

Impacto ambiental nos sedimentos do tributário do Rio Doce após o rompimento da barragem de Fundão

Environmental impacts at the bottom sediments in a Doce River tributary after the Fundão dam rupture

Impacto ambiental en los sedimentos tributarios del río Doce después de la ruptura de la presa Fundão

Recebido: 20/10/2019 | Revisado: 22/10/2019 | Aceito: 30/10/2019 | Publicado: 07/11/2019

Deyse Almeida dos Reis

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6627-1247>

Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil

E-mail: deysereis.reis@gmail.com

Hubert Mathias Peter Roeser

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4569-1875>

Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil

E-mail: hubert-deamb@ufop.edu.br

Aníbal da Fonseca Santiago

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6743-6752>

Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil

E-mail: anibal@ufop.edu.br

Resumo

Em 2015, a bacia do Rio Gualaxo do Norte sofreu com um grave desastre ambiental que afetou a qualidade do ambiente fluvial devido ao rompimento das estruturas da barragem de Fundão localizada no subdistrito Bento Rodrigues, Mariana, Minas Gerais/Brasil. Devido aos impactos do desastre e tendo em vista a importância econômica e social da bacia hidrográfica do Rio Gualaxo do Norte, esta pesquisa teve como objetivo avaliar a situação atual da bacia hidrográfica por meio de estudos de sedimentos com o objetivo de avaliar os impactos ambientais causados pelos rejeitos de minério de ferro, oriundos do rompimento e por outras fontes de poluição nos sedimentos de fundo. Para tanto, foram coletadas amostras de água e sedimentos em 27 estações ao longo de toda a bacia do Rio Gualaxo do Norte em agosto de 2016 e janeiro de 2017, no trecho a montante (não afetado pelo rompimento da barragem) e a jusante ao desastre ambiental (afetado pelos rejeitos da barragem). Os resultados dos

sedimentos indicam que, nas estações de amostragem não afetadas pelo desastre, as concentrações dos metais e semimetais refletem a geologia do Quadrilátero Ferrífero. No entanto, na área afetada pelo desastre ambiental, houve mudanças nas propriedades químicas e físicas do sedimento de fundo, principalmente nas concentrações de ferro. Isso refletiu na contaminação e no enriquecimento por ferro nas estações a jusante ao desastre ambiental.

Palavras-chave: Contaminação; Desastre ambiental; Metais; Rio Gualaxo do Norte.

Abstract

In 2015, the Gualaxo do Norte River basin suffered from a serious environmental disaster that affected the quality of the river environment due to the disruption of the Fundão dam structures located in Bento Rodrigues district, Mariana, Minas Gerais/ Brazil. Due to the impacts of the disaster and in view of the economic and social importance of the Gualaxo do Norte river basin, this research assessed the current situation of the river basin through sediment studies with the aim of assessing the environmental impacts caused by tailings. Iron ore from the rupture and other sources of pollution in the bottom sediment. To this end, water and sediment samples were collected at 27 stations throughout the Gualaxo do Norte River basin in August 2016 and January 2017, upstream (unaffected by the dam breach) and downstream of the disaster (affected by dam tailings). The sediment results indicate that in sampling stations not affected by the disaster, metal and semimetal concentrations reflect the geology of the Iron Quadrangle. However, in the area affected by the environmental disaster, there were changes in the chemical and physical properties of the bottom sediment, especially in iron concentrations. This has reflected in contamination and iron enrichment at stations downstream of the environmental disaster.

Keywords: Contamination; Environmental disaster; Metals; Gualaxo do Norte River.

Resumen

En 2015, la cuenca del río Gualaxo do Norte sufrió un grave desastre ambiental que afectó la calidad del medio ambiente del río debido a la interrupción de las estructuras de la presa Fundão ubicadas en el subdistrito de Bento Rodrigues, Mariana, Minas Gerais/ Brasil. Debido a los impactos del desastre y en vista de la importancia económica y social de la cuenca del río Gualaxo do Norte, esta investigación tuvo como objetivo evaluar la situación actual de la cuenca a través de estudios de sedimentos con el objetivo de evaluar los impactos ambientales causados por el desastre. Relaves de mineral de hierro de la ruptura y otras fuentes de contaminación en los sedimentos del fondo. Con este fin, se recolectaron muestras de agua y

sedimentos en 27 estaciones a lo largo de la cuenca del río Gualaxo do Norte en agosto de 2016 y enero de 2017, aguas arriba (no afectadas por la ruptura de la presa) y aguas abajo del desastre. (afectado por relaves de presas). Los resultados de los sedimentos indican que en las estaciones de muestreo no afectadas por el desastre, las concentraciones de metales y semimetales reflejan la geología del Cuadrángulo de Hierro. Sin embargo, en el área afectada por el desastre ambiental, hubo cambios en las propiedades químicas y físicas del sedimento del fondo, especialmente en las concentraciones de hierro. Esto se ha reflejado en la contaminación y el enriquecimiento de hierro en las estaciones aguas abajo del desastre ambiental.

Palabras clave: Contaminación; Desastre ambiental; Metales; Rio Gualaxo do Norte.

1. Introdução

A bacia hidrográfica do Rio Gualaxo do Norte (RGN) drena parte do Quadrilátero Ferrífero (QF) e sustentou as atividades de mineração de ferro, manganês e gemas de relevância mundial. A exploração mineral na calha do rio principal e tributários ocorre desde o final do século XVII, quando se instalaram empresas para exploração mineral juntamente com técnicas rudimentares de extração por garimpo. Esta última, de forma mais extensiva, descontrolada e predatória (Xu et al., 2018). Até o ano de 2015 a extração do minério de ferro na região era realizada em grande escala por empresas multinacionais consideradas relevantes na exportação do minério em nível mundial. Ressalta-se que a produção brasileira de minério de ferro, em 2014, atingiu 411,8 Mt (milhões de toneladas) e que as empresas Vale S.A. e Samarco Mineração S.A. foram as maiores empresas produtoras e, juntas, responderam por 84,5% da produção nacional (Departamento Nacional de Produção Mineral- DNPM, 2016). Na região dos municípios de Mariana e Ouro Preto, em outubro de 2015, a exportação desse minério atingiu o valor de 40 milhões de dólares (Secretaria de Estado de Desenvolvimento Econômico- SEDE, 2015).

Em 2015, a bacia do RGN sofreu com um grave desastre ambiental que afetou a qualidade do ambiente fluvial devido ao rompimento das estruturas da barragem de Fundão. Essas estruturas faziam parte do complexo de barragens localizado próximo ao subdistrito de Bento Rodrigues, que pertence ao município de Mariana, Minas Gerais. Nesse complexo havia três barragens que eram utilizadas para estocagem dos rejeitos e água resultantes do processo de extração e beneficiamento do minério de ferro. A barragem de Fundão se rompeu

e aproximadamente 39 milhões m³ de rejeitos de mineração de ferro foram carregados para o RGN e atingiram o Rio Doce (Sánchez et al., 2018).

O desastre causou uma mudança brusca na carga sedimentar de toda a bacia, misturando rejeitos a sedimentos fluviais naturais. Segundo Hatje et al. (2017), ocorreu um aumento de cerca de 33.000 mg L⁻¹ no total de sedimentos em suspensão do Rio Doce, sendo que grande parte deste material ficou depositada nas margens e no próprio canal do rio.

Além do desastre ambiental e da exploração de minério na região, as cargas de poluição de outras atividades antrópicas pontuais e difusas que ocorriam antes do desastre continuam a ocorrer. Essas atividades ocasionaram diversos impactos ambientais negativos na bacia hidrográfica durante vários anos e ainda persistem, algumas podem estar sendo intensificadas com o desastre ambiental. Podem-se observar na região problemas relacionados à concentração de metais (Rodrigues et al., 2013).

Os sedimentos contaminados são considerados matrizes para a degradação dos ecossistemas aquáticos e, portanto, um problema eminente a ser resolvido para a preservação dos recursos hídricos. No entanto, para avaliar a qualidade dos sedimentos de fundo não há uma legislação brasileira bem definida que considere o sedimento como um reservatório de contaminantes e que, por esse motivo, possa vir a oferecer risco para o ambiente e para organismos que vivem nesse meio. Em alguns estudos o estabelecimento de valores de *background* geoquímico para certos elementos é mais condizente com a realidade local, pois permite a separação de contribuições geogênicas para um determinado ambiente daqueles de origem antropogênica para a área que está sendo investigada. Matschullat et al. (2000), Rodrigues et al. (2013) e de Vicq et al. (2015) ressaltam que os valores de *background* regional permitem a separação de contribuições geogênicas para um determinado ambiente daqueles de origem antropogênica para a área que está sendo investigada.

Além da orientação dos valores referências geoquímicos, outra maneira de verificar a origem dos metais e dos semimetais é usar a classificação de Goldschmidt (1923). Essa classificação agrupa elementos por afinidades geoquímicas e permite verificar se a gênese desses elementos reflete a influência da litologia regional ou a interferência antropogênica (Dos Reis et al., 2017). Essa classificação segue o princípio de que alguns dos minerais, em processo de desagregação, liberam elementos químicos em quantidades similares.

Diante das assertivas supracitadas, o objetivo deste estudo foi avaliar a influência das atividades históricas e o desastre ambiental nos sedimentos de fundo da bacia hidrográfica do Rio Gualaxo do Norte.

2. Metodologia

2.1 Tipo de pesquisa

A metodologia foi iniciada por meio de pesquisa bibliográfica em livros técnicos, pesquisa em órgãos públicos, normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e manuscritos relacionados ao tema central. A pesquisa bibliográfica teve como objetivo aprofundar o conhecimento sobre o tema e sobre a complexidade do mesmo abordando assuntos como gestão de sedimentos, questões ambientais e o rompimento da barragem de Fundão. Em uma segunda etapa foi realizado com campanhas de amostragem e análises laboratoriais das amostras. Em relação ao tipo de pesquisa este trabalho é considerado qualitativo, metodológico e um estudo de caso do maior desastre ambiental ocorrido na bacia hidrográfica do Rio Doce.

2.2 Área de estudo

A bacia hidrográfica do Rio Gualaxo do Norte pertence à bacia hidrográfica do Rio Doce; localiza-se no Estado de Minas Gerais e apresenta uma área aproximada de 560 km² (Fig. 1).

Figura 1- Localização da bacia hidrográfica do Rio Gualaxo do Norte na bacia do Rio Doce e no Quadrilátero Ferrífero, Brasil.

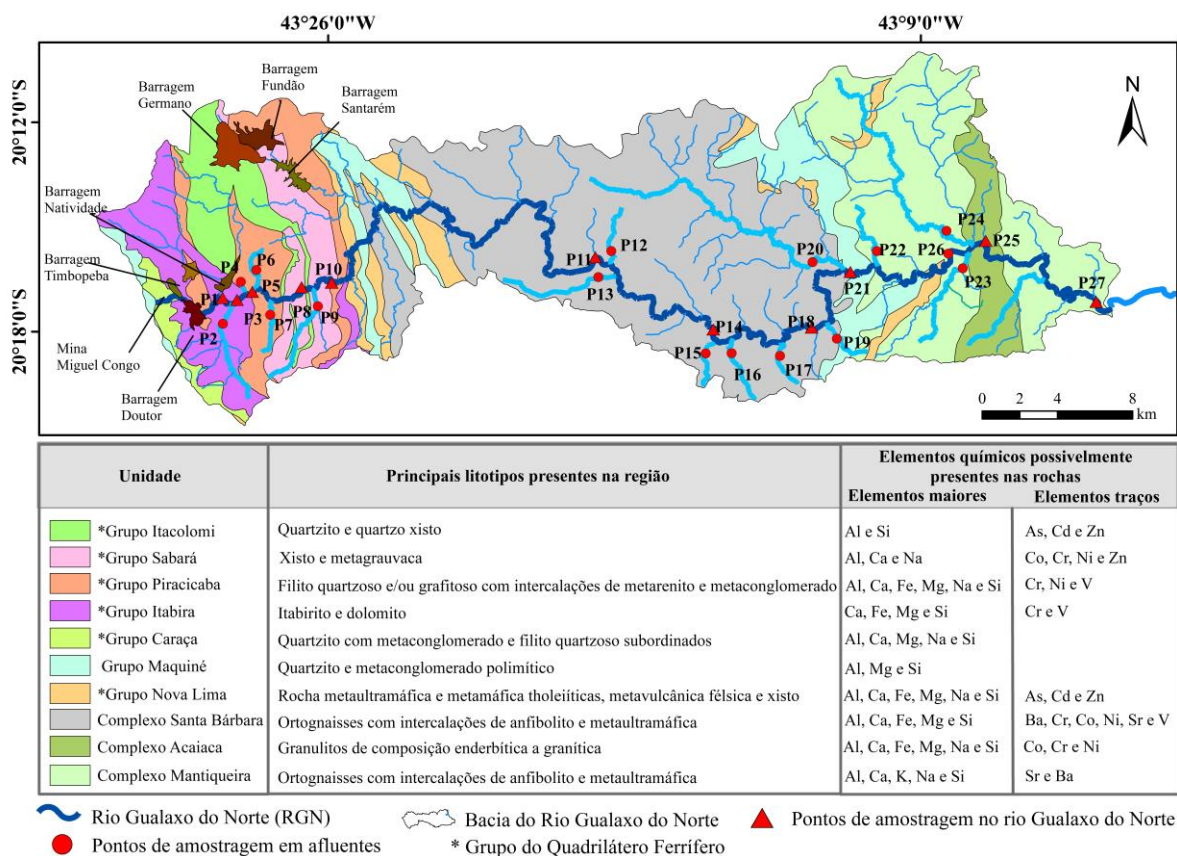


Fonte: Os próprios autores.

Como se observa na **Fig. 1**, o rio principal tem sua cabeceira localizada a Nordeste do município de Ouro Preto e a Noroeste do município de Mariana, no Quadrilátero Ferrífero. O manancial segue seu curso em direção Leste e deságua no Rio do Carmo, no município de Barra Longa, Minas Gerais.

O relevo da bacia hidrográfica é fortemente acidentado, constituído, predominantemente, por colinas vertentes convexas e côncavas, anfiteatros, domos, afloramentos rochosos e vales encaixados; apresenta notória limitação, sobretudo, das atividades agropecuárias e do estabelecimento de sistemas viários (Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural do Estado de Minas Gerais- EMATER, 2017). Na **Fig. 2** foram adicionados os tipos de rochas da região de estudo.

Figura 2- Litologia da bacia hidrográfica do RGN.



Fonte: Os próprios autores.

Como se observa na **Fig. 2**, o Rio Gualaxo do Norte percorre por várias rochas típicas do Quadrilátero Ferrífero: dolomito, filito, granulitos de composição enderbítica e granítica, itabirito, metagrauvaca, ortognaisses com intercalações de anfibolito metaultramáfica,

quartzito, quartzo xisto, rocha metamórfica e xisto (Serviço Geológico do Brasil- CPRM, 2012).

Ocorrem na bacia hidrográfica nove classes de uso do solo. Da área total da bacia (560 km²), atualmente a região apresenta 50,94% de vegetação nativa, 29,78% de pastagem, 6,44% de silvicultura (eucalipto), 4,64% de afloramentos rochosos, 3,89% de atividades de mineração, 1,27% com solo exposto ou erodido, 0,70% é ocupada por população de comunidade rural, 0,39% por represas ou açudes e 0,17% por cultivos (EMATER, 2017). Ressalta-se que a área diretamente afetada pelos rejeitos de mineração de ferro oriundos do rompimento da barragem de Fundão corresponde a 1,8% do total.

2.3 Amostragem

Foram selecionadas 27 estações de amostragem ao longo dos cursos de água da bacia hidrográfica, dos quais 11 estavam situadas no rio principal e 16 situadas em seus tributários (**Fig. 1**). As estações foram divididas em grupos de acordo com suas localizações na bacia e em relação à geologia regional e pelas atividades antrópicas (**Quadro 1**).

Quadro 1- Estações de amostragem na bacia do RGN divididas em grupos

Região	Manancial	Grupos	Sub Grupo	Estações amostrais	Geologia
Montante do desastre ambiental	Rio principal	A	A I	P1, P3, P5, P8 e P10	Influenciadas pela mina de Timbopeba, pela antiga mina de extração de manganês Miguel Congo, pelos garimpos de ouro e pela geologia do Quadrilátero Ferrífero (Fig. 2).
	Tributários		A II	P2, P4, P6, P7 e P9	
Jusante do desastre ambiental	Rio Principal	B	B I	P11, P14, P18, P21, P25 e P27	Estações de amostragem diretamente afetadas pelos rejeitos da barragem de Fundão
	Tributários		B II	P12, P13, P15, P16, P17, P19 e P20	Influenciadas pelo Complexo de Santa Bárbara
			B III	P22 e P26	Influenciadas pelo Complexo Mantiqueira
			B IV	P23 e P24	Influenciadas pelo Complexo Acaiaca

Fonte: Os próprios autores.

No **Quadro 1** são expostos as principais influências geológicas e antrópicas em cada grupo de pesquisa. Destaca-se que os grupos BI a BIV sofrem influência acumulada de toda a contribuição das estações amostrais a montante.

No Grupo A estão as estações de amostragem localizadas a montante do desastre ambiental (P1 a P10), ou seja, não foram afetadas pelos rejeitos de minério da barragem de Fundão. As estações do Grupo B estavam localizadas a jusante (P11 a P27). No Grupo BII foram selecionadas as estações localizadas no canal principal do rio em locais que foram diretamente afetados pelo desastre ambiental.

Com auxílio de uma haste alongada, coletou-se aproximadamente 2 kg de sedimento de fundo RGN das 27 estações de amostragem. Após a coleta, as amostras foram armazenadas em vasilhames de plásticos para secar em temperatura ambiente. Em seguida, os sedimentos foram quarteados usando uma classificação de tamanho proposta por Wentworth (1922) para análise granulométrica, separando em frações de 1000 µm (areia muito grossa), 500-1000 µm (areia grossa), 250-500 µm (areia média), 125 –250 µm (areia fina), 63–125 µm (areia muito fina) e 63 µm (silte).

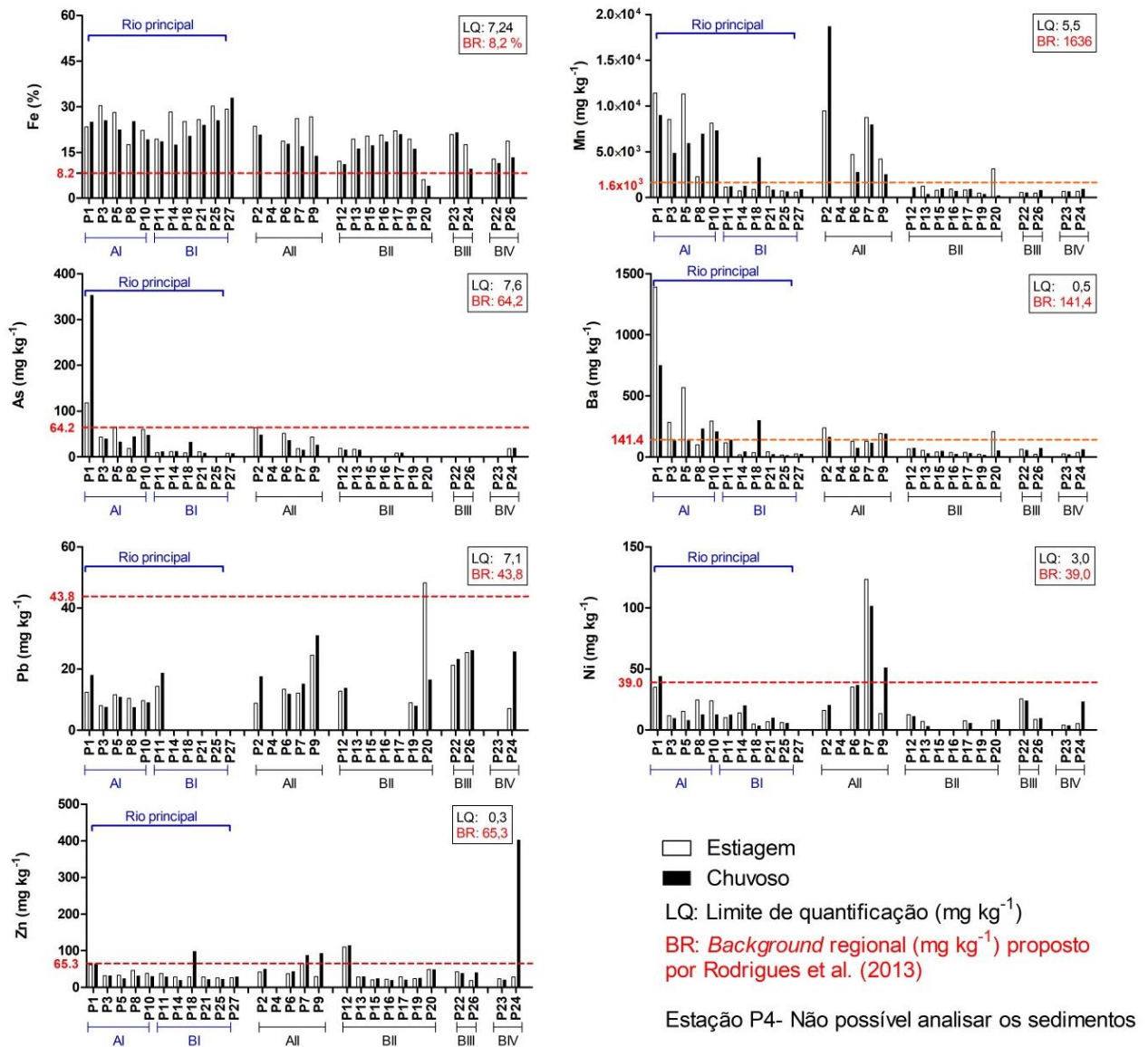
A menor fração granulométrica das amostras (<63 µm) foi digerida com água régia (HCl a HNO₃, 3:1) para extração de metais e semimetais. As amostras de sedimento (1 g) peneiradas foram secas em estufas (Ethik Technology-Nova Ética, Brasil) por 2h à 100 °C. A digestão parcial foi realizada com 7,0 mL de HCl concentrado e 2,3 mL de HNO₃ (Merck, Alemanha) que foram adicionados nas amostras. Em seguida as amostras foram deixadas à temperatura ambiente por 16h. Após, elas foram então aquecidos pela placa de aquecimento (Ethik Technology-Nova Ética, Brasil) com temperatura entre 90 °C e 100 °C por 2h. Em seguida amostras foram filtradas com papel de filtro quantitativo JP-41 (Quanty, Brasil), com 9 cm de diâmetro. O resíduo foi lavado com água deionizada, com filtrado coletado em frasco volumétrico de 50 mL. Posteriormente, esse volume foi armazenado em frascos de polietileno devidamente identificados a 4 °C. Subsequentemente, as concentrações químicas foram determinadas usando Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES, AgilentModel 725, Agilent Technologies, Alemanha). Os resultados foram validados usando um material de referência certificado (Material de Referência Padrão (SRM) LKSD-2 para elementos em sedimentos, CCNRP, Canadá). As taxas de recuperação foram sempre entre 95 e 130%.

3. Resultados e discussão

3.1 Concentração de metais e semimetais ao longo da bacia hidrográfica do RGN

As concentrações totais de metais e semimetais analisados no sedimento de fundo da bacia hidrográfica do Rio Gualaxo do Norte podem ser observadas na **Fig. 3**.

Figura 3- Concentrações de metais nos sedimentos de fundo no rio principal de acordo com os valores de *background* para o RGN.



Fonte: Os próprios autores.

Conforme a **Fig. 3**, observa-se que a montante da área afetada, nos Grupos AI e AII, as concentrações de metais de algumas amostras apresentaram valores acima do *background* regional sugerido por Rodrigues et al. (2013), sendo todas as amostras para ferro e manganês

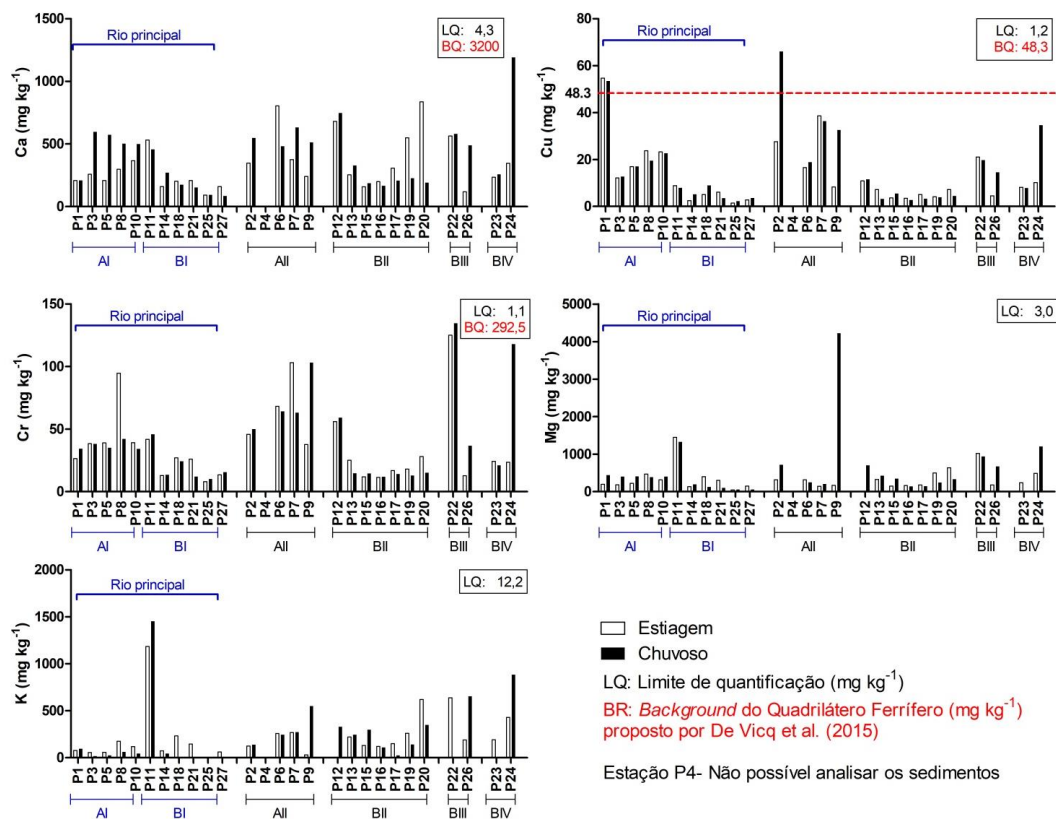
($n = 34$), duas para arsênio (P1), onze para bário (P1, P3, P5, P10, P2 e P9), quatro para níquel (P7 e P9- Grupo AII), duas para zinco nas estações do Grupo AII, P7 e P9.

Nas estações do Grupo B localizadas a jusante do rompimento, todas as amostras extrapolaram os valores de *background* para o ferro ($n = 34$), e na estação de amostragem P18 (Grupo BI) as concentrações de manganês, bário e zinco foram acima dos limites do *background* regional. É evidente que o sedimento de fundo natural do RGN foi recoberto pelo rejeito de mineração, e por isso nas estações amostrais a jusante do desastre ocorreu a diminuição da concentração de metais e de outros elementos traços. Na estação de amostragem P20 (Grupo BII), as concentrações de manganês, bário e chumbo foram acima dos limites do *background* regional. Essa estação de amostragem está localizada no Complexo geológico influenciado pelo Complexo Santa Bárbara, tais elementos químicos fazem parte da constituição das rochas presentes na região. As concentrações de zinco também foram superiores ao *background*, que é de $65,3 \text{ mg kg}^{-1}$ nas estações P12 e P24 (Grupos BII e BIV, respectivamente).

As concentrações de ferro e manganês na região apresentaram-se anômalas; outros estudos conduzidos no Quadrilátero Ferrífero também reportaram elevadas concentrações nos sedimentos naturais. Citam-se as pesquisas realizadas por Cunha & Machado (2005), que mensuraram concentrações de 26% de ferro em áreas não impactadas ou sob influência antrópica ínfima. Estudo de Oliveira (2009) constatou concentração de ferro em sedimentos de até 49%. Portanto, concentrações de ferro podem ser atribuídas à geologia da bacia drenada, podendo ter sido carregadas ao médio e baixo curso do Rio Gualaxo do Norte. Com o desastre ambiental, essas concentrações possivelmente foram intensificadas devido ao fato de os rejeitos da barragem serem constituídos por óxidos de ferro (Pires et al., 2003). Em relação às concentrações de manganês, os resultados também foram similares às concentrações reportadas por Nascimento et al. (2018) em estudos realizados no Rio do Peixe (também afetado por atividades de mineração), onde as concentrações variaram de 103,2 a $7.270,4 \text{ mg kg}^{-1}$. Cruz (2002) e Cunha & Machado (2005) também identificaram concentrações de manganês em sedimentos de 8.850 a $12.600 \text{ mg kg}^{-1}$.

As concentrações de cálcio, cobre e cromo foram comparadas com os valores de referência (*backgrounds* regionais) propostos por De Vicq et al. (2015) para o Quadrilátero Ferrífero, pois Rodrigues et al. (2013) não estabeleceram os limites para tais elementos químicos, conforme apresentado na **Fig. 4**.

Figura 4- Concentrações de metais nos sedimentos de fundo no rio principal de acordo com os valores de *background* para o Quadrilátero Ferrífero.



Fonte: Os próprios autores

Observa-se na **Fig. 4** que os resultados mensurados para esses elementos, somente concentrações de cobre foram superiores ao *background* nas estações P1 (média de 54,1 mg kg⁻¹) e P2 (66,1 mg kg⁻¹), Grupos AI e AII, respectivamente. No Rio do Peixe, de doze estações amostrais cinco apresentaram concentrações de cobre acima do valor de *background* para o cobre (Nascimento et al., 2018). Esses autores atribuíram essas concentrações anômalas de cobre ao intemperismo das rochas na região que contém esse elemento e às atividades agropecuárias e de silviculturas sem adequado controle.

Para o magnésio e o potássio, não há valores de referência, mas por serem essenciais às plantas e aos seres vivos foram mensuradas as concentrações nos sedimentos da bacia hidrográfica do Rio Gualaxo do Norte. As concentrações de magnésio nos sedimentos variaram de 10,3 a 1.446,0 mg kg⁻¹. Os resultados das concentrações de potássio oscilaram entre 15,2 e 3.864,1 mg kg⁻¹.

Ao comparar as concentrações dos metais pesados presentes nos sedimentos da bacia hidrográfica do RGN com dados de outros rios no mundo com históricos de contaminação (**Quadro 2**).

Quadro 2- Média de concentrações de metais e semimetais em amostras de sedimentos de outros locais no mundo (mg kg⁻¹)

Referência	Área de estudo	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
Este estudo	Rio Gualaxo do Norte (Brasil)	44,2	0,9	36,6	14,8	15,7	46,5
Sundaray et al. (2011)	Mahanadi (Índia)	-	-	37,6	31,2	21,5	48,6
Varol (2011)	Rio Tigris (Turquia)	5,3	1,9	45,9	32,5	62,3	60,1
Ke et al. (2017)	Rio Liaohe (China)	9,9	1,2	35,1	17,8	10,6	50,2
Zhao et al. (2017)	Rio Pearl (China)	21,9	0,46	78,4	46,8	49,6	143,1

Fonte: Sundaray et al. (2011); Varol (2011); Ke et al. (2017); Zhao et al. (2017).

Pelo **Quadro 2**, observa-se que o valor máximo obtido para As no Rio Gualaxo do Norte de 44,2 mg kg⁻¹ é o maior dentre eles, sendo que a média deste elemento no QF, que é de 18,1 mg kg⁻¹, é maior que o valor máximo dos rios chineses Liaohe e Pearl; e do Rio Tigris na Turquia (Ke et al., 2017; Varol, 2011; Zhao et al., 2017). As concentrações máximas de cádmio e cromo estão acima ou muito próximas dos valores máximos obtidos nos outros rios.

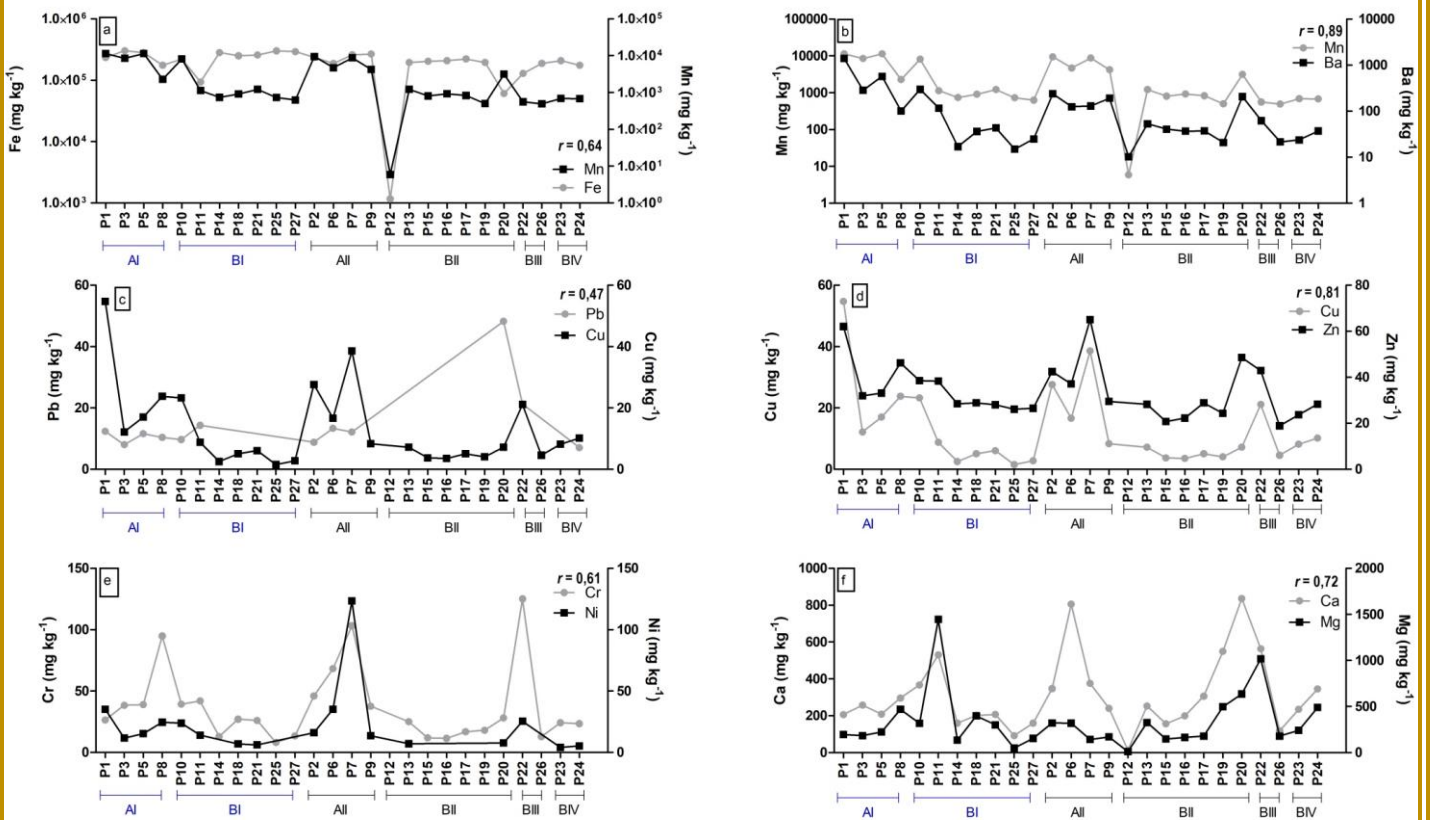
3.2 Provável origem e fontes de anomalias de metais e semimetais

Verificar a origem dos metais e semimetais é importante para a gestão da bacia hidrográfica. Dessa forma, nos próximos parágrafos são apresentadas as prováveis fontes desses elementos. Para auxiliar na compreensão deste capítulo, é preciso analisar o mapa geológico da região, pois nele se encontram os prováveis elementos químicos que constituem as rochas. Em relação às concentrações de metais, é necessário verificar a geologia local para interpretar os resultados e distinguir as concentrações naturais das liberadas por atividades

antrópicas. Para facilitar a compreensão, na **Fig. 2** foram apresentadas as rochas da região e os principais elementos químicos que as compõem.

Em muitos minerais, mesmo tendo uma composição definida, podem ocorrer substituições de elementos químicos nos seus retículos cristalinos. Tais substituições são favorecidas por cargas e raios iônicos similares, segundo Goldschmidt (1923). Os minerais, ao serem desagregados, liberam os seus constituintes em quantias proporcionais. Por exemplo, no RGN na unidade geológica do Grupo Itabira, encontra-se a rocha dolomito, contendo principalmente o mineral dolomita que, ao sofrer o processo de intemperização, libera os elementos cálcio e magnésio simultaneamente, ou seja, as concentrações desses elementos aumentam numa mesma proporção (Dos Reis *et al.*, 2017). Seguindo esse princípio, foram elaborados gráficos exemplificando as semelhanças na distribuição das concentrações existentes entre alguns elementos nos sedimentos da bacia hidrográfica do Rio Gualaxo do Norte, conforme a **Fig. 5**.

Figura 5- Relação dos elementos químicos segundo a classificação de Goldschmidt (1923), com valores de correlação de Spearman (r).



Fonte: Os próprios autores.

Ao verificar as concentrações de ferro e manganês, percebe-se uma relação correlação (**Fig. 5 a**); esses elementos são siderófilos, segundo classificação de Goldschmidt. Ressalta-se que, mesmo nas estações de amostragem afetadas pelo desastre ambiental (Grupo B), na maioria a proporção entre as concentrações de ferro e manganês foi similar, e a correlação também foi considerada moderada e significativa ($r = 0,64$, $valor-p = 0,04$), o que corrobora com as informações de que o rejeito da barragem de Fundão era constituído principalmente por óxidos de ferro e manganês (Pires et al., 2003).

No geral, a ocorrência de concentrações de ferro na bacia hidrográfica do RGN pode estar relacionada com a geologia local, pois na região há rochas supracrustais ricas em ferro, típicas do Quadrilátero Ferrífero. Porém, valores exacerbados podem exibir uma relação direta com os resíduos oriundos das bacias de rejeitos da exploração e beneficiamento do minério de ferro na cabeceira da área de estudo, mesmo antes do rompimento da barragem de Fundão (Rodrigues et al., 2013). Após o desastre ambiental, as concentrações foram muito superiores comparadas com os valores mensurados por Costa et al. (2003) e os valores desta pesquisa. Também observa-se na **Fig. 5 a**, nas estações do Grupo BI, a correlação entre os elementos não foram similares. Basílio et al. (2005) salientam que as concentrações excessivas de ferro para os sistemas fluviais podem favorecer a capacidade de adsorção e complexação dos metais tóxicos, devendo-se assim serem monitoradas frequentemente na bacia hidrográfica. Em outros afluentes do Rio Doce as atividades minerárias também foram responsáveis pelo enriquecimento de ferro nos sistemas fluviais da bacia do Rio Conceição, Rio do Peixe e Rio Santa Bárbara (Nascimento et al. 2018; Marques et al., 2019; Parra et al., 2007).

Os elementos químicos manganês e bário possuem comportamentos similares na maioria das estações amostrais (**Fig. 5 b**). As ocorrências do manganês e bário na região da cabeceira do RGN podem ser explicadas por uma antiga mina de exploração de minério de manganês ferruginoso, Miguel Congo (Costa et al., 2003). Essa atividade minerária possivelmente ocasionou revolvimentos e exposição do substrato litológico às condições intempéricas, que favorecem a disponibilidade desse elemento nos sedimentos do RGN. Observa-se que as concentrações de bário apresentaram comportamento semelhante às do manganês. Isso está possivelmente relacionado à classificação desses elementos como litófilos, segundo Goldschmidt (1923). Portanto, tais elementos possuem alta afinidade e correlação forte e significativa ($r = 0,89$, $valor-p = 0,002$). Essa assertiva é corroborada pelos estudos realizados por Cabral et al. (2002), que também verificaram forte correlação entre o manganês e o bário em outra região do Rio Doce afetada por atividades de mineração.

Quanto às concentrações de arsênio, a provável origem nas águas é devido à atividade aurífera que ocorre na região de Antônio Pereira há mais de 200 anos, como relatado por Costa et al. (2003) e corroborado por Amade & Lima (2009). Destaca-se que o garimpo clandestino ainda ocorre, como verificado nas atividades de campo desta pesquisa. Devido a essa atividade, esses minerais foram itemperizados e liberados no ambiente aquático (Borba, Figueiredo & Cavalcanti, 2004), uma vez que as concentrações de arsênio provavelmente fazem parte da constituição dos veios quartzo-dolomíticos sulfetados com presença do mineral arsenopirita (CPRM, 2003). Tal fato explica a elevada concentração de arsênio no trecho não afetado pelo desastre ambiental (Grupos AI e AII), bem como na estação P11 (ponto no rio principal localizado após o desastre). A estação P11 está localizada em Ponte do Gama, subdistrito de Mariana; a montante da estação existia garimpo de ouro, Engenho Podre. A atividade garimpeira neste local foi intensa entre 1700 e 1750 e, apesar de ter diminuído com o passar dos anos, continuou até antes do desastre ambiental (Amade & Lima 2009).

Em relação aos metais pesados, chumbo e zinco possuem fortes afinidades com o cobre, e por esta razão são denominados como calcófilos, segundo Goldschmidt (1923). Na **Figura 5 c** pode-se observar que os elementos químicos chumbo e cobre não possuem comportamentos similares na maioria das estações amostrais, tendo correlação fraca ($r = 0,47$ e $valor-p > 0,05$). Comportamento distinto há entre os elementos zinco e cobre, cujas concentrações apresentaram-se similares em toda bacia hidrográfica, indicando correlação forte e significativa ($r = 0,81$, $valor-p = 0,000001$) (**Fig. 5 d**). Quanto às concentrações de zinco, possivelmente estão relacionadas a anomalias geoquímicas geogênicas, pois os valores de concentrações desse elemento são semelhantes aos encontrados por Rodrigues et al. (2013), que também justificaram a presença de zinco no RGN à geologia local. Esse elemento, muitas vezes, encontra-se associado a metais como cádmio, chumbo, cobre e ferro (Costa et al., 2003).

Nos sedimentos da região, nas estações de amostragem P6, P7 e P9 (Grupo AII), foi observada uma relação entre o níquel e o cromo, como se observa na **Figura 5 e**. De acordo com a classificação de Goldschmidt, o cromo e o níquel são elementos classificados como calcófilos, e pelos resultados desta pesquisa a correlação foi moderada e significativa ($r = 0,61$, $valor-p = 0,00006$). Nestas estações de amostragem, suas origens podem estar associadas a rochas locais como xisto e metagrauvaca, que são fontes de cromo e níquel. Porém, em algumas estações não há indícios de que os elementos foram liberados de forma simultânea, o que evidencia que estes elementos podem, neste caso, ter sido liberados pelas

atividades de mineração na região. Em estudos realizados por Pires et al. (2003), constataram-se altas concentrações de cromo nos rejeitos das barragens do complexo Germano, pois neles há mineral goethita que adsorve metais pesados, caso do cromo. Os estudos de Eleutério (1997) complementam as informações citadas, pois o autor descreve que os sedimentos de rios que drenam rochas do Grupo Piracicaba são enriquecidos com concentrações de cromo.

Os elementos cálcio e magnésio são elementos tipicamente litófilos, de acordo com a classificação de Goldschmidt (1923). Ao verificar a **Figura 5 f**, percebem-se proporções similares das concentrações desses elementos, e a correlação entre eles foi considerada forte e significativa ($r = 0,72$, $valor-p = 0,00003$). As fontes desses elementos podem ser devido ao intemperismo da dolomita, do feldspato, do piroxênio, do anfibólio e do quartzo presentes nas rochas da região. Costa et al. (2003) também encontraram uma correlação entre esses elementos nos sedimentos do Rio Gualaxo do Norte. Assim, como nesta bacia hidrográfica a presença dos elementos cálcio e manganésio foi explicada pela litologia local, a mesma justificativa foi apresentada para as concentrações destes elementos nos rios Piracicaba, Rio Oratórios e Matipó (Da Silva et al., 2009; Dos Reis et al., 2017; Lacerda & Roeser, 2014). Portanto, pressupõe-se que tais elementos são típicos da geologia da bacia hidrográfica do Rio Doce.

Em relação ao potássio, ele está presente nas rochas da região, principalmente no Grupo Mantiqueira, que possui como principais litotipos ortognaisses com intercalações de anfibolito e metaultramáfica. Concentrações de potássio são facilmente lixiviadas desses litotipos sob condições de intemperismo intenso e são altamente solúveis.

Nos gráficos apresentados foi verificado que em algumas estações de amostragem as proporções dos elementos não estavam similares, isso evidencia a provável interferência da ação antrópica. Por exemplo, as concentrações de ferro e manganês no Grupo BI (**Fig. 5 a**); chumbo e cobre principalmente nos Grupos AI e B (**Fig. 5 c**). Apesar de os elementos químicos analisados fazerem parte da geologia regional, as anomalias são devido às atividades de mineração e do garimpo na região. As atividades antrópicas realizadas na bacia propiciaram a mobilização e a disponibilização dos metais para os sistemas fluviais da mesma. Outro fator que pode ser determinante na disponibilização desses metais são as atividades agropecuárias existentes na região, que substituíram a vegetação da Mata Atlântica por pastagens, principalmente em topos de morro. Esses fatores têm exposto as rochas e acelerado o processo de intemperismo, principalmente no médio e baixo curso da bacia hidrográfica do Rio Gualaxo do Norte.

4. Considerações finais

Os metais e semimetais analisados confirmam concentrações anômalas no Rio Gualaxo do Norte, o que está relacionado, principalmente, a sua localização no Quadrilátero Ferrífero. Esses elementos químicos se acumularam nos sedimentos fluviais em decorrência de fenômenos naturais e de atividades antrópicas que aceleram os processos erosivos na bacia hidrográfica.

Depois do desastre ambiental, os sedimentos originais do rio foram encobertos e/ou arrastados pelo rejeito de minério ao longo do rio. Isto provocou alterações nas propriedades químicas, físicas e possivelmente biológicas do sedimento de fundo e principalmente na concentração de ferro e manganês nas estações de amostragem afetadas. Tal fato refletiu no fator de contaminação e enriquecimento por ferro nos pontos localizados a jusante da barragem de rejeitos de Fundão.

O aumento da concentração de ferro requer que o monitoramento desses elementos seja constante, pois os minerais de óxidos de ferro, quando estão em frações granulométricas na ordem de silte e argila, possuem elevada capacidade de adsorção. A longo prazo, esses fatores podem vir a contribuir para a diminuição da qualidade desses sedimentos e, conseqüentemente, das águas e da biota presente no ecossistema aquático.

Para os estudos futuros sugerem-se pesquisas sobre a mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade dos elementos químicos mensurados nesta pesquisa. Como também a realização do procedimento de extração sequencial, para se verificar os potenciais riscos de mobilização dos elementos. Destaca-se a importância de realizar um monitoramento constante dos sedimentos da bacia hidrográfica analisada, pois devido na área afetada estão ocorrendo diversas ações de restauração.

Agradecimentos

A presente pesquisa foi realizada com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores também agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (Fapemig), à Fundação Gorceix, e à equipe do Laboratório de Geoquímica Ambiental (LGqA) da Universidade Federal de Ouro Preto.

Referências

- Amade, P., & Lima, H. (2009). Desenvolvimento sustentável e garimpo - O caso do Garimpo do Engenho Podre em Mariana, Minas Gerais. *REM - Revista Escola de Minas*, 62(2), 237–242. <https://doi.org/10.1590/S0370-44672009000200016>
- Basílio, M. S., Friese, K., De Lena, J. C., Nalini, H. A., & Roeser, H. M. P. (2005). Adsorção de As, Cu, Pb e Cr na avaliação da capacidade de fixação de metais por resíduo de mineradoras de ferro. *Química Nova*, 28(5), 822–828. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000500018>
- Borba, R. P., Figueiredo, B. R., & Cavalcanti, J. A. (2004). Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG). *Rem: Revista Escola de Minas*, 57(1), 45–51. <https://doi.org/10.1590/S0370-44672004000100009>
- Borba, R. P., Figueiredo, B. R., Rawlins, B., & Matschullat, J. (2018). Arsenic in Water and Sediment in the Iron Quadrangle, State of Minas Gerais, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, 30(3), 558–561. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.2000303558561>
- Cabral, A. R., Lehmann, B., Sattler, C. D., Pires, F. R. M., & Kaneko, K. (2002). Hg–Tl-bearing manganese oxide from Conta História manganese deposit, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Applied Earth Science*, 111(2), 123-127
- Costa, A. T., Nalini, H. A., De Lena, J. C., Friese, K., & Mages, M. (2003). Surface water quality and sediment geochemistry in the Gualaxo do Norte basin, eastern Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Environmental Geology*, 45(2), 226–235. <https://doi.org/10.1007/s00254-003-0870-6>
- Cruz, L. V. (2002). *Avaliação geoquímica ambiental da Estação Ecológica do Tripuí e adjacências, Sudeste do Quadrilátero Ferrífero, MG* (Dissertação de Mestrado, Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto).
- Cunha, F. G., & Machado, G. J. (2005) Projeto APA Sul RMBH: geoquímica ambiental, mapas geoquímicos escala 1:225.000. Belo Horizonte: SEMAD/CPRM. v. 7. 80 p.

Da Silva, I. F. L. et al. *Diagnóstico Ambiental do Baixo Rio Piracicaba da Cidade de Antônio Dias até a Cidade de Ipatinga*. In: XII CBGq VIII ISEG, 2009, Ouro Preto. CD, 2009.

Vicq, R. de F. da C., Matschullat, J., Leite, M. G. P., Nalini Junior, H. A., & Mendonça, F. P. C. (2015). Iron Quadrangle stream sediments, Brazil: geochemical maps and reference values. *Environmental Earth Sciences*, 74(5), 4407–4417. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4508-2>

DNPM– Departamento Nacional de Produção Mineral. 2015. *Sumário mineral 2015*. Recuperado em 10 de março de <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015>

do Nascimento, L. P., Reis, D. A., Roeser, H. M. P., & Santiago, A. da F. (2018). Geochemical assessment of metals in fluvial systems affected by anthropogenic activities in the iron quadrangl. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 23(4), 767–778. <https://doi.org/10.1590/s1413-41522018165852>

dos Reis, D. A., da Fonseca Santiago, A., Nascimento, L. P., & Roeser, H. M. P. (2017). Influence of environmental and anthropogenic factors at the bottom sediments in a Doce River tributary in Brazil. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(8), 7456–7467. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8443-5>

Eleutério, L. (1997). *Diagnóstico da situação ambiental da cabeceira da Bacia do Rio Doce MG, no âmbito das contaminações por metais pesados, em sedimentos de fundo*. Ouro Preto: *DEGEO/EM/UFOP*.

Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural do Estado de Minas Gerais. Zoneamento Produtivo. Recuperado em 10 de março de <http://www.agricultura.mg.gov.br/index.php/cidadao/zoneamento-ambiental-produtivo>>

Goldschmidt, V. M., & Thomassen, L. (1923). *Videnskapselskapets Skrifter I*, Mat. Naturv. Klasse, 3, 1-17

Hatje, V., Pedreira, R. M., de Rezende, C. E., Schettini, C. A. F., de Souza, G. C., Marin, D.

C., & Hackspacher, P. C. (2017). The environmental impacts of one of the largest tailing dam failures worldwide. *Scientific reports*, 7(1), 10706.

Ke, X., Gui, S., Huang, H., Zhang, H., Wang, C., & Guo, W. (2017). Ecological risk assessment and source identification for heavy metals in surface sediment from the Liaohe River protected area, China. *Chemosphere*, 175, 473–481. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.029>

Lacerda, F. M., & Roeser, H. M. P. (2014). Análise geoquímica e ambiental para descrição da Bacia do Rio Oratórios (MG). In *Geochimica Brasiliensis* (Vol. 28, pp. 227–236). <https://doi.org/10.5327/Z0102-9800201400020010>

Marques, L., Reis, D., Nascimento, L., Oliveira, E., Santiago, A., & Roeser, H. (2019). Mobility of metals in river sediments from a watershed in the Iron Quadrangle, Brazil. *Geochimica Brasiliensis*, 33(3), 273–285. <https://doi.org/10.21715/gb2358-2812.2019333273>

Matschullat, J., Ottenstein, R., & Reimann, C. (2000). Geochemical background—can we calculate it?. *Environmental geology*, 39(9), 990-1000.

Nascimento, L. P. do, Reis, D. A., Roeser, H. M. P., & Santiago, A. da F. (2018). Avaliação geoquímica de metais em sistemas fluviais afetados por atividades antrópicas no Quadrilátero Ferrífero. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 23(4), 767–778. <https://doi.org/10.1590/s1413-41522018165852>

Oliveira, M. R. (1999). *Investigação da contaminação por metais pesados no sedimento de corrente e água do Parque Estadual do Itacolomi, Minas Gerais, e arredores*. Ouro Preto, 181.

Parra, R. R., Pereira, J. C., & Friese, K. (2007). Influência Antrópica Na Geoquímica De Água E Sedimen- Tos Do Rio Conceição , Quadrilátero Ferrífero , Minas Gerais - Brasil. *Brasiliensis, Geochimica*, 21(1), 36–49.

Pereira, A.S. et al. (2018). *Metodologia da pesquisa científica*. [e-book]. Santa Maria. Ed. UAB/NTE/UFSM. Recuperado em 30 de outubro de

https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/15824/Lic_Computacao_Metodologia-Pesquisa-Cientifica.pdf?sequence=1. Acesso em: 21 out. 2019.

Pires, J. M. M., Lena, J. C. D., Machado, C. C., & Pereira, R. S. (2003). Potencial poluidor de resíduo sólido da Samarco Mineração: estudo de caso da barragem do Germano. R. *Árvore* 27(3), 393-397.

Rodrigues, A. S. de L., Malafaia, G., Costa, A. T., & Nalini Júnior, H. A. (2013). Background Values for Chemical Elements in Sediments of the Gualaxo Do Norte River Basin , Mg , Brazil. *Revista de Ciências Ambientais*, 7(2), 18. Retrieved from <http://www.revistas.unilasalle.edu.br/index.php/Rbca>

Sánchez, L. E., Alger, K., Alonso, L., Barbosa, F., Brito, M. C. W., Laureano, F. V., ... Kakabadse, Y. (2018). *Os impactos do rompimento da Barragem de Fundão O caminho para uma mitigação sustentável e resiliente*. <https://doi.org/https://doi.org/10.2305/IUCN.CH.2018.18.pt>

Secretaria de Estado de Desenvolvimento Econômico. 2015. *Anexo II elaborado pelo Exportaminas da SEDE*. Recuperado em 10 de março de <http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br/>

Sundaray, S. K., Nayak, B. B., Lin, S., & Bhatta, D. (2011). Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments-A case study: Mahanadi basin, India. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3), 1837-1846. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.081>

Varol, M. (2011). Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques. *Journal of Hazardous Materials*, 195, 355-364. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.051>

Wentworth, C. K. (1922). A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments. *The Journal of Geology*, 30(5), 377-392. <https://doi.org/10.1086/622910>

Xu, F., Hu, B., Li, J., Cui, R., Liu, Z., Jiang, Z., & Yin, X. (2018). Reassessment of heavy

metal pollution in riverine sediments of Hainan Island, China: sources and risks. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(2), 1766–1772. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0562-5>

Zhao, G., Ye, S., Yuan, H., Ding, X., & Wang, J. (2017). Surface sediment properties and heavy metal pollution assessment in the Pearl River Estuary, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(3), 2966–2979. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8003-4>

Porcentagem de contribuição de cada autor no manuscrito

Deyse Almeida dos Reis – 35%

Hubert Mathias Peter Roeser – 30%

Aníbal da Fonseca Santiago – 35%