

O chumbo na Província Mineira do Quadrilátero Ferrífero, Brasil: mapeamento geoquímico e valores de referência

Lead in the Iron Quadrangle Mining Province, Brazil: geochemical mapping and reference values

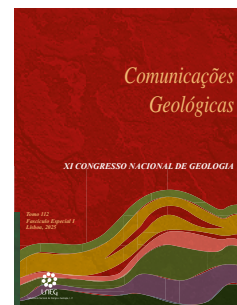
R. Vicq^{1*}, T. Valente¹, L. Leão², M. Leite², H. A. Nallini Júnior²

DOI: <https://doi.org/10.34637/01gy-ec39>

Recebido em 14/09/2023 / Aceite em 18/03/2024

Publicado online em abril de 2025

© 2025 LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia IP



Artigo original
Original article

Resumo: A crescente industrialização associada à expansão da mineração tem proporcionado a poluição dos reservatórios ambientais, dentre os quais o Pb se destaca pelo seu caráter neurotóxico. No Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brasil, o Pb ocorre principalmente associado ao Fe, que possui ampla distribuição e altas concentrações na região. Nesse contexto, um estudo regional realizou a coleta e análise de 541 amostras de águas superficiais e sedimentos de corrente em trechos de bacias de 3ª ordem em toda a área. As concentrações de Pb nos sedimentos variaram de 1 a 107 mg.kg⁻¹, com valor de referência de 59 mg.kg⁻¹ com base na metodologia boxplot Upper Inner Fence (UIF). Nas águas superficiais, o Pb apresentou valor mediano de 8,3 µg.L⁻¹, consideravelmente superior ao observado na Europa. A maior parte das anomalias foi encontrada está associada a determinados tipos litológicos (filitos e itabirites) e a locais impactados pela mineração.

Palavras-chave: Supergrupo Minas, impacto mineiro, distribuição do Pb, valores de referência, anomalias.

Abstract: The growing industrialization associated with mining expansion is responsible for the pollution of environmental reservoirs, among which Pb stands out due to its neurotoxic character. In the Iron Quadrangle, Minas Gerais, Brazil, Pb occurs mainly associated with Fe, which has a wide distribution and high concentrations in the region. In this context, a regional study carried out involved the collection and analysis of 541 samples of surface water and stream sediments in stretches of third-order basins throughout the entire area. Pb concentrations in stream sediments ranged from 1 to 107 mg.kg⁻¹, with a reference value of 59 mg.kg⁻¹ based on the boxplot Upper Inner Fence (UIF) methodology. In surface waters, Pb had a median value of 8.3 µg.L⁻¹, considerably higher than that observed in Europe. Most of the anomalies found are associated with certain lithological types (phyllites and itabirites) and sites impacted by mining.

Keywords: Minas Supergroup, mining impact, Pb distribution, background values, anomalies

1. Introdução

O processo crescente de industrialização, expansão urbana e atividades mineiras tem causado a poluição dos solos, sedimentos e água por diferentes elementos potencialmente tóxicos (EPT). Neste sentido, a poluição por chumbo (Pb) é muito comum, uma vez que, este elemento é associado às atividades mineiras e utilizado em inúmeros processos industriais, tais como a fabricação de baterias de automóveis, indústria do plástico, indústria do vidro, nas munições, nas ligas especiais e no revestimento de cabos.

O chumbo é o 36º elemento em abundância na crosta terrestre, com um teor médio de 14 mg.kg⁻¹. Pode ocorrer em dois estados de oxidação, Pb (II) e Pb (IV), sendo os compostos de Pb (II) mais comuns. Ocorre como elemento principal em vários minerais, por exemplo, a galena (PbS), anglesite (PbSO₄) e cerussite (PbCO₃). Além destes, temos como possíveis minerais hospedeiros: outros sulfuretos, os feldspatos-K, plagioclases, micas, zircão e magnetite (Reimann e Caritat, 1998).

Apresenta baixa mobilidade em ambientes oxidantes, em meio ácido e neutro a alcalino, sendo ainda menor em ambientes redutores. Sua concentração tende a aumentar nas camadas mais superficiais do solo, por ter baixa mobilidade e forte relação de adsorção com a matéria orgânica. Em solos com pH entre 6 e 8 e alto teor de matéria orgânica, o Pb pode formar compostos insolúveis (Reimann e Caritat, 1998). No entanto, para os mesmos valores de pH, mas com menor quantidade de matéria orgânica, pode ocorrer a formação de óxidos – hidróxidos de chumbo hidratados e precipitação na forma de carbonatos ou fosfatos, o que proporciona esta baixa mobilidade. Entretanto, em solos com pH entre 4 e 6, os complexos orgânicos de chumbo tornam-se solúveis e sofrem lixiviação ou podem ser adsorvidos pelas plantas (Kabata-Pendias, 2010).

Segundo Capitani *et al.* (2009), o chumbo é um elemento que não participa de nenhuma função metabólica essencial no ser humano, por isso ao adentrar o organismo não sofre biotransformação enzimática e acumula-se promovendo um efeito tóxico que pode provocar uma série de complicações à saúde de caráter neurotóxico, incluindo doença de Parkinson, saturnismo, doenças cognitivas e neurodegenerativas, além de outras perturbações no sistema motor, aumento da pressão sanguínea, danos aos rins e abortos.

O Quadrilátero Ferrífero (QF) é conhecido mundialmente por sua diversidade de tipos litológicos e apresenta uma intensa atividade de mineração que tem se intensificado ao longo das últimas décadas, a qual contribui para a disponibilização de elementos traço (Reimann e Caritat, 1998).

Para além disso, Leão *et al.* (2019) relataram uma afinidade

¹ Instituto de Ciências da Terra, Polo da Universidade do Minho, Campus Gualtar, Braga, Portugal

² Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Morro do Cruzeiro, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.

* Corresponding author / Autor correspondente: raphaelcosta@dct.uminho.pt

relevante entre o Pb e os depósitos de ferro e manganês amplamente encontrados na região. Entretanto, até à data deste trabalho nenhum estudo tinha sido feito abrangendo todo o QF, contemplando os teores de Pb nas águas superficiais e sedimentos de corrente.

Diante deste cenário, o objetivo deste estudo é preencher esta lacuna e determinar as concentrações de Pb em águas superficiais e sedimentos de corrente no Quadrilátero Ferrífero e promover à determinação de valores de referência, os quais definem os níveis atuais de concentração do Pb na região, podendo atuar como uma ferramenta para avaliar a poluição desta área e apresentar também um inédito mapeamento geoquímico deste elemento na região.

2. Cenário Geológico

O Quadrilátero Ferrífero (QF) é conhecido por sua variedade de tipos litológicos e tradição mineira, a qual contribui para a disponibilização de elementos traço (Vicq *et al.*, 2015). Constitui-se em uma das mais importantes províncias mineiras do mundo, 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 geologia regional é definida principalmente por quatro grandes unidades litoestratigráficas, que são caracterizadas, da base para o topo pelos complexos metamórficos, o Supergrupo Rio das Velhas, o Supergrupo Minas e o Grupo Itacolomi, além da ocorrência localizada de depósitos terciários e sedimentos recentes.

Os complexos granito-gnáissicos metamórficos, que representam o embasamento cristalino, de idade arqueana, são constituídos por rochas gnáissicas polideformadas de composição tonalítica a granítica, e subordinadamente por granitos, granodioritos, anfíbolitos e intrusões máficas a ultramáficas (Teixeira *et al.*, 2000). Acima, tem-se três unidades metamórficas: (1) Supergrupo Rio das Velhas, (2) Minas Supergrupo e (3) Grupo Itacolomi, as quais seguem o caminho cristalino de baixo para cima. (Alkmim e Marshak, 1998).

O Supergrupo Rio das Velhas é constituído por rochas metassedimentares e metavulcânicas (Dorr, 1969) sendo dividido em dois grupos: Nova Lima e Maquiné. O Grupo Nova Lima apresenta o predomínio de rochas metavulcano-sedimentares constituídas de xistos carbonáticos, metacherts, formação ferrífera bandada e filitos, e o Grupo Maquiné apresenta metaconglomerados na base, sobrepostos por quartzitos maciços e sericiticos, sericita-quartz-xisto, metaconglomerados oligo e polimíticos e filitos (Dorr, 1969).

O Supergrupo Minas é dividido em três grupos, da base para o topo: Caraça, Itabira e Piracicaba (Dorr, 1969). O Grupo Caraça é representado por metassedimentos clásticos de granulação fina a grossa (quartzitos e filitos), o Grupo Itabira caracteriza-se por metassedimentos químicos e divide-se nas Formações Cauê (formações ferríferas) e Gandarela (rochas carbonáticas), depositadas em ambiente de mar raso. A Formação Cauê é uma das unidades mais importantes do ponto de vista econômico pois contempla todas as jazidas de minério de ferro exploradas da região e o Grupo Piracicaba que é caracterizado por metassedimentos clásticos (quartzitos e filitos) depositados em ambientes de transgressão marinha, sendo formado pelas formações Cercadinho, Fecho do Funil, Taboões e Barreiro. Por fim, o Grupo Itacolomi que é formado por uma sequência de rochas supracrustais metamorfizadas como quartzitos, filitos e metaconglomerados.

Nesta região localizam-se ainda as cabeceiras de duas das principais bacias hidrográficas brasileiras: rios Doce e São Francisco, as quais são alimentadas pelas sub-bacias do rio das Velhas e rio Paraopeba (drenando para a bacia do rio São Francisco), rio Conceição, Piracicaba, Carmo, Gualaxo do Sul e Gualaxo do Norte (drenando para o rio Doce). Todas estas sub-bacias foram sujeitas a históricas atividades antrópicas, sendo a bacia do rio das Velhas considerada a

mais poluída do estado de Minas Gerais (Weber *et al.*, 2017).

Para além disso, Leão *et al.* (2019) relataram uma afinidade relevante entre o Pb e os depósitos de ferro e manganês amplamente encontrados na região. Entretanto, o conhecimento sobre os teores de Pb na água superficial e em sedimentos fluviais da região do QF continua a ser escasso e até à data deste trabalho nenhum estudo tinha sido feito em todo o QF, contemplando os teores de Pb nas águas superficiais e sedimentos fluviais.

3. Materiais e Métodos

Foram coletadas 541 amostras de águas e sedimentos de corrente nos exutórios das bacias de 3ª ordem (Bølviken *et al.*, 2004), o que resultou em uma densidade amostral de 1 amostra a cada 13 km². Todos os sedimentos foram coletados ao longo de um trecho de 300 a 500 m de comprimento, com nove subamostras com o objetivo de contemplar os distintos padrões da geomorfologia fluvial (corredeiras, poças e transição). As amostras de água foram filtradas com auxílio de uma membrana de acetato de celulose (Millipore 0,45 µm) e acidificadas com ácido nítrico até pH < 2 (USEPA, 2001).

As amostras de sedimentos foram secas a temperatura ambiente, homogeneizadas e peneiradas, e uma grama da fração menor que 0,63 µm foi destinada ao processo de digestão por água régia (1HCl:3HNO₃). Após o processo de digestão, o produto final foi encaminhado para a leitura no espectrofotômetro de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), marca Spectro/Modelo Ciros CCD, no Laboratório de Geoquímica Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto.

Os resultados das análises dos sedimentos foram controlados em relação ao material de referência LKSD-01 (CCNRP-Canadá), com uma taxa de recuperação de 98,6%. O limite de detecção nos sedimentos e nas águas é de 1 mg.kg⁻¹ e 7,2 µg.L⁻¹, respectivamente.

Todo o conjunto de dados de análises químicas de sedimentos e águas foi submetido à análise exploratória de dados utilizando o software Minitab 18, e gráficos box plot foram criados.

Para distinguir entre concentrações normais e anomalias, foi adotada a técnica de separação por quartil (Q1, Q2 e Q3) em gráficos boxplot, na qual a classificação dos dados é definida em valores de

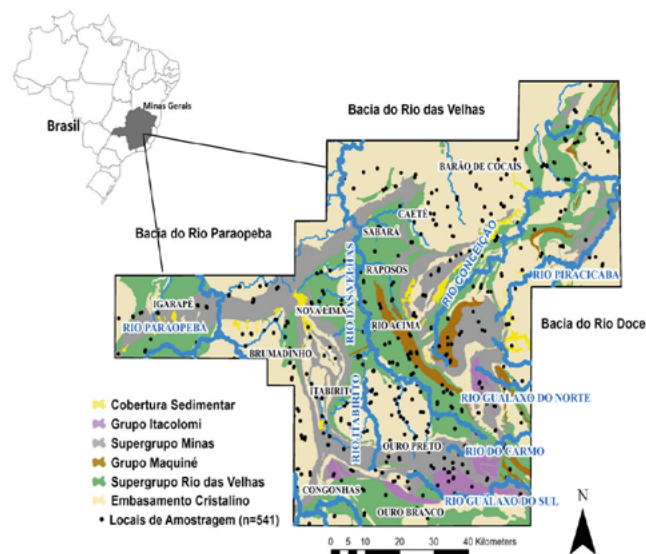


Figura 1. Mapa geológico simplificado do QF com os pontos de amostragem.

Figure. 1. Simplified Geological Map of the Iron Quadrangle with the Sampling Points

referência (Q3), altos valores de referência e anomalias. Sendo importante destacar que as anomalias são definidas pelo Upper Inner Fence (UIF), que é calculado a partir da adição do Q3 ao produto da multiplicação de 1,5 vezes o intervalo entre quartis (IQR), o que significa que o limite entre o alto valor de referência e a anomalia é obtido por: $Q3 + 1,5 \times (Q3 - Q1)$ (Reimann e Garret, 2005; Caritat e Cooper, 2011; Carranza, 2009).

Para a representação dos mapas utilizou-se o datum World Geodetic System 1984 (WGS84), e o software ArcGis®, sendo aplicada a ferramenta geoestatística de interpolação IDW (inverse distance weighted), aplicando como técnica de vizinhança a escolha de 12 pontos, conforme preconizado por Albanese *et al.* (2006) e Carranza (2009).

4. Resultados e Discussão

Para sedimentos, o Pb apresentou valores oscilando entre 1 a 107 mg.kg^{-1} , com uma mediana de 21 mg.kg^{-1} , a qual é superior a valores encontrados na Europa, Austrália e Portugal (Salminen *et al.*, 2004; Caritat e Cooper, 2011 e Ferreira *et al.*, 2001). A concentração média de Pb é de 23 mg.kg^{-1} (Tabela 1), 1,6 vezes superior à média da crosta terrestre (Reimann e Caritat, 1998).

A distribuição espacial do Pb demonstrou concentrações relativamente baixas em 78% da área, na faixa de 1 a 32 mg.kg^{-1} (Tabela 2), que se pode considerar como valor de referência regional. Os altos valores de referência, que compreendem a faixa entre o Q3 e o UIF, situaram-se entre 32 e 59 mg.kg^{-1} e abrangem 20% da área, estando estreitamente relacionados com filitos e itabiritos do Supergrupo Minas.

As anomalias (> 59 mg.kg^{-1}) foram encontradas em sua maioria na região central e oeste do QF, especialmente nas bacias do rio Paraopeba e do rio das Velhas, onde 21 pontos apresentaram concentrações entre 38–70 mg.kg^{-1} (Figura 2), em áreas impactadas por atividades mineiras, relacionadas com filitos e itabiritos do Supergrupo Minas.

Com relação às águas superficiais, o Pb apresentou valores entre 7,2 e 214,7 $\mu\text{g.L}^{-1}$, com um valor mediano de 8,3 $\mu\text{g.L}^{-1}$, consideravelmente superior ao observado na Europa (mediana 0,093 $\mu\text{g.L}^{-1}$) (FOREGS, 2005).

A maioria das amostras (76 %) apresentou valores de Pb de até 29,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$, o que pode ser considerado como valores de referência regional. Um percentual reduzido de 7,4% das amostras apresentaram teores entre 29,4 e 51,6 $\mu\text{g.L}^{-1}$, sendo enquadradas como altos valores de referência.

Noventa amostras com concentrações de Pb acima de 51,6 $\mu\text{g.L}^{-1}$, o que representa 16,6% do total, foram encontradas em todas as bacias hidrográficas e se constituem as anomalias.

O Pb apresentou uma distribuição espacial (Figura 2) muito

semelhante ao ferro, com anomalias conjuntas dos dois elementos em 72% dos pontos amostrados. Com relação aos valores de referência de Qualidade de sedimentos preconizados na legislação canadiana (Nível 1 – Threshold Effect Level -TEL e Nível 2 - Probable Effect Level - PEL) verificou-se que 19% dos pontos apresentaram teores de Pb acima do Nível 1 (103 pontos) e somente um ponto demonstrou valor acima do Nível 2.

No que diz respeito às anomalias verificadas nos sedimentos

Tabela 2 Valores de concentração regional e Classificação de Valores de Referência para o Pb - sedimentos de corrente e águas superficiais.

Table 2. Regional concentration values and Classification of Reference Values for Pb - stream sediments and surface waters.

	Sedimentos (mg.kg^{-1})	Águas Superficiais ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Classificação de Valores de Referência
Pb	< 1 – 32	< 7,2 - 29,4	Valores de Referência
	> 32-59	> 29,4 – 51,6	Alto Valor de Referência
	>59	> 51,6	Anomalias

ao longo da bacia do rio Paraopeba, estas foram encontradas no contexto geológico dos granitos e gnaisses do Complexo Bonfim (Figura 2). Tem-se como exemplo, a região de Belo Vale e Congonhas (porção sudoeste do QF), onde foram detetadas concentrações elevadas de Pb, na gama de 40 a 50 mg.kg^{-1} , o que pode ser explicado pelas atividades mineiras de exploração de minério de ferro a montante desta área.

Para além destas, verificaram-se altas concentrações pontuais em relação ao valor de referência definido na região sul, nomeadamente na bacia do rio Maranhão e seus tributários, os quais se localizam em regiões urbanizadas e próximas às siderúrgicas de grande porte.

Relativamente às águas superficiais, o Pb apresentou na bacia do

Tabela 1. Estatística Descritiva dos teores de Pb nos sedimentos e águas superficiais do Quadrilátero Ferrífero Pb - 541 amostras de sedimentos de corrente e águas superficiais do Quadrilátero Ferrífero.

Table 1. Descriptive statistics of Pb content in stream sediments and surface waters of the Iron Quadrangle Pb - 541 samples of stream sediments and surface waters of the Iron Quadrangle

	Mín	Q1	Q2	Q3	Máx	Méd
Pb (mg.kg^{-1}) Sedimentos	0,4	13,7	21	32	107,4	23
Pb ($\mu\text{g.L}^{-1}$) Águas Supf.	7,2	7,2	8,3	29,4	214,7	26

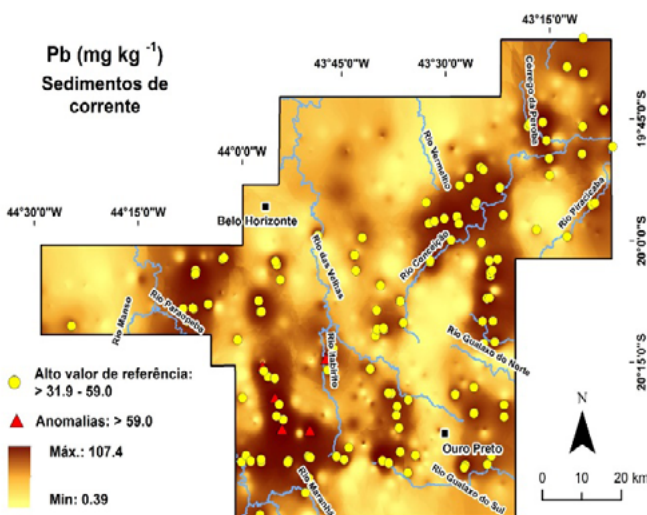


Figura 2. Mapa geoquímico do Pb para o QF para sedimentos de corrente

Figure 2. Pb geochemical map for IQ for stream sediments

rio Paraopeba e do rio das Velhas, valores entre 58,7 e 183,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Figura 3), em locais impactados pela mineração e por uso e ocupação intenso do solo.

Na bacia do Rio Paraopeba verificaram-se duas tendências importantes: (a) em áreas de baixo impacto ambiental, mas em bacias que drenam filitos e itabiritos do Supergrupo Minas foram encontrados valores entre 52 a 63 $\mu\text{g.L}^{-1}$ Pb e (b) em rios que drenam as mesmas litologias, mas com locais fortemente impactados por atividades de mineração, foram observados valores maiores na faixa entre 58,7 e 183,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Na bacia do Rio das Velhas, 24 rios apresentaram concentrações entre 52,5 a 201,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$, com muitas amostras localizadas em comunidades rurais, que possuem grande quantidade de esgoto doméstico lançado nos rios e que servem de água de abastecimento para a população local. Foram encontrados também valores elevados nas áreas urbanas dos municípios de Nova Lima e Itabirito.

Aproximadamente 28 % das amostras (149 rios) apresentaram

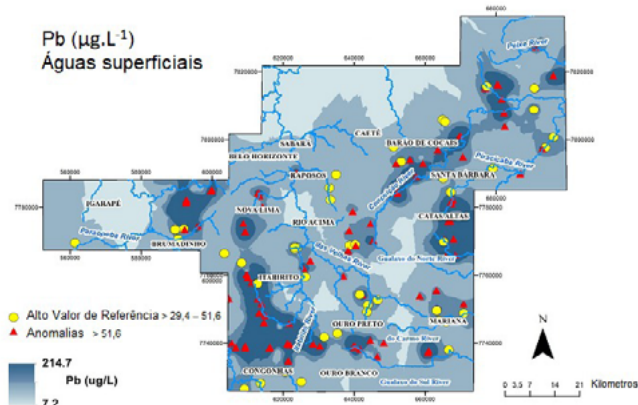


Figura 3. Mapa geoquímico do Pb para o QF para águas superficiais

Figure 3. Pb geochemical map for IQ for surface waters

valores de Pb acima do permitido pela legislação brasileira para água potável (10 $\mu\text{g.L}^{-1}$). Como muitos desses rios são utilizados como fonte de abastecimento de água para aglomerações urbanas, comunidades rurais e fazendas, existe o potencial da população ser exposta a ingestão de chumbo acima do recomendado, principalmente nas cidades de Ouro Preto, Nova Lima, Itabirito, Congonhas, Mariana e Barão de Cocais.

Embora a água seja tratada antes de ser distribuída à população, em muitas cidades da região do Quadrilátero Ferrífero não existe um tratamento de água específico para remoção de elementos tóxicos e para além disso, não é realizado um monitoramento sistemático de metais pesados nas estações de tratamento de água das respectivas cidades. Em muitas comunidades rurais, o tratamento da água é feito apenas com uma simples cloração, sendo, por isso, importante considerar os resultados desta investigação.

6. Conclusões

Pela primeira vez, foi realizado um amplo estudo acerca da poluição por Pb no Quadrilátero Ferrífero, calculando-se os valores de referência em águas e sedimentos de corrente na região. Para além disso, efetuou-se o mapeamento geoquímico deste elemento, apresentando a sua distribuição espacial. O estudo permitiu a verificação de uma contaminação preocupante em parte da região, com 103 pontos (19%) a apresentar teores de Pb acima do Nível 1, o que não havia sido quantificado até então.

Para os sedimentos de corrente observaram-se duas áreas bem definidas que apresentaram teores elevados de Pb. A primeira área engloba a bacia do rio Paraopeba, nos municípios de Congonhas e Belo Vale, e a segunda situa-se na parte central da bacia do rio das Velhas, abrangendo os municípios de Rio Acima, Nova Lima, Caeté, Sabará e Raposos. A maioria destes pontos apresentam-se associados aos filitos e itabiritos do Supergrupo Minas e também às atividades mineiras. Foram observados altos valores de referência em bacias que somadas ocupam aproximadamente 20 % de toda área do QF.

Com relação às águas superficiais, também foram observados vários locais com concentrações de Pb acima das Diretrizes Brasileiras de Água Potável. Sendo verificado, novamente, que a bacia do rio Paraopeba e a bacia do rio das Velhas têm as concentrações mais altas.

Nestas bacias foram constatados teores acima da legislação em áreas rurais, principalmente em aldeias e comunidades rurais, nas quais a população local utiliza, muitas vezes, estes recursos hídricos para abastecimento ou irrigação, o que pode representar um risco de exposição ambiental para uma parcela significativa da população.

Em função de diversos trabalhos desenvolvidos no QF já eram conhecidas ocorrências de teores elevados de As, Ni, Cr e outros metais na região, mas não se tinha ainda um estudo completo e abrangente acerca do Pb.

Neste sentido, foi possível, com o presente trabalho, quantificar e delimitar estas áreas que, efetivamente, apresentam maiores riscos ambientais. Para além disso, os mapas elaborados permitem aos órgãos ambientais ter um controle mais efetivo, uma vez que, apresentam a localização exata dos pontos críticos, delineando as bacias, localidades e cidades que estão expostas a este risco ambiental, e que necessitam de ações de intervenção e proteção por parte das autoridades responsáveis.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FCT—Fundação para a Ciência e a Tecnologia através dos projetos UIDB/04683/2020, UIDP/04683/2020, NANOMINENV (PTDC/CTA-AMB/29259/2017) e as instituições CNPq, FAPEMIG e principalmente CAPES pela bolsa Proc. N.º 10228/13-6.

References

- 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). *J Geochem Exploration*, **93**: 21–34.
- Alkmim F.F., Marshak S., 1998. Transamazonian orogeny 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.
- Bølviken, B., Bogen, J., Jartun, M., Langedal, M., Ottesen, R.T., Volden, T., 2004. Overbank sediments: a natural bed blending sampling medium for largescale geochemical mapping. *Chemometr Intell Lab*, **74**: 183–199.
- Capitani, E., M., Paoliello, M. M. B., Almeida, G. R. C., 2009. Fontes de exposição humana ao Pb no Brasil, *Revista UNESP Medicina, Ribeirão Preto*, **42**: 311-318.
- Caritat, P. de, Cooper, M., 2011. National Geochemical Survey of Australia: The Geochemical Atlas of Australia. *Geoscience Australia, Record 2011/20*.
- Carranza E. J. M., 2009. Geochemical anomaly and mineral prospectivity mapping in GIS. *Handbook of exploration and environmental Geochemistry*. Springer Science & Business Media.
- Dorr, J.N., 1969. Physiographic, stratigraphic, and structural development of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. *U.S.G.S. Professional Paper 641-A*, Washington.

- Ferreira, A., Inácio, M.M., Morgado, P., Batista, M.J., Ferreira, L., Pereira, V., Pinto, M.S., 2001. Low-density Geochemica Brasiliensis 266 32(2): 243 - 267, 2018 geochemical mapping in Portugal. *Appl. Geochem.*, **16**: 1323–1331.
- FOREGS, 2005. EuroGeoSurveys: Geochemical Baseline Data base, *Geochemical Atlas of Europe*.
- Kabata-Pendias, A., 2010. *Trace Elements in Soils and Plants* (4th ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b10158>.
- Leão, L. P., Vicq R.F.C., Leite, M.G.P., Nalini Jr, H.A., 2019. Mn Geochemical Mapping and Quality Assessment of Fluvial Sediments and Surface Waters of Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ*, **42**: 469–480.
- Reimann C, Caritat P de, 1998. *Chemical elements in the environment. Factsheets for the geochemist and environmental*. Springer, Heidelberg.
- Reimann C., Garrett R.G., 2005. Geochemical background—concept and reality. *Science of Total Environment*, **350**: 12–27.
- Salminen, R., Chekushin, V., Tenhola, M., Bogatyrev, I., Glavatskikh, S.P., Fedotova, E., Gregorauskiene, V., Kashulina, G., Niskavaara, H., Polischuok, A., Rissanen, K., Selenok, L., Tomilina, O., Zhdanova, L., 2004. *Geochemical Atlas of Eastern Barents Region*. Elsevier, Amsterdam.
- Teixeira W., Sabaté P., Barbosa J., Noce C.M., Carneiro M.A., 2000. Archean and paleoproterozoic tectonic evolution of the São Francisco Craton. In: Cordani, U. G., Milani, E. J., Thomaz Filho, A., Campos, D. A. (Eds.), *Tectonic evolution of South America*, 101–137.
- Vicq, R., 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**: 4407–4417.
- USEPA, 2001. Sediment sampling guide and methodologies. USEPA *Division of Surface Water*. Columbus 2, 1–35.
- 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. *Science of Total Environment*, **592**: 693–703.