FONTE, DISTRIBUIÇÃO E CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DOS SEDIMENTOS DE CORRENTE DO RIO DO FORMOSO – MG.

Adolf Heinrich Horn¹ Hernando Baggio² Silky Polyane Pereira Silva Gonçalves³

Resumo: O Rio do Formoso é um importante tributário do Rio São Francisco no noroeste do estado de Minas Gerais. Sua bacia encontra-se inserida no Bioma Cerrado, suas águas drenam imensos latifúndios com forte tendência agropecuária, influenciando diretamente nas características físico-químicas e químicas da água superficial e do sedimento de corrente e fundo. Foram coletadas 22 amostras de sedimentos em onze pontos, nos quais foram determinadas as concentrações totais de Cu, Cd, Cr, Ni, Pb, Zn por ICP-OES, com, extração ácida. Os resultados foram comparados à resolução CONAMA 344/2004 - Nível 1. A caracterização mineral foi obtida por DRX e, a composição geoquímica dos litotipos foi determinada por ICP-OES. Os teores totais dos metais Cd e Cr nos sedimentos ultrapassaram os valores de referência nível 1 (TEL) estabelecidos pelo CONAMA. A disponibilidade desses metais nos sedimentos é resultado direto dos resíduos metal-orgânicos gerados pela agricultura comercial. A assinatura geoquímica para o elemento cromo presente no sedimento confirma a contribuição natural geológica. O mineral predominante nos sedimentos é o quartzo, a presença de minerais de argila, sugere uma maior ou menor troca de cátion metálicos do sedimento para a coluna de água.

Palavras-chave: Metais pesados. Sedimentos. Natural Antropogênico. CONAMA 344/04.

¹Doutor em geologia - LGG/NPA-UNIMONTES - Brasil - hernandobaggio@yahoo.com.br

²Doutor em geologia - NGqA-CPMTC-IGC-UFMG - Brasil - hahorn@ufmg.br

³Graduanda em Geografia pela Universidade Estadual de Montes Claros, bolsista de iniciação científica pelo Coselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq. silkypolyane@yahoo.com.br

SOURCE, DISTRIBUTION AND GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF STREAM SEDIMENTS OF THE FORMOSO RIVER – MG.

Abstract: The Formoso River is an important tributary of the São Francisco River in the northwest of Minas Gerais State. With its basin inserted in the Cerrado Biome, its waters drain large agropecuary landed estates, what influences directly the physicochemical characteristics of superficial waters and stream sediments. The Cu, Cd, Cr, Ni, Pb and Zn parameters were analyzed in 22 sediment samples in 11 points by using the chemical acid extraction technique and ICP-OES reading, and the results were compared to the CONAMA resolution 344/2004 Level 1. Mineral characterization was accomplished by DXR and geochemical lithotypes analysis was made by ICP-OES. It revealed that the levels of Cd and Cr are above (TEL) the levels recommended by the CONAMA. The presence of these metals in sediments results directly of the metal-organic residues generated by commercial agriculture. The geochemistry signature for the Cr element present in the sediment confirms the geological natural contribution. Quartz is the predominant mineral on sediment, the presence of clay minerals suggests a greater or minor interchange of metallic cations from the sediment to the water column.

Key-words: Heavy metals. Sediments. Natural Anthropogenic. CONAMA 344/04.

Introdução

A dinâmica da evolução dos sistemas produtivos e o domínio sobre a tecnologia têm como conseqüência uma ampla problemática ambiental onde o meio ambiente físico e biológico, se instala no cenário principal desses processos. A região investigada vem sendo utilizada para fins agrícolas, desde a década de 60, por imensos latifúndios que introduziram a monocultura de pinus e eucaliptos. Contudo, com a chegada dos grandes grupos capitalistas agrícolas, trazendo consigo novas agrotecnologias, a produção diversificou-se e ganhou caráter comercial, os grãos, em especial a soja, milho, feijão, café e, atualmente, a monocultura de algodão, desenharam uma nova paisagem agrícola na região.

Segundo Alloway & Ayres (1994) a agricultura é uma das maiores fontes não pontuais de poluição por metais pesados, sendo as fontes principais as impurezas em fertilizantes (Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, Zn); os pesticidas (Cu, As, Hg, Pb, Mn, Zn); os preservativos de madeiras (As, Cu, Cr) e os dejetos de produção de aves e porcos (Cu, Zn).

FONTE, DISTRIBUIÇÃO E CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DOS SEDIMENTOS DE CORRENTE DO RIO DO FORMOSO – MG. Adolf Heinrich Horn Hernando Baggio Silky Polyane Pereira Silva Gonçalves

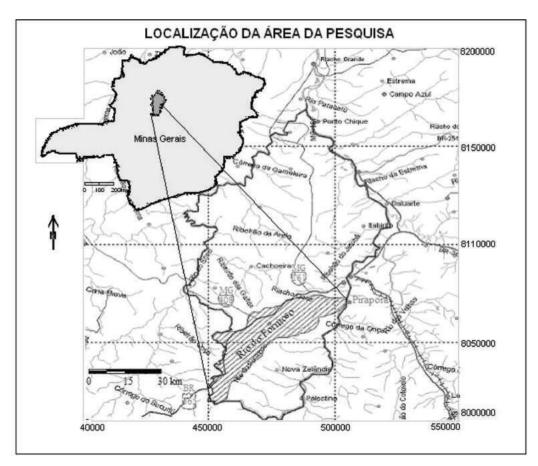
Sedimento é o material geológico não consolidado, distribuído ao longo do sistema de drenagem, caracterizado pela contínua e constante interação dos processos de intemperismo e erosão situados a montante (Litch, 1998). De acordo com as condições físico-químicas da água, os elementos solubilizados podem se precipitar como hidróxidos, carbonatos e demais minerais, ser adsorvidos por sólidos finos ou formar complexos com a matéria orgânica, incorporando-se ao sedimento. Dessa forma, o sedimento carrega informações dos processos naturais e antrópicos contidos dentro da bacia hidrográfica, sendo sua análise uma importante ferramenta para determinar a qualidade de um sistema aquático.

Este trabalho teve por objetivo estabelecer a concentração de metais (Cu, Cd, Cr, Ni, Pb e Zn) no sedimento, definir suas fontes e distribuição, comparando os valores com os da Resolução CONAMA 344/04 Nível 1⁴ (TEL).

Contextualização da área de estudo

A área da pesquisa encontra-se regionalmente inserida na bacia hidrográfica do rio São Francisco, mais especificamente no segmento Alto/médio curso, sendo a sub-bacia do rio do Formoso a área efetiva da pesquisa. O tipo climático para a área de estudo é o tropical úmido/subúmido, com inverno seco e verão chuvoso, a média pluviométrica é de 1.195 mm (CETEC, 1980). A área de estudo, encontra-se diretamente influenciada pelo contexto geológico-geomorfológico regional, marcada de forma geral por uma superfície ligeiramente ondulada, correspondendo à Superfície Sul-Americana I e II (Valadão, 1999). Os principais compartimentos geomorfológicos encontrados na área da pesquisa: 1) A Superfície Tabular – Unidades de Chapadas esculpidas em rochas sedimentares do Grupo Areado; 2) Unidades de Colinas - esculpidas sobre os litotipos Grupo Areado/Formação Três Barra, Grupo Mata da Corda e Grupo Bambuí/Formação Três Marias do Neoproterozóico; 3) Planície aluvial Unidades de Vales e Terracos Quaternários. Hidrograficamente a bacia do rio do Formoso drena uma área de 826 km² e, se integrando à bacia hidrográfica do rio São Francisco pela margem direita, possui um canal aberto e, seu fluxo principal é do tipo turbulento de corrente e encachoeirado. Dentro de um quadro litogeomórfico, desenvolveu-se uma cobertura pedológica diferenciada, devido às influências do material de origem e do relevo, com prevalência dos Latossolos. Toda a área encontra-se inserida no Bioma Cerrado, apresentando fitofisionomias variadas. O uso do solo na bacia se faz de forma intensiva, com grandes áreas ocupadas por monocultoras comerciais (Baggio, 2008).

⁴ Nível 1: Threshold Effect Level (TEL) - limiar do qual se prevê-se um provável efeito adverso a biota CONAMA 344/04.



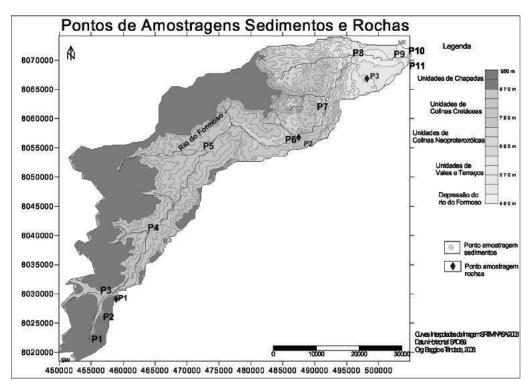
Mapa 1: Localização geral da área da pesquisa no contexto geográfico municipal.

Fonte: BAGGIO, 2008

Materiais e métodos

O desenvolvimento do trabalho se iniciou com seleção dos pontos de amostragem ao longo do canal fluvial, sendo estabelecida através de uma malha de densidade média, considerando também, as variações na paisagem que refletissem os diferentes tipos de unidades litológicas, compartimentos geomórficos e suas áreas de transição, como mostra o Mapa 2. Foram realizadas duas amostragens, sendo a primeira realizada na estação úmida (março/2007) e a segunda na estação seca (julho/2007), em onze pontos ao longo do canal fluvial e principais tributários. As amostras pesaram 1,5 kg cada, coletadas a uma profundidade até 35 cm da lâmina de água, afastada 30 cm das margens do leito menor e também, sobre rochas no leito. Em laboratório, as amostras foram secas à temperatura ambiente, preparadas, pesadas e fracionadas em peneira de aço até a fração $<0,63\mu$ m. A abertura das amostras foi feita por ataque ácido (USEPA821-R-91-100). A leitura dos metais foi feita por Espectrômetro de Emissão

Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado – ICP-OES, pertencente ao CPMTC/IGC/UFMG. As amostras de rochas foram coletadas nos afloramentos de rochas frescas ou pouco alteradas. Coletou-se 5 amostras/2 kg de rochas, as amostras foram secadas a uma temperatura de 90°C, britadas a 2 mm, quarteadas e homogeneizadas; a pulverização foi feita em moinho de aço a 95% - 150 mesh, a abertura química foi realizada através de digestão ácida e a determinação dos elementos ocorreu através do ICP-OES, do CPMTC/IGC/UFMG. A caracterização mineralógica dos sedimentos foi realizada no mesmo laboratório, por difratometria de Raios-X (DRX), empregandose um difratômetro Rigaku, modelo Geigerflex.



Mapa 2: Mapa com os pontos de amostragem para sedimentos de corrente e rochas, apresentado também, os compartimentos geomórficos definidos para a área.

Fonte: BAGGIO, 2008

Resultados e discussões

A seguir, apresentam-se os resultados da caracterização e da concentração de metais nas amostras de sedimentos e, a comparação com os valores máximos permitidos pela Resolução CONAMA 344/04 Nível 1.

Composição mineralógica

A composição mineralógica dos sedimentos é constituída pelo grupo dos seguintes minerais terrígenos: (Quartzo >60%), minerais de argila (caolinita entre 3% a 20%), mica-grossa (moscovita <3%), feldspatos (microclina 3% a 5%), minerais acessórios pesados (anatásio, goethita, hematita e magnetita entre 3% a 5%) e minerais químicos e autigênicos representados pelos sulfatos (gipsita 3% a 20%). O quartzo (SiO₂) foi o mineral com maior predominância em todas as mostras, sua ocorrência pode estar associada ao retrabalhamento dos arenitos do Grupo Areado e Mata da Corda, que compõem a parte superior da coluna estratigráfica e, dos arenitos arcoseanos do Grupo Bambuí – Fm: Três Marias. A caolinita Al₂Si₂O₅(OH)₄ e a moscovita KAl₃Si₃O₁₀(OH)₂, podem ser provenientes dos arenitos da Fm. Chapadão, Fm. Três Barras e Fm. Três Marias, de grande expressão geográfica na área. O Fe, encontra-se sob a forma de goethita FeO(OH), hematita Fe₂O₃ e magnetita Fe₃O₄, sua origem encontra-se associada aos litotipos do Grupo Areado e Mata da Corda e aos litotipos da Fm. Três Marias, que compõem o substrato rochoso da bacia. O anatásio TiO2 está associado à presença de brechas lapilíticas limitadas por tufos maciços do Grupo Mata da Corda, e por fim, os elementos menores presentes nos litotipos. De maneira geral, os principais minerais que formam o sedimento da bacia estudada são: o quartzo, a gipsita e a caolinita, refletindo ambientes de elevado intemperismo, tendo em vista que o quartzo é mineral residual resistente ao intemperismo, seguido de filossilicados neoformados, como a gipsita e caolinita, resultante do intemperismo de minerais primários como os feldspatos e micas.

Análise geoquímica dos litotipos

A análise dos dados do Quadro 1 mostra que, o teor do elemento Cd presente nos litotipos Arenitos e Argilitos encontra-se abaixo dos valores de referência, portanto, não há enriquecimento desse metal para os sedimentos. Para o elemento Cr, os teores não ultrapassaram os valores de referência estabelecidos por Bowen (1979) e Krauskopf (1976), para os arenitos, no entanto, para os litotipos argilitos, os valores encontramse muito próximos do limite estabelecido.

QUADRO 1: Valores de referência e concentração média de cádmio e cromo contido

nos litotipos.

Valores referência – Cd e Cr- Litotipos arenitos e folhelhos

Elemento Cd	Referência – Bowen, (1979) e Krauskopf, (1976).	Concentração observada	Padrão – litotipos Rio do Formoso
Arenitos	0,05 ppm	<0,01 ppm	Não enriquecimento
Folhelhos. Grupo Bambuí	0,22 ppm	<0,01 ppm	Não enriquecimento
Elemento Cr	Referência: Bowen, (1979) e Krauskopf, (1976).	Concentração observada	Padrão – litotipos Rio do Formoso
Arenitos	35 ppm	8,288 ppm	Não enriquecimento
Folhelhos. Grupo Bambuí	90 ppm	89 ppm	Não enriquecimento

Análise química – metais pesados

Estudou-se o comportamento geoquímico dos seguintes elementos: Cu, Cr, Cd, Ni, Pb e Zn, foram obtidas informações sobre o nível de concentração total, a variação dos teores ao longo do perfil longitudinal, a correlação entre a fração granulométrica e com a composição mineralógica obtidas nos sedimentos e, a correlação entre a concentração dos metais e os fatores de ordem antrópica e natural. Finalmente procedeu-se a comparação dos dados com os valores orientadores estabelecidos pela Resolução CONAMA 344/2004 Nível 1. O Quadro 2 apresenta os valores totais máximos e mínimos, obtidos para os seis metais, em dois períodos climáticos - chuvoso e seco. São discutidos neste trabalho os aspectos geoquímicos dos metais Cd e Cr, metais que violaram a Resolução CONAMA 344/2004. Os valores obtidos para Cd foram: o mínimo de 0,01 mg/Kg e o máximo de 1,221 mg/Kg, na estação chuvosa, e o mínimo

0,001 mg/Kg e máximo 1,126 mg/Kg, na estação seca. Os pontos P1 e P3 superarão em mais de 100% os valores orientadores estabelecidos pela Resolução CONAMA, que é de 0,6 mg/Kg. Em relação aos outros pontos, nenhum ultrapassou os valores orientadores proposto pela resolução CONAMA. Os valores obtidos foram o mínimo de 0,01 mg/Kg e o máximo de 1,221 mg/Kg, na estação chuvosa, e o mínimo 0,001 mg/Kg e máximo 1,126 mg/Kg, na estação seca. O aumento apresentado nos teores totais de Cd para os sedimentos, principalmente nos pontos P1 e P3, está diretamente associado ao incremento de agroquímicos utilizados no plantio de grãos. Os teores de Cr foram: mínimo de 0,1539 mg/Kg e máximo de 64,00 mg/kg, na estação chuvosa, e mínimo de 0,1858 mg/Kg e máximo de 63,25 mg/Kg, na estação seca.

QUADRO 2: Em destaque, os teores e os metais que violaram os valores de referência – CONAMA 344/04 – Nível 1

Pontos	Cobre (Cu) CONAMA 344/04 Nivel 1 35,7mg/Kg		Cádmio(Cd) CONAMA 344/04 Nível1 0,6 mg/Kg		Cromo (Cr) CONAMA 344/04 Nível 1 37,3 mg/Kg		Níquel (Ni) CONAMA 344/04 Nível 1 18mg/Kg		Chumbo (Pb) CONAMA 344/04 Nível1 35 mg/Kg		Zinco (Zn) CONAMA 344/04 Nível1 123mg/Kg	
	Est.chuvosa	Est. seca	Est. chuv	Est. seca	Est. chuv	Est. seca	Est. chuv	Est. seca	Est. chuv	Est. seca	Est. chuv	Est. seca
P1	0,068	0,051	1,221	1,126	0,1539	0,1858	0,055	0,051	0,083	0,081	0,2368	0,212
P2	10,08	10,0	0,41	0,38	64,0	63,25	12,02	12	20,38	20,25	9,87	9,5
P3	6,21	6,13	1,01		49,01	38,75	6,35	6	11,16	11,13	6,77	6,68
P4	6,73	6,63	0,002	0	28,69	28,63	11,98	11,88	25,99	25,75	9,88	9,38
P5	4,79	4,63	0,001	0	16,58	16,38	2,55	2,38	9,58	9,38	4,81	4,75
P6	11,28	11,0	0,001	0	17,99	17,38		8,75	12,18	12,13	9,49	9,38
P7	9,18	9,13	0,29	0,25	15,77	15,63	6,77	6,63	12,19	12,13	9,48	9,38
P8	11,81	11,25	0	0	18,89	18,75	9,68	9,38		16,88	13,08	13
P9	11,01	10,5	0	0	20,77	20,5	9,66	9,63	14,01	14,00	12,7	12,63
P10	10,99	10,63	0,01	0	14,18	14	5,78	5,63	12,39	12,38	10,5	10,38
P11	12,87	12,75	0,012	0,012	21,21	21	10,18	10,13	15,59	15,5	11,79	11,75

FONTE, DISTRIBUIÇÃO E CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DOS SEDIMENTOS DE CORRENTE DO RIO DO FORMOSO – MG. Adolf Heinrich Horn Hernando Baggio Silky Polyane Pereira Silva Gonçalves

Valores totais dos materiais analisados

Nota-se um discreto aumento nos valores de Cr na estação chuvosa, devido ao carreamento, através das águas pluviais, de material pedológico contendo resíduos metal-orgânicos, disponíveis nas áreas agricultáveis. Os pontos P2 e P3 alcançaram valores acima do recomendado pela Resolução CONAMA 344/04, que é de 37 mg/Kg. diante dos dados obtidos, pode-se afirmar que houve contaminação nos sedimentos de corrente para cromo. Esses pontos localizam-se no compartimento geomorfológico Unidades de Chapadas (cujo uso do solo é destinado à agricultura comercial). Ressaltase que o ponto P2: 64,00 mg/Kg apresentou um aumento significativo de cromo de mais de 69% em relação ao valor de referência CONAMA, que é de 37,3 mg/Kg. Em relação aos pontos P4 a P11, os teores de Cr se encontram abaixo do valor de referência, não havendo até o presente momento, descumprimento da legislação. O aumento apresentado nos teores totais de Cr nos sedimentos de corrente pode estar associado a sua utilização como agente ativo das tintas, que são utilizadas na preservação do madeirame, empregado na construção de cercas, galpões e nas casas. Além disso, a intensa utilização de agroquímicos contendo anidrito crômico, ácido crômico, óxido crômico e trióxido de cromo, utilizados no plantio de grãos, principalmente no compartimento geomorfológico Unidades de Chapadas, área com intensa atividade agrícola. Os resíduos metal-orgânicos secos e/ou pulverizados são transportados pelo ar e pela água de irrigação e depositados nos solos, quando são disponibilizados para a água superficial e para os sedimentos de corrente. Os pontos que apresentaram alterações em relação os teores totais de Cr e Cd deverão ser monitorados com atenção, pois, se encontram acima dos limites de TEL estabelecidos pela Resolução CONAMA 344/04.

Conclusões

A partir dos dados acima expostos, pode-se concluir que os metais pesados Cd e Cr, ultrapassaram os valores de referência TEL estabelecidos pela Resolução CONAMA 344/2004. Para os outros elementos, as concentrações encontram-se dentro do limite preconizado por essa resolução, entretanto, demandam atenção especial, pois para esses metais os níveis de concentração em alguns pontos encontram-se próximos aos limites recomendados. A presença de Cd e Cr no compartimento sedimento é resultado direto do uso repetitivo e intensivo de fertilizantes, pesticidas e resíduos orgânicos, para a produção agrícola. Os valores de Cr presentes nos litotipos argilitos, contribuem no enriquecimento

desse metal para os sedimentos. A fração fina dos sedimentos foi a mais propícia, no que se refere aos carreadores geoquímicos ativos, principalmente os de origem antrópica e natural. Constatou-se a predominância do mineral quartzo nos sedimentos, a presença de minerais de argila, como a caolinita, sugere que em alguns pontos

amostrados, pode ocorrer maior ou menor troca de cátions metálicos, presentes nos sedimento para a coluna de água. Diante dos resultados obtidos, sugere-se a implantação de um programa de monitoramento dos recursos hídricos, no intuito de melhorar a qualidade ambiental do rio do Formoso e dos geoambientes envolvidos.

Agradecimentos

Agradecemos o apoio logístico e financeiro das seguintes instituições: UFMG/IGC/CPMTC, UNIMONTES, CNPq e FAPEMIG e, a todos que de certa forma contribuíram para a execução deste trabalho.

Referências

ALLOWAY, B. J., AYRES, D. C. Chemical principles of environmental pollution. Londres: Blackie A & P, 1994. 304 p.

BAGGIO, H. F. Contribuições naturais e antropogênicas para a concentração e distribuição de metais pesados em sedimento de corrente na bacia do Rio do Formoso, município de Buritizeiro – MG. Tese (Doutorado em Geologia). Instituto de Geociências - Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Belo Horizonte. 2008.

BOWEN, J. M.H. **Environmental Chemistry of the Elements.** London, Academies Press, 1979. 273 p.

CONAMA, 2004. **Conselho Nacional do Meio Ambiente** - Resolução CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004. Disponível em http://www.mma.gov.br/conama.

FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS. **Estudo de Metais Pesados no Estado de Minas Gerais.** Belo Horizonte: CETEC, 1980. 151 p. 1980 (Relatório Final).

KRAUSKOPF, K, B. **Introduction to geochemistry.** New York, McGraw-Hill, 1976. 721p.

LICHT, O. A. **Prospecção geoquímica** – *Princípios, Técnicas e Métodos.* Rio de Janeiro, CPRM. 1998. 236p.

US EPA 1991. **Draft Analytical Method for Determination of Acid Volatile Sulfides in Sediment.** EPA number: 821R91100. 1991. 20 p.

FONTE, DISTRIBUIÇÃO E CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DOS SEDIMENTOS DE CORRENTE DO RIO DO FORMOSO – MG. Adolf Heinrich Horn Hernando Baggio Silky Polyane Pereira Silva Gonçalves

VALADÃO, R.C. Superfícies de Aplanamento do Brasil Oriental: mapeamento, caracterização e geodinâmica. In: VII Simpósio de Geologia do Centro-Oeste e X Simpósio de Geologia de Minas Gerais, Brasília: SBG, 1999. v.1, p.107-108.

Recebido para publicação em fevereiro de 2010 Aceito para publicação em março de 2010