

SETAC – Brazil

Distribuição Espacial das Concentrações de Mercúrio em Sólidos em Suspensão no Alto Rio Madeira, Rondônia

J. P. DE O. GOMES,^{1*} E. L. DO NASCIMENTO,¹ R. DE ALMEIDA,¹
W. R. BASTOS,¹ J. V. E. BERNARDI¹ & P. R. H. B. DE BARROS²

¹Laboratório de Biogeoquímica Ambiental, Fundação Universidade Federal de Rondônia, UNIR,
Rodovia BR 364, km 9,5, CEP 789000-500, Porto Velho, RO

²FURNAS – Centrais Elétricas do Brasil S.A.

RESUMO

O principal objetivo deste trabalho foi estudar a distribuição espacial de Hg em sólidos em suspensão no trecho do Alto rio Madeira, compreendido entre sua formação pela confluência dos rios Beni e Mamoré até a cidade de Porto Velho, RO, utilizando-se técnicas de análise geoestatística. As coletas foram realizadas no período de 22 a 29 de novembro de 2003, sendo em seguida determinados os teores de Hg total por espectrofotometria de absorção atômica com geração de vapor frio. Os resultados revelam aumento médio das concentrações de Hg no Alto rio Madeira, a partir de sua formação (rios Beni e Mamoré) e ao longo de seu curso, principalmente na área de entrada de seus principais afluentes da margem direita (rios Jaci-Paraná e Mutum-Paraná), demonstrados pela técnica de Krigagem ordinária pontual. O uso da técnica geoestatística possibilitou observar o aporte importante de Hg dos afluentes que reforçam a tese da origem natural do Hg ou ainda a redistribuição do Hg inativo nas áreas de florestas próximas ao garimpo com o intenso uso da terra na região.

Palavras-chave: geoestatística, sólidos em suspensão, mercúrio, rio Madeira.

ABSTRACT

Spatial distribution of mercury concentration in suspension solids of the upper Madeira river, Rondônia

The main goal of this work was going to study the spatial distribution of mercury in suspension solid in the upper Madeira river, comprehended between its formation by Beni and Mamoré rivers until Porto Velho's city, using geostatistical analysis techniques. The samplings were performed in November 22th to 29th, 2003, and soon after, the total mercury was determined by atomic absorption spectrophotometer coupled cold vapor generation. The results revealed average increase in Hg concentrations at the Upper Madeira river, from its formation (Beni and Mamoré rivers) and along its course, but mostly in the area of its main right bank affluents (Jaci-Paraná and Mutum-Paraná rivers), demonstrated by Pontual Kriging technique. The geostatistical technique used allowed to observe important increase of Hg in the main tributaries, which suggests the natural source of Hg or its redistribution from forests areas near gold mining by the regional land use.

Key words: geostatistic, suspension solids, mercury, Madeira river.

INTRODUÇÃO

A bacia de drenagem do rio Madeira, devido à sua importância quanto ao fluxo de sólidos em suspensão carregados ao rio Amazonas, tem sido avaliada por vários autores (Sioli, 1967; Meade *et al.*, 1985; Martinelli *et al.*,

1993; Guyot *et al.*, 1999; Filizola-Júnior, 1999). De acordo com Guyot *et al.* (1999), o transporte de sólidos em suspensão no rio Madeira chega a $40 \times 10^6 \text{ t.ano}^{-1}$, tornando-o um veículo de transporte e dispersão de poluentes orgânicos e inorgânicos, a exemplo de elementos-traço adsorvidos às partículas em suspensão.

*Corresponding author: João Paulo de Oliveira Gomes, e-mail: labmerc@unir.br/joaopaulo@unir.br.

O transporte de Hg adsorvido aos sólidos em suspensão na bacia do rio Madeira, oriundo das atividades de garimpagem de ouro, da erosão dos solos marginais e da queima de floresta, tem sido o foco das discussões sobre a dinâmica e disponibilidade do Hg na bacia do rio Madeira (Pfeiffer & Lacerda, 1988; Maurice-Bourgoin *et al.*, 2000; Lechler *et al.*, 2000).

Entretanto, ainda não há referências de estudos sobre um modelo de distribuição espacial dos sólidos em suspensão relacionando-os com a distribuição de Hg na bacia do rio Madeira. Atualmente, procedimentos de avaliação da distribuição espacial de Hg baseados na modelagem espacial têm sido utilizados, principalmente através de métodos geoestatísticos, como a técnica de variografia e Krigagem. Os mapas de isotores gerados através das técnicas geoestatísticas são ferramentas úteis para identificar gradientes de concentração de um elemento químico (Wasserman & Queiroz, 2004). Deste modo, o principal objetivo deste trabalho foi modelar a distribuição espacial das concentrações de mercúrio nos sólidos em suspensão (TSS) no trecho do Alto rio Madeira, RO, utilizando-se técnicas geoestatísticas.

ÁREA DE ESTUDO

O rio Madeira é o maior afluente da margem direita do rio Amazonas, tendo 1.459 km de extensão, a partir da confluência dos rios Mamoré e Beni, e vazão média de 23.000 m³/s. Seus rios formadores são originários ou recebem grande influência dos Altiplanos Andinos, cuja região de relevo elevado origina-se de rochas vulcano-sedimentares de idade Terciária. Devido às suas características limnológicas, o rio Madeira é classificado como rio de água branca, rico em material dissolvido e particulado, com transparência média de 10 a 50 cm (Sioli, 1967).

A área de estudo situa-se no Alto rio Madeira, compreendendo desde a sua formação pelos rios Mamoré e Beni, seus afluentes da margem direita (rio Jaci-Paraná e rio Mutum-Paraná) e seu mais importante afluente da margem esquerda (rio Abunã), chegando até a Cachoeira de Santo Antônio, Porto Velho (Figura 1). Nesse trecho de cerca de 360 km, o rio Madeira apresenta 18 cachoeiras, com desnível aproximado de 72 m e índice de declividade de 20 cm/km.

METODOLOGIA

A amostragem foi realizada no período de 22 a 29 de novembro de 2003, início das chuvas na região e conseqüente aumento do nível fluviométrico do rio Madeira. Para elaboração do desenho experimental empregou-se a metodologia proposta por Bernardi *et al.* (2001), utilizando-se um receptor de GPS. Estabeleceram-se 11 transectos em uma área de 250 km de extensão no rio Madeira, sendo 3 pontos por transecto (margens esquerda e direita e centro do canal), distribuídos em uma malha

regular. A amostragem dos principais afluentes foi realizada apenas no ponto central do rio.

As amostras foram coletadas a ± 25 cm abaixo da superfície da lâmina d'água, obtendo-se de forma geral maior composição de partículas menores que 63 μm ou 250 *mesh*, que são elementos-chave no transporte de elementos-traço. Em laboratório, as amostras foram submetidas a um processo de filtragem a vácuo em filtro de celulose de 0,45 μm de diâmetro de poro (Meade *et al.*, 1985). Posteriormente, as amostras foram submetidas a uma extração ácida proposta por Bastos *et al.* (1998), e a quantificação das concentrações de Hg foi realizada por EAA (espectrofotometria de absorção atômica com sistema de injeção em fluxo – FIMS 400 – Perkin Elmer[®]).

Para a construção dos mapas de isotores dos sólidos em suspensão e concentrações de Hg foi utilizada a técnica de Krigagem ordinária pontual com interpolador a partir de semivariogramas, utilizando-se o aplicativo Surfer 8[®]. O processo de Krigagem estima o valor de uma variável, em uma posição $Z(x')$ não amostrada, a partir de uma pré-análise espacial do conjunto de amostras utilizando-se semivariogramas experimentais. O valor estimado no processo de Krigagem é dado por:

$$Z(\chi_0) = \sum_{i=1}^N \lambda_i Z(\chi_i)$$

em que: N é o número de vizinhos medidos, $Z(\chi_i)$ são utilizados na estimativa da variável e λ_i são os ponderadores aplicados a cada $Z(\chi_i)$, os quais são selecionados de forma que a estimativa obtida seja não tendenciosa. Assim, tem-se o estimador não tendencioso da Krigagem ordinária pontual dado pela fórmula: $E[Z_0 - Z^*]$ (Guerra, 1988).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados referentes à carga total de sólidos em suspensão (TSS) no Alto rio Madeira (Figura 2) corroboram os estudos realizados por Sioli (1967), Martinelli *et al.* (1993), Filizola-Junior (1999) e Guyot *et al.* (1999), em que se evidencia a origem da carga sólida transportada no rio Madeira pela drenagem de rios provenientes da região Andina, principalmente por influência do rio Beni (TSS = 415,68 mg.L⁻¹), que possui carga sólida suspensa 11 vezes superior à do rio Mamoré no período de vazante (TSS = 30,63 mg.L⁻¹). Já os afluentes do Alto rio Madeira têm pequena contribuição no fluxo sedimentar, devido à pouca quantidade de sólidos em suspensão, na ordem de 10 até 100 vezes menos partículas que o rio Madeira, atuando em conjunto com os processos de erosão marginal no canal do rio Madeira para o enriquecimento de elementos-traço no talvegue desse rio.

Neste estudo, os valores médios de Hg adsorvidos aos sólidos em suspensão no Alto rio Madeira variaram de 5,67 a 247,02 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (Figura 2). Esses valores estão acima dos

encontrados por Maurice-Bourgoin *et al.* (2000) no rio Beni (2-8 $\mu\text{g.kg}^{-1}$) e no rio Madeira (10 $\mu\text{g.kg}^{-1}$) no final da década de 1990. Na Figura 2 observa-se que ocorre aumento médio nas concentrações de Hg adsorvido aos sólidos em suspensão no rio Madeira após a sua formação e ao longo do seu curso, principalmente nos pontos de confluência com os seus afluentes (P4 – rio Jaci-Paraná; P8 – rio Mutum-Paraná; P11 – Igarapé Araras), embora apresentem menor quantidade de sólidos em suspensão. Observam-se também grandes variações de Hg nas regiões próximas à confluência com esses afluentes (P11, P9, P8, P6, P5 e P4), onde ocorrem maiores concentrações de Hg, possivelmente relacionadas ao enriquecimento por Hg dos solos marginais de floresta devido à deposição atmosférica de Hg proveniente da queima do amálgama Hg-Au no garimpo. Isso pode estar relacionado à redistribuição do mercúrio remanescente, pois esses afluentes foram intensivamente

utilizados como áreas de manutenção de balsas e dragas no período auge da mineração de ouro entre as décadas de 1970 e 1990. Não se descarta também a possibilidade da entrada de Hg proveniente das florestas devido ao atual intenso uso da terra pela atividade de agropecuária.

Durante a intensa mineração de ouro na região, a perda de Hg no processo chegou a atingir de 40% a 45% do total utilizado lançado diretamente no rio Madeira, e o restante do Hg sublimava para a atmosfera na ordem de 55% a 60% (Pfeiffer & Lacerda, 1988). Uma vez que a deposição da maior parte do Hg atmosférico originado em garimpos na Amazônia ocorre a cerca de 20 a 40 km da fonte (Lacerda *et al.*, 2004), é provável que a maior parte do Hg perdido para a atmosfera em Rondônia tenha sido depositada nesses solos marginais de florestas. E atualmente, com o intenso uso da terra, esse Hg estaria sendo redistribuído para os cursos d'água.

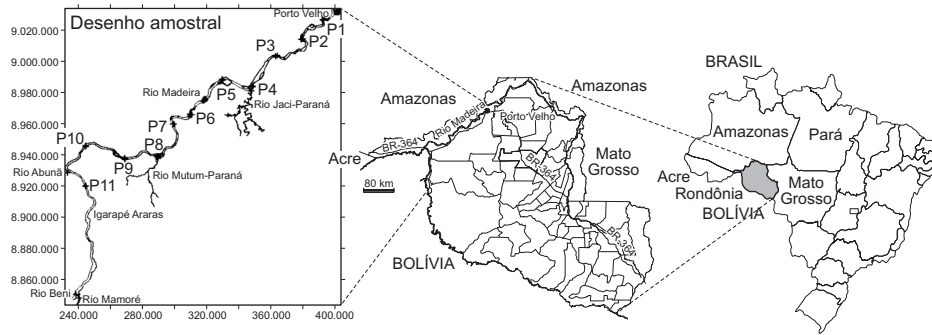


Figura 1 — Localização da área de estudo.

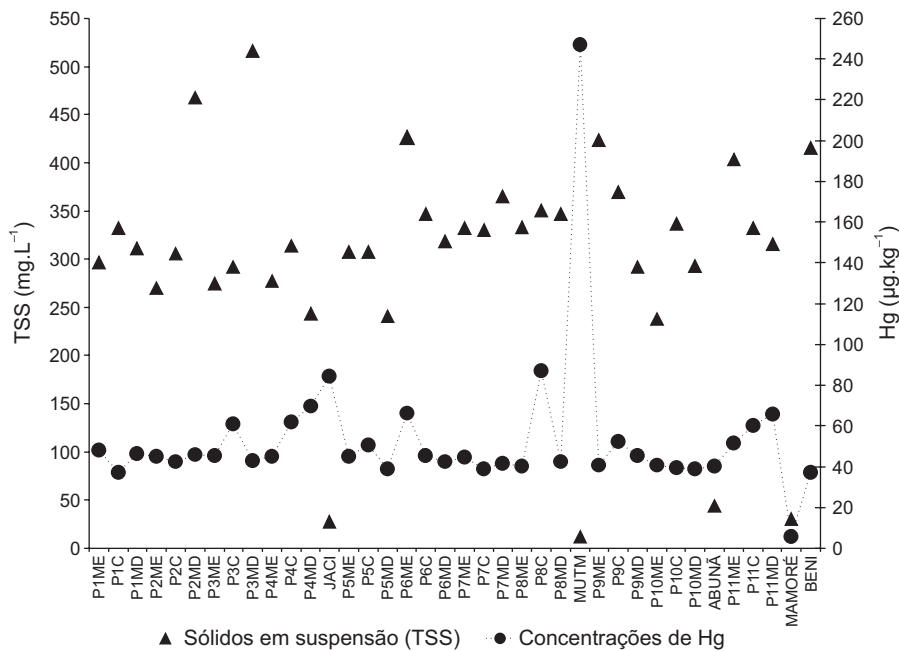


Figura 2 — Concentrações de mercúrio e total de sólidos em suspensão no Alto rio Madeira.

A análise espacial dos sólidos em suspensão através da técnica geoestatística de variografia ajustou-se a um modelo semivariográfico anisotrópico esférico (Figura 3A). Este modelo explica a dependência espacial dos sólidos em suspensão até a distância de 38.000 m (a), ou seja, existe dependência espacial entre os valores separados por distâncias maiores do que o intervalo de amostragem (25 km). Desta forma, a amostragem sistemática em malha utilizada se adequou ao alcance obtido, explicando que todos os pontos dessa malha podem ser usados para a interpolação de valores pela técnica de Krigagem.

O patamar obtido ($C = 10.000$) indica a variância segundo a qual a função se estabiliza no campo aleatório. Deste ponto em diante, considera-se que não há mais dependência espacial entre as amostras, porque a variância da diferença entre os pares de amostras torna-se aleatória. A dispersão espacial dos sólidos em suspensão com taxa de anisotropia de 2.0 e tolerância angular de 56° com direção 21 indica que essa variável possui direção preferencial de variação: Noroeste. E o efeito pepita ($C_0 = 1.400$) indica que há descontinuidade entre valores separados por distâncias menores do que o usado no intervalo de amostragem.

Os mapas de isotores dos sólidos em suspensão, gerados pela técnica de Krigagem ordinária pontual (Figuras 4A e B), demonstram as variações nas concentrações de sólidos em suspensão nos pontos de confluência com os seus principais afluentes (águas pretas), que nascem nos Pacaás Novos. Drenando solos de formação quaternária, ou seja, que sofrem menos intemperismo, conseqüentemente ocorre menor liberação de sedimentos. Para as concentrações de Hg, o modelo ajustado foi o modelo anisotrópico linear (Figura 3B). Esse tipo de modelo não atinge o patamar, ou seja, a variável apresenta aumento constante de variabilidade à medida que a distância é incrementada. Sendo esse tipo de modelo utilizado para modelar fenômenos que possuem capacidade infinita de dispersão. O efeito pepita na origem dos dados ($C_0 = 80$) indica pequenas descontinuidades relacionadas à variabilidade das concentrações de Hg em pequena escala não captada pela amostragem. Os mapas de isotores das concentrações de Hg, gerados pela técnica de Krigagem (Figuras 5A e B), demonstram a influência exercida pelos afluentes amostrados para o aumento da média regional das concentrações de Hg ao longo do Alto rio Madeira, tendo a concentração de Hg do rio Mutum-Paraná ultrapassado a média mundial, que é de $200 \mu\text{g.kg}^{-1}$.

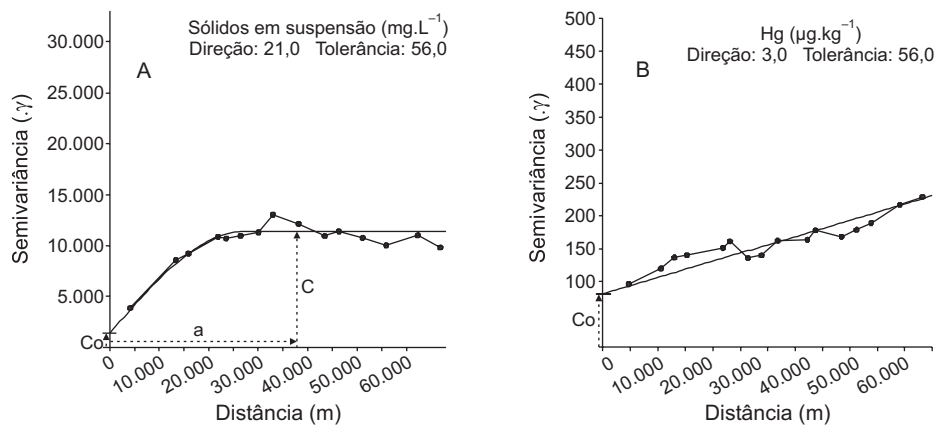


Figura 3 — Semivariogramas dos sólidos em suspensão (A) e das concentrações de Hg (B).

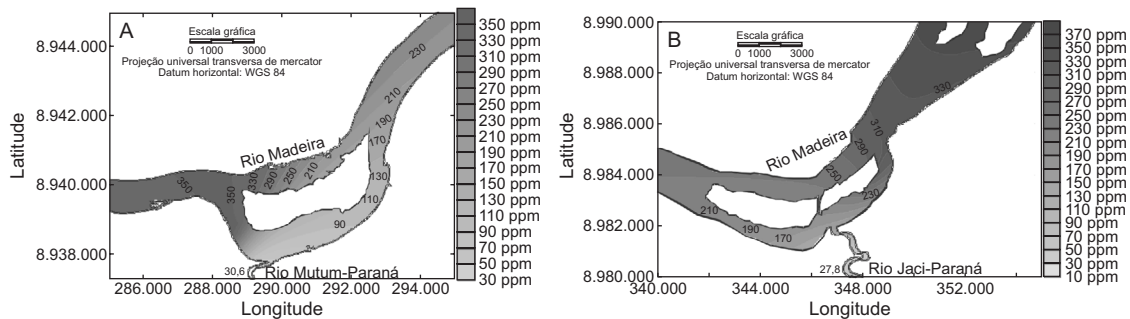


Figura 4 — Mapas de isotores dos sólidos em suspensão (mg.L^{-1} = ppm) nos pontos de confluências com os afluentes: Mutum-Paraná (A) e Jaci-Paraná (B).

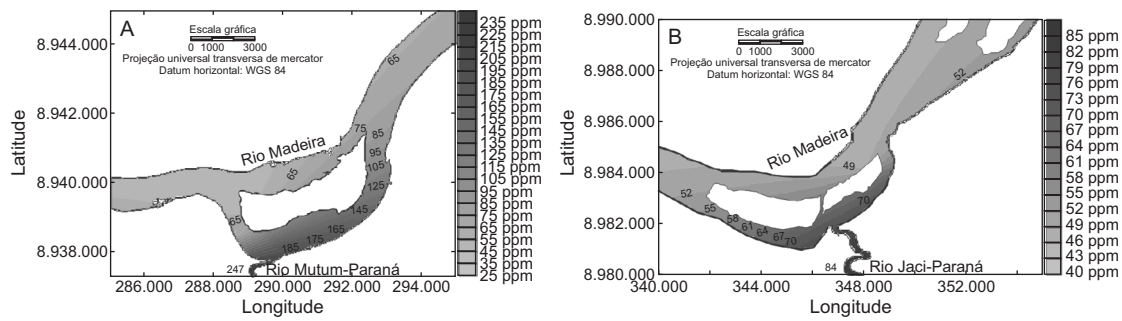


Figura 5 — Mapas de isotores de Hg ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ = ppb) nos sólidos em suspensão dos pontos de confluência com os afluentes: Mutum-Paraná (A) e Jaci-Paraná (B).

CONCLUSÕES

Este estudo revela que, mesmo com a significativa redução nos lançamentos de Hg provenientes das atividades de mineração de ouro na região, o Hg continua sendo transportado pelos sólidos em suspensão no Alto rio Madeira, principalmente nas áreas em torno dos principais afluentes, rios Jaci-Paraná e Mutum-Paraná. Esta contribuição de Hg proveniente dos principais tributários pode estar relacionada às intensas práticas agropecuárias, como a queimada de florestas e o avanço da produção de soja, resultando no aumento da erosão dos solos marginais. Portanto, recomenda-se a continuidade do monitoramento na região, sobretudo pela potencial biodisponibilidade e pelo efeito biomagnificador do Hg para a diversificada biota regional.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BASTOS, W. R., MALM, O., PFEIFFER, W. C. & CLEARY, D., 1998, Establishment and analytical quality control of laboratories for Hg determination in biological and geological samples in the Amazon – Brazil. *Ciên. e Cult. Jour. of the Brazil.*, 50: 255-260.
- BERNARDI, J. V., FOWLER, H. G. & LANDIM, P. M. B., 2001, Um estudo de impacto ambiental utilizando análises estatísticas espacial e multivariada. *Holos Envir.*, 1(2): 162-172.
- FILIZOLA-JUNIOR, N. P., 1999, *O fluxo de sedimentos em suspensão nos rios da Bacia Amazônica Brasileira*. ANEEL, Brasília, DF, 62p.
- GUERRA, P. A. G., 1988, *Geoestatística operacional*. Depart. Nacion. de Prod. Min., Brasília, 145p.
- GUYOT, J. L., JOUANNEAU, J. M. & WASSON, J. G., 1999, Characterisation of river bed and suspended sediments in the Rio Madeira drainage basin (Bolivian Amazonia). *Jour. of South Amer. Earth Scien.*, 12: 401-410.
- LACERDA, L. D., SOUZA, M. & RIBEIRO, M. G., 2004, The effects of land use change on mercury distribution in soils of the Alta Floresta, Southern Amazon. *Envirom. Pollut.*, 129(2): 247-255.
- LECHLER, P. J., MILLER, J. R., LACERDA, L. D., VINSON, D. J. C., BONZONGO LYONS, W. B. & WARWICK, J. J., 2000, Elevated mercury concentrations in soils, sediments, water and fish of the Madeira River basin, Brazilian Amazon: A function of natural enrichments? *Scien. of the Tot. Environ.*, 260: 87-96.
- MARTINELLI, L. A., FORSBERG, B. R., VICTORIA, R. L., DEVOL, A. H., MORTATTI, J., FERREIRA, J. R., BONASSI, J. & DE OLIVEIRA, E., 1993, Suspended sediment load in the Madeira River. *Mitt. Geol. Paanont. Inst. Univ. Hamburg*, 74: 41-54.
- MAURICE-BOURGOIN, L., QUIROGA, I., CHINCHEROS, J. & COURAU, P., 2000, Mercury distribution in waters and fishes of the upper Madeira River and mercury exposure in riparian Amazonian populations. *Scien. of the Tot. Environ.*, 260: 73-86.
- MEADE, R. H., DUNNE, T., RICHEY, J. E., SANTOS, U. M. & SALATI, E., 1985, Storage and remobilization of suspended sediment in the lower Amazon River of Brazil. *Scien.*, 228: 488-490.
- PFEIFFER, W. C. & LACERDA, L. D., 1988, Mercury inputs to the Amazon region, Brazil. *Environ. Technol. Lett.*, 9: 325-350.
- SIOLI, H., 1967, Hydrochemistry and geology in the Brazilian Amazon region. *Amazon.*, 1(3): 267-277.
- WASSERMANN, J. C. & QUEIROZ, E. L., 2004, The attenuation of concentrations model: a new method for assessing mercury mobility in sediments. *Quim. Nova*, 27(1): 17-21.