



Mapeamento Geoquímico do Manganês e Avaliação da Qualidade de Sedimentos Fluviais e Águas Superficiais do Quadrilátero Ferrífero, Brasil
Manganese Geochemical Mapping and Quality
Assessment of Fluvial Sediments and Surface Waters of Quadrilátero Ferrífero, Brazil

Lucas Pereira Leão; Raphael de Vicq Ferreira da Costa;
Mariângela Garcia Praça Leite & Hermínio Arias Nalini Júnior

Universidade Federal de Ouro Preto, Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais,
Departamento de Geologia - Escola de Minas. Campus Morro do Cruzeiro, 35400-000, Bucuça, Ouro Preto, Minas Gerais
E-mails: geolucasleao@gmail.com; raphaelvicq@gmail.com; mgpleite@gmail.com; herminio.nalini@gmail.com

Recebido em: 06/04/2019 Aprovado em: 20/06/2019

DOI: http://dx.doi.org/10.11137/2019_2_444_455

Resumo

O manganês é um contaminante natural das fontes de água, podendo ser tóxico em concentrações elevadas, estando associado a neuropatias. No Quadrilátero Ferrífero (QF), em Minas Gerais, o manganês ocorre associado sobretudo ao ferro, sendo que este apresenta ampla distribuição e elevadas concentrações na área de estudo. Neste contexto, foi realizado pela primeira vez um estudo regional da concentração de Mn no QF, sendo analisadas 541 amostras de águas superficiais e sedimentos fluviais, coletadas em trechos de bacias de terceira ordem ao longo de toda a área de estudo. A concentração total de Mn foi determinada nas águas e sedimentos através da técnica de ICP-OES. As concentrações de Mn nos sedimentos fluviais variaram de 0,1 a 28.213 mg kg⁻¹ sendo obtido um valor de *background* a partir da metodologia do *boxplot* UIF de 1770 mg kg⁻¹. Observa-se que as concentrações de Mn nos sedimentos fluviais do QF são muito superiores a outros rios do mundo com comprovada contaminação por metais, como os rios Danúbio, Nilo, Tess e South Plate. Foi realizada a avaliação da qualidade dos sedimentos em relação ao Mn a partir do Fator de Enriquecimento (FE) e Fator de Contaminação (FC), sendo observados 33 amostras com enriquecimento significativo a extremamente alto (FE>10) e 27 com contaminação considerável a elevada (FC>3). Estas amostras estão concentradas nas cidades de Ouro Preto, Mariana, Itabirito, Congonhas e Santa Bárbara. As amostras de águas superficiais apresentaram concentrações de Mn variando de 0,9 a 20.296 mg L⁻¹, com um valor de Q3 igual a 1770 mg L⁻¹, que é cerca de 17 vezes maior do que o valor máximo permitido pela legislação nacional vigente de potabilidade de água (padrão organoléptico). Observa-se que as elevadas concentrações deste elemento nas águas e sedimentos estão fortemente relacionadas às litologias do Supergrupo Minas, sobretudo ao Grupo Itabira onde se encontram as grandes minerações de ferro do QF. Essa relação explica a ampla distribuição e as elevadas concentrações de Mn na área de estudo, podendo estas então estar relacionadas a atividades antrópicas.

Palavras-chave: Manganês, Quadrilátero Ferrífero, Sedimentos fluviais, Águas superficiais, Contaminação

Abstract

Manganese is a natural contaminant of water sources and may be toxic at high concentrations, being associated with neuropathies. In the Quadrilátero Ferrífero (QF) region, State of Minas Gerais, Brazil, manganese occurs mainly associated with iron, presenting a wide distribution and high concentrations in the study area. For the first time, a regional study was carried out in QF regarding manganese concentration. 541 surface water and stream sediments samples were collected in third-order river basins throughout the study area. The total manganese concentration was determined in waters and sediments via ICP-OES analyses. The Mn concentrations in the stream sediments ranged from 0.1 to 28,213 mg kg⁻¹, whilst background values were obtained from Q3 (1770 mg kg⁻¹). The concentrations of Mn in the fluvial sediments of QF are much superior to other rivers of the world with proven contamination by metals, like the Danube, Nile, Tess and South Plate rivers. The evaluation of sediment quality regarding Mn accounting for the Enrichment Factor (FE) and Contamination Factor (FC) showed that 33 samples had 'significant enrichment' to 'extremely high' levels (FE> 10) and 27 had 'considerable contamination' (FC> 3). Surface water samples yielded Mn concentrations ranging from 0.9 to 20,296 mg L⁻¹, with a Q3 value of 1770 mg L⁻¹, which is about 17 times greater than the maximum acceptable concentration by the Brazilian legislation on water potability. The high concentrations of this element in the waters and sediments are strongly related to the Minas Supergroup lithology, mainly due to the Itabira Group, where QF large iron mines are located. This relationship explains the wide distribution and high concentrations of Mn in the study area, which may then be related to anthropic activities.

Keywords: Manganese, Quadrilátero Ferrífero, Fluvial sediments, Surface water, Contamination



1 Introdução

A poluição dos solos, sedimentos e água é um problema global, frequentemente agravado pelo rápido desenvolvimento industrial e expansão urbana. A poluição por manganês (Mn) é muito comum, uma vez que este é o 12º elemento mais abundante na superfície terrestre, o que confere vasta ocorrência natural a este elemento, podendo ser considerado como onipresente, além da facilidade de mobilização e forte relação com as atividades industriais, sobretudo de ligas metálicas (Paschke *et al.*, 2005).

O Mn pode ocorrer em diversos estados de oxidação, como elemento solúvel no estado reduzido, sendo Mn^{+2} o mais comum, e insolúvel quando oxidado, sendo Mn^{+4} o mais comum. Raramente existe em seu estado elementar puro (Homoncik *et al.*, 2010). O Mn ocorre naturalmente em solos e sedimentos, principalmente devido aos processos de intemperismo que atuam sobre o material parental (Boudissa *et al.*, 2006). É encontrado como um componente principal e menor em mais 100 minerais naturais (Gadd, 2010). No entanto, as atividades minerárias, fundição de metais e a aplicação de biossólidos e resíduos orgânicos, semelhantes a terras agrícolas, aumentaram o conteúdo de Mn em muitos solos, sedimentos e águas superficiais (Yongming *et al.*, 2006).

Segundo Michalke & Fernsebner (2014) o manganês é um representante neurotóxico reconhecido desde os últimos 175 anos, sendo registrados inúmeros casos de intoxicação em humanos, roedores e modelos celulares. Os principais efeitos são classificados clinicamente pelos inúmeros distúrbios da neurotoxicidade, incluindo doença de Parkinson, sintomas psiquiátricos, manganismo, doenças cognitivas e neurodegenerativas, além de outras perturbações no sistema motor (Zoni *et al.*, 2013).

O Quadrilátero Ferrífero (QF), localizado na região central de Minas Gerais, conhecido mundialmente por sua variedade de tipos litológicos, apresenta em seus domínios um grande número de depósitos de Mn, a grande maioria de pequeno porte, destacando-se a região de Conselheiro Lafaiete (Lobato *et al.*, 2001). Em função da afinidade geoquímica, o Mn ocorre frequentemente como acessório nas

mineralizações de ferro no QF, que gera uma ampla distribuição geográfica deste elemento, uma vez que a região hospeda vastos depósitos de minério de ferro.

De acordo com Ge *et al.* (2004) mais de 15% dos resíduos produzidos pelas atividades minerárias de Mn são liberados no meio ambiente. Além das atividades minerárias, são observadas no QF diversas indústrias de ligas metálicas que o utilizam como produto, e o descarte destes efluentes industriais nos corpos hídricos é verificado em vários centros urbanos de médio e grande porte, como é o caso do Rio Bananeiras em Conselheiro Lafaiete (Vicq *et al.*, 2015) e do Rio das Velhas, considerado o rio mais poluído no estado de Minas Gerais (Weber *et al.*, 2017).

Apesar disso, até hoje nenhum estudo foi desenvolvido especificamente sobre os teores de Mn nos compartimentos das águas superficiais e sedimentos fluviais do QF.

Diante deste cenário, o objetivo deste estudo é preencher esta lacuna e apresentar um mapeamento geoquímico das concentrações de manganês em águas superficiais e sedimentos de corrente a partir de 541 amostras distribuídos ao longo de 7000 km² do QF. Além da aplicação de índices de geocontaminação para este elemento, nunca antes realizada para toda área do QF.

2 Materiais & Métodos

2.1 Descrição da Área de Estudo

O Quadrilátero Ferrífero (QF), considerado como uma das mais importantes regiões minerárias do mundo, abrangendo uma área de aproximadamente 7000 km², fica situado no estado de Minas Gerais, na região sudeste do Brasil, entre as coordenadas 19°45' até 20°30' S e 44°30' até 43°07' W (Figura 1). A exploração mineral na região remonta ao século XVII (Meneses *et al.*, 2011), sendo responsável pelo desenvolvimento econômico da região, juntamente com as atividades industriais. A região inclui 35 municípios e mais de 4 milhões de habitantes (IBGE, 2010), o que corresponde a cerca de 22% de toda população do estado de Minas Gerais.

De acordo com o relatório do DNPM (2017), existem 2045 processos de concessões e lavra ape-

nas na região do QF, sendo os principais recursos minerais explorados o ouro e o ferro, cujos depósitos são considerados de classe mundial. Manganês, bauxita, argila, dolomito, areia, brita, rocha ornamentais e pedras semipreciosas como o topázio imperial também são extraídos em diversas porções do QF. A grande diversidade minerária presente na área está condicionada a uma complexa geologia, que naturalmente apresenta uma considerável diversidade geoquímica, que fazem do QF uma das principais províncias minerais do Brasil e do mundo.

A geologia regional é definida por quatro unidades litoestratigráficas principais, que são caracterizadas da base para o topo pelos complexos metamórficos, o Supergrupo Rio das Velhas, o Supergrupo Minas e o Grupo Itacolomi no topo, além de depósitos terciários e sedimentos recentes (Figura 1) (Alkmin & Marshack, 1998).

Os depósitos de manganês no QF ocorrem associados às sequências Vulcanossedimentares do Grupo Nova Lima do Supergrupo Rio das Velhas, onde os níveis manganíferos são classificados como gonditos, que são intercalações entre quartzo e espessartita; e queluzitos, formados principalmente por rodocrosita (Pires, 1977). O Mn também ocorre como minério em intercalações com os itabiritos da Formação Cauê do Supergrupo Minas, formando minério de Fe-Mn, que é constituído essencialmente por psilomelana e pirolusita (Lobato *et al.*, 2001).

A rede hidrográfica do QF hospeda as cabeceiras de duas importantes bacias de nível nacional, a Bacia do Rio São Francisco e Bacia do Rio Doce, as quais são abastecidas pelas sub-bacias do Rio das Velhas e rio Paraopeba (drenando para a bacia do rio São Francisco), rio Conceição, Piracicaba, do Carmo, Gualaxo do Sul e Gualaxo do Norte (drenando para o rio Doce). Todas estas sub-bacias estão sujeitas a históricas atividades antrópicas, que remontam ao início da colonização de Minas Gerais (Nalini, 2009).

2.2 Amostragem e Análises Químicas

Foram coletadas 541 amostras de águas e sedimentos nos exutórios das bacias de 3ª ordem entre os anos de 2012 e 2014, seguindo a metodologia

proposta por Bølviken *et al.* (2004), resultando em uma densidade amostral de uma amostra para cada 13 km² ao longo da área do QF.

As amostras de água foram coletadas juntamente com as amostras de sedimentos em cada ponto amostrado, sendo posteriormente filtradas com auxílio de uma membrana de acetato de celulose (Millipore 0,45 µm) e acidificadas com três gotas de ácido nítrico (USEPA, 2001).

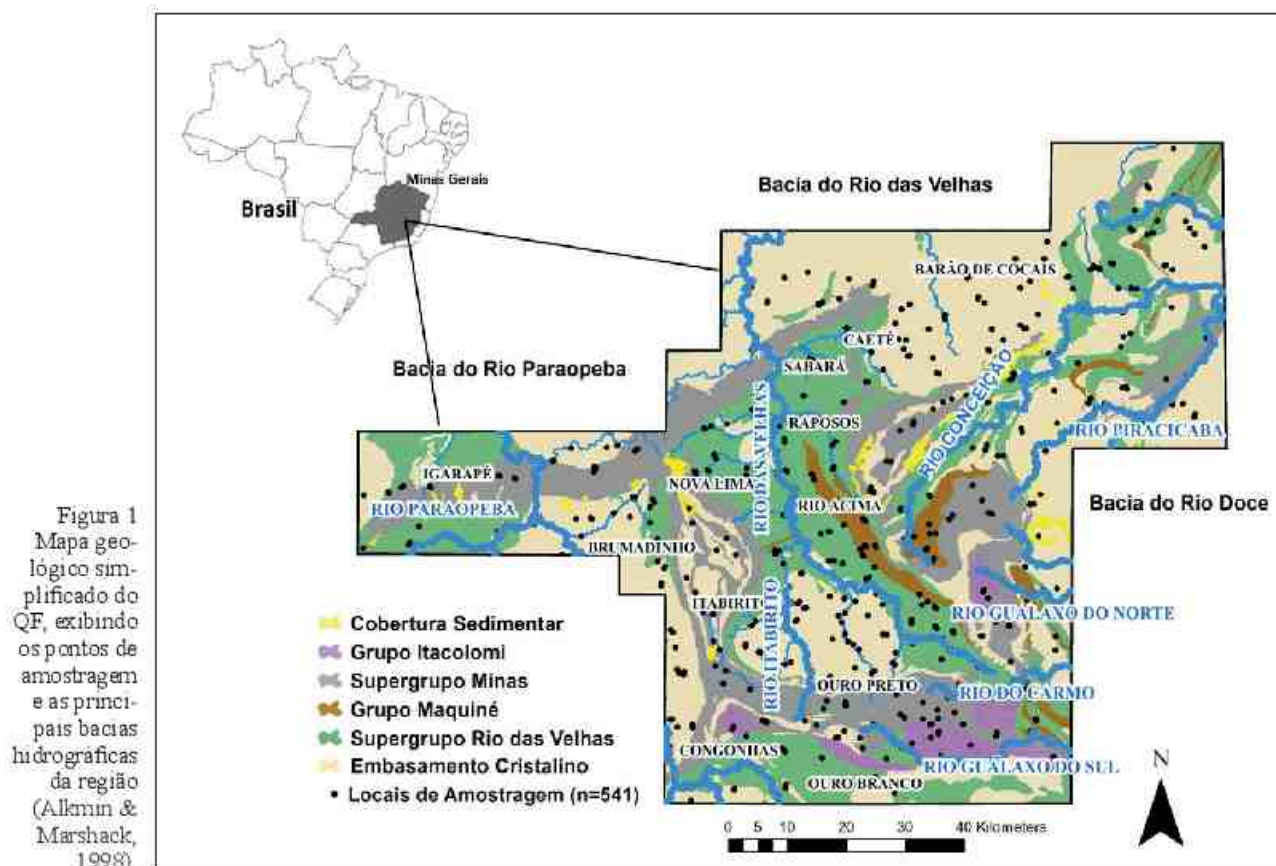
As amostras de sedimentos foram secas em temperatura ambiente, homogeneizadas e peneiradas, e uma grama da fração menor que 0,063 mm foi destinada ao processo de digestão por água régia (mistura HCl com HNO₃; 3:1), realizado no Laboratório de Geoquímica Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto. As concentrações de Mn nos sedimentos e águas superficiais foram determinadas por Espectrofotômetro de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), marca Spectro/Modelo Ciros CCD.

Os resultados das análises dos sedimentos foram controlados em relação ao material de referência LKSD-01 (CCNRP-Canadá), sendo obtido uma taxa de recuperação de 98,6% com um valor medido de 453,4 ± 10,5 mg.kg⁻¹ e o valor certificado de 460 mg.kg⁻¹. O limite de detecção para o Mn (elemento de interesse deste estudo) nos sedimentos de corrente é de 0,1 mg.kg⁻¹. Já para as amostras de água é de 1,2 mg/L.

2.3 Valores de Background

Com o objetivo de distinguir as concentrações geogênicas do Mn de valores anômalos nos sedimentos, foi utilizada a metodologia de separação por faixas de concentrações através de gráficos do tipo *boxplot*, onde as anomalias são definidas pelo Upper Inner Fence (UIF) (Reimann & Garret, 2005; Caritat *et al.*, 2007; Carranza, 2009). O tratamento estatístico bem como a elaboração do gráfico do tipo *boxplot* para o Mn foi realizado a partir dos softwares Minitab e EXCEL.

O *boxplot* divide os valores ordenados dos dados em quatro partes iguais, a partir da definição da mediana e depois dos quartis Q1 (25%) e Q3 (75%). O terceiro quartil (Q3) é considerado como valor de referência (*background*). Estes quartis superior e inferior definem a caixa central, que contém assim



aproximadamente 50% dos dados. A linha interna superior (UIF) é definida como o *box* multiplicado por 1,5 vezes o comprimento do *box* em direção ao máximo e ao mínimo, e foi considerada como alto valor de referência, e os resultados que estão acima do UIF são considerados *outliers*, chamados de anomalias (Matschullat *et al.*, 2000; Vicq *et al.*, 2018).

2.4 Confeção de Mapas Geoquímicos

A partir dos resultados obtidos das análises geoquímicas e com a utilização do software ArcGis[®] 10.5, foram confeccionados os mapas geoquímicos do Mn. Para tal, foi utilizada a ferramenta geoestatística de interpolação IDW (inverse distance weighted) conforme preconizado por Albanese *et al.* (2006) e Bai *et al.* (2009).

2.5 Metodologias para a Avaliação do Aporte de Manganês nos Sedimentos Fluviais

São conhecidos diversos métodos para quantificar e representar o grau de enriquecimento de

metais pesados nos sedimentos a partir de faixas de impactos de contaminação (Ridgway & Shimmield, 2002; Salomons & Förstner, 1984; Müller, 1969; Hakanson, 1980). Neste trabalho foram utilizadas duas metodologias que são descritas nas seções a seguir.

Fator de Enriquecimento (FE)

Este método normaliza as concentrações de metais pesados em relação a um outro metal de referência como Fe ou Al. O alumínio é um elemento conservador e um dos principais constituintes dos minerais argilosos, (Ryan & Windom, 1988), sendo amplamente utilizado uma vez que a redução do tamanho das partículas aumenta a área superficial específica e a capacidade de troca de cátions, bem como a concentração de poluentes nas partículas (Laybauer & Bidone, 2001).

Como o valor de *background* do Fe nos sedimentos de corrente do QF é de 196.000 ppm (Vicq *et al.*, 2015), o que corresponde a um valor quase 5

vezes superior ao da crosta superior da Terra (Wedepohl, 1995), e como elevados valores Fe tendem a subestimar o FE, optou-se, por esse motivo, pela utilização do Al como elemento normalizador, uma vez que o Al possui baixa mobilidade natural no meio ambiente.

O FE é calculado de acordo com a seguinte equação:

$$FE = \frac{(C_m/C_{vrl})_{Amostra}}{(B_m/B_{vrl})_{Vrl}} \quad (1)$$

Em que:

C_m é a concentração de determinado elemento no local de interesse;

C_{vrl} é a concentração do elemento de referência;

B_m é o valor de referência local do elemento em estudo;

B_{vrl} é o valor de referência local do elemento de referência.

Os Fatores de Enriquecimento podem fornecer uma visão sobre como diferenciar uma fonte antropogênica de um processo natural. FE próximos a 1 indicam uma fonte crustal, enquanto que valores maiores que 10 estão relacionados a fontes e/ou processos antropogênicos (Nolting *et al.*, 1999). Além disso, o FE também pode auxiliar na determinação do grau de contaminação do metal. Cinco categorias de contaminação são reconhecidas com base no fator de enriquecimento, segundo Sutherland (2000) a saber: $FE < 2$ deficiência de enriquecimento; $2 < FE < 5$ enriquecimento moderado; $5 < FE < 20$ enriquecimento significativo; $20 < FE < 40$ enriquecimento muito alto; $FE > 40$ enriquecimento extremamente alto.

Fator de Contaminação (FC)

O fator de contaminação é calculado de acordo com a seguinte equação:

Onde:

$$FC = \frac{C_{metal}}{C_{vrl}} \quad (2)$$

C_{metal} corresponde a concentração do metal da amostra

C_{vrl} é o valor de referência local do metal analisado).

Os valores de FC foram interpretados da seguinte forma: $FC < 1$ indica baixa contaminação; $1 < FC < 3$ é contaminação moderada; $3 < FC < 6$ é contaminação considerável; e $FC > 6$ é uma contaminação muito alta (Hakanson, 1980).

2.6 Análise das Correlações entre as Litologias e as Atividades Antropogênicas

Para analisar a influência da litologia e correlacioná-la com as atividades antrópicas foi realizado um levantamento junto aos dados disponibilizados em pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM, 2017) dos processos minerários em fase de concessão de lavra para Mn, e Fe-Mn.

Além disso, a partir da sobreposição dos mapas geológicos e dos pontos de amostragem, foram selecionadas as bacias de 3ª ordem que possuíam mais de 75% de sua área compostas essencialmente pelas litologias dos Supergrupo Rio das Velhas e Minas, posteriormente foi calculado o valor de *background* para o Mn devido à contribuição predominante destas unidades.

Com o objetivo de verificar uma possível correlação entre as atividades minerárias, as litologias do Supergrupo Minas e as elevadas concentrações de Mn nos sedimentos e águas superficiais do QF, foi gerado um mapa (Figura 4) onde estas informações, adicionadas de atividades minerárias de Fe paralisadas (FEAM, 2016) são sobrepostas.

3 Resultados & Discussão

3.1 Sedimentos Fluviais

As concentrações de Mn nos sedimentos de corrente variaram de 0,1 a 28.213 mg.kg⁻¹, apresentando uma concentração média de 1578 mg.kg⁻¹ (Tabela 1), 2,6 vezes maior que a média da crosta terrestre, que é de 600 mg.kg⁻¹ (Wedepohl, 1995). O manganês apresentou uma distribuição espacial (Figura 2) muito semelhante ao ferro, o que era esperado devido a sua alta correlação, já observada em outros trabalhos (Vicq *et al.*, 2015), a qual está relacionada ao raio iônico praticamente igual de ambos os elementos.

Mapeamento Geoquímico do Manganês e Avaliação da Qualidade de Sedimentos
Fluviais e Águas Superficiais do Quadrilátero Ferrífero, Brasil

Lucas Pereira Leão, Raphael de Vicq Ferreira da Costa, Mariângela Garcia Praça Leite & Hermínio Arias Nalini Júnior

	Unidade	Min	Máx	Média	Mediana	Q1	Q3
Mn	mg.kg ⁻¹	0,1	28.213	1578	780	360	1770

Tabela 1 Estatística Descritiva do Manganês de 541 amostras de Sedimentos de Corrente do Quadrilátero Ferrífero

Mn (mg.kg ⁻¹)	360–1770	Background	75%
	>1770–3885	Alto valor de referência	15%
	>3885	Anomalia	10%

Tabela 2 Faixas de Concentração e Classificação de Valores de Referência para o Manganês - Resultado de 541 amostras de Sedimentos de Corrente do Quadrilátero Ferrífero

Verificou-se que 75% das amostras de sedimentos apresentavam valores até 1770 mg.kg⁻¹, o que pode ser definido como valor de base regional (*background*). Uma faixa intermediária com concentrações entre 1770 e 3885 mg.kg⁻¹, considerada como altos valores de base, abrange 15% da área e grande parte destes pontos encontram-se em regiões que drenam sobre os itabiritos/hematitas e filitos do Supergrupo Minas (Figura 2 e 4). Tem-se ainda 10% da área com valores acima do UIF localizadas na porção Centro-Nordeste e na Faixa Sul-Norte do QF, que representam as anomalias e estão claramente relacionadas tanto com a influência antrópica quanto à geologia citada (Figura 2 e 4).

Os pontos anômalos verificados sobre os itabiritos/hematitas e filitos apresentam grande afinidade com o ferro e estão localizados basicamente em quatro partes do QF: Sudoeste (Itabirito, Ouro Preto, Congonhas e Belo Vale), Noroeste (Igarapé, Brumadinho, Itatiaiuçu e Sarzedo), Leste (Mariana, Catas Altas e Santa Bárbara) e Nordeste (Santa Bárbara, Catas Altas e Barão de Cocais) (Figura 2).

Na porção sudoeste do QF, ao longo de um trecho de aproximadamente 30 km no sentido sul-norte, que se inicia em Congonhas e se estende por Itabirito e Nova Lima, foram verificadas 13 anomalias com valores entre 1815 e 10.053 mg.kg⁻¹, das quais 10 também apresentaram Fe acima do valor de background (Vicq *et al.*, 2015). Esta região é caracterizada pela presença maciça de mineradoras (Figura 4), as quais interferem no processo de disponibilização do Mn para o meio (Mendonça, 2012; Nalini *et al.*, 2009).

No entanto, apesar de grande parte das anomalias estarem relacionadas itabiritos/hematitas e filitos do Supergrupo Minas, existem anomalias ligadas também a outras litologias, com 17% drenando sobre os gnaisses/granitos dos complexos metamórficos e 13% em bacias sobrepostas pelos xistos, principalmente do Grupo Dom Silvério.

Quando se comparam os teores de Mn nos sedimentos de corrente do QF com dados de outros rios no mundo (Tabela 3), observa-se que os sedimentos do QF são extremamente enriquecidos em Mn. O rio Rimac no Peru, conhecido mundialmente como um dos rios mais poluídos por atividades minerárias (Mendez, 2005), apresentou uma concentração máxima de 14.000 mg.kg⁻¹ de Mn, que é a metade da máxima observada neste estudo. Corroborando esta afirmativa, observou-se também que as concentrações de Mn nos sedimentos do QF são muito superiores às de vários rios já notadamente impactados por metais oriundos de atividades minerárias, tais como: Danúbio, Nilo, Tess e South Plate (Tabela 3).

Em relação aos valores do FE, foram verificadas 33 amostras de sedimentos com valor de FE maiores do que 10 (Tabela 4), que estão relacionados a fontes e/ou processos antropogênicos (Nolting *et al.*, 1999). Esses pontos se localizam sobretudo em sua grande maioria sobre as rochas da Formação Cauê, do grupo Itabira do Supergrupo Minas. Esta unidade litoestratigráfica hospeda os grandes depósitos de Fe do QF. Além disso 8 amostras apresentaram FE>40 (Enriquecimento extremamente alto), localizadas nas bacias do Rio Conceição, Paraoepba e Gualaxo do Norte, nas proximidades das cidades de Congonhas, Nova Lima, Barão de Cocais, Catas Altas e Mariana, sendo que todas estas cidades são reconhecidas pelas intensas atividades de mineração.

Com relação ao Fator de Contaminação, observou-se que 8 amostras possuem nível de contaminação elevada e 19 pontos apresentam um padrão considerável de contaminação (Tabela 4).

A distribuição geográfica destas amostras é a mesma observada nos valores elevados de FE, e FC principalmente:

- Bacia do Rio Conceição, onde foi verificada uma alta densidade de anomalias, com 14 pontos com valores acima do UIF, oscilando entre 4123 e 22.450 mg.kg⁻¹, drenando sobre os itabiritos/hema-

predominavam os gnaisses, granitos e migmatitos do Complexo Bonfim, juntamente com o Fe e o Pb, com valores oscilando entre 4600 e 28.213 mg.kg⁻¹ (ponto com maior teor de Mn de todo o QF). Esta litologia geralmente não apresenta altos teores destes elementos, o que pode sugerir uma interferência antrópica, em função das mineradoras presentes a montante destas bacias (Figura 4). Aliado a isso, estas concentrações excessivas podem estar relacionadas com o processo da coprecipitação do Mn pelos compostos de ferro (Reimann & Caritat, 1998).

- Bacia do Rio Gualaxo do Norte, principalmente nas comunidades de Passagem de Mariana, Antônio Pereira e dentro da cidade de Mariana, locais caracterizados por uma intensa mineração aurífera, a qual disponibilizou uma série de elementos para o meio, dentre estes o Fe e o Mn, conforme relatado por Costa (2007).

3.2 Águas Superficiais

As concentrações de Mn das amostras de águas superficiais do QF (Tabela 5) variaram entre

0,9 a 20.296 mg/L, com um valor de *background* de 269 mg/L. A faixa determinada como alto valor de referência se estende de 269 a 603,5 mg/L, sendo verificadas 93 amostras nesta faixa, e 42 amostras foram classificadas como anomalias com concentrações superiores a 603,5 mg/L (Tabela 6).

	Unidade	Min	Máx	Média	Mediana	Q1	Q3
Mn	mg.L ⁻¹	0,9	20.296	247,7	105,7	49,0	269,0

Tabela 5 Estatística Descritiva do Manganês de 541 amostras de Sedimentos de Corrente do Quadrilátero Ferrífero

Mn (µg.L-1)			
49-269	Background	75%	
>269-603,5	Alto valor de referência	17%	
>603,5	Anomalia	8%	

Tabela 6 Faixas de Concentração e Classificação de Valores de Referência para o Manganês - Resultado de 541 amostras de águas superficiais do Quadrilátero Ferrífero

O mapa geoquímico das concentrações de Mn nas águas do QF (Figura 3) exhibe um comportamento semelhante ao observado nos sedimentos de corrente, com anomalias concentradas nas bacias dos rios Paraoepeba, Conceição e Itabirito. São ob-

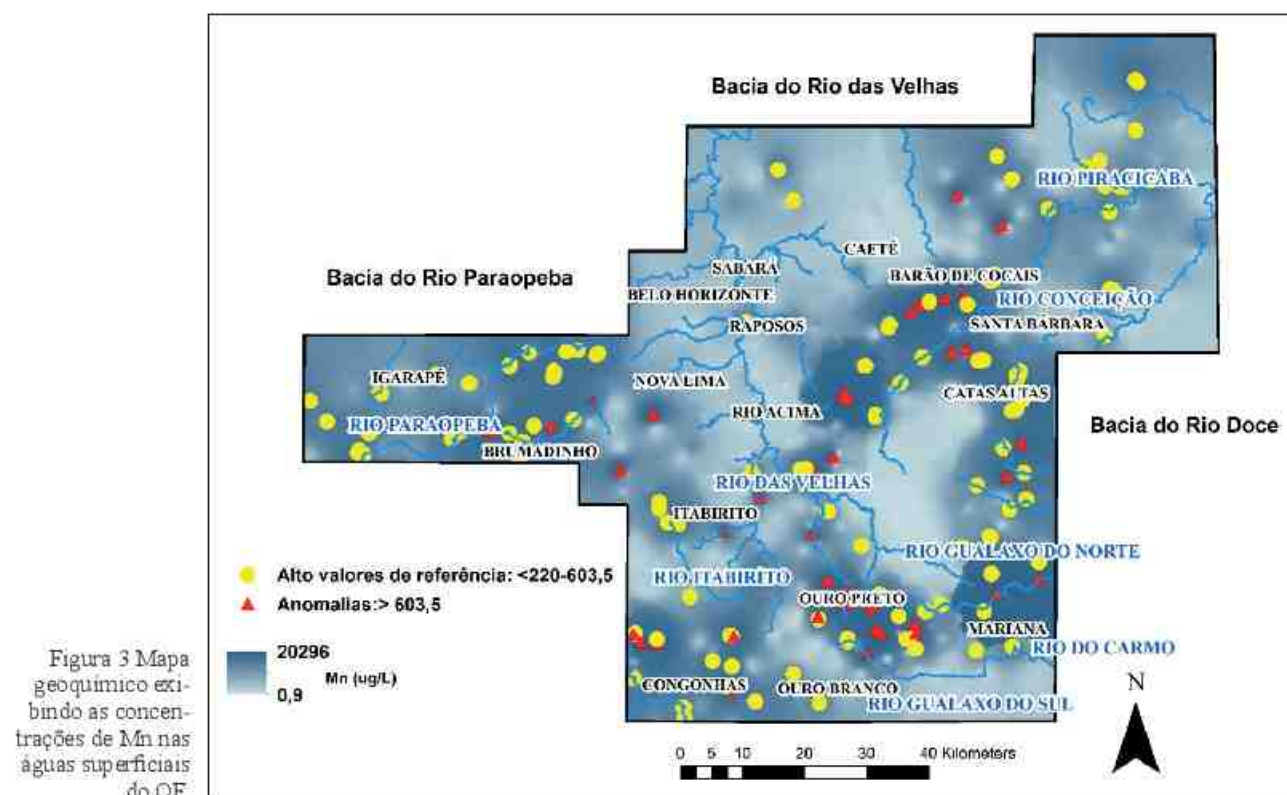


Figura 3 Mapa geoquímico exibindo as concentrações de Mn nas águas superficiais do QF

servados ainda elevados teores de Mn nas águas dos rios do Carmo nas cidades de Mariana e Ouro Preto, e na Bacia do rio das Velhas próximo às cidades de Itabirito e Rio Acima.

De acordo com a Portaria de Consolidação Nº 5, de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde (Brasil, 2017) o limite permitido de Mn para águas de consumo humano é de 100 mg/L. Foram verificados que 280 amostras de água (51,8%) apresentam conteúdo de Mn superior ao da legislação. Muitos dos pontos de amostragem deste estudo situam-se nas zonas rurais de diversas cidades, sendo a principal fonte de abastecimento de algumas comunidades, o que gera preocupação, uma vez que são raras análises de controle de potabilidade em relação ao Mn. Vale ressaltar que a maior concentração de Mn nas águas do QF foi observada na bacia do rio Doce, no rio do Carmo em um trecho dentro da cidade de Mariana.

3.3 Correlações entre as Litologias e/ou Atividades Antropogênicas

Apesar dos depósitos de Mn do QF possuírem como controle litoestratigráfico o Grupo Nova

Lima do Supergrupo Rio das Velhas (Pires, 1977) e a Formação Cauê do Grupo Itabira do Supergrupo Minas (Lobato *et al.*, 2001), as bacias com predominância de litologias do Supergrupo Rio das Velhas apresentaram um valor de Q3 de 1271 mg.kg⁻¹ Mn, abaixo do *background* calculado para todo QF, ao passo que as bacias com predominância de litologias do Supergrupo Minas apresentaram valor de Q3 de 3003 mg.kg⁻¹, aproximadamente 1,7 vezes o valor do *background* de Mn para todo QF (1770 mg.kg⁻¹).

Com relação à possível correlação entre as atividades minerárias, as litologias do Supergrupo Minas e as elevadas concentrações de Mn nos sedimentos e águas superficiais do QF, verificou-se que mais de 80% dos processos de lavra registrados no DNPM encontram-se sobre as litologias do Grupo Itabira do Supergrupo Minas, o que pode ser observado na Figura 4.

A maioria destes pontos encontram-se sobre áreas que estão com processo de concessão de lavra para Fe e /ou Mn. As mineradoras presentes nesta área, destacando-se a Vale S.A. e a CSN, são responsáveis por uma grande parte da produção de ferro do Brasil (DNPM, 2017). Na região a oeste

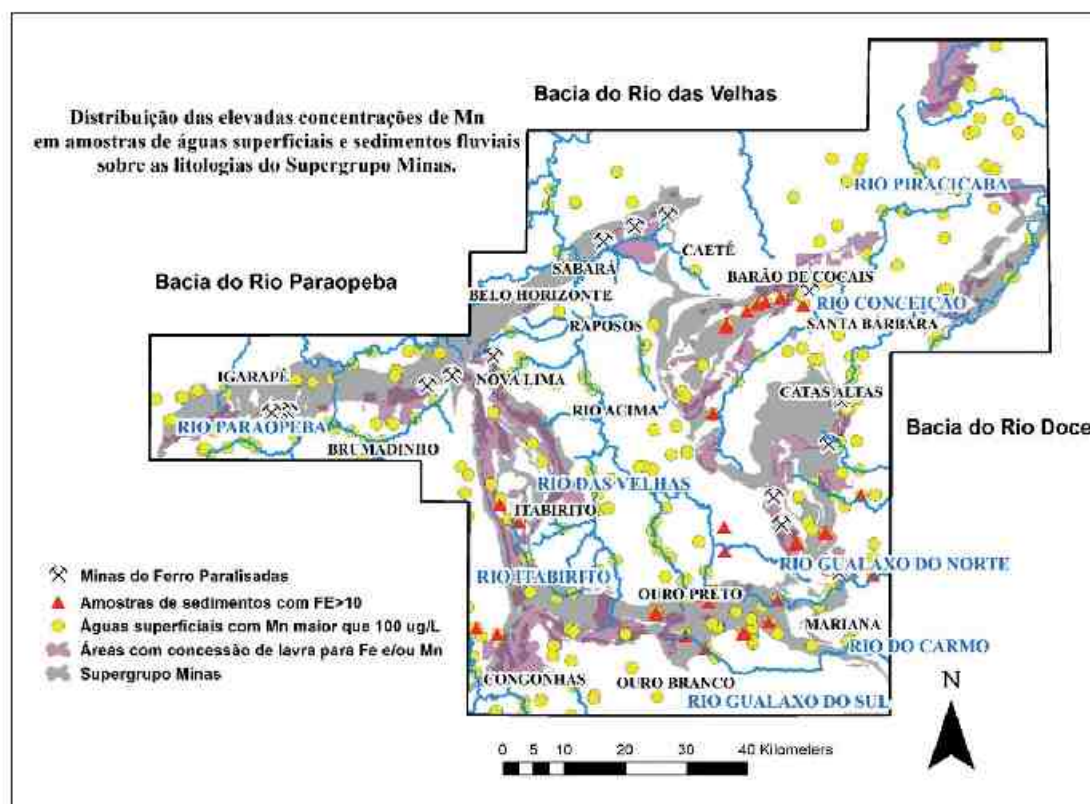


Figura 4 Mapa com a distribuição das litologias do Supergrupo Minas, áreas de concessão de lavra para Fe e/ou Mn (DNPM, 2017), atividades minerárias paralisadas de Fe (FEAM, 2016), concentrações de Mn em águas superficiais superiores ao limite aceitável para consumo humano (Brasil, 2017) e amostras de sedimentos com Fator de Enriquecimento (Hakanson 1980) superior a 10 que indica fonte e/ou processos antropogênicos (Nolting *et al.*, 1999).

do QF, ainda na bacia do rio Paraopeba, nas proximidades das cidades de Igarapé e Brumadinho, são observadas minerações de Fe paralisadas, algumas abandonadas, e próximas a elas amostras de água superficiais com concentrações excessivas de Mn.

Na borda oeste da Bacia do Rio das Velhas, nas cidades de Belo Vale, Itabirito e Nova Lima observa-se uma grande área com concessão de lavra para Fe e/ou Mn, além de diversas minerações em atividade. São verificados nessas áreas vários cursos d'água com sedimentos e águas contaminadas por Mn. Na parte central da bacia observam-se várias amostras de água com concentrações excessivas de Mn, esses cursos d'água drenam sobre as litologias do Supergrupo Rio das Velhas, o que configura um diferencial em relação a maioria dos outros pontos com concentrações excessivas do metal em estudo.

A porção da bacia do rio Doce presente no território do QF concentra o complexo minerário de Mariana, onde se destacam as empresas Vale S.A. e Samarco Mineradora S.A. e as atividades minerárias ao longo do rio Conceição, sendo a Anglo American uma das mais atuantes na região. Nota-se na bacia do rio Conceição o ponto com maior concentração de Mn nas amostras de sedimentos, sendo este ponto localizado em uma área com concessão de lavra concedida. Na bacia do rio Gualaxo do Norte, onde se localiza o complexo minerário de Mariana, observam-se vários pontos de águas e sedimentos contaminados por Mn. Vale salientar que essas amostras foram coletadas antes do rompimento da barragem de Fundão da mineradora Samarco, o que indica a ocorrência pretérita de contaminação por Mn nessa bacia.

4 Considerações Finais

Pela primeira vez, foram definidos valores regionais de *background* para o Mn em todo o QF, e estes valores são significativamente maiores que os teores médios da crosta terrestre e de outros locais da Terra.

Foram observadas 233 amostras sedimentos de corrente com concentrações superiores à média da crosta terrestre, o que corresponde a 43% dos

pontos analisados. É importante salientar ainda, que 33 amostras de sedimentos apresentaram enriquecimento de Mn em função de fonte e/ou processos antrópicos

O estudo permitiu também a definição de valores de base para os diferentes tipos de litologia do QF, o que permite delinear o comportamento do elemento em cada tipo de rocha, o que proporciona a detecção de anomalias com mais acurácia.

Elevadas concentrações de Mn, potencialmente prejudiciais à saúde humana, foram encontradas em águas superficiais em todas as três principais bacias que dividem o território do QF (Rio das Velhas, Rio Doce e Rio Paraopeba). No entanto, os novos mapas geoquímicos gerados ajudam a desvendar estes riscos ambientais e irão ajudar os órgãos ambientais a executar um melhor controle ambiental.

Encontraram-se ainda altos teores de Mn em áreas com alta densidade populacional, tais como a cidade de Mariana, onde foi observado um valor de 20.296 mg/L, que corresponde a mais de 200 vezes o limite permitido de Mn em águas para consumo humano. Isso demonstra que estas áreas necessitam ser monitoradas com atenção pelas autoridades ambientais e de saúde.

A principal fonte de Mn do QF são as litologias do Supergrupo Minas, sobretudo do Grupo Itabira, onde foram observadas as maiores concentrações tanto em águas quanto em sedimentos. No entanto, apesar da ocorrência natural de elevadas concentrações, a ação antrópica, relacionada às minerações e aos processos industriais, atua como um elemento potencializador destes altos teores, uma vez que a maioria dos pontos contaminados situam-se em bacias que possuem alguma atividade minerária de Fe e/ou Mn.

5 Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio financeiro das instituições CNPq, FAPEMIG e CAPES.

6 Referências

- Albanese, S.; De Vivo, B.; Lima, A. & Cicchella, D. 2006. Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 93: 21 - 34.
- Alkmim, F.F.; & Marshak, S. 1998. Transamazonian Orogeny

Mapeamento Geoquímico do Manganês e Avaliação da Qualidade de Sedimentos Fluviais e Águas Superficiais do Quadrilátero Ferrífero, Brasil

Lucas Pereira Leão, Raphael de Vicz Ferreira da Costa, Mariângela Garcia Praça Leite & Herminio Arias Nalini Júnior

- in the Southern São Francisco Craton Region, Minas Gerais, Brazil: evidence for Paleoproterozoic collision and collapse in the Quadrilátero Ferrífero. *Precambrian Research*, 90: 29-58
- Bai, J.; Porwal, A., Hart, C., Ford, A. & Yu, L. 2009. Mapping geochemical singularity using multifractal analysis: Application to anomaly definition on stream sediments data from Funin Sheet, Yunnan, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 104: 1-11
- Bølviken, B., Bogen, J., Jartun, M., Langedal, M., Ottesen, R. T. & Volden, T. 2004. Overbank sediments: a natural bed blending sampling medium for large-scale geochemical mapping. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 74:183-199
- Boudissa, S. M., Lambert, J., Müller, C., Kennedy, G., Gareau, L., & Zayed, J. 2006. Manganese concentrations in the soil and air in the vicinity of a closed manganese alloy production plant. *Science of the Total Environment*, 361: 67-72
- Brasil. Departamento Nacional de Produção Mineral 2017. Anuário Mineral Brasileiro Principais Substâncias Metálicas / Coord. Geral Wagner Fernandes Pinheiro, Osvaldo Barbosa Ferreira Filho, Carlos Augusto Ramos Neves, Equipe Técnica por Marina Dalla Costa. [et al.], - Brasília: DNPM 33 p. il
- Brasil. Ministério da Saúde. Portaria de Consolidação nº5, de 28 de setembro de 2017. Diário oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, n 190, 03 out. 2017
- Caritat, P., Lech, M.E., Jaireth, S., Pyke, J. & Fisher, A., 2007. *Riverina Region Geochemical Survey, Southern New South Wales and Northern Victoria*. Cooperative Research Centre For Landscape Environments And Mineral Exploration Open File Report, 234, 843 pp
- Carranza, E.J.M. 2009. *Geochemical Anomaly and Mineral Prospectivity Mapping in GIS. Handbook of exploration and environmental geochemistry*, vol. 11. Elsevier publications Budapest Hungria. 310 p
- Costa, A. T. 2007. *Registro histórico de contaminação por metais pesados, associadas à exploração aurífera no alto e médio curso da bacia do Ribeirão do Carmo, QF: um estudo de sedimentos de planícies de inundação e terraços aluviais*. Universidade Federal de Ouro Preto, Tese de Doutorado, 286 p
- FEAM - Fundação Estadual do Meio Ambiente 2016. F981c Cadastro de minas paralisadas e abandonadas no Estado de Minas Gerais / Fundação Estadual do Meio Ambiente. --- Belo Horizonte: Feam 38 p. ; il
- Gadd, G.M. 2010. Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation. *Microbiology*, 156: 609 - 643
- Ge, X.X., Cai, G.P. & Zeng, G.M. 2004. Study on harmless disposal and comprehensive utilization of manganese sulfate waste residue. *Chinas Manganese Ind* 22.11 - 14
- Håkanson, L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Res*, 14: 97 - 1001
- Heiny, J.S., & Tate, C.M. 1997. Concentration distribution comparison of selected trace elements in bed sediment fish tissue in the South Platte River Basin U.S.A. 1992-1993. *Arch. Environ. Con. Tox*, 32: 246 - 259
- Homoncik, S.C., MacDonald, A.M., Heal, K.V., O'Dochartaigh, B.E. & Ngwenya, B.T. 2010. Manganese concentrations in Scottish groundwater. *Sci. Total Environ*, 408: 2467-2473
- Hudson-Edwards, K., Macklin, M. & Taylor, M. 1997. Historic metal mining inputs to Tees river sediment, *Sci. Total Environ*, 194/195 437 - 445
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística: Censo Nacional - 2010. Material disponível on line através do site: <http://www.censo2010.ibge.gov.br/> Acesso em 04/04/2015
- Laybauer, L., & Bidone, E.D. 2001. Caracterização textural dos sedimentos de fundo do Lago Guaíba (Sul do Brasil) e sua importância em diagnósticos ambientais. *Pes. Geo-ciências*, 28: 13-26
- Lobato, L.M., Ribeiro-Rodrigues, L.C., Zucchetti, M., Noce, C.M., Baltazar, O.F., Silva, L.C. & Pinto, C.P. 2001. Brazil's premier gold province: Part I. The tectonic, magmatic, and structural setting of the Archean Rio das Velhas greenstone belt, Quadrilátero Ferrífero. *Mineralium Deposita*, 36:228 - 248
- Matschullat, J., Ottenstein, R. & Reimann, C. 2000. Geochemical background - can we calculate it? *Environmental Geology*, 39: 990 - 1000
- Mendez, W. 2005. *Contamination of Rimac River Basin Peru, due to mining tailings*. The Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, Master Thesis, Environmental Engineering and Sustainable Infrastructure,
- Mendonça F. P. C. 2012. *Influência da mineração na geoquímica das águas superficiais e nos sedimentos no alto curso da bacia do ribeirão Mata Porcos, Quadrilátero Ferrífero - Minas Gerais*, Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Geologia, Dissertação de Mestrado, 155 p
- Meneses, I., Renger, F.E. & Deschamps, E. 2011. History and socioeconomy - Iron Quadrangle. In: Deschamps E, Matschullat J. Arsenic: natural and anthropogenic. Arsenic in the environment 4, 6: 73 - 80.
- Michalke, B., & Fernsebner, K. 2014. New insights into manganese toxicity and speciation. *Journal of Trace Elements Med Biol*, 28: 106 - 116
- Müller, G. 1969. Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River. *Geojournal*, 2: 108 - 118
- Nalini Jr, H.A. 2009. Estudos geoambientais no Quadrilátero Ferrífero. Mineração e Sustentabilidade. Projeto enviado à FAPEMIG. Departamento de Geologia UFOP, Minas Gerais, 52 p
- Nolting, R.F., Ramkema, A. & Everaerts, J.M. 1999. The geochemistry of Cu, Cd, Zn, Ni and Pb in sediment cores from the continental slope of the Banc d'Arguin (Mauritania). *Cont Shelf Res*, 19: 665 - 91
- Parra, R.R., Roeser, H.M.P., Leite, M.G.P., Nalini Jr, H.A., Guimarães, A.T.A., Pereira, J.C. & Friese, K. 2007. Influência Antrópica na Geoquímica de Água e Sedimentos do Rio Conceição, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais - Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, 21: 036 - 049
- Paschke, M.W., Valdecantos, A. & Redente, E.F. 2005. Manganese toxicity thresholds for restoration grass species. *Environmental Pollution*, 135: 313 - 322
- Pires, F.R.M. 1977. *Geologia do distrito manganês/ferro de Conselheiro Lafaiete, MG*. Rio de Janeiro, UFRJ, Dissertação de Mestrado, 344p
- Reimann, C. & Caritat, P. de. 1998. Chemical elements in the environment: Factsheets for the geochemist and envi-

**Mapeamento Geoquímico do Manganês e Avaliação da Qualidade de Sedimentos
Fluviais e Águas Superficiais do Quadrilátero Ferrífero, Brasil**

Lucas Pereira Leão, Raphael de Vicq Ferreira da Costa, Mariângela Garcia Praça Leite & Hermínio Arias Nalini Júnior

- ronmental scientist. *Springer*, Heidelberg; 398 p.
- Reimann, C. & Garrett R.G. 2005. Geochemical background - concept and reality. *Science of the Total Environment*, 350: 12 - 27.
- Ridgway, J., & Shimmield, G. 2002. Estuaries as repositories of historical contamination and their impact on shelf seas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55: 903 - 928.
- Rifaat, A.E. 2005. Major controls of metals' distribution in sediments off the Nile Delta Egypt. *Egypt J. Aquat. Res.*, 31: 16-28.
- Ryan, J. D. & Windom, H. L. 1988. A geochemical and statistical approach for assessing metal pollution in coastal sediments. In *Metals in Coastal Environments of Latin America*, Springer-Verlag, 47-58.
- Sakan, S.M., Djordjevic, D.S., Manojlovic, D.D. & Polic, P.S. 2009. Assessment of heavy metal pollutants accumulation in the Tisza river sediments. *J. Environ. Manage.*, 90: 3382-3390.
- Salomons, W. & Förstner, U. 1984. *Metals in the hydrocycle*. Springer, Berlin Heidelberg Tokyo.
- Singh, M., Ansari, A. A., Müller, G. & Singh, I.B. 1997. Heavy metals in freshly deposited sediments of Gomti river (a tributary of the Ganga river): effects of human activities. *Environ. Geol.*, 29:246-252.
- Sutherland, R.A. 2000. Bed sediment associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, 39: 611-627.
- United States Environmental Protection Agency - USEPA. 2001. *Sediment Sampling Guide and Methodologies*. Division of Surface Water. Columbus 2: 1 - 35.
- 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.
- Vicq, R., Matschullat, J., Leite, M.G.P., Nalini Jr, H.A. & Mendonça, F.P.C. 2015. Iron Quadrangle stream sediments, Brazil: geochemical maps and reference values. *Environmental Earth Sciences*, 7: 25 - 35.
- Vicq, R., Matschullat, J., Leite, M.G.P., Nalini Jr, H.A. & Leão, L.P. 2018. Geochemical mapping of potentially hazardous elements in surface waters and stream sediments of the Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Geochimica Brasiliensis*, 32: 243 - 267.
- Weber, A.A., Moreira, D.P., Melo, R.M.C., Vieira, A.B.C., Prado, P.S., da Silva, M.A.N., Bazzoli, N. & Rizzo, E. 2017. Reproductive effects of oestrogenic endocrine disrupting chemicals in *Astyanax rivularis* inhabiting headwaters of the Velhas River, Brazil. *Sci Total Environ.*, 592: 693 - 703.
- Wedepohl, K. H. 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 59:1217 - 1232.
- Woitke, P., Wellnitz, J., Helm, D., Kube, P., Lepom, P. & Litherat, P. 2003. Analysis and assessment of heavy metal pollution in suspended solids and sediments of the river Danube. *Chemosphere*, 51:633 - 642.
- Yongming, H., Peixuan, D., Junji, C. & Posmentier, E. 2006. Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China. *Sci. Total Environ.*, 355: 176 - 186.
- Zoni, S. & Lucchini, R.G. 2013. Manganese exposure: Cognitive, motor and behavioral effects on children: A review of recent findings. *Curr. Opin. Pediatr.*, 25: 255-260.