

CONCENTRAÇÕES DE METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS DO RIO SÃO FRANCISCO ENTRE TRÊS MARIAS E PIRAPORA-MG: GEOQUÍMICA E CLASSIFICAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL

Wallace Magalhães Trindade¹; Adolf Heinrich Horn²; Elizêne Veloso Ribeiro¹

1 - Programa de Pós-Graduação em Geografia da UFMG, NGQa - CPMTc, Instituto de Geociências, Avenida Presidente Antônio Carlos, 6627, Pampulha. CEP 31270-901. Caixa Postal 719. Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, wallacegeografo@yahoo.com.br; 2 - DEGEo, NGQa - CPMTc, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais- UFMG; Avenida Presidente Antônio Carlos, 6627, Pampulha. CEP 31270-901. Caixa Postal 719. Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

Recebido em 18 de abril de 2012; aceito em 16 de maio de 2012

RESUMO: O objetivo deste trabalho é identificar áreas e fatores de risco de contaminação à biota a partir da análise da concentração e distribuição dos metais tóxicos (Zn, Cd, Pb, Cu, Cr e Ni) nos sedimentos do rio São Francisco entre Três Marias e Pirapora-MG. Na área de estudo, o uso e ocupação dos solos é caracterizado pelas atividades de beneficiamento de Zn e Pb em Três Marias, Fe-Si em Pirapora, e pelas atividades agrícolas, ambas apresentam aspectos físicos e químicos que comprometem a qualidade dos sedimentos. Para o desenvolvimento do trabalho, foram estabelecidas 59 estações de coleta, amostradas nas estações seca e úmida. As amostras de sedimentos foram submetidas a digestão parcial (HNO₃) em microondas, conforme o método SW-846-3051-US EPA-1998. A quantificação dos metais feita por ICP-OES indicou concentrações elevadas para os elementos Zn (5974,16mg/kg), Pb (310,27mg/kg), Cu (81,40mg/kg) e Cd (34,89mg/kg) nos sedimentos amostrados na área urbano-industrial de Três Marias, representando alto risco de contaminação à biota.

Palavras - chave: sedimentos, contaminação, metais tóxicos, risco ambiental, rio São Francisco.

ABSTRACT: HEAVY METAL CONCENTRATIONS IN SEDIMENTS OF THE SÃO FRANCISCO RIVER BETWEEN TRES MARIAS AND PIRAPORA-MG: GEOCHEMISTRY AND CLASSIFICATION OF ENVIRONMENTAL RISK. This work aims to identify the areas and factors of biota contamination risk from analysis of toxic metals (Zn, Cd, Pb, Cu, Cr and Ni) concentration and distribution in sediments of the São Francisco River on the section between Três Marias and Pirapora-MG. On the area studied soils use and occupation is characterized by Zn and Pb manufacturing in Três Marias, Fe-Si and agricultural activities in Pirapora, presenting physic-chemical aspects which may affect sediment quality. In order to achieve the goals of this work, it was established 59 sample collecting points, collected during dry and wet seasons. Sediment samples were undertaken to partial digestion (HNO₃) in microwave, according to SW-846-3051-US EPA -1998 method. Metal quantification done by ICP-OES pointed high concentrations for Zn (5974,16mg/kg), Pb (310,27mg/kg) Cu (81,40mg/kg) and Cd (34,89mg/kg) in sediments sampled in the section of the urban-industrial area of Três Marias, representing high risk of biota contamination.

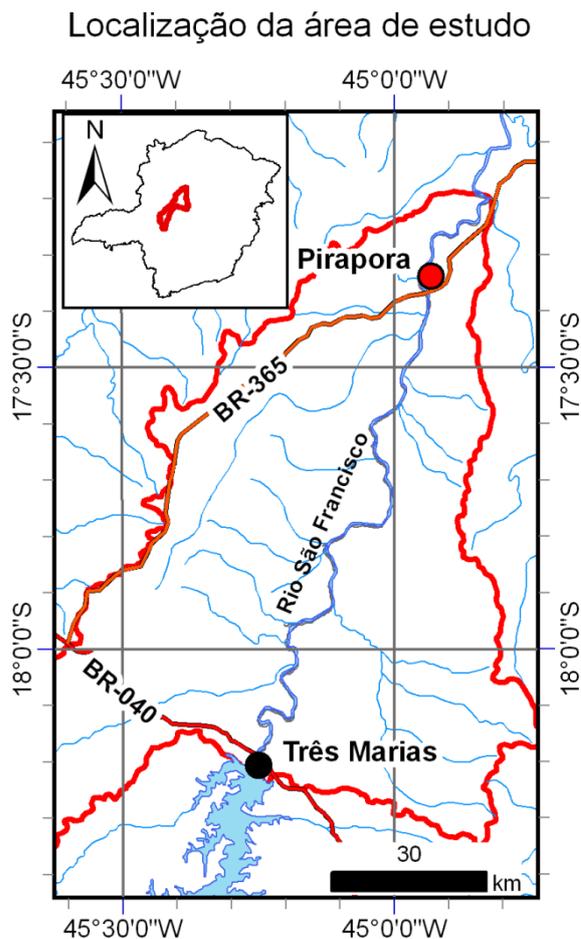
Keywords: sediments, contamination, toxic metals, environmental risk, São Francisco river

1. INTRODUÇÃO

Sistemas fluviais estão entre os ambientes naturais mais impactados pelas atividades antrópicas, sobretudo as urbanas, agrícolas e industriais. Estes ambientes são constituídos basicamente pelas fases líquida e sólida, água e sedimentos respectivamente. Em estudos de avaliação da qualidade ambiental dos recursos hídricos, os sedimentos de corrente e de fundo têm destacada importância por apresentarem alta capacidade de adsorver metais tóxicos. As concentrações de metais encontradas em sedimentos podem refletir um processo de contaminação recente, bem como contaminações ocorridas ao longo do histórico de ocupação e desenvolvimento da área de drenagem. O presente trabalho busca identificar áreas e fatores de risco de contaminação à biota, a partir da análise da concentração total e distribuição dos metais pesados (Zn, Cd, Pb, Cu, Cr e Ni) em sedimentos do rio São Francisco entre Três Marias e Pirapora-MG, e sua relação com os fatores naturais e atividades antrópicas.

A área de estudo, localizada na porção mineira da Bacia Hidrográfica do rio São Francisco entre os municípios de Três Marias e Pirapora, é delimitada pelas coordenadas geográficas 19° 26' 36"S - 46° 21' 56"W e 17° 11' 43"S - 44° 29' 13"W (Figura 1) e abrange uma área aproximada de 12 000 km². O acesso a área de estudo, a partir de Belo Horizonte, se dá por 250 km na BR - 040, na direção NW, ou ainda, por 330 km a partir de Montes Claros pela BR 365 na direção SW.

Nesse segmento do rio São Francisco o uso e ocupação dos solos é marcado pelo beneficiamento de Zn e Pb em Três Marias, atividades agrícolas (monoculturas de soja, milho, café e eucalipto), entre Três Marias e Pirapora, e beneficiamento de Ferro-silício, Silício-metálico, produção têxtil e fruticultura em Pirapora. Essas atividades, por suas características e processos produtivos, têm influenciado negativamente a qualidade ambiental dos recursos hídricos, causando o incremento das concentrações de metais potencialmente tóxicos que podem culminar em efeitos nocivos à biota (Viana, 2006; Oliveira, 2007; Baggio, 2008; Ribeiro, 2010; Trindade, 2010).



2. GEOLOGIA E RECURSOS HÍDRICOS

A área de estudo está inserida na Bacia Sedimentar do São Francisco, classificada por Alkmin & Martins-Neto (2001) como uma bacia intracratônica, poli-histórica, composta por unidades estratigráficas distintas cujas idades variam do Paleo/Neoproterozóico ao Cretáceo Superior. Nesse contexto geológico (Figura 2), inserem-se os litotipos da Formação Três Marias (Gr. Bambuí), que é composta predominantemente por siltitos e arenitos arcoseanos que apresentam uma ampla distribuição espacial (3.271 Km²) na área de estudo e correspondem à principal área fonte de sedimentos para o rio São Francisco (Trindade, 2010).

Sobrepostos aos siltitos e arenitos arcoseanos da Formação Três Marias, estão os litotipos do Grupo Areado, composto regionalmente pelos conglomerados basais da Formação Abaeté e pelos arenitos eólicos e flúvio-deltáicos da Formação Três

Barras (Cretáceo Inferior). De ocorrência mais restrita na área de estudo, os arenitos vulcanoclásticos da Formação Capacete - Grupo Mata Corda, Cretáceo Superior (Figura 3), são encontrados preferencialmente na bacia do Rio do Formoso entre as cotas altimétricas 750 e 950 m. Estes litotipos recobrem grande parte das chapadas e encostas atribuindo a essas feições geomórficas, uma maior resistência aos processos erosivos (Trindade et al., 2006). Além do registro geológico, os litotipos dos Grupos Areado e Mata da Corda, são importantes do ponto de vista hidro geológico, uma vez que correspondem a áreas de recargas do aquífero poroso/fissural, do conjunto de chapadas do Carmo Paranaíba, onde se localizam grande parte das veredas, áreas de exsudações, responsáveis pela perenidade dos principais rios e córregos na região.

Na área em questão, o rio São Francisco recebe contribuição de um grande número de afluentes, dentre os quais se destacam, à margem esquerda, os rios Abaeté e Formoso, e à margem direita, o rio de Janeiro. O rio Abaeté, nasce na Serra da Saudade, município de São Gotardo e percorre 196 km até confluir com o São Francisco. Da nascente até a foz o Rio Abaeté transporta sedimentos originados de litologias carbonáticas (Fm Sete Lagoas), siliclásticas (Fm. Serra da Saudade) e vulcanoclásticas (Gr.Mata da Corda). Dentre os afluentes supracitados, o Rio Abaeté é o que apresenta maior área de drenagem, cerca de (5.825 km²), onde são observadas extensas monoculturas de café, soja e eucalipto. O Rio do Formoso nasce no Chapadão dos Gerais, município de Buritizeiro, apresenta uma área de drenagem de 826km² e um canal fluvial de 90 km. As principais atividades desenvolvidas nesta bacia são as monoculturas de eucalipto, soja e café. No segmento estudado, o rio de Janeiro é o maior afluente da margem direita do rio São Francisco. Ao longo dos 50 km de canal fluvial, o afluente transporta predominantemente sedimentos da Formação Três Marias e das Coberturas detrítico-lateríticas. Estas coberturas localizam-se em topos de chapadas onde as atividades agrícolas, principalmente monoculturas de eucalipto e pastagens, são bastante intensas. De maneira geral, o contexto hidrográfico é caracterizado por uma densa rede de drenagens perenes localizada em condições de relevo plano ou suave ondulado. Este contexto foi decisivo para estruturação de políticas públicas desenvolvimentistas na década de 60, que culminou na implantação de indústrias e monoculturas de *pinus* e eucalipto na área de estudo.

Mapa geológico da área de estudo

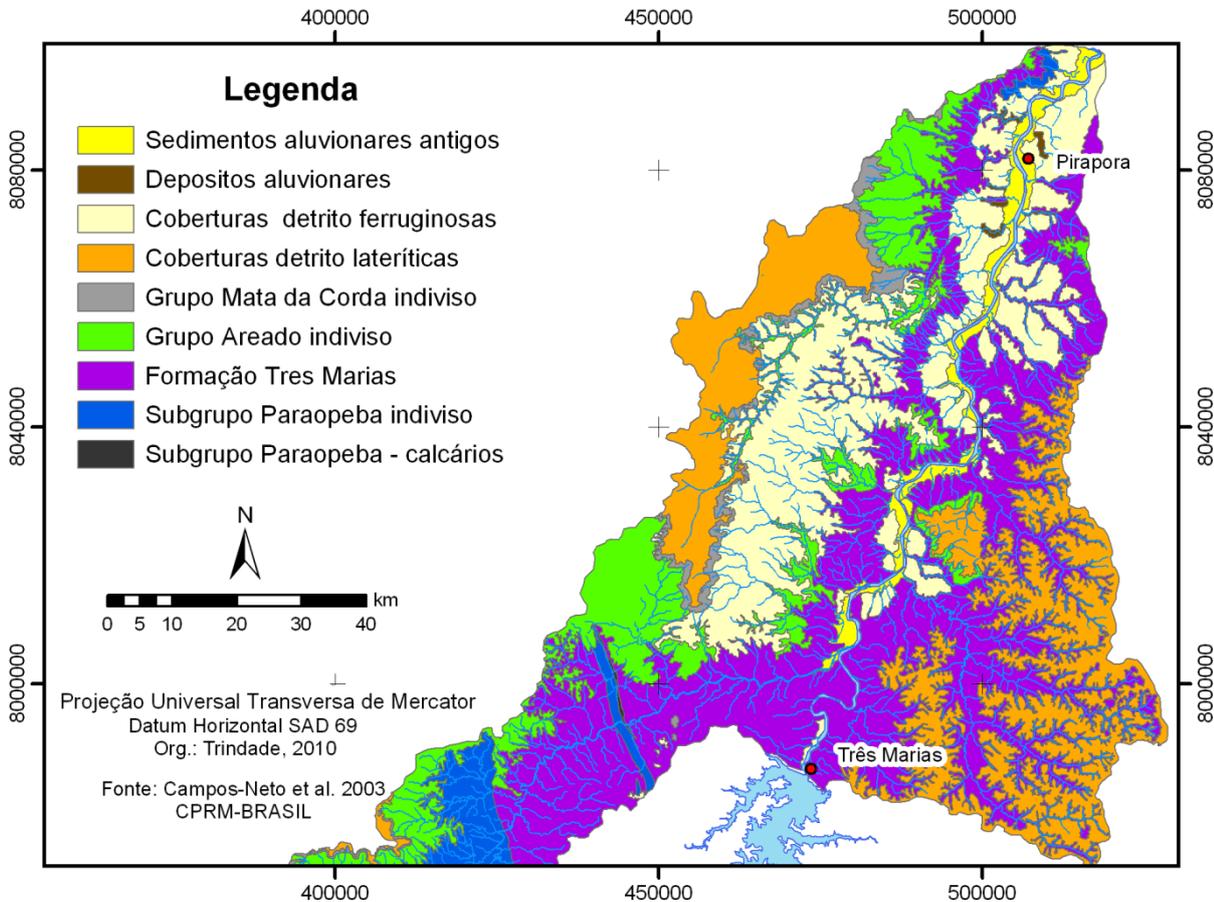


Figura 2 - Mapa geológico da área de estudo apresentando a distribuição espacial das unidades geológicas e coberturas. Fonte: Campos-Neto et al. (2003).

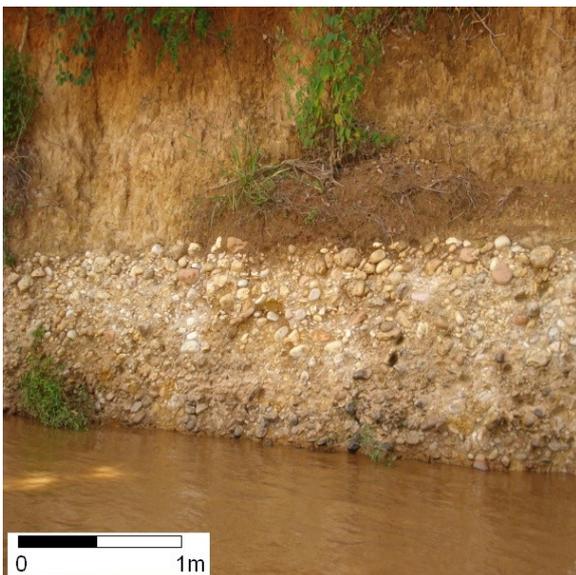


Figura 3 - Cascalhos da Formação Abaeté (Grupo Areado).

3. MATERIAL E MÉTODOS

A partir da análise da morfologia e densidade da rede hidrográfica, foram estabelecidas 59 estações de coleta, ao longo dos 160 km de canal fluvial,

conforme método descrito por Lins *et al.* (2003), onde os mapeamentos geoquímicos de sedimentos de corrente em escalas regionais de baixa densidade devem adotar um espaçamento entre as estações de coleta de aproximadamente 200 km². Posteriormente, foram realizados levantamentos bibliográficos, cartográficos, e campanhas de campo para coleta dos sedimentos e mapeamento do uso e ocupação dos solos. Os sedimentos foram coletados segundo a sazonalidade, estação úmida e seca, com uso do amostrador tipo caçamba *Rock-island* e coleta direta. O mapeamento do uso e ocupação do solo foi baseado em técnicas de Sensoriamento Remoto (obtenção e Processamento Digital de Imagem-PDI) no software ENVI 4.3 da Erdas, aplicadas em imagens orbitais LANDSAT-V de 2009. Todos os mapas temáticos (geologia, uso do solo, hidrografia e localização) foram gerados no software Arc Gis 9.3 com projeção Transversa de Mercator e Datum Horizontal SAD-69.

Em campo, foram determinados parâmetros físico-químicos (pH, condutividade elétrica, e temperatura), utilizando para obtenção destes

dados o medidor de multiparâmetros HANNA –HI 98129.

O material coletado foi identificado, acondicionado em sacos plásticos, resfriado e conduzido ao laboratório. Após a secagem em estufa, os sedimentos foram pesados, quarteados e peneirados, com intuito de se obter a fração fina (< 0,063mm) que foi submetida à digestão ácida em microondas (MARS-CEM), seguindo o método SW-846-3051 – US EPA (US EPA, 1998), que consiste em aquecimento gradual por radiação de microondas (tempo de rampa) e estabilização da temperatura (180°C) e pressão (350psi) até a digestão parcial da amostra (tempo de Hold). Em seguida, as amostras parcialmente digeridas foram filtradas e transferidas para para balões volumétricos e adicionou-se água deionizada até completar o volume estabelecido no método supracitado.

A quantificação dos metais pesados adsorvidos aos sedimentos foi realizada através de Espectrometria de Emissão Óptica, ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy*), com Plasma de Argônio Acooplado Indutivamente – aparelho modelo M 4165 – Spectroflame – *Spectro* –. Todo procedimento analítico foi validado por uma amostra padronizada (padrão geoquímico). Os valores encontrados foram comparados com a Resolução do CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004, que estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras. Nesta resolução são apresentados os valores de referência para os elementos Cu, Zn, Cd, Ni, Cr e Pb, denominados Nível I, limiar abaixo do qual não se observa efeito adverso à biota e Nível II, valor acima do qual

provavelmente se observa efeito adverso à biota (Tabela 1).

Tabela 1 - Valores orientadores da resolução CONAMA 344/04

Elemento	Cd	Pb	Zn	Cu	Ni	Cr
Nível-I mg/kg	0,6	31	123	35,7	18	37,3
Nível-II mg/kg	3,5	91,3	315	197	35,9	90

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em virtude da toxicidade potencial para a biota e por estarem associados aos principais tipos de uso e ocupação dos solos na área de estudo (Figura 4), foram selecionados para análise e avaliação de risco ambiental os elementos Cu, Cd, Zn, Pb, Ni e Cr.

Muito embora os processos de beneficiamento de Zn, Pb em Três Marias e Fe-Si em Pirapora (fontes pontuais de poluição) sejam historicamente associados a possíveis contaminações por metais pesados na região, foi constatado nos trabalhos de campo que agroquímicos classes I (extremamente tóxico) e II (altamente tóxicos), são amplamente manejados nas áreas de cultivo de café e soja (Tabela 2).

A contaminação por agroquímicos representa um grave problema ambiental, gerado pela ação antrópica, e o desenvolvimento de planos de monitoramento, controle e remediação em fontes difusas ainda é um grande desafio para ciências ambientais. Neste sentido este trabalho apresenta dados sobre este tipo de contaminação, uma vez que as atividades agrícolas ocupam pelo menos 30% de toda área estudada.

Tabela 2 - Principais agroquímicos utilizados em cultivos na área de estudo.

Cultivo	Agrotóxico (marca comercial)	classe	Ingrediente ativo	Classificação toxicológica
Café	Ramexane 850 PM	Fungicida	Oxicloreto de cobre	IV – Pouco tóxico
Café	Temik 150	Inseticida	Aldicarbe	I – Extremamente tóxico
Café	Thiodan CE	Inseticida	Endossulfam	II – Altamente tóxico
Soja	Rhodiauram 700	Fungicida	Tiram	III – Medianamente tóxico
Soja	Triclorfon 500 Milena	Inseticida	Triclorfom	II – Altamente tóxico
Soja	Trifluralina Nortox	Herbicida	Trifluralina	II – Altamente tóxico
Milho	Decis 25 CE	Inseticida	Deltametrina	III – Medianamente tóxico
Milho	Mirex-S	Formicida	Sulfluramida	IV – Pouco tóxico
Eucalipto	Mirex-S	Formicida	Sulfluramida	IV – Pouco tóxico

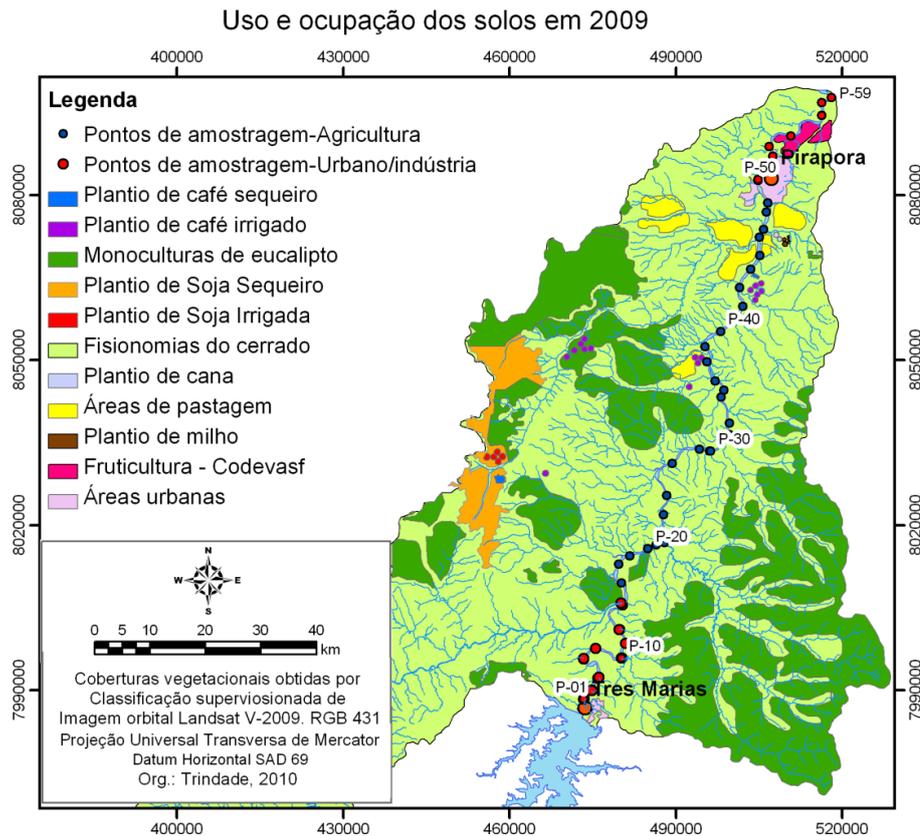


Figura 4 - Mapa do uso e ocupação dos solos em 2009.

4.1. Características, concentração e distribuição dos metais pesados na área de estudo:

Cromo (Cr): O principal mineral de ocorrência do Cromo é a cromita ($FeCr_2O_4$), comum em rochas ultramáficas. O Cromo é considerado um elemento traço essencial para o ser humano. Entretanto, se encontrado em altas concentrações, também pode ser tóxico aos indivíduos. A intoxicação geralmente conduz à corrosão do aparelho digestivo, diarreias, náuseas, efeitos cutâneos, danos aos rins, fígado e pulmões, hemorragias internas e desenvolvimento de carcinomas. Para Silva *et al.* (2006), a função biológica mais relevante do Cromo é sua relação com o metabolismo dos açúcares e as principais fontes de contaminação são os rejeitos industriais e urbanos. Maia (2003) salienta que a fabricação de tinta, corantes, explosivos, produção de cerâmica e papel são importantes fontes de Cromo para o meio ambiente.

As concentrações de Cromo encontradas nos sedimentos do rio São Francisco (Figura 5), indicam que 40,6% dos pontos analisados estão acima do nível I (37,3mg/kg) na estação seca. As concentrações mais elevadas são encontradas na área agrícola, mais especificamente nas áreas de pastagens e fruticultura cujas concentrações mais elevadas ocorrem respectivamente no P-31 (61mg/kg) e no P-56 (48,98mg/kg).

De maneira geral, as concentrações de Cromo não apresentam grandes variações, salvo poucas exceções pontuais. Esta relativa homogeneidade dos teores pode estar associada a uma condição litológica natural. Em trabalhos realizados na sub-bacia do Formoso, afluente da margem esquerda, Trindade (2007) e Baggio (2008) encontraram concentrações máximas de 89mg/kg de Cromo em argilitos da Fm. Três Marias e concentrações mínimas de 11mg/kg nos arenitos do Gr. Mata Corda, ambas litologias também são identificadas no segmento do rio São Francisco.

Cobre (Cu): É considerado um micronutriente essencial para todos os organismos, por ser constituinte de enzimas oxidantes e atuar no metabolismo energético, na síntese da hemoglobina, nas funções neurocerebrais e na queratinização e pigmentação da pele e do cabelo. A deficiência de Cobre no organismo leva ao surgimento da osteoporose, deficiência de glóbulos brancos e à redução da defesa imunológica (Cortecci, 2002). Quando encontrado em concentrações elevadas, esse elemento pode ser letal aos animais. Em seres humanos, os teores no sangue são de 1,01 mg/dm³, nos ossos de 1 a 26 mg/kg, no fígado de 30 mg/kg e nos músculos de 10mg/kg. Em uma pessoa de 70kg, a quantidade de Cu não deve ser maior que 72mg (Winter, 1998).

Nos minerais, o Cobre é encontrado principalmente na calcocita (Cu_2S), bornita (Cu_5FeS_4) calcopirita (CuFeS_2) e cuprita (Cu_2O). Nas rochas, as maiores concentrações estão nos argilitos marinhos, folhelhos, carbonatos e granitos feldspáticos. As fontes antrópicas de Cobre geralmente estão associadas ao uso de fertilizantes, pesticidas, algicidas, indústrias de tintas e ligas metálicas (Maia, 2003).

De acordo com a CONAMA 344/04, os valores de referencia para Cu em sedimentos são 35,7 mg/kg, e 197 mg/kg correspondentes ao Nível I e II respectivamente. Dos pontos analisados, nenhum apresentou valores acima do nível II; no entanto, 13,6% dos pontos (08 pontos) apresentaram-se acima do nível I (Figura 6).

Sazonalmente, as mais altas concentrações de Cobre são encontradas na estação seca, principalmente nos pontos 4, 5, 40 e 55. O ponto 4 (Córrego Consciência), com concentração de 81,41mg/kg e o ponto 5, logo a jusante, com de 42,74mg/kg, sofrem influencia direta da usina de beneficiamento de Zinco da Votorantim Metais Zinco S/A. Os demais pontos que violaram nível I (pontos 40 e 55) estão localizados na área agrícola (Ilha dos Prazeres) e na área urbano-indústria de Pirapora (montante do efluente industrial) e apresentaram concentrações de 39,35mg/kg e 36,90mg/kg respectivamente.

Níquel (Ni): É considerado um micronutriente essencial para a vida de diversas espécies. Bastante utilizado na agricultura, em particular nas monoculturas de soja, o elemento pode aumentar a atividade da uréase foliar, impedindo a acumulação de quantidades tóxicas de uréia. Os principais minerais para a obtenção do Níquel são pentlandita, polidimita (Ni_3S_4), heazlewoodita (Ni_3S_2), nicolita (NiAs), cloantita $[(\text{Ni},\text{Co})\text{As}_3]$, gersdorffita, bravoita $[(\text{Ni},\text{Fe})\text{S}_2]$, millerita (NiS), rammelsberguita (NiAs_2), revdanskita (silicato de Níquel do grupo das serpentinas), nontronita (aluminossilicato básico hidratado de Fe), pirrotita e garnierita (Branco 1982). Nos sedimentos de drenagem, grande quantidade de Ni^{2+} são encontradas nos silicatos e óxidos detríticos, e sua solubilidade associa-se a condições de pH baixo (Ure & Berrow, 1982 em BGS, 1991).

Dentre os elementos analisados, o Níquel foi o que apresentou maior variação sazonal, com alternâncias nas concentrações mais elevadas ora na estação seca, ora na estação úmida (Figura 7). Na estação seca, 37,3% dos pontos analisados apresentaram concentrações abaixo do limite de quantificação (LQ) e na estação úmida este número aumentou para 79,7%.

Apesar da maior quantidade de pontos apresentarem-se acima do limite de quantificação na estação seca, é na estação úmida que se observa as concentrações mais elevadas. O ponto 11 (Córrego Espírito Santo), com concentração de 38,41mg/kg, violou o limite estabelecido no nível II (35,9mg/kg). Neste ponto a principal alteração antrópica observada é a construção da nova barragem de rejeito da Votorantim Metais Zinco S/A. Segundo Moreira (2004) a presença do Zinco em altas concentrações pode inibir a adsorção do Ni aos sedimentos em virtude da adsorção competitiva. Isso explicaria as baixas concentrações de Ni encontradas nos sedimentos coletados no córrego Consciência (ponto 4) e logo a jusante (ponto 5), onde foram detectados os mais altos valores de Zn nos sedimentos.

Na estação seca, somente os pontos 20, 42, 46 e 55 apresentaram concentrações acima de 18mg/kg (nível I). No entanto, cabe destacar que foi verificada uma elevação dos teores de Ni entre os pontos 39 e 47, onde as atividades agrícolas, incluindo o cultivo de soja e café, são mais intensas.

Chumbo (Pb): Não é considerado um elemento essencial na nutrição, e sua concentração na natureza é muito baixa. Ainda assim, sua presença no meio ambiente configura-se um risco a todos os organismos terrestres. Os animais podem absorver Chumbo por ingestão e inalação, em ambos casos os efeitos adversos são os mesmos. Uma vez absorvido o elemento se acumula nos tecidos ricos em cálcio, no fígado e nos rins (Koljonen *et al.*, 1992). Nos seres humanos, o Pb pode afetar quase todos os órgãos internos e sistemas, sendo que o mais sensível é o sistema nervoso central. Apesar de ser considerada bastante elevada a demanda, a maior parte do Chumbo ingerido passa pelo organismo sem ser absorvida; entretanto, o efeito cumulativo do elemento o torna carcinogênico e teratogênico (Winter, 1998).

Na natureza, o Chumbo é extraído principalmente da galena (PbS) e, secundariamente, da cerussita (PbCO_3), anglesita (PbSO_4), boulangerita ($\text{Pb}_4\text{SbS}_{11}$), bournonita, piromorfita, jamesonita e wulfenita (PbMoO_4) (Branco 1982). Em rochas sedimentares como as encontradas na área de estudo, a distribuição do Pb é controlada pela presença de minerais detríticos (tais como o feldspato, micas e sulfetos) e argilominerais (BGS, 1991). Em sedimentos de drenagem, as principais fases são os feldspatos potássicos, as micas, os plagioclásios e os silicatos ferromagnesianos.

Na área de estudo, as concentrações mais elevadas de Chumbo têm uma forte condicionante antrópica, em particular na área de influência urbana/industrial em Três Marias (Figura 8).

Concentrações de Cromo (Cr) nos sedimentos

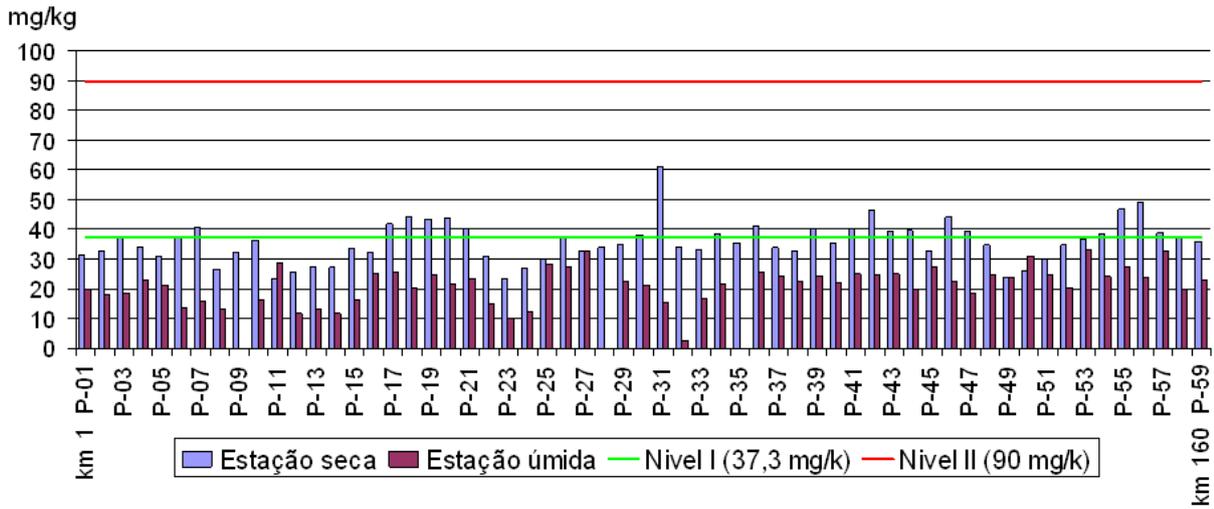


Figura 5 – Concentrações de Cromo nas estações seca e úmida

Concentrações de Cobre (Cu) nos sedimentos

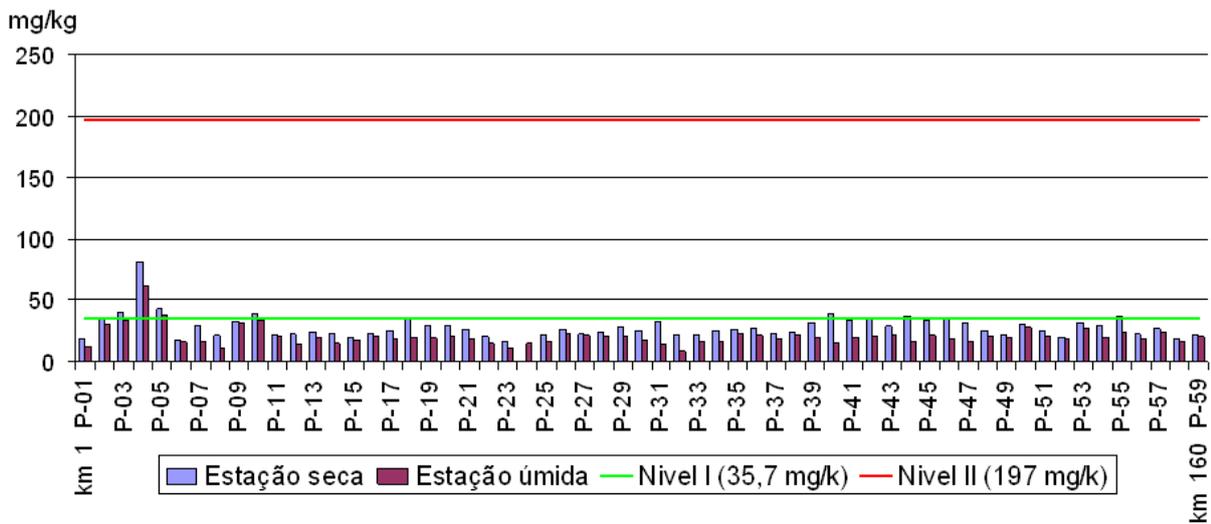


Figura 6 – Concentrações de Cobre nas estações seca e úmida

Concentrações de Níquel (Ni) nos sedimentos

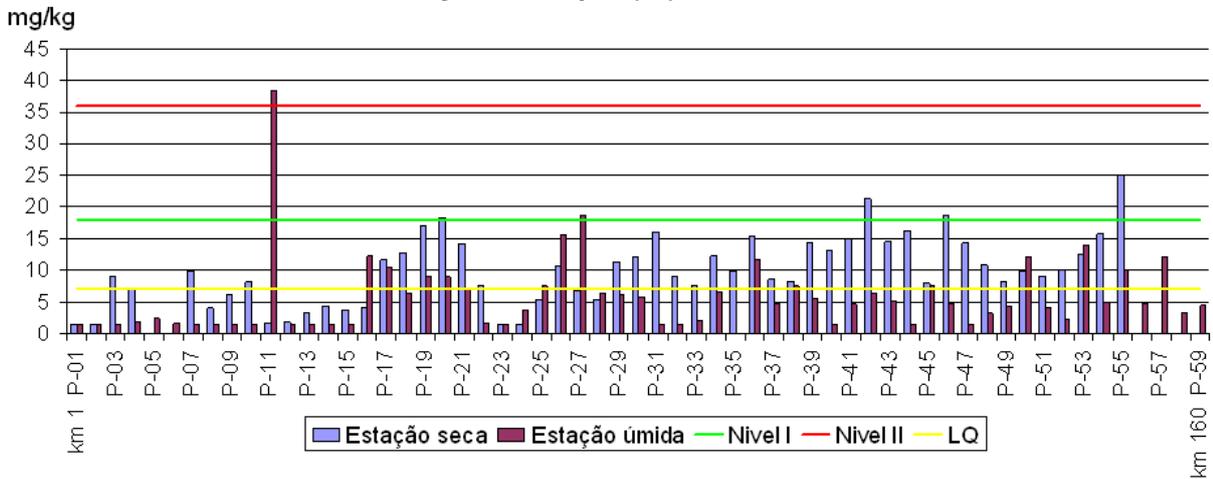


Figura 7 – Concentrações de Níquel nas estações seca e úmida

Os sedimentos coletados no ponto 4 (córrego Consciência – 287,67mg/kg), 5 (jusante do córrego Consciência – 290,65mg/kg) e 9 (leito do rio São Francisco – 91,43mg/kg) apresentaram concentrações acima do nível II, tanto na estação seca como na úmida, demonstrando a efetiva contribuição da indústria de beneficiamento de Zn e Pb na composição química dos sedimentos localizados no seu entorno. Além das altas concentrações de origem antrópica verificadas na região de Três Marias, outro aspecto que chama bastante atenção é a distribuição espacial do Pb. Cerca de 85 % dos pontos analisados (50 pontos) apresentaram concentrações acima do nível I (31mg/kg) sem nenhuma relação aparente com o uso e ocupação do solo. Este fato também foi verificado na distribuição espacial do Cr e possivelmente está associado a uma forte condicionante litogênica.

Cádmio (Cd): É um metal não essencial branco-azulado e muito mole, bastante similar ao Zinco, metal com o qual apresenta alta afinidade geoquímica. Em quantidades reduzidas, o cádmio pode ser um importante estimulante do metabolismo. No entanto, por sua toxicidade, deve ser considerado bastante nocivo aos indivíduos. Os compostos de cádmio podem entrar na corrente sanguínea ao serem absorvidos pelo estômago ou intestino, após ingestão de água e alimentos contaminados, ou absorvidos pelos pulmões através da respiração.

Na natureza, o cádmio geralmente ocorre associado aos minérios de Zinco, como a esfalerita (ZnS); sendo que a greenockita (CdS) é um dos poucos minerais conhecidos por conter cádmio (Winter, 1998). As principais fontes antrópicas de cádmio são as baterias, pigmentos de tintas e atividades de mineração de Zn e Pb, como ocorre em mineradoras de Zn e Pb na Formação Vazante (Baird, 1999).

Dos 59 pontos analisados, 31 localizados no médio e baixo curso, ficaram abaixo do limite de quantificação, ou seja, apresentaram concentrações abaixo de 0,47mg/kg (Figura 9). Já na área urbano-industrial de Três Marias as concentrações de Cd nos sedimentos estão acima do nível II (3,5mg/kg). Estas concentrações inequivocamente, estão relacionadas ao aporte de rejeito oriundos do processo de do beneficiamento de Zn e Pb e ao lançamento de esgotos domésticos no córrego Barreiro Grande. As concentrações mais elevadas foram encontradas no P-3, confluência do córrego Consciência com rio São Francisco (34,89 mg/kg), no próprio córrego Consciência (P-4: 22,75mg/kg) e logo a jusante (P-5: 9,8mg/kg).

Além dos pontos que mostraram concentrações acima do nível II, foi observado que oito amostras de

sedimentos apresentaram concentrações acima do nível I (0,6mg/kg). Entre essas amostras os pontos 12,13 e 18 se localizam próximos a áreas de pastagens e os pontos 51, 52, 53 e 54 (efluente industrial) estão na área urbana em Pirapora.

Zinco (Zn): É considerado um elemento traço essencial em todos os sistemas vivos, desempenhando um papel importante nas atividades enzimáticas, metabolismo dos ácidos nucléicos, síntese de proteínas, manutenção da estrutura e função das membranas, atividade hormonal, reprodução e maturidade sexual (Koljonen *et al.*, 1992). No corpo humano, o elemento é encontrado em todos os tecidos e fluidos; no entanto, quando ingerido em grandes doses em um período curto, pode causar convulsões estomacais, vômitos e náusea. Se ingerido por longo período de tempo, pode causar anemia e decréscimo do nível de colesterol. A inalação de grandes quantidades de Zn pode causar uma doença chamada febre da poeira metálica, bem como câncer de pulmão (Winter, 1998).

Na natureza, o Zinco tem como principais minerais a esfalerita (ZnS), smithsonita (ZnCO₃), hemimorfita (silicato básico hidratado de Zn) e franklinita (espinélio de Zn e Fe – ZnFe₂O₄). Em rochas sedimentares, sua distribuição é, em princípio, controlada pela abundância de silicatos ferromagnesianos, magnetita e argilominerais (Wedepohl, 1978). Entre as unidades litológicas, os argilitos marinhos, folhelhos e filitos são os que apresentam maiores concentrações de Zn. As principais fontes antrópicas estão relacionadas com indústrias metalúrgicas, elétricas, galvanizadoras, mineradoras e práticas agrícolas (Maia, 2003).

Nos sedimentos analisados, os teores de Zinco são mais elevados na estação seca (Figura 10), sendo notórias as anomalias desse elemento na área industrial referente à usina de beneficiamento de Zn em Três Marias. Dos 59 pontos analisados, 24 localizados tanto na área industrial como na agrícola apresentaram concentrações acima do nível I (123 mg/kg). Com relação ao nível II (315mg/kg), os pontos 2 (987,98mg/kg), 3 (2.433,79mg/kg), 4 (5.974,15mg/kg), 5 (1.137,72mg/kg), 7 (424,3 mg/kg), 9 (1.520,91mg/kg), 10 (1.209,32mg/kg), 12 (346,93mg/kg) e 13 (417,55mg/kg), representam a principal problemática ambiental envolvendo a contaminação por metais pesados na área de estudo, sobretudo o P-4 (Córrego Consciência) cuja concentração de 5974,15mg/kg está muito acima do limite máximo definido pela CONAMA 344/04. Do ponto de vista da contribuição das atividades antrópicas, ressalta-se que todos os pontos supracitados estão localizados na área de influência da Votorantim Metais Zinco S/A, e perfazem um perfil de contaminação de 22,45km de extensão.

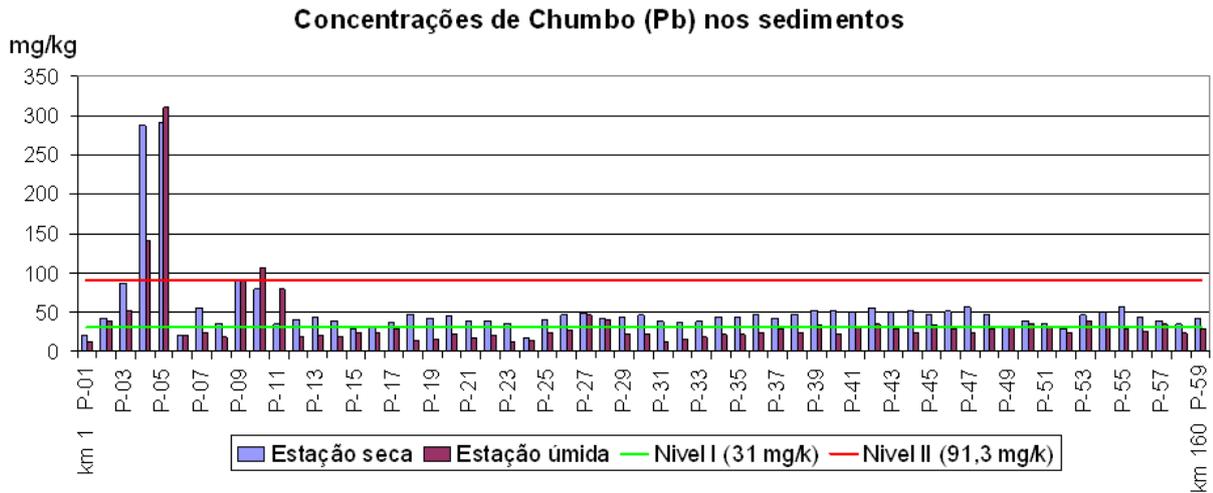


Figura 8 – Concentrações de Chumbo nas estações seca e úmida

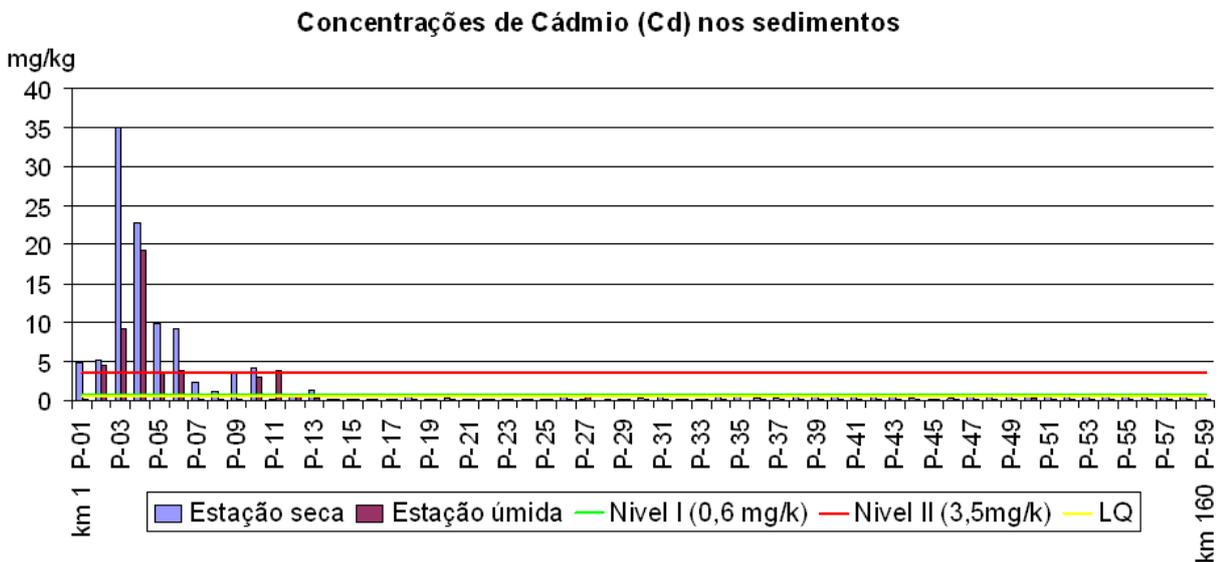


Figura 9 – Concentrações de cádmio nas estações seca e úmida

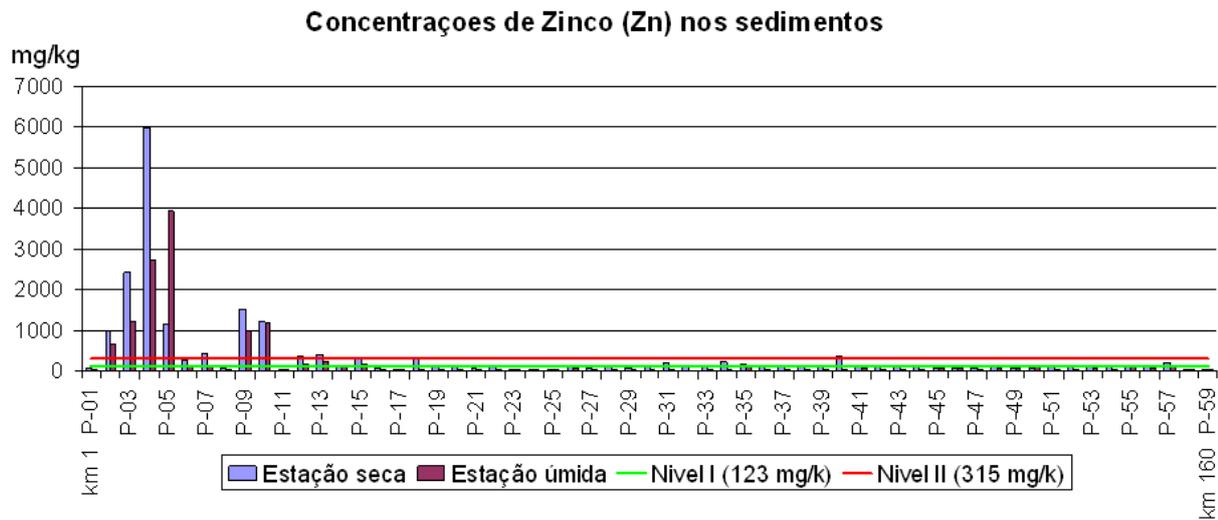


Figura 10 – Concentrações de Zinco nos sedimentos nas estações seca e úmida.

4.2. Índice de geoacumulação e risco ambiental

O índice de geoacumulação de Müller (1979 in Calmano & Förstner, 1996) permite classificar os níveis de enriquecimento dos metais em sete classes distintas (Tabela 3). Esse índice estabelece a relação entre os teores de metais encontrados na região em análise e um valor referencial equivalente à média mundial para metais associados às argilas, logo:

$$\text{Índice de geoacumulação (Igeo)} = \log^2 C_n / (1,5 \times C_b)$$

Onde, C_n é a concentração do elemento n na fração fina; C_b é a concentração média de *background* geoquímico do elemento e 1,5 é o fator usado para minimizar variações do *background* causadas por diferenças litológicas.

Tabela 3— Índice de geoacumulação (Igeo) de metais pesados (modificado de Müller 1979 apud Calmano & Förstner 1996).

Intensidade de poluição	Acúmulo no sedimento (Igeo)	Classe (Igeo)
Muito fortemente poluído	> 5	6
Forte a muito fortemente poluído	4-5	5
Fortemente poluído	3-4	4
Moderado a fortemente poluído	2-3	3
Moderadamente poluído	1-2	2
Pouco a moderadamente poluído	0-1	1
Praticamente não poluído	<0	0

Concentrações médias de *background* (C_b) em escalas globais podem apresentar valores bem diferentes das concentrações encontradas localmente. Tal fato dificulta a aplicação sistemática do índice de geoacumulação (*Igeo*) na maioria dos trabalhos geoquímicos. No entanto, para Loska & Wiechula (2003), a substituição da concentração média de *background* (C_b) pela menor concentração encontrada do respectivo elemento químico pode apresentar resultados mais significativos para a aplicação do *Igeo* localmente. Neste trabalho, em virtude da inexistência de trabalhos científicos voltados para determinação dos valores de *background* regionais, as concentrações de *background* (C_b) foram substituídas pela menor concentração do elemento encontrado na área de estudo, conforme metodologia dos autores acima citados.

A partir das concentrações mais significativas encontradas nos sedimentos (Tabela 4), foi calculado o Índice de Geoacumulação (*Igeo*) proposto por

Müller (1979 in Calmano & Förstner, 1996), que permite classificar o nível de enriquecimento dos metais nos sedimentos em 7 classes a partir da relação entre os teores encontrados localmente e um valor referencial equivalente à média mundial (*background*). A tabela 5 apresenta os valores que foram utilizados como *Background* conforme proposição de Loska & Wiechula (2003).

Tabela 4- Concentrações encontradas nos sedimentos.

Elemento	Cd	Pb	Zn	Cu	Ni	Cr
Rio São Francisco mg/kg ¹	35	310	5974	81,4	38,4	61,2

(1) Todos os teores apresentados, exceto os de Cr, foram encontrados na área urbano-industrial de Três Marias entre os pontos 1 e 11.

Tabela 5 - Valores de *background* geoquímico dos metais tóxicos nos sedimentos

Elementos/ Background	Cd	Zn	Pb	Cu	Ni	Cr
Förstner e Wittman (1983) ¹	0,2	47 a 50	7,4 a 53,8	0,2	0,2 a 5	0,3
Trindade (2010) ²	0,13	6,39	0,16	8,32	4,0	2,55

(1) Concentrações naturais globais típicas para sedimentos em mg/kg

(2) Concentrações consideradas naturais típicas da área de estudo para sedimentos em mg/gk.

4.3. Classificação do risco ambiental

Para classificação do risco ambiental (Figura 5) foi utilizada a somatória das classes estabelecidas no *Igeo* em cada estação de amostragem dividida pelo número de relações de risco (baixo, moderada, alto e muito alto). De forma que se todos os 6 (seis) metais analisados apresentarem *Igeo* 6 (muito fortemente poluído), ter-se-ia o máximo de contaminação representado por valor 36, risco de contaminação à biota muito alto. Dessa maneira, todas as relações de risco foram representadas por um intervalo que vai de 0 a 9 para risco baixo (1), de 9 a 18 para risco moderado (2), de 18 a 27 para risco alto (3) e de 27 a 36 para risco muito alto.

O cálculo do risco de contaminação ambiental por metais tóxicos aplicado aos sedimentos do rio São Francisco entre Três Marias e Pirapora (Figura 11) apresentou relação positiva e concordância entre as concentrações totais, índice de geoacumulação e as relações de risco. A partir dos resultados, observou-se que das 59 estações coletas, 6.8 % apresentam risco baixo, 79.6 % risco moderado e 13.6 % apresentam risco alto de contaminação por metais tóxicos.

Risco ambiental de contaminação por metais tóxicos

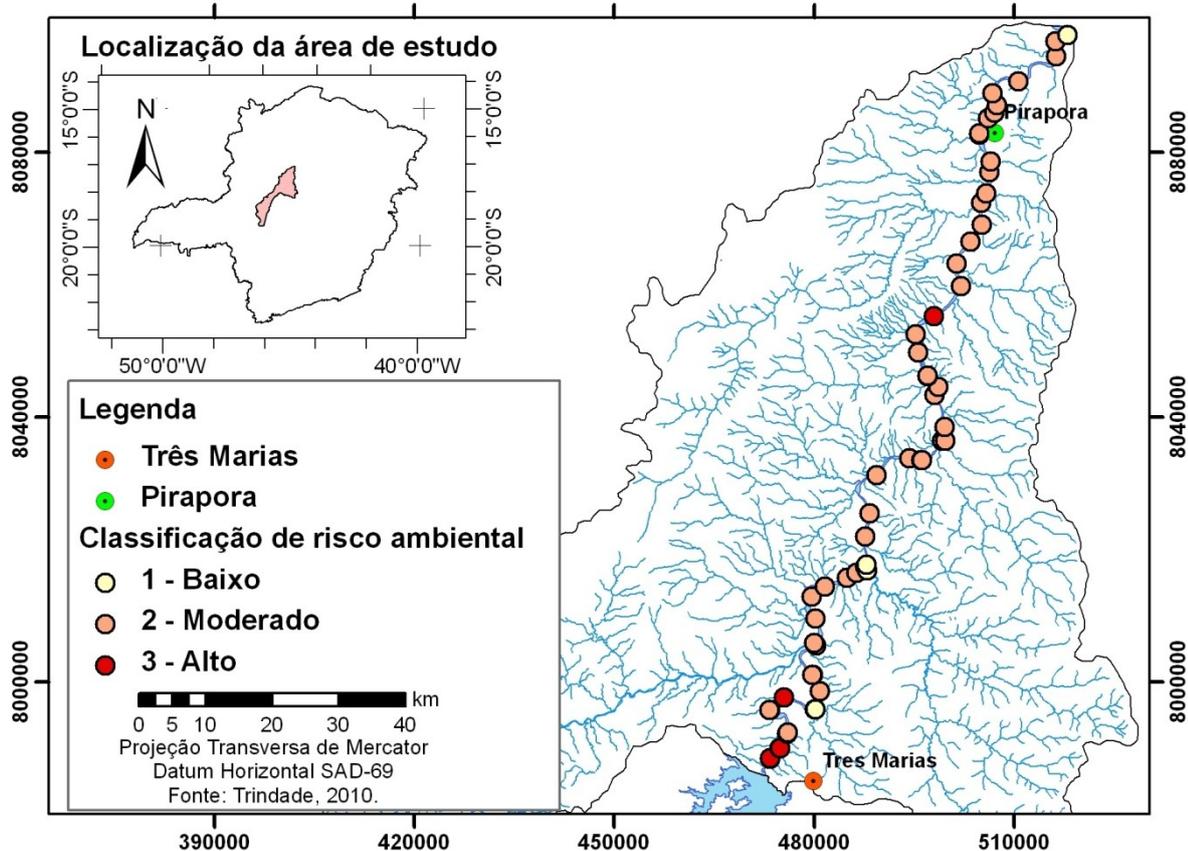


Figura 11 – Classificação de risco de contaminação ambiental por metais tóxicos.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através do método adotado, foi possível verificar que as fontes pontuais contribuem significativamente para o aumento das concentrações dos metais pesados nos sedimentos evidenciando a problemática ambiental na área urbano-industrial de Três Marias, principalmente no entorno da usina de beneficiamento de Zinco. Nesta área estão localizados a grande maioria dos pontos que apresentaram risco alto de contaminação ambiental pelos metais tóxicos Zn, Cd, Pb, Cu, Cr e Ni.

Os elementos Chumbo e Cromo apresentaram ampla distribuição espacial e concentrações relativamente homogêneas, fato que evidencia uma possível contribuição litogênica dos arenitos e siltitos arcoseanos da Formação Três Marias.

Na área agrícola, são encontradas concentrações, quase que invariavelmente, dentro do limite ambiental estabelecido pela CONAMA 344/04. No entanto, por se tratar de uma fonte difusa de poluição, com difícil controle e remediação, esse segmento apresenta necessidade de implementação de planos de manejo adequados aos vários cultivos ali localizados.

Com relação ao risco de contaminação à biota, cabe salientar que apesar da maioria dos pontos apresentarem risco moderado, a toxicidade e os efeitos nocivos causados pelos elementos analisados indicam a necessidade de estruturação de planos de monitoramento contínuo, no sentido de verificar o comportamento da biota na presença desses elementos.

Contribuição apresentada no "International Symposium Workshop on Mining activities, refineries, pollution control and remediation strategies", realizado no IGC-UFMG (Belo Horizonte, 12 a 20 de setembro de 2011).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alkmin F.F., Martins-Neto, M.A. 2001. A bacia intracratônica do São Francisco: arcabouço estrutural e cenários evolutivos. In: Pinto, C.P. & Martins-Neto, M.A.(eds) Bacia do São Francisco: Geologia e Recursos Naturais. Belo Horizonte, SBG/MG, p9-30.
- Almeida D.F. 2010. Gestão ambiental dos sedimentos de corrente do Rio São Francisco na região de Três Marias/Minas Gerais. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, 104p.
- Baggio H. 2008. Contribuições naturais e antropogênicas para a concentração e distribuição de metais pesados em água superficial e sedimento de corrente na Bacia do Rio do

- Formoso, município de Buritizeiro, MG. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, 216p.
- BGS-BRITISH GEOLOGICAL SURVEY 1991. Regional Geochemical Atlas Series. Grampians. British Geological Survey, Keyworth, 95p.
- Calmano W., Förstner U. 1996. Sediments and Toxic Substances: Environmental Effects and Ecotoxicity. Springer, Berlin, 332p.
- CONAMA-CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE 2010. Resolução Conama nº 344, de 25 de março de 2004. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/conama>. Acessado em 1 jul 2010.
- Corteci G. 2002. Geologia e saúde. Trad. Wilson Scarpelli. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/pgagem/artigoind.htm>. Acessado em 10 mai 2010.
- CSeQGs-CANADIAN SEDIMENT QUALITY GUIDELINES FOR THE PROTECTION OF AQUATIC LIFE 2002. Canadian Environmental Quality Guidelines 2002. Disponível em: <http://www.ec.gc.ca/ceqg-rcqe/English/Ceqg/Sediment/default.cfm>. Acessado em 25 out 2008.
- Förstner U., Wittman G.T.W. 1983. Metal pollution in the aquatic environment. 2 ed. Berlin, Springer Verlag, 486p.
- ISO-INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION 1996. General Guidelines for Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry. *Journal of Geology*, 30:377-392.
- Koljonen T. 1992. The Geochemical Atlas of Finland. 2ª ed. Till. Espoo. Geological Survey of Finland. 218p.
- Lins, C.A.C., Souza, C.J.M., Cunha, F.G., Machado, G.J. & Lopes, I. 2003. Manual Técnico-PGAGEM - Brasil. São Paulo, CPRM. 28p.
- Loska K., Wiechula D. 2003. Application of Principal Component Analysis for the Estimation of Source of Heavy Metal Contamination in Surface Sediments from the Rybnik Reservoir. *Chemosphere*, 51(8):p723-733.
- Oliveira M.R. 2007. Investigação da contaminação por metais pesados da água e do sedimento de corrente nas margens do Rio São Francisco e tributários, a jusante da represa da CEMIG, no município de Três Marias, Minas Gerais. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, 149p.
- Patrus L.R.A., Santos A.C.S., Figueiredo V.L.S., Matos A.R., Menezes I.C.R. 2001. Parcela mineira da Bacia do São Francisco: caracterização hidroclimática e avaliação dos recursos hídricos de superfície. *In: Pinto, C. P. & Martins-Neto, M.A. (eds.) Bacia do São Francisco: Geologia e Recursos Naturais*. Belo Horizonte, SBG-MG, p285-326.
- Ribeiro E. V. 2010. Avaliação da Qualidade da Água do Rio São Francisco no segmento entre Três Marias e Pirapora - MG: Metais Pesados e Atividades Antropogênicas. Dissertação de mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, 196p.
- Sgarbi, G.N.C., Sgarbi P.B., Campos J.E.G., Dardenne M.A., Penha U.C. 2001. Bacia Sanfranciscana: o registro fanerozóico da bacia do São Francisco. *In: Pinto C. P. & Martins-Neto M. A. (eds.) Bacia do São Francisco: Geologia e Recursos Naturais*. Belo Horizonte, SBG/ MG, p93-138.
- Silva C.R., Figueiredo B.R., Capitani E.M. 2006. Geologia médica no Brasil. *In: Silva C.R. (ed.) Geologia médica no Brasil: efeitos dos materiais e fatores geológicos na saúde humana, animal e meio ambiente*. Rio de Janeiro, CPRM, p6-14.
- Trindade W.M. 2010. Concentração e distribuição de metais pesados nos sedimentos do rio São Francisco entre Três Marias e Pirapora: fatores naturais e antropogênicos. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, 123p.
- Trindade W.M. 2007. Condicionantes litoestruturais na origem e desenvolvimento de processos erosivos e arenização na Bacia do rio do Formoso-MG. Departamento de Geografia, Universidade Estadual de Montes Claros, Monografia, 97p.
- Trindade W.M., Ribeiro, E.V., Baggio H., Horn A.H. 2008. Aspectos geoquímicos que controlam a formação de leques arenosos na Bacia do Formoso-MG/Brasil. *Geografias*, 4(2):p37-44.
- Trindade W.M., Ribeiro E.V., Baggio H.F., Horn A.H. 2006. O Grupo Mata da Corda na Bacia Hidrográfica do Rio do Formoso e suas Feições Morfológicas Correlatas. *In: VI Simpósio Nacional de Geomorfologia Regional – Conference on Geomorphology*, Anais p1-9.
- U.S – EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY 1998. SW 846 (method 3051): microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. disponível em: <http://www.caslab.com/EPA-Method-3051/>. Acessado em 22 set 2009.
- Viana, V.M.F.C. 2006. Estudo geológico ambiental das veredas do Rio do Formoso no município de Buritizeiro-MG. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, 71p.
- Wedepohl K.H. (Ed.). 1978. Handbook of Geochemistry. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, v. 2. 618p.
- Wild A. 1993. Soils and the Environment: Introduction. Cambridge University, New York, p. 210.
- Winter M. 1998. Web-Elements. Disponível em: <http://www.shef.ac.uk/~chem/web-elements>. Acessado em 10 jun 2010.