo	0.0	-0.1	0.1	1.2	-1.5	-0.2	0.4	-0.3	0.2	0.9	1.6	-1.9	-0.2	-2.1
PE-Turvo	-0.5	-0.3	0.0	0.8	-1.5	-0.4	0.1	0.3	0.1	0.6	1.3	-1.9	-0.1	-2.1
PE-Turvo	-1.7	-0.7	-1.3	-0.9	-1.5	-0.9	-1.7	-0.6	-0.5	-1.2	-0.8	-1.9	-1.3	-2.1
PE-Turvo	-0.2	-0.2	-1.3	-0.3	-1.5	-0.7	-1.2	-0.7	0.1	-1.1	-0.3	-1.9	1.3	-2.1
PE-Turvo	2.8	0.6	-1.0	0.5	-1.5	-0.8	-0.9	-0.5	3.0	0.4	2.0	-1.9	0.3	-2.1
PE-Turvo	-0.3	-0.2	0.1	1.0	-1.5	-0.3	0.2	-1.1	0.1	0.7	1.3	-1.9	0.0	-2.1
PE-Turvo	3.0	0.6	-1.1	0.6	-1.5	-0.8	-0.9	-0.1	3.0	0.5	2.2	-1.9	0.6	-2.1
PE-Turvo	-1.9	2.0	-1.3	1.5	-0.7	-0.7	-1.3	-0.7	1.1	0.9	0.2	-1.9	-0.2	-1.0
PE-Turvo	-1.0	3.3	-1.1	2.7	1.2	-0.5	-0.9	-0.4	2.0	1.8	0.8	-1.9	1.8	1.0
PE-Turvo	-1.6	2.4	-1.3	2.1	-0.3	-0.7	-1.2	-0.5	1.4	1.2	0.6	-1.9	1.7	-0.1
PE-Papagaio Charão	-0.5	-1.0	-1.1	-1.3	-1.5	-1.1	-0.9	-0.6	-1.1	-1.5	-0.7	-1.9	0.4	-2.1
PE-Papagaio Charão	-4.6	-1.0	-1.3	-2.0	-1.5	-1.2	-2.6	-12.9	-1.7	-1.6	-4.6	-1.9	-6.2	-2.1
PE-Papagaio Charão	-0.4	-1.0	-1.1	-1.2	-1.5	-1.1	-0.9	0.2	-1.1	-1.5	-0.4	-1.9	1.2	-2.1
PE-Papagaio Charão	-0.1	-1.0	-0.7	-1.0	-1.5	-0.8	-0.6	-1.3	-0.9	-1.2	-0.4	-1.9	1.4	-2.1
PE-Papagaio Charão	-0.1	-1.0	-0.8	-1.1	-1.5	-0.8	-0.5	0.0	-1.0	-1.2	-0.2	-1.9	0.7	-2.1
PE-Papagaio Charão	-0.3	-1.0	-0.9	-1.0	-1.5	-0.8	-0.6	0.0	-1.0	-1.2	-0.3	-1.9	0.8	-2.1
PE-Papagaio Charão	-0.6	-1.0	-1.2	-1.1	-1.5	-1.0	-1.0	0.1	-0.8	-1.4	-0.9	-1.9	-0.5	-2.1
PE-Papagaio Charão	0.6	-0.7	-0.8	-0.9	-1.5	-0.9	-0.5	0.0	-0.6	-1.3	-0.6	-1.9	0.4	-2.1
PE-Papagaio Charão	-0.7	-1.0	-1.2	-1.1	-1.5	-1.0	-1.1	-0.5	-0.9	-1.4	-1.1	-1.9	-1.0	-2.1
PE-Papagaio Charão	-0.4	-1.0	-1.1	-1.1	-1.5	-0.7	-0.9	0.1	-1.2	-1.0	-0.8	-1.9	-0.8	-2.1
PE-Papagaio Charão	0.9	-1.0	-0.6	-0.8	-1.5	-0.5	-0.4	0.1	-1.0	-0.9	-0.6	-1.9	0.7	-2.1
PE-Papagaio Charão	-0.3	-1.0	-0.9	-1.0	-1.5	-0.7	-0.9	-1.1	-1.1	-1.0	-1.1	-1.9	0.0	-2.1
PE-Papagaio Charão	-1.0	-1.0	-1.2	-1.3	-1.5	-0.9	-1.1	-0.7	-1.3	-1.2	-1.0	-1.9	-1.5	-2.1
PE-Papagaio Charão	0.7	-0.9	-0.6	-1.1	-1.5	-0.7	-0.5	-0.6	-1.1	-1.0	-0.6	-1.9	-0.1	-2.1
PE-Papagaio Charão	1.0	-0.8	-0.5	-0.9	-1.5	-0.6	-0.3	-0.1	-0.9	-1.0	-0.4	-1.9	1.8	-2.1
RBM - Moreno Fortes	-0.4	-0.1	0.7	-0.1	-1.0	2.2	1.0	4.0	0.2	0.2	-0.9	-1.5	-0.8	-2.1
RBM - Moreno Fortes	0.7	0.2	1.5	0.4	0.3	1.6	1.6	2.9	0.8	0.5	-0.7	1.4	1.0	-2.1
RBM - Moreno Fortes	0.5	0.2	1.3	0.2	-0.2	1.2	1.5	1.4	0.4	0.4	-0.9	0.5	0.2	-2.1
RBM - Moreno Fortes	0.4	-1.0	1.4	-1.2	-1.3	2.0	1.6	1.3	-0.1	0.6	-0.6	0.6	-0.2	-2.1
RBM - Moreno Fortes	1.0	-1.0	1.8	-1.0	-0.9	2.4	2.0	1.4	0.0	0.8	-0.2	0.2	1.2	-2.1
RBM - Moreno Fortes	0.2	-1.0	1.0	-0.3	-1.5	1.7	1.2	0.7	0.1	0.5	-0.7	-0.6	-0.7	-2.1
RBM - Moreno Fortes	0.2	0.9	1.1	0.0	1.2	1.0	1.2	-0.1	0.7	1.5	-0.5	-0.7	0.0	-2.1
RBM - Moreno Fortes	0.1	1.0	1.1	0.5	1.6	1.0	1.1	-0.4	0.8	1.5	-0.6	-1.9	-0.3	-2.1
RBM - Moreno Fortes	0.3	1.0	1.3	0.3	1.9	1.1	1.3	0.2	0.7	1.7	-0.6	-1.9	-1.1	-2.1
RBM - Moreno Fortes	0.1	-0.4	1.3	0.7	-0.8	1.1	1.3	0.1	0.5	0.4	2.1	-1.9	0.7	-2.1
RBM - Moreno Fortes	0.3	-0.3	1.4	0.9	-0.6	1.2	1.4	0.0	0.4	0.5	1.9	-1.9	0.2	-2.1
RBM - Moreno Fortes	-0.1	-0.4	1.2	0.2	-1.0	1.0	1.1	-0.2	0.2	0.3	1.6	-1.9	-1.1	-2.1
RBM - Moreno Fortes	0.9	-0.5	0.8	0.3	-1.5	0.1	0.5	0.2	-0.4	-0.2	-0.3	-1.9	-0.2	-2.1
RBM - Moreno Fortes	1.2	-0.4	0.8	0.6	-1.5	0.2	0.7	-0.7	-0.3	0.0	-0.4	-1.9	-1.0	-2.1
RBM - Moreno Fortes	0.9	-0.5	0.7	0.5	-1.5	0.1	0.5	-0.9	-0.4	-0.1	-0.6	-1.9	-1.3	-2.1
Média	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Desvio Padrão	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

Fonte: Autor.