



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA: METALOGÊNESE

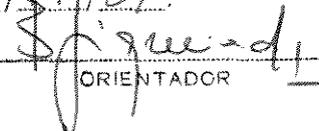
Roberto Padula de Moraes

TRANSPORTE DE CHUMBO E METAIS  
ASSOCIADOS NO RIO RIBEIRA DE IGUAPE,  
SÃO PAULO, BRASIL.

Dissertação apresentada ao Instituto de  
Geociências como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Mestre em Geociências.

Orientador: Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo - DMG/IG-UNICAMP.

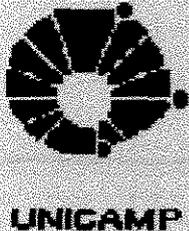
Este exemplar corresponde a  
redação final da tese defendida  
por Roberto Padula de Moraes  
e aprovada pela Comissão Julgadora  
em 07/11/97.

  
ORIENTADOR

CAMPINAS-SÃO PAULO

novembro - 1997

M791t



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA: METALOGÊNESE**

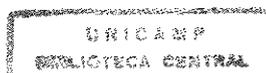
**Roberto Padula de Moraes**

**TRANSPORTE DE CHUMBO E METAIS  
ASSOCIADOS NO RIO RIBEIRA DE IGUAPE,  
SÃO PAULO, BRASIL.**

**Dissertação apresentada ao Instituto de  
Geociências como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Mestre em Geociências.**

**Orientador: Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo - DMG/IG-UNICAMP.  
Co-orientador: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim - IQ-UNICAMP.**

**CAMPINAS-SÃO PAULO  
novembro - 1997**



9815696

IDADE	BC
CHAMADA:	Campinas
Nº	791t
EL	
34554	
395/98	
0	<input checked="" type="checkbox"/>
ECO	R\$ 11,00
TA	30/07/98
CPD	

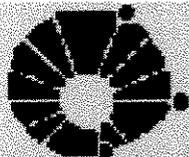
CM-00113937-1

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS - UNICAMP

M791t Moraes, Roberto Padula de  
Transporte de chumbo e metais associados no Rio Ribeira de Iguape, São Paulo, Brasil / Roberto Padula de Moraes.- Campinas, SP.: [s.n.], 1997.

Orientador: Bernardino R. Figueiredo  
Dissertação (mestrado) Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.

1. Chumbo. 2. Geologia Ambiental. 3. Geoquímica.  
4. Transporte de Sedimentos - Ribeira do Iguape, Rio.  
I. Figueiredo, Bernardino R. II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências. III. Título.



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA: METALOGÊNESE

Autor: Roberto Padula de Moraes

**TRANSPORTE DE CHUMBO E METAIS  
ASSOCIADOS NO RIO RIBEIRA DE IGUAPE,  
SÃO PAULO, BRASIL.**

Orientador: Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo - DMG/IG-UNICAMP

Co-orientador: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim - IQ-UNICAMP.

Aprovada em: 27/12/1997

**Presidente:**

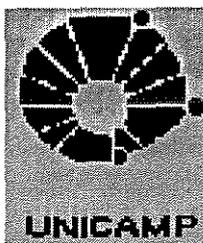
Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo

**Examinadores:**

1). Prof. Dr. Asit Choudhuri

2) Prof. Dr. John Edmund Lewis Maddock

**CAMPINAS, novembro - 1997**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA: METALOGÊNESE**

## **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

### **Resumo**

# **TRANSPORTE DE CHUMBO E METAIS ASSOCIADOS NO RIO RIBEIRA DE IGUAPE, SÃO PAULO, BRASIL.**

**Roberto Padula de Moraes**

O objetivo do presente trabalho foi o de contribuir para a compreensão dos processos de transporte do chumbo e metais associados ao longo do rio Ribeira de Iguape, na região sudeste do estado de São Paulo. Além de dados da literatura, foram levados em conta informações resultantes de estudos de sedimentos coletados em estações pertencentes a distintos setores da bacia do rio Ribeira. Nas proximidades da cidade de Sete Barras foram ainda estudadas amostras de água, sólidos em suspensão e de sedimentos do rio, logo após a passagem de uma atípica frente de cheia que provocou a inundação das várzeas baixas e altas. Na planície aluvionar de Sete Barras foram também coletadas colunas de sedimentos em lagoas com o objetivo de verificar o aumento da concentração de metais ao longo do tempo.

O comportamento das concentrações de chumbo entre as estações de coleta de sedimentos situadas em Itapeúnas e aquela situada a entrada do canal do Valo Grande apresentaram-se com 347  $\mu\text{g/g}$ , em, para 90  $\mu\text{g/g}$ , respectivamente. Este comportamento foi associado ao efeito diluidor promovido, principalmente, pela contribuição dada pelos demais corpos d'água que afluem ao rio Ribeira entre estas duas estações de coleta.

Determinou-se as razões isotópicas de chumbo em amostras de sedimentos de 10 estações de coleta distribuída desde a região logo a montante da cidade de Ribeira-SP até a do Mar Pequeno, no complexo Lagunar-Estuarino de Iguape e Cananéia, com o objetivo de compará-las com as determinações feitas por outros autores em galenas das jazidas do tipo Perau e Panelas do Vale do Ribeira e de jazidas mais jovens.

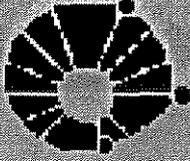
Os resultados demonstraram que as razões isotópicas dos sedimentos sobrepueram-se ao campo das galenas das jazidas do tipo Panelas, mostrando que as atividades de extração e de beneficiamento dos seus minérios foram as que mais contribuíram para a contaminação, por chumbo, dos sedimentos deste rio.

Os estudos das amostras de água, sedimento e sólidos em suspensão coletadas na calha do rio Ribeira, e de coluna de sedimentos das lagoas marginais em Sete Barras, demonstraram que os metais são transportados, principalmente, pelos sólidos em suspensão na água.

A similaridade entre as concentrações de metais, em especial do Pb, na amostra de sólidos em suspensão com a do meio da coluna de sedimento da lagoa Nova permitiu estimar a massa deste metal que é transportada anualmente, pelo rio Ribeira, em 151 toneladas adsorvidos em uma massa total de 840.000 toneladas de sólidos em suspensão. Esta massa de chumbo equivale a 6% da produção anual de chumbo metálico do Vale do Ribeira em meados da década de 80.

As concentrações de metais das amostras de sedimentos do perfil das lagoas indicaram que as concentrações basais (background) de chumbo, zinco e cobre são respectivamente de 40, 116 e 44  $\mu\text{g/g}$  e são cerca de 2 vezes superiores às obtidas por outros autores.

O método de determinação do nível basal dos metais mostrou-se eficiente, rápido e muito mais econômico que os adotados, tradicionalmente, em campanhas de prospecção geoquímicas, baseadas em um grande número de determinações de amostras de sedimentos.



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA: METALOGÊNESE

MASTER OF SCIENCE DISSERTATION

Abstract

**THE TRANSPORT OF THE LEAD AND OTHER  
ASSOCIATED METALS IN THE RIBEIRA DE  
IGUAPE RIVER,  
STATE OF SÃO PAULO, BRAZIL.**

**Roberto Padula de Moraes**

The objective of the present study is to clear some aspects of the transport of Lead and associated metals by suspended particulate matter along the Ribeira de Iguape River, in the southeastern region of the state of São Paulo. Literature data were taken into account, as well as findings gathered from studies of sediments collected in stations at different sectors of the Ribeira river basin. In addition, in the region surrounding the city of Sete Barras, samples of water, suspended solids and sediments of the river were taken for study immediately after an atypical flood front had passed, causing the flooding of high and low plains. In the alluvial plains of Sete Barras, columns of sediments were also collected in lagoons, in order to verify the increase of metals with time.

The behavior of concentrations of lead ranged from 347  $\mu\text{g/g}$ , in Itapeúnas, SP, to 90  $\mu\text{g/g}$ , at the entrance of Valo Grande Channel. This behavior has been related with the dilution effect, due mainly to the contribution of the suspended material of the other tributaries which flow into the Ribeira in the stretch between these two sampling stations.

Isotopic ratios of lead were determined in sediments taken at 10 sampling stations distributed from the high valley of the Ribeira down to its mouth in the estuarine lagoons system of Iguape and Cananéia, and were compared to values obtained by other authors in galenas of mines of the Perau and Panelas do deposits types, and of younger ore deposits as well.

Results showed similar isotopic rates for sediments and galenas of deposits of the Panelas type, showing that extractive and beneficiation activities of its ores were the ones that most contributed to the contamination by lead verified in sediments of this river.

Studies with water samples, sediments and suspended solids taken in the channel of the Ribeira River, and with sediments columns, of the marginal lagoons in Sete Barras, proved that metals are transported mainly by the solids that are suspended in water.

Concentrations of metals, especially lead, in samples of the solids suspended in river waters were similar to those found in the middle of the column of sediments taken at Lagoa Nova. Therefore, the mass of this metal transported yearly by the Ribeira River could be estimated as being of 151 tons adsorbed on 840.000 tons of suspended solids. This mass of lead equals 6% of the annual production of metallic lead in the Ribeira River valley in the 80's.

Samples of the sediments profile of the lagoons, indicated as background concentrations of lead, zinc and copper respectively 33, 116 and 43  $\mu\text{g/g}$ . These values are two times the values found by other authors.

The procedure used for the determination of background levels of metals has proved efficient, fast and by far more economic than the ones traditionally adopted in geochemical prospecting, which count on a great number of determinations in stream sediments samples.

## **Agradecimentos**

Não são poucas as pessoas, durante o desenrolar deste trabalho, que deram algum tipo de contribuição para que este se tornar-se viável e, portanto, temo, ao escrever esta página, cometer omissões e peço encarecidamente aos meus amigos que relevem estas eventuais faltas.

Aos Professores Bernardino e Wilson Jardim que orientaram-me.

Aos apoios da Prof<sup>a</sup> Jacinta, do Dailton, da Valdirene, do Celso dal Ré, e a todo pessoal da biblioteca e dos laboratórios do IGUNICAMP.

Ao pessoal do Laboratório de RX do IGUSP, em especial ao Daniel, ao Flávio e a Ana Gesicki pelo apoio dado na preparação e caracterização mineralógica dos sedimentos.

Ao Prof. Jean Michel Lafon e ao pessoal do laboratório de Geologia Isotópica da Universidade Federal do Pará, por terem acreditado e patrocinado as análises isotópicas dos sedimentos.

Aos meus amigos da Cetesb, que nunca me faltaram com o apoio e incentivo, Geraldo, Akira, Edmar (Shu) e ao pessoal da biblioteca, da oficina de desenvolvimento de tecnologia e do laboratório de análises químicas.

À direção da Cetesb por ter incentivado, permitido e apoiado o meu desenvolvimento profissional expresso nesta dissertação.

E, finalmente a toda minha família, em especial, à Márcia e ao Vitor, que tiveram de abrir mão das nossas escassas horas de lazer para que eu pudesse dedicá-las a este trabalho.

A todos o meu mais sincero sentimento de profunda gratidão.

## Sumário

Capítulo I - Introdução.....	1
1.1 - Apresentação.....	1
Capítulo II - Aspectos regionais.....	4
2.1 - Geologia regional.....	4
2.2 - Geomorfologia.....	8
2.3 - Clima.....	9
2.4 - Uso do solo.....	9
2.5 - Histórico da mineração de chumbo no Vale do Ribeira.....	11
2.6 - Tipos de jazidas minerais.....	13
Capítulo III : Bacia hidrográfica do Ribeira de Iguape.....	18
3.1 - Descrição.....	18
3.2 - Vazões do rio Ribeira de Iguape.....	20
3.3 - Características físicas e químicas das águas e sedimentos.....	21
3.3.1 - Águas.....	22
3.3.2 - Sedimentos.....	28
3.4 - Conclusões parciais.....	32
Capítulo IV - Materiais e métodos.....	33
4.1 - Delineamento metodológico.....	33
4.2 - Métodos de Coleta.....	34
4.3 - Métodos analíticos.....	37
Capítulo V - Estudo da fração lama do sedimento.....	40
5.1 - Apresentação.....	40
5.2 - Resultados.....	42
Capítulo VI - Aplicação de isótopos de chumbo no rastreamento da fonte de contaminação do rio Ribeira.....	48
6.1 - Apresentação.....	48
6.2 - Resultados.....	51
6.3 - Conclusões parciais.....	56
Capítulo VII - O material em suspensão.....	59
7.1 - O papel dos sólidos em suspensão em águas naturais.....	59
7.2 - Principais formas de ocorrências e reservatórios de metais no sistema aquático.....	60
7.3 - Mecanismos de captura de metais pelo material em suspensão.....	62
7.4 - Estudo de áreas de captura de material em suspensão.....	64
7.4.1 - A Planície de Sete Barras.....	65
7.5 - Resultados.....	66
7.5.1 - Amostras do canal do rio.....	66
7.5.2 - Amostras das lagoas marginais.....	72
7.5.3 - Discussão.....	80
7.5.4 - Conclusões parciais.....	83
Capítulo VIII - Conclusões.....	85
Bibliografia.....	88

## Índice de figuras

Figura 1.1 - Localização da região do vale do rio Ribeira de Iguape.....	01
Figura 2.1 - Mapa geológico.....	06
Figura 3.1 - Mapa da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape.....	19
Figura 3.2 - O comportamento do pH ao longo do rio Ribeira de Iguape em fevereiro de 1990.....	24
Figura 3.3 - O comportamento do potencial redox, Eh, ao longo do rio Ribeira de Iguape, em fev./90.....	25
Figura 3.4 - O comportamento das concentrações de chumbo, zinco e cobre, em µg/g, nos sedimentos coletados nos pontos da Fig. 3.1, em fevereiro de 90.....	30
Figura 5.1 - Comportamento das frações granulométricas dos sedimentos coletados ao longo do rio Ribeira.....	42
Figura 5.2 - Comportamento dos teores de matéria orgânica nas amostras de sedimentos coletadas ao longo do rio Ribeira.....	44
Figura 5.3 - Comparação entre os resultados de conteúdos de matéria orgânica e da fração granulométrica argila dos sedimentos.....	45
Figura 5.4 - Comportamento das concentrações de chumbo, zinco, cobre e bário, na fração menor que 63 µm de sedimentos coletados ao longo do rio Ribeira de Iguape.....	46
Figura 5.5- Comportamento dos teores da fração granulométrica menor que 63 µm de amostras de sedimentos coletadas ao longo do rio Ribeira de Iguape.....	46
Figura 6.1 - Localização dos pontos de coleta de amostras de sedimento submetidas a determinação de suas composições isotópicas. ....	52
Figura 6.2 - Diagrama $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ . ....	53
Figura 6.3 - Diagrama $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ .....	53
Figura 6.4 - Diagrama $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ .....	54
Figura 6.5 - Detalhe do diagrama da Fig. 6.4.....	55
Figura 7.1 - Representação do perfil longitudinal de rio e dos principais caminhos dos elementos metálicos.....	60
Figura 7.2 - Perfil esquemático de um meandro de rio, em planície aluvionar.....	64
Figura 7.3 - Vazão diária do rio Ribeira de Iguape, no posto fluviométrico do DAEE/CTH, na cidade de Sete Barras, em fevereiro de 1995.....	66
Figura 7.4 - Mapa da planície de Sete Barras.....	67
Figura 7.5 - Comportamento das composições granulométricas ao longo da coluna da lagoa Nova e da amostra de sedimento do rio Ribeira, em Sete Barras.....	73
Figura 7.6 - Distribuição das concentrações de chumbo, zinco e cobre ao longo da coluna de sedimento da lagoa Nova.....	75
Figura 7.7 - Composição da fração granulométrica menor que 0,063 mm (lama) dos sedimentos ao longo do perfil da lagoa Laranjeiras.....	77
Figura 7.8 - Histograma da distribuição dos teores de resíduo volátil ao longo do perfil da lagoa Laranjeiras.....	78
Figura 7.9 - Distribuição das concentrações de chumbo, zinco e cobre ao longo da coluna de sedimento da Lagoa Laranjeiras.....	79
Figura 7.10 - Perfil esquemático da planície de Sete Barras.....	80
Figura 7.11 - Concentrações de chumbo ao longo do perfil da Lagoa Laranjeira, na base, e Lagoa Nova, no topo.....	81

## Índice de tabelas

Tabela 2.1 - Razões isotópicas de chumbo em galenas de jazidas do tipo Perau.....	13
Tabela 2.2 - Razões isotópicas de chumbo em galenas de jazidas do tipo Pannels.....	15
Tabela 3.1 - Vazões médias, máximas e mínimas mensais, em m <sup>3</sup> /s, do rio Ribeira de Iguape, nas estações de Itaoca, Sete Barras e Registro.....	21
Tabela:3.2 - Limites das concentrações máximas adotadas pela resolução Conama, nº.:20/86, para os corpos d'água Classe II.....	22
Tabela 3.3 - Concentrações de resíduos totais, em mg/l, nas água do rio Ribeira, na estação de Itaoca.....	27
Tabela 3.4 - Concentrações de resíduos totais, em mg/l, nas água do rio Ribeira, na estação de Registro.....	27
Tabela 3.5 - Concentrações basais, em µg/g, de Pb, Zn e Cu em sedimentos e solos.....	28
Tabela 3.6 - Médias geométricas das concentrações de chumbo, zinco e cobre em sedimentos de corrente.....	29
Tabela 5.1 - Composições granulométricas de sedimentos do rio Ribeira de Iguape.....	42
Tabela 5.2- Teores de matéria orgânica dos sedimentos coletados na bacia do rio Ribeira de Iguape.....	44
Tabela 5.3 - Composição química, em µg/g, da fração 63 µm de sedimentos do rio Ribeira de Iguape.....	45
Tabela 5.4 - Cálculo da razões mensais entre as cargas de sólidos em suspensão carregados pelo rio Ribeira em Itaoca e Registro.....	47
Tabela 6.1 - Variações máximas e mínimas das composições isotópicas de chumbo em galena de depósitos do tipo Perau, Pannels e Andes peruanos.....	50
Tabela 6.2 - Concentrações de chumbo das amostras de sedimentos de corrente.....	51
Tabela 6.3 - Razões isotópicas de chumbo determinadas nas amostras estudadas.....	51
Tabela 7.1 - Concentrações de metais e de sólidos suspensos na amostra de água, em mg/l, coletadas no rio Ribeira, em Sete Barras-SP.....	66
Tabela 7.2 - Parâmetros físicos e químicos da água, no momento da coleta, do rio Ribeira de Iguape, em Sete Barras-SP.....	68
Tabela 7.3 - Concentrações de resíduo total (mg/l) em água do rio Ribeira, em Resgistro-SP, nos meses de fevereiro.....	69
Tabela 7.4 - Concentrações de chumbo, zinco e cobre, em mg/l, em amostra de sólido em suspensão na água do rio Ribeira, em Sete Barras-SP.....	69
Tabela 7.5 - Cargas de metais, associada ao material em suspensão, transportadas pelo rio Ribeira de Iguape.....	70
Tabela 7.6 - Concentrações de metais na amostra de sedimento coletada no rio Ribeira de Iguape em Sete Barras.....	72
Tabela 7.7 - Teores de resíduos na amostra de sedimento coletada no rio Ribeira, em Sete Barras.....	72
Tabela 7.8 - Composição granulométrica da amostra de sedimento coletada no rio Ribeira, em Sete Barras.....	72
Tabela 7.9 - Granulometrias das amostras de sedimentos da lagoa Nova.....	73
Tabela 7.10 - Teores de resíduos fixo, total, volátil e umidade das amostras da coluna de sedimento da lagoa Nova. ....	74

Tabela 7.11 - Concentrações de metais, em $\mu\text{g/g}$ , das amostras da coluna coletada na lagoa Nova.....	74
Tabela 7.12 - Granulometrias das amostras coletadas no perfil da lagoa Laranjeiras.....	76
Tabela 7.13 - Teores de resíduos fixo, total, volátil e umidade das amostras do perfil da lagoa Laranjeiras.....	77
Tabela 7.14 - Concentrações de metais, em $\mu\text{g/g}$ , das amostras da coluna coletada na lagoa Nova.....	78
Tabela 7.15 - Concentrações de metais, em $\mu\text{g/g}$ , ao longo do perfil das lagoas Laranjeiras, na base, e Nova, no topo.....	82

## Capítulo I : Introdução.

### 1.1 - Apresentação

Na história da evolução do nosso desenvolvimento tecnológico a mineração apenas perde, em anterioridade, para as atividades de caça e coleta, e a sua importância pode ser ilustrada pela classificação adotada por arqueólogos e antropólogos de idade da pedra, bronze e ferro, para os diferentes estágios alcançados pela nossa evolução cultural.

É, portanto, inegável o papel que os produtos da indústria de mineração desempenharam na evolução cultural experimentada pela humanidade ao longo de sua história, como também o é, as profundas cicatrizes e seqüelas impressas no ambiente decorrente da exploração e uso destes produtos desde tempos imemoriais. As minas de chumbo, exploradas desde antes da ascensão das culturas greco-romana, em minas situadas ao norte da ilha Bretã e na Espanha, são bons exemplos destes impactos, que chegaram até os nossos tempos, na forma de solo, rios e estuários contaminados.

Neste trabalho é abordada uma destas seqüelas adotando como área de estudo a região do vale do rio Ribeira de Iguape, Fig. 1.1, a qual foi escolhida devido à presença de elevadas concentrações de metais, chumbo em especial, nos sedimentos deste rio, o que tem sido atribuído às atividades de mineração ali desenvolvidas.

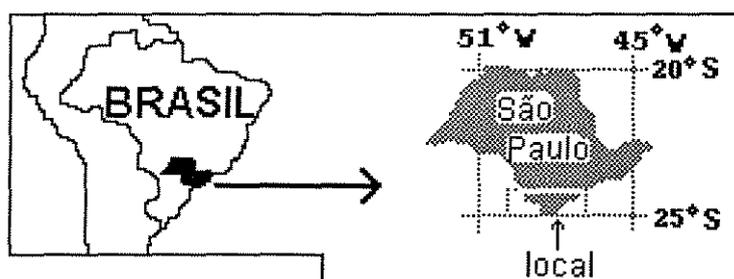


Figura 1.1 - Localização da região do vale do rio Ribeira de Iguape.

Na região das cabeceiras deste rio situa-se a província mineral de chumbo, zinco e prata do Vale do Ribeira. Esta província, devido às suas peculiaridades em relação ao restante do território do Estado de São Paulo, constituiu-se em uma das mais estudadas do Brasil do ponto de vista geológico e por décadas abrigou várias minas em atividade como a de Panelas, Rocha, Furnas, Barrinha, Perau, Canoas e outras de menor expressão.

Ao longo do tempo, em consequência destas atividades de mineração, implantaram-se algumas estruturas de beneficiamento como a planta de concentração de minérios da mina do Rocha, e a refinaria Plumbum, no emboque da mina Panelas, no município de Adrianópolis-PR.

As atividades de extração e beneficiamento de minério do vale do rio Ribeira encontram-se paralisadas desde o final de 1995, quando a refinaria da Plumbum foi fechada.

O rio Ribeira de Iguape é o maior rio que deságua diretamente no mar na faixa de litoral que se estende da foz do rio Paraíba do Sul, no norte do Estado do Rio de Janeiro, até o sul do Estado do Rio Grande do Sul. Desenvolve-se em sua foz o sistema estuarino lagunar de Iguape-Cananéia, considerado como reserva da biosfera, pela UNESCO, por situar-se entre os mais complexos, biodiversos e preservados ecossistemas de transições, entre os ambientes continental e marinho, existentes no planeta.

Tessler et al. (1987) constataram, na região do complexo lagunar-estuarino, a presença de sedimentos pelíticos com concentrações de metais que variaram de 1,4 a 105 partes por milhão (ppm) de zinco; 0,30 a 246,8 ppm de chumbo e 0,05 a 292,4 ppm de cobre. Estes autores consideraram o rio Ribeira de Iguape como fonte destes sedimentos finos e, como provável responsável pela contaminação destes, as empresas mineradoras situadas no alto vale do rio.

Concomitantemente, Eysink et al. (1987; 1988) e Cetesb (1991a), apresentaram os resultados obtidos em 25 pontos de amostragem, sendo 11 situados no rio Ribeira, tendo sido detectados altos níveis de metais nos sedimentos na região do alto vale do rio Ribeira, em especial quanto ao elemento chumbo.

Estes autores demonstraram que 100% das amostras de sedimentos, coletadas tanto ao longo do rio Ribeira como na região estuarina, apresentaram concentrações detectáveis de chumbo, que 50% das amostras de sedimentos de rio coletadas ao longo da bacia do rio Ribeira de Iguape estavam altamente contaminadas por este elemento, com concentrações acima de 40 µg/g, e que 77,3% das amostras de sedimentos marinhos, da região estuarino-lagunar, estavam contaminadas por chumbo, apresentando concentrações entre 20 a 40 µg/g.

Com base no conjunto de trabalhos desenvolvidos, esses autores formularam a hipótese de que a fonte da contaminação do estuário situava-se na região do alto vale do rio Ribeira e era devida às atividades de mineração ali desenvolvidas.

O chumbo é um elemento não essencial ao metabolismo dos seres vivos segundo Ossana *apud* Cetesb (1995) e a intoxicação, que pode se dar por ingestão de alimentos contaminados ou por via respiratória, pode causar anorexia, náuseas, vômitos, dores abdominais diversas, paralisia, disfunção cerebral, distúrbios visuais, anemias e convulsões.

O zinco e o cobre, por outro lado, são considerados como essenciais aos seres vivos, com baixos níveis de toxicidade, entrando especialmente na constituição das metaloenzimas e metaloproteínas. Os efeitos deletérios destes elementos estão normalmente mais associados à carência do que ao seu excesso no organismo (Ferreira, 1994).

Levando-se em conta os trabalhos anteriores, o presente estudo tem como objetivo contribuir para a compreensão dos processos de contaminação, pelo elemento chumbo e metais associados, do rio Ribeira de Iguape, através do estudo de amostras de sedimentos e de material em suspensão e pela aplicação de metodologias, tanto as de uso corrente para análise ambiental como as aplicadas, normalmente, à prospecção geoquímica e aos estudos metalogenéticos.

A questão básica que direcionou o desenvolvimento deste trabalho foi o papel desempenhado pelos sólidos em suspensão na água como agente de transporte e deposição de metais ao longo do rio.

## **Capítulo II - Aspectos regionais**

### **2.1 - Geologia regional**

O rio Ribeira de Iguape percorre, nas suas cabeceiras, terrenos de litologias associadas ao Complexo Pilar do Grupo Açungui, seguindo de forma geral, em seu médio curso, os lineamentos Ribeira e Cubatão até o encontro do rio Juquiá, de onde segue cortando, perpendicularmente, uma estreita faixa de rochas pertencentes ao complexo costeiro para, logo após, adentrar uma ampla planície, composta de sedimentos quaternários que se estendem até sua foz. (IPT, 1981a).

A região do vale do rio Ribeira de Iguape abrange porções dos Estados de São Paulo e Paraná, inserindo-se no domínio de duas grandes unidades geotectônicas a faixa de dobramento Apiaí e o Maciço de Joinville. Na faixa de dobramento Apiaí estão localizadas a maior parte das ocorrências de minério de chumbo.

A faixa de dobramento Apiaí apresenta uma característica estruturação NE/SW de faixas alternadas, predominantemente, de rochas metamórficas, supracrustais, de baixo grau, raramente de médio grau, intrudidas por um grande número de corpos granitóides. O conjunto todo apresenta-se na forma de um complexo mosaico de blocos litológicos afetados por um denso sistema de cisalhamento anastomosado.

Para efeito deste trabalho, preparou-se o mapa geológico simplificado da Fig. 2.1, com base na estratigrafia e nos mapas regionais propostos por Chiodi (1984) e Campanha (1991).

A descrição das litologias das unidades estratigráficas ali representadas é feita a seguir:

#### **Complexo gnáissico-migmatítico**

Esta unidade consiste de rochas quartzo-feldspáticas bandadas, estromatíticas, com paleossoma de natureza variada predominando biotita e/ou hornblenda gnaisses e, secundariamente, anfibolitos, quartzitos, micaxistos, mármore e, raramente rochas calciossilicáticas. O neossoma é predominantemente de natureza granitóide, e raramente pegmatóide.

Também ocorrem núcleos charnockíticos, uma seqüência vulcanossedimentar e rochas básica e ultrabásica, Campanha (1991).

### **Grupo Setuva**

Sob esta designação estão representadas as rochas das Formações Perau, Setuva e Capiru, de Campanha (1991).

A Formação Perau é constituída, predominantemente, por quartzitos, rochas carbonáticas impuras e quartzo-micaxistos com intercalações subordinadas de anfibolitos, aos quais estão associados os depósitos sulfetados representados pelas jazidas do Perau e Canoas.

A Formação Setuva engloba todas as seqüências metassedimentares aflorantes no Anticlinal do Setuva, subjacentes à Formação Capiru.

A Formação Capiru é uma seqüência de micaxisto, xistos aluminosos, paragneisses, e quartzo xistos, mármores, quartzo-xistos além de intercalações menores de quartzitos, carbonato xistos e filitos. Corresponde, segundo Petri & Suguio (1969), à uma seqüência plataformal de águas rasas e litorâneas, com alternância de pacotes carbonáticos, psamíticos e pelíticos.

### **Grupo Açungui**

Este Grupo é formado pelas ocorrências de rochas das formações Iporanga, Águas Claras, Itaiacoca e sub-grupo Lajeado e seus correlatos de Campanha (1991).

A Formação Itaiacoca caracteriza-se pela presença de espessos pacotes de rochas carbonáticas, psamíticas e pelíticas, metamofizadas em grau baixo a incipiente. A Formação Águas Claras é uma seqüência carbonática constituída por rocha carbonática impura, calciossilicáticas, alternadas com metapelitos.

A Formação Iporanga caracteriza-se pela ocorrência de níveis e lentes de metabrechas e metaconglomerados polimíticos, com clastos de diversos tamanhos e litologia, matriz lamítica, em meio a metapelitos rítmicos predominantes. O sub-grupo Lajeado é constituído por alternância de pacotes, relativamente espessos, de composição carbonática e psamopelítica.

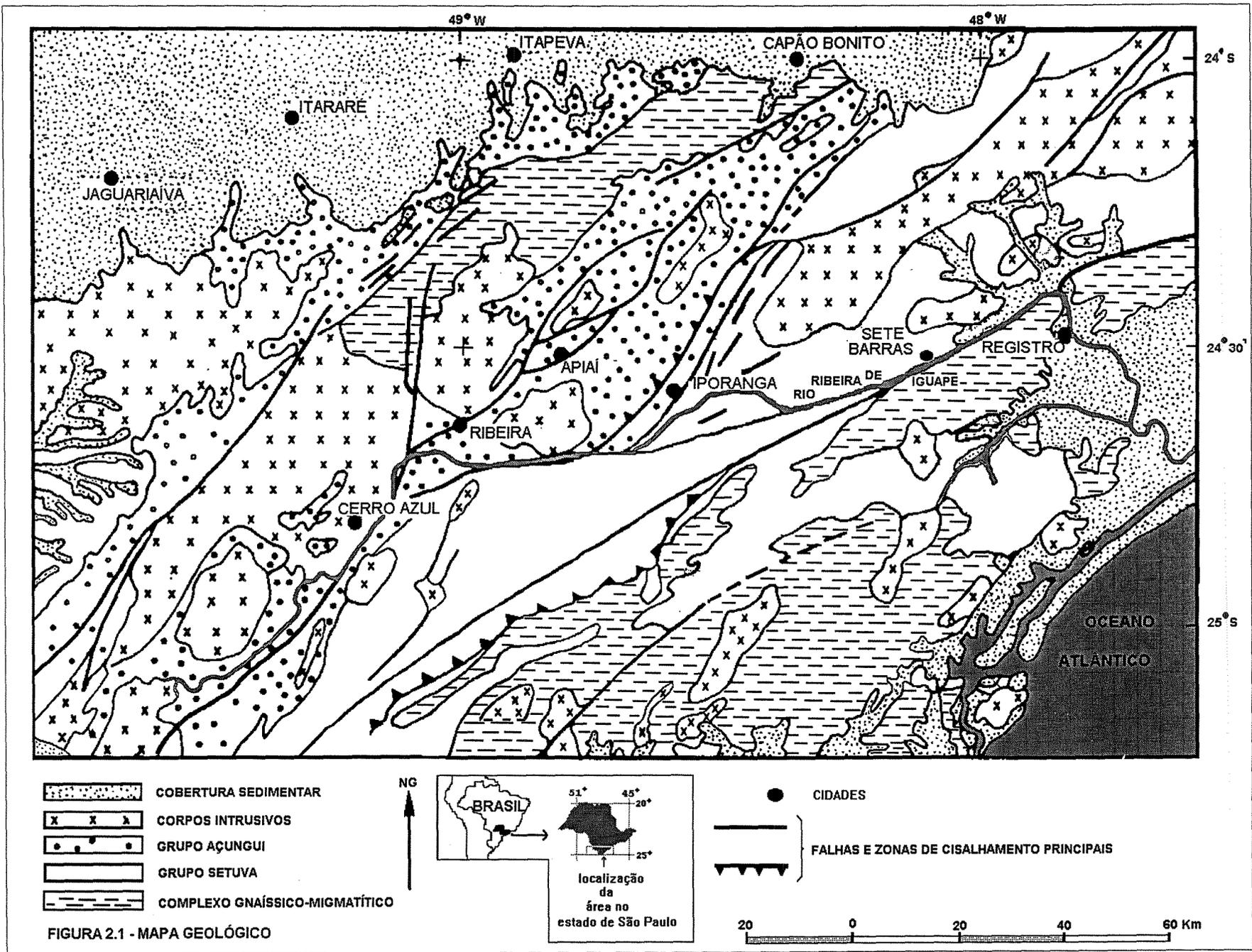


Figura 2.1 – MAPA GEOLÓGICO

Depósitos sulfetados filonares ocorrem associados ao sub-grupo Lajeado representados, principalmente, pelas jazidas Panelas, Rocha, Furnas e Barrinha.

### **Rochas intrusivas**

São ocorrências, principalmente, de corpos granitóides pós-tectônicos e complexos granitóides de composição variada. No mapa, da Fig. 2.1, as intrusivas alcalinas mais jovens foram incluídas nesta unidade.

### **Cobertura sedimentar**

São sedimentos de idades Paleozóica, pertencentes a bacia sedimentar do Paraná, e Cenozóicos.

Na porção norte da Fig. 2.1, ocorre a borda da bacia do Paraná. São áreas de afloramento de rochas sedimentares pertencentes às formações Furnas e Itararé, (IPT, 1981a).

A Furnas é constituída por sedimentos arenítico-feldspáticos de granulação grossa, com estratificações cruzadas, de pequeno a médio porte, e plano-paralelas incluindo, subordinadamente, arenitos finos, conglomeráticos e conglomerados oligomíticos basais.

A Itararé é formada por sedimentos clásticos de granulação variada, imaturos, constituída por arcósios, conglomerados, diamictitos, tilitos, siltitos, folhelhos, ritmitos e algumas raras e pouco espessas camadas de carvão.

Os sedimentos Cenozóicos, aflorantes na área, pertencem à Formação Pariquera-açu, Cananéia, e sedimentos recentes de ambientes de transição entre marinho litorâneo, estuarino a estuarino-lagunar e aluvionares continentais.

Os sedimentos da formação Pariquera-açu são sedimentos siltico-areno argilosos e areias arcósianas de origem fluvial com intercalações de cascalho, ocorrendo de forma localizada e descontínua, acompanhando os vales dos rios maiores, (IPT, 1981a).

Os sedimentos da Formação Cananéia são de origem marinha constituídos por areias quartzíticas finas ocorrendo tanto inconsolidadas como cimentadas por limonita, com presença de esparsas lentes argilosas.

Os sedimentos litorâneos e de transição estuarina são quartzíticos, de idades atuais a sub-atuais, apresentando tanto fácies praias preservadas, na forma de cordões litorâneos como, localmente, fácies retrabalhadas por ação fluvial e/ou eólica. Ocorrem também associados a fácies areno-siltico-argilosas depositadas em ambiente lagunar-estuarino e de manguezais.

Os sedimentos aluvionares são mal selecionados, de origem fluvial, constituídos por areias inconsolidadas, lentes de argilas e de cascalheiras. Ocorrem ao longo do rio Ribeira e de seus afluentes em pelo menos dois níveis topográficos distintos. Na forma de várzea baixa, em área sujeita a regime de inundação de frequência sazonal, e de várzea alta, situada poucos metros acima da várzea baixa em áreas de ocorrência de inundações ocasionadas por enchentes de grande magnitude.

## **2.2 - Geomorfologia**

A caracterização geomorfológica da região foi feita com base no mapa geomorfológico do Estado de São Paulo (IPT, 1981b).

No alto curso da bacia hidrográfica, o rio Ribeira de Iguape e seus formadores drenam, até a localidade de Itapeúnas-SP, áreas niveladas entre 900 a 1100 metros de altitude, profundamente entalhadas pela rede de drenagem, com presença de ravinamentos de perfis retilíneos e abruptos formando serras alongadas com vales fechados e sem desenvolvimento de depósitos aluvionares significativos.

Esta região apresenta solos espessos formados em condições climáticas tropicais a subtropicais, submetidos, especialmente em condições de eventos de pluviosidade intensa, a poderosos fenômenos de erosão e de movimentos coletivos de solo. Os pacotes sedimentares formados junto ao vale são, predominantemente, constituídos por colúvios acumulados em flancos de vales.

O relevo da região entre Itapeúnas e Registro-SP é constituído por morrotes, na forma de meia laranja, de topos arredondados, vertentes com perfis retilíneos à convexo e com a presença local de serras. O sistema de drenagem é de média a alta densidade. Os vales são abertos a localmente fechados e, o rio Ribeira apresenta-se com regime meândrico desenvolvendo uma planície significativa formada por depósitos aluvionares, em especial, a partir da região da cidade de Sete Barras-SP.

No baixo curso, após a cidade de Registro-SP, o rio Ribeira adentra uma ampla planície, constituída, na faixa adjacente ao canal do rio, por aluviões recentes, áreas baixas susceptíveis às inundações sazonais, as várzeas baixas e por aluviões mais antigos, dispostos na forma de terraços elevados, várzeas altas, sujeitas a inundações de magnitudes excepcionais. Ocorrem, também, terraços elevados constituídos, basicamente, pela formação Pariquera-açu e por terraços marinhos pleistocênicos. No interior desta planície ocorrem morros isolados e serras restritas.

Próximo a foz do rio Ribeira desenvolve-se uma planície costeira constituída por áreas planas criadas pela justaposição de cordões arenosos, e ao nível do mar, sob influência da variação das marés, ocorrem áreas recobertas por manguezais.

### **2.3 - Clima**

A bacia do rio Ribeira de Iguape apresenta, com base na classificação de Koppen, 52% sub-tropical úmida com verão, 44% sub-tropical úmida com verão fresco e 4% de sua área com características climáticas tropical úmida sem estação seca.

### **2.4 - Uso do solo**

O uso do solo da região, nas baixas e médias vertentes dos vales, é predominantemente feito por culturas de subsistência de feijão, milho e mandioca ou, então, pela cultura do chá, da banana ou pelo reflorestamento de espécies exóticas como o eucalipto. O cultivo e o manejo, nestas áreas, é baseado em processos derivados da coivara, gerando um mosaico de áreas, algumas cultivadas, outras abandonadas, praticamente desnudas, com seus solos degradados pela erosão, e outras com o início de regeneração indicada pela presença de matas de capoeiras de diversos estágios, ocorrendo também fragmentos esparsos mais desenvolvidos de matas secundárias e primárias de vegetação da Mata Atlântica.

Nas altas vertentes da serra de Paranapiacaba, de maior dificuldade de acesso, ocorrem significativas manchas florestais remanescentes da Mata Atlântica.

As várzeas que ocorrem em alguns setores da bacia são intensamente ocupadas, principalmente, pela bananicultura.

No alto curso do rio, situam-se as cidades vizinhas de Ribeira-SP e Adrianópolis-PR, separadas pelo rio Ribeira. A economia destas cidades desenvolveu-se, por muito tempo, com base na atividade extrativa e de beneficiamento do minério de chumbo, mais desenvolvida do lado paranaense, onde situam-se as maiores minas (Painhas, Rocha, Perai e Canoas) e a refinaria Plumbum.

Nas cercanias da foz do rio Ribeira, em especial na região lagunar-estuarina de Iguape-Cananéia, desenvolvem-se atividades de pesca com a captura de várias espécies de camarão e peixes. As espécies de peixes de maior interesse comercial são a tainha e a manjuba, ambas de hábitos migratórios e que usam a região como local de procriação. Desenvolvem-se também, na região do estuário, atividades de coleta de siris, caranguejos e outras espécies, existindo, também, áreas de maricultura, com a criação, em cativeiro, de ostras.

As cidades da região situam-se, preferencialmente, à margem do rio Ribeira, que por muito tempo foi o principal meio de transporte da região.

Esta região, apesar de muito pouco desenvolvida, guarda grande potencial natural, na forma de remanescentes de ecossistemas terrestres e de transição, associado à Mata Atlântica, e econômico nas áreas de pesca, agricultura, energia e mineração.

## **2.5 - Histórico da mineração de chumbo no Vale do Ribeira**

Não existem registros históricos precisos sobre a época em que teria sido descoberta as primeiras ocorrências de mineralizações de chumbo no Vale do Ribeira. Em 1890 os veeiros do Morro do Chumbo já eram conhecidos há mais de cem anos remontando, pelo menos, a sua descoberta ao final do século XVIII (Daitx, 1996).

A primeira jazida explorada economicamente foi, no entanto, a da mina Furnas, manifestada em 1918 e cuja lavra teria se iniciado por volta de 1919, sendo o minério, composto por galena argentífera, exportado para a Espanha.

No início da década de 30 encontrou-se o afloramento que revelou a jazida do Pannels, pesquisado em 1935. A exploração desta jazida ocorreu a partir 1938, com a produção intermitente até 1946 e contínua de 1947 ao final da década de 80, quando foi considerada exaurida.

No início da década de quarenta foram descobertos os jazimentos do Ribeirão do Rocha e em 1952, os da área do Paqueiro . No ano de 1969 entrou em operação a mina do Barrinha e em 1974 descobriu-se e iniciou-se a operação do depósito da mina do Perau. Desde então, somente na década de 80 identificou-se novos depósitos, como o do Araçazeiro, do Perau-SW e do Canoas.

Em 1943, a empresa Plumbum S.A. iniciou a instalação de uma metalurgia de chumbo na área da mina Pannels, entrando em operação em 1945. A partir desse ano, todo o minério de chumbo produzido no Vale do Ribeira foi refinado por essa unidade metalúrgica até novembro de 1995, quando foi fechada.

A viabilidade do aproveitamento econômico dos depósitos de chumbo do Vale do Ribeira esteve intimamente ligada à proximidade desta usina, responsável por todo o minério de chumbo produzido no país até o ano de 1954.

A participação da produção mineral de chumbo das minas situadas no vale do rio Ribeira oscilava, no início da década de 80, entre 25 a 35 % do total da produção nacional.

Daitx (1996) estimou a produção total das minas do Vale do Ribeira em, aproximadamente, 2.350.000 t de minério com teor médio de 7% de Pb,

equivalendo a cerca de 165.000 t de chumbo contido. Como a produção de minério efetivamente iniciou-se em 1945, com a entrada em operação da planta da Plumbum, temos que esta massa produzida refere-se, em sua maior parte, a um período de, no máximo, 40 anos. Isto permite determinar como produção média anual de chumbo metálico, a partir do minério das minas locais, a massa de 4.125 t.

Porém, segundo o Anuário Mineral, editado pelo DNPM em 1986, a produção anual total de chumbo metálico produzido pelo Vale do Ribeira em 1985 situou-se em 7.616 t. Esta produção foi obtida, segundo informações de funcionários da empresa, a partir do processamento de uma massa de minério concentrado composta por 2/3 de importado equivalendo a, aproximadamente, 5.100t e o restante 2.500 t produzido a partir dos minérios fornecidos pelas minas locais.

Em 1990, a produção de chumbo sofreu forte redução em decorrência do fechamento de algumas minas do vale do Ribeira.

As importações de minério de chumbo para as refinarias, incrementaram-se acentuadamente devido à queda da produção nacional com as usinas tornando-se altamente dependentes do mercado internacional.

Segundo as sucessivas edições do Anuário Mineral, editado pelo Departamento Nacional de Produção Mineral, DNPM, entre os anos de 1975 a 1988, do total de 394.111 toneladas de concentrados de minério que foram importados, neste período, 30% foram provenientes dos E.U.A., 21% do Peru e os restantes 39% da Argentina, Bolívia, Chile e Colômbia.

Em 1992 as minas de Boquira, na Bahia, e Furnas, em São Paulo, foram fechadas em função da primeira ter alcançado sua exaustão e a segunda pelas dificuldades tecnológicas encontradas para o beneficiamento de seu minério.

## 2.6 - Tipos de jazidas minerais de chumbo, zinco e prata

As mineralizações da província do Vale do Ribeira foram agrupadas em dois tipos designadas como tipo Panelas e Perau por Fleischer (1976).

### Tipo Perau

As jazidas do tipo Perau caracterizam-se por serem singenéticas concordantes, associadas à formações ferríferas e/ou baritíferas, dispendo-se, na porção inferior da Formação Perau, Grupo Setuva, como um horizonte litoestratigráfico, constituído de quartzitos, rochas carbonáticas impuras e quartzo-micaxistos com intercalações subordinadas de anfíbolitos.

São conhecidas três jazidas de chumbo e zinco, Perau, Canoas e Araçazeiro e duas de barita associadas, Pretinhos e Águas Claras.

Tassinari et al. (1990) obtiveram, através de datação Pb-Pb em galenas, idades entre 1,5 e 1,7 bilhão de anos para estas jazidas. Na Tab. 2.1 estão apresentados a faixas de variações máximas e mínimas das razões isotópicas de chumbo determinadas em galenas de jazidas e depósitos do tipo Perau.

razões isotópicas	tipo Perau
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	16,157 a 16,505
$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	15,466 a 15,570
$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	36,370 a 36,763
$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	1,045 a 1,050

Tabela 2.1 - Razões isotópicas de chumbo em galenas de jazidas do tipo Perau, Tassinari et al. (1990).

As principais jazidas deste tipo, Perau e Canoas, são descritas a seguir, com base em Daitx (1996).

### Jazida do Perau

Esta jazida localiza-se às margens do rio Perau, afluente do ribeirão Grande que, por sua vez, deságua no rio Ribeira a jusante da cidade de Adrianópolis-PR.

A jazida de chumbo, zinco e cobre do Perau foi descoberta por volta de 1920 segundo Daitx (1996), e foi lavrada a céu aberto entre 1974 e 1977, passando então a ser explorada por galerias subterrâneas.

Esta jazida é constituída por três níveis mineralizados principais denominados cupríferos, sulfetados maciço e baritífero, formando corpos

mineralizados com diferentes geometrias e composições químico-mineralógicas.

De 1974 a 1986 foram extraídas na mina Perau aproximadamente 200.000 t de minério com teor médio de 6,13 % de chumbo e 67 g/t de prata.

O minério é, essencialmente, constituído por galena, esfalerita, pirita e, ocasionalmente, calcopirita disseminados na ganga composta por barita, calcita, dolomita, tremolita e quartzo.

### **Jazida do Canoas**

A jazida do Canoas localiza-se nas cabeceiras do rio homônimo, afluente do rio que, por sua vez, deságua a margem direita do rio Ribeira nas proximidades da cidade de Adrianópolis-PR.

A Jazida do Canoas é constituída por dois corpos lentiformes. Cada lente apresenta extensão superior a 1 km e largura variável entre 75 a 200 (Daitx & Venusso, 1992).

As mineralizações consistem, principalmente, de disseminações de sulfetos em rochas cálcio-silicáticas, carbonático-baritíferas e, em menor escala, metapelíticas.

Extraiu-se das minas Canoas-1 e 2, entre julho de 1988 a fevereiro de 1995, aproximadamente, 343.000 toneladas de minério com teores de 2,8 % de chumbo, 2,6 % de zinco e 61 gramas por toneladas (g/t) de prata.

Os minérios extraídos foram refinados na usina da Plumbum Mineração e Metalurgia S.A., situada em Adrianópolis-PR, Daitx (1996).

Os minerais de minério são pirita, galena e esfalerita, com participação subordinada de calcopirita, pirrotita, marcassita, tetraedrita-tennantita, rutilo e titanita.

Daitx e Venusso (1992) sugerem que há forte correlação temporal e genética dessa mineralização com a da mina Perau, mas que parte da massa sulfetada da jazida do Canoas foi remobilizada por processos tectono-metamórficos posteriores.

## Tipo Panelas

Os depósitos do tipo Panelas constituem mineralizações epigenéticas com corpos filonares discordantes das rochas encaixantes, tendo forte controle estrutural, estando os veios mineralizados preenchendo fraturas associadas a estruturas sinformal e antiformal.

As minas do Furnas, do Rocha e do Barrinha possuem mineralizações associadas a epicalcários dolomíticos com intercalações de filitos por vezes grafitosos, com biotita e/ou clorita e quartzo, pertencentes ao Grupo Açungui, sub-grupo Lajeado e correlatos de Campanha (1991), ou Formação Votuverava de Chiodi (1984).

Tassinari et al. (1990) atribuíram a estas jazidas, também com base em datações de Pb-Pb em galenas, idades entre 1,1 a 1,4 bilhões de anos. Na Tab. 2.2 estão apresentadas as faixas de variações máximas e mínimas das razões isotópicas de chumbo determinadas em galenas de jazidas e depósitos associados à mineralizações do tipo Panelas.

razões isotópicas	tipo Panelas
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	16,520 a 17,273
$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	15,47 a 15,780
$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	37,040 a 38,243
$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	1,068 a 1,095

Tabela 2.2 - Razões isotópicas de chumbo em galenas de jazidas do tipo Panelas, Tassinari et al. (1990).

Segundo Daitx (1996), as diversas jazidas do tipo Panelas apresentam feições comuns quanto a sua constituição mineralógica bastante simples do minério, formado quase exclusivamente por galena e pirita, com elevado teor de prata, quanto ao seu posicionamento, predominantemente discordante dos corpos mineralizados, na forma de veios, lentes e charutos, da rocha carbonática encaixante e quanto a presença de um forte controle estrutural e litológico na distribuição dos corpos de minérios.

### Jazida Panelas

A Jazida Panelas localiza-se na margem direita do rio Ribeira de Iguape, à jusante da cidade de Adrianópolis-PR. Nas proximidades do emboque da mina Panelas instalou-se o parque metalúrgico da Plumbum S.A.

A Jazida Panelas foi a responsável por cerca de 55% da produção de chumbo do vale do rio Ribeira de Iguape até 1985.

Pesquisada e lavrada intensamente desde 1935, essa mina começou a declinar a partir de 1972, passando a ser considerada como uma jazida exaurida ao final da década de 80. A exploração desta mina resultou na abertura de, aproximadamente, 85 km de estrutura subterrâneas extraíndo-se, aproximadamente, 1.330.000 t de minério com teor médio de 6,9% de chumbo.

A mineralização, hospedada em rochas carbonáticas, é composta, principalmente, por galena, pirrotita e pirita, com menor participação de esfalerita e calcopirita. Como minerais acessórios, raramente assinalados, ocorrem a arsenopirita, estibinita, tetraedrita, bournonita e boulangerita.

### **Jazida do Rocha**

Esta jazida localiza-se na bacia do ribeirão homônimo, afluente da margem direita do rio Ribeira de Iguape, à montante da cidade de Adrianópolis-PR e Ribeira-SP.

Sua descoberta ocorreu por volta de 1939, tendo sua exploração efetiva iniciada em 1956, pela Plumbum S.A.

A mineralogia dos filões mostra, principalmente, a presença dos minerais galena e pirita, com pequena participação de calcopirita e esfalerita. A ganga é constituída por dolomita e calcita, com pouco quartzo e rara fluorita. São participantes ocasionais do minério pirrotita, tetraedrita, covelita, arsenopirita, estanita e calcocita.

A produção da mina do Rocha alcançou 2.758 toneladas de chumbo contido no minério em 1965. A partir daí a sua produção entrou em declínio atingindo, em 1976, a sua menor produção, de apenas 522 toneladas. Extraíu-se desta mina, aproximadamente, 685.000 toneladas de minério com teor médio de 6,2% de chumbo.

Após 1980, sob nova direção, a produção da mina do Rocha foi incrementada, atingindo em 1985 a posição de maior produtora de minério de chumbo do vale do rio Ribeira, principalmente, pela instalação da usina de beneficiamento de minério por flotação o que permitiu o melhor aproveitamento de seu minério.

### **Jazida Furnas**

A jazida do Furnas localiza-se nas escarpas da Serra de Paranapiacaba às margens do ribeirão homônimo, que é afluente do alto curso do rio Betari

que, por sua vez, é afluente da margem esquerda do rio Ribeira a altura da cidade de Iporanga-SP.

Esta jazida, descoberta por volta de 1918 e que apresentava seu horizonte mineralizado aflorante por uma extensão de 750 metros, foi explorada por galerias sub-superficiais.

Os filões são formados por minério oxidado, composto por limonita, cerrusita, anglesita, smithsonita e hidrozincita. Esta zona de oxidação estende-se a profundidades de até 100 metros, segundo Melcher (1968).

O minério primário ocorre como restos inalterados dentro do oxidado, nas porções mais profundas dos filões. Este minério é constituído, predominantemente, por galena, pirita e esfalerita, com participação de arsenopirita, calcopirita e estibinita.

Melcher (1968) estimou que esta mina produziu até 1968 entre 7.000 a 8.000 toneladas de chumbo contido em seu minério representando entre 5 a 6% da produção total da região do vale do rio Ribeira de Iguape.

## Capítulo III : Bacia hidrográfica do Ribeira de Iguape

### 3.1 - Descrição

A bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape ocupa uma área aproximada de 25.000 km<sup>2</sup>, sendo 61% pertencente ao território do Estado de São Paulo e o restante ao do Paraná. As cabeceiras deste rio situam-se na porção nordeste do Estado do Paraná e a sua foz no litoral do extremo Sul do Estado de São Paulo, Fig.3.1.

O rio Ribeira é formado pelo encontro dos rios Ribeirinha e Açungui, que ocorrem próximos à cidade de Cerro Azul-PR e cursa, por entre os contrafortes da Serra de Paranapiacaba, em vale profundamente entalhado e encachoeirado até a região próxima a cidade de Itaoca. O rio apresenta, neste trecho, comportamento torrencial imposto pelas características geomorfológicas e climáticas atuantes na região.

Após Itaoca, até um pouco à jusante da cidade de Eldorado-SP, o rio passa a apresentar, na porção interna de suas curvas, deposição de sedimentos em barras de pontas.

A partir da região de Sete Barras-SP, o rio Ribeira adentra área de planície que lhe impõe, definitivamente, comportamento meândrico. À medida que este aproxima-se da foz, esta planície amplia-se em leque, formando grandes áreas alagadiças que, na região próxima a cidade de Iguape-SP, sob influência estuarina, apresenta o desenvolvimento de extensas áreas ocupadas por manguezais.

Próximo à cidade de Iguape-SP situa-se o canal artificial do Valo Grande que liga a calha original do rio à região do Mar Pequeno.

Esse canal foi escavado em 1837, com a função de criar facilidades para o transporte de cargas entre a lagoa, denominada de Porto do Ribeira, e a região do Mar Pequeno, onde situava-se o porto responsável pelo escoamento dos produtos agrícolas e minerais produzidos no interior (CGG, 1914).

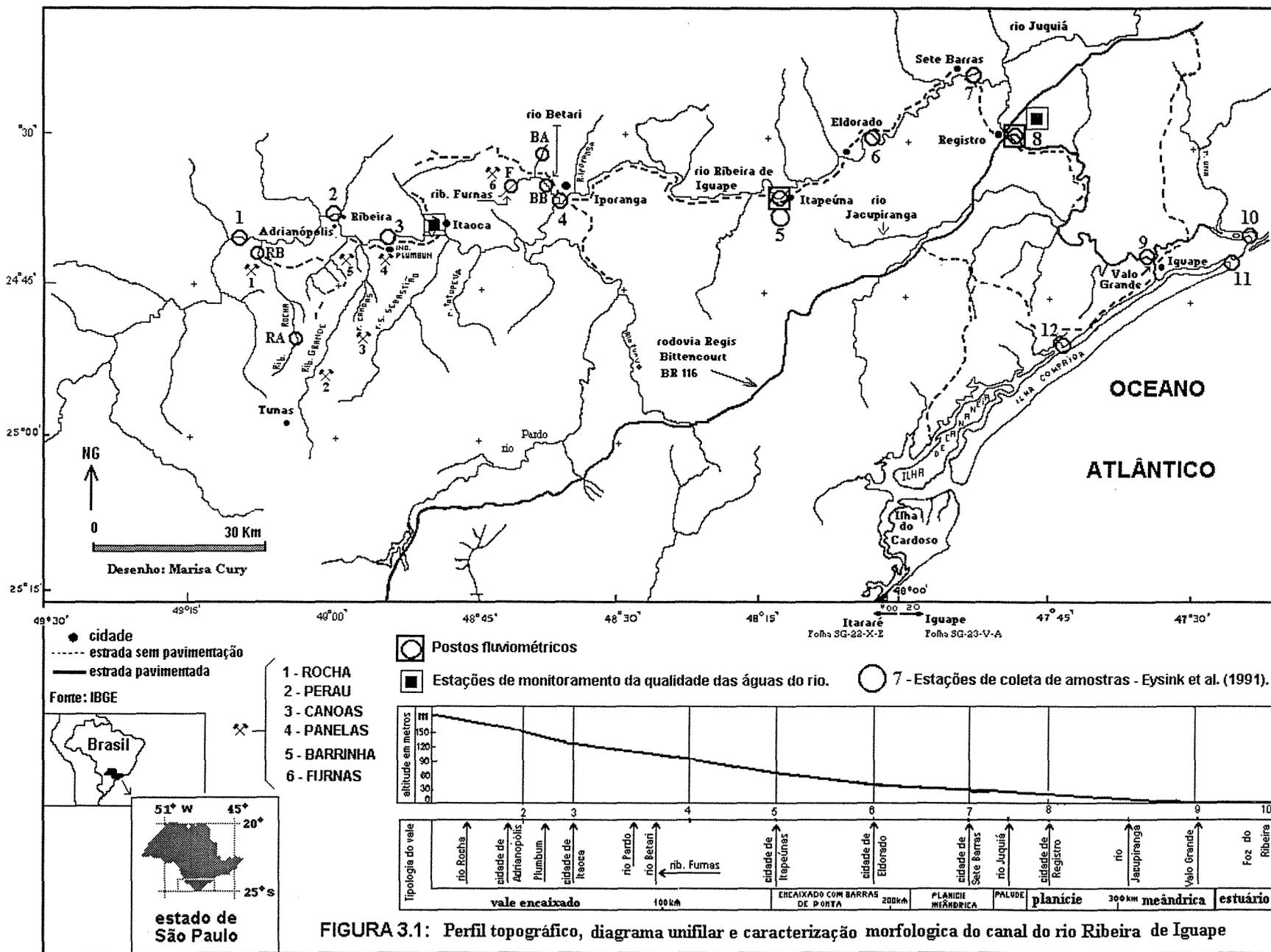


Figura 3.1 - Localização dos pontos de coleta na bacia do rio Ribeira de Iguape

Escavado na planície arenosa, inicialmente com largura média de 5 metros, já em 1852 o canal do Valo Grande apresentava larguras entre 11 e 22 metros e profundidades de cerca de 6 metros. Em 1908, estas dimensões já tinham se ampliado para cerca de 160 metros de largura e 19 de profundidade (C.G.G. 1914).

O rio Ribeira adotou o valo como seu leito principal, escavando e carreando grandes volumes de material em suspensão e sedimentos para a região do Mar Pequeno, destruindo, por erosão de suas margens, parte da cidade de Iguape e assoreando o seu porto.

Em 1979 o canal foi fechado desviando-se as águas do rio para o canal original. Esta situação perdurou até as enchentes de fevereiro de 1995 quando, novamente, o valo foi reaberto a pedido dos agricultores que atribuíram ao seu fechamento a causa das inundações de suas áreas de plantio. Em consequência o rio voltou a desaguar diretamente no Mar Pequeno.

### **3.2 - Vazões do rio Ribeira de Iguape**

No rio Ribeira existem três estações de monitoramento fluviométrico, situadas nas proximidades das cidades de Registro, Sete Barras e Itaoca e que são operados pelo DAEE/CTH. O posto mais à montante é o da cidade de Itaoca-SP, Fig. 3.1.

Na Tab. 3.1 são apresentadas as vazões médias, máximas e mínimas mensais, em metros cúbicos por segundo ( $m^3/s$ ), calculadas partir das vazões diárias obtidas pelo D.A.E.E. entre 1961 e 1970, no rio Ribeira de Iguape, Cetesb (1991b).

	Jan.	fev.	mar.	abr.	mai.	jun.	jul.	ago.	set.	out.	nov.	dez.	méd.
posto de Itaoca, área de drenagem: 7580 km <sup>2</sup> , lat. 24° 40' long. 48° 49'													
média	136	136	116	101	104	112	99	73	32	106	109	113	103
max	264	309	169	207	260	235	197	134	125	156	203	227	207
min	48	71	64	64	53	59	53	50	44	48	46	46	54
posto de Sete Barras, área de drenagem: 14.854 km <sup>2</sup> , lat 24° 23' long. 47° 55'													
média	348	336	341	260	251	249	236	179	185	246	233	293	263
max	617	674	517	455	594	423	374	237	285	352	589	435	463
min	152	229	265	190	155	150	135	130	125	157	135	205	169
posto de Registro, área de drenagem: 20.207 km <sup>2</sup> , lat 24° 29' long. 47° 50'													
média	535	589	592	454	428	379	356	292	330	381	430	438	434
max	1030	1073	1062	757	941	540	801	556	1044	643	919	744	843
min	269	288	299	305	240	268	232	213	298	234	231	228	259

Tabela 3.1 - Vazões médias, máximas e mínimas mensais, em m<sup>3</sup>/s, do rio Ribeira de Iguape, nas estações de Itaoca, Sete Barras e Registro-SP. Fonte: Cetesb (1991b).

Estes dados fornecem uma visão geral da evolução do caudal do rio em três importantes setores. Em Itaoca-SP, onde o rio apresenta vale encaixado e em regime torrencial; em Sete Barras-SP, quando atinge a primeira planície aluvionar com extensão expressiva e, finalmente, em Registro-SP, quando o rio Ribeira encontra-se no interior do seu leque aluvionar e já tendo recebido os seus principais contribuintes como os rios Pardo e Juquiá. Os dados apresentados mostram o alto gradiente existente entre as vazões mínimas e máximas, ao longo de todo o seu percurso. Esta característica é resultante do seu típico comportamento torrencial.

### 3.3 - Características físicas e químicas das águas e sedimentos

A seguir, serão apresentados e analisados os dados físicos e químicos das águas do rio Ribeira levantados pela rede de monitoramento da qualidade das águas interiores operada pela Cetesb, bem como as informações disponíveis sobre concentrações de metais em sedimentos da região seguida de uma discussão sobre os seus níveis basais.

### 3.3.1 - Águas

O rio Ribeira de Iguape é classificado, em todo o seu percurso, como um corpo d'água classe II pelo decreto estadual nº 10.755/77. Corpos d'água da classe II, segundo a resolução nº 20/86 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, são aqueles cujas águas devem apresentar nível de qualidade compatível para abastecimento doméstico com tratamento convencional, à proteção da vida aquática, à recreação de contato primário (natação, esqui-aquático e mergulhos), à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas e à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas a alimentação humana.

A resolução nº 20/86, estabeleceu para rios da classe II, como o Ribeira de Iguape, limites de concentrações máximas para diversos compostos e elementos. Entre estes, os parâmetros que são relevantes à discussão do presente trabalho são apresentados na Tabela 3.2.

Parâmetros	limites Conama.
pH	6,0 a 9,0
chumbo	0,03 mg/l
cobre	0,02 mg/l
zinco	0,18 mg/l

Tabela 3.2 - Limites das concentrações máximas adotadas pela resolução Conama, nº.20/86, para os corpos d'água Classe II:

Neste rio há dois pontos pertencentes à rede de monitoramento da qualidade as águas interiores mantida pela Cetesb situados um próximo à cidade de Registro-SP, sob a ponte da rodovia federal - BR 116, e outro a 3 km da cidade de Itaoca-SP, junto a balsa da estrada municipal de Apiaí-SP, Fig. 3.1.

Em ambos, entre outros parâmetros, são determinadas as concentrações dos metais chumbo, cobre e zinco, de pH e de resíduo total em amostras d'água coletadas com frequência bimestral. A série histórica, aqui analisada, abrange o período entre janeiro de 1983 e novembro de 1994.

Os métodos e procedimentos de coleta e preservação de amostras são os descritos por Agudo et al. (1988), e as determinações seguem as prescrições das sucessivas edições do "*Standard methods for the examination of water and wastewater - APHA*".

## O pH, potencial hidrogeniônico

Entre 1983 e 94, no ponto de Itaoca, o pH das águas do rio Ribeira apresentou média de 7,4 com um desvio padrão de 0,5 mostrando uma tendência alcalina que pode ser interpretada como decorrente da influência geoquímica dos sítios drenados, a montante deste ponto, onde ocorrem extensos terrenos constituídos por rochas carbonáticas do Grupo Açungui e Setuva.

Por outro lado, analisando-se o campo de variação definido pela média e o dobro do desvio padrão, que situa-se entre o 8,4 e 6,4, tem-se uma faixa muito ampla para ser considerada apenas como natural, isto é, apenas como decorrente de influências geoquímicas.

O período de março/86 a julho/91 destacou-se ao apresentar variações ainda mais intensas e abruptas.

No ponto situado próximo à cidade de Registro, a série histórica do pH apresentou média de 6,7 e um desvio padrão de 0,7, apresentando, também, campo de variação amplo, entre 5,3 e 8,1. Neste ponto, o comportamento do pH também apresentou-se anômalo com tendência alcalina e com bruscas variações.

A Fig. 3.2 mostra o comportamento do pH ao longo de todo o rio Ribeira em fevereiro de 1990, segundo Cetesb (1991a). As estações de coleta das amostras estão localizadas na Fig. 3.1.

As águas deste rio apresentavam-se, entre os pontos 1 e 3, com pH neutro a levemente alcalino.

No ribeirão Rocha situam-se dois pontos o RA e o RB, respectivamente situados a montante e a jusante da mina homônima. O pH entre estes dois pontos passa de 6,5 para 7,2. A atividade de mineração e de beneficiamento promove o descarte de grandes volumes de ganga constituída predominantemente de minerais carbonáticos como calcita e dolomita. A presença destes dois minerais torna o pH alcalino.

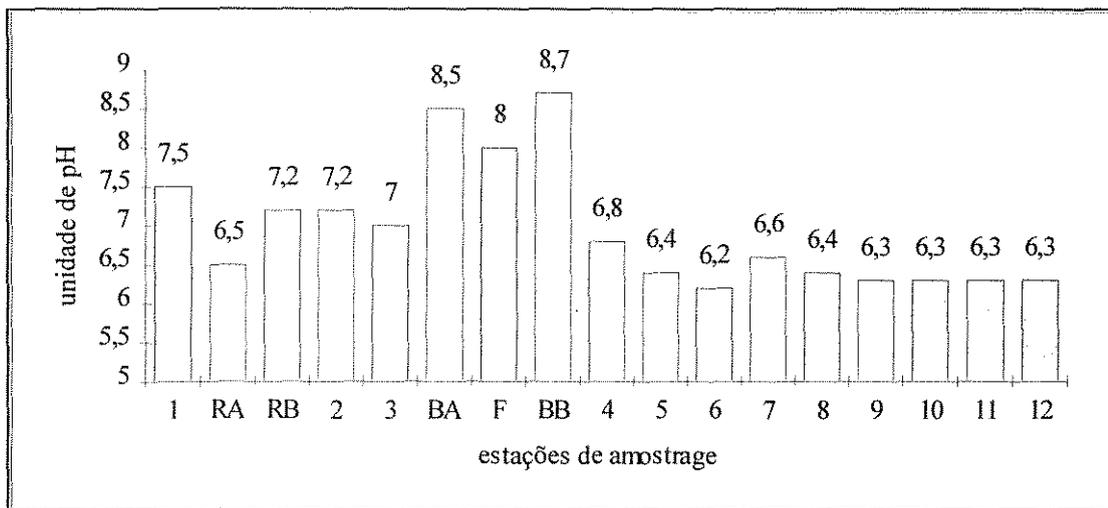


Figura 3.2 - O comportamento do pH ao longo do rio Ribeira de Iguape em fevereiro de 1990.

Os pontos BA e BB, estão situados no rio Betari, em cujas cabeceiras situa-se a mineração Furnas, às margens do córrego homônimo, ponto F. Estes pontos apresentaram pH alcalinos, porém, de forma diferenciada do ribeirão do Rocha, o pH da cabeceira é quase tão alcalino quanto o do ponto à jusante à mina.

A partir do ponto 4 o pH das águas do rio Ribeira passa para o campo das águas levemente ácidas, que caracterizam as águas da grande maioria dos nossos corpos d'água, estabilizando-se em torno de 6,3 a partir do ponto 9.

### Potencial redox ( Eh ) da água do rio Ribeira

O potencial redox é a medida, em mili-volts (mV), que reflete a disponibilidade de elétrons na água.

A Fig. 3.3 mostra as medições do potencial redox, ao longo do rio Ribeira, executadas e apresentadas pela Cetesb (1991a).

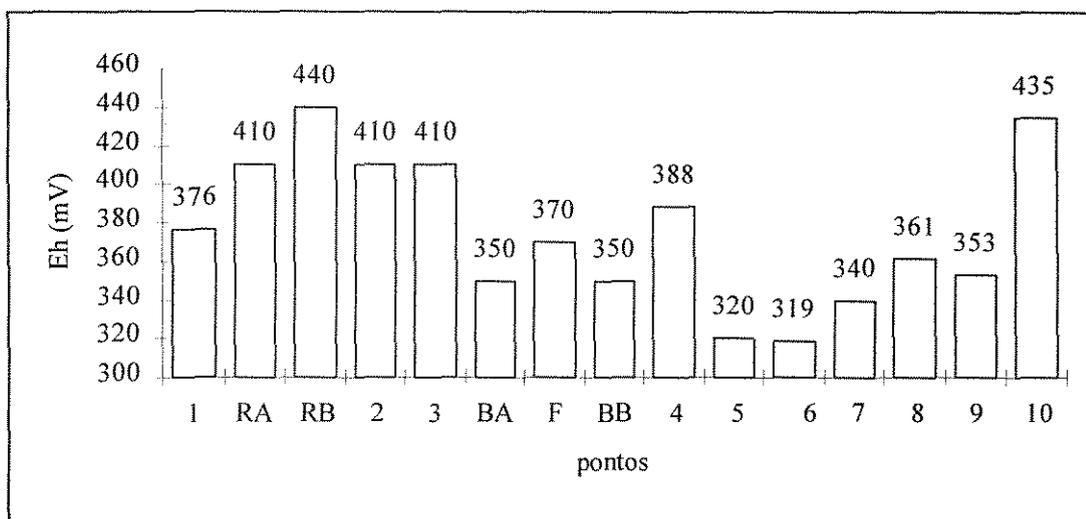


Figura 3.3 - O comportamento do potencial redox, Eh, ao longo do rio Ribeira de Iguape, em fevereiro de 1990.

Estas medições mostram que o Eh das águas ao longo do rio variaram entre 320 e 440 mV, caracterizando suas águas como, marcadamente, oxidantes.

### Concentrações de metais em água

#### O chumbo

A série histórica das determinações das concentrações do elemento chumbo nas águas deste rio, no ponto situado em Itaoca-SP, não apresentou, entre janeiro de 83 e julho 86, níveis detectáveis. Porém, de julho de 1986 a novembro de 1992 passou-se a detectar a presença de concentrações situadas entre 0,1 a 0,4 mg/l, respectivamente 3 a 13 vezes superiores ao limite Conama, Tab. 3.2. Após novembro de 1992 este metal não mais foi encontrado com concentrações acima do nível de detecção do método analítico empregado.

No mesmo período, na cidade de Registro, o comportamento da concentração de chumbo na água deste rio ao longo da série histórica, apresentou-se semelhante ao de Itaoca. Isto é, as maiores concentrações ocorreram no período de 1986 a 1991 em níveis de concentrações, freqüentemente, superiores ao da resolução Conama 20/86.

## **O zinco**

O elemento zinco apresentou, em Itaoca, concentrações abaixo do limite Conama, com exceção do período de 1985 a março de 1992. Após 1992 as concentrações encontradas situaram-se sempre abaixo do limite Conama.

Em Registro, o zinco também apresentou concentrações normalmente abaixo deste limite. Porém, do início de 1987 a março de 1992, houve aumento no número de detecções de zinco. A partir de 1993, estas ocorrências sofreram redução mas mantendo-se em patamar mais elevado que a do período anterior a 1987. Entre 1988 e 1992 este elemento foi detectado em concentrações acima do limite do Conama em seis ocasiões.

## **O cobre**

O elemento cobre, em Itaoca, ocorreu em concentrações acima do limite Conama, principalmente, entre dezembro de 1987 e agosto de 1992, sendo que após 1992 passou quase a não ser mais detectado.

Em Registro-SP este elemento apareceu nas análises de água em concentrações abaixo ou igual ao limite Conama sendo apenas detectado acima deste limite em duas ocasiões, em 1991.

As atividades de mineração de chumbo, na região, no início da década de 90, encontravam-se, praticamente, paralisadas. Período que coincide com as baixas concentrações encontradas nas águas do rio Ribeira.

## **Sólidos em suspensão**

A concentração de resíduo total representa o conteúdo da massa de sólidos, em mg/l, constituído por substâncias orgânicas, inorgânicas em suspensão ou em solução na água.

Nas tabelas 3.3 e 3.4 estão apresentados os dados levantados para a rede de monitoramento da qualidade do rio Ribeira de Iguape em coletas efetuadas entre os anos de 1983 e 1994, para as estações de Itaoca-SP e Registro-SP.

	jan	fev	mar	abr	mai	jun	jul	ago	set	out	nov	dez
1985	78	-	202	-	125	-	98	-	229	72	168	-
1986	129	-	193	-	103	-	98	-	111	-	394	-
1987	-	117	-	97	-	210	-	79	-	158	-	116
1988	-	143	-	114	-	96	-	98	-	107	-	142
1990	1410	-	104	-	171	-	175	-	55	-	146	-
1991	133	-	326	-	105	-	131	-	128	-	269	-
1992	97	-	652	-	70	-	-	250	325	-	177	-
1993	170	-	111	-	148	-	535	-	94	-	449	-
1994	200	-	80	-	42	-	47	-	72	-	395	-
média	317	130	238	106	109	153	181	142	145	112	285	129

Tabela 3.3 - Concentrações de resíduos totais, em mg/l, nas água do rio Ribeira, na estação de Itaoca. Média= 169 mg/l, d.p.=123 e n=54. Fonte: Cetesb, relatórios anuais da qualidade das águas interiores, 1985 a 1994.

	jan	fev	mar	abr	mai	jun	jul	ago	set	out	nov	dez
1983	124	152	110	125	80	67	70	107	77	96	143	128
1985	93	-	97	-	57	-	77	-	131	-	105	-
1986	73	-	-	-	99	-	63	-	91	-	100	-
1987	-	105	-	104	-	113	-	70	-	60	-	65
1988	-	156	-	88	-	127	-	63	-	103	-	56
1989	-	76	-	183	-	76	-	206	-	78	-	115
1990	173	-	92	-	82	-	110	-	86	-	165	-
1991	97	-	107	-	84	-	72	-	83	-	131	-
1992	99	-	131	-	119	-	78	-	82	-	71	-
1993	220	169	89	89	86	107	70	70	102	130	85	120
1994	138	146	103	74	106	104	84	70	80	83	152	98
média	127	134	104	111	89	99	78	98	92	92	119	97

Tabela 3.4 - Concentrações de resíduos totais nas água do rio Ribeira, na estação de Registro. Média= 103 mg/l, d.p.=36 e n=83. Fonte: Cetesb, relatórios anuais da qualidade das águas interiores, 1983 a 1994.

As médias mensais indicam que as águas do rio Ribeira, em Itaoca, apresentava, na maioria dos meses, concentrações de resíduos totais superiores as da estação de Registro.

As diferenças no comportamento da série histórica de Itaoca-SP e Registro-SP devem-se às distintas características geomorfológicas e, conseqüentemente, energéticas existentes entre estes dois setores do rio. O ponto de Registro-SP situa-se no interior de uma ampla planície de inundação onde fenômenos de deposição de material em suspensão suplantam os de erosão, preponderantes, à montante, próximo à cidade de Itaoca-SP.

### 3.3.2 - Sedimentos

#### Níveis de concentração de base (background)

Para a discussão sobre a contaminação de um sistema aquático, Salomons & Forstner (1984) consideram como importante que se estabeleçam os níveis basais naturais das substâncias envolvidas, importante para a determinação da ordem de grandeza do enriquecimento destas decorrente de eventuais influências antrópicas.

Em levantamentos de níveis de concentrações basais regionais deve-se levar em conta a influência de fatores e mecanismos naturais, alóctones e autóctones tanto locais como regionais e alterações introduzidas durante a aplicação de métodos de coleta e de análise.

Há diversas possibilidades metodológicas para o estabelecimento de concentrações consideradas como basais (background) em sedimentos. Uma das opções mais freqüentes é a de adotar a média das determinações de um grande número de amostra de argilitos e argilas; de sedimentos e solos, de ambientes definidos como padrões. Salomons e Forstner (1984) apresentam, Tab. 3.5, resultados de níveis basais obtidos, desta forma, para sedimentos finos e solos. Ressalte-se que estas concentrações são úteis apenas como guias para uma primeira aproximação da situação de uma dada área que se esteja estudando e que devem ser apenas adotadas na falta absoluta de levantamentos locais.

elementos	argilitos e argilas	sedimentos lacustres	solos
chumbo	20	34	29,2
zinco	95	118	59,8
cobre	31	45	25,8

Tabela 3.5- Concentrações basais, em  $\mu\text{g/g}$ , de chumbo, zinco e cobre em sedimentos e solos, Salomons e Forstner (1984).

A região do vale do rio Ribeira, devido as suas peculiaridades minerais, foi objeto de intensos trabalhos de prospecção geoquímica utilizando amostras de solo, água e de sedimentos de corrente de rios.

CPRN (1974), partindo da premissa de que a distribuição espacial das concentrações dos metais, ao redor de anomalias geoquímicas, assemelha-se a uma função log-normal, adotaram como nível basal (background) a média geométrica obtida em 1292 amostras de sedimentos de corrente coletadas, em

um território de 11.200 km<sup>2</sup>, em corpos d'água situados no interior da província mineral do Vale do Ribeira.

Na Tab. 3.6 são apresentadas as concentrações de chumbo, zinco e cobre dos sedimentos analisados por Morgenthal et al. (1974) utilizando metodologias analíticas similares à adotada por Eysink et al. (1991).

Unidades litológicas.	concentrações em µg/g.		
	[Pb]	[Zn]	[Cu]
Formação Itararé	13	19	11
Formação Furnas	10	14	6
Intrusivas graníticas	17	40	11
Seqüência química e clastoquímica do Grupo Açungui	19	46	18
Seqüência clástica de baixo e médio grau do Grupo Açungui	16	52	23
Formação Setuva.	12	58	26
Complexo Gnaissico- migmatítico	14	69	21
Média geométrica regional	16	47	18

Tabela 3.6 - Médias geométricas das concentrações de chumbo, zinco e cobre em sedimentos de corrente, baseado em CPRN (1974).

Neste trabalho adotar-se-á as médias geométricas regionais, obtidas pela CPRN (1974), para os elementos chumbo, zinco e cobre, Tab. 3.6, de, respectivamente, 16, 47 e 18 µg/g, como níveis basais regionais para estes elementos. Estas concentrações serão usadas na discussão dos resultados obtidos nas amostras de sedimentos.

### Concentração de metais em sedimentos ao longo do rio

A Cetesb (1991a) apresentaram os resultados da campanha de coleta efetuada em fevereiro de 1990, que incluía, entre outros parâmetros analisados, a determinação da concentração de chumbo, cobre e zinco em sedimentos coletados ao longo do rio Ribeira de Iguape. As localização das estações de coleta estão apresentadas na Fig.3.1.

As concentrações totais de metais foram determinadas na fração granulométrica menor que 180 µm, por digestão ácida, através do uso de água régia (HNO<sub>3</sub>/HCl) na proporção de 1:3, a quente, e analisadas por espectrofotometria de absorção atômica.

Os resultados para os elementos chumbo, zinco e cobre estão apresentados na Fig 3.4.

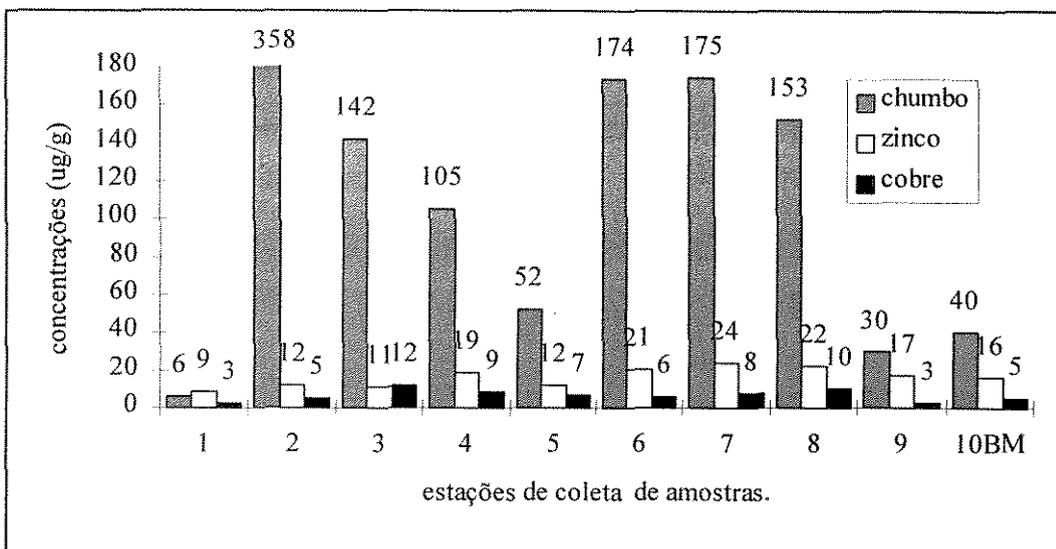


Figura 3.4 - Comportamento das concentrações de chumbo, zinco e cobre, em µg/g, nos sedimentos coletados nos pontos da Fig. 3.1, em fevereiro de 1990.

### O chumbo

O comportamento do elemento chumbo no sedimento ao longo do rio Ribeira está representado na Fig. 3.4. O ponto 1 foi utilizado como referência basal regional das concentrações de chumbo nos sedimentos por estar situado à montante das grandes unidades de extração (minas) e de beneficiamento (refinaria Plumbum).

A maior parte das possíveis fontes de metais encontra-se distribuídas entre o ponto 1, mais especificamente após o ribeirão do Rocha, e à jusante do ponto 4.

No espaço entre os pontos 1 e 2, entre os quais o rio Ribeira recebe o ribeirão do Rocha, está a mina homônima com sua antiga planta de beneficiamento, com grandes pilhas de rejeito dispostos à suas margens. A contaminação desta drenagem foi detalhadamente estudada por Ferreira (1994). Este autor atribuiu à fração menor que 2 µm do sedimento o papel de principal agente de transporte do chumbo rio abaixo.

Entre estes dois pontos as concentrações de chumbo no sedimento passam de 6 µg/g para 358 µg/g, em níveis muito acima do background estabelecido pela CPRN (1974), de 16 µg/g e acima da concentração de 40 µg/g, limiar utilizado por Bowden apud Prater & Anderson (1977), para o sedimento ser considerado como altamente contaminado.

Entre os pontos 2 e 3, há a presença do parque minero-siderúrgico da Plumbum, formado pela mina Panelas e pela siderurgia. Entre estes dois

pontos ocorrem ainda outros corpos d'água que drenam áreas de ocorrência das jazidas do Canoas e do Perau.

O rio Ribeira recebe o ribeirão Betari entre os pontos 3 e 4. Nas cabeceiras deste ribeirão situa-se a mina de Furnas, à margem do ribeirão Furnas (ponto F). Ainda, entre estes dois pontos, aporta o rio Pardo que é o primeiro grande afluente do rio Ribeira (Fig. 3.1).

A concentração de chumbo, entre os pontos 2 e 5, sofre um forte decréscimo de 358 para 52  $\mu\text{g/g}$ .

Este decréscimo pode ser atribuído ao fato de que, entre estes dois pontos, a energia do caudal do rio apresenta alta capacidade de transporte de sedimento em suspensão e por arraste de fundo dificultando os processos de deposição de sedimentos, evidenciado pela poucas áreas sedimentares que ocorrem neste trecho.

A partir do ponto 5 o rio exibe a formação de depósitos sedimentares na forma de barras de ponta na porção convexa de suas curvas. Após o ponto 6, em especial, na região onde se situa o ponto 7, ocorre a planície meândrica de Sete Barras-SP.

Nesta região a concentração de chumbo, nos pontos 6 e 7, situa-se em 174, 175 e 153  $\mu\text{g/g}$ , fato que, por sua vez, pode ser atribuído à decantação dos sólidos suspensos provocado pela dissipação de parte da energia de transporte da águas do rio.

A planície de Sete Barras foi construída pelo processo de migração do canal do rio Ribeira que ali depositou, parte do sólidos suspensos e arrastados por suas águas, nas barras de ponta, nas várzeas e nas lagoas marginais.

### **O zinco**

O elemento zinco, na Fig 3.4, apresenta, analogamente ao chumbo, concentrações altas no sedimento nos pontos situados na região do alto vale, entre os pontos 1 e 4, decrescendo a partir do ponto 5, e, entre os pontos 6 a 8, apresenta incremento na sua concentração, decrescendo a partir daí, em direção a foz.

## O cobre

O comportamento geral do elemento cobre segue, em linhas gerais o descrito para o chumbo. Porém o acréscimo na concentração observada entre os pontos 1 e 2 não foi tão acentuado quanto o do chumbo, transferindo o pico de concentração máxima para o ponto 3, logo após o rio Betari.

Esta distinção pode ser reflexo das diferentes características geoquímicas existentes entre os corpos de minérios de sulfetos metálicos desta província, em especial entre os minérios das minas Panelas e Furnas.

### 3.4 - Conclusões parciais

Os três elementos, o chumbo, o cobre e o zinco, apresentaram, em termos gerais, grande variação em suas concentrações entre os pontos 1 e 2 e uma queda acentuada entre os pontos 2 e 5.

Entre os pontos 5, 6 e 7 é comum aos três elementos apresentarem incremento das suas concentrações no sedimento, que pode ser atribuído à perda de energia de transporte do rio que, a partir do ponto 5, exhibe áreas, cada vez maiores, formadas pela deposição de sedimentos.

No trecho onde situa-se o ponto 7 ocorre a planície aluvionar de Sete Barras que apresenta numerosas lagoas, formadas por antigos meandros abandonados pelo processo de migração do canal, que são preenchidos por depósitos constituídos por sedimentos siltico-argilosos.

Entre os pontos 7, na cidade de Sete Barras e 8, na cidade de Registro, o rio Ribeira recebe o aporte do volumoso rio Juquiá e entre o ponto 8 e 9 o rio Jacupiranga.

Com certeza o aporte desses dois rios, em especial o Juquiá, tem um importante papel diluidor das concentrações de metais em água e sedimento.

## Capítulo IV - Materiais e métodos

### 4.1 - Delineamento metodológico

O estudo sobre o papel que o sedimento e o material em suspensão carregados pelas águas do rio desempenham no transporte e na deposição de metais ao longo do rio foi desenvolvido em escalas regional e local.

Em escala regional foram desenvolvidos dois tipos diferentes de estudos.

No primeiro, foi feita a determinação do conteúdo de metais, na fração granulométrica menor que 63  $\mu\text{m}$ , fração denominada "mud", por Folk (1974) aqui traduzida por "lama", de amostras de sedimento coletada ao longo da bacia do rio Ribeira que representassem setores distintos do rio.

No segundo determinou-se as composições isotópicas de chumbo em amostras de sedimentos coletadas ao longo do rio e comparou-se com as obtidas em galenas das mineralizações locais.

Para a primeira forma de estudo escolheu-se três amostras pertencentes, uma ao rio Betari, situada no bairro da Serra, à jusante da mina Furnas, e duas ao rio Ribeira, uma próxima à cidade de Itapeúnas-SP e outra à entrada do canal do Valo Grande, próximo à cidade de Iguape, Fig. 3.1. Estas amostras foram obtidas pela compostagem de amostras mantidas estocadas, em potes de polietilenos, das quatro campanhas efetuadas pela Cetesb em fevereiro, agosto e novembro de 1990 e maio de 1991.

As amostras de sedimento tiveram determinadas as suas composições granulométricas.

As composições mineralógicas foram determinadas nas frações granulométricas menor que 63 $\mu\text{m}$ , fração lama, e na menor que 2 $\mu$ , fração argila.

Na fração lama determinou-se, também, os teores de matéria orgânica e as concentrações dos elementos chumbo, zinco, cobre, ferro, bário, alumínio e cádmio.

Para a segunda forma de estudo selecionou-se, entre amostras de sedimentos de correntes com concentração de chumbo conhecidas, 11 que teriam as suas razões isotópicas determinadas. Destas amostras, sete são de sedimentos do rio Ribeira e tributários, três são do estuário e uma é amostra do rejeito da refinaria Plumbum.

Para o estudo em escala local coletou-se amostras de material em suspensão, de água e de sedimento da calha do rio e de colunas de sedimentos depositados em planície, em várzeas baixa e alta.

As amostragens foram realizadas na região da planície próxima à cidade de Sete Barras, aqui denominada planície de Sete Barras. A escolha desta área deu-se em função da presença de planície de inundação, onde o rio Ribeira apresenta comportamento meandrítico formando lagoas naturais com pouca interferência antrópica e, também, em função da presença de estação medidora de dados hidrológicos operada pelo DAEE.

As amostras do canal do rio Ribeira foram coletadas em local situado há, aproximadamente, um quilometro à jusante da cidade de Sete Barras.

Determinou-se, no momento da coleta, os seguintes parâmetros físicos e químicos da água do rio: pH, temperatura, condutividade, concentração de oxigênio dissolvido e turbidez .

As amostras de água, sólidos em suspensão, de sedimento de corrente e as de colunas de sedimentos foram analisadas para chumbo, zinco, cobre e ferro. As amostras de sedimentos foram, adicionalmente, caracterizadas quanto as suas composições granulométricas e de seus teores de matéria orgânica.

## **4.2 - Métodos de Coleta**

### **Sedimento de fundo de canal**

Foi utilizado na amostragem, realizada em fevereiro de 1995, o mesmo método de coleta de amostras das quatro campanhas da Cetesb fazendo uso de draga amostradora do tipo Van Veen feita em aço inox.

As amostras foram homogeneizadas e quarteadas em bandejas de polietileno e acondicionada em potes de mesmo material previamente limpos,

por imersão em solução de 20 % (v/v) de  $\text{HNO}_3$  e enxaguados com água destilada.

### **Água**

As amostras de água foram retiradas dos primeiros 20 centímetros da superfície do rio e acondicionadas em potes de polietileno limpos pelo mesmo procedimento descrito acima.

Foram extraídas, do mesmo ponto e no mesmo momento, duas alíquotas de água. A primeira, acondicionada em pote de polietileno com volume de 500 ml e preservada com adição de  $\text{HNO}_3$  até  $\text{pH} < 2$ , foi destinada à análise da concentração de metais na água. A segunda, destinada à determinação dos sólidos em suspensão, foi coletada e acondicionada em pote de polietileno de 5 litros, sem adição de preservante e mantida sob refrigeração.

### **Sólidos em suspensão**

A amostra de sólidos em suspensão, foi obtida pela decantação do conteúdo em suspensão dos sólidos contidos no frasco de 5 litros. Após 7 dias de repouso absoluto, os sólidos em suspensão decantaram e formaram um depósito no fundo do pote.

A água sobrenadante foi retirada por sifonamento cuidadoso até restar apenas uma lâmina d'água de, aproximadamente, 1 cm sobre o decantado.

O conteúdo do pote foi, então homogeneizado e transferido para um becker de peso pré-determinado e submetido a evaporação, à temperatura constante de  $60^\circ \text{C}$ , até o seu peso tornar-se constante.

O becker foi então pesado e a diferença entre a massa inicial e final deste correspondeu à fração sólida remanescente do volume de 5 litros d'água iniciais.

O resíduo total representa o conteúdo da massa de sólidos, na forma de substâncias orgânicas, inorgânicas e sais dissolvidos, a diferença básica entre os dois métodos é que no processo de obtenção da amostra de sólidos em suspensão eliminou-se as substâncias solúveis, carregadas com a água sobrenadante sobre o depósito que foi eliminada por sifonamento.

Porém, por tratar-se de amostra d'água de rio, com concentrações baixas de sais solúveis as diferenças de massas envolvidas não são significativas e portanto, para efeito prático, os resultados podem ser considerados como iguais.

### **Medidas físico-químicas da água**

No momento da coleta d'água do rio foram feitas medições de pH, condutividade, transparência, oxigênio dissolvido e temperatura realizadas a aproximadamente um metro de profundidade através de equipamento da marca HORIBA, modelo U10.

### **Sedimentos depositados sobre várzeas**

Todas as amostras, coletadas nas lagoas marginais situadas nas várzeas alta e baixa, foram homogeneizadas, subdivididas em alíquotas, acondicionadas em potes de polietileno e encaminhadas para determinações granulométricas, de concentrações de metais e de resíduos fixo, total, volátil e da umidade.

Da lagoa Nova, situada na várzea baixa, ponto 2 da Fig. 7.4, foi extraída coluna de sedimento de 60 centímetros de profundidade através da cravação de amostrador de coluna composto por um conjunto de tubos, onde o interno, de acrílico, é protegido, externamente, por outro de aço e com uma ponteira de cravação de aço inox.

A coluna foi seccionada em três, de 20 em 20 centímetros, representando cada uma sua, meio e topo.

Na outra margem do rio, um pouco a jusante da cidade de Sete Barras, ponto 3 da Fig. 7.4, amostrou-se perfil de solo, em uma barranca do córrego Laranjeiras, formado por sedimentos do rio Ribeira depositados na lagoa Laranjeiras, atualmente, situada na várzea alta da planície. Desta barranca escavou-se calha de 30 cm de largura por 20 cm de profundidade por 1,4m de altura, subseqüentemente, subdividida em sete amostras correspondendo a intervalos regulares de 20 cm cada uma.

## **4.3 - Métodos analíticos**

### **Granulometria**

As amostras de sedimento foram submetidas à ensaio de determinação granulométrica, segundo procedimento baseado em Coimbra et al. (1991).

O ensaio inicia-se com o tratamento da amostra com peróxido de hidrogênio até o fim da reação de queima da matéria orgânica. Após, é submetida ao método da decantação e leitura através de alíquotas extraídas por pipetagem, com peneiramento para determinação das frações mais grosseiras.

Os resultados serão apresentados por frações granulométricas. A fração areia correspondendo ao somatório das partículas maiores que 63  $\mu\text{m}$ , a silte das situadas entre a 63 e 4  $\mu\text{m}$  e a argila das menores que 4 $\mu\text{m}$ .

### **Fracionamento granulométrico**

Para a separação da fração granulométrica menor que 63  $\mu\text{m}$  das amostras de sedimentos, destinadas a análise mineralógica, de matéria orgânica e de metais, estas foram, inicialmente, secas a temperatura constante de 60°C, até apresentarem pesos constantes e, logo após, usando-se peneiras de nylon com telas com abertura de 250 mesh (ASTM) ou 63  $\mu\text{m}$ , foram peneiradas, acondicionando as frações lama geradas em potes de polietileno.

A fração granulométrica menor que 2  $\mu\text{m}$ , usada na preparação das laminae submetidas às análises mineralógicas por difratometria de raio X, foi obtida pelo método da decantação fracionada.

Usou-se massas de 7g das frações lama da amostras de sedimento colocada em provetas. Estas foram avolumadas e homogeneizadas com água destilada até 50 ml. Observou-se, após, que não houve a formação floculos evitando, portanto, a adição de substância antifloculante.

Da proveta, após permanecer em repouso por 50 minutos, coletou-se a suspensão existente nos dois primeiros centímetros do topo da coluna. Estas suspensões foram depositadas sobre lâminas de vidro, recobertas com papel de filtro e secas ao ar.

### **Concentração de metais**

As determinações de metais em sedimentos, foram executadas segundo procedimento descrito na norma Cetesb L 5.600. Submeteu-se, de cada amostra, três alíquotas à abertura química por digestão ácida, com uso de HCl/HNO<sub>3</sub> (água régia) a quente e com as concentrações determinadas por leitura em espectrofotometro de absorção atômica, acompanhado da abertura e leituras, em paralelo, de brancos dos ácidos empregados. O resultado adotado foi a média das determinações obtidas para as três alíquotas.

### **Teor de matéria orgânica**

O conteúdo de matéria orgânica foi determinado pela perda ao fogo da massa da amostra. Os resultados são, também, as médias obtidas de três determinações.

O método de perda ao fogo, como medida de matéria orgânica, parte do princípio que a fração do sedimento seco que volatiliza-se é formada por compostos orgânicos que, durante o processo de calcinação, transforma-se em gás carbônico e água. Este método é válido para sedimentos continentais que não apresentam altos teores de carbonatos.

O procedimento parte de uma massa conhecida (M 1) que é colocada em cadinho de porcelana de peso conhecido (tara) que é seco em estufa a 60<sup>o</sup> C, até peso constante (M2). A diferença entre M1 e M2 é atribuída à perda pela volatilização da água e é a primeira informação, teor de umidade da amostra.

A massa M2, que é denominada resíduo total, é levada para sofrer calcinação à temperatura de 600<sup>o</sup> C, por 4 horas. A massa remanescente (M 3) é denominada resíduo fixo. A diferença entre M3 e M2 é o resíduo volátil, isto é, a massa perdida ao fogo.

No presente estudo, dos resultados obtidos por este ensaio, será apenas utilizado o de resíduo volátil como uma boa aproximação do teor de matéria orgânica contida na amostra de sedimento.

## Ensaio mineralógico

A determinação foi executada no laboratório de Raio X do I.G.-USP e a identificação dos minerais foi efetuada pelo método do pó, usando equipamento de difração de raio X, Karl Zeiss, modelo URD e gerador Iris C. A identificação dos minerais foi feita utilizando o banco de dados ICDD (antigo JCPDS).

Inicialmente submeteu-se à leitura no equipamento de difração de raio X as frações lama das amostras. Porém constatou-se, de imediato, que as bandas características do mineral quartzo obliteravam as dos demais minerais, em especial dos argilominerais. Executou-se novas determinações, porém, nas frações granulométricas menores que 2  $\mu\text{m}$ , onde os argilominerais preponderaram, sobre o quartzo.

### Determinação das razões isotópicas de chumbo

As análises foram efetuadas no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade Federal do Pará.

Para a determinação das concentrações dos isótopos de chumbo dissolveu-se alíquotas de 500 mg das amostras, acondicionadas em cadinhos de teflon, pela adição de  $\text{HNO}_3$  concentrado, por 24 horas, e  $\text{HNO}_3+\text{HCl}$  a quente (80  $^{\circ}\text{C}$ ). A separação química do chumbo foi realizada por cromatografia de troca iônica com resina DOWEX AG 1x8 200-400 mesh em meio  $\text{HBr}$  (0,5N). Os concentrados de Pb foram depositados em um filamento de rênio com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0,05N) e silicagel purificado para leitura em espectrometro de massa.

Durante as fases de abertura, separação e depósito, os brancos de química não ultrapassaram 5 ng de Pb de contaminação, o que é desprezível frente as quantidade de Pb analisadas na amostra de cerca de 5  $\mu\text{g}$ . As análises isotópicas foram realizadas com o auxílio do espectrofotometro de massa VG Isomass 54E com monocoletor. As razões isotópicas medidas foram corrigidas do efeito de fracionamento utilizando-se um fator de discriminação de massa de 0,12%  $\pm$  0,03 por unidade de massa atômica, determinado a partir de análises repetidas de padrão NBS982 "equal atoms", ou seja, os resultados brutos obtidos para as razões  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  foram multiplicados por 1,0024, 1,0036 e 1,0048 respectivamente. A reprodutibilidade dos resultados isotópicos foi conferida pela análise sistemática de duplicatas de cada amostra.

## Capítulo V - Caracterização da fração lama do sedimento

### 5.1 - Apresentação

O sedimento pode receber íons metálicos por decantação de particulados em suspensão ou por adsorção direta.

Os cátions associados aos sedimentos podem apresentar-se adsorvidos, ligados à superfície, ou absorvidos, ligados à estrutura cristalina interna. As partículas, compostas por complexas misturas de substâncias, podem ser subdivididas em constituintes abióticos e bióticos.

Os constituintes abióticos são formados, principalmente, por materiais originados pelo intemperismo físico e químico e transportados em suspensão ou pelo arraste de fundo pelo corpo d'água. Estes constituintes podem incluir uma variedade de tipos de argilominerais, quartzo, carbonatos e óxidos metálicos como FeOOH, MnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sulfetos e outros, que refletem a composição mineralógica do substrato da bacia de drenagem.

Estes constituintes, também, podem ser originados por fenômenos de precipitação química decorrente das alterações nas relações entre as concentrações de solutos e solventes d'água, por co-precipitação quando associada à adsorção dos metais, como componente secundário, junto a precipitados de substâncias amorfas neo-formadas ou, então, por mudanças geoquímicas do meio, principalmente associadas às concentrações de H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> (pH) e a concentração de elétrons (Eh) do meio.

Os constituintes bióticos são formados por substâncias de origem biológica geradas tanto pela presença de indivíduos aquáticos, de seus restos fisiológicos e mortais como pelo arraste de comunidades terrestres.

As comunidades de fito e zoobentônicas, que utilizam o sedimento como substrato, atuam em mecanismos de precipitação, de mudança de fases químicas, de remoção ou de liberação de compostos químicos para a coluna d'água.

As composições granulométricas dos sedimentos, por sua vez, refletem as energias dos diferentes ambientes de deposição, podendo variar de composições coloidais, em mares e lagos amplos e profundos, a altamente grosseira, em rios que drenam regiões montanhosas.

Segundo Einstein apud Christofolletti (1981), são as partículas de granulometria reduzida, silte e argilas que conservam-se em suspensão pelo fluxo turbulento dos corpos. Este autor observou, experimentalmente, que partículas menores que 0,06 mm comportam-se sempre como carga em suspensão, enquanto que os grãos maiores que 0,1 mm podem flutuar ou não, na dependência das condições de fluxo. A classe granulométrica entre 0,06 e 0,1 mm comporta-se como a faixa de transição entre a carga do leito e a em suspensão.

Os metais não se apresentam homoganeamente distribuídos nas diferentes frações granulométricas dos sólidos sedimentados ou em suspensão ao longo da coluna de corpos d'água. As frações mais finas, do espectro granulométrico constituídas, principalmente, por argilominerais, são as que apresentam, normalmente, as maiores concentrações de metais (Salomons & Förstner, 1984).

As áreas superficiais específicas das diferentes frações granulométricas constituintes dos sedimentos alteram-se em função do tamanho das suas partículas, aumentando, exponencialmente, com a diminuição do tamanho das partículas. O somatório das superfícies de uma certa massa de sedimento constituído por argila é cerca de um milhão,  $10^6$ , de vezes superiores à de uma de constituição arenosa.

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados das análises efetuadas nas frações granulométricas menores do que  $63 \mu\text{m}$ , fração lama de amostras coletadas em três pontos, que representam distintos setores, da bacia do rio Ribeira de Iguape. Os pontos escolhidos foram um no rio Betari, situado nos contrafortes da serra de Paranapiacaba, e dois no rio Ribeira, um no médio curso, próximo à cidade de Itapeúnas, e outro à entrada do Valo Grande (Fig. 3.1).

Estas amostras foram submetidas a análises granulométrica, de conteúdo de matéria orgânica, de metais e mineralógicas.

## 5.2 - Resultados Granulométricos

Os resultados das análises granulométricas das amostras estudadas estão apresentados na Tab. 5.1.

frações granulométricas	rio Betari	Itapeúnas	Valo Grande
	Porcentagem		
fração areia	88	72	44
fração silte	9	21	35
fração argila	3	7	21
fração lama (silte + argila)	12	28	56

Tabela - 5.1- Composições granulométricas de sedimentos do rio Ribeira de Iguape.

O comportamento da frações granulométricas areia, silte e argila das amostras de sedimentos, coletadas na bacia do rio Ribeira, está representado na forma de histograma na Fig. 5.1.

As distribuições das frações granulométricas, neste três pontos estudados, refletem as diferentes condições energéticas existentes entre o rio Betari, situado nos contrafortes da serra de Paranapiacaba, e a do rio Ribeira, no seu médio curso e à entrada do Valo Grande.

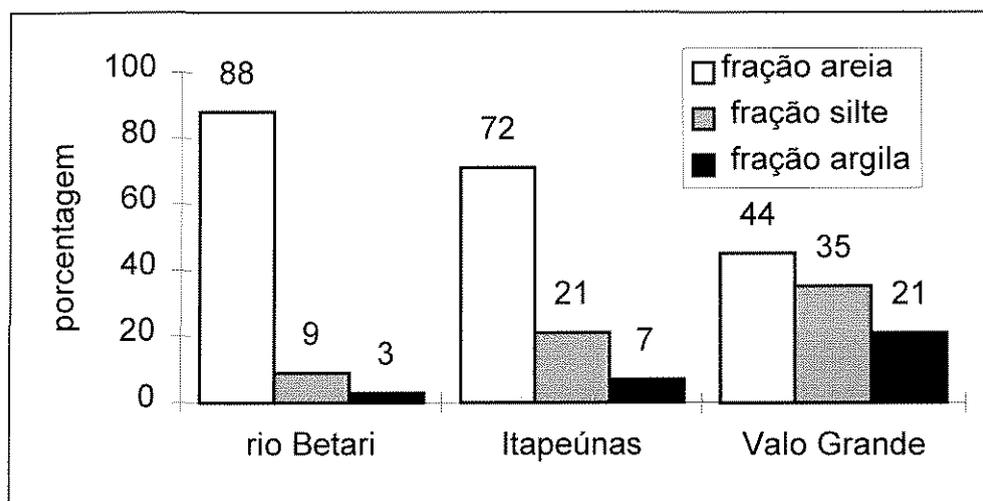


Figura 5.1 - Comportamento das frações granulométricas das amostras de sedimentos do rio Ribeira.

O rio Betari apresenta regime hidrológico torrencial e o espectro granulométrico de seus sedimentos varia de matacões métricos à fração argila.

O rio Ribeira de Iguape, a montante de Itapeúnas, apresenta canal profundamente encaixado pelos flancos de seu vale mas, a partir daí, passa a

apresentar deposição de sedimentos na forma de barras de ponta nas porções convexas de sua curvas.

Na embocadura do Valo Grande, as amostras foram coletadas no remanso que corresponde ao início do canal que, à época da coleta, apresentava-se fechado.

Entre Itapeúnas e o Canal do Valo Grande o rio Ribeira apresenta a formação de extensas planícies e, também recebe o aporte das significativas contribuições dadas pelas vazões dos rios Juquiá e Jacupiranga além de outros corpos d'água menores.

### **Mineralogia**

A análise mineralógica, por difração de raio X, do sedimento foi executada na fração granulométrica menor que 2  $\mu\text{m}$ , livre da presença do mineral quartzo. A seguir são indicados os tipos de minerais de argila encontrados nas amostras estudadas.

A amostra coletada no rio Betari, detectou as bandas características dos argilominerais caolinita,  $[\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4]$ , e do grupo da illita sódica  $[(\text{Na}, \text{K}) \text{Al}_2 (\text{Si}_3 \text{AlO}_{10}) (\text{OH})_4]$ .

A amostra coletada no alto curso do rio Ribeira, nas proximidades da cidade de Itapeúnas-SP, revelou a presença dos argilominerais caolinita,  $[\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4]$  e illita,  $[\text{KAl}_2 (\text{Si}_3 \text{AlO}_{10}) (\text{OH})_2]$ .

A amostra coletada no baixo curso do rio Ribeira, à entrada do Valo Grande, apresentou as bandas dos argilominerais do grupo da illita,  $[\text{KAl}_2 (\text{Si}_3 \text{AlO}_{10}) (\text{OH})_2]$  da montmorillonita  $[\text{Na}_{0,3} (\text{Al}, \text{Mg})_2 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot x \text{H}_2]$  e da caolinita  $[\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4]$ .

## Resultados Químicos

### Matéria orgânica

O comportamento da matéria orgânica, Fig. 5.2, ao longo do rio Ribeira apresentou um acréscimo que pode ser considerado decorrente da perda de energia de transporte do corpo d'água e é análogo ao observado ao da fração argila, Tab. 5.2 e Fig. 5.3.

Matéria orgânica em porcentagem.	rio Betari	Itapeúnas	Valo Grande
	3,8	4,6	6,7

Tabela 5.2 - Teores de matéria orgânica dos sedimentos coletados na bacia do rio Ribeira de Iguape

A associação entre ambas deve-se à similaridade entre os seus comportamento no meio fluvial. Tanto a matéria orgânica como a fração argila apresentam comportamento no limiar do campo dos colóides, onde as ações da força da gravidade e da hidrodinâmica do meio fluído perde importância para as interações do tipo Browniana.

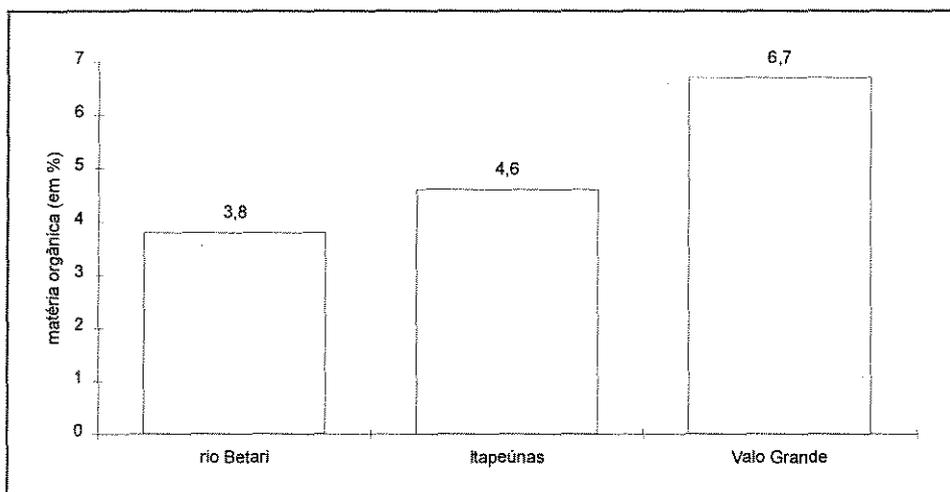


Figura 5.2 - Comportamento dos teores de matéria orgânica nas amostras de sedimentos coletadas na bacia do rio Ribeira de Iguape

A polaridade resultante na superfície dos sólidos, em especial, dos argilominerais, e da matéria orgânica tendem a associá-los formando partículas, flóculos, que voltam a ser regidas pela condições de energia do meio aquático.

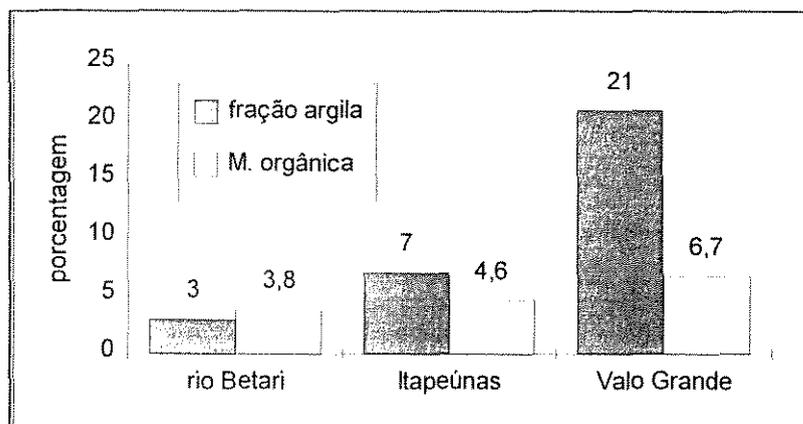


Figura 5.3 - Comparação entre os resultados de conteúdos de matéria orgânica e da fração granulométrica argila dos sedimentos.

### Concentrações de metais

Os resultados das concentrações de metais na fração menor que 63  $\mu\text{m}$  são apresentados na Tab. 5.3 através da média e o desvio padrão de três determinações.

concentrações em $\mu\text{g/g}$	Betari		Itapeúnas		Valo Grande	
	média	d. p.	média	d. p.	média	d. p.
[Pb]	617	29	347	6	90	0
[Cu]	54	4	39	21	21	11
[Zn]	396	17	274	13	101	2
[Fe]	42422	2104	23815	403	24002	958
[Ba]	45	0	71	2	16	1
[Al]	10633	1501	15067	4070	31000	1559
[Cd]	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	-

Tabela 5.3 - Composição química, em  $\mu\text{g/g}$ , da fração 63  $\mu\text{m}$  de sedimentos do rio Ribeira de Iguape.

A concentração de metais, Fig. 5.4, entre o rio Betari até o Valo Grande, apresenta significativa queda. Comportamento que pode ser associado, principalmente, ao efeito diluidor, decorrente da contribuição dada por outros corpos d'água e, secundariamente, pela retenção de finos depositados ao longo do rio em ambientes de remansos e sobre as planícies quando de eventos de inundações.

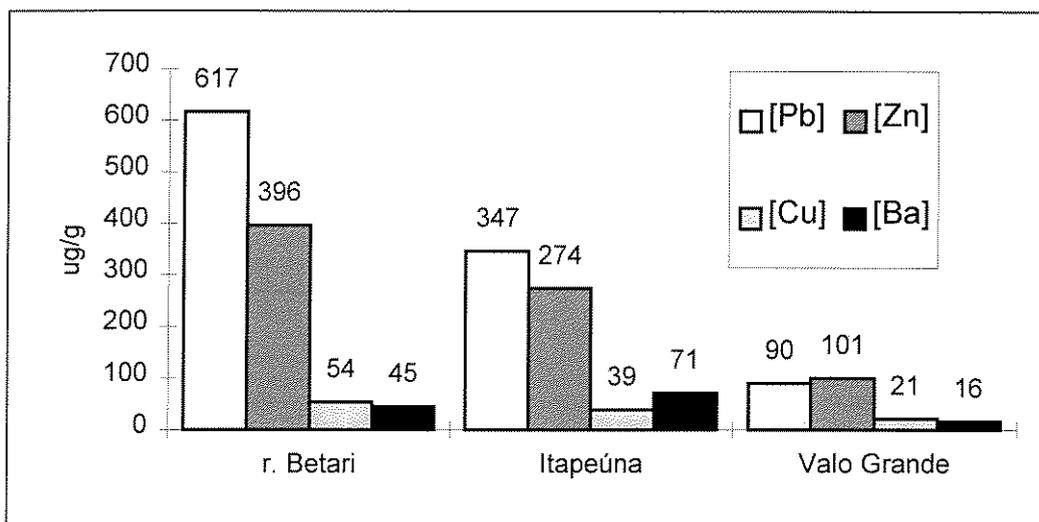


Figura 5.4 - Comportamento das concentrações de chumbo, zinco, cobre e bário, na fração menor que 63 µm de sedimentos coletados ao longo do rio Ribeira de Iguape.

O efeito de diluição é provocado pela contribuição de sólidos em suspensão carregados por diversos corpos d'água que afluem para o rio Ribeira.

Com os dados de vazões mensais e de resíduos totais do rio Ribeira apresentados nas tabelas 3.1; 3.3 e 3.4, capítulo III, foi possível calcular e comparar as cargas de sólidos em suspensão destas duas estações, Tab. 5.4

	jan	fev	mar	abr	mai	jun	jul	ago	set	out	nov	dez	média
Vazões médias (m <sup>3</sup> /s)	136	136	116	101	104	112	99	73	32	106	109	113	103
Res. totais médios (mg/l)	317	130	238	106	109	153	181	142	145	112	285	129	171
Carga em Itaoca (c I) (kg/s)	43	18	28	11	11	17	18	10	5	12	31	15	18
Vazões médias (m <sup>3</sup> /s)	535	589	592	454	428	379	356	292	330	381	430	438	434
Resíduos totais (mg/l)	127	134	104	111	89	99	78	98	92	92	119	97	103
Carga em Registro (c R) (kg/s)	68	79	62	50	38	38	28	29	30	35	51	42	46
razões c R/c I	2	4	2	5	4	2	2	3	5	3	2	3	3

Tabela 5.4 - Cálculo das razões mensais entre as cargas de sólidos em suspensão carregados pelo rio Ribeira em Itaoca e Registro

A razões entre as cargas de sólidos em suspensão nas águas do rio Ribeira entre as estações Registro (c R) e de Itaoca (c I), Tab. 5.4, variaram de, no mínimo, 2 nos meses janeiro, junho, julho e novembro a, no máximo, de 5 nos meses de abril e setembro, com a média anual situando-se em 3. Isto é, a carga de sólidos em suspensão nas águas do rio Ribeira é, em Registro, em média, três vezes maior do que em Itaoca.

Este aumento de carga sólido em suspensão nas águas do rio Ribeira, em Registro, é decorrente da contribuição de um grande número de corpos d'água que, em muitos casos, são muito mais caudalosos que os rios Betari e Rocha, onde abrigam-se duas das principais fontes identificadas de contaminação por metais.

Este incremento de sólidos em suspensão contribui para a diluição observada nas concentrações de chumbo, zinco e cobre, na fração lama das amostras de sedimento coletadas no rio Ribeira.

Estas duas estações apresentam razões, entre suas concentrações de metais, de 3,8; 2,7 e 1,9 respectivamente para o chumbo, zinco e cobre. Estas razões, em especial as do chumbo e o zinco, são muito próximas da obtida entre as médias anuais da carga de sólidos em suspensão, de 3.

Portanto temos que a redução observada nas concentrações de metais, na fração lama, entre as estações de Itapeúnas e do Vale Grande foi promovida pela contribuição, de sólidos em suspensão, originados em setores da bacia do rio Ribeira que apresentam baixas concentrações destes metais.

Este sólidos suspensos com menores concentrações de metais, ao entrarem na composição da fração lama dos sedimentos, promovem a diluição das contribuições originadas na região do Alto Vale do Ribeira onde encontram-se as principais fontes de metais.

## Capítulo VI - Aplicação de isótopos de chumbo no rastreamento das fonte de contaminação do rio Ribeira

### 6.1 - Apresentação

Gulson (1986) apresenta e discute a evolução da aplicação de isótopos de chumbo, desde as clássicas aplicações como instrumento de datação a estudos de gênese de depósitos minerais. As assinaturas isotópicas dos minérios em conjunto com outras características dos depósitos passaram a fornecer importantes nos estudos sobre os seus ambientes de formação.

Holmes, 1946 e Houtermans, 1946; apud Faure (1986) formularam, independentemente, modelos similares de datação baseando-se nas premissas de que nosso planeta era, originalmente, fluido e homogêneo, que os elementos U, Th e Pb eram uniformemente distribuídos, que em toda parte ocorria a mesma composição isotópica do Pb " primordial" e, quando a crosta começou a endurecer, surgiram diferenças regionais na razão U/Pb como resultado do decaimento radioativo natural do urânio para o chumbo.

O urânio ocorre sob três formas de isótopos naturais:  $^{238}\text{U}$ ;  $^{235}\text{U}$ ; e  $^{234}\text{U}$  e o tório, primariamente, como o isótopo  $^{232}\text{Th}$ , todos eles são radioativos.

As séries dos isótopos  $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ ;  $^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$ ; e  $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$  apresentam três extensas seqüências de componentes formados pelo processo de decaimento radioativo. Nestas três séries são formados, ao todo, 43 isótopos de 12 elementos diferentes como componentes intermediários. Nenhum destes elementos é membro de mais de uma série e, como produtos finais, apresentam distintos isótopos de chumbo.

A segregação do chumbo e do urânio, promovida pelo processo de cristalização da galena, faz com que as razões isotópicas do chumbo neste mineral sejam preservadas inalteradas a partir daquele momento. Isto ocorre porque o urânio, que eventualmente poderia permanecer no cristal de galena, apresenta-se em baixas concentrações quando comparado com a do chumbo. Os produtos, portanto, do decaimento deste urânio não seriam capazes de promover alterações significativas nas composições isotópicas do mineral.

Segundo Gulson (1986) a base da prospecção geoquímica que utiliza o método de isótopos de chumbo assenta-se no fato de que diferentes tipos de mineralizações apresentam distintas assinaturas isotópicas e que estas não sofrem alterações nos diversos estágios de sua evolução metalogenética e dos processos intempéricos superficiais.

Ao longo da drenagem ocorre o aporte de sedimento originados de distintos pacotes litológicos com diferentes históricos de formações e, portanto, com diferentes razões isotópicas.

A lavra de depósitos minerais e o beneficiamento dos minérios de chumbo executados na bacia foram desenvolvidas, historicamente, sem preocupações ambientais, com o lançamento de rejeitos dos processos de beneficiamento diretamente nas drenagens.

Estes procedimentos podem ter influenciado fortemente a composição isotópica exibida pelos sedimentos em decorrência, principalmente, das altas concentrações de metais envolvidas.

O sedimento deverá representar a mistura entre chumbos de distintas origens e a razão isotópica encontrada nele deverá ser a média ponderada destas contribuições.

O estudo, desenvolvido, neste trabalho, constou da comparação entre os resultados das razões entre isótopos de chumbo obtidos nos sedimentos com as obtidas por Tassinari et al. (1990) e Daitx (1996) em galenas, provenientes dos dois tipos de jazimentos, Panelas e Perau.

Como parte do minério refinado na Plumbum advém de depósitos andinos fanerozóicos, definiu-se, também, o campo de variação destes depósitos, com base nas determinações feitas por Gunnesch et al. (1990), em 18 depósitos, de 9 distritos minerais plumbíferos, localizados na região central dos Andes peruanos.

As determinações máximas e mínimas, apresentadas na Tab. 6.1, foram extraídas dos dados gerados por Tassinari et al. (1990), Daitx (1996) e Gunnesch et al. (1990), e com eles definiu-se os campos de variações destes três tipos de depósitos

razões isotópicas	tipo Perau	tipo Panelas	tipo Andes
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	16,157 a 16,505	16,520 a 17,273	18,460 a 19,260
$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	15,466 a 15,570	15,47 a 15,780	15,612 a 15,741
$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	36,370 a 36,763	37,040 a 38,243	38,476 a 39,502
$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	1,045 a 1,050	1,068 a 1,095	1,173 a 1,234

Tabela 6.1 - Variações máximas e mínimas das composições isotópicas de chumbo em galena de depósitos do tipo Perau e Panelas e Andes peruanos.

As amostras, numeradas em ordem crescente no sentido do curso dos corpos d'água, de montante a jusante, estão localizadas na Fig. 6.1 e serão sucintamente descritas a seguir.

A amostra **1** foi coletada, em fevereiro de 90, no rio Ribeira de Iguape em local situado a montante da cidade de Ribeira-SP e de todas as minas de chumbo conhecidas.

A amostra **2** foi coletada no rio Laranjal, em fevereiro de 1995, a jusante da mina Barrinha, jazimento do tipo Panelas, Daitx (1996).

A amostra **3** foi coletada no rio Canoas, em fevereiro de 1995, a jusante da mina da jazida homônima, do tipo Perau.

A amostra **4**, única que não é de sedimento, foi coletada na pilha de rejeitos da indústria Plumbum S.A. Esse depósito foi utilizado, exclusivamente, para estocar o rejeito, rico em barita, gerado no processamento do minério da mina Canoas do tipo Perau.

As amostras **5**, coletada entre fevereiro de 1990 e maio de 1991, e **5a**, em fevereiro de 1995, são do rio Betari, próxima ao bairro da Serra, à jusante da mina Furnas, do tipo Panelas.

As amostras **6** e **7** foram coletadas no rio Ribeira de Iguape próximas, respectivamente, das cidades de Itapeúnas-SP e de Registro-SP, a amostra **8**, no mesmo rio, à entrada do Valo Grande e a amostra **9** na foz do canal original do rio Ribeira, situado ao norte da cidade de Iguape-SP, todas coletadas entre fevereiro de 1990 e maio de 1991.

A amostra **10** é do canal do Mar Pequeno, na margem norte da Ilha Comprida, a nordeste da cidade de Iguape, em águas sob forte influência marinha.

A amostra 11 é do centro do Mar Pequeno, a meia distância entre as cidades de Iguape e Cananéia, no local conhecido como pedra do Farol, ou do Tombo, onde ocorre o encontro das frentes de marés que entram pelas barras de Cananéia e de Iguape.

As concentrações de chumbo destas amostras estão apresentadas na tab. 6.2.

pontos	1	2	3	4	5	5a	6	7	8	9	10	11
[Pb], em µg/g	6	845	47	2800	560	863	391	90	110	26	9	56

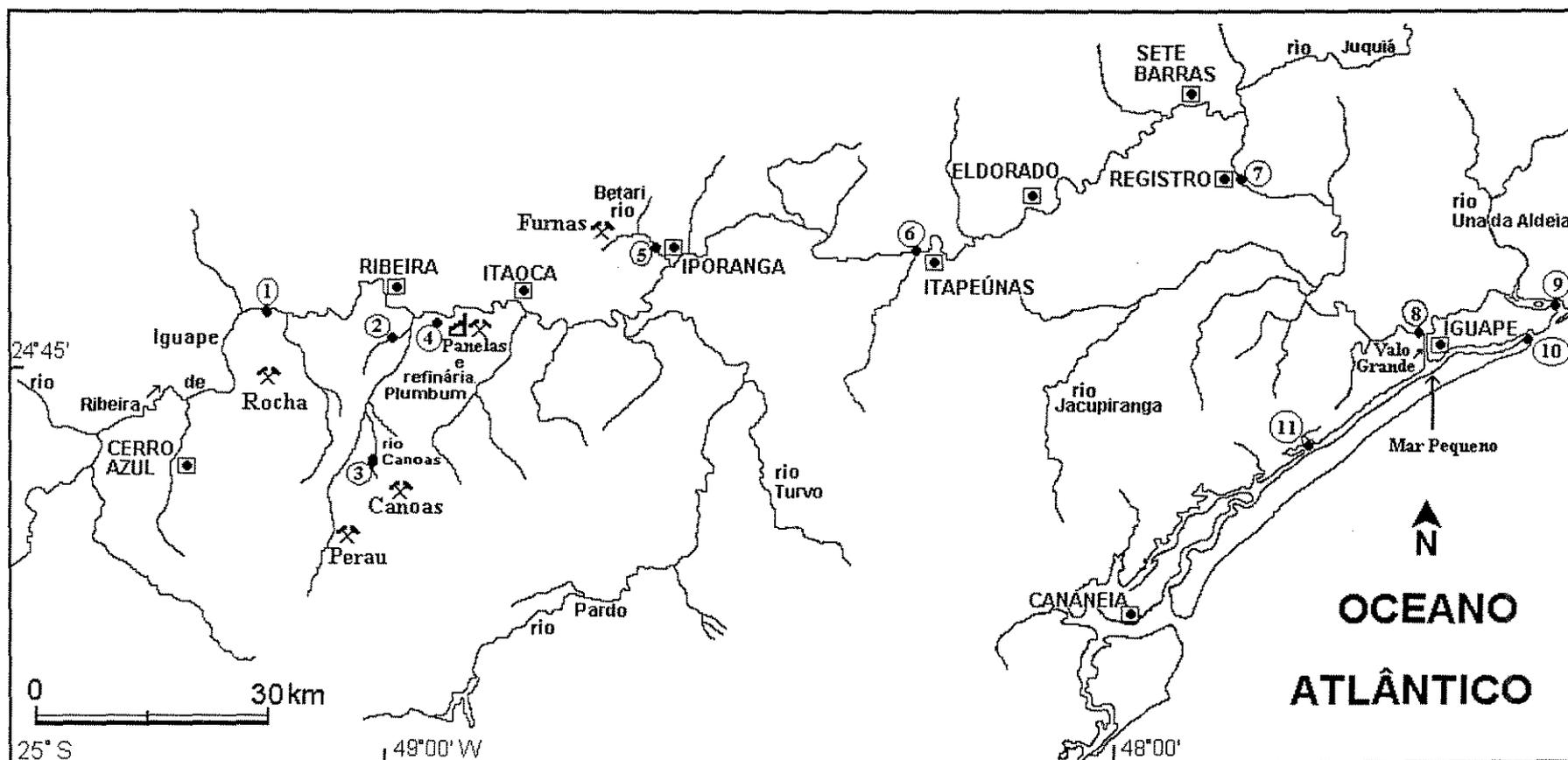
Tabela 6.2 - Concentrações de chumbo das amostras de sedimento de corrente.

## 6.2 - Resultados

As composições isotópicas de chumbo das amostras analisadas estão apresentadas na tabela 6.3.

amostra	leitura	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$2\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$2\sigma$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$2\sigma$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
1	1	18,028	0,023	15,571	0,029	38,916	0,097	1,158
2	1	17,057	0,024	15,546	0,031	37,476	0,098	1,097
3	1	16,930	0,020	15,549	0,028	37,305	0,090	1,089
	2	16,891	0,020	15,58	0,028	37,329	0,090	1,084
4	1	16,477	0,021	15,538	0,031	37,163	0,100	1,060
	2	16,512	0,027	15,576	0,032	37,231	0,123	1,059
5	1	16,975	0,022	15,549	0,030	37,628	0,092	1,091
	2	17,004	0,021	15,602	0,031	37,789	0,096	1,090
5a	1	16,937	0,022	15,516	0,028	37,230	0,092	1,092
6	1	16,873	0,020	15,510	0,029	37,507	0,092	1,088
	2	16,897	0,021	15,543	0,028	37,619	0,091	1,087
7	1	17,045	0,021	15,528	0,028	37,827	0,090	1,097
	2	17,068	0,021	15,537	0,028	37,918	0,090	1,096
	3	17,058	0,021	15,56	0,028	37,893	0,091	1,096
8	1	17,076	0,021	15,557	0,028	37,845	0,090	1,098
	2	17,085	0,021	15,568	0,029	37,886	0,092	1,098
9	1	17,109	0,022	15,537	0,032	37,515	0,102	1,101
10	1	17,277	0,020	15,548	0,028	37,842	0,090	1,111
11	1	17,043	0,020	15,533	0,028	37,421	0,090	1,097

Tabela 6.3. Razões isotópicas de chumbo determinados nas amostras estudadas.



- CIDADE
- ③ PONTO DE COLETA



Figura 6.1 - Localização dos pontos de coleta de amostras de sedimento submetidas a determinação de suas composições isotópicas de chumbo.

As razões isotópicas das amostras apresentadas na Tab. 6.3 foram representadas nos diagramas  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \times ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (Fig. 6.2);  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \times ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (Fig. 6.3);  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \times ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (Fig. 6.4).

No diagrama da Fig. 6.2 também foram representados os intervalos das razões isotópicas para os depósitos dos tipos Perau e Panelas e Andes peruano.

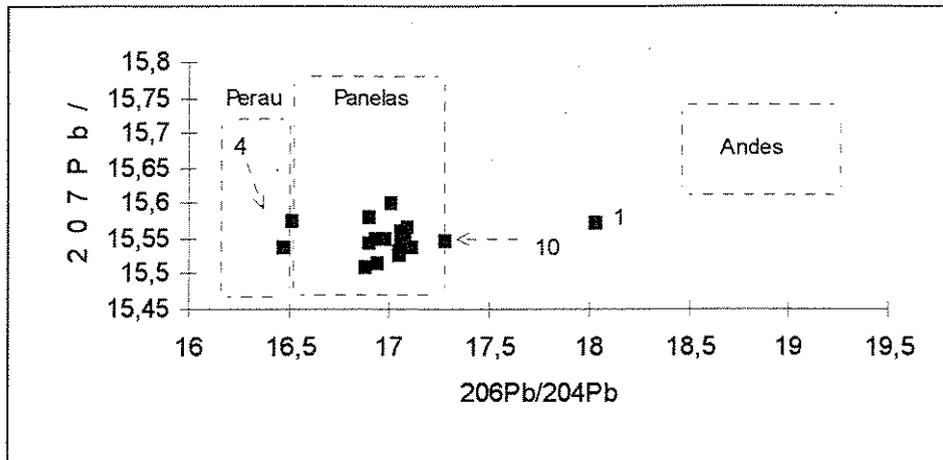


Figura 6.2: Diagrama  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \times ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ .

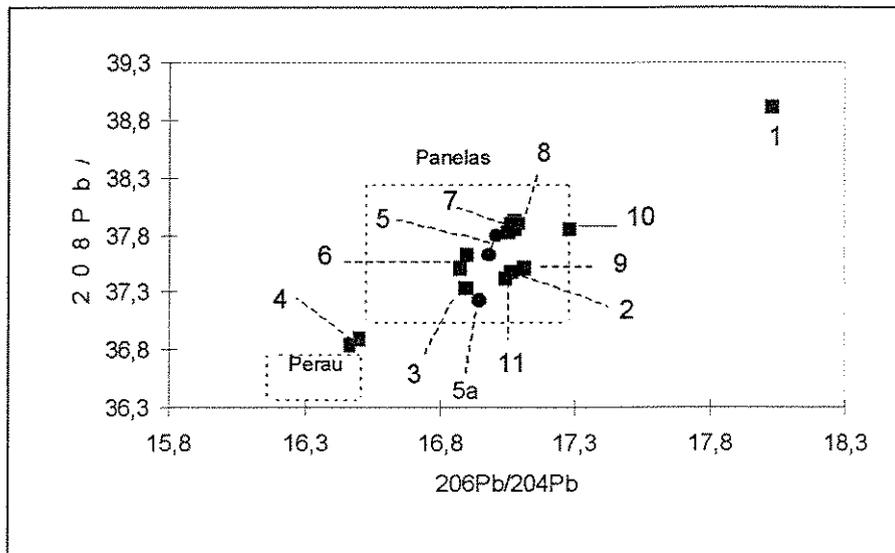


Figura 6.3 - Diagrama  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ .

Os diagramas das Fig. 6.2 e 6.3 mostram que, com exceção apenas das amostras 1 e 4, todas as demais apresentaram razões isotópicas situadas no interior do campo das galenas provenientes das jazidas do tipo Panelas.

A razão isotópica da amostra 1 situou-se entre o campo Panelas e Andes e foi a que apresentou as razões mais elevadas entre todas as

analisadas. Este resultado representa as contribuições oriundas dos terrenos vulcânicos e sedimentares proterozóicos e de granitoídes, de idade Fanerozóica.

A amostra **4**, de rejeito da usina Plumbum, apresentou razões isotópicas que a colocam no campo Perau, porém próximas ao limiar do Pannels.

Esta configuração reproduziu-se, também, no diagrama da Fig. 6.4.

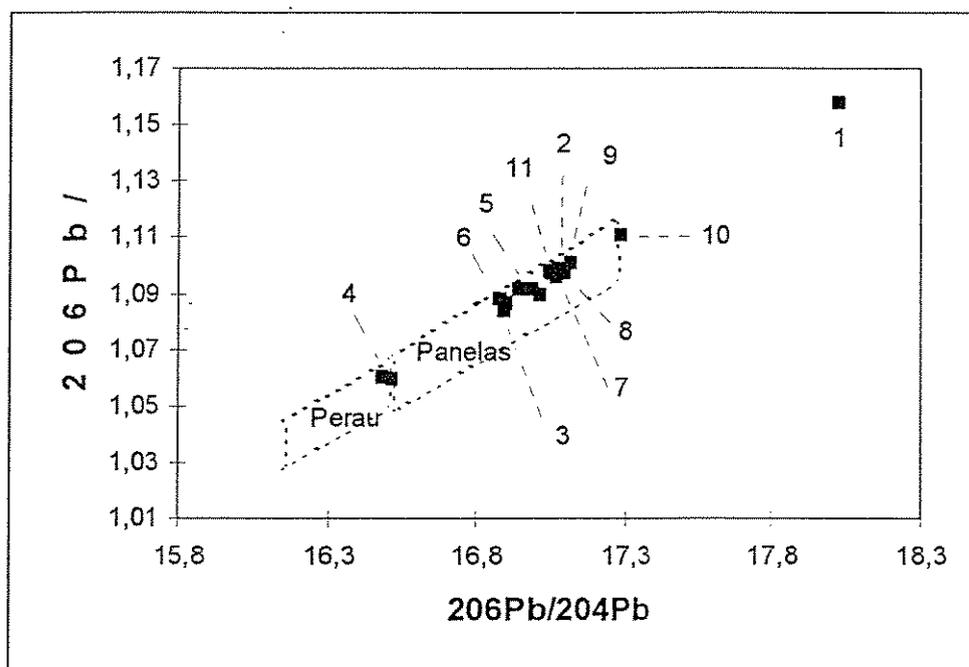


Figura 6.4 - Diagrama entre as razões isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  e  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ .

Este diagrama, Fig. 6.4, indica que as amostras de sedimentos coletadas ao longo do curso do rio Ribeira, apresentam, à medida que aproximam-se da foz, no geral, composições isotópicas mais modernas, com um gradativo deslocamento em direção à composição da amostra **1**.

Este comportamento das composições isotópicas dos sedimentos ao longo do rio é provocado por dois fatores:

A crescente entrada de chumbo carregados pelos afluentes que drenam litologias mais modernas, ao longo do curso.

Decréscimo da concentração do chumbo, observado ao longo do curso do rio Ribeira, com a conseqüente diminuição da participação relativa do chumbo advindo das jazidas Pannels e Perau.

A conjunção deste dois fatores atuam de forma que, a medida que o rio Ribeira aproxima-se da foz, Fig. 6.4, as razões isotópicas, fortemente influenciadas pelo chumbo das jazidas, vão sendo, gradativamente, diluídas e deslocadas em direção às da amostra 1.

A amostra 10 foi coletada na barra norte do canal do Mar Pequeno e é, entre as amostras de sedimentos coletadas a jusante das jazidas, a que apresentou a menor concentração de chumbo ( $6 \mu\text{g/g}$ ) e as razões isotópicas de chumbo mais recentes colocando-a no limiar do campo do Panelas.

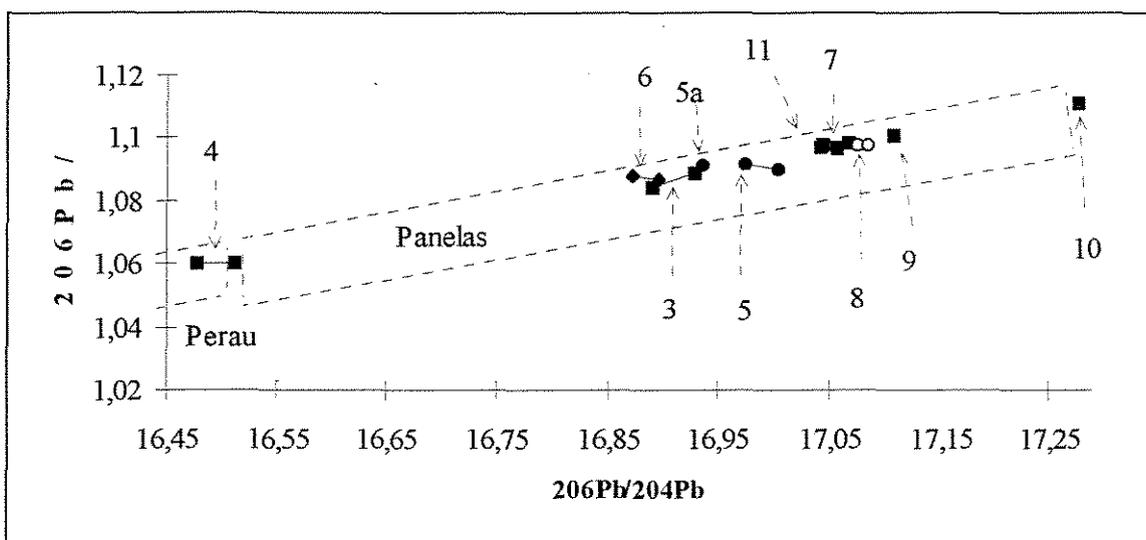


Figura 6.5: Detalhe do diagrama da Fig. 6.4.

Na Fig. 6.5, detalhe da 6.4, as amostras 6 e 11 apresentaram-se com comportamento diferenciado das demais.

A amostra 6 foi coletada próximo a cidade de Itapeúnas-SP, a jusante de toda a província mineral do Alto Ribeira e apresenta razões isotópicas mais baixas do que as amostras 2 e 5. A concentração de bário, desta amostra, é mais elevada do que as do rio Betari e a do Valo Grande (Tab. 5.3) o que permite admitir a possibilidade de que a razão isotópica da amostra 6 possa ter sido influenciada, naturalmente ou não, por chumbo advindo de jazidas do tipo Perau que são associadas à níveis baritíferos ou, então, a lançamento de efluentes de processos de beneficiamento deste tipo de minério.

A amostra 11, coletada no interior do Mar Pequeno, apresentou-se com composição isotópica próxima a da 8, coletada à entrada do Valo Grande.

A região do Mar Pequeno recebeu, durante décadas, a influência das águas do rio Ribeira pelo canal do Valo Grande. Este atalho artificial no qual se constitui o canal, para as águas do rio Ribeira pode ser a provável causa da

composição isotópica da amostra **11** situada entre as amostras **7** e **8**, em Registro, e a entrada do canal do Valo Grande.

Esta situação torna-se mais surpreendente quando é levada em conta que, em Registro, o rio Ribeira apresenta sedimento com elevada concentração de chumbo e que ainda não recebeu o seu principal afluente, o Juquiá, importante agente diluidor da carga de sedimento contaminado pelo distrito mineral situado na região do Alto Vale.

Outro resultado surpreendente é o da amostra do ponto **10**, cuja composição isotópica situou-se no limiar do campo Panelas, e foi coletada na região norte da Ilha Comprida. Esta amostra caracteriza-se por apresentar baixa concentração de chumbo e forte influência marinha na sua formação, mas sua razão isotópica foi influenciada por aporte de chumbo da jazida do tipo Panelas.

A amostra **2**, do rio Canoas, a jusante da mina homônima, coletada com a intenção de obter-se sedimento com a assinatura isotópica da jazida do tipo Perau, caiu no campo das razões isotópicas do Panelas, provavelmente pelo efeito diluidor de outros materiais carreados pelo rio Canoas. O minério extraído da mina Canoas era totalmente beneficiado na planta industrial da usina e, portanto, o seu processo extrativo apresentou pouca influência na contaminação dos sedimentos do rio Canoas.

Outra hipótese para explicar as razões isotópicas da amostra de sedimento do rio Canoas é a possível influência da presença, nesta jazida, de galenas com razões isotópicas mais elevadas decorrente da incorporação de chumbo de idades mais recentes. Daitx (1996) confirmou a ocorrência de galenas, nesta jazida, com características de remobilização hidrotermal que também observadas por Daitx & Venusso (1992).

### **6.3 - Conclusões parciais**

Os resultados das razões isotópicas obtidas nas amostras de sedimentos, e apresentadas nas Figs. 6.2, 6.3 e 6.4, demonstram que as razões isotópicas das amostras **2**, **5**, **6**, **7**, **8**, **9** e **11** sobrepõem-se ao intervalo de variação dos depósitos do tipo Panelas.

A amostra **4** apresentou razões isotópicas que a colocaram no intervalo de variação dos depósitos do tipo Perau, o que confirma a informação obtida

de que os rejeitos estocados na Plumbum originaram-se do processamento de minérios extraídos da mina Canoas.

Os resultados obtidos indicam, claramente, que a assinatura isotópica de chumbo dos sedimentos do rio Ribeira de Iguape são muito distintas das assinaturas de materiais mais jovens e atuais.

As amostras **9, 10 e 11**, de sedimentos coletadas na região litorânea, apresentaram razões isotópicas influenciadas pelas jazidas do tipo Panelas.

Apesar dos sedimentos de corrente receberem contribuições das diferentes litologias e solos existentes na área da bacia, a coincidência obtida entre as assinaturas isotópicas das amostras de sedimentos e as das galenas das jazidas minerais, ali localizadas, demonstram que as atividades de mineração e de beneficiamento de minérios das jazidas do tipo Panelas foram as que contribuíram com a maior parte do chumbo nelas contido. O minério das jazidas do tipo Perau tiveram influência mais discreta e localizada, em função de ter gerado minas menores e também pela característica de seu rejeito, rico em bário, que foi melhor disposto a espera de uma possível utilização econômica futura, e lá ficou com o encerramento das atividades da empresa.

Esta maior participação do chumbo das jazidas do tipo Panelas é corroborado pelo histórico da exploração das jazidas, que atribui a este tipo de jazimento, a maior parte das minas mais exploradas o que confirma as hipóteses de estudos anteriores, Tessler & Suguio (1987) e Eysink et al. (1987) sobre a origem da contaminação dos sedimentos do rio Ribeira de Iguape e da região lagunar-estuarina de Cananéia e Iguape.

A refinaria processou além dos minérios das minas locais, em especial da do Panelas e da do Rocha, concentrados importados, principalmente, de países Andinos e dos E.U.A.

Da demanda de minério concentrado usado pela Plumbum, em especial, em meados da década de 80, o importado representava 2/3 do volume consumido e apenas o restante era produzido pelas minas locais.

Os concentrados importados, por chegarem ao país já processados, não produziam rejeitos do mesmo tipo dos gerados pelo processo de enriquecimento dos minérios lavrados localmente, feito por flotação.

A forte influência do minério local nas razões isotópicas das amostras de sedimentos, a jusante do distrito mineral, mostra que a contaminação foi gerada, principalmente, pelas atividades de enriquecimento do minério extraídos das minas locais e que o processo siderúrgico e a extração mineral, propriamente ditos, participaram em menor proporção da contaminação constatada nos sedimentos do rio Ribeira.

A extensa distribuição e a alta concentração de chumbo, originado nas jazidas do tipo Panelas situadas a mais de 300 km acima da foz do rio Ribeira, ao longo de todo o curso deste rio implica que o transporte de chumbo deu-se, principalmente, na forma de particulados finos transportados em suspensão pelo corpo d'água.

A metodologia de análise isotópica de chumbo em sedimentos de corrente, utilizada neste trabalho, revelou-se adequada para distinção entre fontes com diferentes composições isotópicas.

Esta metodologia pode ser aplicada em outras províncias minerais, que contenham chumbo. Para isto é necessário dispor-se de dados isotópicos de chumbo para os minerais de minério bem como para as diferentes litologias, sedimentos e solos que são cortados pela rede de drenagem da província mineral.

## Capítulo VII - O material em suspensão

### 7.1 - O papel dos sólidos em suspensão em águas naturais

No ambiente aquático, os íons metálicos podem ocorrer associados à partículas orgânicas ou inorgânicas na forma de íons livres ou complexados com ligantes. Suas fontes são, principalmente, ligadas a processos de lixiviação e erosão de solos naturais ou antropicamente enriquecidos ou por lançamentos diretos, acidentais ou não, de efluentes domésticos ou industriais, com a mineração aí incluída.

Dependendo das características físicas e químicas, do meio aquático, a interação inicial pode dar-se diretamente no ciclo biológico ou então com as fases abióticas dos particulados suspensos ou diretamente com os sedimentos de fundo.

As espécies metálicas são inseridas no ciclo biológico, principalmente, através da incorporação direta de formas dissolvidas por processos físicos e químicos, como a osmose (p. ex.) ou por mecanismos orgânicos ativos dos materiais biológicos, conjuntamente com a ingestão de alimentos.

Os caminhos de saída do contaminante do meio aquático pode ser os mais diversos, como atividades pesqueira, de irrigação, de dragagem entre outras.

A Fig. 7.1 ilustra os principais caminhos que podem ser seguido pelos metais no ambiente aquático.

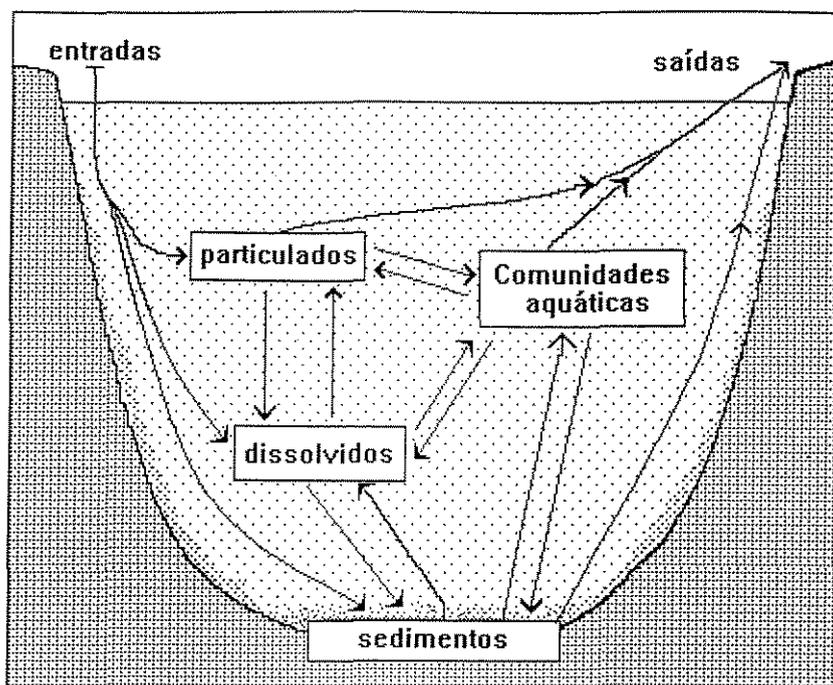


Figura 7.1 - Representação do perfil transversal de rio e dos principais caminhos dos elementos metálicos, modificado de Hart (1982).

## 7.2 - Principais formas de ocorrências e reservatórios de metais no sistema aquático

Os metais considerados como dissolvidos na coluna d'água ocorrem como cátions ( $M^{n+}$ ) porém, normalmente, na forma complexada (ML) com compostos coloidais ou com ligantes como o descrito pela reação  $M^{n+} + L \rightarrow ML$ .

Estes ligantes (L) podem ser orgânicos, como ácidos fúlvicos ou húmicos, ou inorgânicos, como íons bicarbonatos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos e fosfatos.

Nestas reações, os cátions metálicos agem como receptores de elétrons, ácidos de Lewis, e os ligantes como doadores de elétrons, bases de Lewis, segundo Ferreira (1994).

As partículas em suspensão na coluna d'água, analogamente aos sedimentos, retêm cátions metálicos na forma adsorvida ou absorvida e da mesma forma podem ser constituídas, também, por substâncias abióticas, orgânicas ou inorgânicas e bióticas, formadas por seres zoo ou fitoplanctônicos, que vivem em suspensão na coluna d'água.

Adotar-se-á neste trabalho a definição de que sólidos em suspensão, segundo Mudroch & Macknight (1991), é todo material particulado suspenso na coluna de um corpo d'água.

Como visto anteriormente, em águas naturais ocorrem compostos químicos dissolvidos assim como na forma de particulados. O limite considerado entre espécies dissolvidas e particuladas não é facilmente distinguível, especialmente, quando há a presença de substâncias coloidais envolvidas.

A forma de distinção mais adotada entre substâncias solúveis e particuladas na água é feita através da adoção de procedimento operacional de filtração d'água, por membranas com porosidade de 0,45  $\mu\text{m}$ . As substâncias que ficam retidas nesta membrana são consideradas como particuladas e as que passam como solúveis.

O material em suspensão tem as suas características ligadas diretamente aos complexos mecanismos de transformações por fenômenos físicos, químicos e biológicos, como os de decomposição, de mineralização, de dissolução, de adsorção, de coagulação, de precipitação e de co-precipitação.

As partículas estão sujeitas a estes fenômenos desde o momento da sua remoção, por erosão, passando pelo período de trânsito pela coluna d'água, pela sua decantação e indo até às primeiras fases da diagênese do sedimento.

O tempo de residência do material em suspensão na coluna d'água, responsável pela intensidade dos processos de transformação é, principalmente, regido pelas características dos fluxos descendentes, em ação sobre as partículas, imprimidas pelo corpo d'água. Tornando-se, à medida que deposita-se, o registro destes "momentos" físicos e químicos do corpo d'água, como uma página de um livro.

Segundo Hart (1982), é a associação que ocorre entre contaminantes e o material em suspensão a principal via de transporte tanto ao longo do corpo d'água como no ciclo biogeoquímico.

Os mecanismos de decantação de particulados em suspensão são dependentes das características de tamanho, formato e de densidade das partículas.

---

As partículas em suspensão com granulometria superior à fração argila, são mais suscetíveis à ação da força de gravidade. Portanto, o mecanismo de decantação destas partículas é função direta do tamanho das partículas e da energia do corpo d'água.

Em rios o comportamento das partículas em suspensão é regido, preferencialmente, através de movimentos circulares e apresentando, portanto, pequeno componente angular descendente ao longo do trajeto.

Por outro lado a força de gravidade tem ação muito restrita sobre as partículas com granulometria inferior à da fração argila. Estas partículas tendem a associarem-se a outros constituintes, formando compostos coloidais que são influenciados por movimentos do tipo Browniano, segundo Bittencourt (1978) apresentando, portanto, mobilidade horizontal infinitamente superior à vertical.

### **7.3 - Mecanismos de sorção de metais pelo material em suspensão**

O material particulado em suspensão na água tem importante e destacado papel na captura e concentração de metais pesados. A deposição destes particulados é reconhecida como um dos processos fundamentais para o entendimento dos ecossistemas aquáticos, especialmente, quanto aos processos de produção primária e de consumo de matéria orgânica, de captura, de transporte e de entradas de poluentes na cadeia alimentar das comunidades fito e zoo-bentônicas, refletindo nos organismos superiores, como peixes e ostras.

Os processos de captura de metais, a partir da sua forma dissolvida na água, pelo material em suspensão, foi designado por Schindler & Stumm (1987) como "scavenging", que pode ser traduzido por "captura" ou por adsorção.

O fenômeno de adsorção, segundo Gargioni (1991) ocorre quando uma espécie aquosa é capturada pela superfície externa de uma partícula sólida através de interações fracas do tipo íon-dipolo ou dipolo-dipolo, também conhecida como força de Van der Waals, promovendo a acumulação de materiais amorfos na superfície destas partículas.

Este fenômeno, típico de argilominerais, ocorre também, em outros tipos de particulados, por adsorção química, de forma análoga ao processo de

formação de complexos solúveis, com os sítios de adsorção, existentes nas superfícies dos particulados, fazendo as vezes do ligante.

Como o principal modo de adsorção de cátions dá-se por ação de superfície, é natural que os sedimentos de granulometria mais finas tenham ação mais efetiva na captura de cátions do que os sedimentos de granulometria mais grossa.

Uma amostra argilosa é constituída por um grande número de cristais, de tamanho normalmente inferiores a 4  $\mu\text{m}$ , e apresenta uma carga elétrica negativa superficial resultante apreciável.

As partículas mais importantes quanto aos processos de adsorção são, portanto, as que apresentam tamanhos das argilas e silte finos devido a sua grande superfície específica.

Jenne 1977 e Farrah et al. 1980; apud Hart (1982) sustentam que as argilas desempenham, no transporte, o papel de substrato recoberto por finas camadas de óxidos metálicos ou de filmes orgânicos. O tipo de recobertura dependerá das características de potencial redox (Eh) do meio que poderá apresentar-se positiva, oxidante e favorecer a formação de compostos óxido e hidróxidos ou negativa, redutora favorecendo a formação de compostos orgânicos e sulfetos, Hart (1982) e Salomons & Förstner, (1984).

Em ambiente redutores, com Eh negativo, isto é, com excesso de elétrons, a matéria orgânica e os sulfetos são os principais controladores químicos dos metais no meio.

Para ambientes oxidantes, com Eh positivo, como o do rio Ribeira, Gargioni (1991), expõe e discute modelos de adsorção de metais que ocorrem, principalmete, sobre superfícies de particulados recobertas por óxidos metálicos hidratados.

#### 7.4 - Estudo de áreas de captura de material em suspensão

O tempo de residência do material em suspensão na coluna d'água, responsável pela intensidade dos processos de transformação, é, principalmente, regido pelas características dos fluxos descendentes, em ação sobre as partículas, imprimidas pelo corpo d'água.

O rio Ribeira de Iguape, sazonalmente, apresenta grande variação em seu regime hidrológico. No período das chuvas, com o conseqüente aumento de suas vazões, ocorrem inundações nas planícies adjacentes e parte dos sólidos em suspensão nas suas águas, são carreados para fora do seu canal.

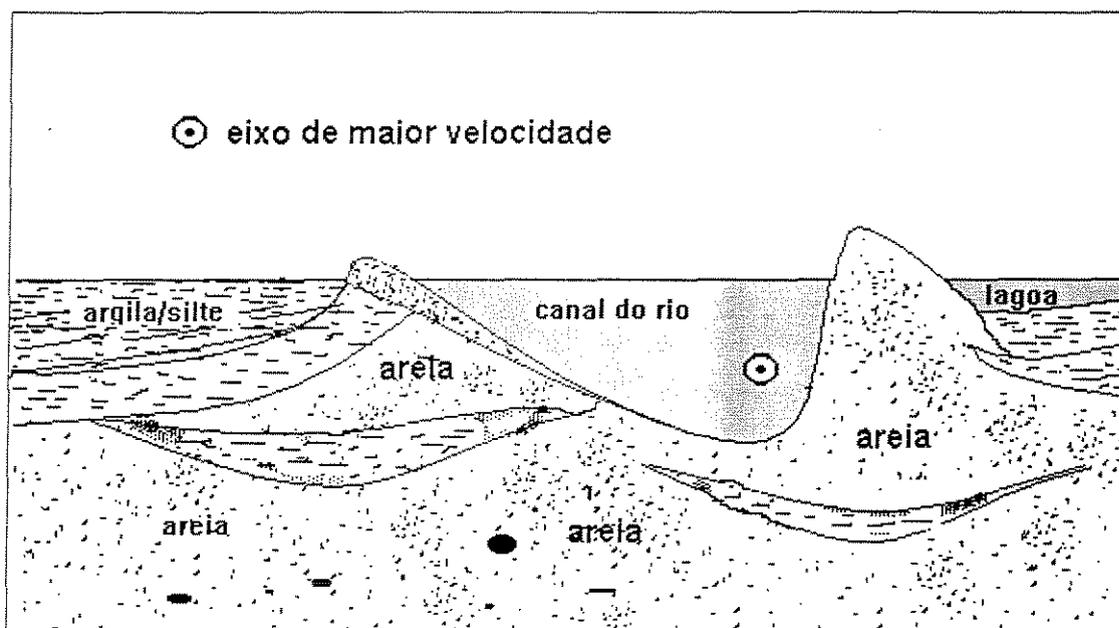


Figura 7.2 - Perfil esquemático de um meandro de rio, em planície aluvionar.

Durante o processo de recuo da enchente parte das águas extravasadas são capturadas por baixios ou lagoas, formadas por alças abandonadas de antigos canais.

A migração do canal do rio no interior da planície é movida pelo processo erosivo atuante nas margens dos setores côncavos de suas curvas, provocado pelo deslocamento do eixo de máxima velocidade da correnteza das águas do centro para a margem, (Fig. 7.2). Nas margens, situadas nos setores convexos das curvas, o processo que ocorre é o de deposição de sedimentos na forma de barras de ponta (Christofolletti, 1981).

Adotou-se, como forma alternativa de coleta de sólidos em suspensão, a obtenção de amostras destas lagoas seguindo, de forma geral, a proposição de Ottesen et al. (1989) que aplicaram esta técnica em campanhas de

prospecção geoquímica em depósitos quaternários dispostos ao longo de planícies aluvionares na Noruega.

#### **7.4.1 - A Planície de Sete Barras**

A planície aluvionar de Sete Barras foi selecionada como estação de coleta por sua extensão e por situar-se logo a jusante da província mineral e pelos dados de concentrações de metais nos sedimentos, apresentados no item 3.3.2, indicarem que ali ocorre significativa perda de capacidade de transporte das águas do rio e com conseqüente deposição de sólidos em suspensão e de metais.

Esta planície é formada por terrenos dispostos em dois níveis topográficos distintos, denominados de várzeas baixas e altas.

As várzeas baixas são formadas por sedimentos fluvio-lacustrinos depositados em áreas sujeitas a regime de inundações freqüentes, praticamente sazonais.

As várzeas altas são formadas, também, por sedimentos fluvio-lacustrinos depositados pelo rio e que, atualmente, encontram-se na forma de terraços, em nível topográfico um pouco acima da várzea baixa, sob a ação do trabalho de erosão do rio. São áreas sujeitas a raras inundações e que, quando ocorrem, são provocadas por frentes de cheias de grande magnitudes.

A campanha de amostragem foi executada no dia 21 de fevereiro de 1995, logo após a ocorrência da inundação da totalidade de suas áreas de várzea, tanto as baixas como as altas. Esta cheia constituiu-se em uma das maiores da história do vale do rio Ribeira, mas que foi suplantada pela do verão de 1997.

Nesse dia coletou-se amostras de sedimento, água e de sólidos em suspensão da calha do rio e dados físico e químicos das águas do rio e de

sedimentos da lagoa Nova, situada na várzea baixa, e na lagoa Laranjeiras, situada na alta.

As vazões do rio Ribeira, no mês de fevereiro de 1995, apresentaram média mensal de 673 m<sup>3</sup>/s, máxima em 1212 m<sup>3</sup>/s, mínima em 372 m<sup>3</sup>/s e no dia da coleta registrou-se a vazão de 567 m<sup>3</sup>/s, Fig. 7.3.

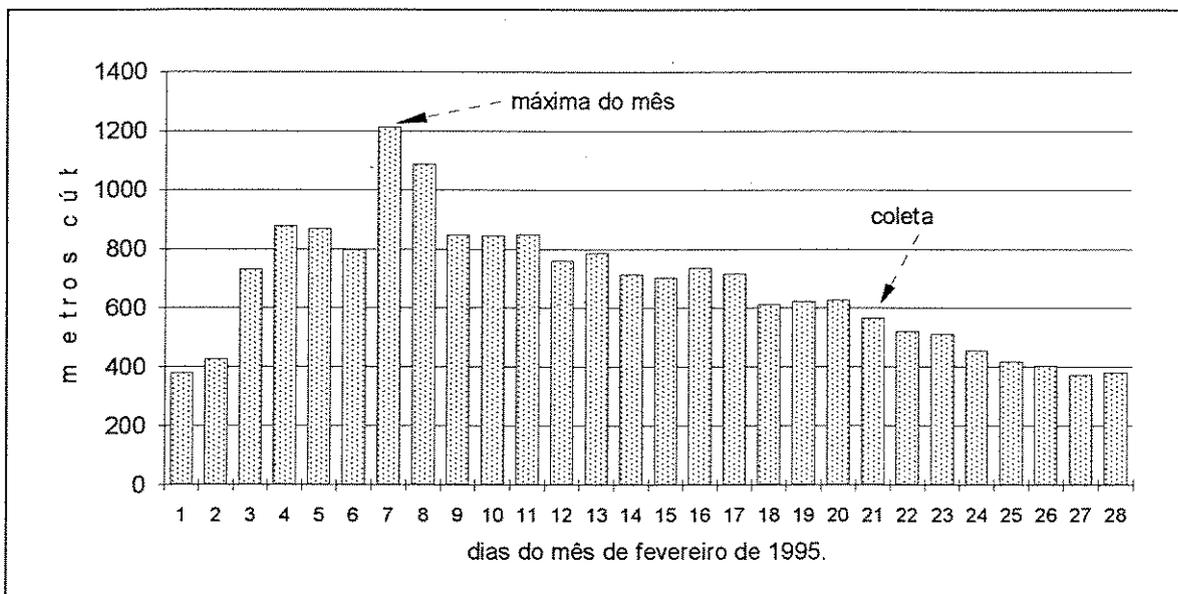


Figura 7.3 - Vazão diária do rio Ribeira de Iguape, no posto fluviométrico do DAEE/CTH, na cidade de Sete Barras, em fevereiro de 1995. Fonte: DAEE.

## 7.5 - Resultados

### 7.5.1 - Amostras do canal do rio

As amostras de água, sedimento e sólidos em suspensão do canal do rio Ribeira, na planície de Sete Barras, foram coletadas no ponto 1, Fig. 7.4.

#### Água

elementos	chumbo	zinco	cobre	ferro	sólidos em suspensão
água	<0,05	0,04	0,11	1,65	100

Tabela 7.1 - Concentrações de metais e de sólidos suspensos na amostra de água, em mg/l, coletada no rio Ribeira, em Sete Barras-SP.



### Parâmetros físicos-químicos

parâmetro	unidade	leitura
pH	unidade de pH	7,0 a 7,1
condutividade	ms/cm	0,07
turbidez	unidade de turbidez	160
Oxigênio dissolvido	mg/l	7,2
Temperatura	grau Celsius	24,1
Resíduo total	mg/l	100

Tabela 7.2 - Parâmetros físicos e químicos da água, no momento da coleta, do rio Ribeira de Iguape, em Sete Barras-SP.

A alíquota da água do rio analisada pertence a mesma amostra usada na obtenção da de sólido em suspensão, apenas acondicionadas em frascos separados, e preservada com a adição, no momento da coleta, de HNO<sub>3</sub> concentrado, até pH < 2. No procedimento analítico da Norma Cetesb L 5.012 as amostras de águas naturais não são submetidas a filtração prévia dos sólidos em suspensão.

Os resultados das concentrações de metais na amostra d'água do canal do rio, apresentados na Tab. 7.1, mostram que apenas o elemento cobre apresentou concentração superior ao limite máximo estabelecido pela resolução CONAMA nº. 20/86.

O limite de detecção para o chumbo adotado pelo laboratório da Cetesb é de 50 µg/l, superior ao limite máximo estabelecido pela resolução CONAMA nº. 20/86 de 30 µg/l.

A amostra d'água coletada no rio apresentou concentração de 10 miligrama de sólidos em suspensão por litro e estes, por sua vez, continham uma concentração 180, 241 e 71 µg/g de chumbo, zinco e cobre respectivamente.

Os parâmetros físicos levantados no momento da coleta de amostras no rio Ribeira, estação 1, mostrou que suas águas apresentavam-se pH neutro, 7,0 a 7,1 e concentração de oxigênio, 7,2 mg/l, próxima da saturação.

A amostra d'água do rio, com volume de 5 litros, resultou em uma massa seca de 498 mg. A concentração de resíduo total, ou de sólidos em suspensão, na água do rio Ribeira é, arredondando, 100 mg/l.

A alta turbidez e a concentração de resíduos (sólidos totais em suspensão e dissolvidos na água) são parâmetros que refletem as altas condições energéticas do caudal do rio no momento da coleta.

A região de Sete Barras não é ponto de coleta regular da rede de monitoramento da Cetesb e com o objetivo de verificar a consistência do dado de resíduo total obtido, recorreu-se aos que foram determinados para o ponto, situado logo à jusante, próximo à cidade de Registro, Tab. 7.3.

fev/83	fev/84	fev/87	fev/88	fev/89	fev/90	média	d. p.
181	152	105	156	76	84	126	43

Tabela 7.3 - Concentrações de resíduo total (mg/l) em água do rio Ribeira, em Registro-SP, nos meses de fevereiro. Fonte: Cetesb.

O dado de resíduo total na água do rio Ribeira, obtido em fevereiro de 1995, na cidade de Sete Barras-S.P, de 100 mg/l está absolutamente dentro da faixa da média e uma vez o desvio padrão (  $126 \pm 43$ ) da Tab. 7.3.

### Sólidos em suspensão

Os resultados das concentrações de metais das amostras de sólidos em suspensão n'água constam da Tab. 7.4.

elementos	chumbo	zinco	cobre	ferro
Sólidos em suspensão	180	241	71	49300

Tabela 7.4 - Concentrações de chumbo, zinco e cobre, em mg/l, em amostra de sólido em suspensão na água do rio Ribeira, em Sete Barras-SP.

O procedimento de obtenção da amostra de sólidos em suspensão, aqui adotado, é similar ao adotado pela Cetesb para a determinação da concentração de resíduo total n'água como parâmetro da qualidade das águas de corpos d'água continentais.

Por este procedimento obteve-se a massa de 498 mg de sólidos, suficiente para viabilizar a aplicação do método analítico usualmente utilizado para amostras de sedimentos, com abertura com água régia e leitura por espectrofotometria de absorção atômica para a obtenção das concentrações de metais.

Como a amostra de água não é submetida à filtração prévia pelo procedimento para a determinação do conteúdo de metais, os íons metálicos adsorvidos nas superfícies dos sólidos em suspensão são trocados pelos cátions  $H^+$  e solubilizando-se.

Com base na quantidade de sólidos em suspensão por litro d'água, de 100 mg/l, e de sua concentração de chumbo, 180  $\mu\text{g/g}$ , calculou-se que estes sólidos podem liberar até 18  $\mu\text{g}$  de Pb por litro d'água. Este resultado fica, de forma análoga à concentração de chumbo obtida na amostra d'água, abaixo da

concentração de 50 µg/l, limite de detecção da concentração de chumbo em água do procedimento analítico do laboratório da Cetesb.

Com base nos resultados obtidos foi possível, também, efetuar o cálculo da carga de sólidos em suspensão e de metais, a ele associados, em transporte nas águas do rio Ribeira.

Para o cálculo desta massa de sólidos em suspensão usou-se o resultado da concentração de resíduo total na água, a vazão do rio, no dia da coleta e assumiu-se como homogênea a distribuição da concentração de sólidos em suspensão na coluna d'água.

Vazão do rio em Sete Barras-SP no dia 21/02/95: 567 m<sup>3</sup>/s.

Massa de sólidos em suspensão (MSS) determinada: 100 mg/l ou 0,1g/l

Cálculo da Carga de Massa se Sólidos em Suspensão por segundo (CMMS/s):

$$\text{CMSS/s} = 567 \times (10^3) \text{ l/s} \times 0,1 \text{ g} = 56.700 \text{ g/s ou } 57 \text{ kg/s.}$$

Com base neste cálculo para a carga de sólidos em suspensão e assumindo as concentrações de metais obtidas de 180 µg/g de chumbo, 241 µg/g de zinco e 71 µg/g de cobre nestes como constantes por um período de tempo entre 1 segundo a 1 hora efetuou-se os cálculos para as cargas de metais que passaram, neste intervalo de tempo, associada ao material em suspensão nas águas do rio, resultados apresentados na Tab. 7.5.

elemento	grama por segundo	quilo por hora
chumbo	10,2	37
zinco	13,7	49
cobre	4,0	14

Tabela 7.5 - Cargas de metais, associadas ao material em suspensão, transportadas pelo rio Ribeira de Iguape.

Em função das características da amostragem este resultado representa apenas um período curto de tempo, o que torna-o um resultado instantâneo e assim deve ser interpretado.

O método de coleta de sólidos em suspensão adotado produz resultados que refletem apenas as condições instantâneas do meio amostrado que é, quando muito, extrapolável a curtos períodos de tempo, quando a homogeneidade do meio ainda pode ser admitida. Concordando com Vernet

et al. (1991), somente amostragens regulares e repetitivas podem assegurar a validade e conclusividade deste tipo de dados.

Portanto o procedimento de coleta aqui aplicado é apenas uma medida instantânea das características da água e, nisto, assemelha-se ao de filtração por membranas de 0,45 µm ou por centrifugação de amostras d'água.

Para se obter amostras de sólidos em suspensão que representem períodos de tempo maiores, deve-se utilizar outros tipos de aparato (armadilhas) que permitam a captura de sólidos em suspensão ou de decantados que representem intervalos de tempo maiores e determináveis ou então utilizar-se de áreas de capturas naturais como lagoas marginais, método aplicado neste trabalho e que será exposto à frente.

### Sedimento

Os resultados das amostras de sedimento coletadas no rio Ribeira, em Sete Barras-SP, estão na Tab. 7.6.

sedimento	chumbo	zinco	cobre	ferro
média	30,9	212	51,3	36000
Desvio padrão	0,2	15,9	1,5	2858

Tabela 7.6 - Concentrações de metais na amostra de sedimento, em µg/g, coletada no rio Ribeira, em Sete Barras-SP.

A amostra coletada pertence a margem esquerda do canal do rio e está associada a remanso, na parte convexa da curva do rio, e com, no máximo, 2 metros de profundidade.

A amostra apresenta cor e textura semelhantes às das lamas depositadas pela inundação sobre as várzeas.

Os resultados dos ensaios de determinação dos resíduos da amostra de sedimento estão na Tab. 7.7.

O resíduo volátil ou perda ao fogo da amostra de sedimento indica que 3,3% da amostra é constituída por substâncias voláteis e que são, em maior parte, orgânicas.

Resíduos em porcentagem	
Total	54,1
Fixo	50,8
Volátil	3,3
Umidade	45,9

Tabela 7.7 - Teores de resíduos na amostra de sedimento coletada no rio Ribeira, em Sete Barras-SP.

A fração lama deste sedimento, composta pela somatória da fração silte e argila (Tab.: 7.8) compõe 82% da amostra e representa o material que estava em processo de transporte, tanto por arraste como em suspensão, pelas águas turbulentas do canal do rio quando da passagem da frente de cheia.

Fração granulométrica	porcentagem
Fração areia (A)	18
Fração silte (S)	58
Fração argila (Ar)	24
Fração Lama (S+Ar)	82

Tabela 7.8 - Granulometria da amostra de sedimento coletada no rio Ribeira, em Sete Barras/SP.

As concentrações de metais encontradas nesta amostra de sedimento quando comparadas com as obtidas pela Cetesb (1991a) em fevereiro de 90, mostra que o elemento chumbo passou de 175 para 30,9  $\mu\text{g/g}$ , o cobre de 8,5 para 51,3  $\mu\text{g/g}$  e o zinco de 24 para 212  $\mu\text{g/g}$ .

Destes resultados o qual chama mais a atenção é a concentração de 212  $\mu\text{g/g}$  de zinco, muito elevada quando comparada com resultados de sedimentos, dali, obtidos anteriormente pela Cetesb (1991a).

## 7.5.2 - Amostras das lagoas marginais

### Várzea baixa

A lagoa Nova, situada no ponto 2, Fig.7.4, foi escolhida pelo bom estado de preservação de suas características naturais e estar situada na várzea baixa.

Desta lagoa extraiu-se coluna de sedimento subdividida em três partes iguais de 20 cm cada. O sedimento coletado apresentou cor e textura bastante homogênea, com composição argilácea, de cor amarela clara, com salpicos de concreções de óxido de ferro.

## Granulometria

Na Tab. 7.9 estão apresentados os resultados das determinações das composições granulométricas destas três amostras. Os resultados mostram que, ao longo do perfil, não ocorreu mudanças granulométricas marcantes, em especial, nas composições das frações areia e Lama.

frações granulométricas (em porcentagem).	Lagoa Nova		
	profundidade em centímetros		
	0 a 20	20 a 40	40 a 60
fração areia	4	4,5	4,6
fração silte	59	51	51
fração argila	37	45	44
Fração Lama (silte + argila)	96	95,5	95,4

Tabela 7.9 - Granulometria das amostras de sedimentos da lagoa Nova.

A fração argila apresenta, ao longo da coluna de sedimento, um pequeno e sutil incremento, da base ao meio da coluna, seguida de uma queda acentuada no topo. O comportamento desta fração pode ser interpretado como decorrente de aumento da energia de transporte das águas do rio, ao longo do tempo.

A Fig. 7.5 apresenta as composições granulométricas das amostras da coluna da lagoa Nova comparando-a com a da amostra coletada no ponto 1, no rio.

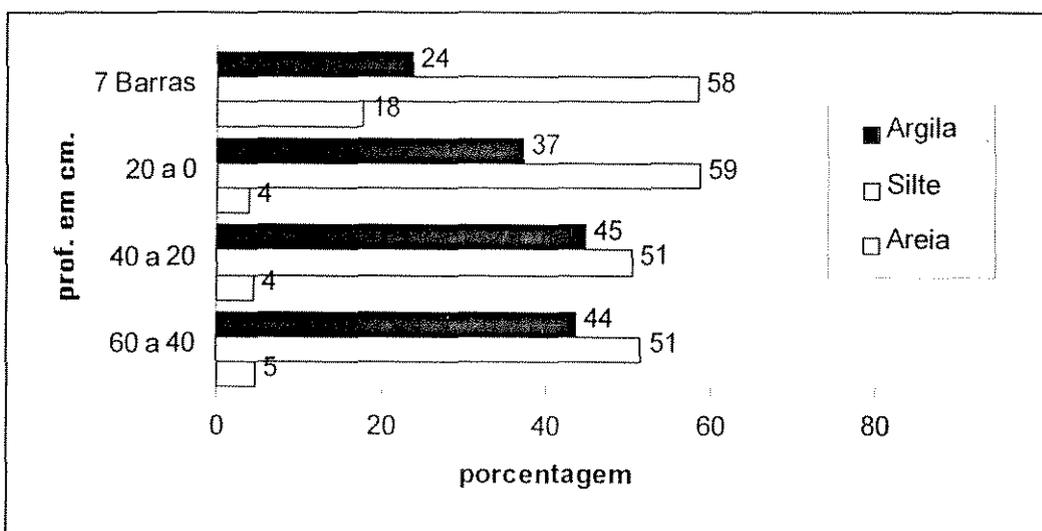


Figura 7.5 - Comportamento das composições granulométricas ao longo da coluna da lagoa Nova e da amostra de sedimento do rio Ribeira, em Sete Barras.

A comparação feita na Fig. 7.5 corrobora esta hipótese de ganho de energia no topo da coluna de sedimento. As amostras das camadas do fundo

e do meio da coluna, ambas com 51% de silte e as amostras do topo da coluna e da calha do rio apresentam, respectivamente, 59 e 58%. O topo da coluna da lagoa Nova é, granulometricamente, mais semelhante ao sedimento do canal do rio do que das amostras do resto da coluna.

A diferença básica é quanto aos teores das frações argila e areia. Enquanto na lagoa a fração argila varia entre 37 e 45% e a da areia está entre 4 e 5%, na amostra do rio a fração argila é de 24 e a da areia de 18%.

Os resultados demonstram que estas lagoas desempenham importante papel de retenção de finos, em especial da fração argila, carregados em eventos de cheia pelo rio Ribeira.

### Matéria orgânica

Os resultados das determinações dos teores de resíduos e umidade das amostras da lagoa Nova estão apresentados na Tab. 7.10.

resíduos	profundidade em centímetros		
	0 a 20	20 a 40	40 a 60
fixo	67	73	61
total	73	78	67
volátil	6	5	7
umidade	27	22	33

Tabela 7.10 - Teores de resíduos fixo, total, volátil e umidade das amostras da coluna de sedimento da lagoa Nova.

Desta tabela os resultados mais relevantes são os de resíduos voláteis que não apresentaram diferenças significativas ao longo da coluna. Os teores de matéria orgânica variaram ao longo da coluna entre 5 e 7 %.

### Análises químicas

Na Tab. 7.11 estão apresentados os resultados químicos analíticos das amostras da lagoa Nova. Foram analisadas as frações granulométricas menores que 180 µm das amostras de sedimentos.

metais	profundidade		
	0 a 20 cm	20 a 40 cm	40 a 60 cm
chumbo	39	192	158
zinco	115	163	159
cobre	42	71	64
ferro	46.000	49.000	45.000

Tabela 7.11 - Concentrações de metais, em µg/g, das amostras da coluna coletada na lagoa Nova.

Os resultados analíticos das concentrações de metais estão reapresentados no histograma da Fig. 7.6.

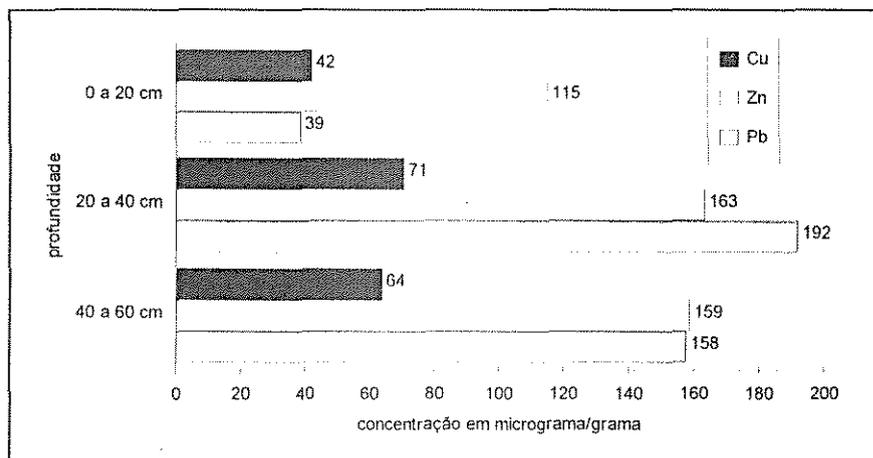


Figura 7.6 - Distribuição das concentrações de chumbo, zinco e cobre ao longo da coluna de sedimento da lagoa Nova.

A coluna de sedimento da lagoa Nova apresenta altas concentrações de chumbo, quando comparada com a de background regional de 16 µg/g, determinado pela CPRN (1974).

Os resultados de chumbo da base e do meio da coluna são próximos ao obtido para a amostra de sólidos em suspensão n'água coletada no canal do rio, com 180 µg/g, enquanto que a do topo apresentou-se mais próxima à do sedimento de fundo do canal do rio, de 30,9 µg/g.

O comportamento das concentrações do zinco ao longo da coluna acompanha, no geral, o do chumbo, com o mesmo incremento de concentração da base para o meio da coluna e queda, porém menos acentuada, entre a faixa intermediária e o topo.

Os resultados de zinco da base, 159 µg/g, para o meio da coluna, 163 µg/g quando comparada com a da amostra de sólidos em suspensão, 241 µg/g, não apresentaram-se tão próximas como o que ocorreu com o chumbo.

A amostra do topo da coluna, no caso do zinco, apresentou concentração de 115 µg/g enquanto que o sedimento do fundo do canal, com 212 µg/g, mostrou-se mais elevadas de forma diferente dos outros metais.

Todas as concentrações de zinco obtidas, tanto ao longo dos três níveis analisados da coluna, como as do material em suspensão e da amostra de sedimento do fundo do canal do rio Ribeira são elevadas quando comparadas com as concentrações de zinco de 46 µg/g consideradas como de background regional, pela CPRN (1974).

Na Fig. 7.6 os resultados das concentrações do elemento cobre ao longo da coluna da lagoa Nova mostram a mesma tendência de crescimento observadas para o chumbo e o zinco.

Os resultados mostram que há, entre os três elementos, um comportamento comum na distribuição de suas concentrações ao longo da coluna.

### Várzea alta

Na várzea alta, um pouco à jusante da cidade de Sete Barras, amostrou-se perfil de solo exposto, pela erosão, na barranca do córrego Laranjeiras que drena a área da lagoa homônima que, em função da sua atual posição topográfica, apresenta-se totalmente drenada e ocupada por bananal, ponto 3 da Fig. 7.4.

O perfil de solo, com exceção dos primeiros 10 a 15 cm, que apresenta muitas raízes e matéria orgânica que lhe confere uma cor marrom escuro, é bastante homogêneo, de composição argilácea, de cor amarela clara, com salpicos de concreções de óxido de ferro. Aparência muito semelhante às amostras coletadas na Lagoa Nova.

A amostragem foi executada, em uma porção recém desbarrancada, escavando-se uma calha de 30 cm de largura por 20 cm de profundidade por 1,4m de altura, aproximadamente, subdividida de 20 em 20 cm, gerando 7 amostras que representam a coluna do topo à base.

### Granulometria

Os resultados das análises granulométricas estão apresentados na Tab. 7.12.

Frações Granulométrica (em %)	Lagoa Laranjeiras						
	Profundidades em centímetros						
	140 a 120	120 a 100	100 a 80	80 a 60	60 a 40	40 a 20	20 a 0
fração areia	9,5	6,3	6,9	7,6	5,7	8,2	3,1
fração silte	57,1	60	63,7	61,3	61,5	61,2	56,1
fração argila	33,4	33,7	29,4	31,1	32,8	30,6	40,8
fração lama (silte + argila)	91	94	93	92	94	92	97

Tabela 7.12 - Granulometria das amostras coletadas no perfil da lagoa Laranjeiras.

Os sedimentos da lagoa Laranjeira apresentaram composição, da base à penúltima camada da coluna, entre 91 a 94% de partículas menores do que 0,063 mm. Na camada do topo esse teor passa para 97%.

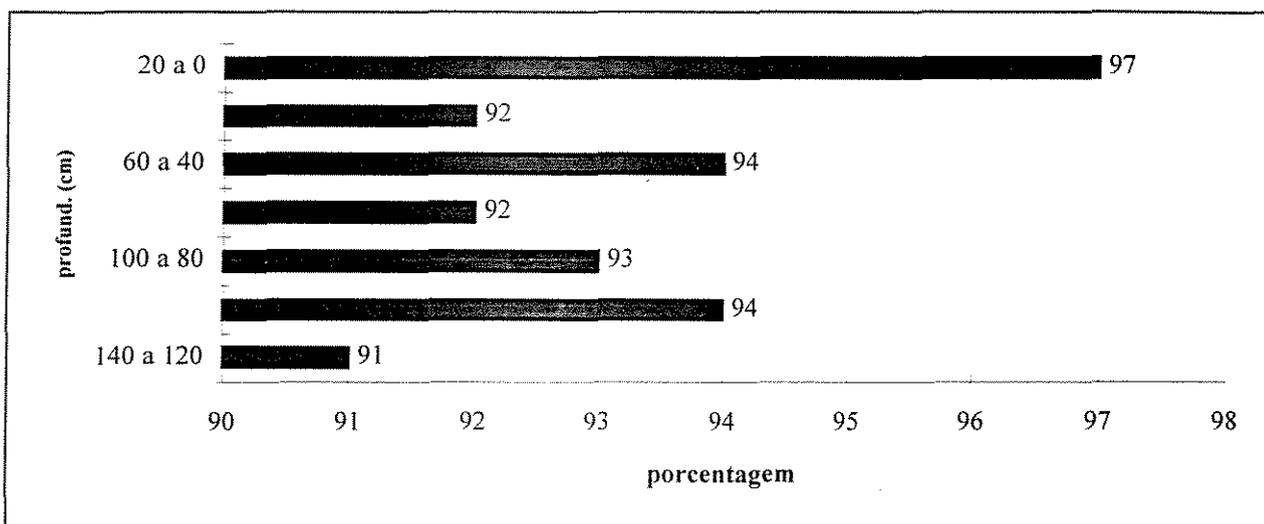


Figura 7.7 - Composição da fração granulométrica menor que 0,063 mm (Lama), dos sedimentos ao longo do perfil da lagoa Laranjeiras.

A fração lama, ao longo da coluna de sedimentos da lagoa Laranjeiras, apresentou teores situados entre 91 e 97% e a da lagoa Nova entre 95 e 96%.

A camada de topo da coluna apresenta-se como a mais enriquecida na fração granulométrica lama. Enquanto as camadas inferiores variam de 91 a 94%, esta última, apresenta 97%, indicando um claro aumento na capacidade de decantação de finos deste ambiente de deposição.

Os resultados granulométricos obtidos, tanto na lagoa Nova com na Laranjeiras, mostraram que as frações lama de todas as camadas analisadas apresentaram teores superiores a 91%. O que demonstra serem, estes ambientes, ótimos capturadores de sólidos finamente granulados carreados em suspensão pelas águas do rio.

### Matéria orgânica

Os resultados de matéria orgânica das amostras do perfil lagoa Laranjeiras estão apresentados na Tab. 7.13.

resíduos	profundidade em centímetros						
	140 a 120	120 a 100	100 a 80	80 a 60	60 a 40	40 a 20	20 a 0
fixo	68,5	68,6	68,8	68,4	68,6	66,7	60,5
total	74,7	72,2	72	72,4	72,8	70,9	66,4
volátil	6,2	3,6	3,2	4	4,2	4,2	5,9
umidade	25,3	27,8	28	27,6	27,2	29,1	33,6

Tabela 7.13 - Teor de resíduos fixo, total, volátil e umidade das amostras do perfil da lagoa Laranjeiras.

O comportamento dos teores de matéria orgânica, resíduo volátil, ao longo da coluna da lagoa Laranjeiras está apresentado na Fig. 7.8.

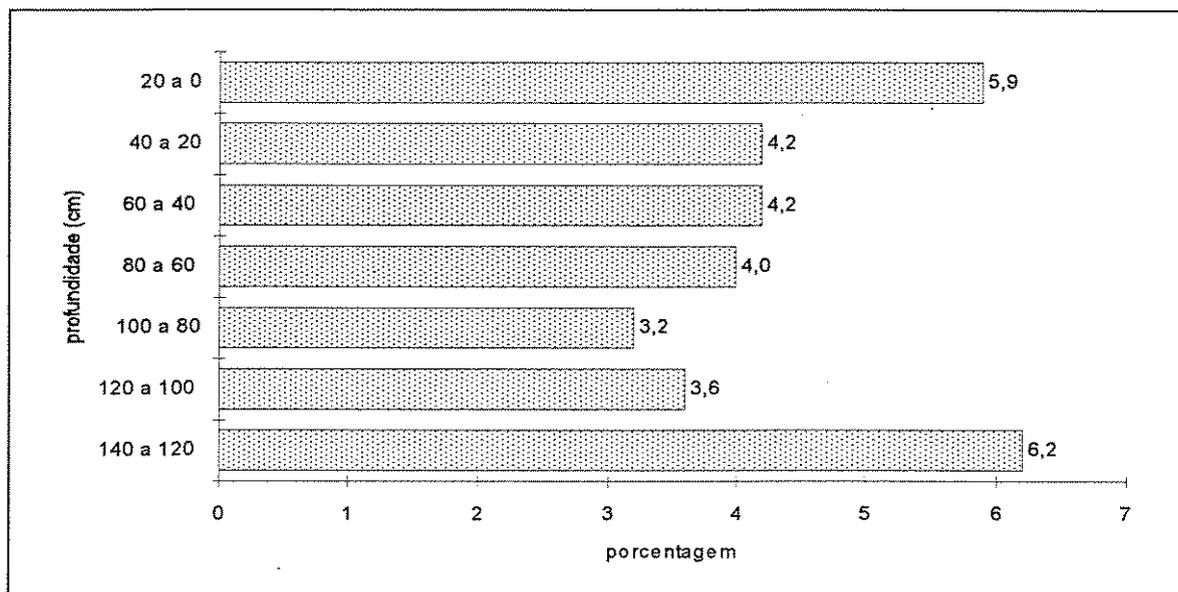


Figura 7.8 - Histograma da distribuição dos teores de resíduo volátil ao longo do perfil da lagoa Laranjeiras.

Entre as camadas de fundo e as do meio da coluna de sedimentos ocorre uma significativa redução no teor de matéria orgânica de 6,2 para o patamar entre 3,2 a 4,0%. Na camada do topo o teor de matéria orgânica sobe para 5,9%.

### Análises químicas

Na Tab. 7.14 estão apresentados os resultados químicos analíticos das amostras da lagoa Laranjeiras.

Metais	profundidade em centímetros						
	140 a 120	120 a 100	100 a 80	80 a 60	60 a 40	40 a 20	20 a 0
Chumbo	34	34	31	31	37	45	141
Zinco	114	108	126	114	120	105	137
Cobre	43	45	44	42	42	42	52
Fe(x 1000)	398	396	379	375	404	394	412

Tabela 7.14 - Concentrações de metais, em µg/g, das amostras da coluna coletada na lagoa Nova.

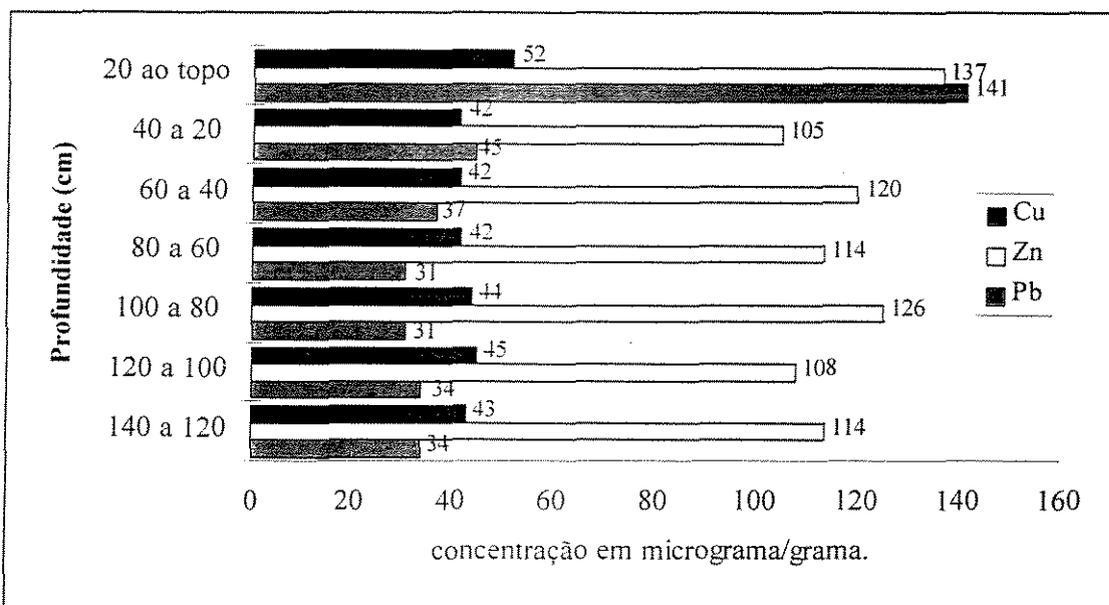


Figura 7.9 - Distribuição das concentrações de chumbo, zinco e cobre, em  $\mu\text{g/g}$ , ao longo da coluna de sedimento da lagoa Laranjeiras.

Os resultados das concentrações de metais do perfil da lagoa Laranjeiras mostram que a camada de topo é a mais enriquecida por metais que as demais, o que é claramente indicado pelo elemento chumbo.

O chumbo apresentou da base a penúltima camada da coluna, entre 140 e 40 centímetros de profundidade, concentrações de 34 e 45  $\mu\text{g/g}$  e no topo sobe, abruptamente, para 141  $\mu\text{g/g}$ .

Este comportamento da concentração observado para chumbo também repete-se para o zinco e cobre, porém de forma mais discreta.

O zinco, da base até a penúltima camada, apresentou concentrações que variaram de 105 a 126  $\mu\text{g/g}$  e, na de topo, 137  $\mu\text{g/g}$ .

O cobre apresentou, da base à penúltima camada, concentrações de 42 a 45  $\mu\text{g/g}$ . Na camada de topo ocorre, também, a maior concentração de 52  $\mu\text{g/g}$ .

Portanto os três elementos estudados apresentam o mesmo comportamento ao longo da coluna de sedimento da lagoa Laranjeiras, apresentando, no topo da coluna, as suas maiores concentrações.

### 7.5.3 - Discussão

Os sedimentos da lagoa Nova, por terem sido depositados sobre a várzea baixa, são mais recentes do que os da lagoa Laranjeira. Estas duas colunas quando justapostas representam uma série temporal da deposição dos sedimentos finos desta planície porém, muito provavelmente, não contínua.

Há um pequeno hiato, não amostrado, entre a base da coluna e o fundo da lagoa que representa um período de tempo não determinado entre a base da coluna da lagoa Nova e o topo da coluna Laranjeiras.

A amostragem da lagoa Nova foi executada em uma de suas extremidade e a profundidade de penetração do amostrador, de 60 centímetros, restringiu-se ao pacote de finos decantados não tendo atingindo a base do canal abandonado, formador da lagoa.

A Fig. 7.10 mostra o esquema do perfil da planície de Sete Barras, com as posições topográficas existentes entre as lagoas Nova e Laranjeiras. Estas diferenças topográficas foram obtidas, com base nas marcas impressas nos troncos das bananeiras, pelo nível máximo atingido pela frente de cheia.

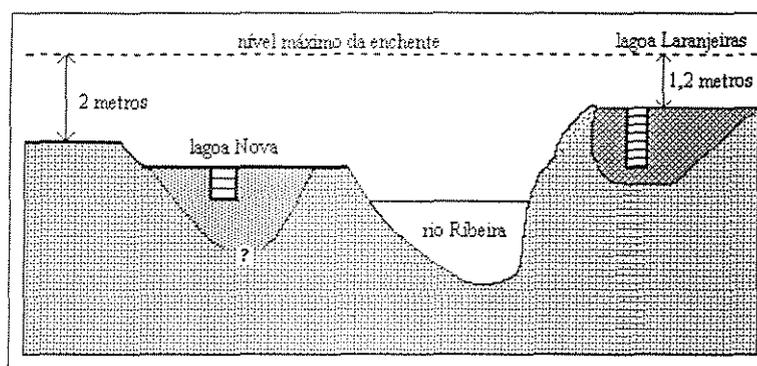


Figura 7.10 - Perfil esquemático da planície de Sete Barras.

Na lagoa Nova a frente de cheia máxima deixou impressa sua passagem, nos troncos das bananeiras há 2 metros de altura do solo. O fundo da lagoa Nova, onde foi cravado o amostrador, situa-se cerca de 60 cm abaixo do solo sob o bananal.

Na lagoa Laranjeiras o ponto amostrado situa-se á margem direita do córrego e a barranca apresenta, entre o seu topo e a superfície do córrego, dois metros de altura. A passagem da frente da enchente deixou impressa, há 1,2 metros acima do topo do barranco amostrado, nos troncos das bananeiras o nível máximo atingido.

A Fig. 7.11 foi construída com os resultados das concentrações de chumbo existentes ao longo do perfis das duas colunas. Na base, como sedimento mais antigo, foram colocados os resultados do perfil da lagoa Laranjeiras e no topo, separado por possível hiato, aos da Nova.

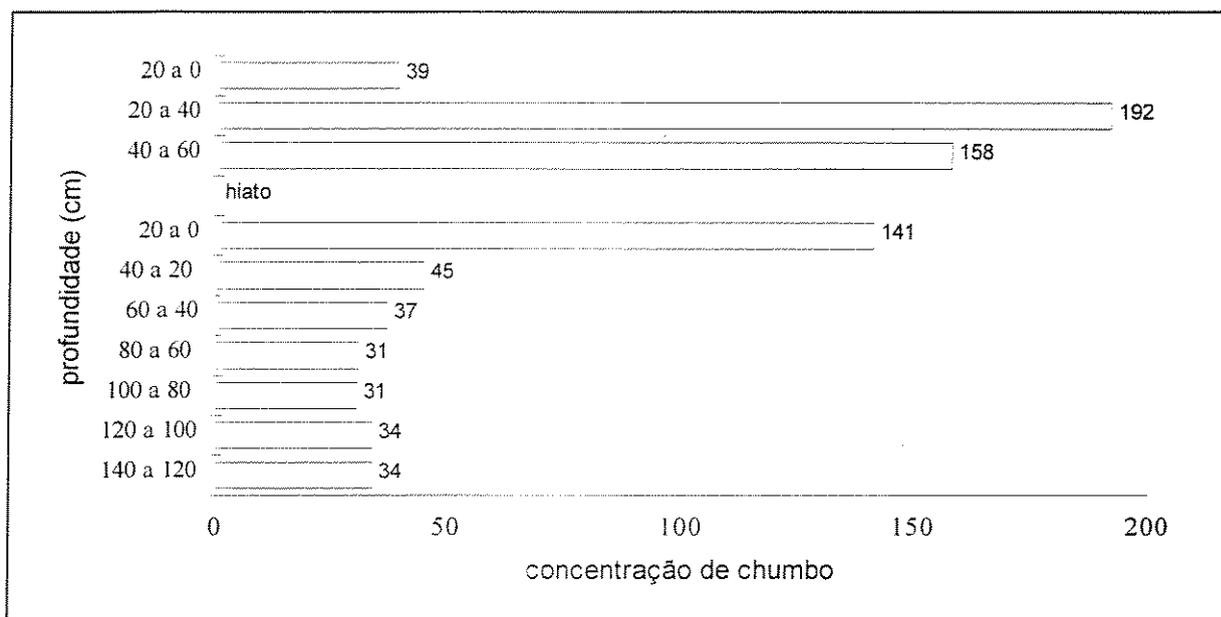


Figura 7.11 - Concentrações de chumbo, em µg/g, ao longo do perfil das lagoas Laranjeiras, e Nova.

Esta figura mostra que o elemento chumbo apresentou, ao longo do tempo um forte incremento, partindo de concentrações entre 31 e 34 µg/g, na base do perfil da Laranjeiras, até atingir 192 µg/g na penúltima camada do perfil da Nova. No topo da coluna o chumbo retorna aos níveis de concentrações encontradas nas primeiras seis camadas.

As concentrações de metais da coluna de sedimentos da lagoa Nova, quando comparadas com as da base da Laranjeiras, são altas.

O chumbo, Fig. 7.11, por exemplo, apresenta uma razão de enriquecimento na ordem de 6 vezes. Pode-se, portanto deduzir que estes incrementos nas concentrações de metais deve-se à contribuição das atividades minero-metalúrgicas desenvolvidas na região das cabeceiras do rio Ribeira.

O comportamento do teor de matéria orgânica das lagoas mostra configuração que não acompanha a dos metais e indica, portanto, que na região estudada, não há relação direta entre o conteúdo de matéria orgânica e as concentrações de metais.

Isto pode ser explicado, conforme discutido no item 2.5.1.1, pelo caráter fortemente oxidante e com pH próximo a neutralidade das águas do rio que levam os metais a apresentarem-se, preferencialmente, ligados a particulados recobertos por compostos amorfos de óxidos e hidróxidos, que dão a cor barrenta acastanhada característica de suas águas.

A queda nas concentrações de chumbo, zinco, cobre e ferro no topo da coluna pode ser interpretado com um decréscimo nos níveis de contaminação no material decantado, em tempos mais recentes na lagoa Nova.

Porém, apesar da diminuição sensível das atividades de mineração, desde a década de 80, as fontes de contaminação representadas pelas pilhas de rejeito depositadas ao longo das drenagens, como as dos ribeirões Furnas, Rocha e mesmo do rio Ribeira, na região de Adrianópolis-PR, encontram-se intocáveis, assim como as atividades de beneficiamento de minérios importados e de sucatas apenas sofreram interrupção com o fim das atividades da Plumbum S.A. em fins de 1995.

As concentrações obtidas no material em suspensão na água do rio Ribeira, em Sete Barras-SP, mostram a presença de significativas concentrações de metais em transporte pelo rio.

Na tabela 7.15, feita para facilitar as comparações, reapresentam-se os dados do meio da coluna amostrada na lagoa Nova e do material em suspensão no canal do rio Ribeira, em Sete Barras-SP.

Elementos	meio da coluna da lagoa Nova	material em suspensão
Chumbo	192	180
Zinco	163	241
Cobre	71	71
Ferro	49000	49300

Tabela 7.15 - Concentração de metais, em  $\mu\text{g/g}$  das amostras do meio da coluna da lagoa Nova e do material em suspensão na água do rio Ribeira, em Sete Barras.

Comparando-se os resultados, apresentados na Tab. 7.15, das concentrações de metais entre o meio da coluna da lagoa Nova, ponto 2, e com as obtidas na amostra de sólidos em suspensão na amostra d'água do rio Ribeira, coleta no ponto 1 da Fig. 7.4, pode-se observar a grande similaridade entre as concentrações de chumbo, cobre e ferro e, apenas, os do zinco destoaram.

Como o pacote de sedimento do fundo e do meio da coluna da lagoa Nova deve, seguramente, representar a contribuição de sólidos em suspensão

carreados por um grande número de eventos de enchentes e que, normalmente, são anuais, as concentrações de metais encontradas neste pacote de sedimento podem, portanto, ser tomadas como concentrações médias dos sólidos carreados por estes eventos ao longo do tempo.

A similaridade encontrada faz com que as concentrações de chumbo e cobre, respectivamente, de 180 e 71 µg/g associada aos sólidos em suspensão n'água, possam ser utilizadas para o cálculo das cargas médias anuais.

Este cálculo, portanto, apresenta significado muito mais extenso daqueles apresentados no final do item 7.5.1 e que foram considerados como cargas instantâneas.

Com a concentração de chumbo adsorvidos ao sólido em suspensão de 180 µg/g, considerada como média anual, com a vazão média anual do rio Ribeira, em Sete Barras, de 263 m<sup>3</sup>/s, (Tab. 3.1) e com a concentração média anual de sólidos em suspensão, dado obtido em Registro, Tab. 3.4, de 103 mg/l calculou-se em 151 toneladas de chumbo adsorvidos nas superfícies de uma massa de 840.000 mil toneladas de sólidos em suspensão.

Essa massa de chumbo transportada pelo rio equivale à aproximadamente, 6% da produção de chumbo metálico da usina Plumbum produzidas a partir do minério extraído das minas locais. A Plumbum, nos seus melhores dias, produzia uma média de 20 t/dia de chumbo, equivalente a 7.200 t/ano, dos quais 1/3, 2.400 t, eram extraídas das minas locais, o restante sendo importado dos E.U.A. e Andes.

#### **7.5.4 - Conclusões parciais**

Os resultados obtidos diretamente das águas do rio permitiram calcular a carga instantânea de chumbo adsorvidos no material em suspensão que passa por aquele trecho do rio em 57 kg/s.

Os resultados obtidos nas amostras das colunas das lagoas Nova e Laranjeiras indicam que as concentrações de metais, em especial o chumbo, apresentaram um campo de variação de suas concentrações, nas camadas mais antigas de sedimentos, que podem ser consideradas como de fundo (background) para aquele local e que são de, aproximadamente, 2 vezes superiores às obtidas pela CPRN (1974).

O chumbo apresentou concentrações entre 31 a 37, média de 33  $\mu\text{g/g}$ , o zinco entre 105 a 126, média de 116  $\mu\text{g/g}$ , e o cobre entre 42 e 45, com média de 43  $\mu\text{g/g}$ .

O método de amostragem de sedimentos depositados em lagoas marginais mostrou-se eficiente para a caracterização dos níveis de concentrações basais e indicou, claramente, um abrupto incremento nas concentrações, nas camadas mais recentes, dos elementos estudados.

Os níveis de concentrações máximas obtidas nas amostras das colunas de sedimento, em especial a do chumbo, são da mesma ordem de grandeza da obtida para a amostra de sólidos em suspensão. Isto indica a presença de significativas quantidades de particulados transportando metais através da água do rio, decorrente de fontes remanescentes de resíduos de processamento de minérios mal dispostos existentes às margens do rio Ribeira e de seus afluentes onde ocorreram atividades associadas à extração e beneficiamento de minério.

As constatações levantadas neste estudo permitiram estimar a massa de 151 toneladas/ano de chumbo, adsorvidas em 840.000 toneladas/ano de sólidos em suspensão nas água do rio Ribeira, em Sete Barras. Esta massa de chumbo é equivalente à 6% da produção anual de chumbo metálico obtida a partir dos minérios extraídos das minas do Vale do Ribeira, em meados da década de 80.

## Capítulo VIII - Conclusões

O objetivo do presente estudo foi o de elucidar alguns aspectos do transporte do chumbo e metais associados ao longo do rio Ribeira de Iguape com base em dados da literatura e em informações resultantes da coleta e análises de amostras de sedimentos, água e de material em suspensão.

A questão básica que direcionou o desenvolvimento deste trabalho foi o exame do papel desempenhado pelos sólidos em suspensão na água como agente de transporte e deposição de metais ao longo do rio.

O estudo da fração lama do sedimento demonstrou que as concentrações de metais são decrescentes, entre o rio Betari até o Valo Grande. Este comportamento foi associado à diluição provocada pela contribuição de sólidos em suspensão carregados por outros corpos d'água e, secundariamente, pela retenção de finos depositados ao longo do rio em ambientes de remansos e sobre as planícies quando de eventos de inundações.

A carga de sólidos em suspensão no rio Ribeira na estação de Registro é o triplo da de Itaoca-SP e este incremento contribuiu para a diluição na mesma ordem de grandeza observada nas concentrações de chumbo, zinco e cobre, na fração lama das amostras de sedimento coletadas no rio Ribeira.

As concentrações de chumbo nas amostras coletadas no rio Ribeira, em Itapeúnas-SP, e na entrada do Valo Grande, em Iguape-SP, passaram de 347 para 90  $\mu\text{g/g}$ , com uma razão de diluição da ordem de 3,8. Para o zinco esta razão foi de 2,7 e para o cobre de 1,9. Estas razões são muito próximas à razão obtida entre as médias anuais das cargas de sólidos em suspensão entre Itaoca e Registro, de 3.

O estudo das razões isotópicas de chumbo dos sedimentos de corrente revelou que, apesar destes receberem contribuições das diferentes litologias e solos existentes na área da bacia, há uma correspondência entre as assinaturas isotópicas dos sedimentos e as das galenas das jazidas do tipo Panelas e que foram as atividades de mineração e de beneficiamento desses minérios as principais fontes da contaminação do rio Ribeira.

Esta maior participação do chumbo das jazidas do tipo Panelas é corroborada pela história da produção mineral do Vale do Ribeira. A este tipo de jazimento pertenceram as mais importantes e produtivas minas, com destaque para a Panelas, Rocha e Furnas, fornecedoras de minério para a usina Plumbum.

Estes dados comprovam, conclusivamente, as hipóteses de estudos anteriores que atribuíram a origem da contaminação dos sedimentos do rio Ribeira de Iguape e da região lagunar-estuarina de Cananéia e Iguape às atividades de mineração do Alto Vale do Ribeira.

As amostras de sedimentos coletadas ao longo do curso do rio Ribeira apresentam-se, à medida que aproximam-se da sua foz, no geral, mais radiogênicas mostrando que os sedimentos, fortemente influenciados pelos materiais de rejeitos das minas, vão sendo, gradativamente, diluídos e deslocados em direção à média das litologias da região do Vale do Ribeira. Este comportamento pode ser atribuído à crescente entrada de chumbo carregados pelos afluentes que drenam litologias mais modernas e ao decréscimo da participação do chumbo advindo das jazidas Panelas e Perau ao longo do curso.

A metodologia de análise isotópica de chumbo em sedimentos de corrente, utilizada neste trabalho, revelou-se adequada para a identificação de fontes de poluição por metais pesados e pode ser aplicada em outras províncias minerais que contenham chumbo sendo, entretanto, necessário dispor de dados isotópicos de chumbo para os minerais de minério ali existentes. O auxílio na distinção entre diferentes tipos de fontes e na atribuição de responsabilidades por ações de contaminações ambientais pode ser útil ao estabelecimento de ações preventivas e corretivas por parte das autoridades ambientais e em disputas judiciais.

Os estudos realizados na planície de Sete Barras revelaram que as concentrações de metais obtidas no topo das colunas de sedimentos das lagoas amostradas, em especial a do chumbo, é da mesma ordem de grandeza da obtida para a amostra de sólidos em suspensão coletada no rio. Isto indica que há metais, na forma adsorvida aos sólidos em suspensão, em transporte com a mesma ordem de grandeza encontradas nas amostras de sedimentos depositados, ao longo do tempo, nas lagoas. E indica, ainda, que são estes sólidos em suspensão n'água os principais transportadores de metais ao longo da drenagem.

Determinou-se em 57 kg/s a carga instantânea de sólidos em suspensão e associados a estes sólidos, em 10,2 gramas/segundo (g/s) de chumbo, 13,7 g/s de zinco e 4,0 g/s de cobre, transportados nas águas do rio Ribeira, quando da coleta efetuada em 21/02/95, logo após a passagem de frente de enchente na área.

Estimou-se que o rio Ribeira de Iguape, naquele trecho, apresenta um potencial de transporte anual de 151 toneladas de chumbo adsorvidos nas superfícies de uma massa de 840.000 toneladas de sólidos em suspensão. Este cálculo foi feito com base nas médias anuais de vazões do rio Ribeira e de concentrações de resíduo total, sólidos suspensos, obtidas a partir de séries históricas disponíveis e na determinação da concentração de chumbo, de 180 µg/g, obtida na amostra de sólidos suspensos nas águas do rio Ribeira, em Sete Barras, e nas obtidas nas amostras de sedimentos coletadas nas lagoas marginais ao rio, na mesma região.

A massa de chumbo transportada pelo rio equivale a aproximadamente 6% da produção de chumbo no Vale do Ribeira, em meados da década de 80.

O método de amostragem de sedimentos depositados em lagoas marginais mostrou-se eficiente para a caracterização dos níveis de concentrações basais e indicou, claramente, um incremento abrupto das concentrações de chumbo marcando nitidamente o início da contaminação do rio pelas atividades de beneficiamento de minério, realizadas a montante.

Os resultados obtidos nas amostras das colunas das lagoas Nova e Laranjeiras demonstram que as concentrações de metais, em especial do chumbo, nas camadas mais antigas e profundas, podem ser consideradas como basais (background) para aquele local e são, pelo menos, duas vezes superiores as obtidas pela CPRN (1974). O chumbo apresentou concentrações entre 31 a 34, média de 33 µg/g, o zinco entre 108 a 126, média de 116 µg/g e o cobre entre 42 a 45, média de 43 µg/g.

O método de determinação do nível basal dos metais mostrou-se preciso, eficiente, rápido e muito mais econômico que os adotados, tradicionalmente, em campanhas de prospecção geoquímicas, baseadas em um grande de amostras de sedimentos.

## Bibliografia

- AGUDO, E. C. **Guia de coleta e preservação de amostras de água**. São Paulo: Cetesb, 1988. 150p.
- ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO. Brasília DF, DNPM, 1986. 391p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Referências Bibliográficas**. NBR-6032 [s.l.], 1989. 14p.
- \_\_\_\_\_ **Apresentação de citações em documentos - NBR 10.520 [s.l.]**, 1988. 3p.
- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 16 ed. New York:: AWWA/WPCF, 1985. 1268 p.
- BALANÇO MINERAL BRASILEIRO. Brasília DF, DNPM, 1988. 338p.
- BARNES, H. L. **Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits**. New York: John Wiley & Sons 1978. 778 p.
- BARTON Jr., P. B.; SKINNER, B. J. **Sulfide Mineral Stabilities**. In: BARNES H. L. (Eds.). **Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits**. 2ed. New York: John Wiley & Sons, 1979. p. 278 - 403.
- BITTENCOURT, A. V. L. **Sólidos Hidrotransportados na Bacia Hidrográfica do Rio Ivai: Aplicação de Balanços Hidrogeoquímicos na Compreensão dos Processos de Dinâmica Externa**. São Paulo, 1978. 201p. Tese de doutoramento em Geociências, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.
- BOGGES, W. R., WIXSON, B. G. **Lead in the Environment**. Austin: Castle House Publication, 1979. 272p.
- CAMPANHA, G. A. C. **Tectônica proterozóica no alto e médio vale do Ribeira , Estados de São Paulo e Paraná**. São Paulo, 1991. 296 p. Tese de doutoramento em Geociências, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

CETESB. **Água - Tratamento preliminar de amostras de água para determinação de metais por espectrofotometria de absorção atômica/emissão de chama** - Norma Cetesb L 5.012, São Paulo, 1978. 6p.

\_\_\_\_\_ **Qualidade das águas Interiores do Estado de São Paulo.** Relatórios Cetesb, São Paulo, (volumes editados, anualmente, entre 1978 e 1995).

\_\_\_\_\_ **Contaminantes na bacia do rio Cubatão e seus reflexos na biota aquática.** Relatório Cetesb, São Paulo 1990. 81p.

\_\_\_\_\_ **Avaliação da qualidade ambiental do rio Ribeira de Iguape - considerações preliminares** - Relatório Cetesb, São Paulo, 1991. 54p.

\_\_\_\_\_ **Aspectos hidrológicos do rio Ribeira de Iguape.** Relatório técnico Cetesb, São Paulo, 3 vol., 1991.

\_\_\_\_\_ **Sólidos - Determinação de metais por espectrofotometria de absorção atômica, método da digestão ácida com água régia.** Norma Cetesb L5.600, São Paulo, 1994. 5p.

\_\_\_\_\_ **Relatório Cetesb Níveis de chumbo sanguíneo da população e animais da fazenda Cataguá - Taubaté (SP),** São Paulo, 1995. 22p.

CHIODI, F<sup>o</sup>, C. **Contribuição a geologia das regiões sul paulista e leste paranaense - Grupos Açungui e Setuva.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33 1983, Rio de Janeiro, 1983. Anais, 1984. p. 2394 - 2406.

CHRITOFOLLETI, A. **Geomorfologia fluvial: O canal fluvial.** São Paulo: Edgard Blucher, 1979. 313 p.

COIMBRA, A. M., GOES, A. M., E YAMAMOTO, J. K. **Análise granulométrica de sedimentos:** apontamentos de sedimentologia. São Paulo: DPE-IGUSP, 1991. 45p.

COMISSÃO GEOGRAPHICA E GEOLÓGICA DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Exploração do rio Ribeira de Iguape.** 2. ed., São Paulo:CGG, 1914. 36 p.

CONAMA. **Resolução nº 20,** de 18 de Junho de 1986, Brasília, publ. D.O.U de 30/06/86, p. 72-89.

- CPRN. Relatório técnico: **Projeto Geoquímica no Vale do Ribeira - relatório final**. São Paulo, 1978. 326p.
- CRAIG, J. R.; SCOTT, S. D. **Sulfide Phase Equilibria**. In: RIBBE P. H., (Eds), **Review in Mineralogy, Sulfide mineralogy**. Washington: Mineralogical Society of America, 1974. p. CS 1 - CS 110.
- CRAIG, J. R., VAUGHAN, D. J. **Ore Microscopy and Ore Petrography**. New York: John Wiley & Sons, 1981. 406 p.
- CUNHA, R. C. A. **Retenção e movimento de zinco em solos do Estado de São Paulo**. Piracicaba, 1989, 115 p. Dissertação de mestrado em ciências agronômicas - Escola Superior Luíz de Queiroz-USP.
- DAITX, E. C., VENUSSO, G. C. **Geologia preliminar da jazida Canoas ( Pb - Zn - Ag - Ba), Vale do Ribeira, Paraná**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37 1992, São Paulo, Boletim de resumos expandidos vol.1, São Paulo: CBG/SBG, p. 255 - 256.
- DAITX, E. C. **Origem e evolução dos depósitos sulfetados tipo-Perau (Pb-Zn-Cu), com base nas jazidas Canoas e Perau (Vale do Ribeira, PR)**. Rio Claro, 1996. 451 p. Tese de doutoramento em geociências, Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista - UNESP.
- DAVIES, B. F. **Heavy metal pollution of British agricultural soils with special reference to the role of lead and cooper mining**. In: International Seminar on Soil Environment and Fertility Management in intensive Agriculture. Proceedings. Tokyo, 1977. p. 394.
- DEMAYO, A., TAYLOR, M., REEDER, S. **Guideline for surface water quality**. Vol. I. **Inorganic Chemical Substances - Lead**, Ottawa: Environmental Canada, 1980. 36p.
- DOWN, G. C. & STOCKS, J. **Environmental Impact of Mining**. London: Aplied Science, Publishers Ltd, 1977. 371 p.
- DUTRA, C. V., GOMES, C. B. **Fluorescência de raio x na geologia**. In: Gomes C. B. (Coord.). **Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia**. São Paulo: Edgard Blucher, 1984. p. 84 - 120.

- EISMA, D. **Suspended Matter in the Aquatic Environment**. Berlin: Springer-Verlag, 1993. 299 p.
- EYSINK, G. G. J.; PADUA, H. B. & BERTOLETTI, S. A. E. P. **Considerações preliminares sobre o nível de contaminação por metais pesados e pesticidas organoclorados no complexo estuarino Lagunar Iguape Cananéia e Vale do Ribeira**. In: SIMPÓSIO SOBRE ECOSSISTEMAS DA COSTA SUL E SUDESTE BRASILEIRA, I 1987, Cananéia. Anais, São Paulo: ACIESP, vol 3, 1987. p. 258 - 266.
- EYSINK, G. G. J.; PÁDUA, H. B.; BERTOLETTI; MARTINS, M. C.; PEREIRA, D. N. & ROBERTO, S. **Metais Pesados no Vale do Ribeira e Iguape-Cananéia**. AMBIENTE, Revista Cetesb de Tecnologia, São Paulo, Vol. 2, 1988. p. 6 - 13.
- EYSINK, G. G. J.; MARTINS, M. C.; BOLDRINI, C.V. E PEREIRA, D. N. **Metais pesados em organismos aquáticos do rio Ribeira de Iguape e do complexo Lagunar de Iguape-Cananéia**. In: SIMPÓSIO DE ECOSSISTEMAS DA COSTA SUL E SUDESTE BRASILEIRA: Estrutura, função e manejo, 2, 1990, Águas de Lindóia. Anais, São Paulo: ACIESP, vol 2, 1990, p. 417 - 443.
- FAURE, G. **Principles of Isotope Geology**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1986. 590 p.
- FERREIRA, N. L. S. **Aspecto da Geoquímica ambiental da mina do Rocha - Pr**. São Paulo, 1994. 94 p. Dissertação de mestrado em geociências, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.
- FIGUEIREDO, B. R. **Modelos de depósitos minerais**. Boletim I.G. U.S.P., São Paulo, série cient., 23, 1992. p. 75 - 95.
- FLEISCHER, R. **A pesquisa de chumbo no Brasil**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 24, 1976, Ouro Preto. Anais São Paulo: CBG/SBG, 1977, V.1, p. 19 - 32.
- FOLK, L. R. **Petrology of sedimentary rocks**. Austin: Hemphiel Publishing Co., 1974, 182 p.

- FORSTNER, V. **Inorganic sediments chemistry and elemental speciation.**  
In: BAUDO, R.; GIESY, J.P., MUNTAU, H. **Sediments: Chemistry and toxicology of in place pollutants.** New York: Lewis Publishers Inc., 1990. p.61-105.
- KONTAK, D. J.; CUMMING, G. L.; KRSTIC, D.; CLARK, A. H. & FARRAR, E. **Isotopic composition of lead in ore deposits of the Cordillera Oriental, Southeastern Peru.** - Economic Geology, vol 85, pp 2584 a 1603, 1990.
- GARGIONI, V. **Partição do Cádmio entre o sedimento e a água intersticial.**  
Dissertação de mestrado em química Instituto de Química da Universidade de Campinas, Campinas, 1991. 99 p.
- GIBBS, R. J. **Mechanisms of Trace Metal Transport in Rivers,** Science, Vol 180, 71-73 (1973).
- GULSON, B. L **Lead Isotopes in Mineral Exploration.** Development in Economic Amsterdam: Elsevier, Geology, 23, 1986. 245p.
- GUNNESCH, K. A.; BAUMANN A. & GUNNESCH, A. **Lead isotope variation across the Central Peruvian Andes.** Economic Geology, vol.85 1990. p. 1384-1401.
- HART, B. T. **Uptake of trace metals by sediments and suspended particulates: a review,** Hydrobiology 91, 1982. 299-313.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Mapa geológico do Estado de São Paulo.** São Paulo, 1981. 2 mapas: color. Escala: 1:500.000. material cartográfico. v1 e 2.
- \_\_\_\_\_ **Mapa geomorfológico do estado de São Paulo** São Paulo, 1981- mapa color. Escala 1:1.000.000. Material cartográfico v.1 e 2.
- \_\_\_\_\_ **Mapa de Jazidas e ocorrências minerais do Estado de São Paulo.** São Paulo, 1981- mapa color. Escala 1:1.000.000. Material cartográfico3 v.
- LACERDA, L. D. & PFEIFFER, W. C. **Mercury from Gold Mining in the Amazon Environment - an overview.** Química Nova 15(2), p. 155-160, 1992.

- LAGERWERFF, J. V. **Lead, mercury and cadmium as environmental contaminants.** In: MORTVEDT, J. V. (Ed). **Micronutrients in agriculture.** Madison, 1972. p. 593-628.
- MACEDO, A. B. **Prospecção Litigeoquímica na Mina Perau, Paraná.** São Paulo, 1986. 162 p. Dissertação de mestrado em Geociências Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.
- MELCHER, G. C. **Contribuição ao conhecimento do distrito mineral do Ribeira de Iguape, Estados de São Paulo e Paraná -** São Paulo, 1968. 122p. Tese de livre docência, Escola Politécnica da USP.
- MUDROCH, A., MACKNIGHT, S. D. **Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling,** Florida: CRC Press Inc.,1991. p. 239.
- OTTESEN, R. T.; BOGEN, J., BOLVIKEN, B.& VOLDEN, T. **Overbank sediment: a representative sample medium for regional geochemical mapping.** Jour. of Geochem. Explor. Amsterdam: Elsevier Science Publisher 32, 1.989, p. 257 - 277.
- PENDIAS, A. K. & PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants.** Florida: CRC Press, 1984. 315p.
- PETRI, S. & SUGUIO, K. **Sobre os Metasedimentos do Grupo Açungui do Extremo Sul do Estado de São Paulo.** São Paulo: Secretaria de Serviços e Obras Públicas do Estado, 1969.
- PRATER, B. L & ANDERSON, M. A. A. **96-hour bioassays of Otter Creek.** Journ. Water Pollution Control Federation,1977. 49(oct): 2099-2106.
- PURVES, D. **Trace-element contaminant of the environment.** Fundamental aspects of pollution control and environmental science 1. New York:: Elsevier, 1977. 285p.
- SÁ, E. S.. **Manual de normalização de trabalhos técnicos, científicos e culturais.** Petrópolis, RJ: Vozes, 1994. 183p.
- SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U. **Metals in the Hydrocycle.** Berlin: Springer-Verlag, 1 ed. 1984. 350 p.

- SANGAMESHWAR, S. R. & BARNES, H. L. - **Supergene Processes in Zinc-Lead- Silver Sulfide Ores in Carbonates**. Economic Geology, Vol 78, 1983 p. 1379 - 1397.
- SCHINDLER, P.W. & STUMM, W. **Surface Chemistry of Oxides, Hydroxides and Oxide Minerals**. in: **Aquatic Surface Chemistry; Chemical Processes at Particle Water Interface**. New York: John Wiley & Sons, 1987. p. 83 - 110.
- SUMÁRIO MINERAL. Brasília DF, DNPM - Bol. nº 79, 1991. 105p.
- TASSINARI, C. C. G.; BARBOUR; A. P.; DAITX; E. C.; SATO; K. **Aplicação de isótopos de Pb e Sr na determinação da natureza das fontes das mineralizações de Chumbo do Vale do Ribeira, SP e PR**. CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 34, Natal 1990. Anais São Paulo:CBG/SBG, v. 3, 1990 p. 1254 - 1266.
- TESSLER, G. M.; SUGUIO, K. & ROBILOTTA, P. R. **Teores de alguns elementos traços metálicos em sedimentos pelíticos da superfície de fundo da região Lagunar Cananéia Iguape**. - SIMPÓSIO SOBRE ECOSISTEMAS DA COSTA SUL E SUDESTE BRASILEIRA - Cananéia, 1987. Anais, São Paulo: ACIESP, vol. 2, 1987, p. 255 a 263.
- VERNET, J. P.; FAVARGER, D. SPAN, MARTIN, C. **Comparison between three methods of fluvial sediment sampling**. In: **Trace metal in environmental Heavy Metal in Environmental**, 1991., p. 397 - 404,