

Mestrado Profissional
Uso Sustentável de Recursos Naturais em Regiões Tropicais

ANDREYA JESUS DIAS TEIXEIRA

**QUALIDADE DE ÁGUAS SUPERFICIAIS E SEDIMENTOS DE
CORRENTE NA BACIA HIDROGRÁFICA DO ITACAIÚNAS, SUDESTE
DO PARÁ**

Dissertação apresentada ao Programa de
Mestrado Profissional em Uso Sustentável de
Recursos Naturais em Regiões Tropicais do
Instituto Tecnológico Vale Desenvolvimento
Sustentável (ITV DS).

Orientador: Prafulla Kumar Sahoo, Dr.

Coorientador: Renato Silva Junior, Dr.

Belém – PA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

T266 Teixeira, Andrey Jesus Dias

Qualidade de águas superficiais e sedimentos de corrente na Bacia Hidrográfica do Itacaiúnas, Sudeste do Pará / Andrey Jesus Dias Teixeira. - Belém, ITV, 2018.
77 f. il.

Orientador: Prafulla Kumar Sahoo, Dr.
Coorientador: Renato Silva Júnior, Dr.

1. Sedimentos de corrente. 2. Água superficial. 3. Qualidade da água. 4. Metais. 5. Bacia Hidrográfica de Itacaiúnas (PA). I. Sahoo, Prafulla Kumar. II. Silva Júnior, Renato. III. Título.

CDD 23. ed. 338.98115

ANDREYA JESUS DIAS TEIXEIRA

**QUALIDADE DE ÁGUAS SUPERFICIAIS E SEDIMENTOS DE
CORRENTE NA BACIA HIDROGRÁFICA DO ITACAIÚNAS, SUDESTE
DO PARÁ**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais e Desenvolvimento Sustentável do Programa de Mestrado Profissional em Uso Sustentável de Recursos Naturais em Regiões Tropicais do Instituto Tecnológico Vale Desenvolvimento Sustentável (ITV).

Data da aprovação:

Banca examinadora:

Dr. Prafulla Sahoo
Orientador - Instituição (ITVDS)

Dr. Tasso guimarães
Membro interno - Instituição (ITVDS)

Dr. José Francisco Berredo
Membro externo - Instituição (MPEG)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à Deus.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prafulla Kumar Sahoo, aos Drs. Roberto Dall'Agnol e Renato Silva, por toda dedicação e paciência em me orientar. Muito obrigada!

RESUMO

O ciclo biogeoquímico dos minerais depende da influência sazonal e das alterações antrópicas da área. O conhecimento de parâmetros ambientais da água e sedimentos e características físico-químicas e socioambientais da região fornecem elementos de análise para verificação do nível de impactos e alterações promovidas na área estudada. O presente trabalho visa entender os impactos ambientais da mineração de níquel e cobre nas águas superficiais e sedimentos, localizados na bacia do Itacaiúnas. Foram analisadas as características químicas das amostras de águas superficiais e de sedimentos na bacia do Itacaiúnas, onde avaliou-se o processo geoquímico que controla a química elementar, a distribuição de metais, o enriquecimento e a qualidade ambiental. Os resultados mostram que a qualidade da água varia significativamente entre as estações. A turvação e as concentrações de coliformes, DBO, DQO, TOC, Fe, Al e TP são maiores no período úmido do que o período seco. Com poucas exceções, os parâmetros físico-químicos e microbiológicos na água analisada são consistentes com a água de classe 2 da Resolução CONAMA 357/05. Na água, entre os metais, apenas as concentrações de Al (d), Fe (d), Cd e Mn excederam os padrões legais (Resolução CONAMA 357/05) e as maiores concentrações foram registradas nos pontos ASP64 e CI03. Em comparação com as amostras de background, o resultado indica que os valores acima são possivelmente controlados por processos naturais, principalmente à intempéries, com exceção de ASP64 e CI03 que são mais provavelmente influenciados pelas atividades de mineração. O alto resultado do pH e a baixa concentração de SO_4^{2-} , Cl^- e a maioria dos oligoelementos tóxicos estudados, sugerem influência insignificante das atividades de mineração em sua abundância, exceto por algumas exceções. A análise PCA revelou que os parâmetros microbiológicos na água são principalmente influenciados por TOC (carbono orgânico total) e TP (fósforo total), enquanto que a concentração de Al, Fe, Mn, Cu e Ni são controlados por óxidos de ferro e possivelmente são provenientes de fontes similares. O diagrama de Piper mostra o domínio das fácies hidro-geoquímicas das misturas de Na-Ca-HCO_3^- na água. De acordo com o diagrama de Gibbs, a quantidade de íons nas águas superficiais é altamente influenciada pela interação rocha-água. No sedimento de água corrente, as concentrações de metal variaram amplamente: $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cd}$.

Comparando com o nível de efeito de limiar (TEL), nível de efeito provável (PEL) recomendado pela Resolução CONAMA nº344 / 2004, a maioria dos metais nos sedimentos permaneceu dentro dos limites permitidos de TEL (exceto em Cr em vários pontos, Cu em CI03 e P22, e Ni no ASP64) e PEL (exceto Mn em alguns pontos e somente no ASP64). O índice de geo-acumulação (Igeo) revela que os sedimentos não estão contaminados com esses metais. Os fatores de enriquecimento (EF) e os fatores de contaminação (CF) mostram que a maioria dos metais, como Cd, Co, Cu, Ni, Zn e Pb, estão esgotados em sedimentos. As exceções são Cr no ASP64 e ASP02 e Mn no CI03. O índice de carga de poluição (PLI) e o grau de contaminação (Cdeg) indicam que a maioria dos sedimentos tem baixo grau de contaminação, exceto CI03. A análise estatística multivariada sugere que o carbono orgânico e os oxidróxidos de Al / Fe influenciaram as concentrações de metais pesados em sedimentos de água corrente.

Palavras-chave: Sedimentos de corrente, água superficial, qualidade da água, metais, bacia de Itacaiúnas.

ABSTRACT

The biogeochemical cycle of the minerals depends on the seasonal influence and the anthropic changes of the area. The knowledge of environmental parameters of water and sediments and physical-chemical and socio-environmental characteristics of the region provide elements of analysis to verify the level of impacts and changes promoted in the studied area. The present work aims to understand the environmental impacts of nickel and copper mining in surface waters and sediments, located in the Itacaiúnas basin. The chemical characteristics of surface water and stream sediment samples from the Itacaiúnas basin were carried out to evaluate the geochemical process controlling elemental chemistry, metal distribution, enrichment, and environmental quality. Results show that water quality varies significantly between seasons. Turbidity and concentrations of coliform, BOD, COD, TOC, Fe, Al, and TP are higher in the wet period than the dry period. With few exceptions, the physico-chemical and microbiological parameters in the analyzed water are consistent with the class 2 water of CONAMA 357/05 Resolution. In water, among the metals, only the concentrations of Al(d), Fe(d), Cd and Mn exceeded the relevant guidelines (Resolution CONAMA 357/05) and the highest concentrations were recorded in ASP64 and CI03. Compared with the hypothetical background samples, it indicates that this enrichment is possibly controlled by natural processes mainly the weathering of catchment lithology, except for ASP64 and CI03 which are more likely influenced by mining activities. High pH and low concentration of SO_4^{2-} , Cl^- and most of the studied toxic trace elements suggest insignificant influence of mining activities on their abundance, except for a few exceptions. The PCA analysis revealed that microbiological parameters in water are mainly influenced by TOC and TP, while the concentration of Al, Fe, Mn, Cu, and Ni are controlled by Fe-oxyhydroxides and they are possibly coming from similar sources. Piper diagram shows the dominance of mixed Na-Ca- HCO_3^- hydro-geochemical facies in water. As per Gibbs's diagram, the major ion chemistry of surface water is highly influenced by rock-water interaction. In stream sediment, the metal concentrations varied widely: Fe > Mn > Cr > Cu > Ni > Zn > Pb > Cd. Comparing with the threshold effect level (TEL), probable effect level (PEL) recommended by CONAMA Resolution nº344/2004, most metals in sediments remained within the permitted limits of TEL (except at Cr at several points, Cu at CI03 and P22, and Ni at ASP64) and PEL(except Mn in some points and only at ASP64).

The geo-accumulation (I_{geo}) index reveals that sediments are not contaminated with those metals. Enrichment factors (EF) and contamination factor (CF) values show that most of the metals, such as Cd, Co, Cu, Ni, Zn, and Pb, are depleted in sediments. Exception are Cr at ASP64 and ASP02 and Mn at CI03. Pollution load index (PLI) and degree of contamination (C_{deg}) indicate that most of the sediments have low degree of contamination, except CI03. Multivariate statistical analysis suggests that organic carbon, and Al/Fe-oxyhydroxides have influenced the concentrations of heavy metals in stream sediments.

Key words: *Stream sediment, Superficial water, water quality, metals, Itacaiúnas basin, Carajás.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mapa da bacia do Itacaiúnas e estações de amostragem de águas superficiais e sedimentos em torno desta. Os principais sites de estudo são Onça Puma, Salobo e Sossego.	20
Figura 2: Mapa indicando em amarelo os pontos de coleta de Onça Puma.	21
Figura 3: Mapa indicando em amarelo os pontos de coleta de Salobo.	21
Figura 4: mapa indicando em amarelo os pontos de coleta de Sossego.	22
Figura 5: Configuração geológica das áreas Onça Puma, Sossego e Salobo	24
Figura 6: Variação sazonal dos parâmetros da qualidade da água em várias estações ao redor da bacia de Itacaiúnas.	39
Figura 7: Diagrama rígido cátions e ânions em amostras de água.	43
Figura 8: Concentrações de metais em amostras de água na área de mineração, comparando com pontos à montante e jusante, valores da legislação e background em Onça Puma (A), Sossego (B) e Salobo (C).	45
Figura 9: Resultado de IQA.	47
Figura 10: Análise PCA de parâmetros de qualidade da água mostrando agrupamento de elementos e seus fatores de controle.	50
Figura 11: Diagrama trilinear de Piper que mostra as fácies hidrogenecológicas na água em períodos úmidos e secos.	52
Figura 12: Diagrama de Gibbs que traça a proporção de cátions (a) e ânions (b) como função de TDS mostrando o mecanismo de controle da qualidade da água da superfície. (Gibbs, 1970).	54
Figura 13: Fatores de Enriquecimento (EF) e Fatores de Contaminação (CF) em sedimentos de superfície.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Locais de pontos de amostragem na bacia de Itacaiúnas selecionados..	26
Tabela 2: Faixas de IQA.....	32
Tabela 3: Resultados das concentrações médias de parâmetros de qualidade da água de várias estações ao redor da bacia de Itacaiúnas em estações úmidas e secas entre 2013-2016.	34
Tabela 4: Resultado do IQA.	48
Tabela 5: Concentrações de óxidos principais (%) em sedimentos de superfície coletados da bacia de Itacaiúnas.	56
Tabela 6: Concentrações de concentrações de metais pesados (mg / kg) nos sedimentos de superfície coletados da bacia de Itacaiúnas em comparação com a abundância de crosta, o solo de Carajás e os regulamentos CONAMA nº344 / 2004.	58
Tabela 7: Coeficientes de correlação entre os principais óxidos e metais traçados analisados nos sedimentos.	60
Tabela 8: Fator de Enriquecimento (EF) de metais pesados em sedimentos coletados da bacia de Itacaiúnas.	62
Tabela 9: Fator de contaminação (FC). Índice de poluição integrada (IPL). Grau de contaminação (Cdeg) e grau de contaminação modificado (mCdeg) em relação aos metais pesados em sedimentos coletados da bacia de Itacaiúnas.	65
Tabela 10: Valores de geoacumulação (Igeo) em sedimentos coletados da bacia de Itacaiúnas.	66
Tabela 11: Análise de componentes principais (PCA) de grandes óxidos e metais em sedimentos de superfície coletados da bacia de Itacaiúnas.	68

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANA – Agência Nacional de Águas

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

NSF – National Sanitation Foundation

NTU – Nephelometric Turbidity Unit

SEMAS – Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Sustentabilidade

SMEWW – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

RIAA: Relatório de Informação Ambiental Anual

RADA: Relatório Anual de Desempenho Ambiental

UFC – Unidade de Formação de Colônia

US-EPA – United States Environmental Protection Agency

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Objetivos.....	16
2	REFERENCIAL TEÓRICO E FUNDAMENTAÇÃO CIENTÍFICA	17
2.1	Área de Estudo	17
2.2.	Caracterização Geológica	22
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1	Amostragem.....	25
3.2	Parâmetros físico-químicos e técnicas analíticas.....	27
3.3	Cálculos do Índice de Poluição	28
3.3.1.	<i>Fator de Enriquecimento (FE)</i>	28
3.3.2.	<i>Fator de Contaminação (FC)</i>	28
3.3.3.	<i>Índice de Geo-acumulação (Igeo)</i>	29
3.3.4.	<i>Índice de Carga de Poluição (ICP)</i>	29
3.3.5.	<i>Grau de Contaminação (Cdeg)</i>	30
3.3.6.	<i>Grau Modificado de Contaminação (mCdeg)</i>	30
3.3.7.	<i>Análise estatística</i>	31
3.3.5.	<i>Índice de Qualidade da Água (IQA)</i>	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1	Qualidade da água e influência da variação sazonal	33
4.2	Índice de qualidade	46
4.3	Fatores que afetam a qualidade da água.....	49
4.4	Classificação e mecanismo que controla a química da água.....	51

4.5	Concentrações totais de óxidos maiores e menores em sedimentos	55
4.6	Geoquímica do elemento traço nos sedimentos	57
4.7	Enriquecimento e Avaliação da Poluição em sedimentos	61
4.8	Associações geoquímicas e concentrações de metal controladoras defator.....	67
5	CONCLUSÃO.....	70
	REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

As atividades de mineração em todo o mundo representam uma grande preocupação ao meio ambiente local e aos recursos hídricos porque podem causar contaminação das águas, sedimentos, solos e biota (CONCAS et al., 2006; LIU et al., 2011). No Brasil, na província mineral de Carajás, situada no âmbito da bacia hidrográfica do rio Itacaiúnas, porção sudeste da Amazônia Oriental, é uma das principais regiões mineradoras com vastas reservas de cobre (Cu), manganês (Mn), ferro (Fe) e níquel (Ni). Nesta região, as atividades econômicas (mineração, agricultura e pecuária) e o processo de urbanização, aberturas de estradas e ferrovias se expandiram ao longo dos últimos 40 anos, trazendo aspectos relevantes na esfera ambiental, em particular, ao aumento da concentração de metais pesados na água e sedimentos devido à sua capacidade de bioacumulação e duração de longo prazo no meio ambiente, podendo comprometer a qualidade dos ecossistemas aquáticos, bem como a saúde humana (WUANA e OKIEMEN, 2011; BORTEY-SAM et al., 2015).

A qualidade da água superficial é naturalmente influenciada, num primeiro momento, pela litologia da área em estudo, tipos de rocha e solo, grau de intemperismo químico e físico e a interação água-rocha. No entanto, em um segundo momento, as ações antropogênicas também podem desempenhar um papel importante no controle da química da água (SINGH et al., 2000; JEELANI et al., 2011; NAG e DAS 2014). Assim, o conhecimento das características químicas da água é importante para avaliar a qualidade da mesma, bem como suas possíveis fontes de contaminação (JEELANI et al., 2011). Na química da água, as principais composições de íons apresentadas em forma gráfica, como o diagrama de Piper, o diagrama de Stiff e o diagrama de Durov, ajudam a classificar os corpos d'água e a interpretação do papel dos cátions e ânions predominantes e suas inter-relações (BASHIR et al., 2007; ANUDU et al., 2011; SHARMA et al., 2012). Isso facilita e simplifica a compreensão do comportamento geoquímico de sistemas de água complexos.

Da mesma forma, o estudo de sedimentos também representam um papel ambiental importante para a avaliação de várias influências importantes, incluindo entradas geogênicas e antropogênicas. A composição geoquímica dos sedimentos

também influencia a qualidade da água através de vários mecanismos de absorção, desorção e troca iônica (SAHOO et al., 2016). Assim, esta abordagem é excepcionalmente útil para avaliar a qualidade da água e oferecer a oportunidade de reconstruir o histórico de poluição em torno da bacia (THEVENON et al., 2013). No entanto, a informação sobre a qualidade da água e dos sedimentos e a distribuição de metais traços, bem como seus fatores de controle na bacia de Itacaiúnas, são em grande parte insuficientes e isso é necessário para assegurar uma visão consistente do impacto ambiental atual e da gestão dos recursos hídricos em torno desta bacia hidrográfica.

1.1 Objetivos

Determinar a qualidade das águas superficiais e sedimentos de corrente de amostras analisadas na bacia do Itacaiúnas, em pontos dos empreendimentos de níquel (projeto minerador Onça Puma) e cobre (projetos mineradores Sossego e Salobo).

Os objetivos específicos são:

- a) Análise dos parâmetros ambientais das águas superficiais e sedimentos de corrente e sua avaliação em relação aos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA e com indicadores de qualidade como Estimativa do Fator de Enriquecimento (EF) e do Índice de Geoacumulação (Igeo);
- b) Entender os principais fatores e processos geoquímicos que interferem nas características química e física da água e dos sedimentos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO E FUNDAMENTAÇÃO CIENTÍFICA

2.1 Área de Estudo

A área de estudo compreende as áreas de influência direta dos projetos de mineração inseridos no contexto da bacia hidrográfica do rio de Itacaiúnas, no sudeste do estado do Pará, Amazonia Oriental, conhecidas como mina de níquel de Onça Puma e minas de cobre Salobo e Sossego, vistos na Figura 1, contudo, além destas áreas, escolheu-se duas localidades, município de Eldorado e a sede Marabá, para análises comparativas .

A mina de Onça Puma começou a funcionar em 2011 e situa-se dentro do município de Ourilândia do Norte. Envolve principalmente a exploração de níquel laterítico e processamento de minério em uma planta metalúrgica para a produção de ligas de Ferro-Níquel. A mina do Salobo iniciou seu *rump up* em 2011. Está localizada a norte da Serra dos Carajás, nas proximidades da margem esquerda do rio Itacaiúnas, um afluente do rio Tocantins. A mina opera a céu aberto e conta com uma usina de processamento voltada para a produção de concentrado de cobre. A mina do Sossego começou a funcionar em 2004, cuja operação a céu aberto prevê a produção de concentrado de cobre. Os efluentes e os resíduos de minério são direcionados para uma lagoa de sedimentação confinada.

Os pontos escolhidos de coleta nos projetos minerários foram alguns que constam no plano de monitoramento dos mesmos nos rios Sossego, Parauapebas, Cateté e Itacaiúnas.

A bacia hidrográfica do Rio Itacaiúnas, inserida na região hidrográfica Araguaia-Tocantins alcança uma área de drenagem total de 42.639 km² Km² (SILVA, et. al, 2017). Sua extensão chega ao município de Marabá, onde está localizada a sua foz. O domínio geomorfológico que se encontra a bacia, é formado por uma associação de alto grau que representa o embasamento mesoarqueano de sequências metavulcano-sedimentare, neoarqueanas e complexos máfico-ultramáficos associados (CARVALHO et. al, 2016; UFRA, 2016).

A área da bacia é formada pelas sub bacias dos rios Itacaiúnas (19.589 km²), Parauapebas (9.522 km²), Vermelho (7.208 km²), Cateté (3.657 km²) e Tapirapé (2.663 km²) (SILVA, et al, 2017).

O projeto Salobo está inserido na Floresta Nacional do Tapirapé-Aquiri, na bacia do rio Itacaiúnas, cujos principais afluentes são os rios Aquiri, Cinzento, Salobo e Tapirapé (STCP,2006).

A região na qual o Projeto Onça Puma está inserido, abrange duas importantes bacias hidrográficas da Região Hidrográfica do Centro-Sul do Estado do Pará, que são as bacias dos rios Xingu e Araguaia-Tocantins, onde a bacia do rio Itacaiúnas está inserida. Os principais cursos d'água da área do projeto são apresentados pelo Rio Cateté, na bacia do Araguaia-Tocantins. Este rio recebe as águas de igarapés, sem nome, provenientes da Serra do Puma e da área da usina metalúrgica e dos Igarapés Paxiubal e Mogno, situados na bacia do Xingu, que recebem águas drenadas da Serra do Onça (BRANDT 2004).

A região do projeto Sossego pertencem ao sistema hidrográfico da bacia do rio Parauapebas, afluente da margem direita do rio Itacaiúnas, que, por sua vez, é afluente da margem esquerda do rio Tocantins. As principais drenagens são os rios Parauapebas e Sossego, que cortam a área do Projeto nos sentidos sul-norte e oeste-leste, respectivamente. O rio Parauapebas, principal curso d'água da área de influência do Projeto, percorre um trecho de 230 km desde a sua nascente, onde as cotas atingem a elevação máxima de 400 m, até a sua confluência com o rio Itacaiúnas, em sua margem direita, apresentando-se com área de drenagem de 9.765 km² (BRANDT, 2000).

O rio Parauapebas é formado pela junção do Ribeirão do Caracol e do Córrego da Onça, sempre correndo na direção S-N, recebendo pela margem esquerda os rios Córrego da Goiaba, Rio Sossego, Igarapé da Gal, Rio Gelado e Rio Sapucaia; e pela margem direita os rios Plaquê, Verde, Novo e Caracol e o Igarapé Ilha do Coco, que deságua no Rio Verde. O rio Parauapebas só é navegável por pequenas embarcações em trechos freqüentemente interrompidos por corredeiras e pequenas cachoeiras (SIQUEIRA, et al., 2011).

O clima da região foi definido como típico de monção (Am) (SILVA, 2017). A característica dessa composição climática é sua variação em duas estações bem definidas, período seco e período chuvoso. O trimestre mais chuvoso ocorre entre fevereiro e abril, e o período menos chuvoso são os meses de agosto, setembro e outubro e a temperatura do ar apresenta médias acima de 26°C, sendo que o valor médio registrado para a região da bacia foi de 27,2 °C, com umidade relativa do ar em torno de 80% (SILVA, 2017).

Na região onde localiza-se o projeto Salobo, inserido na Floresta Nacional do Tapirapé-Aquiri, observam-se duas grandes compartimentações climáticas: o Clima Equatorial Continental e o Clima Equatorial Mesotérmico de Altitude. O clima da região da Floresta Nacional do Tapirapé-Aquiri, segundo a classificação de Köppen, enquadrada no tipo "Aw" - tropical chuvoso com seca de inverno, com um forte período de estiagem coincidindo com o inverno do Hemisfério Sul, altos valores de precipitação anual e temperatura mensal sempre acima de 18 °C. A região apresenta o período de estiagem com cinco meses consecutivos, de junho a outubro, o período chuvoso vai de dezembro a abril (STCP, 2006).

Na região de Onça Puma, a maior temperatura registrada ocorreu em agosto de 2003 com 39,9 °C e a menor, em outubro de 2002, com 12,2 °C e o índice de chuvas registrou-se um total de 1.370,3 mm, sendo que aproximadamente 897,0 mm no período chuvoso e 173,0 mm na semi-estiagem (BRANDT, 2004).

A área do Projeto Sossego está localizada em região de classificação climática, tipo Köppen, Am, ou seja, clima tropical úmido de monção, com precipitação excessiva durante alguns meses o que compensa a ocorrência de um ou dois meses com precipitações inferiores a 60 mm. A área está situada em uma região cuja seca se prolonga por 5 meses devido a uma rarefação de chuvas dos sistemas de W e N, motivada por certa constância de uma dorsal de alta. No entanto, o período ou estação seca na Amazônia não se caracteriza por secas muito intensas sendo que, durante tais secas, normalmente ocorrem dias de chuva, algumas até relativamente intensas (BRANDT, 2000).

20

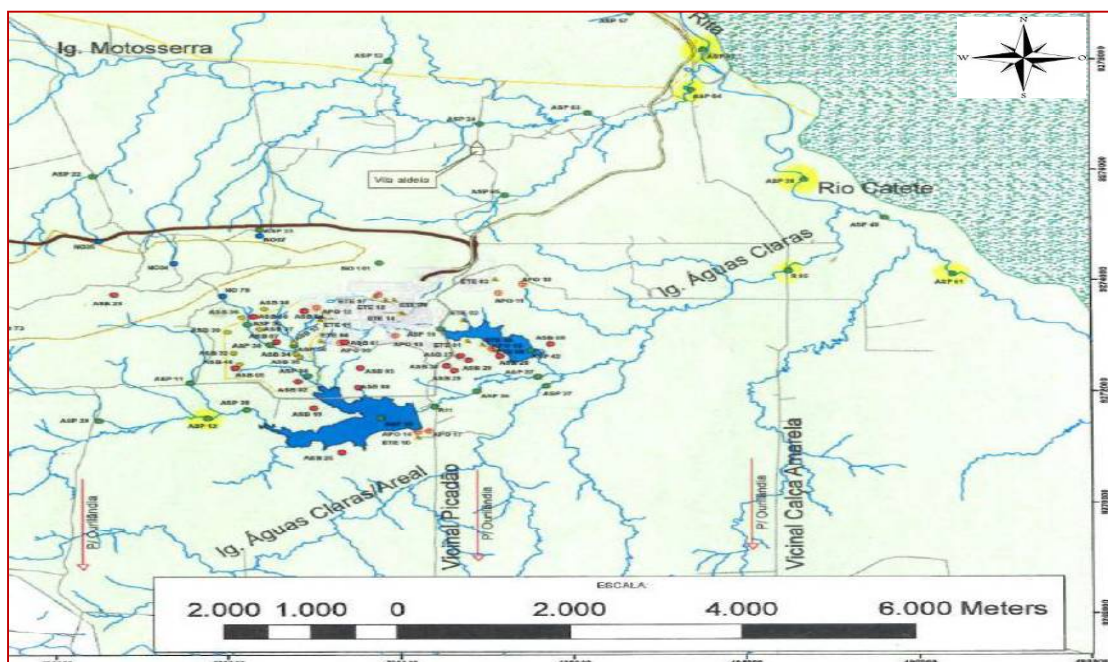


Figura 2: Mapa indicando em amarelo os pontos de coleta de Onça Puma.

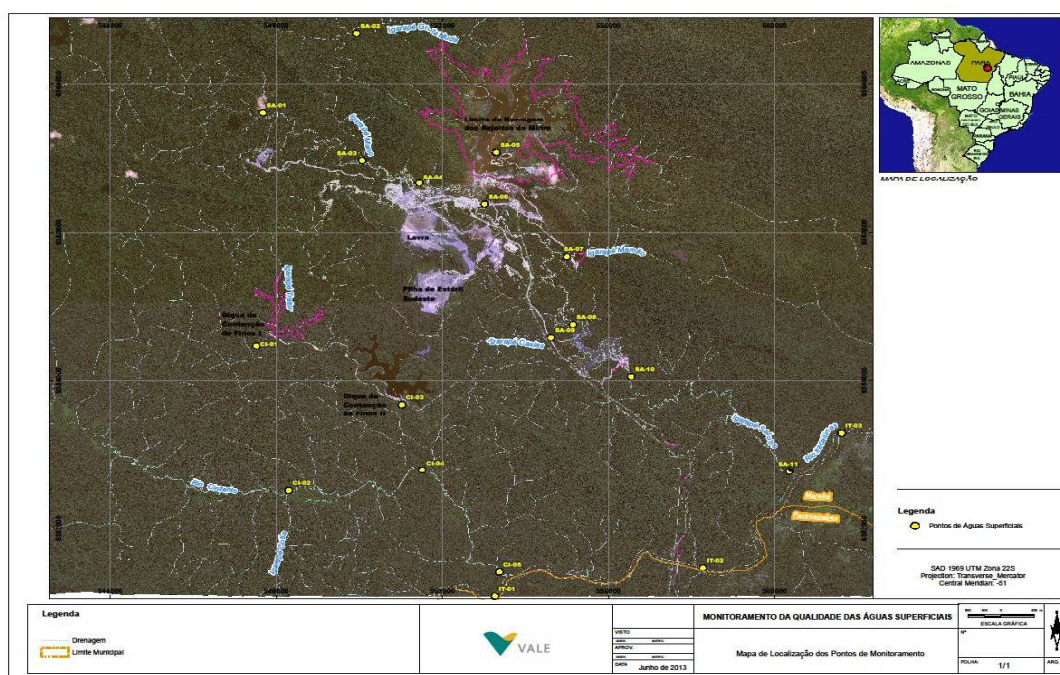


Figura 3: Mapa indicando em amarelo os pontos de coleta de Salobo.



Figura 4: mapa indicando em amarelo os pontos de coleta de Sossego.

2.2. Caracterização Geológica

A caracterização geológica das três principais áreas de estudo é dada na Figura 2. Para o complexo de Onça Puma, o perfil laterítico é bem desenvolvido e os depósitos de níquel são formados de preferência em peridotitos e dunitos serpentinizados alterados em áreas com suave inclinação. A mineralização é limitada à zona degradada, onde a mineralização laterítica do níquel foi concentrada pelo processo de formação da jazida. (VALE, 2010). No Salobo, a constituição mesoarqueana é composta de gnaisses tonalíticos, graníticos e trondhjemíticos migmatizados. De forma incontestável sobre esta porção encontram-se as rochas neoarqueanas vulcões-sedimentares que compõem o Superggrupo Itacaiúnas, representado na área pelo Grupo Igarapé Salobo, composto de formação de ferro em faixas, rochas metavulcânicas máfica e felsica, metagreywackes, filitos, arenitos e tufos. (CRONO, 2013). Na área de Sossego, ocorrem granitoides mesoarqueanos generalizados e o Grupo Sequerinho composto por rochas vulcânicas básicas. Essas unidades são seguidas na estratigrafia pelo Grupo Neoarqueano Grão Pará, composto

de formações de ferro em faixas e rochas metafológicas felsicas a máficas. Os granitos neoarqueanos, correlacionados com a Suite Plaquê, as rochas ultramáficas Cateté e o Granito Paleoproterozóico Rio Branco são as unidades mais novas.

Entre as características comuns dos depósitos de cobre da região, pode-se mencionar forte controle estrutural, alteração hidrotérmica intensa, presença de óxido de ferro-cobre-ouro ou assinatura metalogênica semelhante e produção de cobre com ouro associado. (MONTEIRO, et al., 2008; XAVIER, et al., 2010; MORETO, et al., 2015; SHIMIZU, et al., 2012).

A característica geológica é fundamental para entender os resultados apresentados neste trabalho, onde a ocorrência natural de metais pesados em solos depende, principalmente, do material de origem sobre o qual o solo se formou, dos processos de formação, da composição e proporção dos componentes de sua fase sólida. Solos com origem em rochas básicas, naturalmente mais ricas em metais, apresentam maiores teores desses elementos, quando comparados com aqueles formados sobre granitos, gnaisses, arenitos e siltitos, onde esses solos apresentam maior potencial de disponibilidade de metais para as plantas, em comparação com os desenvolvidos de gnaiss e arenito. A natureza do material de origem, outros fatores como o teor e a composição da fração argila, conteúdo de matéria orgânica e condições físicoquímicas dos solos podem influenciar sua concentração em metais pesados (FADIGAS, et al., 2002).

Os valores médios de concentração de metais pesados, no âmbito mundial, são bastante heterogêneos. Essas variações decorrem principalmente da diversidade de solos e dos diferentes métodos de extração e análise utilizados. Entre os metais pesados, Cd, Pb, Ni e Cr têm sido normalmente associados à poluição e ao risco ecológico (ROSS, 1994).

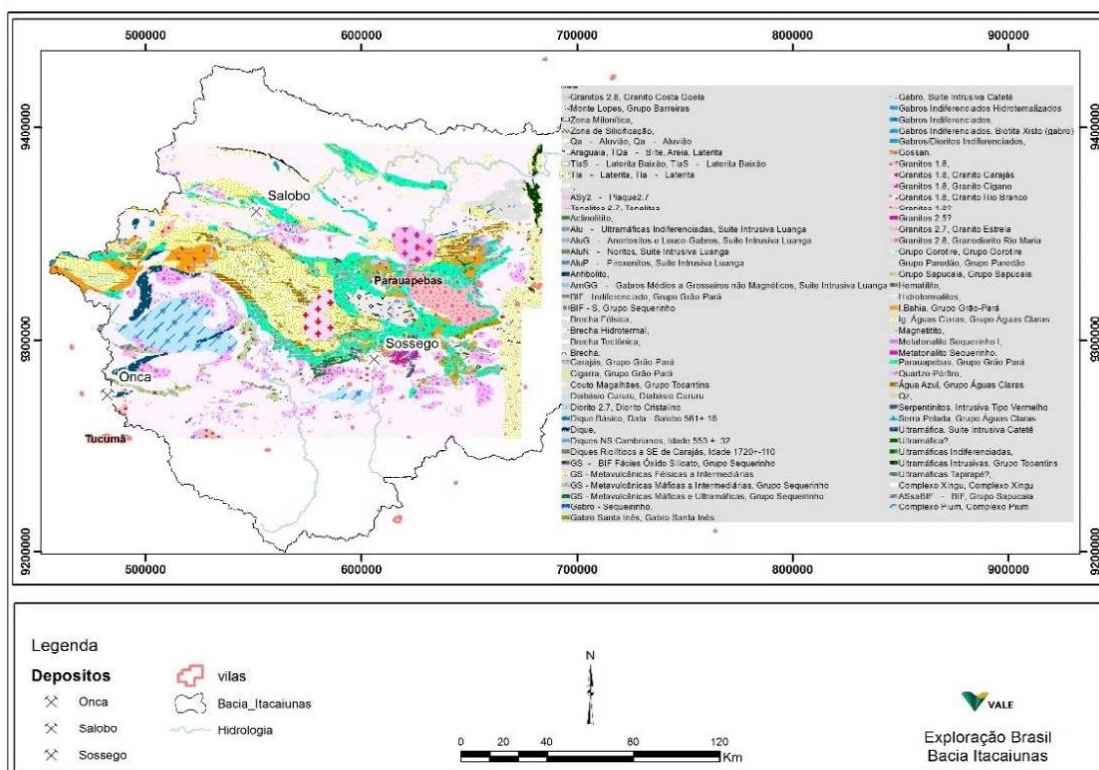


Figura 5: Configuração geológica das áreas Onça Puma, Sossego e Salobo

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostragem

Um total de 18 pontos de monitoramento na área da bacia hidrográfica do rio Itacaiúnas foram selecionados para amostragem de água, deste total, 15 pontos localizam-se nas áreas de influência direta das minas do Onça Puma (Figura 2), Salobo (Figura 3) e Sossego (Figura 4), enquanto os outros 3 pontos situam-se: 1 na área da Fazenda Abadia, a jusante do rio Itacaiúnas, 1 no rio Vermelho dentro da área urbana de Eldorado dos Carajás, e o último no rio Sororó, a sul da cidade de Marabá nas proximidades das plantas industriais de ferro-gusa.

As coletas nesses pontos foram realizadas durante os períodos chuvosos e secos entre os anos de 2013 a 2016. No caso dos sedimentos de corrente, foram coletadas 15 amostras, conforme Tabela 1, a uma profundidade de 0 a 10 cm na área de influência direta das minas do Onça Puma, Sossego, Salobo e nas proximidades da cidade de Marabá no início do período seco (14 a 22 de setembro) em 2014. Para cada coleta foi utilizada uma colher de plástico limpa com água deionizada e seca antes de cada uso para minimizar a contaminação. As amostras de sedimentos foram colocadas em sacos tipo *Ziploc*, numerados e, em seguida, transportados para o laboratório onde foram secos à temperatura ambiente e depois peneirados através de uma malha de *nylon* de 75 microns.

Tabela 1: Locais de pontos de amostragem na bacia de Itacaiúnas selecionados.

Locais de coleta	Pontos de amostragem	Amostra	Coord. geográficas (GPS)	Observações
Onça Puma	ASP-01	Água, Sedimento	496404/9274115	Rio Cateté Rio Cateté
	ASP-02	Água, Sedimento	493586/9278312	Igarapé Moto Serra
	ASP-64	Água, Sedimento	493345/9277297	Igarapé Águas Claras
	ASP-R5	Água, Sedimento	494508/9274217	
	ASP-28	Água, Sedimento	495100/9275319	Rio Cateté
	ASP -12	Água	487651/9271568	Igarapé Águas Claras
	ASP-48	Água	495156/9275330	Rio Cateté
Mina do Sossego	PC	Água, Sedimento	606861/9287902	Rio Parauapebas, ponte de concreto
	P-03	Água, Sedimento	605471/9284061	Rio Parauapebas, ponte de madeira
	P-04	Água, Sedimento	607135/9292081	Confluência entre o Rio Sossego e Rio Parauapebas.
	P-01	Água, Sedimento	599221/9292807	Montante do rio Sossego
	P-22	Água, Sedimento	605541/9291734	Ponte de concreto da APA da mina , rio Sossego
Mina do Salobo	IT-01	Água, Sedimento	553128/9349996	No rio Itacaiúnas, a montante do rio Cinzento
	IT-02	Sedimento	558198/9350621	Jusante do rio Itacaiúnas
	IT-03	Água, Sedimento	558589/9350573	Rio Itacaiúnas , a jusante da confluência com o igarapé Salobo
	CI-05	Água, Sedimento	553399/9350610	No rio Cinzento, a montante da confluência com o rio Itacaiúnas.
	CI-03	Água, Sedimento	550989/9354931	No igarapé Cotia, a jusante do dique de finos II – Pilha Estéril
Marabá	TC-01	Sedimento	704046/9408350	Rio Tocantins
	TC-02	Sedimento	707828/9411088	Rioa Tocantins
Fazenda Abadia	FA	Água	9383190/662029	Rio Itacaiúnas
Eldorado dos Carajás	Eid	Água	9326786/681486	Próximo à estação hidrometeorológica do ITV em área do Frigorífico JBS
Rio Sororó	RS	Água	9398015/706712	Próximo às plantas das guseiras no Distrito Industrial de Marabá

3.2 Parâmetros físico-químicos e técnicas analíticas

Os parâmetros físico-químicos nas águas superficiais, tais como temperatura, potencial hidrogeniônico (pH), oxigênio dissolvido (DO), condutividade, turbidez e sólidos totais dissolvidos (TDS) foram determinados *in situ* por meio da utilização de um Sistema de Monitoramento da Qualidade da Água (equipamento Horiba W-20XD). Os parâmetros inorgânicos, orgânicos e bacteriológicos nas amostras de água foram analisados nos laboratórios analíticos da SGS Geosol e Bioagri Ambiental no Brasil, seguindo as diretrizes EPA (2004), SMEWW (2005) e CETESB (2005, 2014).

Nos sedimentos de corrente, os elementos maiores e traços foram medidos por espectrometria de emissão óptica de plasma acoplada indutivamente (ICP-OES) e oligoelementos por espectrometria de massa óptica de plasma acoplada indutivamente (ICP-MS), no Laboratório Analítico Acme, após a fusão de tetraborato seguida de nitro diluído em solução ácida em 0,2 g de amostra em pó. O erro analítico para elementos maiores e menores foi de 2%, enquanto para os oligoelementos estava dentro de 10%. O carbono orgânico total (TOC) foi medido usando um analisador de combustão LECO CS-300. O conteúdo de elementos principais e outros elementos foi comparado com a abundância da crosta (TAYLOR e MCLENNAN, 1995) e os "solos hipotéticos" coletados na área de Carajás (KONHAUSER et al., 1994). A qualidade da água foi avaliada seguindo o enquadramento na classe 2 da Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005) e os dados da qualidade natural da água (considerando o background) obtidos antes do início da operação de mineração na mina do Projeto Onça Puma (BRANDT, 2004), e período de monitoramento de Salobo em 2008-2010 (VALE/2013) e Sossego (VALE/2016.).

3.3 Cálculos do Índice de Poluição

3.3.1. Fator de Enriquecimento (FE) ou Enrichment Factor (EF)

O fator de enriquecimento é calculado comparando a concentração de elementos individuais em relação ao seu background usando a seguinte relação (Taylor, 1964):

$$EF = \frac{\frac{Conc.metal}{Ti}(metal)}{\frac{Conc.metal}{Ti}(background)} \quad , \text{Equação (1).}$$

Na bacia do Itacaiúnas, não existem valores conclusivos para o background. De forma alternativa, para esse cálculo, foram utilizados valores obtidos em amostras de solo coletados nas margens do rio Itacaiúnas dentro da floresta de Carajás (KONHAUSER et al., 1994). O Titânio (Ti) foi usado como elemento de referência, pois é um elemento relativamente abundante e não está associado à atividade antropogênica (DASKALAKIS e O'CONNOR, 1995). Sutherland (2000) propõe cinco categorias de fatores de enriquecimento: EF <2, enriquecimento deficiente; EF 2-5, enriquecimento moderado; EF 5-20, enriquecimento significativo; EF 20-40, enriquecimento muito elevado; EF > 40, enriquecimento extremamente elevado.

3.3.2. Fator de Contaminação (FC) ou Contamination Factor (CF)

O fator de contaminação foi empregado para avaliar o potencial de poluição de cada elemento nos sedimentos. O CF foi obtido dividindo a concentração de cada metal no sedimento pelo background usando a equação 2 (HAKANSON, 1980):

$$CF = \frac{Conc.(metal)}{Conc.(background)} \quad , \text{Equação (2).}$$

Onde Conc. (metal) é a concentração de metais em sedimentos e Conc. (background) é a concentração de seus respectivos background como definido acima. O nível de contaminação é classificado em seis tipos diferentes: 0 = nenhum; 1 = nenhum a moderado; 2 = moderado; 3 = moderado a forte; 4 = fortemente poluído; 5 = forte a muito forte; 6 = muito forte (MULLER 1969).

3.3.3. Índice de Geo-acumulação (Igeo)

O índice de geo-acumulação (MULLER, 1969) é amplamente utilizado para determinar a extensão da contaminação do metal em amostras de sedimentos. O indicador Igeo é matematicamente expresso na Equação 3:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{Conc.(metal)}{1,5 \times Conc.(metal\ controle)} \quad , \text{Equação (3)}$$

Onde Conc. (metal) é a concentração do metal na amostra estudada e o C (metal controle) é o valor geoquímico de background, e 1.5 é o fator de correção para minimizar o efeito das possíveis variações de background que podem ser devidos a efeitos litogênicos (ABRAHIM e PARKER, 2008). As seis classes de valores do índice Igeo são (MULLER, 1969): $I_{geo} \leq 0$, não contaminado; $0 < I_{geo} < 1$, não contaminado/moderadamente contaminado; $1 < I_{geo} < 2$, moderadamente contaminado; $2 < I_{geo} < 3$, moderadamente/fortemente contaminado; $3 < I_{geo} < 4$, fortemente contaminado; $4 < I_{geo} < 5$, forte/extremamente contaminado; > 5 Igeo, extremamente contaminado.

3.3.4. Índice de Carga de Poluição (ICP) ou Pollution Load Index (PLI)

O índice de carga de poluição (ICP ou PLI-pollution load index),(TOMILSON, 1980) foi utilizado para determinar a contaminação total em cada ponto de amostragem. PLI é a média geométrica do fator de concentração (CF) de diferentes metais presentes na área de estudo sendo expressa na Equação 4:

$$PLI = \sqrt[n]{[FC]_1 \times [FC]_2 \times [FC]_3 \dots \times [FC]_n} \quad , \text{Equação (4)}$$

Onde n é o número de metais. Um valor $PLI > 1$ indica que o sedimento está poluído e o valor < 1 indica ausência de poluição (TOMILSON, 1980).

3.3.5. Grau de Contaminação (Cdeg)

A soma dos fatores de contaminação para todos os elementos de um determinado local de amostragem representa o grau de contaminação (Cdeg; HAKANSON, 1980). Este é calculado usando a Equação 5:

$$Cdeg = \sum_{i=1}^n CF \quad , \text{Equação (5)}$$

Onde n é o número de poluentes analisados e FC são os fatores de contaminação. São distinguidos quatro tipos de 'Cdeg': baixo grau de contaminação, $Cdeg < 8$; grau moderado de contaminação, $8 < Cdeg < 16$; grau considerável de contaminação, $16 < Cdeg < 32$; e alto grau de contaminação, $Cdeg > 32$.

3.3.6. Grau Modificado de Contaminação (mCdeg)

O grau modificado de contaminação (ABRAHIM e PARKER, 2008) é a soma de todos os fatores de contaminação para um determinado conjunto de poluentes dividido pelo número de poluentes analisados. Esta é uma forma modificada da equação de Hakanson e foi calculada por meio da utilização da Equação 6:

$$mCdeg = \sum_{n=1}^i \frac{CF}{n} \quad , \text{Equação (6)}$$

Onde, n é o número de poluentes analisados e CF é o fator de contaminação, que é calculado com base na Equação 6. A classificação do mCdeg, conforme Abraham e Parker (2008) é: $mCdeg < 1,5$, nulo a muito baixo grau de contaminação;

$1,5 \leq mCdeg < 2$, baixo grau de contaminação; $2 \leq mCdeg < 4$, grau moderado de contaminação; $4 \leq mCdeg < 8$, alto grau de contaminação.

3.3.7. Análise estatística

A análise estatística multivariada, como a análise dos componentes principais (ACP ou PCA-Principal Component Analysis) e análise por agrupamento hierárquico (AAH ou HCA-Hierarchical Cluster Analyzes), foi aplicada para identificar a relação entre os parâmetros químicos na água e os sedimentos. Foi utilizado o Pacote estatístico do software de Ciências Sociais (Statistical Package for the Social Sciences), SPSS-16. Os coeficientes de correlação entre variáveis foram medidos usando o EXCEL.

3.3.5. Índice de Qualidade da Água (IQA)

O IQA foi desenvolvido para avaliar a qualidade da água bruta visando seu uso para o abastecimento público, após tratamento. Os parâmetros utilizados no cálculo do IQA são em sua maioria indicadores de contaminação causada pelo lançamento de esgotos domésticos (ANA, 2015). O IQA é composto por nove parâmetros (ver descrição dos parâmetros do IQA), com seus respectivos pesos (w), os quais foram fixados dada sua importância para a qualidade da água. O cálculo do IQA é feito por meio do produtório ponderado dos nove parâmetros, conforme equação abaixo:

$$IQ_{ANSF} = \prod_{i=1}^9 q_i^{w_i} \quad , \text{Equação (7)}$$

Onde q_i é a qualidade do parâmetro i . Compreende um número entre 0 e 100, obtido no gráfico de qualidade *versus* a concentração; o w_i é o peso correspondente de cada parâmetro. Compreende um número entre 0 e 1; e 9 é o número de parâmetros que entram no cálculo do IQA. Os valores do IQA são classificados em faixas de acordo com os estados, como:

Tabela 2: Faixas de IQA.

Faixas de IQA utilizadas nos seguintes Estados: AL, MG, MT, PR, RJ, RN, RS	Faixas de IQA utilizadas nos seguintes Estados: BA, CE, ES, GO, MS, PB, PE, SP	Avaliação da Qualidade da Água
91-100	80-100	Ótima
71-90	52-79	Boa
51-70	37-51	Regular
26-50	20-36	Ruim
0-25	0-19	Péssima

Fonte: Portal da Agência Nacional de Águas-ANA.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Qualidade da água e influência da variação sazonal

No Brasil, os padrões de qualidade da água são definidos pela Resolução CONAMA nº 357 (BRASIL 2005), que classifica as águas superficiais em 4 tipos quanto aos parâmetros biológicos, químicos e físico-químicos. De acordo com essa resolução, o rio Itacaiúnas enquadra-se na classe II, que apresenta as seguintes características de uso: consumo humano após tratamento simplificado, proteção de comunidades aquáticas, atividades recreativas, aquicultura e irrigação. As composições químicas dos parâmetros de qualidade da água obtidos durante a estação úmida (wet period) e seca (dry period) no período de 2013 a 2016 na bacia do Itacaiúnas são apresentadas na Tabela 3 e na Figura 3, juntamente com os respectivos limites da Resolução CONAMA. Isso mostra que a qualidade da água varia significativamente entre as estações do ano. As temperaturas mais altas da água que variam de 26,3 a 32,3 °C (com um valor médio de 29,27 °C) foram observadas no período seco em comparação com o período úmido (25,87 a 28,37 °C, com um valor médio de 27,13 °C). O pH é ligeiramente ácido e apresenta poucas variações entre as estações (seco: pH, 5,9 -7,8; úmido: pH, 6 - 7,8), o qual está dentro da faixa dos limites CONAMA. No geral, esta faixa de pH de 6 a 9 é apropriada para a vida aquática e para uso doméstico e, portanto, é importante manter o pH dentro desse intervalo no ecossistema aquático (DOE, 2006).

Tabela 3: Resultados das concentrações médias de parâmetros de qualidade da água de várias estações ao redor da bacia de Itacaiúnas em estações úmidas e secas entre 2013-2016.

	Temp	pH	Turb	EC	TDS	DO	HCO3	SO4	Cl	Ca	Na	Mg	K	SiO2	Fe(t)	Fe(II)	Al(d)
Unid	°C		NTU	uS/cm	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
CONAMA-II	6-9	100			500	>5		250	250							0.3	0.1
Período Seco																	
ASP01	28.50	6.73	16.3	71.7	51.0	10.52	18.70	2.00	2.84	2.79	3.47	0.86	1.61	16.75	0.731	0.296	0.030
ASP02	28.70	7.20	17.2	74.6	49.3	8.12	17.37	2.33	2.14	2.33	3.52	0.64	2.55	15.93	0.806	0.308	0.057
ASP12	27.02	7.04	4.3	250.7	164.0	7.83	109.3	2.50	6.00	10.08	4.74	15.45	1.55	21.85	0.694	0.298	0.017
ASP28	29.00	7.38	17.5	74.7	49.7	7.69	18.73	2.00	2.53	3.23	3.46	0.76	1.91	16.43	0.819	0.331	0.047
R05	29.07	7.20	18.5	205.4	131.7	8.21	68.70	7.64	3.52	9.35	9.63	5.48	2.97	18.53	0.725	0.216	0.057
ASP64	29.20	6.71	31.1	171.6	112.5	7.35	69.05	2.50	2.83	6.90	5.19	7.47	2.50	16.60	1.249	0.640	0.045
ASP48	28.50	7.05	14.3	48.6	31.0	9.70	17.20	3.00	1.70	2.24	4.30	0.67	2.10	17.90	0.827	0.284	0.006
IT01	29.40	6.28	5.8	90.0	53.1	7.31	25.30	3.00	3.39	3.30	3.81	2.90	1.51	15.00	0.700	0.100	0.005
IT03	28.60	6.17	15.5	123.9	78.0	7.37	39.50	2.17	4.75	5.96	5.64	2.65	4.15	24.00	0.900	0.310	0.020
CI03	29.08	5.90	38.3	190.4	118.3	6.22	65.43	1.89	6.92	8.88	5.85	4.52	2.70	15.80	2.210	1.518	0.008
CI05	26.30	7.13	18.0	98.6	57.0	6.84	25.30	2.00	2.98	2.94	4.42	2.41	1.86	21.00	0.900	0.510	0.005
IT02	30.55	7.53	2.3	58.1	37.0	9.80	19.45	2.50	3.35	2.11	2.95	2.46	1.40	13.75	0.242	0.079	0.008
P04	30.83	7.78	25.1	292.0	169.3	10.90	39.70	66.95	26.49	22.67	12.55	7.67	3.36	12.62	0.487	0.091	0.013
P03	31.00	7.69	9.0	226.4	143.0	9.41	76.45	2.00	10.40	13.20	9.85	7.84	2.98	10.81	0.238	0.041	0.019
P22	28.70	7.40	12.4	140.6	89.0	13.40	27.30	25.66	6.69	12.17	5.50	4.72	1.25	14.35	0.625	0.182	0.037
P01	28.47	7.57	13.6	95.4	58.7	9.61	37.73	1.74	4.21	5.24	4.38	3.65	1.60	14.37	0.525	0.183	0.041
PC	32.30	7.50	60.0	245.7	147.5	7.73	91.45	2.00	12.09	13.95	12.90	8.31	2.74	12.91	0.468	0.134	0.056
FA	29.85	7.80	19.8	82.7	51.0	12.30	23.10	2.27	5.22	1.96	4.05	2.44	2.10	13.60	0.392	0.187	0.048
Eld	30.20	7.50	37.0	101.5	82.0	10.60	59.00	3.00	15.20	10.50	6.20	7.13	2.20	35.20	2.190	0.296	0.099
RS	30.05	7.55	19.5	70.6	42.0	12.10	19.85	2.50	5.16	4.39	3.47	2.14	1.00	7.83	1.005	0.164	0.045
Período Úmido																	
AS01	26.90	6.72	37.4	69.8	42.5	12.95	23.90	3.00	2.10	3.79	3.45	1.35	1.70	14.50	1.875	0.677	0.261
ASp02	26.17	5.99	46.1	89.9	53.5	8.78	31.87	2.67	2.73	3.31	4.70	2.60	2.83	16.30	1.820	0.538	0.128
ASp12	25.87	7.06	32.2	170.3	94.0	10.89	65.47	2.67	3.17	6.79	5.90	5.58	2.43	20.00	3.018	0.760	0.131
ASP28	26.77	7.37	64.4	106.2	64.3	11.27	36.80	3.00	3.32	5.08	5.00	2.23	2.37	17.20	2.890	0.820	0.099
R05	27.16	7.26	53.0	140.3	88.5	9.90	50.80	2.02	3.85	6.90	8.87	2.79	2.10	20.30	2.227	0.969	0.036
ASP64	26.47	6.63	120.8	125.9	82.7	11.09	54.27	2.67	2.70	4.96	5.67	6.24	2.07	20.47	4.780	0.832	0.066
ASP48																	
IT01	26.03	7.32	30.1	75.1	49.2	8.97	27.13	3.00	3.03	4.50	3.50	1.92	1.37	19.20	2.053	0.843	0.563
IT03	26.40	7.27	34.4	81.0	57.5	13.40	25.80	3.00	3.25	4.18	3.85	2.34	1.80	19.70	2.925	0.672	0.163
CI03	28.37	7.33	21.0	216.8	108.3	9.08	62.67	7.09	6.85	10.14	5.60	7.29	2.30	19.47	0.940	0.356	0.036

CI05	26.33	7.08	23.9	79.1	50.2	11.00	25.47	2.67	3.29	2.94	3.90	2.08	0.83	23.43	2.810	1.022	0.453
IT02																	
P04	27.80	7.87	27.7	150.6	89.2	10.96	43.90	7.09	8.65	9.89	4.40	4.43	1.38	21.63	2.603	1.182	0.131
P03	27.95	7.30	16.2	167.5	93.7	10.01	49.87	5.37	8.57	9.39	6.53	3.60	1.87	19.60	2.630	1.714	0.060
P22	27.35	7.25	41.5	148.7	99.5	11.85	43.40	19.15	7.45	12.25	4.60	5.39	2.10	21.15	2.335	0.888	0.074
P01	26.87	7.73	56.0	109.5	72.2	10.63	35.60	2.33	5.09	5.98	4.80	3.33	1.80	16.73	2.223	1.225	0.160
PC	28.30	7.40	15.2	138.8	92.3	10.95	48.83	2.59	8.50	10.24	5.73	3.33	1.53	20.70	2.643	1.727	0.187
FA	27.50	7.23	55.5	96.9	56.0	13.40	27.40	3.00	3.40	4.35	4.10	2.46	0.80	17.60	2.405	0.651	0.031
Eld	28.27	7.29	154.0	137.2	71.0	14.20	33.55	3.00	8.35	5.06	6.35	3.17	1.95	19.40	3.405	1.030	0.296
RS	27.88	7.40	115.0	64.2	44.0	12.70	25.75	3.00	4.50	4.21	3.85	2.47	1.05	12.25	3.490	0.860	0.092

	Mn	TP	NO3	NO2	NH4	ColiformTm	ColiformT	E-coli	BOD	COD	TOC	As	Ba	Be	B	Cd
Unid	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	NMP/100ml	NMP/100 ml	NMP/100ml	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
CONAMA-II		0.03	10		1	1000		600	5				0.70	0.04	0.500	0.001

Período Seco																
ASP01	0.05	0.03	0.40	< 0.05	< 0.1	165.0	2987.0	165.0	<2	< 5	2.80	<0.01	0.09	< 0.001	0.004	< 0.001
ASP02	0.05	0.03	1.39	< 0.05	0.04	150.0	4168.5	150.0	<2	< 5	2.67	<0.01	0.08	< 0.001	0.004	< 0.001
ASP12	0.09	0.04	0.03	< 0.05	0.04	45.0	86.0	45.0	<2	< 5	4.30	<0.01	0.06	< 0.001	< 0.001	< 0.001
ASP28	0.05	0.03	0.07	< 0.05	0.03	142.0	2201.0	142.0	<2	< 5	2.85	<0.01	0.09	< 0.001	0.004	< 0.001
R05	0.19	0.07	3.14	< 0.05	< 0.1	133.0	3045.0	133.0	<2	14.55	7.57	<0.01	0.04	< 0.001	0.010	< 0.001
ASP64	0.86	0.04	0.45	< 0.05	0.41	14.5	55.0	14.5	2.13	7.9	4.45	<0.01	0.19	< 0.001	< 0.001	< 0.001
ASP48	0.05	0.04	< 2.2	< 0.05	< 0.1	76.0	153.0	76.0	< 3	< 5	< 1		0.07	< 0.001	< 0.001	< 0.001
IT01	0.03	0.03	0.07	<0.01	<0.02	69.0		69.0	<2		<2	<0.01	0.04	<0.004	<0.02	<0.001
IT03	0.05	0.02	0.83	<0.01	<0.02	61.0		61.0	<2		<2	<0.01	0.03	<0.004	<0.02	<0.001
CI03	3.47	0.03	0.05	< 0.05	3.17	29.0	1442.5	29.0	<2	< 5	2.00	<0.01	0.20	< 0.001	0.049	< 0.001
CI05	0.03	0.14	0.13	<0.01	<0.02	21.0		21.0	<2		2.90	<0.01	0.04	<0.004	<0.02	<0.001
IT02	0.03	0.02	< 2.2	< 0.05	< 0.1	6.0	519.5	6.0	<2	6.9	2.70	<0.01	0.03	< 0.001	0.024	< 0.001
P04	0.35	0.04	1.96	0.22	< 0.1	70.3	1390.5	70.3	6	17.05	6.10	<0.01	0.11	< 0.001	0.012	0.001
P03	0.33	0.04	0.03	< 0.05	< 0.1	62.5	66.0	62.5	<2	15.3	5.10	<0.01	0.16	< 0.001	< 0.001	0.001
P22	0.05	0.03	7.88	< 0.05	< 0.1	187.0	3483.5	187.0	<2	10.8	4.20	<0.01	0.03	< 0.001	0.010	< 0.001
P01	0.04	0.02	2.19	< 0.05	0.11	224.3	5026.5	224.3	<2	8.5	4.10	<0.01	0.03	< 0.001	0.003	< 0.001
PC	0.42	0.07	0.06	< 0.05	< 0.1	21.5	792.0	21.5	6.3	24.7	8.20	<0.01	0.22	< 0.001	< 0.001	0.001
FA	0.04	0.02	< 2.2	< 0.05	< 0.1	1.0	91.5	1.0	3	< 5	1.05	<0.01	0.05	< 0.001	< 0.001	< 0.001
Eld	0.22	0.09	< 2.2	< 0.05	< 0.1	110.0	125.0	110.0	3	14.9	3.90		0.11	< 0.001	< 0.001	< 0.001

RS	0.19	0.04	< 2.2	< 0.05	< 0.1	2.0	410.0	2.0	3	10.8	1.70	<0.01	0.01	< 0.001	< 0.001	< 0.001
Período Umido																
AS01	0.04	0.09	< 2.2	0.06	0.11	597.0	14735.5	597.0	5.2	23.35	12.05	<0.01	0.08	< 0.001	0.009	< 0.001
ASp02	0.11	0.05	< 2.2	0.07	0.08	258.0	5091.5	379.0	5.5	23.1	12.90	<0.01	0.09	< 0.001	0.019	0.009
ASp12	0.40	0.08	2.61	< 0.05	0.09	68.7	4232.5	72.0	5.15	31.8	16.80	<0.01	0.08	< 0.001	0.010	0.008
ASP28	0.11	0.09	< 2.2	0.13	0.08	2144.0	35090.5	3188.0	7.2	30.85	13.65	<0.01	0.07	< 0.001	0.007	0.009
R05	0.18	0.08	< 2.2	< 0.05	0.13	169.5	3360.5	169.5	6.4	24.9	14.05	<0.01	0.07	< 0.001	0.020	0.008
ASP64	0.58	0.10	< 2.2	0.1	< 0.1	792.0	13979.0	1001.0	4.8	29.1	12.90	<0.01	0.11	< 0.001	0.009	0.008
ASP48																
IT01	0.04	0.05	0.10	< 0.05	0.03	145.7	1450.5	218.0	9.4	33	7.00	<0.01	0.07	< 0.001	0.013	< 0.001
IT03	0.06	0.06	2.35	< 0.05	< 0.1	116.0	1381.5	116.0	6.65	23	8.05	<0.01	0.07	< 0.001	0.019	< 0.001
CI03	0.75	0.01	4.51	0.075	0.60	9.3	2742.0	6.0	3.4	11.95	4.55	<0.01	0.04	< 0.001	0.053	< 0.001
CI05	0.06	0.04	0.03	< 0.05	0.57	53.0	1464.0	79.0	6	19.3	5.05	<0.01	0.04	< 0.001	0.022	< 0.001
IT02																
P04	0.14	0.06	2.36	0.05	0.06	92.7	1488.0	51.0	5.8	24.3	10.45	<0.01	0.10	< 0.001	0.035	0.007
P03	0.22	0.10	0.21	< 0.05	0.08	179.7	2613.0	212.5	9.85	31.8	9.10	<0.01	0.12	< 0.001	0.020	0.008
P22	0.05	0.06	2.97	< 0.05	< 0.1	53.0	2468.0	53.0	5.9	26.15	6.45	<0.01	0.06	< 0.001	0.011	< 0.001
P01	0.05	0.07	1.24	0.1	0.08	110.0	3793.5	154.0	4.2	17.9	6.75	<0.01	0.04	< 0.001	0.014	0.002
PC	0.24	0.07	0.11	< 0.05	0.03	180.3	1573.5	219.5	6.75	31.8	9.75	<0.01	0.12	< 0.001	0.030	0.005
FA	0.10	0.08	< 2.2	< 0.05	< 0.1	154.0	2303.5	154.0	6.1	25.75	7.30	<0.01	0.07	< 0.001	0.008	< 0.001
Eld	0.10	0.14	< 2.2	0.12	< 0.1	262.5	17433.5	262.5	5.9	25.9	7.50	<0.01	0.07	< 0.001	0.011	< 0.001
RS	0.08	0.16	< 2.2	0.11	< 0.1	253.0	77927.5	253.0	8.2	32.75	9.30	<0.01	0.03	< 0.001	0.012	< 0.001

	Pb	Co	Cu(d)	Cu	Ciabact	Cr	F	Hg	Ni	Ag	Se	U	V	Zn
Unid	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	cell/ml	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
CONAMA-II	0.010		0.009		50000	0.050	1.40	0.0001	0.025	0.010		0.020	0.100	0.180
Período Seco														
ASP01	0.010	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 3	<0.01	0.11	<0.0002	0.010	< 0.001	<0.01	< 0.001	0.003	0.008
ASP02	0.010	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 3	<0.01	0.19	<0.0002	0.010	< 0.001	<0.01	< 0.001	0.002	0.009
ASP12	0.010	< 0.001	0.006	< 0.001	132	0.002	0.32	<0.0002	0.008	< 0.001	<0.01	< 0.001	< 0.001	0.007
ASP28	0.010	< 0.001	0.006	0.001	< 3	<0.01	0.18	<0.0002	0.010	< 0.001	<0.01	< 0.001	0.002	0.015
R05	0.010	0.002	0.003	0.003	4570	0.002	0.39	<0.0002	0.007	< 0.001	<0.01	< 0.001	0.002	0.015
ASP64	0.010	0.006	0.005	< 0.001	< 3	<0.01	0.19	<0.0002	0.015	< 0.001	<0.01	< 0.001	< 0.001	0.022

ASP48	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.001	< 3	0.001	0.18		0.002	< 0.001	<0.01	< 0.001	< 0.001	0.014
IT01	0.010	<0.009	0.003		< 3	<0.01	<0.1	<0.0002	<0.01	0.003	<0.01	< 0.001	< 0.001	0.010
IT03	0.010	<0.009	0.014		< 3	<0.01	0.60	<0.0002	<0.01	0.003	<0.01	< 0.001	< 0.001	0.010
CI03	0.010	0.011	0.005	< 0.001	< 3	0.002	0.20	<0.0002	<0.01	0.003	<0.01	< 0.001	< 0.001	0.013
CI05	0.010	<0.009	0.005			<0.01	<0.1	<0.0002	<0.01	0.003	<0.01	< 0.001	< 0.001	0.005
IT02	< 0.001	< 0.001	0.002	0.002	65	<0.01	0.26	<0.0002	<0.01	< 0.001	<0.01	< 0.001	< 0.001	0.013
P04	0.010	< 0.001	0.004	0.006	4935083	<0.01	0.97	<0.0002	0.002	< 0.001	<0.01	< 0.001	< 0.001	0.013
P03	0.010	< 0.001	0.006	0.001	3320	<0.01	0.40	<0.0002	<0.01	< 0.001	<0.01	< 0.001	0.002	0.011
P22	< 0.001	< 0.001	0.004	0.005	< 3	<0.01	0.31	<0.0002	<0.01	< 0.001	<0.01	< 0.001	0.002	0.012
P01	0.010	< 0.001	0.004	0.004	< 3	0.001	0.06	<0.0002	<0.01	< 0.001	<0.01	< 0.001	0.002	0.024
PC	0.010	< 0.001	0.038	< 0.001	342	<0.01	0.37	<0.0002	<0.01	< 0.001	<0.01	< 0.001	< 0.001	0.020
FA	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	2910	<0.01	0.15	<0.0002	<0.01	< 0.001	<0.01	< 0.001	0.001	0.004
Eld	0.002	0.002	0.005	0.006	507	0.002	0.22		0.002	< 0.001	<0.01	< 0.001	0.006	0.036
RS	0.001	< 0.001	0.003	0.003	4750	<0.01	0.16	<0.0002	<0.01	< 0.001	<0.01	< 0.001	< 0.001	0.010

Período Úmido

AS01	0.001	< 0.001	0.001	0.002	163	0.002	0.40	<0.0002	0.002	< 0.001	<0.01	< 0.001	0.002	0.043
ASP02	0.030	0.004	0.003	0.003	< 3	0.006	0.40	<0.0002	0.075	< 0.001	<0.01	< 0.001	0.002	0.015
ASP12	0.004	0.006	0.002	0.003	< 3	0.004	0.27	<0.0002	0.011	0.003	<0.01	< 0.001	0.006	0.020
ASP28	0.021	< 0.001	0.002	0.002	263	0.005	0.48	<0.0002	0.007	< 0.001	<0.01	< 0.001	0.002	0.035
R05	0.020	0.001	0.001	0.002	< 3	0.002	0.46	<0.0002	0.014	< 0.001	<0.01	< 0.001	0.002	0.329
ASP64	0.004	0.016	0.002	0.003	< 3	0.017	0.38	<0.0002	0.162	< 0.001	<0.01	< 0.001	0.004	0.074
ASP48														
IT01	0.010	< 0.001	0.002	0.003	< 3	0.002	0.17	<0.0002	0.003	0.003	<0.01	< 0.001	0.002	0.037
IT03	< 0.001	0.001	0.004	0.009	164	0.002	0.28	<0.0002	0.003	< 0.001	<0.01	< 0.001	0.002	0.018
CI03	0.050	0.004	0.004	0.009	95100	<0.01	0.32	<0.0002	0.002	0.003	<0.01	< 0.001	0.002	0.061
CI05	0.010	0.001	0.005	0.006	< 3	0.001	0.15	<0.0002	0.002	0.006	<0.01	< 0.001	0.002	0.043
IT02														
P04	0.070	< 0.001	0.004	0.006	30	0.002	0.23	<0.0002	0.002	< 0.001	<0.01	< 0.001	0.005	0.106
P03	0.040	< 0.001	0.002	0.002	< 3	<0.01	0.30	<0.0002	0.008	< 0.001	<0.01	< 0.001	0.001	0.033
P22	< 0.001	< 0.001	0.009	0.011	< 3	0.002	0.29	<0.0002	0.003	< 0.001	<0.01	< 0.001	0.003	0.028
P01	0.040	< 0.001	0.007	0.008	< 3	0.006	0.22	<0.0002	0.002	< 0.001	<0.01	< 0.001	0.002	0.033
PC	0.020	< 0.001	0.007	0.007	< 3	0.001	0.30	<0.0002	0.002	< 0.001	<0.01	< 0.001	0.002	0.025
FA	< 0.001	0.003	0.003	0.004	< 3	0.002	0.32	<0.0002	0.006	< 0.001	<0.01	< 0.001	0.002	0.022
Eld	0.002	0.001	0.002	0.004	241	0.003	0.26	<0.0002	0.004	< 0.001	<0.01	< 0.001	0.004	0.015

RS	0.002	< 0.001	0.002	0.002	481	0.002	0.23	<0.0002	0.003	< 0.001	<0.01	< 0.001	0.003	0.022
----	-------	---------	-------	-------	-----	-------	------	---------	-------	---------	-------	---------	-------	-------

NOTA: Temp=temperatura; Turb=turbidez; EC=condutividade elétrica; TDS=sólidos totais dissolvidos(STD); DO=oxigênio dissolvido ou OD; HCO3=bicarbonato; SO4=sulfato; Cl ou Cl⁻=cloreto; Ca=cálcio; Na=sódio; Mg=magnésio; K=potássio; SiO2=silicato; Fe(t)=ferro total; Fe(II)=ferro 2; Al(d)=alumínio dissolvido; Mn=manganês; TP=fósforo total; NO3=nitrato; NO2=nitrito; NH4=amônia; ColiformTm= coliforme termotolerante; ColiformT=coliforme total; E-coli: escherichia coli; BOD=demanda bioquímica de oxigênio ou DBO; COD=demanda química de oxigênio ou DQO; TOC=carbono orgânico total; Pb=chumbo; Co=cobalto; Cu(d)=cobre dissolvido; Ciabact= cianobactéria; Cr=cromo; F=flúor; Hg=mercúrio; Ag=prata; Se=selênio; U=urânio; V=vanádio; Zn=zinco; FA: Fazenda Abadia; Eld: Eldorado dos Carajás; RS: rio Sororó; Os valores "<" indicam abaixo o limite de detecção do instrumento.



Figura 6: Variação sazonal dos parâmetros da qualidade da água em várias estações ao redor da bacia de Itacaiúnas.

A condutividade elétrica (EC) mede a capacidade da água para transmitir a corrente elétrica, de modo que uma EC maior indica o enriquecimento de sais na água. A EC é mais alta no período seco (valores entre 49 - 291 $\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$ e média 135,6 $\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$) do que no período úmido (valores entre 64 - 216 $\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$ e média de 120 $\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$). Da mesma forma, os sólidos dissolvidos totais (TDS) são maiores no período seco (valor médio de 85,7 mg/L) do que no período úmido (valor médio de 72,6 mg/L). A EC e o TDS mais elevados no período seco, podem ser atribuídos ao baixo volume de água que leva à redução na diluição nos corpos aquáticos. As diferenças espaciais entre os valores de EC e TDS podem refletir variações nas características litológicas ou antropogênicas da região. Da mesma forma, a turbidez variou significativamente entre as estações com maiores concentrações na estação chuvosa (valores entre 15-154 NTU e média de 52,5 NTU) em comparação com a estação seca (valores entre 2,25-59,9 NTU e média de 19,7 NTU). Os valores mais altos excederam o limite estabelecido na Resolução CONAMA 357/2005 e foram registrados no ponto ASP 64 (Onça Puma), Eld (rio Vermelho) e RS (rio Sororó). A maior turvação durante o período chuvoso pode ser devida à elevação nos níveis das principais drenagens na área da bacia, aumentando as partículas em suspensão na água, tais como sedimentos, plânctons, argilas, matéria orgânica e outros organismos microscópicos ou decompostos.

O oxigênio dissolvido (DO) é um indicador notável de poluição na água. Nas águas superficiais, o oxigênio geralmente se dissolve como resultado da difusão da atmosfera e está relacionado à fotossíntese das plantas aquáticas. Os valores de DO variam de 6,2 a 13,4 mg/L durante o período seco e são comparativamente maiores no período úmido cujos valores variam de 9,7 a 14,2 mg/L. No entanto, a maioria dos valores estão dentro do limite padrão estabelecido pela CONAMA 357/2005.

A demanda bioquímica de oxigênio (BOD) variou entre os períodos cujos valores mais elevados foram registrados durante a estação das chuvas (valores entre 3,4 a 9,8 mg/L e média de 6,2 mg/L). No período seco, a maioria das amostras apresentam valores muito baixos (abaixo do limite de detecção <2 mg/L), enquanto em algumas amostras variaram de 2,1 a 6,3 mg/L. A presença de poluição orgânica pode ser atribuída às fontes antropogênicas.

O carbono orgânico total (TOC) varia amplamente, com maiores concentrações registradas no período úmido (valores entre 4,5 a 16,8 mg/L) quando comparadas ao período seco (valores <1 a 8,2 mg/L). Uma vez que as massas de água são parcialmente cercadas por vegetação natural, a queda de galhos, flores, frutos e folhas e sua decomposição certamente contribuem para enriquecer a água em matéria orgânica, conseqüentemente, aumentando este parâmetro no corpo hídrico.

Os parâmetros microbiológicos, coliformes totais, bem como os coliformes fecais (termotolerantes) foram medidos e constam na Tabela 3 e Figura 3. Os coliformes fecais representam os melhores indicadores de contaminações fecais, tanto por materiais fecais de animais homeotérmicos quanto de águas residuais. O coliforme total variou amplamente, onde, valores mais elevados foram registrados no período úmido (valores entre 1381-77927 UFC/100 ml) do que no período seco (valores entre 55-5026 UFC/100 ml). Valores mais elevados nas estações chuvosas indicam a lixiviação de mais nutrientes de planície de inundação do rio devido à intensa precipitação. Além disso, essas massas de água são usadas para fins domésticos, como banhos e lavagem de roupas e pesca, onde favorecem o aumento da carga de poluição orgânica. Da mesma forma, as bactérias de coliformes fecais presentes em todos os pontos variaram no período seco em um intervalo mais curto, entre 1-224 UFC/100ml, enquanto que no período úmido foram obtidos valores maiores na faixa de 9,3 a 2144 UFC/100 ml. Exceto por um ponto (ASP 28), cujos valores estão dentro dos limites do CONAMA.

O nitrato é um importante poluente nas águas devido ao seu potencial poluente e prejudicial para a saúde humana e animal. A concentração de NO_3 varia de 0,03 a 7,88 mg/L e de 0,1 a 5,4 mg/L, em períodos secos e úmidos, respectivamente. Todos os valores são inferiores ao limite permitido da resolução CONAMA. Embora, o nitrato possa ser derivado de várias fontes, como fertilizantes agrícolas, precipitação atmosférica e excrementos humanos e animais (Appelo e Postma, 1993), no presente estudo a fonte potencial é o escoamento e a lixiviação de excrementos animais e, menos provavelmente, a atmosfera.

A estação CI05 (Figura. 3), apresentou concentração de fósforo maior em período úmido (valores entre 0,01 a 0,16 mg/L) do que no período seco (valores entre

0,02 a 0,09 mg/L). Alguns valores excederam o limite CONAMA, onde, a maior concentração no período úmido provavelmente está relacionada ao escoamento mais intenso e à lixiviação de excrementos animais na bacia hidrográfica.

As concentrações de flúor são muito baixas nas águas e menores do que o limite CONAMA. Em geral, o flúor é geralmente derivado do intemperismo de minerais que formam a rocha com formação de flúor, como muscovita, biotita, fluorita, fluoroapatita, etc. As baixas concentrações observadas podem ser devidas ao baixo teor de flúor nas rochas arqueanas que são predominantemente dominantes na área de estudo (DALL'AGNOL, no prelo), em comparação com os granitos anorogênicos do paleoproterozóico ricos em flúor (DALL'AGNOL et al., 2005).

Na água de superfície, a sílica dissolvida (SiO_2) apresentou valores entre 7,8 e 35,2 mg/L e média de 16,2 mg/L e valores entre 12,2 e 23,4 mg/L e média de 18,87 mg/L, nos períodos seco e úmido, respectivamente. A concentração média de silício dissolvido na água superficial da bacia é maior do que a média global (12 mg/L; RAMANATHAN et al., 1994).

Entre os principais cátions, o Ca^{2+} mostra a concentração máxima em água, em geral seguida de $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$. Isso é claramente mostrado no diagrama Stiff (Figura 4). Em termos de variação temporal, observou-se maior concentração desses elementos no período seco do que no período úmido. O teor de Ca^{2+} variou de 1,9-22,2 mg/L e 2,9-12,25 mg/L em período seco e úmido, respectivamente. O Ca^{2+} é muito sensível à lixiviação, portanto, o contribuidor mais efetivo do Ca^{2+} nas águas superficiais pode ser possivelmente devido à influência do cenário geológico e das condições climáticas (LUCIO et al., 2012). A disponibilidade de íons Mg^{2+} na água superficial variou de 0,64-15,4 mg/L no período seco e 1,3-7,2 mg/L no período úmido. Do mesmo modo, o teor de Na^+ e K^+ variaram de 2,9-12,9 mg/L e 1-4 mg/L no período seco e 3,4-8,8 mg/L e 1,3-7,2 mg/L no período úmido. O teor de sódio e potássio pode ter entrado nos corpos d'água pelo transporte de água da chuva e deve ser derivado por lixiviação de fontes naturais principalmente feldspatos sódicos e potássicos e micas. Em geral, as concentrações mais elevadas desses íons principais no período seco podem ser devidas ao menor fluxo e à diminuição do volume de água durante este período que leva a menor diluição.

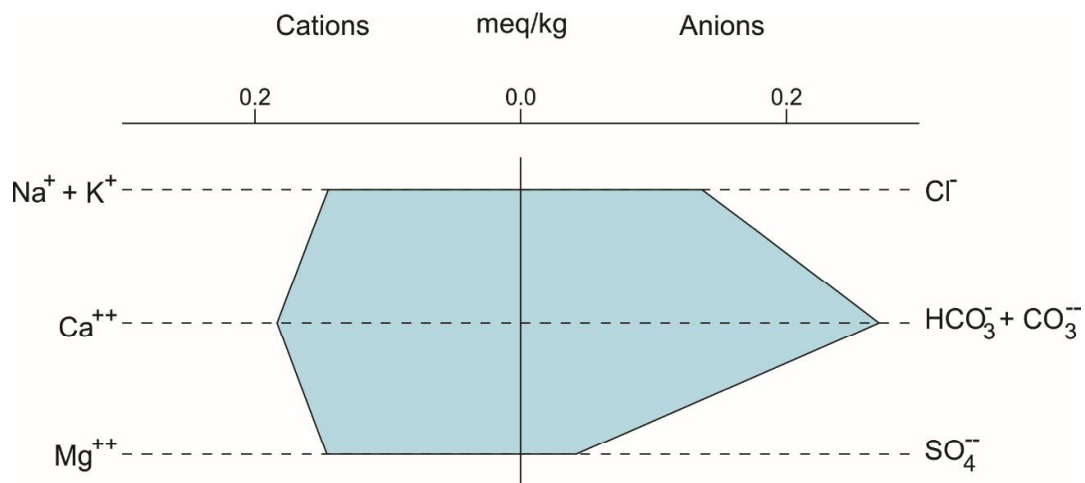


Figura 7: Diagrama rígido cátions e ânions em amostras de água.

A química do ânion mostra que HCO₃⁻ é dominante nas águas, como mostrado no diagrama Stiff (Figura 4), variando entre 17-109 mg/L e 23,9-65 mg/L em período seco e úmido, respectivamente. Seguiu-se Cl⁻ com um intervalo de 1-26 mg/L (seco) e 2-8,9 mg/L (molhado) e SO₄²⁻ que variou de <2 a 66,9 mg/L no período seco e <2 a 19 mg/L no período úmido. Ambos os valores de SO₄²⁻ e Cl⁻ estavam muito abaixo do valor máximo permitido para a água da classe II de acordo com a Resolução CONAMA 357/2005. Em média, o bicarbonato contribui com 74% dos ânions totais nas águas superficiais, sendo possivelmente derivado da dissolução de carbonatos ou minerais de silicato (SHARMA et al., 2012), como exemplo da dissolução do carbonato de cálcio $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+}$. O íon bicarbonato (HCO₃⁻) elevado e baixo teor de SO₄²⁻ em água sugerem que as águas não são significativamente afetadas pela atividade de mineração e drenagem de minas ácidas (ZHAO et al., 2012; GALHARDI e BONOTTO 2016).

Por outro lado, as baixas concentrações de Cl⁻ em água indicam influência limitada das fontes antropogênicas, tais como efluentes de lixo doméstico e descarga de mineração. Alternativamente, Cl⁻ na água pode ser originada da fonte atmosférica, bem como no contato com rochas que possuem minerais com este elemento. A última hipótese é favorecida pela alta concentração de Cl⁻ em micas e anfíboles de alguns

granitos arqueanos e também das rochas de cobre na bacia (DALL'AGNOL, no prelo). Em geral, o teor desses íons na água da bacia pode ser devido às características geológicas.

Os metais pesados podem ocorrer de forma natural, dependendo do material de origem (minério) e, conseqüentemente, esta origem pode caracterizar o corpo hídrico envolvido (FADIGAS et al., 2002). Os ambientes naturais mostram-se em estados de equilíbrio dinâmico até o momento que a sociedade passa a intervir com atividades antropogênicas (ROSS, 1994). Neste estudo, foram analisados vários metais pesados (Al, Ag, Ba, B, Be, Cd, Cr, Co, V, U, Pb, Cu, Fe, Mn, Ni, Si e Zn) e comparados aos valores estabelecidos para os padrões de qualidade ambiental do Brasil (Resolução CONAMA 357/2005). Entre esses metais, as concentrações de Cd, Fe, Al, Ni e Zn apresentaram-se maiores no período úmido, enquanto Mn e Cu excederam na estação seca. Em comparação com a CONAMA 357/2005, as concentrações de As, Ag, Be, B, Cr, Co, U, Hg e Se estão abaixo dos limites relevantes, enquanto as de Cd, Fe, Al e Mn estão acima. Para entender as causas desse enriquecimento e para avaliar a possível influência da atividade de mineração, as amostras situadas no entorno da área de influência direta e do córrego foram comparadas com as suas amostras a montante (as quais acredita-se ter menos influência da atividade de mineração) e as características regionais naturais.

Os dados de qualidade da água, classificados como background, foram obtidos antes das minas entrarem em operação, onde na Figura 5 foram comparados com valores da legislação e com valores à montante e jusante, selecionando-se quatro metais para o estudo comparativo. Em Onça Puma (Figura 5a), as concentrações de Fe (II) e Al (d) em algumas amostras excederam o limite CONAMA, principalmente no período chuvoso, contudo alguns pontos apresetaram o background elevado. O metal Cd também apresentou-se acima do padrão legal, onde pontos à montante do empreendimento indicam concentrações elevadas. No entanto, para o metal Mn é diferente, o ponto ASP64, tanto no período seco quanto ao chuvoso, apresentam concentração elevada acima da legislação, onde o background apresenta-se em linha com a legislação e pontos à montante do empreendimento indicam discreta concentração elevada.

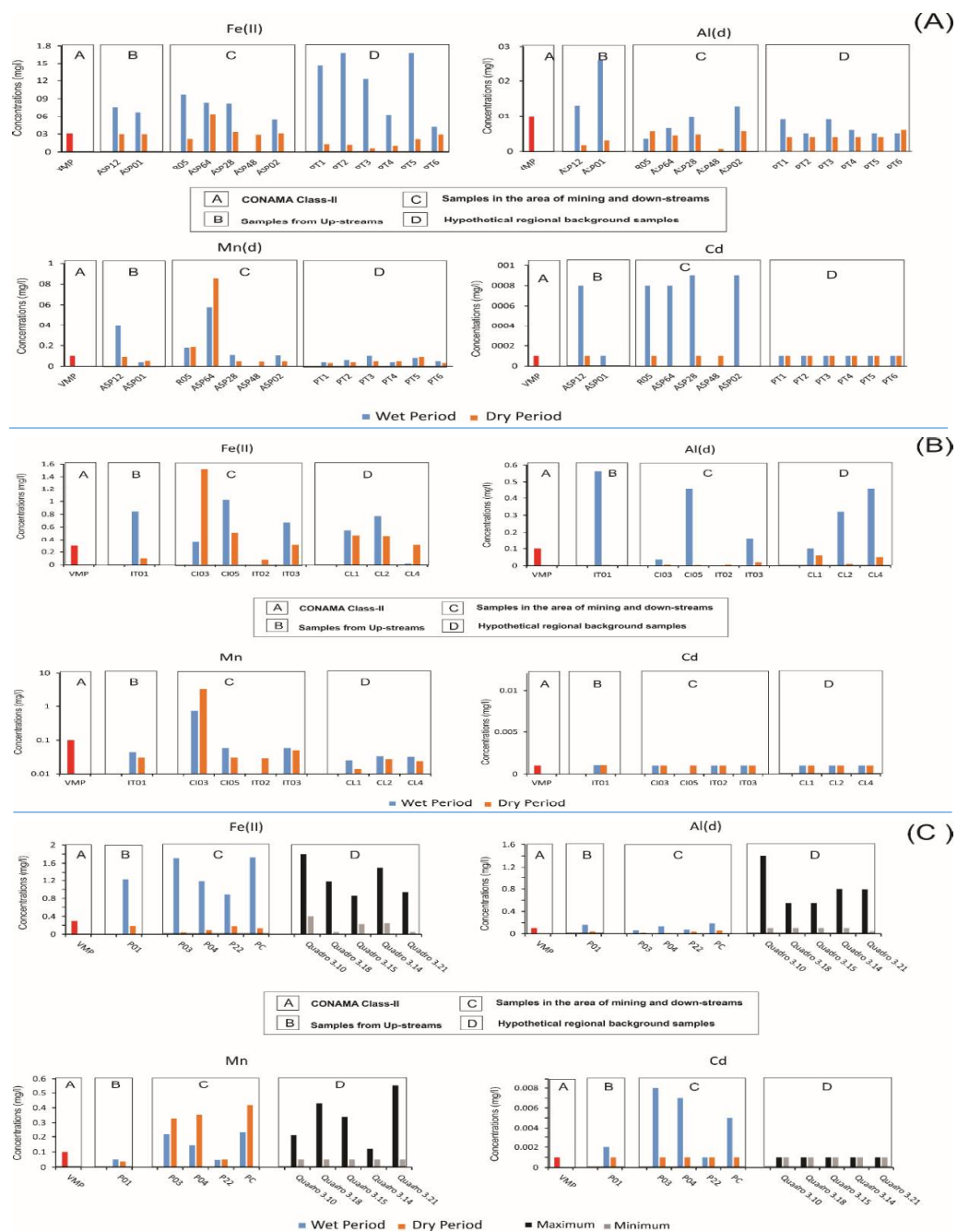


Figura 8: Concentrações de metais em amostras de água na área de mineração, comparando com pontos à montante e jusante, valores da legislação e background em Onça Puma (A), Sossego (B) e Salobo (C).

Na área do Salobo (Figura 5b), as concentrações de Fe (II), Al (d) e Mn na maioria dos pontos, exceto CI03, estão dentro dos valores à montante e de background. No entanto, as concentrações de Mn no ponto CI03, apresentaram-se acima do background e de valores à montante. O metal Cd apresentou-se com resultados próximos aos padrões legais e ao background, tanto em período chuvoso quanto seco.

Na área do Sossego (Figura 5c), as concentrações de Fe (II) apresentam-se elevadas para o período chuvoso, acima do CONAMA, entretanto pontos à montante e de background também apresentam-se elevados. O Al apresentou valores discretamente elevados para o período chuvoso quando comparados com a legislação, entretanto, o background possui valores acima da legislação. O metal Cd apresenta-se acima da legislação em alguns pontos, no entanto, o background possui valores próximos aos padrões legais, provavelmente uma influência de atividades antropogênicas. As concentrações elevadas de metais na estação chuvosa indicam que o solo de captação e a erosão da rocha seguida pelo escoamento superficial provavelmente foram a principal causa disso e sugere que esse enriquecimento é altamente influenciado pela litologia de captação através de um processo natural e / ou antropogênico.

4.2 Índice de qualidade

Foram calculados, através do Programa IQADATA, versão 2015, o Índice de Qualidade da Água (IQA) das unidades de operação minerária, Onça Puma, Sossego e Salobo, separados por período de estiagem (coletas no mês de setembro dos anos de 2013 a 2016) e no período de chuvas (coletas nos meses de dezembro, março e abril dos anos de 2013 a 2016), conforme Tabela 4. O resultado de IQA nos empreendimentos minerários apresentou-se nas faixas Ruim, Regular e Bom, para o período de chuvas. Nenhum dos empreendimentos apresentaram resultado na faixa Ótimo. Ressalta-se que dois pontos na área do Onça Puma, ASP28 e ASP64 (Figura 6) apresentaram-se na faixa Ruim.

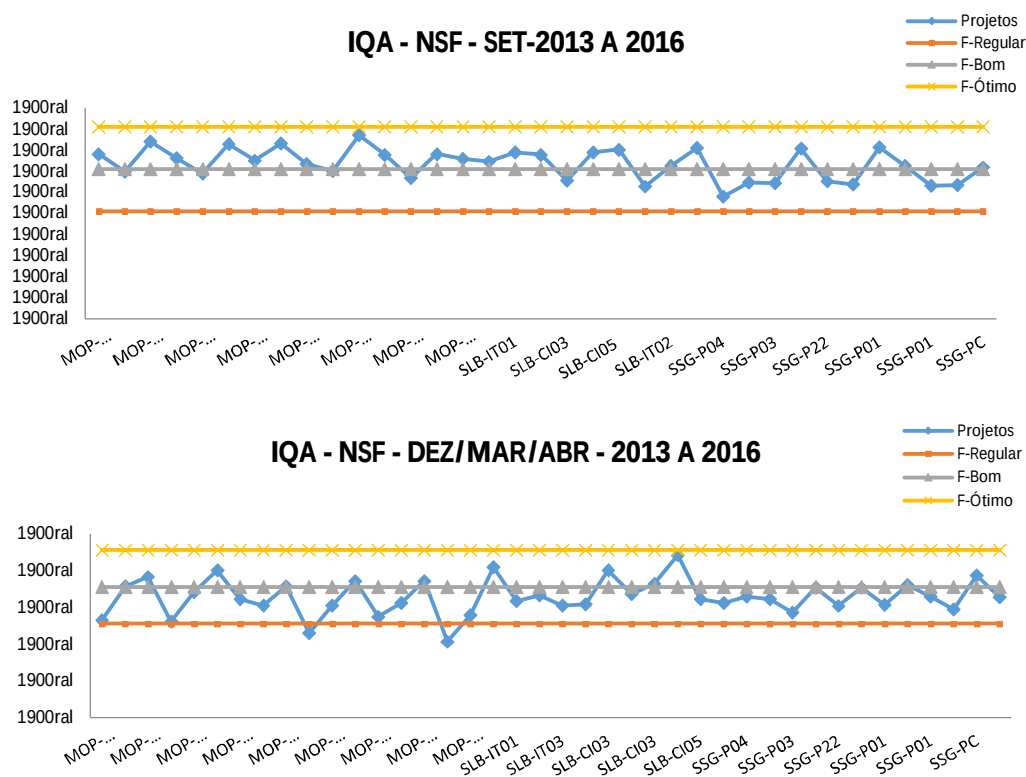


Figura 9: Resultado de IQA.

Verificou-se que 63% dos pontos analisados de Onça Puma, Sossego e Salobo apresentaram IQA na faixa Bom e 37% na faixa regular, de um total de 35 pontos no período de estiagem. Verificou-se que 60% dos pontos analisados nas três unidades estão na faixa Regular, 35% na faixa Bom e 5% na faixa Ruim, para um total de 40 pontos. Na área do Onça Puma mais da metade das amostras analisadas estão enquadradas com IQA na faixa Bom de um total de 33 amostras, merecendo atenção em 6% das amostras que estão na faixa Ruim; na área do Salobo, 50% estão com

IQA na faixa Bom e nenhum abaixo da faixa Regular, de um total de 18 amostras; na área do Sosego, 37% estão na faixa Bom e a maioria na faixa Regular com 63%, nenhuma amostra na faixa Ruim, de um total de 24 amostras.

Tabela 4: Resultado do IQA.

Período Seco	Parameters	IQA NSF	Período Chuvoso	Parameters	IQA NSF
set/14	MOP-ASP01	78,01	mar/15	MOP-ASP01	52,99
set/16	MOP-ASP01	69,85	abr/16	MOP-ASP01	71,27
set/14	MOP-ASP02	83,99	dez/13	MOP-ASP02	76,47
set/15	MOP-ASP02	76,11	mar/15	MOP-ASP02	52,15
set/16	MOP-ASP02	68,86	abr/16	MOP-ASP02	68,21
set/14	MOP-ASP12	82,74	dez/13	MOP-ASP12	80,12
set/15	MOP-ASP12	75,04	mar/15	MOP-ASP12	64,24
set/14	MOP-ASP28	83,09	abr/16	MOP-ASP12	60,93
set/15	MOP-ASP28	73,32	dez/13	MOP-ASP28	71,42
set/16	MOP-ASP28	70	mar/15	MOP-ASP28	46,05
set/14	MOP-R05	87,12	abr/16	MOP-ASP28	60,88
set/15	MOP-R05	77,72	dez/13	MOP-R05	74,27
set/16	MOP-R05	66,83	mar/15	MOP-R05	54,84
set/14	MOP-ASP64	78,1	abr/16	MOP-R05	62,27
set/15	MOP-ASP64	75,88	dez/13	MOP-ASP64	74,38
set/15	MOP-ASP28	74,53	mar/15	MOP-ASP64	41,2
set/14	SLB-IT01	78,87	abr/16	MOP-ASP64	55,64
set/14	SLB-IT03	77,73	dez/13	SLB-IT01	81,78
set/14	SLB-CI03	65,49	mar/15	SLB-IT01	63,36
set/15	SLB-CI03	78,95	abr/16	SLB-IT01	66,53
set/14	SLB-CI05	80,17	mar/15	SLB-IT03	60,8
set/15	SLB-IT02	62,62	abr/16	SLB-IT03	61,66
set/16	SLB-IT02	72,5	dez/13	SLB-CI03	80,13
set/14	SSG-P04	80,91	mar/15	SLB-CI03	67,31
set/15	SSG-P04	57,95	abr/16	SLB-CI03	72,58
set/16	SSG-P04	64,61	dez/13	SLB-CI05	88,19
set/15	SSG-P03	64,25	mar/15	SLB-CI05	64,55
set/14	SSG-P03	80,67	abr/16	SLB-CI05	62,36
set/15	SSG-P22	65,09	mar/15	SSG-P04	65,72
set/16	SSG-P22	63,75	abr/16	SSG-P04	64,41
set/14	SSG-P01	81,21	mar/15	SSG-P03	57,05
set/15	SSG-P01	72,55	abr/16	SSG-P03	70,7
set/16	SSG-P01	63,1	mar/15	SSG-P22	60,72
set/14	SSG-PC	63,33	abr/16	SSG-P22	70,52
set/15	SSG-PC	71,81	mar/15	SSG-P01	61,19
			dez/13	SSG-P01	72
			abr/16	SSG-P01	65,77
			mar/15	SSG-PC	58,71
			dez/13	SSG-PC	77,36

4.3 Fatores que afetam a qualidade da água

A análise dos componentes principais (PCA) foi realizada para os dados de qualidade da água bruta buscando identificar as relações entre os parâmetros analisados e entender as associações químicas e seus fatores de controle. Esta análise extraiu quatro componentes principais (PC) com variância total de 66% com valores próprios > 1 . O PC1, que tem 26% da variância total, mostra uma associação do ponto de vista iônico nos parâmetros de Ca, Mg, Na, K, SO_4 , HCO_3 , Cl, TDS e EC (Figura.7). Isso indica que a condutividade e os sólidos totais dissolvidos na água são altamente influenciados pelos íons principais. Além disso, o comportamento semelhante dos íons principais sugere que o processo natural e a fonte são os principais fatores de controle de sua abundância nas águas.

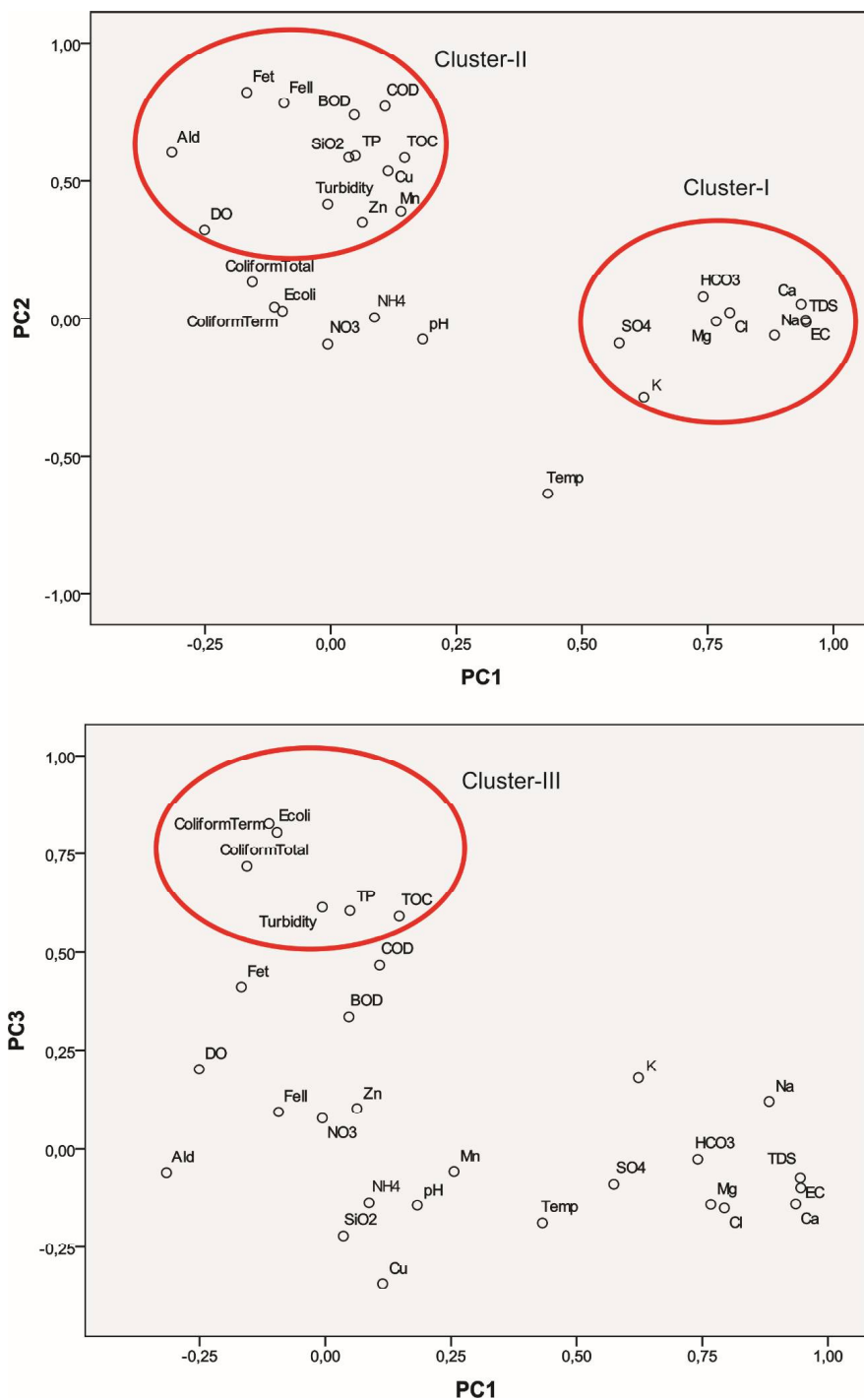


Figura 10: Análise PCA de parâmetros de qualidade da água mostrando agrupamento de elementos e seus fatores de controle.

O PC2, que possui 19% da variância total, mostra alta carga de Fe (t), Fe (II), Al (d), SiO₂, Cu, Zn e Mn. A associação desses elementos está possivelmente relacionada ao intemperismo das rochas ao qual entram em contato e provavelmente controlada por Fe-óxidos. Os parâmetros biológicos, como Coliforme total, Coliforme termotolerante, E-coli, BOD e COD no PC3, representa 11,8% da variância total, contudo, a similaridade com TP indica lixiviação de áreas com atividades antropogênicas como agricultura e pecuária (CAPOANE et al, 2014).

4.4 Classificação e mecanismo que controla a química da água

Uma maneira conveniente de classificar e comparar os tipos de água com base na química dos íons principais é plotando os dados químicos sobre o diagrama trilinear de Piper (PIPER, 1994). Isso permite a identificação de fácies hidrogeoquímicas nas águas. No diagrama de Piper (Figura 8), verifica-se que a maioria das amostras de água são misturas de Ca⁺⁺/Na⁺/HCO₃⁻ /Mg⁺⁺, elementos alcalinos e alcalino-terrosos e dominância de ânions de ácidos fracos sobre ânions de ácidos fortes. O HCO₃⁻ elevado é possivelmente devido a liberação de íons alcalinos na solução por reação de troca com minerais formadores de rocha (DREVER, 1997). Algumas amostras apresentam íons de sulfato e cloreto ligados ao cálcio (SO₄⁻² e Cl⁻) Ca, significando dominância de metais alcalinos na água.

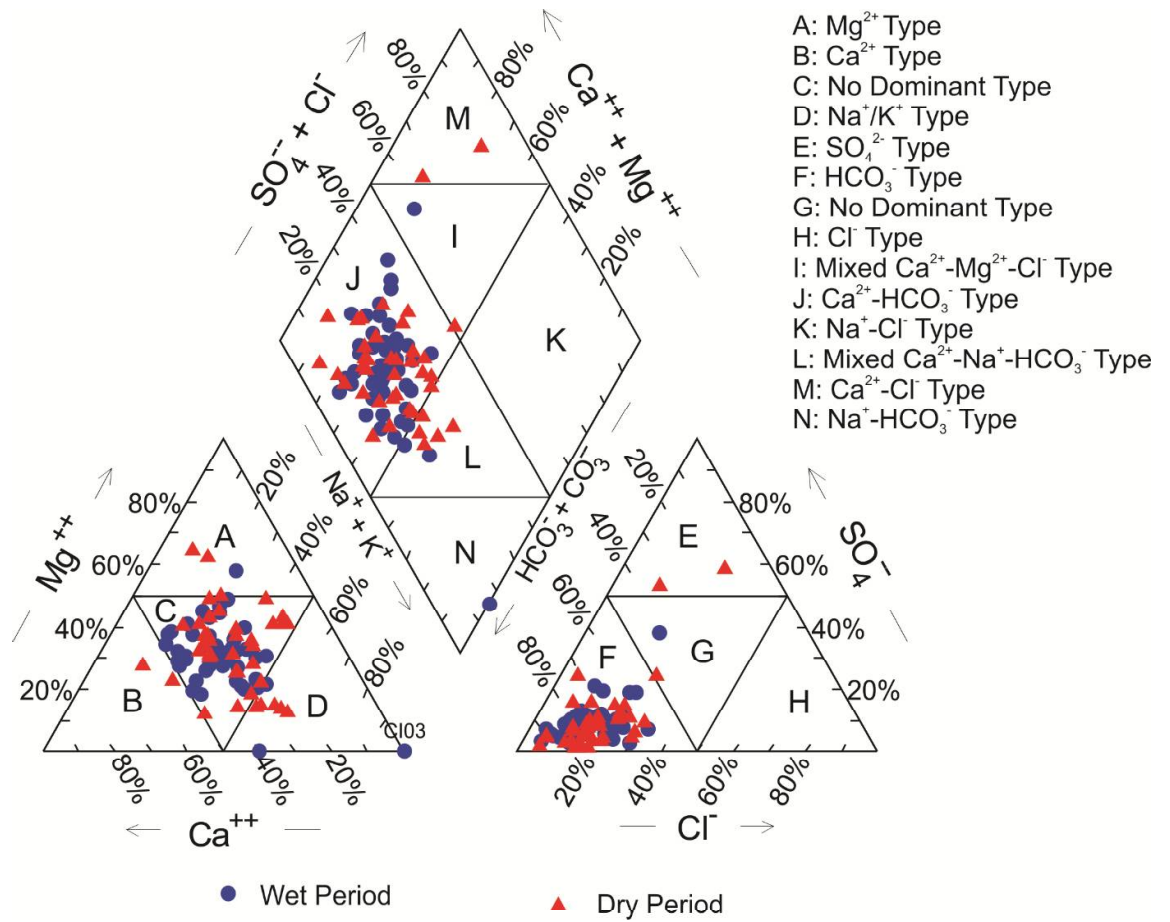


Figura 11: Diagrama trilinear de Piper que mostra as fácies hidrogenecológicas na água em períodos úmidos e secos.

Há pouca variação sazonal nesta classificação, sugerindo o equilíbrio iônico dos corpos d'água em relação aos principais cátions e ânions em ambos os períodos. Além disso, com algumas exceções, a maioria das amostras corresponde a um tipo de água similar, apesar de serem separadas umas das outras por uma distância de mais de 100 km. Isso sugere que a maioria dos íons principais tem origem natural e um processo geogênico similar é o principal responsável por sua ocorrência em corpos d'água no contexto da área de estudo. A fraca correlação entre Na^+ e Cl^- indica que uma origem atmosférica para esses elementos é improvável.

As relações iônicas, como indicado pelos índices alcalinos de cloreto (CAI-1, CAI-2) (SCHOELLER, 1965), podem ser utilizadas para avaliar a existência de um processo de troca iônica em corpos aquáticos. Se esses índices são positivos, os íons Na^+ ou K^+ na água são trocados por Ca^{2+} ou Mg^{2+} na rocha hospedeira, e isto é indicativo de uma reação de troca de base (equilíbrio cloroalcalino). Por outro lado, se esses índices são negativos, eles apontam para uma troca inversa de cátions, ou seja, troca de Ca^{2+} e Mg^{2+} na água por Na^+ ou K^+ nas rochas (desequilíbrio cloroalcalino) (SCHOELLER, 1965; RAVIKUMAR e SOMASHEKAR, 2013). Neste estudo, os valores de CAI-1 variaram de -0,22 a -6,3 e o CAI-2 variou de -0,01 a -0,45. Portanto, os valores negativos de ambos os índices indicam que as reações de troca de cátions reversas provavelmente ocorreram nas massas de água.

O mecanismo de controle da química na água, em termos de evaporação-cristalização, erosão de rochas e dominância da precipitação atmosférica pode ser determinado por plotar íons maiores no diagrama de Gibbs (ZONGZING et al., 2014). Este diagrama (Figura 9) (GIBBS, 1970) mostra que a maioria das amostras situa-se no campo de intemperismo, indicando que a interação água-rocha e a erosão química das rochas ao qual tem contato é o processo dominante que controla a química das águas superficiais. Além disso, o tipo de intemperismo dominante pode ser avaliado usando razões de $\text{HCO}_3 / \text{SiO}_2$, nas quais as águas com $\text{HCO}_3 / \text{SiO}_2 < 5$ representam a erosão dos silicatos dominantes, enquanto as águas com $\text{HCO}_3 / \text{SiO}_2 > 10$ sugerem o intemperismo de carbonatos (HOUNSLOW, 1995). Neste estudo, a razão obtida entre $\text{HCO}_3 / \text{SiO}_2$ foi < 5 para a maioria das amostras, reforçando assim, claramente, a dissolução de silicatos como o principal processo de intemperismo.

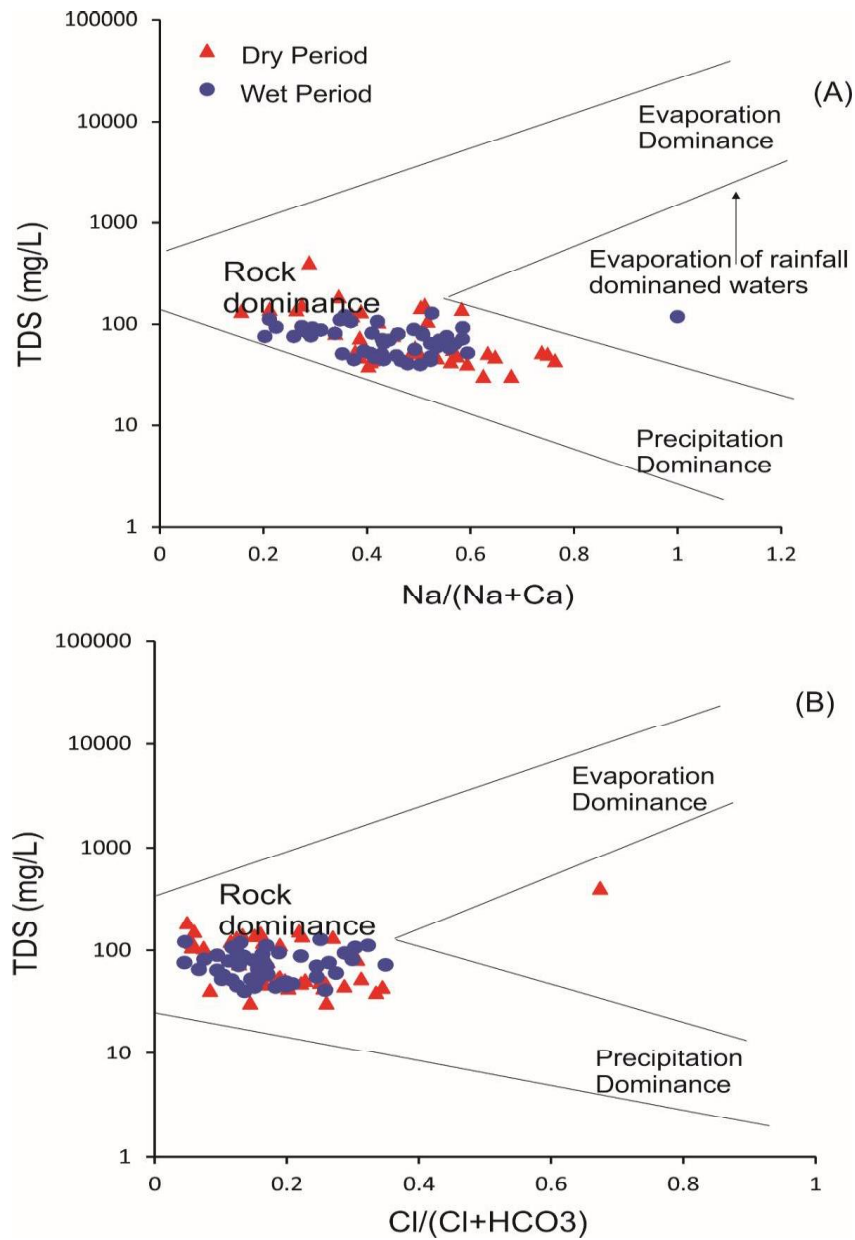


Figura 12: Diagrama de Gibbs que traça a proporção de cátions (a) e ânions (b) como função de TDS mostrando o mecanismo de controle da qualidade da água da superfície. (Gibbs, 1970).

4.5 Concentrações totais de óxidos maiores e menores em sedimentos

As concentrações dos óxidos e elementos traço nos sedimentos de corrente e materiais de referência estudados são apresentadas na Tabela 5. Entre os principais óxidos, o SiO_2 apresenta a maior porcentagem (58,3 - 92,11%), seguido de Al_2O_3 (2,7 a 9,3%) e Fe_2O_3 (1,2 - 19,12%) e TiO_2 (0,29 - 1,72%), os quais conjuntamente contribuem com mais de 99% da composição em massa. Em comparação com as abundâncias da crosta (Tabela 5), esses sedimentos são mais silicosos (alto SiO_2), com conteúdos consideravelmente mais baixos de outros cátions principais, exceto Fe_2O_3 no ponto de coleta CI-03 (Salobo).

Tabela 5: Concentrações de óxidos principais (%) em sedimentos de superfície coletados da bacia de Itacaiúnas.

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅
P01	80.26	6.93	0.65	3.89	0.21	1.24	0.24	0.33	0.07
PP	91.3	3.16	0.4	1.52	0.3	0.81	0.07	0.24	0.03
P03	89.93	3.48	0.35	2.03	0.19	1.05	0.11	0.39	0.06
P22	82.18	5.51	0.85	4.22	0.21	0.97	0.21	0.31	0.07
TC2	75.74	9.23	0.73	3.66	0.2	1.56	0.53	0.17	0.08
TC1	92.11	2.71	0.41	1.36	0.09	0.7	0.13	0.13	0.04
IT02	89.13	4.15	0.61	1.67	0.17	1.15	0.08	0.45	0.04
IT03	87.59	4.38	0.77	1.62	0.29	1.52	0.09	0.41	0.03
IT01	92.05	2.85	0.37	1.28	0.15	0.87	0.05	0.33	0.02
CI05	86.47	4.59	0.61	2.82	0.1	0.39	0.09	0.13	0.06
ASP28	81.29	7.89	0.46	1.86	0.42	2.39	0.15	0.67	0.04
ASP02	85.89	5.18	0.42	1.58	0.29	1.51	0.11	0.47	0.04
ASP01	86.86	4.07	1.72	2.65	0.28	0.99	0.09	0.71	0.02
ASPR4	86.37	5.78	0.36	1.43	0.34	1.86	0.13	0.51	0.03
ASP64	84.95	4.83	0.29	3.35	0.22	1	0.18	0.45	0.07
CI03	58.33	9.34	0.76	19.12	0.32	1.44	0.1	0.15	0.06
Min	58.33	2.71	0.29	1.28	0.09	0.39	0.05	0.13	0.02
Max	92.11	9.34	1.72	19.12	0.42	2.39	0.53	0.71	0.08
¹ Crustal Ab	58.5	15.8	1.05	6.5	6.5	2.2	4.57	3.06	0.25
² Carajas Soil	51.7	17.1	1.17	19.2	0.06	0.22	0.26	0.02	0.1

Ab de crustal: abundância de crustal; 1: Fairbridge, 1997; 2: Konhauser et al., 1994

As concentrações de CaO, Na₂O, MgO e K₂O são relativamente baixas em comparação com a abundância da crosta e, a exceção de K₂O (0,70-239%), os quais estão dentro da faixa dos solos de Carajás (RIBEIRO, 2009). Todos esses óxidos são relativamente abundantes nas rochas de contato e baixos conteúdos na amostra de solo de Carajás e nas águas analisadas indicam que os processos de intemperismo se concentram preferencialmente em sílica, em detrimento desses elementos. A correlação positiva entre Al₂O₃ e Fe₂O₃, K₂O e MgO sugere origem de fontes semelhantes, principalmente aluminossilicatos formadores de rocha. Por outro lado, a fraca correlação entre CaO, Na₂O com Al₂O₃ (Tabela 5) indica que eles não são apenas derivados de minerais de Al tais como feldspatos (CaO e Na₂O), possivelmente provenientes de fontes misturadas. As concentrações de Fe e Mn apresentam correlação positiva muito alta, indicando que as fontes de Fe e Mn dos sedimentos de corrente na bacia do rio Itacaiúnas estão relacionadas. A correlação negativa significativa entre SiO₂ e Al₂O₃ e Fe₂O₃ indica efeito de diluição da sílica sobre esses óxidos. O índice químico de alteração (Chemical Index Analysis-CIA), é um índice do grau de intemperismo. Os valores calculados da CIA para a bacia do Itacaiúnas situam-se entre 96 e 99, com uma média de 95. Isto indica que os sedimentos da área sofreram intemperismo intenso com a remoção seletiva dos metais principais.

4.6 Geoquímica do elemento traço nos sedimentos

Entre os metais traços (Tabela 6), as maiores concentrações foram observadas para Mn (100-5800 mg / kg), seguidas de Cr (20-800 mg / kg), Cu (5,1-148 mg / kg), Zn (6- 26 mg / kg), Co (1,9-39,2 mg / kg), Ni (1,9-37,3 mg / kg), Pb (2,1-10,5 mg / kg) e As (0,5-1,6 mg / kg). A concentração de cádmio (Cd) mostrou-se abaixo do limite de detecção. Os resultados sugerem que a maioria dos elementos analisados (exceto Mn em CI03 e CI05 e Co em CI03, Cr em CI03 e ASP01 e Ni em ASP64) nos sedimentos de corrente, apresentaram suas concentrações de solo acima de Carajás relatados por (KONHAUSER, et al., 1994).

Tabela 6: Concentrações de concentrações de metais pesados (mg / kg) nos sedimentos de superfície coletados da bacia de Itacaiúnas em comparação com a abundância de crosta, o solo de Carajás e os regulamentos CONAMA nº344 / 2004.

Amostra	Mn	As	Co	Cu	Cr	Zn	Pb	Ni
P01	1300	0.7	15.9	50.1	100	23	4.8	11.9
PP	1300	<0.5	3.3	17.8	40	6	4.5	2.4
P03	300	<0.5	2.7	33.4	30	7	3.4	3.1
P22	1000	<0.5	15.5	103	70	18	4.2	9.4
TC2	300	1.6	8.7	17.4	100	26	8.6	9.7
TC1	100	<0.5	2.6	6	20	7	2.8	2.8
IT02	300	<0.5	2.8	18.6	130	9	3.2	3.4
IT03	400	<0.5	1.9	6.3	80	8	4.9	2.5
IT01	200	<0.5	2	9.9	110	7	2.1	2.8
CI05	1800	<0.5	13.6	24.5	50	13	4.4	3.8
ASP28	700	<0.5	5	8.8	90	12	6.6	3.7
ASP02	500	<0.5	4.9	5.1	120	8	4.6	7.6
ASP01	1000	<0.5	3	7	180	13	8.3	1.9
ASPR4	400	<0.5	4.2	9	100	9	5	6.5
ASP64	300	<0.5	10.9	18.3	800	13	5.5	37.3
CI03	5800	0.8	39.2	148	40	10	10.5	6.1
Min	100	0.5	1.9	5.1	20	6	2.1	1.9
Max	5800	1.6	39.2	148	800	26	10.5	37.3
Avg	981	0.6	8.51	30.2	128.7	11.81	5.21	7.18
¹Crustal Ab	1400	1	29	75	185	80	8	105
Carajás Soil²	1400	16.2	20.5	363	161	128	13.4	17.2
CONAMA TEL³	-	5.9	-	35.7	37.3	123	35	18
CONAMA PEL³	-	17.0	-	197	90	315	91.3	35.9

Em comparação com a abundância crustal (FAIRBRIDGE,1997), Tabela 6, as concentrações de Mn excederam na área do Salobo principalmente nos pontos de coleta CI03 e CI05, Co em CI03, Cu em CI03 e P22, Cr em ASP64 e Pb em CI03. Comparando com o limite do nível de efeito (TEL), nível de efeito provável (PEL) recomendado pela Resolução CONAMA nº344/2004 (Tabela 6), a maioria dos metais nos sedimentos permaneceu dentro dos limites permitidos de TEL (exceto em Cr e Cu nos pontos CI03 e P22, e Ni no ASP64) e PEL (exceto Mn em alguns pontos como ASP64).

O coeficiente de correlação dos metais (Tabela 7) indica que Fe_2O_3 tem forte correlação positiva com Mn, Co e Cu e correlação positiva significativa com Al_2O_3 e Pb, enquanto que Al_2O_3 apresenta correlação positiva significativa com K_2O , MgO, As, Co, Zn e Pb e forte correlação positiva com TOC. O Cr e Ni mostram uma forte correlação positiva uns com os outros, mas não mostram nenhum relacionamento com os principais óxidos ou metais. Além de Al_2O_3 , o TOC mostra correlações positivas significativas com MgO, P_2O_5 , As, Co e Zn e negativas com SiO_2 (Tabela 7). Comparado com a abundância crustal, exceto Cr, a maioria dos elementos apresentam baixas concentrações nos sedimentos. A correlação positiva de oligoelementos como As, Co, Zn e Pb com Al_2O_3 e Mn, Co, Cu e Pb com Fe_2O_3 (Tabela 7) sugere que sua distribuição poderia ser controlada pelas frações de Al-argilas e Fe-oxidróxidos, respectivamente.

Tabela 7: Coeficientes de correlação entre os principais óxidos e metais traçados analisados nos sedimentos.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Mn	As	Co	Cu	Cr	Zn	Pb	Ni	TOC
SiO ₂	1.00																	
Al ₂ O ₃	-0.88	1.00																
TiO ₂	-0.21	0.13	1.00															
Fe ₂ O ₃	-0.91	0.61	0.19	1.00														
CaO	-0.35	0.45	0.10	0.20	1.00													
K ₂ O	-0.37	0.63	-0.08	0.09	0.80	1.00												
MgO	-0.36	0.62	0.06	0.04	-0.07	0.25	1.00											
Na ₂ O	0.23	-0.07	0.29	-0.35	0.58	0.51	-0.24	1.00										
P ₂ O ₅	-0.50	0.54	-0.13	0.35	-0.26	-0.06	0.68	-0.45	1.00									
Mn	-0.82	0.51	0.22	0.94	0.24	0.00	-0.14	-0.35	0.21	1.00								
As	-0.52	0.67	0.13	0.28	-0.05	0.22	0.88	-0.38	0.54	0.13	1.00							
Co	-0.90	0.65	0.13	0.94	0.10	0.01	0.13	-0.43	0.54	0.91	0.27	1.00						
Cu	-0.77	0.49	0.16	0.87	0.08	-0.04	0.06	-0.39	0.49	0.82	0.15	0.90	1.00					
Cr	0.04	-0.04	-0.12	-0.06	0.00	-0.06	0.09	0.28	0.22	-0.19	-0.08	0.00	-0.16	1.00				
Zn	-0.42	0.63	0.32	0.12	-0.10	0.12	0.85	-0.14	0.70	0.02	0.70	0.31	0.22	0.11	1.00			
Pb	-0.82	0.77	0.52	0.68	0.52	0.41	0.38	0.07	0.25	0.63	0.55	0.60	0.42	0.07	0.40	1.00		
Ni	-0.16	0.17	-0.24	0.08	-0.04	-0.02	0.31	0.04	0.53	-0.08	0.09	0.22	0.07	0.92	0.33	0.11	1.00	
TOC	-0.77	0.81	-0.01	0.57	0.06	0.24	0.67	-0.40	0.75	0.44	0.67	0.70	0.57	0.12	0.69	0.52	0.41	1.00

* Nível significativo: P> 0,63 (negrito) com intervalo de confiança de 99%.

4.7 Enriquecimento e Avaliação da Poluição em sedimentos

Numa tentativa de compreender a variabilidade natural dos metais traços nos sedimentos de corrente, foi realizada uma normalização usando como referência o fator de enriquecimento (EF), a fim de evidenciar qualquer contribuição antropogênica para o enriquecimento de metais. O fator de enriquecimento (EF) nos sedimentos foi calculado usando Ti como um normalizador. Os valores de EF nos sedimentos variaram amplamente. Para Fe varia entre 0,08 a 1,31 (média 0,34), Mn de 0,17 a 5,45 (média 1,14), Pb de 0,36 a 1,42 (0,96), Cr de 0,3 a 17,1 (média 1,93), Ni de 0,06 a 7,48 (média 0,98), Zn de 0,27 a 1,6 (média 0,77) e Cu de 0,01 a 0,54 (média 1,14) (Tabela 8, Figura 10). De acordo com Sutherland (2000), a maioria dos metais estão esgotados nos sedimentos estudados, exceto Cr em ASP64, ASP02, ASPR5 e IT01, Ni e Co em ASP64 e Mn em CI03, CI05 e PC e Co em CI03.

Tabela 8: Fator de Enriquecimento (EF) de metais pesados em sedimentos coletados da bacia de Itacaiúnas.

Amostra	Fe	Mn	Cu	Cr	Zn	Pb	Ni	Co
P01	0.31	1.43	0.21	0.96	1.26	0.55	1.06	1.19
PC	0.20	2.32	0.12	0.62	0.54	0.84	0.35	0.40
P03	0.30	0.61	0.26	0.53	0.71	0.72	0.51	0.38
P22	0.26	0.84	0.33	0.51	0.76	0.37	0.64	0.89
TC2	0.26	0.29	0.07	0.85	1.27	0.88	0.77	0.58
TC1	0.17	0.17	0.04	0.30	0.61	0.51	0.40	0.31
IT02	0.14	0.35	0.08	1.32	0.53	0.39	0.32	0.22
IT03	0.11	0.37	0.02	0.65	0.37	0.47	0.19	0.12
IT01	0.18	0.39	0.07	1.85	0.68	0.42	0.44	0.26
CI05	0.24	2.11	0.11	0.51	0.76	0.54	0.36	1.09
ASP28	0.21	1.09	0.05	1.22	0.93	1.07	0.47	0.53
ASP02	0.20	0.85	0.03	1.77	0.68	0.82	1.05	0.57
ASP01	0.08	0.42	0.01	0.65	0.27	0.36	0.06	0.09
ASPR5	0.21	0.79	0.07	1.73	0.89	1.04	1.05	0.57
ASP64	0.60	0.74	0.17	17.13	1.60	1.42	7.48	1.83
CI03	1.31	5.45	0.54	0.33	0.47	1.03	0.47	2.52
Min	0.08	0.17	0.01	0.30	0.27	0.36	0.06	0.09
Max	1.31	5.45	0.54	17.13	1.60	1.42	7.48	2.52

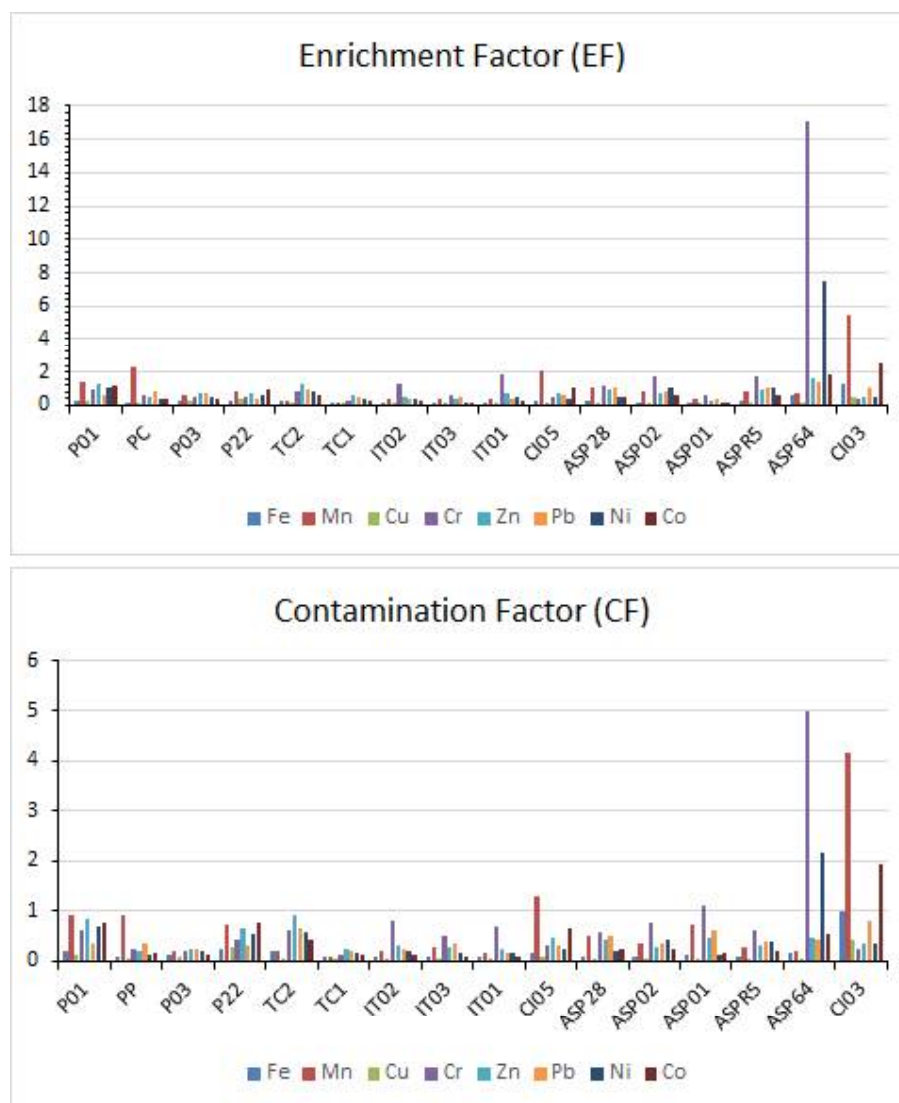


Figura 13: Fatores de Enriquecimento (EF) e Fatores de Contaminação (CF) em sedimentos de superfície.

Outro critério comumente utilizado para avaliar a contaminação nos sedimentos é o fator de contaminação (CF). Os valores de CF (Tabela 9, Figura 9) variaram de 0,07-1,00 (média 0,18) para Fe, 0,07-4,14 (média 0,70) para Mn, 0,16-0,78 (média 0,39) para Pb, 0,12-4,97 (Média 0,8) para Cr, 0,11-2,17 (média 0,42) para Ni, 0,21-0,93 (média 0,42) para Zn, 0,01-0,41 (média 0,08) para Cu e 0,09-1,91 (média 0,42) para Co. Os valores de CF indicam contaminação baixa a moderada para a maioria dos metais investigados nos sedimentos, embora seja observado algum desvio para alguns metais em pontos de amostragem específicos, especialmente para Cr e Ni na ASP-64 e para Mn e Co em CI- 03, que são moderados a fortemente contaminados. Além disso, os valores do índice de geoacumulação (Igeo) foram interpretados (Tabela 10) com o suporte da classificação de Abraham e Parker (2008). Os valores de Igeo dos elementos na maioria dos pontos de amostragem mostraram-se negativos, exceto CI03 para Mn (1,47) e ASP64 para Cr (1,73), indicando contaminação moderada, enquanto os pontos de repouso não foram contaminados. Isso é corroborado com a interpretação CF.

Tabela 9: Fator de contaminação (FC). Índice de poluição integrada (IPL). Grau de contaminação (Cdeg) e grau de contaminação modificado (mCdeg) em relação aos metais pesados em sedimentos coletados da bacia de Itacaiúnas.

Amostra	Fe	Mn	Cu	Cr	Zn	Pb	Ni	Co	PLI	C _{deg}	mC _{deg}
P01	0.20	0.93	0.14	0.62	0.82	0.36	0.69	0.78	0.47	4.54	0.57
PP	0.08	0.93	0.05	0.25	0.21	0.34	0.14	0.16	0.19	2.16	0.27
P03	0.11	0.21	0.09	0.19	0.25	0.25	0.18	0.13	0.17	1.41	0.18
P22	0.22	0.71	0.28	0.43	0.64	0.31	0.55	0.76	0.45	3.91	0.49
TC2	0.19	0.21	0.05	0.62	0.93	0.64	0.56	0.42	0.34	3.63	0.45
TC1	0.07	0.07	0.02	0.12	0.25	0.21	0.16	0.13	0.10	1.03	0.13
IT02	0.09	0.21	0.05	0.81	0.32	0.24	0.20	0.14	0.19	2.05	0.26
IT03	0.08	0.29	0.02	0.50	0.29	0.37	0.15	0.09	0.15	1.77	0.22
IT01	0.07	0.14	0.03	0.68	0.25	0.16	0.16	0.10	0.14	1.59	0.20
CI03	0.15	1.29	0.07	0.31	0.46	0.33	0.22	0.66	0.31	3.49	0.44
ASP28	0.10	0.50	0.02	0.56	0.43	0.49	0.22	0.24	0.23	2.56	0.32
ASP02	0.08	0.36	0.01	0.75	0.29	0.34	0.44	0.24	0.21	2.51	0.31
ASP01	0.14	0.71	0.02	1.12	0.46	0.62	0.11	0.15	0.24	3.33	0.42
ASPRS	0.07	0.29	0.02	0.62	0.32	0.37	0.38	0.20	0.20	2.28	0.29
ASP64	0.17	0.21	0.05	4.97	0.46	0.41	2.17	0.53	0.46	8.98	1.12
CI03	1.00	4.14	0.41	0.25	0.36	0.78	0.35	1.91	0.73	9.20	1.15
Min	0.07	0.07	0.01	0.12	0.21	0.16	0.11	0.09	0.10	1.03	0.13
Max	1.00	4.14	0.41	4.97	0.93	0.78	2.17	1.91	0.73	9.20	1.15

Tabela 10: Valores de geoacumulação (Igeo) em sedimentos coletados da bacia de Itacaiúnas.

Amostra	Fe	Mn	Cu	Cr	Pb	Ni	Co
P01	-2.89	-0.69	-3.44	-1.27	-2.07	-1.12	-0.95
PP	-4.24	-0.69	-4.93	-2.59	-2.16	-3.43	-3.22
P03	-3.83	-2.81	-4.03	-3.01	-2.56	-3.06	-3.51
P22	-2.77	-1.07	-2.40	-1.79	-2.26	-1.46	-0.99
TC2	-2.98	-2.81	-4.97	-1.27	-1.22	-1.41	-1.82
TC1	-4.40	-4.39	-6.50	-3.59	-2.84	-3.20	-3.56
IT02	-4.11	-2.81	-4.87	-0.89	-2.65	-2.92	-3.46
IT03	-4.15	-2.39	-6.43	-1.59	-2.04	-3.37	-4.02
IT01	-4.49	-3.39	-5.78	-1.13	-3.26	-3.20	-3.94
CI05	-3.35	-0.22	-4.47	-2.27	-2.19	-2.76	-1.18
ASP28	-3.95	-1.58	-5.95	-1.42	-1.61	-2.80	-2.62
ASP02	-4.19	-2.07	-6.74	-1.01	-2.13	-1.76	-2.65
ASP01	-3.44	-1.07	-6.28	-0.42	-1.28	-3.76	-3.36
ASPR5	-4.33	-2.39	-5.92	-1.27	-2.01	-1.99	-2.87
ASP64	-3.10	-2.81	-4.90	1.73	-1.87	0.53	-1.50
CI03	-0.59	1.47	-1.88	-2.59	-0.94	-2.08	0.35
Min	-4.49	-4.39	-6.74	-3.59	-3.26	-3.76	-4.02
Max	-0.59	1.47	-1.88	1.73	-0.94	0.53	0.35

A avaliação da contaminação geral dos sedimentos estudados foi avaliada com base nos parâmetros Cdeg, mCdeg e PLI e seus respectivos valores apresentados na Tabela 7. Observou-se que a maioria dos sites na área de estudo apresentam valores $PLI < 1$ (Tabela 9), o que sugere poluição limitada ou baixa. Isso é corroborado com valores de mCdeg que variam de 0,12 a 1,15. No entanto, Cdeg se comportou de forma diferente. Embora suporte pouca contaminação para a maioria dos pontos, também indica um grau moderado de contaminação para CI-03 a qual a amostra foi coletada próxima a área de deposição de rejeitos na mina de Salobo e ASP-64 coletada na área de influência direta da mina de Onça Puma, sendo, portanto, mais provável a influência da atividade de mineração. Isso é consistente com os índices CF e Igeo acima discutidos. A partir desta observação, pode-se deduzir que Cdeg mostrou ser melhor para avaliar o estado de contaminação geral no presente estudo do que mCdeg e PLI.

4.8 Associações geoquímicas e concentrações de metal controladoras de fator

Foi realizada uma tentativa de explicar as associações geoquímicas de metais nos sedimentos, bem como determinar as possíveis fontes dos diferentes elementos. Foram utilizados métodos estatísticos multivariados sob a forma de análise de matriz de correlação, análise de componentes principais, PCA e HCA. O PCA com rotação varimax do componente padronizado foi utilizado para extrair componentes principais (PC) com autovalor > 1 retido (SUNDARAY, et al., 2011). O resultado de PC extraído representa 78,48% da variância total dos dados. A Tabela 11 fornece informações sobre as diferentes origens dos metais na área de estudo.

Tabela 11: Análise de componentes principais (PCA) de grandes óxidos e metais em sedimentos de superfície coletados da bacia de Itacaiúnas.

	Componentes			
	1	2	3	4
Co	.960	.212	-.068	.076
Cu	.894	.122	-.139	-.053
Cr	-.057	.032	.128	.933
Zn	.080	.943	.010	-.055
Pb	.614	.365	.518	-.146
Ni	.075	.325	.039	.897
Mn	.971	-.090	.021	-.144
Fe	.981	.059	.047	-.026
Si	-.874	-.389	-.263	.035
Al	.565	.646	.449	-.049
Ti	.135	.137	.211	-.542
Ca	.208	-.120	.912	-.026
K	.037	.208	.866	-.035
Mg	-.043	.967	.037	.014
Na	-.383	-.220	.775	.053
P	.350	.748	-.283	.332
TOC	.565	.724	.023	.207

Método de extração: análise de componentes principais.

Método de Rotação: Varimax com Normalização Kaiser.

O PC1, que apresenta 42,15% da variância total, mostra maior significância para Mn, Fe, Pb, Cu e Co. Estes elementos também são agrupados no gráfico HCA (Figura 10). Isso indica que os oxidróxidos de Fe atuam como um site de adsorção importante para esses oligoelementos. O PC2 representa 14,9% da variância total e significância com Al_2O_3 , MgO, P, Zn e TOC, indicando que os hidróxidos de TOC e Al são os principais fatores no enriquecimento desses metais. A retenção de metais por OC em sedimentos é devido a componentes orgânicos que tendem a formar complexos estáveis (CHEN, 1996). Além disso, os valores de CaO, K₂O, Na₂O no PC3, que representam 12,1% da variância total, indicam que esses elementos têm origem comum, possivelmente removidos pelo intemperismo das rochas que possuem feldspato dominantes na área em estudo. O PC4, que contabiliza 10,12% da variância total, mostra apenas alta carga de Cr e Ni, sugerindo um comportamento diferente desses metais, possivelmente derivados de uma fonte comum. Uma possível explicação é a derivação destes metais principalmente devido ao intemperismo dos complexos máfico-ultramáficos, como aqueles encontrados nas proximidades da mina de Onça Puma (Figura 2), os quais são enriquecidos em Ni e Cr e elementos relacionados.

Para entender as relações nos períodos seco e úmido, a análise HCA foi realizada conforme ilustra a Figura 07. Percebem-se que a maioria das amostras formam um conjunto, enquanto em CI-03 e ASP 64 mostram-se separadas, muito provavelmente devido ao seu enriquecimento em metais principalmente Mn e Cr, respectivamente. Esse enriquecimento são possíveis indícios da influência antropogênica relacionada à atividade de mineração, uma vez que esses pontos estão mais próximos da unidade de operação da mina. A atividade de mineração levou à construção de estradas, vilarejos e aumento da dinâmica da drenagem pluvial, com carreamento de resíduos diversos, que possivelmente lixiviaram tais elementos para o ambiente aquático. No entanto, um processo geogênico natural, como intempéries, não pode ser descartado.

5 CONCLUSÃO

A qualidade da água variou significativamente com a sazonalidade, com maiores teores de elementos metálicos e níveis de turbidez no período úmido, provável reflexo das contribuições diversas no corpo hídrico durante a estação chuvosa. Quando comparados aos limites estabelecidos pela resolução CONAMA 357/2005, a maioria dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos estão em conformidade. Entre os metais, os elementos Cd, Fe, Al e Mn geralmente excedem as faixas limite estabelecidos pela Resolução mas mantém-se próximos ao background.

No entanto, a comparação com amostras hipotéticas de background indicam claramente que esses valores nas concentrações são influenciados pela litologia regional, exceto em CI-03 e ASP64, as quais provavelmente são influenciadas pelas atividades de mineração. As baixas concentrações de Cl^- e SO_4^{2-} indicam contribuições menores de fontes antropogênicas. A análise PCA revelou que os parâmetros microbiológicos são principalmente influenciados por TOC, TP e DO, enquanto que a concentração de Fe, Mn, Co, Cu e Pb são controlados por Fe-oxidróxidos, capazes de adsorver esses oligoelementos. O diagrama de Piper indica que a principal contribuição hidrogeoquímica foi em Na-Ca- HCO_3 . As parcelas de Gibbs sugerem que as águas são influenciadas pelo intemperismo das rochas máficas, principalmente a meteorização de silicatos, conforme indicado pelas razões HCO_3/Ca obtidas.

A análise geoquímica dos sedimentos superficiais na bacia do Itacaiúnas revelou que as concentrações de metais variaram amplamente no âmbito da bacia e as maiores concentrações foram encontradas principalmente na CI03 e na ASP64. Em comparação com a abundância de crustal, as concentrações de Mn excederam em CI03 e CI05, Co em CI03, Cu em CI03 e P22, Cr em ASP64 e Pb em CI03. Comparados aos limites recomendados pela Resolução CONAMA 344/2004, a maioria dos metais nos sedimentos permaneceram dentro dos limites estabelecidos de TEL (exceto em Cr em vários pontos, Cu em CI03 e P22 e Ni em ASP64) e PEL (exceto Mn em alguns pontos e Ni em ASP64).

As análises de PCA e HCA indicam que as concentrações de metais nos sedimentos são principalmente controladas por Fe/Al-oxidróxidos e materiais

orgânicos. Índices de poluição, como EF, indicaram que os sedimentos apresentam baixa concentração na maioria dos metais estudados, exceto Mn e Co em CI-03 e Cr e Ni na ASP-64. Além disso, CF mostra baixa contaminação para os metais estudados, exceto Mn em CI-03 e Cr em ASP-64, que estão moderadamente contaminados. Isso corrobora com o índice Cdeg. Para a IQA apenas dois pontos (ASP-28 e ASP-64), apresentaram-se na faixa ruim de qualidade, os demais pontos ficaram nas faixas regular e bom.

No total, as análises de águas e sedimentos e seus índices de poluição indicaram claramente que esses dois pontos (CI-03 e ASP-64), que estão localizados na área de mineração, têm influência antropogênica significativa, enquanto os pontos de repouso têm influência natural, principalmente litologia, tipo de solo e precipitação, que controlam principalmente a qualidade dos sedimentos e da água no âmbito da bacia do Itaciúnas.

REFERÊNCIAS

- ABRAHIM G.M., PARKER R.J. . **Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary. Auckland.** New Zealand: Environ Monit Assess, 2008. 136:227–238.
- APPELO, C.A.J, POSTMA D. **Geochemistry, groundwater and pollution.** Balkema. 1993. 536 Pub.
- ANUDU G.K., OBRIKE S.E., ONUBA L.N., IKPOKONTE A.E.. **Hydrogeochemical analysis and evaluation of water quality in Angwan Jebe and its Environs.** Nasarawa State, Northcentral Nigeria. In: Research Journal of Applied Sciences, 2011. 6:128-135.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS-ANA. **Planos de Recursos Hídricos e Enquadramento dos Corpos d'água,** Vol 5. In: Cadernos de Capacitação em Recursos Hídricos. Brasília, 2013.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS-ANA . **Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil: regiões hidrográficas brasileiras.** Edição Especial. In: Cadernos de Capacitação em Recursos Hídricos. Brasília, 2015.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS-ANA . **O Comitê de Bacia Hidrográfica – O que é e o que faz.** Vol 1. In: Cadernos de Capacitação em Recursos Hídricos. Brasília, 2011.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS-ANA . **Panorama da Qualidade das Águas Superficiais no Brasil.** In: Cadernos de Recursos Hídricos. Brasília, 2012.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS-ANA . **Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil** 2013.In: Cadernos de Recursos Hídricos. Brasília, 2013.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS-ANA. **Indicadores de calidad del agua, análisis de tendencias, estructura y modelo PER, difusión de resultados.** Superintendência de Planejamento de Recursos Hídricos. , Brasília, 2012.
- EMPRESA BRANDT MEIO AMBIENTE . **Estudo de Impacto Ambiental (EIA).** Projeto Onça Puma Lavra e Processamento de Minério de Níquel.. Ourilândia do Norte – PA. Volume 1 – Março. 2004. 593 p.
- BASHIR E., NASEEM S., HAMZA S. (2007). **Hydrogeochemistry of the Winder River and adjoining tributaries, balochistan, Pakistan.** Chinese Journal of Geochemistry, 2007. 26: 259-266.
- BORTEY-SAM N., NKAYAMA S.M.M., IKENAKA Y., FOBIL J.N., BAIDOO E., MIZUKAWA H., ISHIZUKA M. (2015). **Accumulation of heavy metals and metalloid**

in foodstuffs from agricultural soils around Tarwa area in Ghana, and associated human health risks. Int J Environ Res Public Health, 2015. 12:8811-8827.

BOYER, E.W., GOODALE, C.L., JAWORSKI, N.A., HOWART, R.N.. **Anthropogenic nitrogen sources and relationships to riverine nitrogen export in the northeastern USA.** Biogeochemistry, 2002. 57-58:137-169.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. BRASIL . Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 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.** Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 2005.

CAPOANE, V., TIECHER, T., SCHAEFER, G. L., CIOTTI, L. H., SANTOS, D. R.. **Transferência de nitrogênio e fósforo para águas superficiais em uma bacia hidrográfica com agricultura e produção de pecuária intensiva no Sul do Brasil.** Departamento de Solos, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, Brasil, 2014. ISSN 0103-8478.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO-CETESB. **Fitoplâncton de água doce: métodos qualitativo e quantitativo.** Norma Técnica L5.303. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2005. 23 pp.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO CETESB. **Determinação de Clorofila a e Feofitina: método espectrofotométrico.** Norma Técnica L 5.306. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2014. 14 pp.

CONCAS A., ARDAU C., CRISTINI A., ZUDDAS P., CAO G.. **Mobility of heavy metals from tailings to stream waters in a mining activity contaminated site.** Chemosphere, 2006 63: 244–253.

DASKALAKIS K.D., O'CONNOR T.P.. **Normalization and elemental sediment contamination in the Coastal United States.** Environ Sci Technol, 1995. 29:470–477.

DALL'AGNOL R., CUNHA I.R.V., GUIMARÃES F.V., OLIVEIRA, D.C., TEIXEIRA M.F.B., FEIO G.R.L., LAMARÃO C.N.. **Mineralogy, geochemistry, and petrology of Neoproterozoic ferroan to magnesian granites of Carajás Province, Amazonian Craton: the origin of hydrated granites associated with charnockitic series.** Lithos. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2016.09.032>.

DALL'AGNOL R., TEIXEIRA N.P., RÂMÃO O.T., MOURA C.A.V., MACAMBIRA M.J.B., OLIVEIRA D.C.. **Petrogenesis of the Neoproterozoic rapakivi A-type granites of the Archean Carajás Metallogenic province, Brazil, 2005.** Lithos, 80:101-129.

DEPARTMENT OF ENVIRONMENT-DOE. **Water Quality Index**. Ministry of Science, Technology and Environment Malaysia, Kuala Lumpur, Malaysia, 2006.

DUROV, S.A.. **Classification of natural waters and graphical representation of their composition**. Dokl. Akad. Nauk. USSR, 1948. 59(1):87-90.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-EPA . **Total Organic Carbon in Water**. Revision 11/16/1999 .Disponível on line: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/9060a.pdf>.

FAIRBRIDGE R.W.. **The Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Sciences (Encyclopedia of Earth Sciences Series)**. Vol. 1VA. Van Nostrand and Reinhold. New York, 1972. N.Y. 1321 pp

GALHARDI A., BONOTTO, D.M. . **Hydrogeochemical features of surface water and groundwater contaminated with acid mine drainage (AMD) in coal mining areas: a case study in southern Brazil**. Enviromental science and Pollutions Research, September 2016, VOL. 23, pp 18911-18927

GIBBS R.J.. **Mechanisms Controlling World Water**. New Series, 1970. Vol. 170: pp 1088-1090.

HAKANSON L.. **An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach**. Water Res, 1980. 14:975–1001.

HOUNSLOW A.W.. **Water Quality Data: Analysis and Interpretation**. CRC Lewis Publishers, Boca Raton, 1995. FL, 86–87.

JEELANI G., BHAT N.A., SHIVANNA K., BHAT M.Y.. **Geochemical characterization of surface water and spring water in SE Kashmir valley, Western Himalayas: implication to water-rock interaction**. J Ear Sys Sci , 2011. 120: 921-932.

DREVER J. I.. **The geochemistry of natural waters**. 3rd Ed. Prentice-Hall, 1997.

KONHAUSER K.O., FYFE W.S., KRONBERG B.I.. **Multi-element chemistry of some Amazonian Waters and soils**. Chemical Geology, 1994. 111:155-175.

LIU W., MORAN C.J., VINK S.. **Quantitative risk-based approach for improving water quality management in mining**. Environ. Sci. Technol, 2011. 45:7459–7464.

LUCIO M.Z.T.P.Q.L, SANTOS S.S., SILVA D.M.L. . **Hydrogeochemistry of Cachoeira River (bahia State, Brazil)**. Acta Limnologica Brasiliensia, 2012. 24:181-192.

MEDEIROS, A.C. **Obtenção do IQA para avaliação da qualidade da água em rios dos municípios de Abaetetuba e Barcarena**. Belém. 2012. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Pará.

MORAES B.C., COSTA J.M.N., COSTA A.C.L.M., COSTA M.H.. **Variação espacial e temporal da precipitação no estado do Pará**. Acta Amazonica, 2005. 35:207-214.

MULLER G. . **Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River**. Geojournal, 1969. 2:108–118.

NAG S.K., DAS S.. **Quality assessment of groundwater with special emphasis on irrigation and domestic suitability in Suri I & II Blocks, Birbhum District, West Bengal, India**, 2014. Am J Wat Res Assoc 2: 81-98.

PIPER A.M. . **A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses**. American Geophysical Union Transactions, 1944. 25: 914–928.

PORTAL DA UNIVERSIDADE DE SANTA CRUZ DO SUL. **IQADATA**. Disponível em < <http://unisc.br/portal/pt/cursos/mestrado/mestrado-em-sistemas-e-processos-industriais/softwares-para-download/iqadata.html>>. Acesso em: Dezembro 2016.

QUEIROZ LIMA LUCIO M.Z.T.P., SANTOS S.S., LOPES DA SILVA D.M.. **Hydrochemistry of Cachoeira River (Bahia State, Brazil)**. Acta Limnologica Brasiliensia, 2012. 24:181-192.

RAMANATHAN A.L., VAITHIYANATHAN P., SUBRAMANIAN V., DAS B.K.. **Nature and transport of solute load in the Cauvery River basin, India**. Water Res, 1994. 28:1585–1593.

RAVIKUMAR P., SOMASHEKAR, R.K.. **A geochemical assessment of coastal groundwater quality in the Varahi river basin, Udupi District, Karnataka State, India**. Arabian Journal of Geosciences, 2013. 6:1855–1870.

SAHOO P.K., TRIPATHY S., PANIGRAHI M.K., EQUEENUDDIN Sk. Md.. **Anthropogenic contamination and risk assessment of heavy metals in stream sediments influenced by acid mine drainage from a northeast coalfield, India**. Bull Eng Geol Environ, 2016. DOI 10.1007/s10064-016-0975-2.

SANTOS A.L.F., BORGES L.O.S., BOAVENTURA G.R.,. **Indicadores da qualidade dos sedimentos do ribeirão Piancó, Anápolis-GO e suas implicações ambientais**. 2012. Volume 8, NUM 10.

SCHOELLER H. **Hydrodynamique Dans Le Karst. Actes du Colloque de Dubrovnik**. IAHS/UNESCO, 1965. pp. 3–20.

SHARMA A., SINGH A.K., KUMAR K... **Environmental geochemistry and quality assessment of surface and subsurface water of Mahi River basin, western India**. Environmental Earth Sciences, 2012. 65:1231-1250.

SHIMIZU V.K.. **Classificação e Caracterização de Tipos de Minério de Cobre da Mina do Sossego-Região de Carajás**. São Paulo. 2012. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica de São Paulo.

SINGH S.K., SARIN M.M., FRANCE-LANORD C.. **Chemical erosion in the eastern Himalaya: major ion composition of the Brahmaputra and $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon**. Geochim Cosmochim Acta, 2000. 69:3573-3588.

SUTHERLAND R.A.. **Bed sediment-associated trace metals in an urban stream**. Oahu. Hawaii. Environ. Geol, 2000. 39:611–627.

TAYLOR S.R.. **Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table**. Geochim. Cosmochim. Acta, 1964. 28:1273–1285.

THEVENON F., DE ALENCASTRO L.F., LOIZEAU J.L., ADATTE T., GRANDJEAN D., WILDI W., POTÉ J. . **A high-resolution historical sediment record of nutrients, trace elements and organochlorines (DDT and PCB) deposition in a drinking water reservoir (Lake Bret, Switzerland) points at local and regional pollutant sources**. Chemosphere, 2013. 90: 2444–2452.

TODD D.K . **Groundwater Hydrology**. John Wiley and Sons Publication, Canada, 2001. pp.280-281.

TOMILSON D.C., WILSON D.J., HARRIS C.R., JEFFREY D.W.. **Problem in assessment of heavy metals in estuaries and the formation of pollution index**. Helgol Wiss Meeresunters, 1980. 33 (1-4):566-575.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Handbook for Sampling and Sample Preservation of Water and Wastewater**. BiblioGov, 2013. 282 pp.

EMPRESA VALE S.A. **Relatório de Avaliação de Desempenho Ambiental da Mina de Onça Puma-RIAA**. Ourilândia do Norte. 2010. Disponível na Secretaria Estadual de Meio Ambiente e Sustentabilidade do estado do Pará – SEMAS-PA.

EMPRESA CRONO LTDA. **Relatório do Mapa Hidrogeológico da Salobo Metais**. Floresta Nacional do Tapirapé-Aquiri. 2013. Disponível no Instituto do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA. Brasília.

EMPRESA VALE S.A. **Relatório de Avaliação de Desempenho Ambiental da Mina do Sossego-RIAA**. Canaã dos Carajás, 2016. Disponível na Secretaria Estadual de Meio Ambiente e Sustentabilidade do estado do Pará – SEMAS-PA.

EMPRESA BRANDT. **Estudo de Impactos Ambiental e Relatório de Impacto Ambiental da Mina de Onça Puma**. Ourilândia do Norte. 2000. Disponível na Secretaria Estadual de Meio Ambiente e Sustentabilidade do estado do Pará – SEMAS-PA.

EMPRESA BRANDT. **Estudo de Impacto Ambiental e Relatório de Impacto Ambiental da Mina do Sossego**. Canaã dos Carajás. 2004. Disponível na Secretaria Estadual de Meio Ambiente e Sustentabilidade do estado do Pará – SEMAS-PA.

WUANA R.A., OKIEIMEN F.E.. **Heavy metals in contaminated soils: A review of sources. chemistry. risks and best available strategies for remediation**. ISRN Ecology, 2011. Article ID 402647.

ZHANG P. . **EAS 44600 Groundwater Hydrology, Lecture 14: Water Chemistry 1**, 2013. <http://mail.sci.ccny.cuny.edu/pzhang..14.pdf>, Accessed on 12.12.2016.

ZHAO H., XIA B., ZHANG J.. **Hydrogeochemical and mineralogical characteristics related to heavy metal attenuation in a stream polluted by acid mine drainage: a case study in Dabaoshan Mine, China**. J Environ Sci (China), 2012. 6:979:89.

ZONGXING Li, FENG Qi , LIU Wei, WANG T, CHENG A, GAO Y, GUO X., PAN Y, Li J, GUO R, JIA B. **Study on the contribution of cryosphere to runoff in the cold alpine basin: A case study of Hulugou River Basin in the Qilian Mountains**. Global and Planetary Change, 2014. 122:345–361.

SIQUEIRA GILMAR W.; APRILE F., MIGUÉIS A. M. . **Diagnostic of the water quality of the Parauapebas river (Pará, Brazil)**. Acta Amazonica. vol. 42(3) 2012: 413 – 422.

SILVA JUNIOR, R.O.,QUEIROZ U.C.B., FERREIRA D.B.S., TAVARES A.L., SOUZA FILHO, P.W.M., GUIMARÃES J.T.F, ROCHA E.J.P. **Estimativa de precipitação e vazões medias para a bacia hidrográfica do Rio Itacaiúnas(BHRI), Amazônia Oriental, Brasil**. Revista Brasileira de Geografia física. V. 10, n.05 (2017).1638-1654.

EMPRESA STCP LTDA. Plano de Manejo para uso múltiplo da floresta nacional do Tapirapé-Aquiri. Setembro, 2006. Disponível no Instituto Brasileiro do meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis-IBAMA.

CARVALHO, B. C., SILVA, S.N.. Caracterização morfométrica da bacia hidrográfica do rio Itacaiúnas-PA. II Congresso Amazônico de Meio ambiente e Energia Renovável, 2016.

SANTOS, J.O.. Relações entre fragilidade ambiental e vulnerabilidade social na susceptibilidade dos riscos. Universidade Federal do Ceará, 2015.

FADIGAS, F.S., NELSON MOURA BRASIL, A.S., MAZUR, N., DOS ANJOS, L.H.C., FREIXO, A.A.. Solos e Irrigação. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. Bragantia, Campinas, 2002. V.61, n. 2, 151-159.

ROSS, J.L.S. Análise empírica da fragilidade dos ambientes naturais e antropizados. Laboratório de Geomorfologia. Depto de Geografia. FFLCH/USP, 1993.

