

Potencial de risco dos sedimentos de fundo afetados por rejeitos de mineração oriundos da barragem de Fundão/ Brasil

Risk potential of bottom sediments affected by mining tailings from the Fundão dam/ Brazil

Riesgo potencial de sedimentos del fondo afectados por relaves mineros de la presa Fundão/ Brasil

Recebido: 28/04/2020 | Revisado: 01/05/2020 | Aceito: 20/05/2020 | Publicado: 27/05/2020

Deyse Almeida dos Reis

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

Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil

E-mail: deysereis.reis@gmail.com

Lilian de Souza Marques

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0048-3853>

Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil

E-mail: smbio.lilian@gmail.com

Laura Pereira do Nascimento

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4895-4498>

Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil

E-mail: lauraimg@gmail.com

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. Os sedimentos de fundo foram uma das matrizes ambientais mais afetadas pelo desastre. Com o objetivo de avaliar o potencial de risco dessas matrizes e o risco ecológico do rio citado foram

coletadas amostras em quatro estações amostrais no trecho a montante e a jusante ao desastre ambiental. Essas amostras foram analisadas de acordo com procedimento BCR 701, obtendo metais nas frações trocável, redutível, oxidável e residual. Na fase trocável em que os metais e semimetais estão potencialmente disponíveis aos organismos aquáticos foram mensuradas concentrações de bário, cobre, ferro, manganês e zinco apresentaram porcentagem em todas as estações de amostragem variando de 3,7-61,0%, 6,1-10,8%, 0,2-7,6%, 1,6-23,1% e 4,1-16,7%. Em relação ao potencial do risco ecológico observou-se um maior risco ecológico nas estações afetadas pelos rejeitos de minério de ferro da barragem. As concentrações de bário apresentaram risco médio a extremamente alto nas estações de amostragem analisadas. Esse resultado possivelmente indica que suas concentrações no rio Gualaxo do Norte podem provocar efeitos deletérios à biota aquática.

Palavras-chave: Desastre ambiental; Extração sequencial; Metais; Quadrilátero Ferrífero; Rio Doce.

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 the Bento Rodrigues sub-district, Mariana, Minas Gerais/ Brazil. Bottom sediments were one of the environmental matrices most affected by the disaster. In order to assess the risk potential of these matrices and the ecological risk of the aforementioned river, samples were collected from four sample stations on the stretch upstream and downstream of the environmental disaster. These samples were analyzed according to procedure BCR 701, obtaining metals in the exchangeable, reducible, oxidizable and residual fractions. In the exchangeable phase in which metals and semimetals are potentially available to aquatic organisms, concentrations of barium, copper, iron, manganese and zinc were measured, showing a percentage in all sampling stations ranging from 3.7-61.0%, 6.1 -10.8%, 0.2-7.6%, 1.6-23.1%, and 4.1-16.7%. Regarding the potential for ecological risk, there was a greater ecological risk in the stations affected by the iron ore tailings from the dam. Barium concentrations presented medium to extremely high risk at the sampling stations analyzed. This result possibly indicates that its concentrations in the Gualaxo do Norte River may cause harmful effects to aquatic biota.

Keywords: Environmental disaster; Sequential extraction; Metals; Iron Quadrilateral; Doce 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. Los sedimentos del fondo fueron una de las matrices ambientales más afectadas por el desastre. Para evaluar el potencial de riesgo de estas matrices y el riesgo ecológico del río antes mencionado, se recolectaron muestras de cuatro estaciones de muestreo en el tramo aguas arriba y aguas abajo del desastre ambiental. Estas muestras fueron analizadas según el procedimiento BCR 701, obteniendo metales en las fracciones intercambiables, reducibles, oxidables y residuales. En la fase intercambiable en la que los metales y los semimetales están potencialmente disponibles para los organismos acuáticos, se midieron las concentraciones de bario, cobre, hierro, manganeso y zinc, mostrando un porcentaje en todas las estaciones de muestreo que oscila entre 3.7-61.0%, 6.1 -10.8%, 0.2-7.6%, 1.6-23.1% y 4.1-16.7%. Con respecto al potencial de riesgo ecológico, hubo un mayor riesgo ecológico en las estaciones afectadas por los relaves de mineral de hierro de la presa. Las concentraciones de bario presentaron un riesgo medio a extremadamente alto en las estaciones de muestreo analizadas. Este resultado posiblemente indica que sus concentraciones en el río Gualaxo do Norte pueden causar efectos nocivos para la biota acuática.

Palabras clave: Desastre ambiental; Extracción secuencial; Metales; Cuadrilátero de hierro; Rio Doce.

1. Introdução

Numa bacia hidrográfica é importante a investigação das concentrações totais de metais dos sedimentos. No entanto, o estudo das concentrações é incompleta e não fornecem informações sobre a mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade dos elementos. Portanto, podem não ser capazes de demonstrar a dimensão exata da poluição e/ou contaminação. Segundo Förstner (2004), os sedimentos sempre atuam como reservatórios de elementos, por isso seu potencial de risco de contaminação ao meio ambiente sempre deve ser considerado. A formação desses complexos regula a distribuição, mobilidade, a biodisponibilidade e consequentemente a toxicidade dos metais de acordo com as condições ambientais (Rauret, 1998).

A mobilidade dos metais citada no parágrafo acima depende de múltiplos fatores, como as características dos sedimentos e a forma química do metal, as quais determinam o quanto as concentrações dos elementos estão móveis, lábeis ou disponíveis para as espécies

que vivem num determinado meio (Rao et al., 2008). A mudança de fase é comandada por processos como decomposição-ressuspensão, sorção-adsorção e complexação-descomplexação (Ruiz, 2001). Esses processos são controlados principalmente por pH, potencial redox e agentes complexantes dissolvidos na matéria orgânica (Rauret, 1998).

A determinação da mobilidade dos metais pode ser realizada por meio de técnicas de extração sequencial (Li & Cai, 2015; Maia, 2017), um método difundido e estabelecido para o fracionamento do teor de metais em solos e sedimentos (Nemati et al., 2011). Essa técnica consiste na aplicação de reagentes para uma série de extrações contínuas em amostras de solo ou sedimentos, utilizando soluções pré-definidas, levando em consideração fatores como o tipo de reagente, concentração, temperatura e tempo. As frações encontradas fornecem informações sobre a proporção do metal que está associada a uma determinada fase geoquímica (Rao et al., 2008).

Diante da diversidade dos procedimentos de extração, a *Community Bureau of Reference*, baseada nas modificações do método proposto por Tessier et al. (1979), criou um procedimento padronizado de extração em três etapas, sendo conhecido por BCR 701, obtendo metais nas frações trocável, redutível (metais associados a óxidos de ferro e manganês), oxidável (metais associados à matéria orgânica e sulfetos) e residual (metais associadas à fração não silicática dos sedimentos).

Na fase trocável são determinados os metais solúveis em água e ácido fraco; trocáveis que são fracamente retidos na superfície dos sedimentos por interação eletrostática fraca e aqueles que foram coprecipitados com os carbonatos (Oyeyiola et al., 2014). Metais ligados a esta fase são considerados potencialmente disponíveis aos organismos aquáticos, pois são mais facilmente liberados no ambiente e prontamente disponíveis para a absorção biológica.

Metais extraídos na fase redutível correspondem aos metais associados a óxidos de ferro e manganês, que podem estar no sedimento como aglomerantes entre as partículas, ou recobrando-as, e apresentam uma grande superfície para adsorver metais, além de serem termodinamicamente instáveis em condições anóxicas (Oyeyiola et al., 2014).

Na fase oxidável correspondem aos metais associados à matéria orgânica e sulfeto e podem ser liberados, com a degradação da matéria orgânica, em condições oxidantes. Esta etapa simula a disponibilidade de metais em períodos relativamente longos em que ocorre variação acentuada sob condições ambientais, mas que podem ser mobilizados por processos de decomposição, uma vez que metais ligados à matéria orgânica e ao sulfeto podem ser facilmente liberados sob condições oxidantes.

Na última etapa, fase redutível, ocorre a extração de metais no retículo cristalino de minerais primários e secundários. Metais extraídos predominantemente nesta fase não são esperados para ser disponíveis em solução num breve período de tempo sob condições normalmente encontradas na natureza (Tessier et al., 1979). Portanto, as concentrações nessa fase não são de preocupações emergentes.

O procedimento de extração citado tem sido adotado em diversos estudos ambientais que buscam avaliar o potencial de mobilidade e disponibilidade de metais e semimetais entre as fases geoquímicas, principalmente em sedimentos de bacias hidrográficas contaminadas por esses elementos químicos (da Silva et al., 2002; Pereira et al., 2007; Silva et al., 2018). Ainda alguns autores avaliam o potencial de risco ecológico dos resultados obtidos na fase trocável por meio do código da avaliação do risco (RAC). Essa avaliação considera o percentual de metais associados à fração trocável, onde os elementos químicos estão fracamente ligados aos sedimentos, portanto possuem maior possibilidade de serem apresentados remobilizados (Passos et al., 2010). Para Rodrigues (2012), essa avaliação é uma ferramenta que propicia informações essenciais e importantes nos estudos de mobilidade de metais em sedimentos fluviais e auxilia na gestão de risco dos sedimentos fluviais.

Diante as informações supracitadas esta pesquisa teve como objetivo avaliar o potencial de risco dos sedimentos do Rio Gualaxo do Norte. Esse afluente foi o primeiro atingido pelo desastre ambiental ocorrido em 2015 com o rompimento da barragem de minério de ferro num subdistrito de Mariana- Brasil.

2. Metodologia

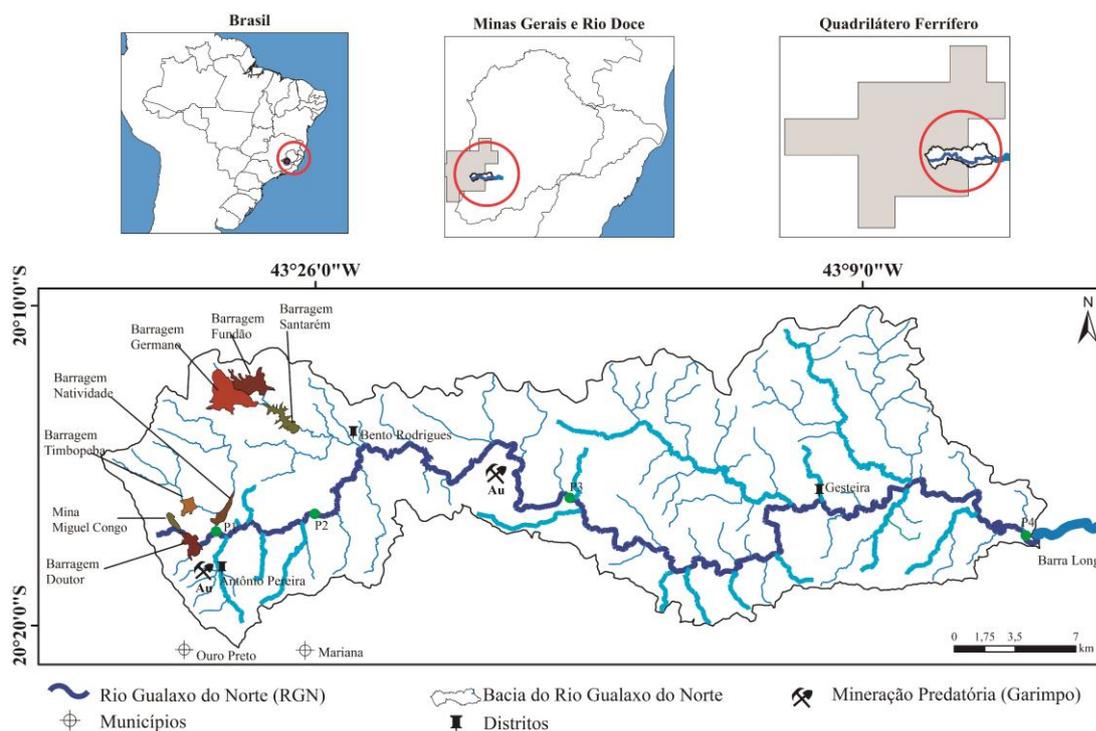
2.1 Tipo de pesquisa

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 (Figura 1).

Figura 1- Localização da bacia hidrográfica do rio Gualaxo do Norte e das estações amostrais.



Fonte: Os próprios autores.

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, MG.

A bacia hidrográfica está inserida no bioma Mata Atlântica, cuja grande fitofisionomia evidenciada é a Floresta Estacional semidecidual, destacando-se também a cobertura por capoeiras, pastagens e silvicultura (Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural do Estado de Minas Gerais- EMATER, 2017). Algumas espécies nativas da região constam em listas oficiais de espécies ameaçadas: *Dalbergia nigra* (jacarandá-cabiúna), *Melanoxylon braúna* (braúna) e *Euterpe edulis* (palmito), todas na categoria vulnerável (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis- IBAMA, 2015).

O clima da região é o Cwa, clima temperado com inverno seco e verão chuvoso, sendo a temperatura média do mês mais frio inferior a 18 °C e a do mês mais quente superior a 22 °C, de acordo com a classificação de Köppen (1931). Geralmente, a estação chuvosa ocorre entre os meses de outubro e março, e a estação de estiagem entre junho e setembro.

Quanto às unidades geológicas, o rio Gualaxo do Norte percorre vários tipos de rochas: dolomito, filito, granulitos de composição enderbítica e granítica, itabirito, metagrauvaca, ortognaisses com intercalações de anfibolito metaultramáfica, quartzito, quartzo xisto, rocha metamórfica e xisto. 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 (EMATER, 2017).

Percebe-se que ocorrem diversas atividades na bacia e que a ausência de planejamento no uso e ocupação do solo, aliada a políticas inadequadas, tem permitido a ocorrência crescente de impactos com reflexos negativos na referida bacia hidrográfica. Um dos impactos negativos cita-se o rompimento da barragem de Fundão que acometeu o rio Gualaxo do Norte.

2.3 Amostragem de sedimentos

Foram coletadas amostras de sedimentos em agosto de 2016 (estação de estiagem) de quatro estações amostrais: duas estações estão localizadas a montante (P1 e P2) e duas a jusante do desastre ambiental (P3 e P4). Essas estações foram selecionadas por pertencerem ao rio principal e são as primeiras de cada trecho estudado (P1 e P3) e as últimas (P2 e P4).

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. Elas foram então aquecidas pela placa de aquecimento (Ethik Technology-Nova Ética, Brasil) com temperatura entre 90 °C e 100 °C por 2h. Em seguida, as 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, Agilent Model 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 120% (Tabela 1).

Tabela 1- Taxas de recuperação obtidas para validar métodos de análise de metais/semimetais usando materiais de referência certificados.

	VR (mg kg ⁻¹)	VO (mg kg ⁻¹)	TR (%)
Fe	35,0	37,3	106,6
Mn	1840,0	1815,0	98,6
As	— ^a	— ^a	— ^a
Ba	— ^a	— ^a	— ^a
Pb	40,0	38,0	95,0
Ni	23,0	26,2	114,0
Zn	200,0	193,0	97,5
Ca	— ^a	— ^a	— ^a
Cu	36,0	38,7	107
Cr	29,0	34,7	120
Mg	— ^a	— ^a	— ^a
K	— ^a	— ^a	— ^a
Na	— ^a	— ^a	— ^a

^aNão foi certificado. Valores de referência certificados (VR); valores obtidos a partir da análise de materiais de referência certificados (VO); e taxa de recuperação (TR) para cada metal.

Fonte: Os próprios autores.

Percebe-se na Tabela 1 que as taxas de recuperação foram superiores a 95%, ou seja, os valores foram ideias para validação dos resultados. A concentração de alguns metais e semimetais não foram certificados devido não apresentar valores de referências para o procedimento adotado, porém os cuidados analíticos foram mantidos para evitar a contaminação das amostras pelos tais elementos químicos.

2.4 Extração sequencial

Materiais e reagentes

Os padrões foram preparados com as mesmas soluções de extração, a fim de se minimizarem efeitos de matriz durante as determinações por absorção atômica. As vidrarias e recipientes plásticos foram lavados com detergente Extran 5%, enxaguados e mantidos imersos em HNO₃ (30%) por 24 h, após o tempo decorrido foram novamente enxaguados com água deionizada e secos em estufa antes de iniciar o procedimento. Todos os reagentes utilizados foram de grau de pureza analítica e as soluções preparadas utilizando água ultra pura, obtida por sistema de purificação do equipamento Millipore, modelo Milli-Q.

Para a realização da extração sequencial pelo método BCR-701 foram utilizados os seguintes reagentes: ácido acético (CH₃COOH), cloridrato de hidroxilamina (NH₂OH.HCl), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e acetato de amônio (CH₃COONH₄) todos da marca Merck (Alemanha).

Procedimento analítica da extração sequencial

Para o estudo de concentrações de metais/semimetais em fases geoquímicas, quatro estações amostrais foram selecionadas, priorizando duas a montante da barragem de Fundão (P1 e P2) e duas a jusante (P3 e P4).

A metodologia adotada para o fracionamento por extração sequencial, em três fases, mais a fase residual, foi desenvolvida pelo “*Standard, Measurements and Testing Program*”-BCR. Um resumo deste protocolo está descrito no Quadro 1.

Quadro 1- Protocolo analítico BCR, adaptado para 1 g de amostra.

Fase	Reagentes	VOLUME (mL)	T (°C)	Tempo de extração	
Trocável	0,11 mol L ⁻¹ de CH ₃ COOH	20	22 ± 5	Agitação mecânica em agitador do tipo “end-over-end”, por 16 h (“overnight”)	
Redutível	0,5 mol L ⁻¹ de NH ₂ OH.HCl acidificado com HNO ₃ 2 mol L ⁻¹	20	22 ± 5	Agitação mecânica em agitador do tipo “end-over-end”, por 16 h (“overnight”)	
Oxidável	8,8 mol L ⁻¹ de H ₂ O ₂	10	22 ± 5	Digestão por 1 h com agitação ocasional	
			85 ± 2	Digestão por 1 h	
			85 ± 2	Digestão por 1 h	
Residual	1 mol L ⁻¹ de CH ₃ COONH ₄ (pH 2) Água Régia HCl/HNO ₃ (3:1)	20	22 ± 5	Digestão por 1 h com agitação ocasional	
			10	22 ± 5	Repouso por 16 h
				85 ± 2	Aquecimento por 2 h, com agitação ocasional

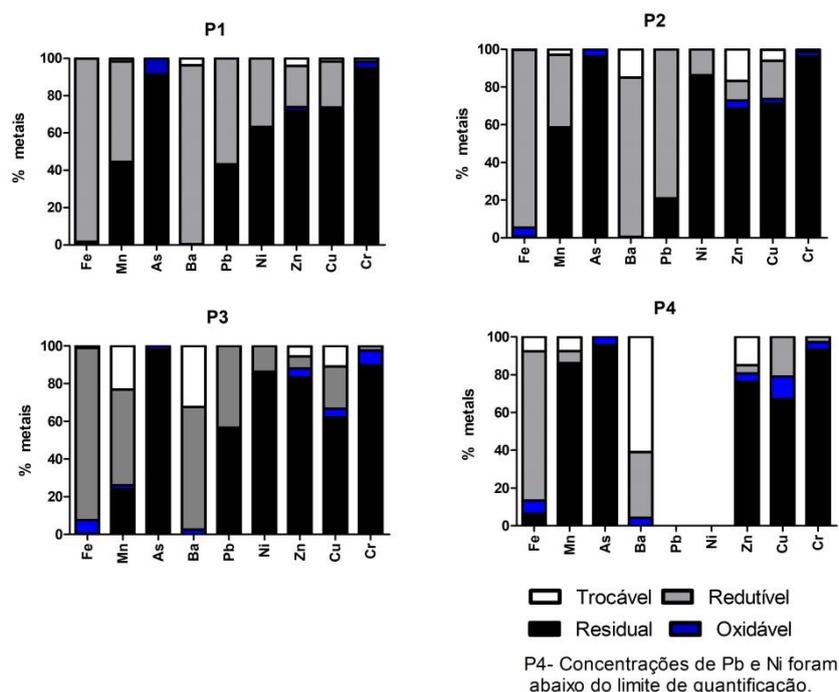
Fonte: Adaptado Pereira et al., 2007.

Percebe-se no Quadro 1 que a metodologia da extração sequencial é morosa e necessita de vários reagentes para obter os resultados necessários. Em cada fase geoquímica foram analisadas as concentrações de metais e semimetais usando a técnica analítica de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES, Agilent Model 725, Agilent Technologies, Alemanha). O material de referência, BCR-701 (*Community Bureau Reference*), foi utilizado para assegurar a qualidade de aplicação de tais procedimentos e brancos analíticos foram avaliados em todas as fases de extração.

3. Resultados e Discussão

Concentrações de metais ligadas à fase trocável são de interesse ambiental, pois são consideradas potencialmente disponíveis aos organismos aquáticos (Gao et al., 2018; Rao et al., 2008). Para a extração correspondente à fração trocável, os resultados indicam que as concentrações de bário, cobre, ferro, manganês e zinco apresentaram porcentagem em todas as estações de amostragem variando de 3,7-61,0%, 6,1-10,8%, 0,2-7,6%, 1,6-23,1% e 4,1-16,7%, respectivamente, conforme é apresentado na Figura 2.

Figura 2- Resultados da extração sequencial nas estações de amostragens.



Fonte: Os próprios autores.

Em relação à fração redutível, que também está potencialmente disponível, observou-se que ocorreu predominância residual do bário (P1, P2 e P3), ferro (todas as estações de amostragem) e manganês (P1 e P3), os quais possuem forte afinidade com essa fração, variando de 65,0-95,9%, 79,0-98,2% e 50,8-79,0%, respectivamente. Resultados contraditórios foram encontrados por Silva et al. (2018) que, ao estudarem sedimentos do Rio do Carmo, constataram predominância na fase redutível para o níquel e o cobalto. No entanto, os resultados coincidem com os valores obtidos por Rodrigues (2012) no rio Gualaxo do Norte, principalmente para as concentrações de bário.

Na fração oxidável, os metais podem ser complexados por meio do processo de bioacumulação com vários tipos de materiais orgânicos. Observou-se que não ocorreu predominância dos elementos analisados nessa fase nesta pesquisa. As baixas concentrações de metais na fração oxidável possivelmente devem-se ao baixo teor de matéria orgânica, principalmente nas estações P3 (0,06%) e P4 (0,10%) afetadas pelo desastre ambiental. Nesta fase ocorre a degradação de matéria orgânica sob condições oxidantes, desprendendo os metais solúveis em nível de traço ligados a este componente (Rauret, 1998). Nos estudos realizados por Silva et al. (2018), novamente os resultados contradizem os desta pesquisa, pois na fase oxidável predominaram cádmio e cobre nas estações de amostragem afetadas

pelos rejeitos de minério no Rio do Carmo e rio Doce. Esse resultado pode ser explicado pelas maiores concentrações de matéria orgânica mensuradas por Silva et al. (2018). Em estudos realizados por da Silva et al. (2002) no rio Tietê (São Paulo, Brasil), as concentrações nesta fase foram maiores, porém as concentrações de matéria orgânica eram superiores ao deste estudo.

Na fase residual, os metais estão quimicamente estáveis e biologicamente inativos, ou seja, fazem parte da matriz do sedimento e representam baixo risco ao ambiente. Os resultados apontaram nessa fase a predominância de cromo, cobre e zinco (em todas as estações de amostragem), manganês (P2 e P4), níquel (P2) e chumbo (P3), o que indica que estes elementos estão fortemente ligados à fração inerte dos sedimentos. Estudos corroboram com os resultados desta pesquisa: antes do desastre ambiental elevado percentual das concentrações de zinco e chumbo foi mensurado na fase residual no rio Gualaxo do Norte (Rodrigues, 2012). Os resultados também foram concordantes com os dados relatados por vários estudos realizados em regiões com influência de mineração de ferro em rios (Marques et al., 2019; Pereira et al., 2007).

Em relação às concentrações de ferro, elas exibiram maiores proporções na fase redutível (~ 90%) e nas estações a jusante do desastre (P3 e P4). Os resultados demonstram um aumento gradativo deste elemento na fase oxidável e o aparecimento de concentrações na fase trocável na estação P4, sugerindo que o ferro pode estar ligado a sulfetos e não à matéria orgânica, pois nas estações afetadas pelo desastre ambiental as concentrações de matéria orgânica foram inferiores. Resultado esse contraditório aos encontrados por Marques et al. (2019) para o rio Santa Bárbara, também afetado por rejeitos de minério de ferro, em que as proporções das concentrações de ferro foram maiores na fase residual (~98%).

O manganês foi encontrado em todas as quatro fases do sedimento, como observado por outros pesquisadores (Marques et al., 2019; Ngian & Lim, 2001). Na estação de amostragem P3, a proporção de manganês se apresenta em maior porcentagem (23,1%) na fase lábil. Isto é provavelmente devido à associação do manganês com carbonatos (Dassenakis et al., 2003). Nesta fase, o manganês está ligado na superfície do sedimento por interações eletrostáticas relativamente fracas, e isto facilita a liberação de concentrações do manganês no ambiente (Tessier et al., 1979).

As proporções de arsênio foram maiores na fase residual (~ 95%) em todas as estações amostrais, portanto pouco disponível para o ambiente aquático. Tal resultado é corroborado por estudos realizados no Quadrilátero Ferrífero, os quais também demonstraram que a maior

proporção do elemento foi associada na fração residual (Pereira et al., 2007; Rodrigues, 2012; Varejão et al., 2011).

Proporções de chumbo, níquel, zinco, cobre e cromo foram maiores na fase residual (~ 40% da concentração total). Resultados semelhantes foram encontrados no rio das Velhas (Minas Gerais), cujas proporções em maior percentagem estão em formas não biodisponíveis (Silva et al., 2018). Contudo, as percentagens de concentrações de cobre (~ 5%) e zinco (~ 10%) na fração lábil são preocupantes para a avaliação do RGN. No rio Tietê-Pinheiros (São Paulo, Brasil), as proporções de zinco foram maiores na fase trocável; os autores relataram a preocupação ambiental pelas potenciais contaminações por concentrações de zinco no ambiente aquático, uma vez que o elemento zinco é tóxico para organismos, inclusive para seres humanos (da Silva et al., 2002).

O elemento químico mais móvel foi o bário, pois está presente com a maior porcentagem (média de 28%) na fase lábil. Destacam-se as proporções nas estações afetadas pelo desastre ambiental P3 (32,4%) e P4 (61%). Tais resultados concordam com as observações de Rodrigues (2012) no rio Gualaxo do Norte, realizadas antes do desastre ambiental. Neste estudo foi verificada maior porcentagem de concentrações de bário e manganês associadas à fração trocável da montante para a jusante, obtendo concentrações de até 55% de bário nesta fase lábil. Portanto, pode-se presumir que as concentrações de bário na fase trocável para a região não foram afetadas pelo desastre ambiental ocorrido.

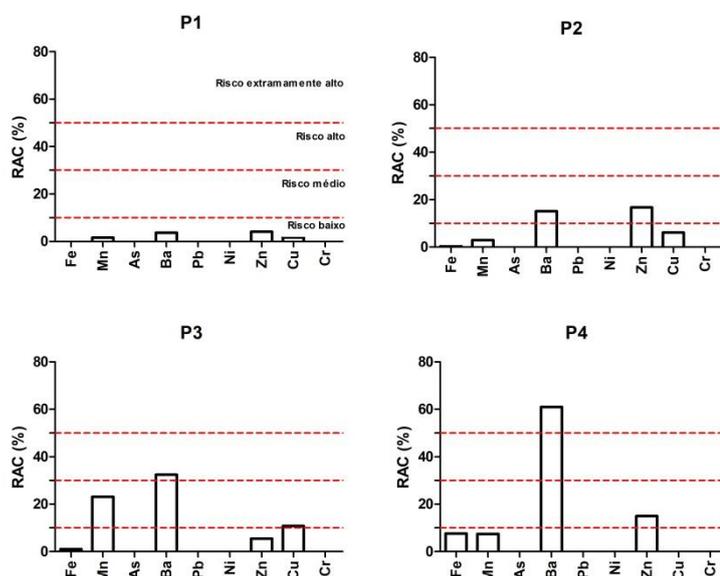
Como já citado, na fase lábil foram mensuradas concentrações de ferro, manganês, bário, cobre e zinco, ou seja, esses elementos estão biodisponíveis em condições naturais. Portanto, é necessário avaliar o potencial risco ecológico dos sedimentos do RGN, que nesta pesquisa foi realizado por meio do Código de Avaliação de Risco (RAC).

Avaliação de risco ecológico

Os resultados do RAC indicam que na estação P1 todas as concentrações de metais foram consideradas com risco baixo (Figura 3). Enquanto na estação P2 as concentrações de bário e zinco apresentaram risco médio. Observou-se um maior risco ecológico nas estações afetadas pelos rejeitos de minério de ferro da barragem. Na estação P3, concentrações de cobre e manganês apresentaram risco médio, e concentrações de bário apresentaram alto risco. Já na estação P4 apresentaram risco médio as concentrações de zinco, e extremamente alto as de bário. Os resultados são corroborados pelos estudos realizados por

Rodrigues (2012), que, ao verificarem o RAC, constataram que os elementos bário, manganês e cobre apresentaram maiores percentuais nas frações mais lábeis.

Figura 3- Potencial risco de contaminação.



Fonte: Os próprios autores.

As concentrações de bário apresentaram risco médio a extremamente alto nas estações de amostragem analisadas. Esse resultado possivelmente indica que suas concentrações no RGN podem provocar efeitos deletérios à biota aquática, pois são facilmente remobilizadas por meio de mudanças nas condições ambientais, tal como pH e potencial redox (Rauret, 1998; Ure, 1996). Dependendo da concentração de bário, nos seres humanos pode causar bloqueios no sistema nervoso e, por vasoconstrição, produzir aumento da pressão sanguínea (Hypolito, Andrade & Ezaki, 2011).

Para a bacia hidrográfica do RGN, a provável fonte das concentrações de bário se deve à assinatura geoquímica do minério aurífero associado com mármore e itabiritos existentes na cabeceira do rio (Costa et al., 2003). Além do bário associado ao ouro, é possível que o enriquecimento esteja associado a uma mina abandonada de barita. Com o passar do tempo, esse minério pode ter sido carregado para o leito do rio e chegado até o médio curso.

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 e físicas do sedimento de fundo.

As concentrações de metal e semimetais fase lábil são de preocupação, pois estão potencialmente disponíveis aos organismos aquáticos. Concentrações de bário representam um risco ecológico. Isso evidencia, portanto, que tais resultados demonstram que devem existir cuidados especiais quanto a esses ambientes e os recursos ambientais que possam usufruídos pelos usuários da bacia hidrográfica.

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

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>

da Silva, I. S., Abate, G., Lichtig, J., & Masini, J. C. (2002). Heavy metal distribution in recent sediments of the Tietê -Pinheiros river system in São Paulo state , Brazil. *Applied Geochemistry*, 17, 105–116. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00086-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00086-5)

Dassenakis, M., Andrianos, H., Depiazi, G., Konstantas, A., Karabela, M., Sakellari, A., & Scoullou, M. (2003). The use of various methods for the study of metal pollution in marine sediments, the case of Euvoikos Gulf, Greece. *Applied Geochemistry*, 18(6), 781–794. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00186-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00186-5)

EMATER – Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural do Estado de Minas Gerais. *Zoneamento Produtivo*. (2017). Disponível: <<http://www.agricultura.mg.gov.br/index.php/cidadao/zoneamento-ambiental-produtivo>>. Acesso em: 13 jan. 2019.

Förstner, U. (2004). Traceability of sediment analysis. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 23(3), 217–236. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(04\)00312-7](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(04)00312-7)

Gao, H., Zhang, L., Lu, Z., He, C., Li, Q., & Na, G. (2018). Complex migration of antibiotic resistance in natural aquatic environments. *Environmental Pollution*, 232, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.078>

Hypolito, R., Andrade, S., & Ezaki, S. (2011). *Geoquímica da interação: água, rocha, solo: estudos preliminares*. São Paulo. All Print Editora

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. (2015). *Laudo Técnico Preliminar: Impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais*. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/phocadownload/noticias_ambientais/laudo_tecnico_preliminar.pdf>. Acesso em: 07 de dez. 2017.

Köppen, W. (1931). *Climatologia Fundo de Cultura*. Econômica México.

Li, Y., & Cai, Y. (2015). Mobility of toxic metals in sediments: Assessing methods and

controlling factors. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 31, 203–205. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.04.001>

Maia, F. F. (2017). *Elementos traços em sedimentos e qualidade da água de rios afetados pelo rompimento da Barragem de Fundão, em Mariana, MG*. 44.

Nemati, K., Abu Bakar, N. K., Bin Abas, M. R., Sobhazadeh, E., & Low, K. H. (2011). Comparison of unmodified and modified BCR sequential extraction schemes for the fractionation of heavy metals in shrimp aquaculture sludge from Selangor, Malaysia. *Environmental Monitoring and Assessment*, 176(1–4), 313–320. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1584-3>

Ngiam, L. S., & Lim, P. E. (2001). Speciation patterns of heavy metals in tropical estuarine anoxic and oxidized sediments by different sequential extraction schemes. *Science of the Total Environment*, 275(1–3), 53–61. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00853-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00853-6)

Oyeyiola, A. O., Davidson, C. M., Olayinka, K. O., & Alo, B. I. (2014). Fractionation and ecotoxicological implication of potentially toxic metals in sediments of three urban rivers and the Lagos Lagoon, Nigeria, West Africa. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186(11), 7321–7333. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3929-9>

Passos, E. de A., Alves, J. C., dos Santos, I. S., Alves, J. do P. H., Garcia, C. A. B., & Spinola Costa, A. C. (2010). Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis. *Microchemical Journal*, 96(1), 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.01.018>

Pereira, A.S., Shitsuka, D.M., Parreira, F.J. & Shitsuka, R. (2018). *Metodologia da pesquisa científica*. [e-book]. Santa Maria. Ed. UAB/NTE/UFISM. Acesso em: 1 maio 2020. Disponível em: https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/15824/Lic_Computacao_Metodologia-Pesquisa-Cientifica.pdf?sequence=1.

Pereira, J. C., Guimarães-Silva, A. K., Nalini, H. A., Pacheco-Silva, É., & De Lena, J. C. (2007). Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais. *Química Nova*, 30(5), 1249–1255. <https://doi.org/10.1590/S0100->

40422007000500037

Rao, C. R. M., Sahuquillo, A., & Lopez Sanchez, J. F. (2008). A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. In *Water, Air, and Soil Pollution* (Vol. 189, Issues 1–4). <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9564-0>

Rauret, G. (1998). *Extraction procedures for the liquid chromatographic determination of vitamins.pdf*. 46, 449–455. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(97\)00406-2](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(97)00406-2)

Rodrigues, A. S. L. (2012). *Caracterização da bacia do rio Gualaxo do Norte, MG, Brasil: avaliação geoquímica ambiental e proposição de valores de background*. 2012. 184f. Tese (Doutorado em Ciências Naturais)- Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2012.

Ruiz, F. (2001). Trace metals in estuarine sediments from the southwestern Spanish coast. *Marine Pollution Bulletin*, 42(6), 481–489. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(00\)00192-2](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(00)00192-2)

Silva, D. C., Bellato, C. R., Marques Neto, J. O., & Fontes, M. P. F. (2018). Arsenic and trace metals in water and sediment of the velhas river, southeastern iron quadrangle region, minas gerais, BRAZIL. *Quimica Nova*, 41(9), 1011–1018. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170275>

Silva, D. de C., Bellato, C. R., Marques Neto, J. de O., & Fontes, M. P. F. (2018). Trace elements in river waters and sediments before and after a mining dam breach (Bento Rodrigues, Brazil). *Quimica Nova*, 41(8), 857–866. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170252>

Tessier, A., Campbell, P. G., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51(7), 844-851.

Ure, A. M. (1996). Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *Science of the Total Environment*, 178(1–3), 3–10. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04791-3](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04791-3)

Varejão, E. V. V., Bellato, C. R., Fontes, M. P. F., & Mello, J. W. V. (2011). Arsenic and trace metals in river water and sediments from the southeast portion of the Iron Quadrangle, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 172(1–4), 631–642. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1361-3>

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>

Porcentagem de contribuição de cada autor no manuscrito

Deyse Almeida dos Reis – 25%

Lilian de Souza Marques – 25%

Laura Pereira do Nascimento – 25%

Aníbal da Fonseca Santiago – 25%