

RELAÇÃO ESPACIAL DO MERCÚRIO E ELEMENTOS TRAÇOS EM SEDIMENTO DE FUNDO NO ALTO RIO MADEIRA

Roberta Carolina Ferreira Galvão¹, José Vicente Elias Bernardi¹, Ronaldo Almeida¹;
Wanderley Rodrigues Bastos¹ e João Paulo de Oliveira Gomes^{1,2}

¹Laboratório de Biogeoquímica Ambiental, Fundação Universidade Federal de Rondônia –
UNIR, Porto Velho-RO, Rodovia BR 364, Km 9,5 – 789000-500, Brasil.
roberta_biologa@yahoo.com.br; bernardi@unir.br; ronaldoalmeida@unir.br;
bastoswr@unir.br.

²Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA,
Avenida Jorge Teixeira, 3559, Porto Velho, RO, Brasil. joaopaulo@unir.br.

Abstract. The presence of mercury in several compartments of the aquatic ecosystems represents a problem of great concern in the Amazonian basin. The goal of this work is to correlate the amount mercury found in bottom sediment with other trace elements as well as its spatial distribution in the upper Madeira River. Field samples were acquired on February of 2004. Total mercury quantitative determination was carried out through atomic absorption spectrophotometer analysis with cold vapor generation in flow injection system. Trace elements data analysis was implemented using multiple regression and spatial distribution analysis was developed using indicative kriging geostatistic technique. Multiple regression analysis showed that Hg has a strong dependence with Co, Cu, Cr, Pb, Zn, Mn and Fe, but only Co and Mn presented a significant cause effect relationship. This relationship is corroborated by the high spatial dependence observed through geostatistic analysis of mercury.

Palavras-chave: mercúrio, Rio Madeira, sedimento de fundo, regressão múltipla, krigagem.

1. INTRODUÇÃO

O rio Madeira tem aproximadamente 1.450 Km de extensão, todo ele dentro de território brasileiro, percorrendo os estados de Rondônia e Amazonas desde sua formação na confluência dos rios Mamoré e Beni até sua foz no rio Amazonas, com vazão média de 23.000m³/s (SEDAM, 2002). Segundo Sioli (1967) o rio Madeira é classificado como um rio de águas brancas amareladas e ricas em sólidos em suspensão. Esses sólidos em suspensão constituem o material dissolvido e particulado que é transportado pelo rio Madeira ao longo de toda sua extensão fato que o classifica como um veículo de transporte e dispersão de poluentes orgânicos e inorgânicos, a exemplo dos elementos-traço.

Esteves (1998) classifica os elementos-traço como os elementos químicos que ocorrem na natureza, de um modo geral, em pequenas concentrações na ordem de partes por milhão (ppm) e partes por bilhão (ppb).

O mercúrio é um elemento presente naturalmente na crosta terrestre, na água, na biota e na atmosfera. Dentre as diferentes formas químicas do Hg, a espécie de distribuição mais ampla é o Hg⁰ (vapor), predominante na atmosfera, o Hg²⁺, forma dominante em águas naturais e o metilHg, que é a forma de maior importância ambiental devido a sua elevada toxicidade a organismos superiores, particularmente mamíferos.

Segundo Sampaio (2006), a presença do mercúrio (Hg) em vários compartimentos dos ecossistemas aquáticos constitui um problema cada vez mais preocupante na bacia amazônica. Os primeiros estudos sobre essa problemática datam de mais ou menos duas décadas. Duas principais fontes são reconhecidas como responsáveis por essa contaminação: os garimpos de ouro (MARTINELLI et al., 1988; MALM et al., 1990; LACERDA e SALOMONS, 1991; PFEIFFER et al., 1991; PFEIFFER et al., 1993) e a agricultura do tipo corte e queima (ROULET et al., 1998, FARELLA et al., 2001, FARELLA, 2005). São conhecidas na literatura, segundo os autores citados, as fontes de contaminação, entretanto as relações do mercúrio com os outros elementos traços, como também a variabilidade espacial de suas concentrações na Amazônia não é conhecido.

O intuito deste trabalho é relacionar o mercúrio encontrado em sedimento de fundo com outros elementos traços e sua distribuição espacial no Alto rio Madeira.

2. MATERIAL E MÉTODO

2.1 Desenho Amostral

A elaboração do desenho amostral para a área foi baseado em uma amostragem sistemática, com a marcação de pontos de coleta em imagens LANDSAT-TM 7, formando uma malha experimental composta por 23 transectos de amostragem, sendo 11 transectos no período de estiagem e 12 transectos no período de cheia, distribuídos de modo regular, com intervalos ao longo da coordenada “X”, paralela ao leito do rio de 25 Km e, ao longo da coordenada “Y”, transversal a área amostrada, tendo sido feitas coletas na margem esquerda e direita e num ponto central no canal principal do rio (BERNARDI et al., 2001). A equidistância entre os transectos dos dois períodos, sobrepostos foi de 12,5 Km. A partir desta malha experimental, as coordenadas geográficas dos pontos de coleta foram aferidos em campo, com auxílio de receptores de GPS, modelo GARMIN® III Plus.

2.2 Área de estudo

A área de estudo situa-se no Alto rio Madeira, compreendendo desde a sua formação pelos rios Mamoré e Beni, seus principais 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**). Neste trecho de cerca de 360 Km, o rio Madeira apresenta 18 cachoeiras com desnível de cerca de 72 m e índice de declividade de 20 cm.km^{-1} .

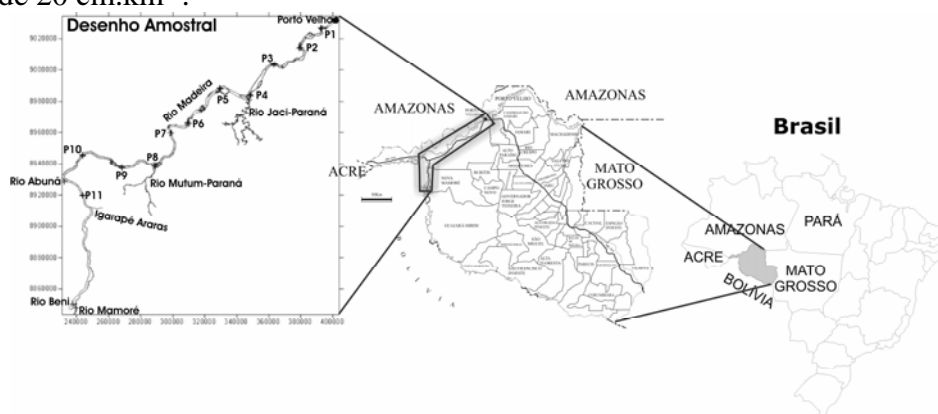


Figura 1: Localização da área de estudo.

2.3 Análise Laboratorial

As amostragens de sedimentos superficiais de fundo foram realizadas em fevereiro de 2004 (cheia) conforme o desenho amostral estabelecido para água. Porém, a parte central dos *transectos* não foi amostrada devido a grande profundidade da água, turbulência e correnteza forte. As coletas foram realizadas com Draga de *Eckman* (CETESB, 1987), sendo amostrado a parte superficial de até $\pm 25 \text{ cm}$, e posteriormente armazenadas em sacos plásticos e resfriadas para serem transportadas até o laboratório, onde foram mantidas sob refrigeração ($<5^\circ\text{C}$) até serem peneiradas e maceradas. A determinação de Hg foi realizada por EAA por geração de vapor frio com sistema de injeção em fluxo (Flow Injection Mercury system - FIMS 400 - Perkin Elmer).

2.4 Análise Estatística Multivariada

Para análise dos dados, utilizou-se regressão múltipla. Nesta técnica as relações entre duas variáveis “X” consideradas independentes e “Y”, considerada dependente, podem ser representadas num diagrama de dispersão, com os valores de y_i em ordenada e os de x_i em abscissa. Cada par de valores x_i e y_i fornecem um ponto e utilizando-se, por exemplo, o método dos mínimos desvios ao quadrado pode-se calcular a equação de uma curva de tendência que melhor se ajuste à nuvem de distribuição. A regressão múltipla é usada para testar dependências cumulativas de uma única variável dependente em relação a diversas variáveis independentes. Cada variável é isolada e mantida constante enquanto as variáveis restantes variam sistematicamente, sendo observados os seus efeitos sobre a variável dependente. A variável a ser inicialmente mantida constante é aquela que ocasiona a maior influência na variabilidade da variável dependente.

O modelo geral é representado por:

$$y = \alpha_0 + \alpha_1 x_{1i} + \dots + \alpha_m x_{mi} + \varepsilon_i$$

2.5 Análise Geoestatística

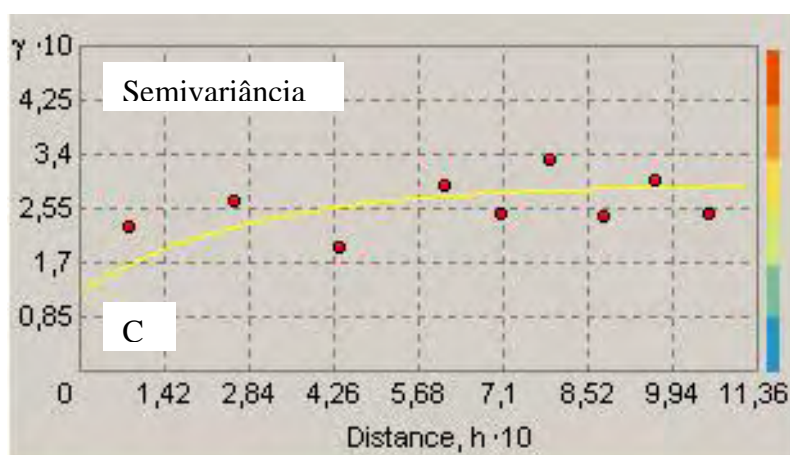
Para análise dos dados, empregou-se como técnica geoestatística a krigagem indicativa (KI), por este ser um método eficaz na predição da *função de densidade probabilidade* (f.d.p.) acima ou abaixo de um determinado valor de corte (z_c - *cut off*). O primeiro passo ao se empregar essa técnica foi transformar os valores originais em indicadores no formato binário, atribuindo-se um (1) para os valores acima do nível de corte e zero (0) para os valores abaixo, ao se estimar a probabilidade do ponto considerado ser menor ou igual ao nível de corte. O produto final da análise foi a confecção de mapas temáticos das variáveis em estudo.

3. RESULTADOS

O resultado da análise de regressão linear múltipla para a matriz de dados sedimento de fundo, adotando-se o Hg como variável dependente, em relação com os demais metais (Co, Cu, Cr, Pb, Zn, Mn e Fe) foi significativo para o período de cheia $F = 10,845$; com coeficiente de determinação $R^2 = 0,783$ e com coeficiente de correlação de $R = 0,885$; com $p = 0,000$.

Esta análise mostrou que o Hg possui uma forte dependência destes metais, sendo que apenas Co e Mn se apresentaram significativos com $\beta = 1,4$ e $\beta = 0,88$ respectivamente; Cu, Cr, Pb, Zn e Fe não foram significativos.

Esta relação é corroborada pela alta dependência espacial observada através da análise geoestatística, realizada para o elemento Hg, cujo variograma experimental foi ajustado ao modelo exponencial com anisotropia mostrando assim a existência de uma continuidade média do teor do Hg, presentes no sedimento de fundo, até um alcance de 170 Km, com um patamar de 2,58 e efeito pepita de 0,12 (Figura 2).



Direção do ângulo: 42,8
 Ângulo de tolerância: 45,0
 Lag: 0,5
 Modelo Anisotrópico Exponencial
 Maior eixo: 0,387
 Menor eixo: 1,04
 Direção: 150,0
 Alcance: 170 Km
 Efeito pepita: 0,12
 Tamanho do lag: 0,12
 Número de lag: 9

h

Figura 2: Variograma Experimental ajustado ao modelo exponencial, para a distribuição de Hg no sedimento de fundo do Alto Rio Madeira, nível de corte = 33, 13 $\mu\text{g.Kg}$ (distância = $h \cdot 10^2 \text{ Km}$).

Os mapas temáticos elaborados através do algoritmo da krigagem indicativa que indicam a probabilidade de ocorrências das concentrações acima do valor de corte são observados nas figuras 3,4 e 5.

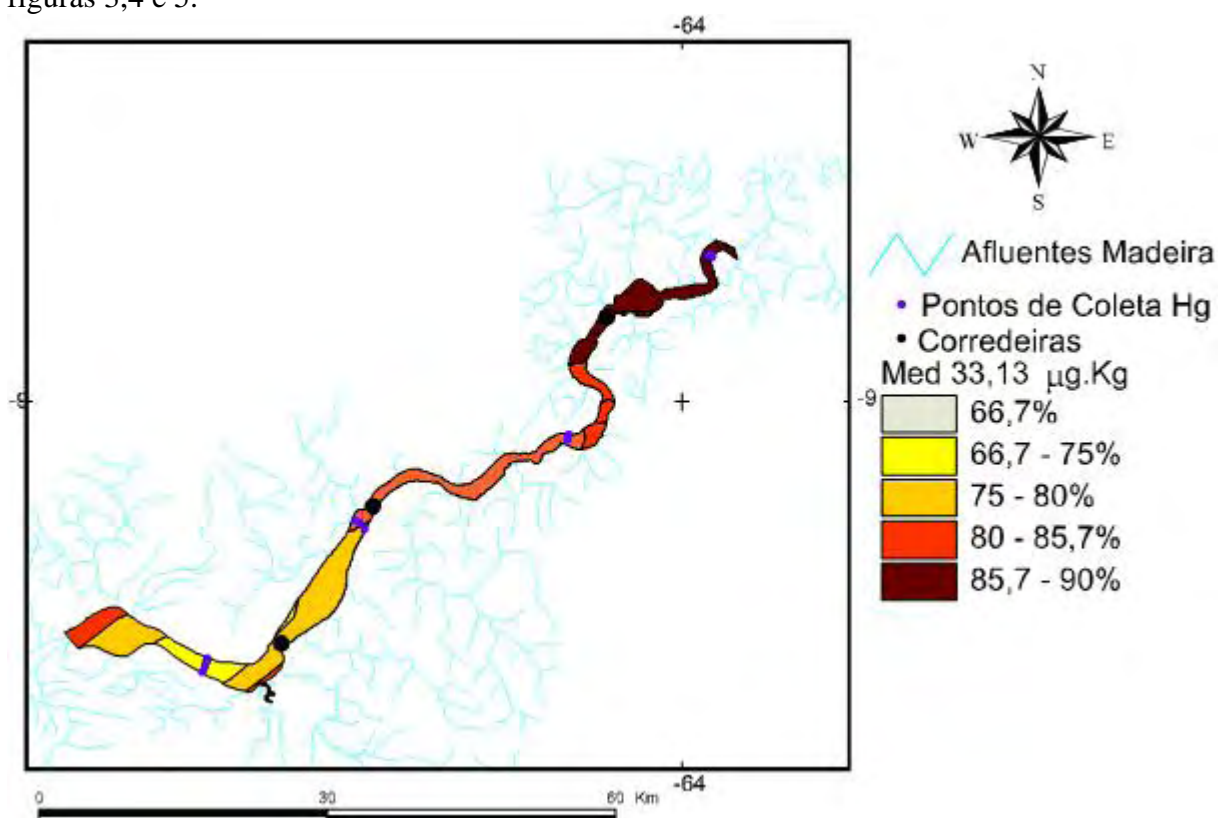


Figura 3: Mapa Temático de Probabilidade (KI) de Hg no trecho Porto Velho-Jirau.

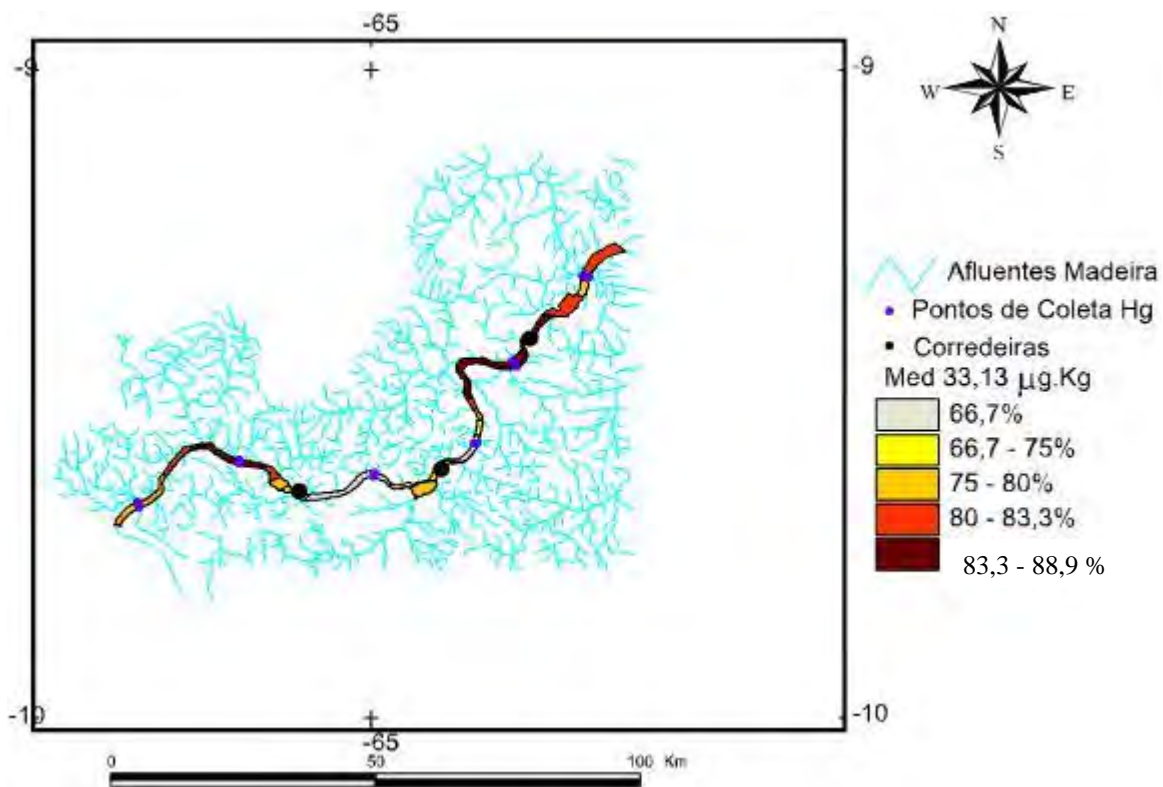


Figura 4: Mapa Temático de Probabilidade (KI) do elemento Hg no trecho Jirau-Abunã.

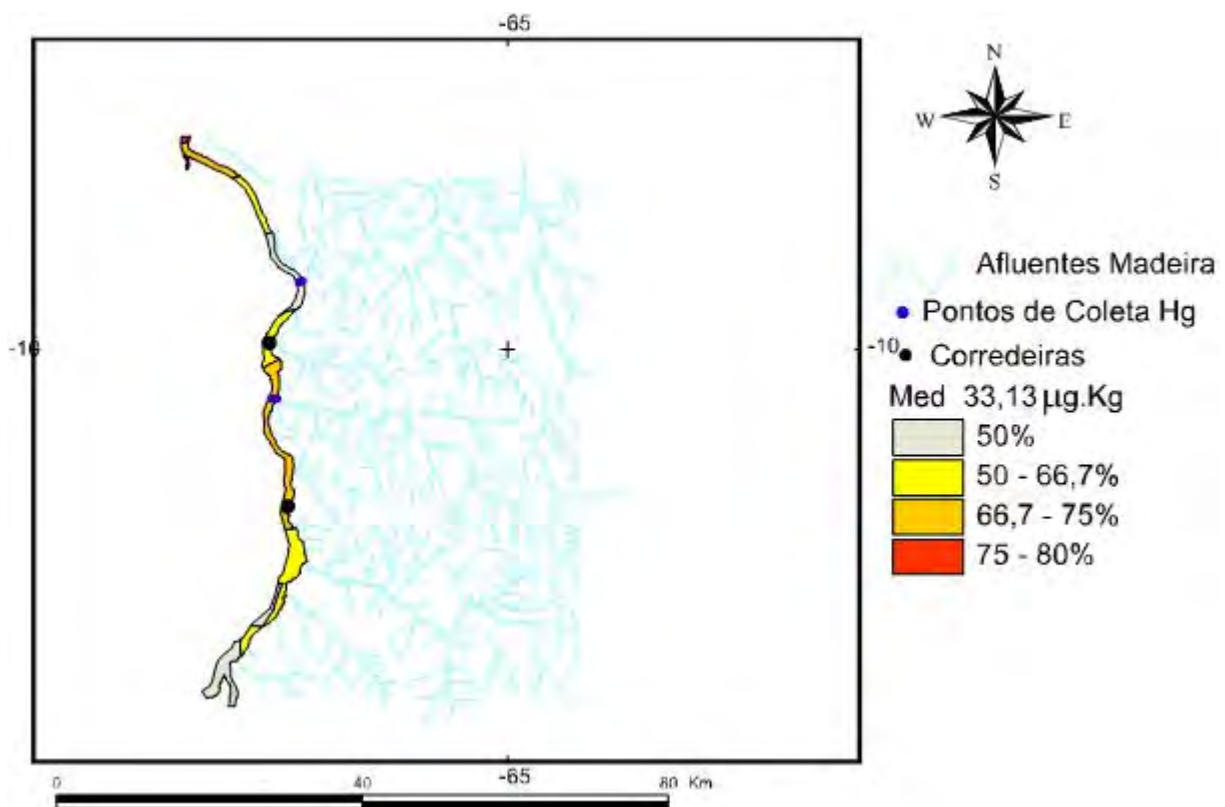


Figura 5: Mapa Temático de Probabilidade (KI) do elemento Hg no trecho Abunã-Beni/Mamoré.

4. DISCUSSÃO

A análise multivariada revelou que o Hg variou mais rapidamente com o elemento Co e mais lentamente com o elemento Mn. Isto é explicado pelo fato do valor do β do Co ser maior que o β do Mn ($1,4 > 0,88$), o que indica que estes elementos são os de maior determinação da relação com o Hg (Co: $t = -2,78101$; $p = 0,011196$; Mn: $t = 2,27833$; $p = 0,033276$). Para os outros elementos a relação múltipla não foi significativa, não indicando a relação de causa e efeito significativo.

A determinação da continuidade espacial de Hg foi obtida a partir do variograma exponencial, que mostrou a existência de uma continuidade média do teor do elemento presente no sedimento de fundo.

A análise variográfica revelou que Hg mostrou-se regionalizado até o alcance de 170 Km existindo, assim, uma dependência espacial entre os valores separados por distâncias iguais ao intervalo de amostragem em questão. A partir deste alcance a variável deixa de ter dependência espacial entre as amostras, tornando-se aleatória. A validação cruzada indicou que houve um ajuste adequado entre os valores estimados através do uso da krigagem indicativa (média: -0,016; raiz média quadrada: 0,491; erro médio padrão: 0,483; média padronizada: -0,022; raiz média quadrada padronizada: 1,121).

Os mapas temáticos de probabilidade elaborados a partir do algoritmo krigagem indicativa indicam a probabilidade de ocorrência das concentrações acima do nível de corte de 33,13 $\mu\text{g.Kg}$. Assim, pode-se dizer que as regiões com maior probabilidade de se encontrar valores acima do nível de corte localizam-se nas regiões de corredeiras. Certamente isto está relacionado à ação da gravidade (processo de decantação), pois após o turbilhonamento provocado pela ação das águas, e os elementos-traço com maior peso depositam-se no fundo do talvegue.

5. CONCLUSÃO

Os elementos-traço obedecem a uma compartimentação relacionada ao regime das corredeiras o que aliado ao processo de anastomose favorece uma maior concentração de elementos-traço nas regiões próximas ao fluxo das corredeiras.

6. REFERÊNCIAS

- BERNARDI, J.V.; FOWLER, H.G. & LANDIM, P.M.B. 2001. **Um estudo de impacto ambiental utilizando análises estatísticas espacial e multivariada**. Holos Environment. Unesp/Rio Claro, v 2 (1), p. 162 – 172.
- CETESB. 1987. **Guia de coleta e preservação de amostras de água**/Coord, Edmundo Garcia Agudo (*et al*) São Paulo: CETESB, 197 p.
- ESTEVES, F.A. 1998. **Fundamentos de Limnologia**. 2^a. ed, Rio de Janeiro: Interciência.
- FARELLA, N. et al. Deforestation modifying terrestrial organic transport in the Rio Tapajós, Brazilian Amazon. **Organic Geochemistry**, 32, pp. 1443-1458, 2001.
- FARELLA, N. **Les fermes familiales de la région frontiere du Tapajós em Amazonie brésilienne: relations entre les origines, les pratiques agricoles, les impacts sur les sols et le déboisement**. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais) – Université du Québec à Montréal. Montréal, Canadá, 209 p., 2005.
- LACERDA, L. D.; SALOMONS, W. Mercury in the Amazon: A chemical time-bomb? **Dutch Ministry of Housing, Planning and Environment**, Haren, 1991.
- MALM, O. et al. Mercury pollution due to gold mining in the Madeira river basin, Brazil. **Ambio**, 19, pp. 11-15, 1990.
- MARTINELLI, L.A.; VICTORIA, R.L.; DEVOL, A.H.; RICHEY, J.E. & FORSBERG, B.R., 1989. **Suspended sediment load in the Amazon basin: An overview**. *GeoJournal*. 19(4):381-389.

PFEIFFER, W. C.; MALM, O; SOUZA, C. M. M; LACERDA, L. D.; SILVEIRA, E. G. & BASTOS, W. R. 1991. **Mercury in the Madeira River ecosystem, Rondônia, Brazil.** *Forest Ecology and Management* v. 38, p. 239-245.

PFEIFFER, W.C. et al. Environmental fate of mercury from gold mining in the Brazilian Amazon. **Environ. Rev.**, v. 12, n. 1, pp. 1-26, 1993.

ROULET, M. 1998. **Effect of recent human colonisation on the presence of mercury Ecosystems.** *Water, Air, Soil Pollut.*, 112, p. 297-313.

SAMPAIO, D. S.; LUCOTTE, M. ROULET, H. P.; MERGLER, D. & CROSSA, M. **Mercúrio nos peixes do rio Tapajós.** INTERFACEHS. *Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente* - v.1, n.1, Art 6, ago 2006.

SEDAM. 2002. **Atlas Geoambiental de Rondônia, Porto Velho: SEDAM**, p.V2.

SIOLI, H. 1967. **Hydrochemistry and geology in the Brazilian Amazon region.** *Amazonian*. 1(3): 267-277.

7. AGRADECIMENTOS

Apoio Financeiro CNPq/PPG7; Proc. 556972/2005-8.

Laboratório de Biogeoquímica Ambiental.

FURNAS.