

Riscos Associados aos Sedimentos de Sistemas Hídricos em Áreas de Prospecção Mineral: o caso do Rio da Várzea no sul do Brasil

Paulo Roberto Bairros da Silva¹, Francisco Ernesto Dalla Nora², Rodrigo José de Castro³, Arci Dirceu Wastowisk⁴, Cristiano Poletto⁵.

¹Universidade de São Paulo e Universidade Federal de Santa Maria, e-mail: paulo_bairros@usp.br;

²Universidade Federal de Santa Maria, e-mail: chicodallanora@yahoo.com.br; ³Universidade Federal de Santa Maria, e-mail: rodrigocastro.eas.ufsm@gmail.com; ⁴Universidade Federal de Santa Maria, e-mail: wastowisk@ufsm.br; ⁵Universidade Federal do Rio Grande do Sul, email: cristiano.poletto@ufrgs.br

Palavras-chave: Qualidade dos sedimentos, Espécies metálicas, Índices de qualidade ambiental

Introdução

As atividades de prospecção mineral tendem a induzir impactos ambientais nas regiões onde se desenvolvem e seus rejeitos (resíduo sólido que ainda não apresenta possibilidade de recuperação por processos tecnológicos e/ou economicamente viáveis) são fontes reconhecidas por promover o aporte de espécies químicas potencialmente deletérias aos sistemas hídricos (Paspacaud *et al.*, 2015; Torres *et al.*, 2014; Brasil, 2010). Em zonas de mineração a liberação de contaminantes pode ocorrer por drenagem ácida dos rejeitos estocados, rompimento de barragens, por efeitos de erosão e escoamento superficial (Ayari *et al.*, 2016; Vosoogh *et al.*, 2016; Kalender & Uçar, 2013).

O potencial risco ambiental nessas regiões se deve principalmente a concentrações de espécies químicas inorgânicas, tais como metais e nutrientes presentes nos rejeitos, que normalmente são armazenados a céu aberto, podem interagir e serem transportadas pelas águas das chuvas propiciando a entradas dessas espécies nos sistemas hídricos (Paspacaud *et al.*, 2015; Torres *et al.*, 2014; Luís *et al.*, 2011). Estes materiais ao aportarem o ambiente aquático se associam através de processos de superfície, como adsorção, complexação, reprecipitação e tendem a decantar passando a fazer parte dos sedimentos (Kalender & Uçar, 2013; Mozeto & Zagatto, 2008).

Os sedimentos são matrizes ambientais complexas, multielementar, de estrutura porosa e poligranular (com frações orgânicas e inorgânicas) que se apresentam como resultado das interações que ocorrem nos sistemas hídricos (Silva *et al.*, 2016; Esteves & Camargo, 2011). Os sedimentos têm um papel relevante na manutenção das espécies e no funcionamento dos sistemas hídricos, mas podem atuar também como contaminantes, já que intercambiam espécies químicas com a coluna de água influenciando sua qualidade (Juchen *et al.*, 2016; Burton & Johnston, 2010).

A contaminação de sedimentos por espécies químicas inorgânicas, como metais e nutrientes, representa uma ameaça para ecossistemas aquáticos devido à possível toxicidade, persistência, biodisponibilidade, bioacumulação

e biomagnificação na teia alimentar (Silva *et al.*, 2016; Juchen *et al.*, 2016; Martínez & Poletto, 2014). Em bacias hidrográficas onde se desenvolvem atividades de mineração as concentrações de espécies químicas nos sedimentos tendem a serem superiores que os níveis de fundo (*background*), concentrações médias de espécies químicas características dos solos preservados em uma bacia hidrográfica, e podem representar riscos aos ecossistemas (Paspacaud *et al.*, 2015; Yuan *et al.*, 2015; Poletto, 2014).

Dessa forma, estudos que avaliem o risco associado aos sedimentos de fundo em regiões que existam atividades de extração de mineral são de grande importância na área ambiental, já que auxiliam na compreensão dos riscos ambientais decorrentes dessas atividades. Neste contexto, este estudo, que encontra-se em desenvolvimento, busca caracterizar a influência das atividades de extração mineral (Ametista, quartzo, ágata, calcita e gipsita) sobre a qualidade dos sedimentos do rio da Várzea, sul do Brasil, onde está localizada a maior região de extração de geodos de ametista do mundo (Hartmann *et al.*, 2015; Baggio *et al.*, 2015; Juchem, 2014).

Material e Métodos

Área de estudo

O trabalho foi realizado na porção norte da bacia hidrográfica do rio da Várzea, estado do Rio Grande do Sul, onde se destacam a realização de atividades de mineração em lavras subterrâneas horizontais nos municípios de Ametista do Sul, Frederico Westphalen, Rodeio Bonito, Cristal do Sul, Planalto, Iraí, Trindade do Sul e Gramados dos Loureiros (Rosenstengel & Hartmann, 2012; Hartmann, 2014). A região é conhecida por possuir extensas jazidas de extração mineral de pedras semipreciosas (quartzo, ágata, ametistas, calcita e gipsita), que geram como passivo grande quantidade de rejeitos de basalto que são armazenados a céu aberto (Juchem, 2014; Pagnossin & Pires, 2008).

Atualmente existe cerca de 500 garimpos na região, a maioria, na área municipal de Ametista do Sul, caracterizando a cidade gaúcha como maior produtora de

pedra ametista que se tem conhecimento no mundo, com média da produção mensal nas áreas de entorno de 500 toneladas brutas de minério (Pinto & Hartmann., 2011; Branco, 2002). A Figura 1 apresenta alguns dos principais geodos de pedras semipreciosas extraídas na região.



Figura 1: Pedras semipreciosas extraídas na região mineradora do rio da Várzea –RS.

O processo de extração destas gemas acarreta a geração de quantidades elevadas de rejeitos de basalto, rocha de origem vulcânica rica em silicatos de ferro e magnésio, que apresenta tendências de sofrer alterações quando aflorantes na superfície, podendo se decompor totalmente em condições favoráveis num período de 10 meses (Branco, 2002; Juchem, 2014; Hartmann, 2014). A Figura 2 detalha rejeitos de basalto em vários estados de decomposição em um garimpo no município de Ametista do Sul - RS



Figura 2. Detalhe dos rejeitos de basalto

Os rejeitos de basalto são armazenados nas encostas das áreas de extração, sendo fragmentados por ações de intemperismo e arrastados para o interior do rio da Várzea devido à ação das chuvas e ventos (Pinto & Hartmann., 2011; Pagnossin & Pires, 2008). A Figura 3 destaca o acúmulo de rejeitos em frente a garimpos de mineração no município de Ametista do Sul - RS.



Figura 3: Rejeitos acumulados em uma zona de garimpo no município de Ametista do Sul –RS.

A bacia hidrográfica do Rio da Várzea situa-se no norte do estado do Rio Grande do Sul, região sul do Brasil, abrangendo 55 municípios, com uma área de drenagem de 9.324 Km² e com uma população de 328.057 habitantes (Fepam, 2015; Sema, 2012). O principal corpo hídrico componente dessa bacia hidrográfica é o rio da Várzea, que tem aproximadamente 165 km de extensão de sua nascente até desaguar no rio Uruguai (Fepam, 2015; Sema, 2012). A Figura 3 destaca o rio da Várzea localizado na região norte do estado do Rio Grande do Sul e localiza os pontos de coleta amostral do estudo.

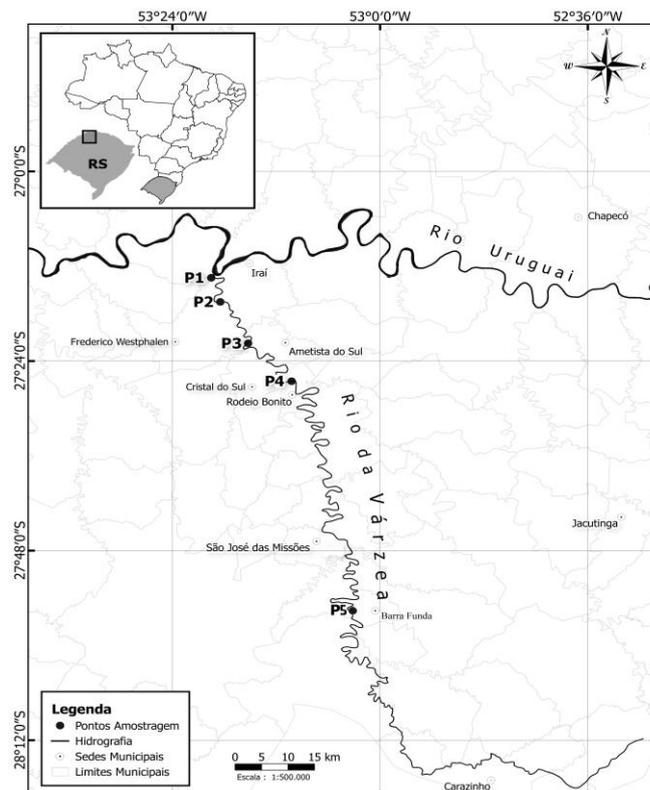


Figura 4. Pontos amostrais no rio da Várzea - RS.

Amostragens, acondicionamento e preparação das amostras

As amostragens de sedimentos de fundo do rio da Várzea seguirão protocolos de técnicas limpas, que tratam de procedimentos específicos de preparo de materiais, procedimentos de coletas, preparo e análise de amostras. O intuito é garantir a integrabilidade das amostras evitando possíveis contaminações que prejudicariam as demais etapas analíticas (Ana/Cetesb, 2011; Parron *et al.*, 2011).

Na coleta de sedimentos de fundo foi empregada a draga Petersen (3 Kg) em aço inoxidável. O procedimento respeitou a representatividade da região, com amostragem na seção transversal do rio (margens e centro).

Também foram realizadas amostragens de solos das matas ciliares do rio utilizando-se trado do tipo holandês em aço inox. Neste procedimento optou-se pela amostragem de solos a 20 cm de profundidade (3 amostras), na mata ciliar, respeitando-se sempre uma distância mínima de 20 m da margem do rio.

As amostras fora armazenadas em sacos duplos de polipropileno (2 L) do tipo Ziplock, identificados interna e externamente e encaminhadas até o laboratório de análises em caixas térmicas com resfriamento. No laboratório, as amostras de sedimentos foram homogeneizadas em bandejas de

polipropileno com auxílio de espátulas plásticas e encaminhadas para secagem em estufa de circulação a temperatura de 50 °C por 48 horas.

A seguir foram desagregadas em almofariz de ágata e encaminhadas para separação de frações granulométricas em sistema agitador magnético de peneiras, onde as frações finas (< 63 µm) foram encaminhadas para a análise das espécies químicas. Neste estudo, que se encontra em desenvolvimento, são apresentados os resultados (em quintuplicatas) de duas campanhas amostrais realizadas em julho e novembro de 2016 contemplando 10 amostras de sedimentos (50 análises) e 5 amostras de solos (25 análises).

Método analítico e determinação das concentrações médias de espécies químicas inorgânicas

A fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF) é uma técnica quali-quantitativa, multielementar, simultânea, não destrutiva que tem sido empregada na quantificação de espécies químicas em amostras ambientais (Silva *et al.*, 2016; Akbulut *et al.* 2013, Popescu *et al.* 2011). A preparação amostral simplificada da EDXRF permite análise direta de amostras, dispensando processos de abertura amostral e que apresenta pequeno custo de operação quando comparado a outros métodos (Akbulut *et al.* 2013; Marguí *et al.*, 2014; Bona *et al.*, 2007).

Neste estudo avaliou-se o desempenho instrumental da EDXRF na análise de sedimentos através das figuras de mérito analítico precisão e limite de determinação do método frente a 1 amostra de sedimento certificada, *Green River Shale* (SGR-1b) do *United States Geological Survey* com a segurança 30 tomada de dados.

As análises foram realizadas no Laboratório de Pesquisa e Análise Química (LAPAQ) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), campus Frederico Westphalen, em espectrômetro de fluorescência de raios X da marca Shimadzu (modelo EDX-720, Série Rany). As condições de operação do EDX- 720 foram: tubo de raios X de Rh 3,0 kW; excitação de 15 kV para Si Ka e 50 kV para ULα; colimador de 10 mm; detector de Si(Li) arrefecido com nitrogênio líquido e tempo de integração de 100 s.

As medições foram tomadas sobre amostras (massa de 2 g) suportadas em porta amostra (31 mm Closed X-Cell - SPEX) utilizando-se filme fino (*Mylar*[®], 6,0 µm SPEX). A quantificação simultânea de espécies químicas distintas foi realizada pelo Método de Parâmetros Fundamentais (Rousseau, 2013; Bona *et al.* 2007, Kataoka, 1989).

Índices de qualidade ambiental

Neste estudo foram empregados dois índices de caracterização de qualidade ambiental dos sedimentos baseados em estratégias *background* com relação à presença de espécies químicas inorgânicas. Amostras *background* foram obtidas sob as mesmas condições locais e em áreas geograficamente próximas à área de estudo na mata ciliar.

A mata ciliar promove a proteção das margens dos rios contra processos erosivos por sua capacidade de retenção física, nessas regiões os solos costumam ser jovens, sem horizontes definidos, formados pela constante deposição de partículas (Periotto & Cielo Filho, 2014). Neste sentido, o uso das concentrações médias de espécies químicas de amostras de solo coletadas nas matas ciliares para estratégias *background* deve ser tomado como orientador e não como balizador da qualidade de sedimentos, já que tendem a

subestimar a significância dos níveis de contaminação (Poletto, 2014).

Considera-se que os resultados obtidos através das análises dessas amostras sejam representativos para as concentrações de espécies metálicas naturalmente presentes na região (Poletto & Gonçalves, 2013; Poletto & Martínez, 2010). O Fator de enriquecimento (FE) avalia o acúmulo de poluentes metálicos nos sedimentos (Li *et al.*, 2014; Feng *et al.*, 2011):

$$FE = \frac{(C_x/C_{ref})_{Sedimento}}{(C_x/C_{ref})_{background}} \quad (1)$$

Onde C_x é a concentração do elemento x, e a concentração é C_{ref} do elemento de referência no sedimento (s) e da crosta terrestre, respectivamente. Os elementos de referência são caracterizados pela baixa ocorrência de variabilidade. Elementos como Al, Fe, Mn e Sc são normalmente utilizados (Zhu *et al.*, 2013; Siqueira & Aprile, 2013). A Tabela 1 apresenta a significância dos valores do FE em termos de contaminação (Ayari *et al.*, 2016; Paspacud *et al.*; 2015).

Tabela 1. Contaminação pelo Fator de Enriquecimento

Valor	Grau de Contaminação
< 2	Limite de enriquecimento mínimo
2-5	Enriquecimento moderado
5-20	Significativo enriquecimento
20-40	Enriquecimento elevado
> 40	Enriquecimento extremamente elevado

O Fe_2O_3 foi utilizado como elemento normalizador devido sua baixa variabilidade nas matrizes solo e sedimentos. O índice geoacumulação (I_{geo}) consiste em sete classes (Muller, 1981) é definido pela seguinte equação:

$$I_{Geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1,5 \times B_n} \right) \quad (2)$$

Onde C_n é a concentração da espécie química nas amostras de sedimentos e B_n é a concentração do geoquímico de fundo. O Fator 1,5 é o fator de correção *background* da matriz devido a efeitos da litosfera.

A Classe 0 (não poluído): $I_{geo} \leq 0$; classe 1 (não poluído a moderadamente poluído): $0 < I_{geo} < 1$; Classe 2 (moderada poluído): $1 < I_{geo} < 2$; Classe 3 (moderadamente a fortemente poluído): $2 < I_{geo} < 3$; Classe 4 (muito poluído): $3 < I_{geo} < 4$; Classe 5 (pesadamente a extremamente poluído): $4 < I_{geo} < 5$; e Classe 6 (extremamente poluído): $5 \geq I_{geo}$ (Martínez & Poletto, 2014; Hortellani *et al.*, 2013).

Resultados e Discussão

A técnica EDXRF demonstrou atender às exigências das aplicações analíticas segundo figuras de mérito analítico assegurando a confiabilidade dos resultados para as espécies químicas MgO, Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , SO_3 , K_2O , CaO, TiO_2 , Fe_2O_3 , Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Zr, Mo e Pb. A Tabela 2 apresenta os resultados do intervalo de confiança das medidas, a média, a precisão (CV(%)), o limite de determinação do método (LDM).

Tabela 2. Elementos de caracterização do mérito analítico da técnica EDXRF

	MRC(%)	Det (%)	CV(%)	LDM
MgO	4,44 ± 0,20	4,38 ± 0,11	6,7	0,6
Al ₂ O ₃	6,52 ± 0,21	6,35 ± 0,10	4,5	0,7
SiO ₂	28,24 ± 0,21	27,28 ± 0,40	4,1	2,5
P ₂ O ₅	0,328 ± 0,066	0,333 ± 0,001	3,1	0,1
SO ₃	1,53 ± 0,11	1,48 ± 0,02	3,2	0,1
K ₂ O	1,66 ± 0,10	1,61 ± 0,03	5,0	0,2
CaO	8,38 ± 0,17	8,05 ± 0,13	4,7	0,6
TiO ₂	0,253 ± 0,025	0,245 ± 0,005	5,2	0,02
Fe ₂ O ₃	3,03 ± 0,14	2,91 ± 0,05	4,5	0,2
	MRC(μg g ⁻¹)	Det (μg g ⁻¹)	CV(%)	LDM
Cr	30 ± 5	28,1 ± 1,16	11,3	1,7
Mn	267 ± 34	261,52 ± 3,05	3,3	33,6
Co	12 ± 1,5	12,68 ± 0,11	2,4	4,1
Cu	66 ± 9	66,73 ± 0,89	3,7	14,1
Zn	74 ± 9	70,17 ± 1,00	4,0	3,4
Zr	53	53,09 ± 0,42	2,2	10,0
Mo	35 ± 0,9	34,32 ± 0,60	4,9	4,5
Pb	38 ± 4	36,50 ± 1,30	9,9	3,1

Os resultados apresentados na Tabela 2 apontam para precisão das análises das espécies químicas pela técnica EDXRF, inferiores a 20%, padrão aceitável para amostras ambientais (Inmetro, 2011; Bona *et al.*, 2007). O limite de determinação do método foi compatível com as concentrações médias das espécies químicas no MRC (Anvisa, 2003, Rousseau, 2001).

As concentrações médias das espécies químicas presentes nas 5 amostras de solos coletadas nas margens do rio da várzea (mata ripária) são apresentadas na Tabela 03.

Tabela 3. Concentrações médias nas amostras de solo

Analito	Media (%)	CV(%)
MgO	0,26 ± 0,08	13,49
Al ₂ O ₃	14,24 ± 1,60	12,78
SiO ₂	28,96 ± 1,61	6,35
P ₂ O ₅	0,31 ± 0,01	3,14
SO ₃	0,36 ± 0,02	6,98
K ₂ O	0,38 ± 0,02	6,56
CaO	0,95 ± 0,16	19,30
TiO ₂	6,54 ± 0,75	13,15
Fe ₂ O ₃	17,22 ± 1,19	7,91
Analito	Media (μg g ⁻¹)	CV(%)
Cr	82,05 ± 5,90	8,20
Mn	2602,22 ± 352,43	15,45
Co	62,16 ± 3,75	6,89
Cu	94,77 ± 3,92	4,72
Zn	78,08 ± 1,34	1,95
Zr	130,17 ± 3,39	2,97
Mo	6,92 ± 0,98	16,11
Pb	50,48 ± 5,52	12,47

Os valores da Tabela 3 serviram de referência nos cálculos dos índices de qualidade ambiental como valores *background* para área de estudo. Na Tabela 3 observa-se a boa precisão na tomada de dados e a pequena variância dos dados entre os pontos amostrais assegurados pelos valores de CV(%).

As concentrações médias das espécies químicas presentes nas amostras de sedimentos coletadas durante a primeira campanha amostral são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Concentrações médias das espécies químicas nos pontos amostrais (1º Campanha)

	PBF	PRB	PA	PVI	PI
(%)	($\bar{x} \pm IC$)				
MgO	0,49 ± 0,13	0,45 ± 0,03	0,64 ± 0,13	0,13 ± 0,05	0,37 ± 0,05
Al ₂ O ₃	15,87 ± 0,32	13,62 ± 0,13	13,60 ± 0,36	12,52 ± 0,23	15,17 ± 1,16
SiO ₂	28,43 ± 0,51	32,36 ± 0,21	31,22 ± 0,68	32,57 ± 0,38	29,99 ± 2,54
P ₂ O ₅	0,30 ± 0,01	0,29 ± 0,01	0,29 ± 0,01	0,29 ± 0,01	0,30 ± 0,02
SO ₃	0,35 ± 0,10	0,42 ± 0,01	0,34 ± 0,06	0,31 ± 0,09	0,27 ± 0,11
K ₂ O	0,24 ± 0,001	0,38 ± 0,01	0,38 ± 0,01	0,40 ± 0,01	0,38 ± 0,01
CaO	0,83 ± 0,01	1,08 ± 0,04	1,10 ± 0,03	0,97 ± 0,02	0,92 ± 0,01
TiO ₂	7,39 ± 0,19	8,63 ± 0,30	7,49 ± 0,32	6,46 ± 0,16	4,45 ± 0,39
Fe ₂ O ₃	18,11 ± 0,20	17,24 ± 0,15	16,89 ± 0,07	16,14 ± 0,27	17,73 ± 1,38
(μm/g)					
Cr	95,01 ± 8,49	72,51 ± 10,21	77,41 ± 8,48	71,36 ± 9,13	83,1942 ± 7,90
Mn	2196,59 ± 71,70	2172,66 ± 129,87	1978,21 ± 345,79	2335,97 ± 291,35	3042,703 ± 230,96
Co	56,74 ± 1,72	51,31 ± 3,37	49,36 ± 8,90	43,88 ± 4,96	48,83 ± 3,67
Cu	105,59 ± 5,42	90,76 ± 9,32	101,31 ± 2,79	122,37 ± 2,45	97,71 ± 4,19
Zn	84,01 ± 5,55	80,74 ± 12,12	73,70 ± 1,85	135,55 ± 23,38	76,91 ± 5,42
Zr	134,76 ± 5,15	134,70 ± 11,20	130,97 ± 7,35	112,69 ± 16,32	123,23 ± 11,80
Mo	6,62 ± 0,65	6,72 ± 1,29	5,84 ± 2,26	2,78 ± 0,65	1,23 ± 0,19
Pb	52,51 ± 5,57	49,81 ± 5,36	46,54 ± 10,14	33,18 ± 10,02	38,14 ± 6,08

PBF = Ponte de Barra Funda; PRB = Ponte de Rodeio Bonito; PA = Ponte de Ametista; PVI = Ponte Velha de Irai; PI = Ponto de Irai; \bar{x} = Concentrações médias das espécies químicas; IC = Intervalo de confiança das medidas.

As concentrações médias das espécies químicas presentes nas amostras de sedimentos coletadas durante a segunda campanha amostral são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Concentrações médias das espécies químicas nos pontos amostrais (1º Campanha)

	PBF	PRB	PA	PVI	PI
(%)	($\bar{x} \pm IC$)				
MgO	0,24 ± 0,05	0,24 ± 0,05	0,25 ± 0,04	0,38 ± 0,04	0,19 ± 0,05
Al ₂ O ₃	15,59 ± 0,40	13,15 ± 1,01	13,65 ± 0,42	6,77 ± 0,72	12,87 ± 0,66
SiO ₂	29,67 ± 0,70	31,37 ± 2,11	31,80 ± 0,80	15,97 ± 1,43	24,32 ± 0,95
P ₂ O ₅	0,29 ± 0,01	0,30 ± 0,02	0,30 ± 0,01	0,30 ± 0,01	0,29 ± 0,02
SO ₃	0,40 ± 0,03	0,34 ± 0,06	0,39 ± 0,04	0,37 ± 0,07	0,35 ± 0,05
K ₂ O	0,26 ± 0,01	0,30 ± 0,02	0,33 ± 0,01	0,17 ± 0,02	0,028 ± 0,02
CaO	0,85 ± 0,01	0,77 ± 0,06	0,84 ± 0,03	0,74 ± 0,09	0,76 ± 0,03
TiO ₂	6,63 ± 0,05	5,92 ± 0,39	6,58 ± 0,24	19,01 ± 2,86	4,85 ± 0,23
Fe ₂ O ₃	18,27 ± 0,09	16,31 ± 1,15	17,44 ± 0,66	17,44 ± 0,84	17,73 ± 0,22
(μm/g)					
Cr	98,53 ± 14,73	88,15 ± 14,88	87,11 ± 8,25	93,14 ± 14,14	84,55 ± 7,29
Mn	1864,54 ± 132,88	2593,35 ± 220,54	2651,00 ± 52,29	2118,99 ± 129,00	2767,67 ± 150,69
Co	60,04 ± 4,97	56,34 ± 4,65	60,10 ± 1,07	55,83 ± 3,82	55,44 ± 2,68
Cu	104,47 ± 8,33	89,47 ± 9,21	104,61 ± 2,81	65,30 ± 6,26	96,68 ± 2,57
Zn	74,15 ± 7,38	76,62 ± 6,13	78,26 ± 5,24	73,02 ± 2,49	75,85 ± 3,42
Zr	129,18 ± 14,02	124,97 ± 13,91	138,76 ± 3,34	84,97 ± 3,43	121,54 ± 8,06
Mo	2,96 ± 0,53	3,07 ± 0,63	4,14 ± 0,46	2,93 ± 0,23	3,99 ± 1,82
Pb	47,45 ± 7,87	44,30 ± 5,72	40,95 ± 3,62	42,90 ± 9,32	37,73 ± 2,41

PBF = Ponte de Barra Funda; PRB = Ponte de Rodeio Bonito; PA = Ponte de Ametista; PVI = Ponte Velha de Irai; PI = Ponto de Irai; \bar{x} = Concentrações médias das espécies químicas; IC = Intervalo de confiança das medidas.

Na Figura 5 é possível observar os FE com relação aos analitos nos distintos pontos de coleta amostral. Nota-se, na figura 5, uma tendência de aporte das espécies químicas analisadas, excetuando-se P_2O_5 , Fe_2O_3 , Ca, Mo, Pb.

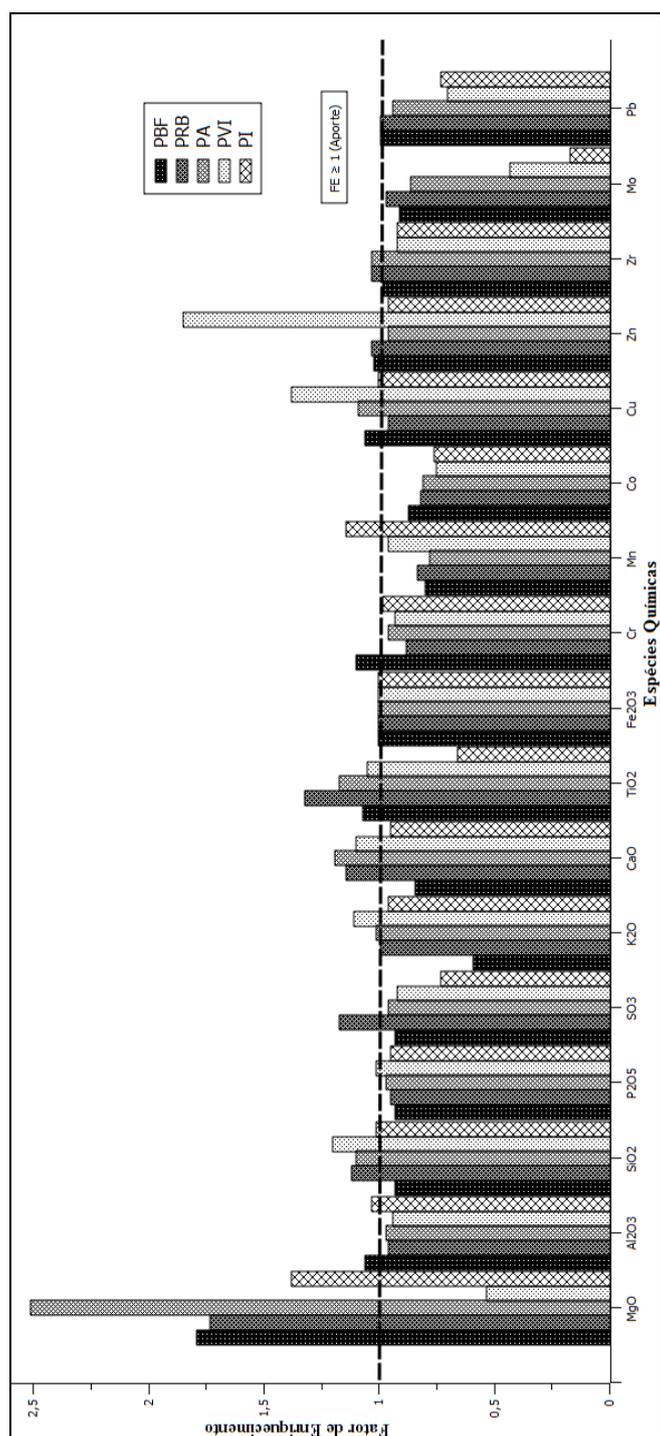


Figura 5. Fatores de Enriquecimento estabelecidos para as amostras da 1ª campanha.

No entanto, cabe ressaltar a proximidade da linha de transição de muitas espécies químicas na Figura 5, como Al_2O_3 , K_2O , Zr, Cr, Mn, que ultrapassam o limiar $FE > 1$ (Tiwary *et al.*, 2013). Esta situação não necessariamente implica em uma entrada anormal de elementos no sistema hídricos; pois estes valores podem estar refletindo incertezas associadas à linha de base tomada como *background*.

Também destacam-se na Figura 5 o Enriquecimento moderado de MgO na Ponte de Ametista e o valor de FE para Zn na Ponte Velha de Irai, ambos sob influência das zonas de mineração.

Os FE das amostras de sedimentos com relação às amostras de solos tomadas como *background* relativos à segunda campanha amostral são apresentados na Figura 6.

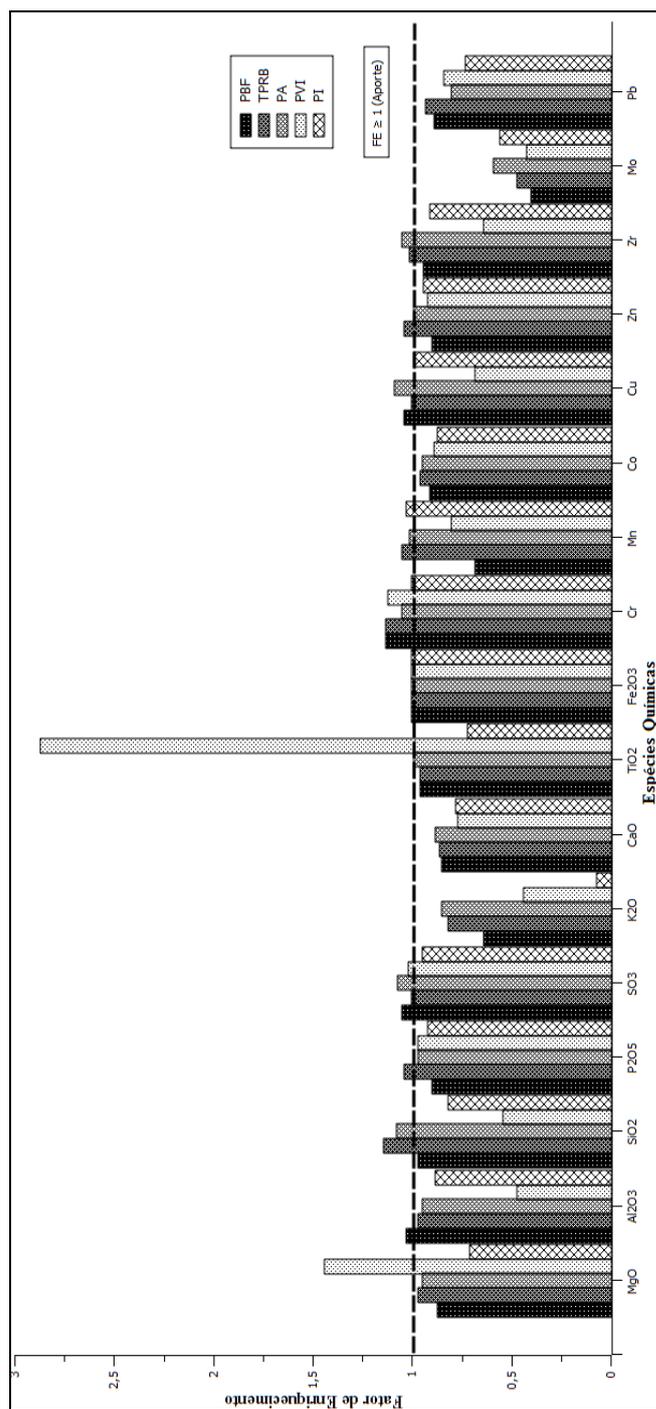


Figura 6. Fatores de Enriquecimento estabelecidos para as amostras da 2ª campanha.

Os FE expressos na segunda campanha amostral apontam para o Enriquecimento Moderado dos sedimentos por TiO_2 na Ponte Velha de Iraí. Também destaca-se o valor de FE para MgO no mesmo ponto de coleta amostral.

Nota-se, na figura 6, uma tendência de aporte das espécies químicas analisadas MgO, SiO_2 , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 , Cr, Cu, Zn, Zr. Percebe-se na comparação da Figura 5 com a Figura 6, que os valores de FE são menos expressivos para as diferentes espécies químicas na segunda campanha, excetuando-se apenas o valor para TiO_2 no ponto amostral da Ponte Velha de Iraí.

Os índices I_{GEO} das amostras de sedimentos relativos as campanhas amostrais são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Valores de I_{Geo} para os pontos amostrais

	Primeira Campanha Amostral				
	PBF	PRB	PA	PVI	PI
MgO	0,33	0,20	0,71	-1,59	-0,07
Al₂O₃	-0,43	-0,64	-0,64	-0,76	-0,49
SiO₂	-0,62	-0,43	-0,47	-0,41	-0,53
P₂O₅	-0,62	-0,66	-0,66	-0,66	-0,62
SO₃	-0,62	-0,35	-0,66	-0,81	-1,00
K₂O	-1,25	-0,59	-0,59	-0,53	-0,59
CaO	-0,76	-0,39	-0,35	-0,55	-0,62
TiO₂	-0,41	-0,18	-0,39	-0,59	-1,15
Fe₂O₃	-0,51	-0,57	0,62	-0,68	-0,53
Cr	-0,37	-0,76	-0,66	-0,78	-0,55
Mn	-0,83	-0,83	-0,97	-0,73	-0,35
Co	-0,71	-0,86	-0,91	-0,41	-0,94
Cu	-0,43	-0,64	-0,49	0,21	-0,53
Zn	-0,47	-0,53	0,66	0,21	-0,59
Zr	-0,53	-0,53	-0,57	-0,78	-0,66
Mo	-0,64	-0,62	-0,83	-1,88	-3,05
Pb	-0,01	-0,59	-0,71	-1,18	-0,45

	Segunda Campanha Amostral				
	PBF	PRB	PA	PVI	PI
MgO	-0,71	-0,71	-0,64	-0,04	-1,02
Al₂O₃	-0,45	-0,68	-0,64	-1,64	-0,73
SiO₂	-0,55	-0,47	-0,45	-1,43	-0,83
P₂O₅	-0,66	-0,62	-0,62	-0,62	-0,66
SO₃	-0,43	-0,66	-0,47	-0,53	-0,62
K₂O	-1,15	-0,94	-0,81	-1,73	-4,32
CaO	-0,73	-0,88	-0,76	-0,94	-0,88
TiO₂	-0,55	-0,73	-0,57	0,96	-1,02
Fe₂O₃	-0,49	-0,73	-0,55	-0,55	-0,53
Cr	-0,32	-0,47	-0,49	-0,39	-0,53
Mn	-1,05	-0,59	-0,55	-0,88	-0,49
Co	-0,64	-0,73	-0,64	-0,73	-0,76
Cu	-0,45	-0,66	-0,43	-1,12	-0,55
Zn	-0,66	0,62	-0,57	-0,68	-0,62
Zr	-0,59	-0,64	-0,49	-1,18	-0,68
Mo	-1,78	-1,73	-1,32	-1,83	-1,39
Pb	-0,66	-0,76	-0,88	-0,81	-1,00

Na Tabela 7 são apresentados o grau de poluição definido pelos escores do I_{Geo} nos pontos amostrais para a 1^o Campanha.

Tabela 7. Poluição dos sedimentos segundo o I_{Geo}

Ponto	I_{Geo}	Analito
PBF	Praticamente não poluído	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , P ₂ O ₅ , SO ₃ , K ₂ O, CaO, TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Zr, Mo, Pb
	Não poluído a moderadamente poluído	MgO
PRB	Praticamente não poluído	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , P ₂ O ₅ , SO ₃ , K ₂ O, CaO, TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Zr, Mo, Pb
	Não poluído a moderadamente poluído	MgO
PA	Praticamente não poluído	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , P ₂ O ₅ , SO ₃ , K ₂ O, CaO, TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Zr, Mo, Pb
	Não poluído a moderadamente poluído	MgO
PVI	Praticamente não poluído	MgO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , P ₂ O ₅ , SO ₃ , K ₂ O, CaO, TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Cr, Mn, Co, Cu, Zr, Mo, Pb
	Não poluído a moderadamente poluído	Zn
PI	Praticamente não poluído	MgO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , P ₂ O ₅ , SO ₃ , K ₂ O, CaO, TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Zr, Mo, Pb
	Não poluído a moderadamente poluído	

Na Tabela 8 são apresentados o grau de poluição definido pelos escores do I_{Geo} nos pontos amostrais para a 2^o Campanha.

Tabela 8. Poluição dos sedimentos segundo o I_{Geo}

Ponto	I_{Geo}	Analito
PBF	Praticamente não poluído	MgO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , P ₂ O ₅ , SO ₃ , K ₂ O, CaO, TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Zr, Mo, Pb
	Não poluído a moderadamente poluído	
PRB	Praticamente não poluído	MgO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , P ₂ O ₅ , SO ₃ , K ₂ O, CaO, TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Zr, Mo, Pb
	Não poluído a moderadamente poluído	
PA	Praticamente não poluído	MgO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , P ₂ O ₅ , SO ₃ , K ₂ O, CaO, TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Zr, Mo, Pb
	Não poluído a moderadamente poluído	
PVI	Praticamente não poluído	MgO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , P ₂ O ₅ , SO ₃ , K ₂ O, CaO, Fe ₂ O ₃ , Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Zr, Mo, Pb
	Não poluído a moderadamente poluído	TiO ₂
PI	Praticamente não poluído	MgO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , P ₂ O ₅ , SO ₃ , K ₂ O, CaO, TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Zr, Mo, Pb
	Não poluído a moderadamente poluído	

O índice de qualidade ambiental I_{Geo} classificou os sedimentos do rio da Várzea quanto sua provável poluição. Verifica-se na Tabela 6 que a maior parte das espécies químicas é classificada como praticamente não poluída, com exceção do MgO, TiO₂ e Zn classificados como não poluído a moderadamente poluído para o ponto amostral da Ponte Velha de Irai, primeiro ponto amostral localizado após a zona de mineração. A Tabela 7 apresenta de forma detalhada essa informação relativa a primeira campanha amostral, já na Tabela 8 temos a informação relativa a segunda campanha amostral.

A comparação entre as Tabelas 7 e 8 para os distintos pontos de coleta amostral, evidencia a influencia das espécies químicas MgO, TiO₂ e Zn nas diferentes campanhas amostrais. Tal fato pode estar associado ao transporte mais significativo de material em função das chuvas.

Considerações Finais

O uso de uma linha base a partir de amostras de solo da mata ciliar das margens do rio da Várzea – RS, permitiu avaliar a qualidade ambiental dos sedimentos de fundo deste sistema hídrico com relação as concentrações médias de espécies químicas na zona de prospecção mineral. O FE indicou a possibilidade de aporte de espécies e classificou os sedimentos de fundo do rio da Várzea como moderadamente enriquecidos para os óxidos minerais MgO no ponto amostral da Ponte de Ametista, no município com o maior numero de garimpos da região e TiO₂, no ponto amostral da Ponte Velha de Íraí, localizado imediatamente a montante da zona de extração mineral.

O uso do I_{Geo} possibilitou avaliar a poluição das amostras de sedimentos indicando a classe 1 (não poluído a moderadamente poluído) para MgO para o ponto amostral da Ponte de Ametista e para Zn, Cu e TiO₂ no ponto amostral da Ponte Velha de Irai.

Agradecimentos

Os Autores gostariam de agradecer ao CNPQ, a UFRGS, a UFSM e a USP pelo apoio recebido.

Referências bibliográficas

- Akbulut, S.; Cevik, U.; Van, A.A.; De Wael, K.; Grieken, R.V. 2013. Precision and accuracy of ST-EDXRF performance for As determination comparing with ICP-MS and evaluation of As deviation in the soil media. *Chemosphere*. v. 96, n. 6, p.16-22.
- Ana/Cetesb. Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. 2011 São Paulo: Governo do Estado de São Paulo.
- Anvisa - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos. Brasília, DF, 2003.
- Ayari, J.; Agnan, Y.; Charef, A. 2016. Spatial assessment and source identification of trace metal pollution in stream sediments of Oued El Maadene basin, northern Tunisia. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 188 , p. 397.
- Baggio, S.B.; Hartmann, L.A.; Massonne, H.J.; Theye, T.; Antunes, L.M. 2015. Silica gossan as a prospective guide for amethyst geode deposits in the Ametista do Sul mining district, Paraná volcanic province, southern Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*. v. 159, p. 213-226.
- Bona, I. A. T.; Sarkis, J.E.S.; Salvador, V.L.R.; Soares, A.L.; Klamt, S.C. 2007. Análise Arquiométrica de Cerâmica Tupiguarani da Região Central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil, Usando Fluorescência de Raios X por dispersão de energia (EDXRF). *Química Nova*,v. 30, n. 4, p. 785-790.
- BRANCO, P.M. 2002. Mapa gemológico do estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: CRPM, p.45
- Brasil – Lei 12.305 de 2010. Política nacional de resíduos sólidos, p. 73.
- Burton, G.A.; Johnston, E. 2010. Avaliação de sedimentos contaminados no contexto de Múltiplos Estressores. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 29, n. 12, p.2625-2646.
- Esteves, F.A.; Camargo, A.F.M. 2011. Sedimento Límnicos. In: Fundamentos de Limnologia. 2ª Edição, Editora Interciência. Rio de Janeiro, Br.
- Feng, H.; Jiang, H.; Gao, W.; Weinstein, M.P.; Zangh, Q.; Zangh, W.; Yu, L.; Yuan, D.; Tao, J. 2011. Metal contamination in sediments of the western Bohai Bay and adjacent estuaries, China. *Journal of Environmental Management*. v. 92, p.1185-1197.
- Fepam – Fundação Estadual de Proteção Ambiental. Bacia hidrográfica do rio da Várzea. Disponível em < <http://www.fepam.rs.gov.br/>>, acessado em 20/05/2015.
- Hartmann, L.A. Geologia da riqueza do Rio Grande do Sul em geodos de ametista e ágata. 2014. In: Técnicas Instrumentais não Destrutivas aplicadas a Gemas do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, v. 1, p. 15-26.
- Hartmann, L.A.; Medeiros, J.N.T.; Baggio, S.B.; Antunes, L.M. 2015. Controls on prolate and oblate geode geometries in the Veia Alta basalt flow, largest world producer of amethyst, Paraná volcanic province, Brazil. *Ore Geology Reviews*. v. 66, p. 243-251.
- Hortellani, M.A.; Sarkis, J.E.S.; Menezes, L.C.B.; Yamaguishi, R.B.; Pereira, A.S.A.; Garcia, P.F.G.; Maruyama, L.S.; Castro, P.M.G. 2013. Assessment of Metal Concentration in the Billings Reservoir Sediments, São Paulo State, Southeastern Brazil. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v.24, n.1, p. 58-67.
- Inmetro - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos. São Paulo: Coordenação Geral de Acreditação, 2011.
- Juchem, P.L. Materiais Gemológicos do RS. 2014. Técnicas Instrumentais não Destrutivas aplicadas a Gemas do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, v. 1, p. 45-58.
- Juchen, C.R.; Vilas Boas, M.A.; Poletto, C.; Juchen, P.T. 2016. Enrichment of sediments in urban rivers by heavy metals. v.18.
- Kalender, L.; Uçar, S.Ç. 2013. Assessment of metal contamination in sediments in the tributaries of the Euphrates River, using pollution indices and the determination of the pollution source, Turkey. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 134, p.73-84.
- Kataoka, Y. 1989. Standardless X-Ray Fluorescence Spectrometry (Fundamental Parameter Method using Sensitivity Library). *The Rigaku Journal*, 6 (1), 33-40.
- Li, R.; Cai, G.; Wang, J.; Ouyang, W.; Cheng, H.; Lin, C. 2014. Contents and chemical forms of heavy metals in school and roadside topsoils and road-surface dust of Beijing. *Journal of Soils and Sediments*. v. 14, p. 1806-1817.
- Luís, A.T.; Teixeira, P.; Almeida, S.F.P.; Matos, J. X.; Silva, E.F. 2011. Environmental impact of mining activities in the Lousal area (Portugal): Chemical and diatom characterization of metal-contaminated stream sediments and surface water of Corona stream. *Science of the Total Environment*, v. 409, p. 4312-4325.
- Marguí, E.; Zawisza, B.; Sitko, R. 2014. Trace and ultra-trace analysis of liquid samples by X-ray fluorescence spectrometry. *Trends in Analytical Chemistry*, 53, 73-83.
- Martínez, L.L.G.; Poletto, C. 2014. Assessment of diffuse pollution associated with metals in urban sediments using the geoaccumulation index (Igeo). *Journal of Soils and Sediment*, v. 14, p. 1251-1257.
- Martínez, L.L.G.; Poletto, C. 2014. Assessment of diffuse pollution associated with metals in urban sediments using the geoaccumulation index (Igeo). *Journal of Soils and Sediment*, v. 14, p. 1251-125.
- Mozeto, A.A.; Zagatto, P.A. 2008. Introdução de Agentes Químicos no Ambiente. *Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações*. São Carlos: RiMa.

- Muller, G.D. 1981. Schwer metal belstung der sedimente des Neckarsund seiner Nebenflusse: eine Best and saufnahme. *Chemical Zeitung*.
- Pagnossin, E.M.; Pires, C.A.F. 2008. Silicose em Garimpeiros de Ametista do Sul, Brasil. *Hygeia Revista Brasileira de Geografia Médica e da Saúde*. v. 4, n. 7, p. 51-71.
- Parron, L.M.; Munis, D.H.F.; Pereira, C.M. Amostragens para Análise Físico-Química. 2011. Manual de Procedimentos de Amostragem e Análise Físico-Química de Água. Colombo: Embrapa Florestas.
- Paspacud, G.; Boussen, S.; Soubrand, M.; Joussein, E.; Fondaneche, P.; Abdeljaouad, S.; Bril, H. 2015. Particulate transport and risk assessment of Cd, Pb and Zn in a Wadi contaminated by runoff from mining wastes in a carbonated semi-arid context. *Journal of Geochemical Exploration*. v. 152, p. 27-36.
- Periotto, F.; Cielo Filho, R. 2014. A mata ciliar: conceituação, considerações sobre conservação, ecologia e recuperação, p. 73-92.
- Pinto, M.V.; Hartmann, L.A. 2011. Flow-by-flow chemical stratigraphy and evolution of thirteen Serra Geral Group basalt flows from Vista Alegre, southernmost Brazil. *Annals of Brazilian Academy of Sciences*. v. 83, n. 11, p. 425-440.
- Poleto, C. 2014. Bacias hidrográficas urbanas. In: *Bacias hidrográficas e recursos hídricos*. Rio de Janeiro: Interciência, p. 29-47.
- Poleto, C.; Gonçalves, G.R. 2013. Qualidade das amostras e valores de referência. In: *Qualidade dos sedimentos*. Porto Alegre: ABRH, p.185-210.
- Poleto, C.; Martínez, L.G. 2010. Introdução aos Estudos de Sedimentos. *Introdução ao Gerenciamento Ambiental*, p. 45-70.
- Popescu, I.V.; Frontasyeva, M.; Stihl, C.; Cimpoa, G.H.V.; Radulesco, C.; State, G.; Gheboianu, A.; Oros, C.; Culicov, O.; Bancuta, I.; Dulama, I. 2011. Atomic and Nuclear Methods Applied in the Study of Heavy Polluting Elements. *Romanian Reports in Physics*. v.61, p. 1205-1214.
- Rosenstengel, L.M.; Hartmann, L.A. 2012. Geochemical stratigraphy of lavas and fault-block structures in the Ametista do Sul geode mining district, Paraná volcanic province, southern Brazil. *Ore Geology Reviews*. v. 48, p. 332-348.
- Rousseau, R. 2013. How to Apply the Fundamental Parameters Method to the Quantitative X-ray Fluorescence Analysis of Geological Materials. *Journal of Geosciences and Geomatics*, v.1, n.1, p. 1-7.
- Rousseau, R.M. Detection Limit and Estimate of Uncertainty of Analytical XRF RESULTS. 2001. *The Rigaku Journal*, v.18, n.1, p.33-47.
- Sema - Secretária do Meio Ambiente. 2012. Relatório anual sobre a situação dos recursos hídricos no Estado do Rio Grande do Sul. Governo do Estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.
- Silva, P. R. B.; Makara, C. N.; Munaro, A. P.; Schnitzler, D. C.; Wastowski, A. D.; Poleto, C. 2016. Comparison of the analytical performance of EDXRF and FAAS techniques in the determination of metal species concentrations using protocol 3050B (USEPA). *International Journal River Basin Management*, v.14, n. 4, p. 401-406.
- Siqueira, G.W.; Aprile, F. 2013. Avaliação de risco ambiental por contaminação metálica e material orgânico em sedimentos da bacia do Rio Aurá, Região Metropolitana de Belém - PA. *Acta Amazonica*, v.43, n.1, p. 51-62.
- Tiwari, M.; Sahu, S.K.; Brangare, R.C.; Ajmal, P.Y.; Pandit, G.G. 2013. Depth profile of major and trace elements in estuarine core sediment using the EDXRF technique. *Applied Radiation and Isotopes*, v.80, p. 78-83.
- Torres, E.; Ayora, C.; Jiménez-Arias, J.L.; García-Robledo, E.; Papaspyrou, S.; Corzo, A. 2014. Benthic Metal Fluxes and Sediment Diagenesis in a Water Reservoir Affected by Acid Mine Drainage: a laboratory experiment and reactive transport modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 139, p. 344-361.
- Vosoogh, A.; Saeedi, M.; Lak, R. 2016. Heavy metals relationship with water and size-fractionated sediments in rivers using canonical correlation analysis (CCA) case study, rivers of south western Caspian Sea. *Environmental Monitoring and Assessment*, p. 188-603.
- Yuan, H.; An, S.; Zhu, Z., Pan, W. 2015. Speciation and bioavailability of heavy metals in sediments taken from wetland in the Huaihe river basin. *Journal of Environmental Engineering*, 142(9), 1-7.
- Zhu, Z.; Li, Z., Bi, X.; Han, Z., Yu, G. 2013. Response of magnetic properties to heavy metal pollution in dust from three industrial cities in China. *Journal of Hazardous Materials*, v. 246, p. 189-198.