

# *Pesquisas em Geociências*

<http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias>

---

## **Influência da Mineração no Incremento e na Disponibilidade Geoquímica de Cobre em Sedimentos Fluviais - O Caso das Minas do Camaquã, RS, Brasil**

*Luciano Laybauer*

*Pesquisas em Geociências*, 23 (1/2): 51-61, jan./abr., 1997.

Versão online disponível em:

<http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/article/view/21227>

---

Publicado por

## **Instituto de Geociências**

---



## **Portal de Periódicos UFRGS**

UNIVERSIDADE FEDERAL  
DO RIO GRANDE DO SUL

---

### **Informações Adicionais**

**Email:** [pesquisas@ufrgs.br](mailto:pesquisas@ufrgs.br)

**Políticas:** <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/editorialPolicies#openAccessPolicy>

**Submissão:** <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/submissions#onlineSubmissions>

**Diretrizes:** <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/submissions#authorGuidelines>

---

Data de publicação - jan./abr., 1997.

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil

## Influência da Mineração no Incremento e na Disponibilidade Geoquímica de Cobre em Sedimentos Fluviais - O Caso das Minas do Camaquã, RS, Brasil

LUCIANO LAYBAUER

CPGeo, Instituto de Geociências, UFRGS, Caixa Postal 15001, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil

(Recebido em 10/96. Aceito para publicação em 3/97)

**Abstract** - This work presents an analysis of copper contamination levels and copper availability in stream sediments of the João Dias Creek in the Minas do Camaquã region, caused by mineral exploitation. Fluvial sediments are predominantly sandy with less than 1 % fine fraction ( $< 63 \mu\text{m}$ ), which leads to negligible amounts of environment available metals. The mean copper content in the  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (1M) exchangeable fraction of stream sediments showed an average availability around 7% in the region affected by mining operations. In background area this ratio is less than 2% and up to 13% in the sample point situated downstream the sludge dam. The mean copper content in the  $\text{HNO}_3$  (0,1N) extractable fraction of stream sediments showed an average availability around 55% in the region affected by mining operations. In background area this availability is around 10% and reached 90% in the sludge dam. The pollution levels established by USEPA for sediments, the contamination factor (CF) and the geoaccumulation index ( $I_{\text{geo}}$ ) determined in the fine fraction indicated a high copper contamination in the drainage segments affected by mining effluents.

### INTRODUÇÃO

Os sedimentos representam um compartimento integrador do ambiente aquático, e funcionam como reservatórios e fontes de metais pesados para o meio aquoso (Förstner & Wittmann, 1981; Thomas & Frank, 1987; Esteves, 1988; Förstner, 1989). Esse compartimento é considerado um dos melhores meios concentradores de metais e pode fornecer um registro histórico da evolução ambiental, tanto natural, quanto antrópica do ecossistema aquático (Luoma & Bryan, 1981).

Este trabalho tem por objetivo caracterizar a influência da mineração no incremento e na disponibilidade geoquímica de cobre nos sedimentos fluviais das Minas do Camaquã, em especial, no substrato sedimentar do Arroio João Dias, corpo receptor dos rejeitos sólidos e efluentes líquidos provenientes das atividades de lavra e beneficiamento realizadas pela Companhia Brasileira de Cobre (CBC), durante muitos anos. A jazida, exaurida no início de 1996, era constituída por mineralizações de cobre sulfetadas em rochas sedimentares e, durante as últimas décadas, foi o principal depósito metálico do sul do Brasil.

No início da década de 80 foi construída uma barragem de rejeitos, que representou o principal dispositivo de controle ambiental nas Minas do Camaquã, e recebeu durante mais de uma década os rejeitos sólidos e os eflu-

entes líquidos, principalmente do processo de beneficiamento e, parcialmente, do processo de lavra. Entretanto, uma parcela considerável de rejeitos e efluentes líquidos provenientes da lavra e bombeamento das águas das minas foi lançada diretamente na drenagem fluvial à montante da barragem (Laybauer *et al.*, 1996).

### ÁREA DE ESTUDO

A região de estudo está situada no município de Cachapava do Sul, na porção central do estado do Rio Grande do Sul, 300 km à oeste de Porto Alegre, numa região de clima temperado mesotérmico (Fig. 1).

Nesta área está localizado o segmento centro-sul da bacia hidrográfica do Arroio João Dias, que drena as Minas do Camaquã. Essa bacia possui uma área total de 308 km<sup>2</sup>, e deságua no alto curso do Rio Camaquã, que é o mais importante eixo de drenagem do Escudo Sul-riograndense para a Lagoa dos Patos (Baisch, 1994).

As Minas do Camaquã eram formadas por mineralizações sulfetadas de cobre na forma filoneana e disseminada contidas em conglomerados e arenitos do Membro Vargas, Formação Arroio dos Nobres, Grupo Bom Jardim de idade Neoproterozóica-Cambriano. Sobreposto a este pacote mineralizado ocorrem rochas sedimentares horizontais a sub-horizontais do Grupo Camaquã de idade Eo-Paleozóica (Fig.1).

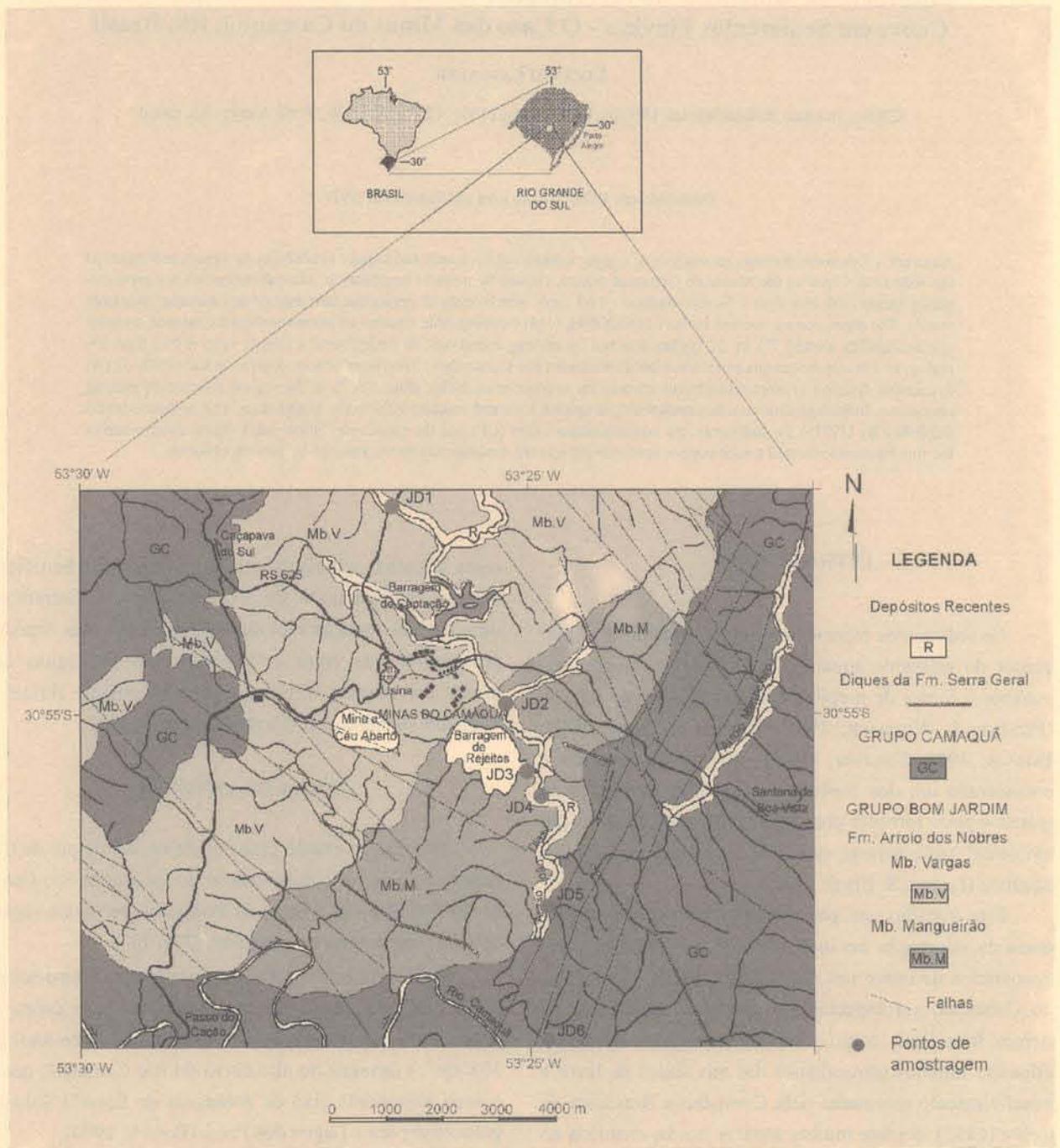


Figura 1 - Mapa de localização com a geologia da área de estudo.

### MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização deste estudo efetuou-se uma compartimentação do Arroio João Dias, na região das Minas, em três cursos: superior, médio e inferior (Fig. 2).

O curso superior ou de montante é caracterizado por baixos valores de concentração de cobre e outros metais pesados, e corresponde aos níveis de base regional

(Laybauer, 1995). Neste trabalho, ele é representado pelo ponto JD1 ("ponto background").

O curso médio ou intermediário é o mais impactado dos três, e está limitado à norte (montante) pela ponte da RS-625, que cruza o Arroio João Dias, e ao sul, pela saída da barragem de rejeitos. Nesse compartimento foram coletadas três amostras, identificadas e localizadas da seguinte forma: JD2, à montante da saída da barragem

de rejeitos; JD3, dentro da barragem de rejeitos, próxima ao vertedouro da mesma, e JD4, à jusante do lançamento dos efluentes da barragem de rejeitos.

O curso inferior está limitado à montante pelo ponto JD4 e à jusante pelo ponto JD6, situado próximo à foz do Arroio João Dias no Rio Camaquã (saída da bacia). Além destes dois pontos foi realizada uma amostragem na posição mediana deste segmento, identificada como ponto JD5.

As amostras de sedimento foram coletadas em dezembro de 1993, e nelas realizaram-se as seguintes análises: caracterização granulométrica, teor de matéria orgânica, concentração de cobre total na fração silto-argilosa, bem como extrações parciais (cobre trocável e extraível), que visaram caracterizar a disponibilidade geoquímica de cobre para o ecossistema aquático.

A coleta da camada superficial do sedimento fluvial foi efetuada com amostrador do tipo "mud snapper", que preserva a amostra do efeito de lavagem e, consequentemente, da perda de finos. Coletou-se aproximadamente 2 Kg de sedimento, por local de amostragem, em frascos de polietileno de boca larga. Após a coleta, o sedimento foi imediatamente colocado sob refrigeração, permanecendo congelado até o momento da preparação para a análise. Após um lento descongelamento, as amostras de sedimento foram colocadas na estufa, no próprio frasco de coleta, e mantidas a temperaturas inferiores a 50 °C, até a completa secagem. Depois de seca, a amostra foi homogeneizada e quarteada em três alíquotas, que foram utilizadas para a caracterização granulométrica do sedimento, análise do teor de matéria orgânica e determinação da concentração de cobre (trocável, extraível e total) na fração silto-argilosa do sedimento fluvial (fração < 63 µm).

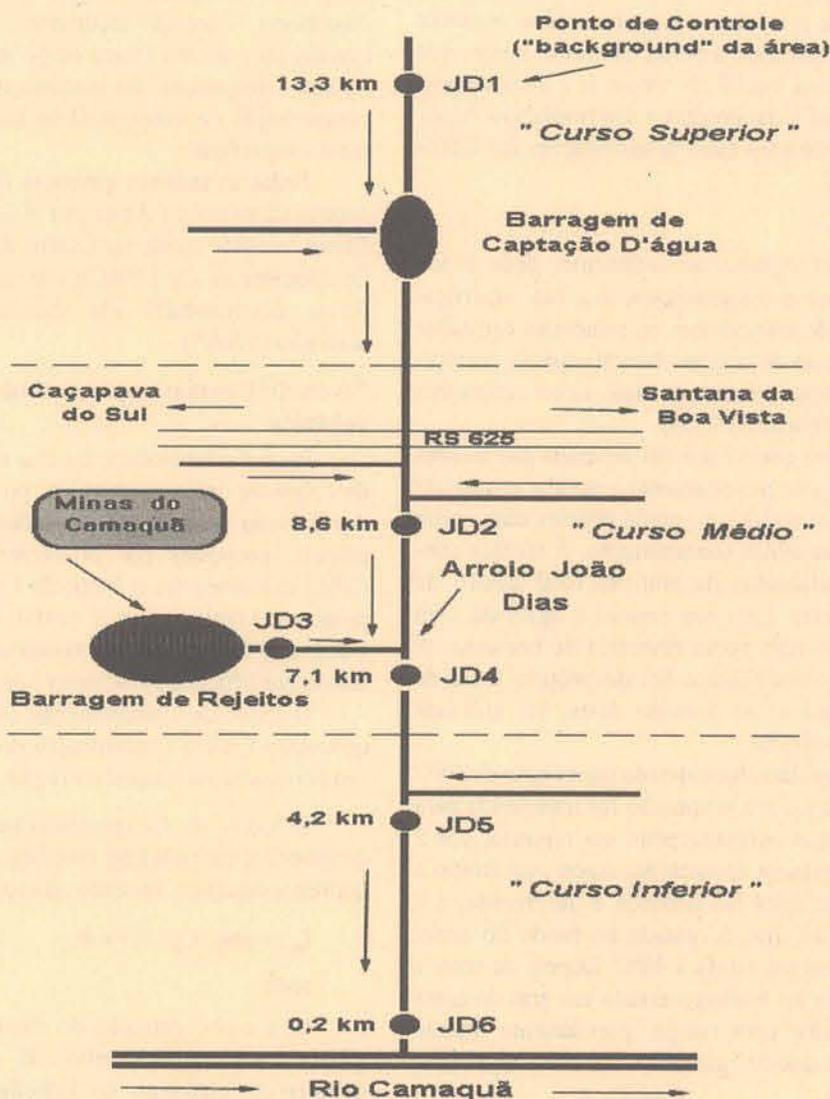


Figura 2 - Diagrama esquemático da segmentação da bacia do Arroio João Dias com os locais de amostragem de sedimento e as distâncias até a foz (Rio Camaquã).

### Análises Granulométricas

A análise granulométrica do sedimento superficial, foi realizada nos laboratórios do CECO - Centro de Estudos de Geologia Costeira e Oceânica do Instituto de Geociências, UFRGS, e consistiu na peneiração da fração grossa ( $> 0,062$  mm), em intervalos de  $\phi$  (phi) inteiro, e na pipetagem da fração fina ( $< 0,062$  mm), para individualização da porcentagem de silte e argila da amostra. A pipetagem só foi realizada nas amostras que apresentaram um peso de finos ( $< 63\mu\text{m}$ ) superior a 5% da amostra total.

### Teor de Matéria Orgânica

O teor de matéria orgânica da fração silto-argilosa foi estabelecido por diferença de peso em alíquotas de 0,500 g, que foram calcinadas em mufla a uma temperatura de  $550^\circ\text{C}$ , durante 4 horas, em cadinhos de porcelana (Allen, 1989; Lacerda *et al.*, 1986). Após a queima, os cadinhos foram resfriados em dessecador e pesados em balança analítica de precisão. O teor de matéria orgânica foi obtido pela relação entre a perda de massa, decorrente da queima, e a massa inicial da amostra; e seus valores correspondem à média da amostra e sua respectiva duplicata. O desvio padrão para estas determinações foi inferior a 5%.

### Análises Químicas

A fração silto-argilosa do sedimento, dada a sua composição química e mineralógica, e a sua superfície específica, é a fração que contém os principais carreadores geoquímicos tanto de origem natural, quanto antrópica e, conseqüentemente, mostra as maiores concentrações de metais pesados (Förstner, 1989).

A fração menor que  $63\mu\text{m}$  foi separada das frações mais grossas através de peneiramento à úmido, usando-se uma malha de nylon de  $63\mu\text{m}$ , numa peneira com corpo e base de PVC, para evitar contaminação. A técnica consiste em colocar alíquotas da amostra total dentro da peneira, ir despejando água aos poucos e agitando com um bastão de vidro com ponta revestida de borracha. A água usada neste procedimento foi do próprio local de coleta do sedimento e, ao término desta, foi utilizada água destilada deionizada.

A água com os finos foi coletada numa base de PVC encaixada na peneira. Essa suspensão foi transferida para copos de Becker, que permaneceram em repouso, por 2 ou 3 dias, até a completa decantação. Após esse tempo a camada superior de água foi sifonada e desprezada, e a fração menor que  $63\mu\text{m}$ , decantada no fundo do copo, seguiu para secagem em estufa à  $40^\circ\text{C}$ . Depois de seca, a fração silto-argilosa foi homogeneizada em gral de ágata e colocada em vidro com tampa, previamente tratado com  $\text{HNO}_3$  0,1N, onde foi guardada até o momento das análises.

A concentração de cobre trocável no sedimento foi determinada na solução resultante da extração sedimento/acetato de amônio 1M na razão 1:10 (2g/20ml), con-

forme Allen (1989). Esta técnica utiliza 3 horas de tempo de contato sob agitação, a temperatura ambiente em pH 7,0. Após a agitação a solução obtida foi filtrada e armazenada num frasco de polietileno, que foi mantido sob refrigeração até o momento da leitura.

A concentração de cobre extraível no sedimento foi medida na solução resultante da extração sedimento/ $\text{HNO}_3$  0,1N, na razão de 1:10 (2g/20ml), conforme Allen (1989). Segundo Barbanti & Sighinolfi (1988) esta técnica requer uma agitação da solução por 3 horas a temperatura ambiente. Ao término da agitação, o extrato ácido foi filtrado e a solução foi colocada diretamente em frasco de polietileno, que foi mantido sob refrigeração até o momento da leitura.

A concentração de cobre total no sedimento foi determinada na solução resultante da digestão ácida do sedimento com a mistura  $\text{HNO}_3$  - HF concentrados (Allen, 1989). Essa digestão foi realizada em bomba de *Tölg*, com 1,5 Kpm de torque, na estufa a  $140^\circ\text{C}$ , durante duas horas. A solução resultante da digestão foi filtrada e transferida para um frasco de polietileno, que foi guardado sob refrigeração até o momento da determinação da concentração de cobre total na fração  $< 63\mu\text{m}$  do sedimento superficial.

Todas as análises químicas foram realizadas no Espectrofotômetro de Absorção Atômica da marca Perkin Elmer, modelo 2380, no Centro de Ecologia do Instituto de Biociências da UFRGS. As concentrações de cobre foram determinadas via atomização em chama acetileno (FAAS).

### Níveis de Contaminação de Cobre de Origem Antrópica

Para o estabelecimento dos níveis de contaminação de cobre de origem antrópica, no sedimento do leito do Arroio João Dias, foram utilizadas duas metodologias de cálculo, propostas por diferentes autores. O primeiro índice calculado foi o Fator de Contaminação (FC) proposto por Tomlinson *et al.* (1980, *apud* Förstner, 1989), e o segundo foi o Índice de Geoacumulação ( $I_{\text{geo}}$ ) estabelecido por Müller (1979, *apud* Förstner, 1989).

O Fator de Contaminação (FC) é definido como o quociente entre a concentração do metal no sedimento e sua concentração natural na região ou "background".

O Índice de Geoacumulação ( $I_{\text{geo}}$ ) é uma medida quantitativa de poluição causada por metais pesados no ambiente aquático, baseado na seguinte fórmula:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 C_n / 1,5 \times B_n \quad (1)$$

onde:

$C_n$  é a concentração do elemento "n" na fração argila ( $< 2\mu\text{m}$ ) do sedimento e  $B_n$  é o "background" geoquímico do elemento no folhelho médio (folhelho padrão); e o fator 1,5 é usado para minimizar possíveis variações do "background", causadas por diferenças litológicas (Müller, 1979, *apud* Förstner, 1989).

Neste trabalho, o modelo foi adaptado para utilizar as concentrações de cobre medidas na fração < 63 µm (argila + silte), ao invés das concentrações desse elemento somente na fração argila, conforme proposto por Müller (1979, *apud* Förstner, 1989). Além disso, o Índice de Geoacumulação foi calculado usando-se os valores de referência do folhelho padrão e o "background" do metal na área de estudo (ponto JD1).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A coleta de dados realizada em dezembro de 1993 mostrou que a camada superficial de sedimento do Arroio João Dias possui um padrão granulométrico bastante homogêneo, dominado pela classe textural areia, que perfaz mais de 97% da amostra total, no conjunto analisado. A única exceção a esse padrão ocorre no ponto JD3, situado próximo ao vertedouro da barragem de rejeitos, onde a areia é subordinada (10,4%), em detrimento da significativa contribuição de silte e argila (fração < 63 µm) e cascalho (fração > 2 mm), que perfazem 48,5% e 41,1% da amostra, respectivamente (Tab. 1).

A abundância da textura arenosa no sedimento tem íntima relação com a dinâmica hidrológica do Arroio João Dias, que é uma bacia exportadora de sedimentos e metais, bem como com a geologia da área de estudo, composta por rochas sedimentares da bacia do Camaquã, onde predominam arenitos, conforme Laybauer (1995), Laybauer *et al.* (1996). Baisch (1994) corrobora essa constatação, ao salientar que a fração arenosa é superior a 90% nos sedimentos do Rio Camaquã, nas proximidades da foz do Arroio João Dias.

A matéria orgânica (M.O.) é um suporte geoquímico importante das frações disponíveis de metais no sedimento (fração trocável e extraível).

Segundo Livens (1991) o controle da mobilidade e/ou retenção dos metais pesados na interface sedimento-água, pode estar relacionado aos diferentes teores de matéria orgânica e substâncias húmicas existentes no substrato sedimentar.

Os teores de matéria orgânica (M.O.) na fração silto-argilosa (< 63 µm), determinados nesse compartimento ambiental foram relativamente baixos, o que caracteriza os sedimentos do Arroio João Dias como praticamente inorgânicos (Fig. 3).

Amostras	Cascalho (%) (>2mm)	Areia (%) (2mm - 63µm)	Lama* (%) (< 63µm)	Silte (%) (63µm - 2µm)	Argila (%) (< 2µm)
JD 1	2,34	97,44	0,22	-	-
JD 2	0,05	99,81	0,14	-	-
JD 3	41,11	10,37	48,52	17,65	30,87
JD 4	0,64	99,25	0,11	-	-
JD 5	-	99,66	0,34	-	-
JD 6	0,05	99,85	0,10	-	-

Obs: \* não foram individualizadas as classes granulométricas silte e argila em amostras com percentual de lama inferior a 5%.  
Tabela 1 - Caracterização granulométrica do sedimento superficial do Arroio João Dias.

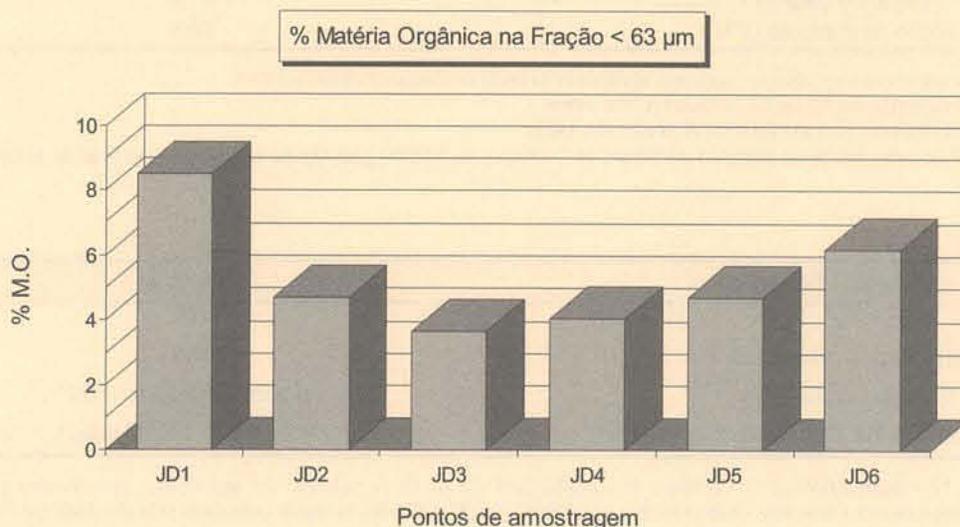


Figura 3 - Variação do teor de matéria orgânica no sedimento superficial (fração < 63 µm) do Arroio João Dias (montante - JD1 → jusante - JD6).

O teor mais elevado de matéria orgânica no sedimento (8,49%) situa-se no ponto de controle da bacia (JD1), que é o local menos afetado pela atividade mineira (Fig.3).

No curso médio do Arroio João Dias (região mais impactada da bacia hidrográfica) notou-se um decréscimo acentuado das concentrações de matéria orgânica, que podem estar refletindo a oxidação da mesma ou a diluição dos teores de M.O. causada pela entrada de material inorgânico da mineração. Essa redução atinge um teor mínimo de 3,66% de matéria orgânica na barragem de rejeitos (JD3) e, a partir deste local, ocorre um incremento gradual das concentrações de matéria orgânica em direção à foz (Fig.3).

#### “Background” de Cobre nos Sedimentos Fluviais da Região e de Outros Rios Poluídos

Para determinação dos níveis de base natural (“background”) de cobre nos sedimentos fluviais foram compilados dados de concentração média deste elemento nos solos da região, apresentados por outros autores (Baisch, 1994 e Licht, 1980, 1982). Esses teores foram confrontados com a concentração de cobre do folhelho padrão (Turekian & Wedepohl, 1961) e do sedimento superficial do ponto JD1 (Tab. 2).

No ponto JD1, o cobre foi superior aos valores regionais (2 a 3 vezes), o que parece representativo para o “background” da região, devido as mineralizações cupríferas da área. Entretanto, quando comparado ao folhelho padrão (Turekian & Wedepohl, 1961), a concentração de

cobre no ponto JD1 foi inferior àquela verificada no padrão. A partir dessa constatação, e do estudo de outros metais, considerou-se o ponto JD1 como representativo do “background” de metais pesados para as Minas do Camaquã (Laybauer, 1995; 1996).

Estabelecido os valores de “background” da área para o cobre, efetuou-se uma comparação das concentrações desse elemento (Tab. 3) nos sedimentos fluviais da região impactada (cursos médio e inferior do Arroio João Dias) com outros rios poluídos (Förstner & Wittmann, 1981, Branco, 1991, Travassos, 1994), e com os critérios de aceitabilidade fornecidos pela USEPA, citados por Thomas (1987).

As concentrações de cobre total mostraram-se, sistematicamente, superiores e/ou pelo menos similares às existentes nos sedimentos de outros rios poluídos, situando-se até duas ordens de grandeza acima do limite estabelecido pela USEPA para sedimentos altamente poluídos (Tab. 3).

#### Distribuição Espacial de Cobre na Fração < 63 µm do Sedimento Superficial

A distribuição diferenciada dos metais no leito sedimentar se deve, sobretudo, ao comportamento geoquímico desses elementos, bem como às características físico-químicas do sedimento hospedeiro, principalmente das condições de pH e Eh, verificadas na interface sedimento-água (Moore & Ramamoorthy, 1984; Salomons & Förstner, 1984).

Referências	Cu (µg/g)
Nível de base regional * <sup>1</sup>	17,3
Solos da região das MCA * <sup>2</sup>	10,0
Folhelho padrão * <sup>3</sup>	45,0
Ponto de controle (JD1)	36,9

\*<sup>1</sup> - teor médio dos solos sobrepostos a rochas sedimentares molássicas da bacia do Camaquã (Baisch, 1994).

\*<sup>2</sup> - teor médio dos solos na região das Minas do Camaquã (Licht, 1980).

\*<sup>3</sup> - concentração média do folhelho padrão (Turekian & Wedepohl, 1961).

Tabela 2 - “Background” de cobre nos solos da região das Minas do Camaquã, no folhelho padrão e no sedimento superficial do ponto de controle (JD1).

Locais / Padrões	Cu (µg/g)
Rio Caf - RS * <sup>1</sup>	69
Rio Reno - Alemanha * <sup>2</sup>	470
Crítérios da USEPA * <sup>3</sup>	altamente poluído > 50
Arroio João Dias, RS (região de mineração) * <sup>4</sup>	338 (mín.) / 5727 (máx.)

\*<sup>1</sup> - Travassos (1994); \*<sup>2</sup> - Branco (1991); \*<sup>3</sup> - critérios de aceitabilidade dos níveis de poluição nos sedimentos, preconizados pela USEPA, Thomas (1987); \*<sup>4</sup> - teores mínimos e máximos observados nos sedimentos (fração < 63 µm) da região impactada pela atividade mineira nas Minas do Camaquã.

Tabela 3 - Concentração média de cobre na fração fina do sedimento de rios poluídos e faixa de variação de concentração na região impactada do Arroio João Dias (pontos JD2 a JD6), Minas do Camaquã, RS.

As concentrações totais e parciais de cobre (troçável e extraível) na fração < 63 µm do sedimento superficial do Arroio João Dias (Fig. 4) permitiram as seguintes considerações:

- a concentração total de cobre mostrou um incremento significativo, superior a 100 vezes, do ponto de controle (JD1) para o ponto contíguo, à jusante (JD2). Esse ponto apesar de estar localizado à montante da barragem de rejeitos (Figs. 1 e 2), principal dispositivo de controle ambiental, recebeu, durante boa parte da vida útil da mina, parte dos efluentes líquidos e dos rejeitos sólidos da mineração; portanto, os teores nele verificados representam um testemunho de parte da carga metálica lançada nas águas e sedimentos do Arroio João Dias, que ainda permaneceram estocadas nesse compartimento ambiental. Apesar disso, o ponto JD2 foi o local da região impactada onde se observou o menor coeficiente de fracionamento de Cu na fração extraível (aproximadamente 22%, conforme Tab. 5), o que mostrou que mais de 3/4 do conteúdo total desse metal encontra-se na fase residual do sedimento e, conseqüentemente, não biodisponível ao meio;
- o teor total de cobre medido na saída da barragem de rejeitos (JD3) foi quase 10 vezes superior à concentração deste metal no ponto de controle (JD1), porém foi o mais baixo da região impactada, o que sugere a eficiência parcial deste dispositivo de controle na retenção das cargas de cobre na barragem. Outra possibilidade que deve ser considerada é a existência de estoques relictos de cobre nos sedimentos superficiais

do Arroio João Dias, formados em diversas épocas de operação e lançamento de rejeitos e efluentes da mina, especialmente à jusante do ponto JD4 (onde foi medida uma concentração de 5727 µg/g), reduzindo gradativamente em direção à foz (ponto JD6), conforme Figura 4.

#### Disponibilidade Geoquímica de Cobre na Fração < 63µm do Sedimento Superficial

Conforme salientado por inúmeros autores (Förstner & Wittmann, 1981; Mudroch, 1983; Thomas & Frank, 1987; Esteves, 1988; Angelidis & Grimanis, 1989) a disponibilidade geoquímica dos metais no substrato sedimentar está intimamente relacionada com as ligações físico-químicas observadas entre os elementos-traço e seus suportes geoquímicos potenciais presentes nos sedimentos (óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, argilominerais e matéria orgânica). O aumento das concentrações de metais pesados em fases geoquímicas menos estáveis do sedimento (fração troçável e extraível), isto é, o aumento da biodisponibilidade dos mesmos, geralmente reflete incrementos de origem antropogênica no compartimento sedimentar.

A acumulação permanente de contaminantes nesse substrato faz com que o sedimento atue como uma fonte destes poluentes, mesmo depois que a origem dos mesmos tenha sido eliminada (Salomons & Förstner, 1984). Angelidis & Grimanis (1989) ressaltam quatro mecanismos de atuação na camada reativa do sedimento: adsorção por troca iônica na superfície de partículas, coprecipitação em óxidos e hidróxidos de ferro e manganês,

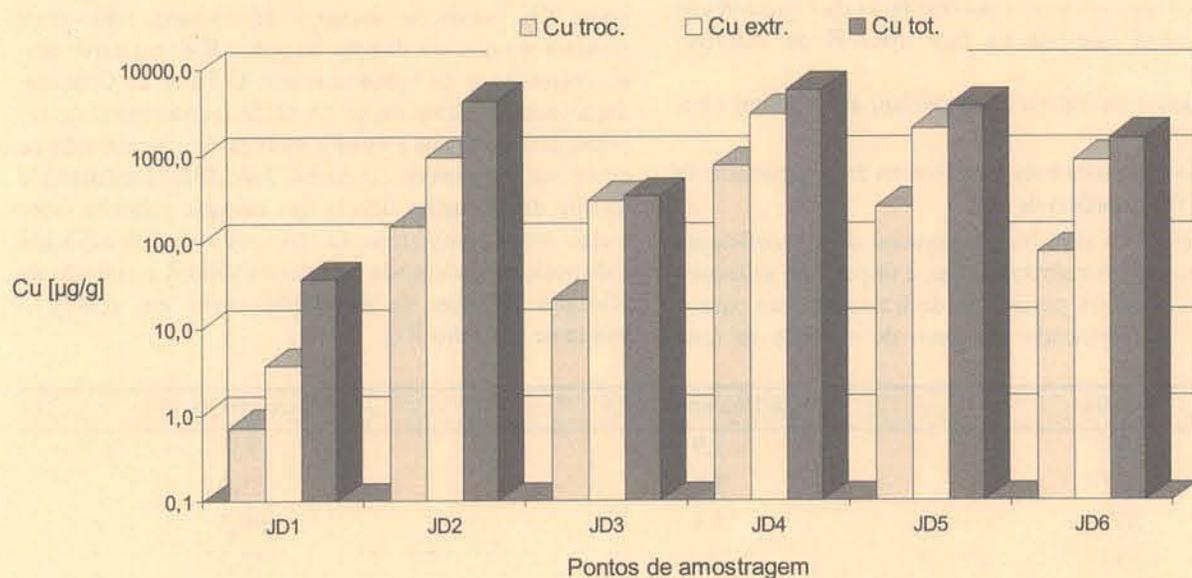


Figura 4 - Concentração de cobre total ( $\text{HNO}_3 \text{ conc.} - \text{HF}_{\text{conc.}}$ ), extraível ( $\text{HNO}_3 \text{ 0,1N}$ ) e troçável (acetato de amônio 1M) na fração < 63 µm do sedimento superficial do Arroio João Dias, de montante (ponto JD1, não impactado) para jusante (JD2 → JD6, região impactada).

complexação por moléculas orgânicas e incorporação em minerais do substrato, resultantes da erosão das rochas do leito da drenagem. Os metais retidos no sedimento por esses mecanismos são mobilizados e liberados para a coluna d'água ou incorporados pela biota, e dessa forma são potencialmente introduzidos na cadeia trófica.

Segundo Tessier & Campbell (1987) esses processos geram a liberação de uma fração de metais no sedimento superficial ativo, que está distribuída em diferentes formas físico-químicas. Nesse sentido, a medida de concentração total do elemento investigado no sedimento traz pouca informação sobre as possíveis interações com os componentes bióticos e abióticos no ecossistema aquático, sendo então necessária a determinação das concentrações dos metais nas frações disponíveis ao meio (Amazarray, 1992).

Os metais podem estar presentes nestas frações lábeis do sedimento de várias maneiras, tais como: adsorvidos a partículas inorgânicas ou orgânicas, ligadas a carbonatos ou a matéria orgânica e na forma de sulfetos. O teor de um determinado metal na fração trocável representa o conteúdo deste elemento ligado de maneira lábil ao sedimento. Segundo Fizman *et al.* (1984), Lacerda & Abrão (1987), Tessier & Campbell (1987) e Salomons & Baccini (1986), essa fração corresponde aos metais adsorvidos a particulados orgânicos e inorgânicos.

Conforme Tessier & Campbell (1987) a fração de metais extraíveis com ácido nítrico diluído (0,1N) corresponde aos metais adsorvidos e/ou ligados a carbonatos e hidróxidos.

Para avaliar-se a participação de cobre trocável e extraível na concentração total deste metal no sedimento, foi calculado o percentual de fracionamento de cobre na fração < 63 µm, ou seja, a porcentagem da concentração total de metal que está na fase trocável ou extraível (Tab. 5).

Os dados da Tabela 5 permitiram as seguintes considerações:

- o valor médio de cobre trocável na área impactada da bacia foi da ordem de 7%;
- em relação à distribuição espacial desse coeficiente ao longo do Arroio João Dias, é importante salientar-se que o menor percentual de fracionamento para o cobre foi verificado no ponto de controle da área

(ponto JD1), e o maior à jusante da barragem de rejeitos (ponto JD4), que é o local mais impactado da bacia, corroborando a idéia que a atividade mineira incrementa as concentrações de cobre na fração trocável do sedimento;

- o teor médio de cobre na fração extraível de sedimento é da ordem de 55% na região impactada (JD2 → JD6), chegando a valores de até 90,2% do total (JD3);
- o menor percentual de cobre na fração extraível foi verificado no ponto JD1 - controle da área, e os maiores, na saída da barragem de rejeitos (ponto JD3), e à jusante da mesma (pontos JD4, JD5 e JD6), na região impactada da bacia, confirmando a relação existente entre a atividade mineira e o incremento das concentrações de cobre nas fases mais biodisponíveis do sedimento.

#### Contaminação de Cobre de Origem Antropogênica no Sedimento Fluvial

O nível de contaminação antropogênica foi avaliado através do Fator de Contaminação e do Índice de Geoacumulação.

Conforme Laybauer (1995, 1996) a concentração de cobre no ponto JD1 foi utilizada como nível de base para a região e, conseqüentemente, neste ponto mostrou um FC igual a 1 (Fig. 5).

A curva da figura 5 mostrou um FC de cobre muito elevado (FC > 100) nos pontos JD2, JD4 e JD5, demonstrando o elevado enriquecimento deste metal nos sedimentos da região sob influência da atividade mineira, e um decréscimo expressivo do FC do ponto JD2 para o ponto JD3 (saída da barragem de rejeitos), subindo de maneira abrupta em direção ao ponto JD4, e a partir deste, decrescendo de maneira suave. O Fator de Contaminação relativamente baixo na saída da barragem de rejeitos, associado aos elevados valores de concentração de cobre nos sedimentos do Arroio João Dias, à montante e jusante da barragem denota um estoque pretérito deste metal, nesse compartimento, provavelmente relacionado à disposição inadequada de rejeitos sólidos e emissão de efluentes líquidos da mineração (ricos em cobre), à montante do ponto JD2.

Amostras	[Cu troc/tot] x 100	[Cu extr/tot] x 100
JD1	1,9	9,9
JD2	3,5	21,9
JD3	6,4	90,2
JD4	13,4	53,3
JD5	7,0	55,9
JD6	4,8	55,7

Tabela 5 - Percentual de fracionamento para o cobre trocável [(troc/tot) x 100] e cobre extraível [(extr/tot) x 100] na camada superficial de sedimento do Arroio João Dias (fração < 63µm).

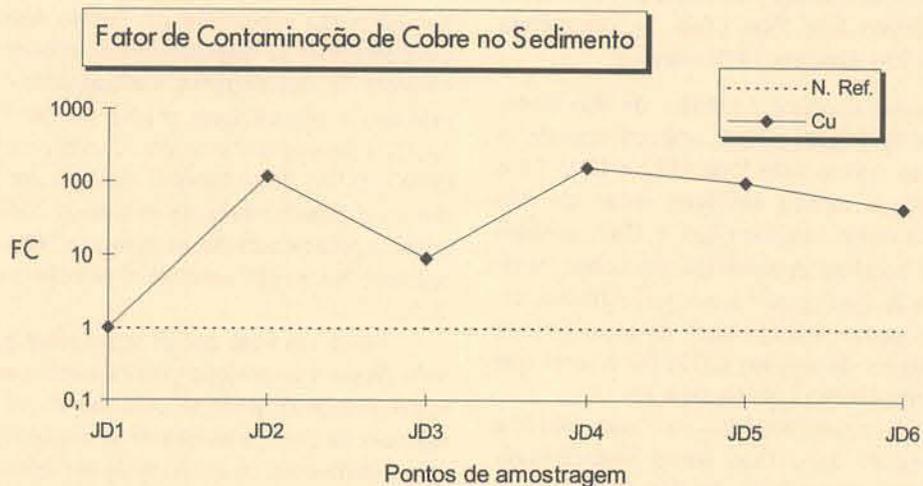


Figura 5 - Fator de Contaminação de cobre na camada superficial de sedimento do Arroio João Dias de montante (JD1) para jusante (JD6).

O Índice de Geoacumulação é agrupado numa escala com 7 intervalos (Igeo varia de 0 a 6), que representam graus de poluição crescente (Tab. 6). O valor mais elevado (6) reflete um enriquecimento do metal superior ao "background" de aproximadamente 100 vezes ( $2^6 = 64 \times 1,5$ ).

Müller (1979, *apud* Förstner, 1989) aplicou esse índice de qualidade para diversos metais pesados (Cd, Pb, Zn, Hg, Cu, Cr, Co) dosados nos sedimentos do Rio Reno, ao longo de vários segmentos da drenagem.

A Tabela 7 com altos Índices de Geoacumulação, e sua classificação quanto ao grau de poluição, ratificou os resultados mostrados através do Fator de Contaminação de cobre (Fig. 5).

O Índice de Geoacumulação de cobre nos pontos de amostragem do Arroio João Dias (Tab. 7), comparado àqueles obtidos no Rio Reno em 1979 mostrou:

- o cobre, no curso superior e inferior do Rio Reno, apresentou um Igeo igual a 1 e 2, respectivamente. O curso médio do Arroio João Dias (JD2 e JD4) foi o mais impactado e mostra um Igeo muito elevado (igual a 6). O curso inferior (JD5 e JD6) também apresentou-se bastante enriquecido em cobre, mostrando valores de Igeo igual a 6 e 5, respectivamente. À exceção do ponto "background" da área (JD1), a saída da barragem de rejeitos (JD3) foi o local que apresentou o mais baixo Igeo (igual a 3);

Intensidade de Poluição	Acumulação no Sedim (Igeo)	Classes de 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

Tabela 6 - Índice de Geoacumulação (Igeo) de metais pesados nos sedimentos do Rio Reno (Müller, 1979, *apud* Förstner, 1989).

Amostras	JD1		JD2		JD3		JD4		JD5		JD6	
	B.fméd	B.área	B.fméd	B.área	B.fméd	B.área	B.fméd	B.área	B.fméd	B.área	B.fméd	B.área
Igeo Cu	< 0 (0)	-	6,0 (6)	6,3 (6)	2,3 (3)	2,6 (3)	6,4 (6)	6,7 (6)	5,8(6)	6,1 (6)	4,6 (5)	4,8 (5)

B.fméd - cálculo do Igeo utilizando-se a concentração de cobre do folhelho médio (Turekian & Wedepohl, 1961).

B.área - cálculo do Igeo utilizando-se a concentração de cobre do ponto de controle da área (JD1).

(n) - valor do grau de poluição obtido através do Igeo, conforme Tabela 6.

Tabela 7 - Índice de Geoacumulação de cobre (Igeo Cu) no sedimento superficial do Arroio João Dias (fração < 63 µm), conforme Müller (1979, *apud* Förstner, 1989), usando-se os valores de referência do folhelho padrão e do "background" da área de estudo.

O Índice de Geoacumulação de cobre nos pontos de amostragem do Arroio João Dias (Tab. 7), comparado àqueles obtidos no Rio Reno em 1979 mostrou:

- o cobre, no curso superior e inferior do Rio Reno, apresentou um Igeo igual a 1 e 2, respectivamente. O curso médio do Arroio João Dias (JD2 e JD4) foi o mais impactado e mostra um Igeo muito elevado (igual a 6). O curso inferior (JD5 e JD6) também apresentou-se bastante enriquecido em cobre, mostrando valores de Igeo igual a 6 e 5, respectivamente. À exceção do ponto "background" da área (JD1), a saída da barragem de rejeitos (JD3) foi o local que apresentou o mais baixo Igeo (igual a 3);
- os Igeos de cobre determinados no curso médio e inferior do Arroio João Dias foram significativamente superiores aos valores do Rio Reno, o que atribuiu aos sedimentos desta drenagem um "status" de muito fortemente poluídos (6) a forte a muito fortemente poluídos (5), segundo esta classificação (Tab. 6);
- o Igeo igual a 3 (moderado a fortemente poluído) na saída da barragem de rejeitos (ponto JD3), aliado às altas concentrações observadas à montante (ponto JD2) e à jusante da barragem (pontos JD4, JD5 e JD6), denotam que a poluição observada nos pontos JD4, JD5 e JD6 representaram um estoque pretérito de metais proveniente de lançamentos de rejeitos sólidos e efluentes líquidos à montante da barragem.

### CONCLUSÕES

O gradiente de concentração de cobre nos sedimentos fluviais, mostrou um incremento de até duas ordens de grandeza nas concentrações totais deste elemento e de até três ordens de grandeza nas concentrações associadas às frações trocável e extraível; considerando a passagem da área não impactada, à montante da mineração, para a área impactada à jusante. Dentro da região impactada, entretanto, o gradiente decrescente de concentração de cobre, em direção à saída da bacia (ponto JD6), sugere uma dinâmica fluvial eficaz no transporte do metal de montante para jusante.

O ponto JD3, localizado no vertedouro da barragem de rejeitos, mostrou baixas concentrações de cobre, demonstrando a eficácia desse mecanismo de controle na contenção dos rejeitos da mineração. Entretanto, parece que o processo de beneficiamento do minério potencializa a disponibilidade geoquímica deste metal, pois neste local observou-se a maior porcentagem de cobre da fração extraível (por solução com  $\text{HNO}_3$ , 0,1N), cerca de 90% do conteúdo total de cobre.

É provável que boa parte dos teores de cobre obtidos nas análises de sedimento, ao longo do Arroio João Dias, correspondam às cargas lançadas antes da implantação da barragem.

O cobre na fração trocável (acetato de amônio 1M) do sedimento superficial do Arroio João Dias mostrou um percentual de disponibilidade inferior a 2% no ponto controle. Já nos segmentos impactados (cursos médio e inferior) a porcentagem média foi de 7%, chegando a 13,4% à jusante da barragem. O cobre na fração extraível ( $\text{HNO}_3$ , 0,1N) do sedimento mostrou um percentual médio de disponibilidade da ordem de 55% na região impactada pela mineração, chegando a 90% na barragem de rejeitos. No ponto controle a relação observada foi de 10%.

Tendo em vista que os sedimentos possuem mais de 90% da sua composição granulométrica nas frações grosseiras ( $>63\mu\text{m}$ ), pode-se considerar que a formação de estoques de cobre é praticamente negligenciável.

Finalmente, os critérios de aceitabilidade dos níveis de poluição em sedimentos preconizados pela USEPA, o Fator de Contaminação (FC) e o Índice de Geoacumulação (Igeo) mostraram que a fração  $< 63\mu\text{m}$  dos sedimentos superficiais do Arroio João Dias encontra-se altamente contaminada por cobre, na área sob influência da mineração.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Allen, S.E. 1989. *Chemical Analysis of Ecological Materials*. London, Blackwell Scientific Publications, 368 p.
- Amazarray, M.T.R. 1992. *Origem, Distribuição e Formas de Transferência de Elementos-Traço na Lagoa Emboaba - uma Lagoa Costeira do Estado do Rio Grande do Sul*. São Carlos. 291p. Tese de Doutorado em Ecologia e Recursos Naturais, Universidade Federal de São Carlos.
- Angelidis, M. & Grimani, A.P. 1989. Geochemical partitioning of Co, Cr, Fe, Sc and Zn in polluted and non-polluted marine sediments. *Environmental Pollution*, 63: 31-46.
- Baisch, P.R. 1994. *Les Oligo-elements Metalliques du Systeme Fluvio-lagunaire dos Patos (Brasil) - Flux et Devenir*. Bordeaux. 230p. Tese de Doutorado em Geologia Marinha, Universidade de Bordeaux I.
- Barbanti, A. & Sighinolfi, G.P. 1988. Sequential extraction of phosphorus and heavy metals from sediments: methodological considerations. *Environmental Technology Letters*, 9: 127-134.
- Branco, S.M. 1991. A Água e o Homem. In: ABRH (ed.) *Hidrologia Ambiental*, 3: 3-26
- Esteves, F.A. 1988. *Fundamentos de Limnologia*. Rio de Janeiro, Interciência / FINEP. 575 p.
- Fiszman, M.; Pfeiffer, W.C. & Lacerda, L.D. 1984. Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba bay, RJ. *Environmental Technology Letters*, 5: 567-575.
- Förstner, U. 1989. *Contaminated Sediments*. Berlin, Springer-Verlag. 157 p.
- Förstner, U. & Wittmann, G.T.W. 1981. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Berlin, Springer-Verlag. 486 p.
- Lacerda, L.D.; Cunha, C.T. & Seeliger, U. 1986. Distribuição de nutrientes em perfis de sedimentos em brejos costeiros tropicais e temperados. *Acta Limnológica Brasileira*, 1: 387-399.
- Lacerda, L.D & Abrão, J.J. 1987. Nickel geochemistry in sediments of a naturally eutrophicated coastal lagoon. *Ciência e Cultura*, 39 (2):186-188.

- Laybauer, L. 1995. *Análise das transferências de metais pesados em águas e sedimentos fluviais na região das Minas do Camaquã, RS*. Porto Alegre. 164p. Dissertação de Mestrado em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Laybauer, L. 1996. Interferência da mineração na paragénesis mineralógica e no teor de metais em sedimentos fluviais. *Artigos Técnicos*, Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, Porto Alegre, p. 148-153.
- Laybauer, L.; Nardi, L.V.S. & Bidone, E.D. 1996. Influência da mineração no incremento e na disponibilidade geoquímica de cobre nos sedimentos superficiais das Minas do Camaquã, RS. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 39., 1996, Salvador. *Anais...* Salvador, SBG, v.2 p. 191-194.
- Licht, O.A.B. 1980. A descoberta da Jazida de Santa Maria, um caso histórico de prospecção geoquímica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 31., 1980, Balneário de Camboriú. *Anais...* Camboriú, SBG, v.1, p. 141-153.
- Licht, O.A.B. 1982. *Prospecção geoquímica aplicada a pesquisa de sulfetos não aflorantes associados a rochas sedimentares Eo-Paleozóicas na região da fazenda Santa Maria, Caçapava do Sul, RS*. Porto Alegre. 119p. Dissertação de Mestrado em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Livens, F.R. 1991. Chemical reactions of metals with humic material. *Environmental Pollution*, 70: 183-208.
- Luoma, S.N. & Bryan, G.W. 1981. Statistical assessment of the form of trace metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants. *Science of the Total Environment*, 17: 165-196.
- Moore, J.P. & Ramamoorthy, S. 1984. *Heavy Metals in Natural Waters: applied monitoring and impact assesment*. Berlin, Springer-Verlag. 259 p.
- Mudroch, A. 1983. Distribution of major elements and metals in sediments cores from the western basin of Lake Ontario. *J. Great Lakes Research*, 9: 15-133.
- Salomons, W. & Förstner, U. 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Berlin, Springer-Verlag. 349 p.
- Salomons, W. & Baccini, P. 1986. Chemical species and metal transport in lakes. In: Bernhard, M., Brinckman, F.E. & Sadler, P.J. (eds.) *The importance of chemical speciation in environmental processes*. Berlin, Springer-Verlag. p. 193-216.
- Tessier, A. & Campbell, P.G.C. 1987. Partitioning of trace metals in sediments: relationships with bioavailability. *Hydrobiologia*, 149: 43-52.
- Thomas, R.L. 1987. A protocol for the selection of process oriented remedial options to control in situ sediments contaminants. *Hydrobiologia*, 149: 247-258.
- Thomas, R.L. & Frank, R. 1987. Introduction to ecological effects of in situ sediments contaminants. *Hidrobiologia*, 149: 1-4.
- Travassos, M.P. 1994. *Gestão em Poluição Ambiental: caso da poluição por metais pesados no rio Caf - RS*. Niterói. 191p. Dissertação de Mestrado em Geoquímica, Universidade Federal Fluminense.
- Turekian, K.K. & Wedepohl, K.H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geological Society of American Bulletin*, 72: 175-192.