UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

ASPECTOS DA GEOQUÍMICA AMBIENTAL
DA MINA DO ROCHA-Pr

Nelson Luiz Schleder Ferreira

Orientador: Prof. Dr. Franco Levi

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO JULGADORA

Presidente:

Examinadores:

nome

Dr. F. Levi

Dr^a S.M.B. de Oliveira

Dr. A.B. Macedo

ass.

SÃO PAULO

1994

DEDALUS - Acervo - IGC

30900005315

Dedico este trabalho
aos meus familiares,
em especial os filhos
Pedro e Daniel.

AGRADECIMENTOS

A todos aqueles que de maneira direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao amigo Ronaldo Montenegro Barbosa, professor da UFBA, pelo apoio logístico e sugestões que foram de grande valia nas etapas iniciais deste trabalho.

Aos funcionários da antiga SUREHMA (atual Instituto Ambiental do Paraná), em especial na pessoa do geólogo Carlos Gilberto Fraga, pelo apoio logístico e laboratorial, sem sem os quais a realização deste trabalho não seria possível.

Ao professor Sambasiva Rao Patchineelam da UFF, pela transferência de técnicas laboratoriais e aporte bibliográfico, que foram imprescindíveis para o bom andamento dos trabalhos.

Ao professor André Virmond Lima Bittencourt da UFPr pelo empréstimo de equipamentos para utilização nos trabalhos de campo e sugestões recebidas.

Aos funcionários do Instituto de Geociências da USP, em especial às bibliotecárias Cida, Stela e Rosa, pelo empenho no auxílio às pesquisas bibliográficas.

Ao professor José Vicente Valarelli da USP, e ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, pelo apoio no que tange às análises laboratoriais.

Ao professor Rafael Hypólito e aos funcionários do Laboratório de Geoquímica do Departamento de Mineralogia e Petrologia do IG-USP, pela transferência de técnicas laboratoriais e sugestões recebidas.

Aos funcionários do Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geologia Geral do IG-USP, pelo empenho nos serviços prestados.

Aos funcionários do Laboratório de Química Analítica da UFMT, em especial a Salete Kiyoka Ozaki e aos professores Evaldo F. de Oliveira e Edinaldo de Castro e Silva pelas análises e sugestões recebidas.

Aos diretores e funcionários da AMPLASET-Consultoria Empresarial em Comunicação Ltda, pelo apoio recebido e serviços de editoração.

Aos amigos Cleide e Franco pelo incentivo e contribuições nas intermináveis discussões envolvendo a questão ambiental.

À Ruth pelo incentivo e apoio recebido no andamento dos trabalhos.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. CARACTERIZAÇÃO DO MEIO FÍSICO	5
2.1. Localização da área	5
2.2. Geologia	5
2.2.1. Resumo sobre a Geologia Regional	5
2.2.2. Geologia da área	10
2.3. Geomorfologia	10
2.4. Pluviosidade e Vegetação	11
3. OS METAIS PESADOS NOS SISTEMAS NATURAIS	13
3.1. Sistemas Aquáticos	13
3.2. Sistemas Orgânicos	24
3.2.1. Relações com a Ambiente	24
3.2.2. Efeitos sobre o Homem	28
3.2.2.1. Chumbo	31
3.2.2.2. Cobre e Zinco	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1. Critérios para estabelecimento dos pontos de controle	35
4.2. Amostragens	36
4.2.1. Sedimentos	36
4.2.2. Águas superficiais	38
4.2.3. Cabelos	38
4.3. Análises	39
4.3.1. Sedimentos	39
4.3.1.1. Abertura ácida forte	39
4.3.1.2. Análises químicas sequenciais	40
4.3.2. Águas superficiais	42
4.3.3. Cabelos	42

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1. Trabalhos preliminares	44
5.2. Águas superficiais	50
5.2.1. Parâmetros físico-químicos	50
5.2.2. Metais pesados	62
5.2.2.1. Chumbo	62
5.2.2.2. Cobre	65
5.2.2.3. Zinco	66
5.3. Sedimentos	68
5.3.1. Chumbo	74
5.3.2. Cobre	79
5.3.3. Zinco	82
5.4. Cabelos	85
6. CONCLUSÕES	88
7. BIBLIOGRAFIA	90

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1.:	Mapa de localização da Mina do Rocha	6
FIGURA 2.2.:	Mapa geológico da região da Mina do Rocha	12
FIGURA 3.1.:	Interações das espécies metálicas nos sistemas aquáticos naturais	16
FIGURA 3.2.:	Interações entre os metais e o material particulado nos sistemas naturais	17
FIGURA 3.3.:	Relações entre as especiações metálicas nos sistemas aquáticos, biodisponibilidade e mecanismos de ingestão pelos seres vivos	18
FIGURA 3.4.:	Fluxo básico dos elementos nas interações organismos/meio ambiente	24
FIGURA 3.5.:	Curvas dos efeitos dos elementos traços sobre os organismos	27
FIGURA 4.1.:	Mapa de situação geral de ocupação da Mina do Rocha	37
FIGURA 5.1.:	Concentrações de chumbo nas águas superficiais	64
FIGURA 5.2.:	Concentrações de cobre nas águas superficiais	66
FIGURA 5.3.:	Concentrações de zinco nas águas superficiais	67
FIGURA 5.4.:	Classes dos Índices de Geoacumulação de Müller para o Pb, Cu e Zn nos sedimentos do rib. do Rocha	72

LISTA DE FIGURAS (continuação)

FIGURA 5.5.:	Proporções das associações do chumbo com as diversas fases constituintes dos sedimentos	76
FIGURA 5.6.:	Proporções segundo o grau de biodisponibilidade do chumbo nas diferentes fases dos sedimentos	76
FIGURA 5.7.:	Proporções das associações do cobre com as diversas fases constituintes dos sedimentos	80
FIGURA 5.8.:	Proporções segundo o grau de biodisponibilidade do cobre nas diferentes fases dos sedimentos	81
FIGURA 5.9.:	Proporções das associações do zinco com as diversas fases constituintes dos sedimentos	83
FIGURA 5.10.:	Proporções segundo o grau de biodisponibilidade do zinco nas diferentes fases dos sedimentos	84
FIGURA 5.11.:	Resultados das análises realizadas em cabelos	85

LISTA DE TABELAS

TABELA 5.1:	Concentrações de cátions maiores nas águas	51
TABELA 5.2:	Concentrações de ânions nas águas	52
TABELA 5.3:	Resultados de T, pH, Eh, CO ₂ , sólidos totais, alcalinidade e dureza nas águas	53
TABELA 5.4:	Concentrações de Pb, Cu e Zn nas águas	54
TABELA 5.5:	Concentrações de Pb, Cu e Zn nos sedimentos	69
TABELA 5.6:	Relação dos pontos com o Índice de Geoacumulação de Müller para o Pb, Cu e Zn nos sedimentos	71
TABELA 5.7:	Número de vezes que foi ultrapassado o limite tolerável para o chumbo nos sedimentos	75
TABELA 5.8:	Valores de pH de carga zero, superfície específica e capacidade de troca iônica para alguns materiais de interesse para a área estudada	77
TABELA 5.9:	Número de vezes que foi ultrapassado o limite tolerável para o cobre nos sedimentos	80
TABELA 5.10:	Número de vezes que foi ultrapassado o limite tolerável para o zinco nos sedimentos	83

LISTA DAS FOTOS

FOTO 1	Local do ponto 7, mostrando como a pilha de minério cominuído recai diretamente sobre a drenagem	45
FOTO 2	Vista geral da planta de tratamento de minério	47
FOTO 3	Detalhe do ribeirão do Rocha, onde pode ser observado o carreamento de materiais das pilhas de rejeito para a drenagem	47
FOTO 4	Detalhe da pilha de minério concentrado	49
FOTO 5	Local onde existiu lavra a céu aberto (abandonada)	49

RESUMO

O presente trabalho procurou analisar a disseminação dos metais pesados na drenagem, oriundos das atividades de uma empresa de mineração de chumbo localizada às margens do ribeirão do Rocha, afluente do rio Ribeira de Iguape, na divisa dos estados do Paraná e São Paulo.

Foram realizadas análises para chumbo, cobre e zinco nos sedimentos de fundo (fração <2um) e águas superficiais. Os sedimentos foram submetidos a abertura ácida forte (concentrações totais) e análise química sequencial, o que juntamente com o levantamento dos principais parâmetros físico-químicos das águas, permitiram a precisa identificação dos focos de contaminação da drenagem e as principais associações dos metais pesados com o material particulado (transporte), cujas preferências encontradas foram entre os oxidróxidos de ferro e manganês e os carbonatos. Em todos os pontos amostrados foram ultrapassados os limites toleráveis para os metais pesados em questão nos sedimentos.

Realizaram-se também análises para a dosagem de chumbo nos cabelos do escalpo de crianças moradoras das imediações da mineração. Os resultados mostraram que apesar das concentrações encontradas estarem dentro do limite tolerável, pode estar ocorrendo a incorporação do chumbo via ingestão (intestinal) nos indivíduos amostrados.

ABSTRACT

The purpose of this work is to study the dispersion of heavy metals from lead mining on the Rocha stream tributary of the Ribeira de Iguape river at the border of the States of São Paulo and Paraná.

Lead, copper and zinc were determined in the bottom sediments (fraction $<2\mu\text{m}$) and surficial waters. The sediments were analyzed by strong acid dissolution methods (total concentrations) and sequential chemical analysis, that together with the study of the main physico-chemical parameters of waters, allows us to identify contamination points within the drainage by means of heavy metals associations with particulate matter (transported); preferential associations were with iron and manganese oxides/hydroxides and carbonates. Every analyzed sample contained concentrations of the mentioned sedimentary heavy metals corresponding to levels way beyond tolerable limits.

Lead determinations were also obtained for the hair of children living in the vicinities of the mining activities. Results should that in spite of the fact that the values were within the tolerable limits there may be a substantiable addition of lead to the living tissues of the sampled individuals by intestinal absorption.

O otimismo é uma boa qualidade, porém
se é desorbitado se torna imprudência ...

Theodore Roosevelt,
Mensagem anual ao Congresso, 1907

I. INTRODUÇÃO

O presente trabalho procura analisar uma situação de impacto ambiental particular sob o ponto de vista integrador holístico, ao tentar reconhecer as possíveis alterações provocadas nas interações biogeoquímicas dos metais pesados (chumbo, cobre e zinco) com a biota (em especial os seres humanos), oriundas das atividades de mineração existentes no ribeirão do Rocha, município de Adrianópolis, estado do Paraná.

Seguem-se alguns comentários que perfazem uma breve revisão das alterações antrópicas nos ciclos geoquímicos dos elementos e suas possíveis consequências futuras, bem como algumas críticas no sentido de alertar sobre determinadas discrepâncias na postura do Homem em relação ao ecossistema global, as quais infelizmente têm-nos levado a um saldo negativo na balança do equilíbrio dinâmico de nosso planeta.

Diante do crescente aumento da demanda no abastecimento de matérias primas e processadas, da complexação de nossas atividades extrativistas e industriais, surge o fenômeno que pode ser denominado de "otimismo tecnológico ilimitado", o qual pode levar-nos a um processo irreversível de auto-destruição como espécie, e juntamente conosco um sem número de outras espécies contemporâneas.

Restrições não tecnológicas fundamentais, como a necessidade do maior conhecimento da relação entre complexidade (diversidade) e estabilidade nos sistemas ecológicos, devem ser primordialmente consideradas nos estudos e diretrizes a serem adotados, alterando dessa maneira a própria filosofia da tecnologia, no intuito de garantir um futuro mais promissor.

Merece um exame mais cuidadoso a impressionante dualidade da ciência e da tecnologia contemporâneas, onde existem extraordinárias realizações junto a surpreendentes omissões ou enfoques equivocados. Se o curso destrutivo atual deve ser modificado, é preciso não só conhecer os detalhes dos erros do passado e do presente, mas também o sentido, as metas e os prejuízos das instituições da sociedade que, em ação recíproca com a ciência e a tecnologia, têm ocasionado tais resultados defeituosos.

O perigoso fenômeno do otimismo tecnológico ilimitado é uma consequência particularmente infortunada de uma estreiteza de revisão. É opinião deste que a humanidade já conseguiu um completo domínio da natureza, supondo soluções tecnológicas a todos os problemas humanos. Sem dúvida a tecnologia pode

contribuir em muito na solução dos problemas do Homem, porém deve ser aplicada com restrições não tecnológicas fundamentais, como são a limitação de recursos, a necessidade de complexidade dos ecossistemas e a consequente necessidade de estabilizar a população humana e o consumo individual.

É de causar estranheza a opinião de alguns cientistas e tecnólogos, ao ignorarem que o futuro do gênero humano pode depender do nosso conhecimento sobre a relação fundamental que existe entre a complexidade e a estabilidade nos sistemas ecológicos.

Desde os remotos tempos das primeiras civilizações os seres humanos vêm progressivamente intervindo nos ciclos geoquímicos naturais. Atuando através de mudanças significativas nos processos de distribuição dos elementos na superfície, o Homem desencadeou um processo acelerado de entropia crescente, comprometendo o equilíbrio entre diversidade e estabilidade, que hoje encontra-se a beira dos limites do suportável, tanto pelo meio como pelo Homem.

Até meados do século XIX estas intervenções restringem-se praticamente às mudanças climáticas e ecológicas decorrentes principalmente do domínio do fogo utilizado nas atividades agropastoris.

Com o advento da revolução industrial, surgem mudanças muito significativas no que diz respeito ao rompimento do fluxo natural do ciclo dos elementos químicos, onde um desenvolvimento tecnológico crescente exige um fornecimento cada vez maior de matérias primas para o processamento, tendo como consequência o despejo de resíduos poluentes em teores, variedades e concentrações cada vez maiores. A intensidade da reciclagem dos elementos químicos é modificada violentamente, chegando ao estágio atual, em que a antroposfera por si só recicla mais materiais do que a biosfera (Homem excluído).

A evolução de uma paisagem natural é decorrência das interações entre a atmosfera, biosfera, litosfera e hidrosfera, sendo esta relação mantida através de bilhões de anos. Logo após o surgimento da espécie humana no planeta, desde o Paleolítico, o mesmo passa a ser um importante agente de transformação das paisagens naturais, caracterizando-se como o primeiro ser que modifica profundamente o meio em função de suas necessidades. Com o surgimento das modernas civilizações ocorre uma globalização destas transformações e o consequente alargamento da predominância dos fatores antropogênicos nas paisagens, processo este de caráter irreversível, acarretando na perda da diversidade biológica dos ecossistemas.

No que tange a qualidade das alterações químicas antropogênicas, pode-se afirmar que os compostos dela decorrentes acarretam profundas alterações nas relações entre todos os seres vivos e destes com o meio, uma vez que este último vem sendo gradativa e cumulativamente alterado pelas interferências do Homem.

Como uma consequência do acima exposto, tem-se a alteração de uma relação biogeoquímica fundamental na interface litosfera/biosfera, pois surgem os compostos artificiais não biodegradáveis que aparentam selar definitivamente a passagem do Homem nos registros químicos deste planeta.

A detecção da substância conhecida como DDT nos tecidos gordurosos de pinguins na Antártida e a questão do buraco da camada de ozônio, exemplificam bem e denotam o caráter global das alterações químicas antropogênicas, e da indefinição das consequências destas alterações.

As relações entre a geologia e a ecologia podem ser expressas através de um enfoque sinecológico, parte da ecologia que estuda as relações entre os seres vivos e o meio envolvente. Sabe-se que os efeitos do meio geoquímico sobre os seres vivos são essencialmente relevantes, podendo a distribuição dos elementos químicos na paisagem selecionar a ocorrência de determinadas espécies vegetais e/ou animais, dependendo da especialização biogeoquímica que cada uma tenha desenvolvido. Sabe-se hoje que muitos aspectos pertinentes à saúde dos seres vivos estão relacionados ao substrato geológico, e ao fluxo de matéria dele decorrente.

A imensa maioria dos danos próprios à civilização industrial provém do fato de ter sido perturbado o fluxo natural de energia e rompido o ciclo da matéria com a produção de quantidades sempre crescentes de resíduos não biodegradáveis, e portanto não recicláveis pelos sistemas naturais.

Podem ser distinguidas, em última análise, três causas principais de contaminação da ecosfera na civilização industrial: a produção de energia e de matérias primas (em especial a mineração), a atividade industrial (em especial a indústria química) e as atividades agrícolas. Para cada uma destas causas fundamentais de poluição, existem ou podem ser esquematizadas fontes situadas ao nível de fabricação/extração, e posteriormente ao nível da utilização pelo consumidor.

O trabalho desenvolvido teve por objetivo principal a obtenção de informações a respeito da detecção e estudo do modo de transporte e disseminação pela rede de drenagem (nos compartimentos sólido e líquido), dos metais pesados chumbo, cobre e zinco, oriundos da atividade de mineração do primeiro elemento, na região do ribeirão do Rocha-Pr (alto vale do rio Ribeira de Iguape). Como

objetivo secundário, esteve a assimilação de métodos para abordagem de uma questão de impacto ambiental causado pela mineração, bem como de técnicas laboratoriais atuais adequadas para esta questão.

Procedeu-se o levantamento dos principais parâmetros físico-químicos das águas superficiais, bem como dos metais pesados nela contidos. Nos sedimentos ativos de corrente (fração menor que 2 μ m), além do levantamento das concentrações totais, realizou-se também através de análises químicas sequenciais, o estudo das associações químicas particulares de cada metal pesado com as principais fases constituintes dos sedimentos. Desta maneira levantou-se as concentrações e as proporções existentes entre as fases adsorvida, associada aos carbonatos, óxidos/hidróxidos de ferro e manganês, matéria orgânica e residual (rede cristalina dos minerais de argila), visando obter informações sobre a biodisponibilidade dos metais estudados naquele ecossistema aquático, bem como a sua contribuição para a bacia do rio Ribeira e conseqüentemente para o Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Guaraqueçaba, onde este rio deságua.

Este tipo de abordagem, juntamente com as observações de campo, permitiram também a identificação precisa dos principais focos de poluição da rede de drenagem por metais pesados dentro da área da mineração, assim como informações sobre a quantidade e qualidade da contribuição de cada foco.

A título de obter-se informações sobre a possível contaminação de seres humanos que vivem num ambiente onde estão constantemente expostos ao chumbo (afora a questão ocupacional dos trabalhadores da mineração), estabelecendo um elo mensurável nas interações biogeoquímicas dos seres humanos com o meio físico, procedeu-se a análise dos cabelos do escalpo de crianças para este elemento, cujos resultados, espera-se, possam servir como indicativo para eventuais pesquisas posteriores, nas áreas de estudo que envolvam aspectos da saúde pública, bem como chamar a atenção dos pesquisadores das ciências da Terra para a importância do estudo da interface destas duas áreas do conhecimento, aparentemente tão distanciadas.

Espera-se ainda, poder contribuir dentro de uma visão holística da geoquímica ambiental, para um melhor entendimento das sutis interrelações existentes entre as diferentes geoesferas e as modificações destas sob uma ação antrópica desenfreada, no intuito de fornecer subsídios geoquímicos para trabalhos de ecologia aplicada.

2. CARACTERIZAÇÃO DO MEIO FÍSICO

2.1. LOCALIZAÇÃO DA ÁREA

A área de estudo localiza-se entre as latitudes 24°44'08" e 24°42'42" e as longitudes 49°08'28" e 49°07'44" a oeste de Greenwich . Constitui cerca de 50% da bacia do ribeirão do Rocha (afluente da margem direita do rio Ribeira de Iguape) que possui aproximadamente 120 km², pertencendo ao município de Adrianópolis, estado do Paraná, conforme mostrado na figura 2.1.

O acesso principal é feito pela BR 476 ou Estrada da Ribeira (antiga ligação entre Curitiba e São Paulo), sendo que ao chegar-se a Adrianópolis toma-se uma estrada secundária denominada Estrada do Rocha (andando cerca de 24Km), que liga a referida cidade a "Rocha Exploração e Comércio de Minério Ltda", localizada em um vale a cerca de 230m de altitude em relação ao nível do mar.

A produção mensal atinge 1.020 t de minério bruto com 5,89% de chumbo e 100-300 g/t de prata, sendo todos os concentrados (com até 45% de Pb) transportados e fundidos na Plumbum S/A no município de Ribeira-SP, situada a poucos quilômetros da mineração.

2.2. GEOLOGIA

2.2.1.RESUMO SOBRE A GEOLOGIA REGIONAL

A geologia da região inclui rochas metamórficas Pré-Cambrianas dos Grupos Setuva e Açungui da base para o topo, as quais foram intrudidas por rochas básicas e graníticas da Orogenia Brasileira (750-500ma) e diques cretácicos de rochas diabásicas (JICA, 1984).

Após a epirogênese das rochas do Grupo Setuva, seguiu-se uma fase de erosão e deposição dos sedimentos do Grupo Açungui, em ambiente geossinclinal, durante o Pré-Cambriano Superior (650ma). Estes sedimentos foram afetados por um metamorfismo mais brando que o responsável pelo Grupo Setuva, originando duas sequências clásticas de médio e baixo grau e uma sequência química e clasto-química (JICA, 1984).

FIGURA 2.1: Mapa de localização da Mina do Rocha, nos contextos local e regional (Fontes: CPRM, 1981; Melcher, 1956).

A sequência clástica de médio grau é representada predominantemente pelas rochas mais grosseiras, afetadas por um grau de metamorfismo variável entre a fácies xisto-verde e anfibolito . Litologicamente é constituída por quartzo-mica-xistos e suas variedades, anfibolitos, metabasitos e anfibólio-xistos, englobando também grafita-xistos, calco-silicatadas, mármore e possivelmente metavulcanitos (CPRM, 1978).

Com o decréscimo do grau de metamorfismo, teve-se a formação dos metasedimentos clásticos de baixo grau (fácies xisto verde), representados predominantemente pelos filitos e metasedimentos siltico-argilosos, onde se enquadram metasiltitos, metargilitos, filitos, metarenitos e ardósias, frequentemente intercaladas com lentes de quartzitos, metabasitos e metaconglomerados (CPRM, 1978).

Completando as rochas do Grupo Açungui, têm-se a sequência química e clasto-química, que podem ser classificadas como calcáreos, epicalcáreos, mármore, calcoxistos e calco-filitos, de acordo com o maior ou menor grau de metamorfismo sofrido (CPRM, op. cit.).

Devido a imprecisão quanto às relações de idade das formações em que foi dividido o Grupo Açungui, segue-se uma descrição desta unidade segundo suas grandes associações litológicas, apenas tentativamente da base para o topo.

ROCHAS GNÁISSICAS, METAULTRAMÁFICAS-MÁFICAS E METAPELÍTICAS INDIFERENCIADAS

Estas rochas representam uma associação indiferenciada dos litotipos mais antigos do Grupo Açungui, nos quais estão considerados os gnaisses considerados pré-Açungui.

Entre as diversas litologias constituintes, tem-se biotita-hornblenda-granitos, metaultrabasitos, metabasitos, anfibolitos, mica-xistos e rochas de metamorfismo de contato tipo Hornfels. As rochas metabásicas e anfibolíticas são tanto de natureza ortometamórfica como parametamórfica (CPRM, 1981).

ROCHAS METASEDIMENTARES E METAULTRAMÁFICAS-MÁFICAS-INTERMEDIÁRIAS INDIFERENCIADAS

A heterogeneidade das rochas em apreço é evidenciada pela ocorrência de frequentes níveis alternados, quase sempre rítmicos, não individualizáveis porque pouco possantes (CPRM, op. cit.).

Os principais tipos litológicos ocorrentes são filitos grafitosos, calcosilicatadas, mármore, epicalcários, quartzo-xistos, sericita-quartzo-xistos, xistos a biotita e/ou moscovita, eventualmente a granada e estauroлита e magnetita anfíbólio-xistos. Grande parte destas litologias integram a chamada Sequência Perau, de natureza vulcano-sedimentar. Seguem-se metasedimentos síltico-argilosos intercalando níveis frequentes de calco-filitos, metamargas, metabasitos, anfibolitos, metatufos e rochas metamorfizadas de composição intermediária a ácida.

ROCHAS METACARBONÁTICAS E ASSOCIADAS

As rochas metacarbonáticas bem como os calco-xistos, calcosilicatadas e metasedimentos indiferenciados, exibem características distintas. As rochas calcárias desta faixa são geralmente de coloração cinza escura e predominantemente calcíticas e/ou dolomíticas com intercalações de mármore, epicalcários grafitosos, metadolomitos, calco-xistos com intercalações de epicalcários, filitos, quartzitos, metaconglomerados, metamargas, quartzo-mica-xistos, quartzo-tremolita-xistos, tremolita-hornfels, calco-hornfels, cornubianitos hornblêndicos e piroxênicos, escarnitos, quartzitos calcosilicáticos intercalados a mica-xistos, mármore e epicalcários, calcosilicatadas em geral e brechas intraformacionais (CPRM, op. cit.)

ROCHAS METAPELÍTICAS

As litologias em apreço fazem transição, ocorrendo quer intercaladas, quer intercalando os recentes ectinitos Açungui, especialmente os metasedimentos síltico-argilosos, carbonáticos e calco-xistosos.

Os principais tipos litológicos constituem-se, quase que exclusivamente de mica-xistos e mica-quartzo-xistos, que intercalam frequentes níveis de lentes de filitos, metagrauvacas, metargilitos, quartzitos e localmente metabasitos e anfibolitos.

Os numerosos litotipos metapelíticos xistosos distribuem-se por sericita-biotita-clorita-xistos, quartzo-biotita-xistos, quartzo-sericita-xistos, muscovita-sericita-quartzo-xistos, muscovita-biotita-quartzo-xistos, biotita-quartzo-muscovita-xistos, quartzo-muscovita-xistos, quartzo-muscovita-xistos, biotita-muscovita-quartzo-xistos, granada-muscovita-biotita-xistos e clorita anfibólio-xistos. Estas rochas metapelíticas teriam-se gerado durante amplo intervalo de tempo, entre o Pré-Cambriano Médio e Superior (CPRM, 1981).

ROCHAS METAPSAMÍTICAS

Os principais tipos litológicos distribuem-se por metaconglomerados intraformacionais, quartzitos, metarenitos, metarcóseos, quartzo-filitos e quartzo-filitos ferruginosos.

Em geral constituem possantes pacotes intercalados às restantes litologias do Grupo Açungui, com preferência para os metasedimentos siltico-argilosos descritos posteriormente (CPRM, op. cit.).

ROCHAS METAPELÍTICAS-PSAMÍTICAS INDIFERENCIADAS

Estas rochas possuem grande variação litológica impossível de ser individualizada, devido ao seu frequente ritimismo e a inexpressividade de cada nível litológico. Representam frequentemente uma sedimentação cíclica, onde todos os litotipos, inclusive metavulcânicos, distribuídos por toda a sequência Açungui estão representados.

Os sedimentos siltico-argilosos incluem metaritimitos, metasiltitos, metagrauvacas, metargilitos, filitos grafitosos, sericita-filitos, clorita-filitos, quartzo-filitos, quartzo-filitos ferruginosos, calco-filitos carbonosos, ardósias, grafita-xistos, quartzo-sericita-xistos e clorita-sericita-quartzo-xistos. Metarenitos, quartzitos, itabiritos, metarcósios, metaconglomerados, epicalcários e calco-xistos

subordinados são encontrados frequentemente no meio dos metasedimentos em questão (CPRM, op. cit.).

2.2 2.GEOLOGIA DA ÁREA

A geologia das áreas adjacentes a Mina do Rocha é caracterizada pela presença de mica-xistos e rochas calcáreas do Grupo Açungui, que foram intrudidas por rochas básicas e diques de diabásio, conforme mostrado na figura 2.2. Dentro destas rochas calcáreas, nas quais os veios de minério estão depositados, existem camadas intercaladas de calco-xistos, metargilitos e dolomitos, estas últimas onde o minério encontra-se preferencialmente depositado (CPRM, 1978).

Os estratos mostram uma estrutura isoclinal com direção entre N25/40°E e mergulho entre 40-80° SE. A estrutura geológica é caracterizada pela ocorrência frequente de dobras, veios fraturados e falhas. As falhas e veios fraturados ocorrem preferencialmente nos dolomitos relativamente competentes, decorrentes do mesmo "stress" nos estágios finais do dobramento (JICA, 1984).

Os principais minerais de minério constituintes dos veios do depósito são galena, pirita, calcopirita, esfalerita e em menores quantidades tetraedrita, arsenopirita, marcasita e pirrotita. Como minerais secundários aparecem a calcocita e covelina. Os minerais de ganga são constituídos principalmente de dolomita, calcita e em menores quantidades quartzo. Análises químicas realizadas mostraram teores médios para os veios mineralizados de Au(1,8 g/t), Ag(470 g/t), Cu (0,49%), Pb(26,95%) e Zn (0,02%) (JICA, op.cit.).

2.3.GEOMORFOLOGIA

A região situa-se na Província Costeira de Almeida (1964), mostrando um relevo bastante acidentado com amplos desníveis. A geologia é muito diversificada e suas estruturas influenciam decisivamente a configuração das formas topográficas, onde as maiores elevações são sustentadas principalmente por quartzitos do Grupo Açungui, menos frequentemente por granitos, e mais raramente por rochas carbonáticas silicatadas (CPRM, 1978).

Na área da Mina do Rocha ocorrem frequentemente intercalações de metasedimentos siltico-argilosos com rochas calcáreas e calco-xistos; essa litologia

dá origem a um relevo mais ou menos acidentado, onde os metasedimentos siltico-argilosos sobressaem-se em relação aos carbonáticos, devido à sua maior resistência aos fenômenos intempéricos.

A bacia do ribeirão do Rocha é parcialmente controlada pela estrutura geológica, sendo que este encontra-se em um vale em forma de "V", correndo boa parte encaixado sobre um dique de diabásio.

2 4. PLUVIOSIDADE E VEGETAÇÃO

A pluviosidade é característica de regiões sub-tropicais com precipitação média entre 1.200 e 1.300 mm/ano, com maior volume de águas nos meses de outubro e fevereiro. A temperatura média anual está entre 16 e 19°C, não sendo raros os dias em que chegam aos 35°C nos meses de verão. Nos meses de inverno podem chegar próximo aos 0°C (JICA, op. cit.).

A vegetação da área é relativamente rarefeita, sendo dominada por pinus e eucaliptos (reflorestamento), com largas extensões de terras que foram desmatadas próximo aos cumes das montanhas para serem utilizadas para agricultura e pecuária (em grande parte de subsistência). É comum a presença de samambaias, principalmente nas porções dominadas pelos dolomitos.

LEGENDA
Pré-Cambiano Superior
Grupo Açungui

Metabasitos e anfibolitos

Metapelitos, filitos, ardósias,
metarritmicos e sericita-xistos

Xistos sericíticos com porcentagens
variadas de quartzo,
muscovita, biotita e clorita

Epicalcáreos predominantemente
magnesianos

Sericita/muscovita-calc-xistos
com intercalações de
epicalcáreos

Drenagem

Falha

FIGURA 2.2: Mapa geológico da região da Mina do Rocha-Pr (Fonte: CPRM, 1981).

3. OS METAIS PESADOS NOS SISTEMAS NATURAIS

3.1. SISTEMAS AQUÁTICOS

Os elementos metálicos caracteristicamente possuem maiores densidades do que os não metálicos, sendo aqueles que tem 5 g/cm^3 ou mais, comumente denominados pelos geoquímicos de metais pesados, os quais são de grande interesse para a geoquímica ambiental devido ao seu potencial tóxico para a saúde dos seres humanos, animais e plantas.

De acordo com Goldberg (1954, "apud" Förstner & Wittman, 1981), os enriquecimentos em elementos metálicos ou não dos diversos sistemas naturais podem originar-se a partir de cinco fontes:

a) Formações hidrogênicas: partículas, produtos de precipitações, substâncias adsorvidas formadas a partir de trocas nas condições físico-químicas das águas;

b) Formações litogênicas: produtos de alterações de áreas erodidas;

c) Formações biogênicas: restos biológicos, produtos da decomposição de materiais orgânicos;

d) Formações atmogênicas: enriquecimento metálico resultante da deposição e precipitação de partículas existentes na atmosfera;

e) Formações cosmogênicas: originadas a partir de partículas extra-terrestes.

Os enriquecimentos metálicos antropogênicos contribuem nos quatro primeiros processos acima mencionados, interferindo diretamente nos seus mecanismos de distribuição através de atividades como a mineração e a industrialização.

Todas as fontes propostas por Goldberg (op.cit.) estão dispostas de maneira integrada, constituindo o Supersistema do Planeta Terra, que por sua vez é constituído por sistemas aquáticos, terrestres, atmosféricos e biológicos.

Ao considerar-se os sistemas aquáticos, em especial os continentais, observamos que nos compartimentos líquido e sólido os processos de transporte dos metais pesados são controlados por fenômenos físicos e químicos, os quais podem ser conservativos e não conservativos, afetando a concentração dos metais no espaço e no tempo (Chapman et al, 1983).

Os processos conservativos incluem a diluição e a dispersão, enquanto os não conservativos são aqueles que resultam na remoção do metal da coluna de água, incluindo a adsorção e troca iônica com os sedimentos de fundo, e também a precipitação e sedimentação de partículas.

Segundo Chapman (op.cit.) são cinco os principais processos atuantes:

a) Advecção: quando os componentes são carregados junto com o volume de fluxo das águas;

b) Diluição: ocorre por ocasião da contribuição de tributários contendo menores concentrações de um dado mineral nas águas;

c) Dispersão: que pode resultar como consequência do efeito de redemoinhos macroscópicos, ocorrentes nos fluxos dos rios;

d) Sedimentação: que provoca a assimilação de componentes químicos das águas pela fase estacionária (sedimentos de fundo);

e) Dissolução: que pode ocorrer quando há transferência de gases de/ou para a atmosfera, ou quando componentes solúveis são transferidos de/ou para os sólidos parcialmente solúveis nos sedimentos de fundo.

Ainda de acordo com o mesmo autor, os principais processos químicos incluem:

- Reações de solução, onde podem ser formados complexos solúveis;
- Adsorção, que pode ocorrer pelos sedimentos de fundo e nas partículas suspensas nos fluxos das águas;

- Precipitação, decorrente da ultrapassagem do produto de solubilidade do composto;

- Co-precipitação, dando-se pela adsorção de componentes secundários junto aos precipitados recém formados que geralmente possuem uma grande superfície reativa.

O modo como o metal está presente na água é chamado de especiação química, sendo esta dependente de fatores físico-químicos da água como salinidade, pH, Eh, concentrações e características dos ligantes (complexos aniônicos) e metais.

Segundo Ramamoorthy & Rust (1978) os metais podem ocorrer nas águas naturais em três principais formas químicas: Íon livre, ligado ou complexado a microsolutos de origem orgânica e/ou inorgânica, com tamanho menor que 2 nm, ou associado a macrosolutos e material coloidal e particulado, de modo que a concentração total pode ser dada por: $[M]=[Mn^{+}] + [MI] + [ML]$, onde $[Mn^{+}]$ é a concentração do íon metálico livre, $[MI]$ a concentração total de complexos inorgânicos e $[ML]$ a concentração total de ligantes orgânicos.

Os principais ligantes inorgânicos são os íons bicarbonato, hidróxido, carbonato, sulfato e fosfato e os orgânicos são os compostos húmicos e fúlvicos. Na realidade os íons metálicos ocorrem nas águas naturais mais comumente na forma complexada, seja por moléculas de água ou agentes ligantes orgânicos ou inorgânicos, uma vez que raramente estes últimos não estão presentes em quantidades suficientemente disponíveis. Os cátions metálicos agem como receptores de elétrons (ácidos de Lewis) e os ligantes (sejam moléculas polares ou aniônicas) como doadores de elétrons (bases de Lewis).

No estudo da determinação da especiação química dos metais pesados nas águas naturais, podem ser aplicados métodos químicos (modelos de cálculo de equilíbrio, voltametria, diálise) e físicos (ultracentrifugação, ultrafiltração) que separam as diferentes espécies de acordo com o seu tamanho.

O comportamento dos metais pesados no compartimento líquido dos sistemas aquáticos é caracterizado por certa complexidade devido ao grande número de possíveis interações químicas existente. Ao ser transportado no meio aquoso, o metal pode precipitar-se, passando para o compartimento sólido conforme ocorram mudanças nas condições físico-químicas do meio, principalmente trocas de Eh, pH e na concentração dos compostos metálicos. Os locais onde ocorrem tais mudanças (com conseqüente precipitação) são considerados como barreiras geoquímicas. As

causas mais comuns de formação destas barreiras incluem a interação das águas com os sólidos, mistura com outras águas e aumento ou diminuição na concentração de gases (Rose et al, 1979, "apud" Salomons & Förstner, 1984).

Apesar dos maiores problemas relacionados com a toxicidade dos metais pesados serem provocados pela ingestão da fase dissolvida, as relações desta com os sedimentos são de grande importância, existindo na interface sólido/líquido a ocorrência de relevantes processos que influenciam na disponibilidade dos metais para a ingestão pelos seres vivos. Dentre estes podem ser destacados a sorção/desorção, difusão e imobilização. Nos sistemas aquáticos, compostos por múltiplas fases com diversos componentes ativos, ocorrem complexas interações entre os constituintes dos compartimentos líquido e sólido, e de ambos com a biota.

A figura 3.1 mostra de maneira esquemática todas as interações possíveis entre os metais pesados e os demais constituintes das águas naturais.

FIGURA 3.1 : Interações possíveis entre as diversas espécies metálicas nos sistemas aquáticos naturais e suas relações com os métodos eletroanalíticos (Baseado em Withfield, 1975 "apud" Salomons & Förstner, 1984).

A figura 3.2 apresenta um resumo das principais interações possíveis para os metais pesados nos compartimentos sólido e líquido dos sistemas aquáticos.

FIGURA 3.2 : Interações possíveis entre os metais e o material particulado nos sistemas aquáticos, segundo Landner (1986).

Com o aumento da conscientização por parte da população e dos governos para os problemas ambientais, tem crescido muito o nível de cobrança dos órgãos fiscalizadores competentes em todo o mundo, em relação aos cuidados com despejos de resíduos contendo metais pesados.

Desta maneira é senso comum hoje em dia que, ao deparar-se com quaisquer atividades que envolvam a remobilização de metais pesados, os investigadores procurem direcionar a abordagem de maneira que possam prever os efeitos futuros e prever as consequências da atividade, entender os mecanismos de distribuição dos metais nos ecossistemas, conhecer a química de reação e transformação das espécies metálicas consideradas críticas (potencialmente mais perigosas), bem como a identificação das espécies biodisponíveis.

Deve-se considerar que os efeitos dos metais pesados sobre o ambiente podem perdurar durante muito tempo após o controle das fontes de sua emissão.

Como consequência da necessidade de obtenção de respostas a estas questões, muitas descobertas foram realizadas pelos pesquisadores, onde pode ser destacada a de Sibley & Morgan (1977) ao observarem que o impacto ao meio causado por uma espécie química particular de um metal pode ser mais significativo do que o causado por sua concentração total, utilizando-se do termo especiação química ou geoquímica para denominar cada tipo de associação possível com as demais espécies do sistema aquático.

O conhecimento da especiação metálica individual fornece informações sobre a mobilidade do metal (distribuição no espaço e no tempo), reatividade química, biodisponibilidade e impacto/toxidade para os organismos (Landner, 1986).

Para ser considerada biodisponível, uma espécie metálica deve ter presença mensurável, baixo peso molecular, estar principalmente "livre" (em solução), ou na forma de íons fracamente ligados aos agentes complexantes e/ou material particulado (podendo ser liberados por trocas nas condições físico-químicas do meio), de modo a poder resultar na acumulação, contaminação ou intoxicação dos organismos.

A figura 3.3 mostra os diferentes graus de disponibilidade aos seres vivos das diferentes especiações geoquímicas que os metais comumente assumem nos sistemas aquáticos, bem como os mecanismos de ingestão pela biota.

FIGURA 3.3 : Relações entre as especiações metálicas nos sistemas aquáticos, biodisponibilidade e mecanismos de ingestão pelos seres vivos (modificado a partir de Baudo, 1982, "apud" Salomons & Förstner, 1984).

Gibbs (1977) ao estudar o transporte de metais pelos rios Amazonas e Yukon (EUA), sugeriu quatro grupos de associações entre os íons metálicos e o material particulado:

- a) adsorvidos (trocáveis);
- b) co-precipitados junto aos óxidos/hidróxidos de ferro e manganês (reduzíveis);
- c) associados a matéria orgânica (oxidáveis);
- d) residuais (incorporado na rede cristalina de minerais de argila).

Posteriormente vários pesquisadores sugeriram a inclusão da associação com os carbonatos, dada a sua importância observada nos sistemas naturais.

A FRAÇÃO ADSORVIDA (trocáveis)

A fração adsorvida, também denominada de trocável, é considerada como sendo a mais primária e imediatamente disponível para os seres vivos, devido a alta reversibilidade (causada principalmente por alterações nas condições físico-químicas do meio) dos processos associativos entre os metais e o particulado (Morrison, 1984a e 1984b, "apud" Salomons & Förstner, 1984). Podem ser incluídos nesta fração os metais adsorvidos nas superfícies de minerais de argila, carbonatos, óxidos/hidróxidos de ferro e manganês e matéria orgânica. Os dois últimos ocorrem comumente formando películas (coating) sobre o material particulado em suspensão, de modo a aumentarem significativamente suas superfícies reativas (principalmente argilominerais).

Segundo Allard et al (1986), os metais pesados estariam ligados ao material particulado na fração trocável, por três tipos de associações:

- a) adsorção física, onde atuam forças de atração não específicas (Van der Waals), envolvendo o conjunto dos envoltórios de elétrons do metal adsorvido e do adsorvente;
- b) adsorção eletrostática (trocas iônicas), decorrente da atuação de forças coulombianas de atração existentes entre as espécies solúveis carregadas e a fase sólida adsorvente.

Este é um processo químico no qual a carga positiva ou negativa presente na rede cristalina do mineral (argila) é compensada por íons de carga contrária. Os íons são principalmente hidratados, de acordo com suas leis internas, para depois suas cargas tornarem-se trocáveis, a exemplo dos grupos OH^- presentes nas substâncias orgânicas (Förstner & Wittman, 1981). Segundo Jenne (1968) a assimilação dos metais pesados pelos silicatos incluem a sorção superficial, formação de complexos orgânicos na superfície, penetração na rede cristalina (difusão sólida) e troca iônica.

c) adsorção química, caracterizada pela formação de associações ou ligações químicas entre íons ou moléculas da solução e a superfície das partículas. A capacidade de adsorção de íons pelos minerais de argila é principalmente governada pela quebra das ligações ao redor das extremidades das unidades de Si e Al (as quais podem ser balanceadas pela adsorção de cátions), e pela substituição do Si^{4+} e Al^{3+} nas camadas tetraédricas e Al^{3+} por cátions divalentes nas camadas octaédricas das unidades estruturais de alguns minerais de argila (Grim, 1968, "apud" Förstner & Wittman, 1981).

O termo sorção é usado para referir-se aos fenômenos de adsorção e absorção, os quais nem sempre são facilmente distinguidos.

Deve ser ressaltado que a superfície reativa de adsorção dos argilominerais é significativamente aumentada pela deposição de capas (coatings) de óxidos/hidróxidos de ferro e manganês e/ou matéria orgânica, de modo que a presença de um pequeno percentual destes nas águas pode exercer um importante papel no controle da distribuição dos metais pesados entre os constituintes terrígenos.

A liberação dos metais pesados sorvidos nos minerais de argila é raramente estequiométrica e muito raramente é completamente reversível. Isto é o resultado da sorção em posições específicas nas superfícies dos óxidos hidratados, assim como a ocorrência do fenômeno de difusão sólida dentro dos hidróxidos (Jenne, 1968).

CO-PRECIPITADOS JUNTO AOS ÓXIDOS/HIDRÓXIDOS DE Fe/Mn E AOS CARBONATOS

Superimpostos aos fenômenos de sorção/desorção estão a dissolução e a precipitação dos óxidos/hidróxidos de ferro e manganês, e também dos carbonatos, em decorrência de variações dos pares pH X Eh, excedente no produto de solubilidade das espécies em solução, e ainda da remoção (lixiviação) do Fe e Mn pela ação das águas superficiais. Sua capacidade de controlarem a disponibilidade dos metais pesados pode ser entendida somente em função dos fatores que controlam os fenômenos de sorção/desorção e precipitação/dissolução.

A precipitação dos carbonatos e óxidos/hidróxidos de Fe e Mn ocorre pela existência de um excedente no produto de solubilidade dos mesmos. Ao precipitarem-se "varrem" os cátions metálicos adjacentes, os quais ligam-se aos ânions OH⁻ disponíveis.

A solubilidade dos carbonatos em solução aquosa é diretamente proporcional a pressão parcial de CO₂, em virtude da formação do íon bicarbonato que é altamente solúvel. Jenne (op.cit.) sugere que as associações com os carbonatos envolvem adsorção e precipitação superficial, esta última favorecida pela formação de microzonas de pH elevado em torno dos cristais de carbonato. Sua precipitação ocorre basicamente obedecendo a seguinte reação:

Nos sistemas aquáticos naturais os óxidos/hidróxidos de Fe e Mn ocorrem usualmente recobrindo outros minerais ou na forma de finas partículas dispersas no meio. Podem ser constituídos por produtos amorfos, microcristalinos ou cristalinos (formas mais antigas). É senso comum entre os diversos autores a atribuição a existência destas capas como justificativa para o significativo aumento da capacidade sortiva dos argilominerais e carbonatos.

O ferro é facilmente oxidado para a forma férrica pelo oxigênio dissolvido nas águas aeradas, quando os valores de pH são alcalinos, neutros ou levemente ácidos. Este íon possui grande afinidade com os íons hidróxido originados através das reações de hidrólise da água, havendo a formação de hidróxidos de ferro segundo a reação, proposta por Stumm & Morgan (1970, "apud" Salomons & Förstner, 1984):

Stumm & Lee (1960) observaram que a oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} ocorre em poucas horas a um pH=5, enquanto que a um pH=7, poucos minutos são requeridos.

Quando a concentração $[(\text{Fe}^{3+})(\text{OH}^-)](\text{aq})$ é maior do que o seu produto de solubilidade, o ferro precipita-se, presumivelmente sob a forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, comumente como capa na superfície do material particulado.

Por outro lado o manganês requer valores de pH mais altos (francamente alcalinos) para equivalentes estados de oxidação (Stumm & Lee, 1960). A razão de oxidação de ambos (Fe e Mn) cresce por um fator de até 100% para cada unidade de pH acrescentada (Benjamin et al, 1982; "apud" Salomons & Förstner, 1984), o que pode ocorrer com facilidade nos sistemas naturais.

As capas de hidróxidos de manganês encontram boas condições de formação especialmente sobre as espécies sólidas de carbonato de cálcio (calcita e aragonita), que formam uma microzona de pH próximo a 9 em torno de suas partículas, as quais promovem a oxidação e precipitação dos compostos de Mn (Calmano & Förstner, 1983).

Segundo Jenne (1968) a oxidação do manganês é autocatalítica e pode ser representada pelas seguintes reações:

Tem sido observado que o Mn^{4+} do MnO_2 pode ser reduzido para Mn^{2+} sem que ocorra a troca de fase (Feitknech & Feitknech-Steinmann, 1960; "apud" Jenne op. cit.).

As condições para que ocorra a precipitação de CaCO_3 foram classificadas por Müller et. al. (1972) como: a) Diminuição do CO_2 resultante de trocas nas condições de P e T, ou pela assimilação pelas plantas; b) concentração por evaporação; c) mistura de diferentes corpos de águas.

O terceiro tipo é de particular interesse para os ambientes estudados no ribeirão do Rocha. Se um corpo de águas alcalinas, por exemplo, entra em contato com águas contendo quantidades normais de Ca^{2+} e HCO_3^- e pH próximo a

neutralidade, o pH tenderá a aumentar. Consequentemente o produto de solubilidade do carbonato de cálcio será drasticamente reduzido e o CaCO_3 precipitado na zona de mistura, carreando os metais pesados da solução juntamente com ele.

MATERIAL ORGÂNICO

Segundo Calmano & Förstner (1983) a sorção dos metais pesados nas substâncias orgânicas pode ocorrer através de três caminhos:

- a) A partir da ação de organismos como algas e bactérias;
- b) A partir da decomposição de plantas e animais e condensação de moléculas orgânicas de baixo peso molecular (este material pode ter alto peso molecular e possuir muitas propriedades de polieletrólitos e partículas coloidais);
- c) A partir da sorção de material orgânico de baixo peso molecular nas argilas e óxidos (coatings).

Em geral os complexos orgânicos mais hidrofóbicos apresentam maiores tendências de serem sorvidos pelos sedimentos.

A matéria orgânica dos solos, águas e sedimentos pode ser dividida em duas categorias, as substâncias húmicas e não húmicas. As substâncias húmicas são biopolímeros extremamente complexos que resultam da degradação química e biológica de plantas e animais e da ação de microrganismos, representam de 60 a 70% da matéria orgânica dos solos e de 70 a 80% da matéria orgânica das águas naturais. Os materiais orgânicos não húmicos constituem complexos menores e têm suas propriedades químicas e físicas mais claramente reconhecíveis (por exemplo aminoácidos e açúcares) do que os materiais húmicos. Ambas as categorias de matéria orgânica são capazes de reagir com os íons metálicos e minerais, sendo estas reações de grande importância na ciclagem biogeoquímica dos elementos.

ESTRUTURA CRISTALINA DOS MINERAIS

Os metais pesados quando presentes dentro da estrutura cristalina dos minerais oriundos dos processos de alteração intempérica (em geral minerais de argila em equilíbrio com as condições superficiais), constituem-se na forma com menor disponibilidade para os seres vivos dentro dos sistemas aquáticos, devido a pequena probabilidade de que venham a ser liberados para o meio.

3.2 SISTEMAS ORGÂNICOS

3.2.1. RELAÇÕES COM O AMBIENTE

As relações químicas entre os seres vivos e o meio em que vivem estão intrinsecamente estabelecidas, uma vez que do último são extraídos todos os elementos necessários para a constituição, desenvolvimento, sobrevivência e reprodução dos primeiros.

Os mecanismos de assimilação dos metais pesados pelos organismos dependem internamente de suas necessidades e externamente da disponibilidade daqueles no meio, que por sua vez depende das formas químicas como estão presentes (biodisponibilidade). A figura 3.4 mostra os fluxos básicos dos elementos nas interações organismos/meio, comuns a todos os seres vivos.

FIGURA 3.4 : Fluxo básico dos elementos nas interações organismos/meio ambiente. (modificado a partir de Williams, 1979).

A evolução das pesquisas realizadas sobre o assunto tem demonstrado que a vida depende muito mais de fatores inorgânicos do que orgânicos,

desmentindo uma falsa visão histórica sobre a química da matéria viva (Förstner & Wittman, 1981).

Existem muitas controvérsias entre os pesquisadores da química biológica a respeito de quais os elementos traços a serem considerados essenciais para a existência de determinados organismos, aumentando sempre o número dos mesmos conforme se aprofundam os conhecimentos de suas funções nas combinações biológicas.

Em geral os estudiosos da área nutricional classificam os elementos químicos como essenciais e não essenciais para os organismos, sendo que a este último grupo pertencem aqueles elementos que apresentam os maiores riscos à saúde dos seres vivos.

Segundo Overhoff & Forth (1978, "apud" Crounse et al 1983) um elemento químico deve ser considerado essencial para determinado ser vivo quando:

a) Sua presença em todos os tecidos vivos dentro de uma família biológica é consistentemente determinada, não existindo grandes variações nas concentrações de uma família para outra;

b) Sintomas de carência são notados com a sua deficiência ou ausência no sistema, os quais desaparecem quando o elemento retorna ao mesmo;

c) Os sintomas de carência podem ser atribuídos a um desajuste bioquímico constante (a nível molecular).

Os elementos essenciais podem dividir-se em macronutrientes (mais de 100 mg/dia) e micronutriente (poucos mg/dia). Crounse et. al. (op. cit.) propõem a seguinte classificação:

a) Macronutrientes: Ca, Cl, Mg, P, K, Na e S;

b) Micronutrientes: Cr, Co, Cu, F, I, Fe, Mn, Mo, Se e Zn.

Os mesmos autores ainda classificam como provavelmente essenciais: Ni, Sn, Si, V, e como contaminantes traços o Al, As, Cd, Pb e Hg.

Os elementos químicos tendem a circular na biosfera em vias características, do ambiente aos organismos e destes, novamente ao ambiente. Estas

vias mais ou menos circulares se chamam ciclos biogeoquímicos. O movimento desses elementos e compostos inorgânicos que são essenciais para a vida pode ser adequadamente denominado de ciclagem de nutrientes (Odum, 1983).

Cada organismo exige uma faixa de concentração considerada "ideal" para o suprimento de suas necessidades básicas (elem. essenciais). Os conceitos de toxicidade e carência estão diretamente relacionados ao conteúdo e a forma química como um elemento está presente em determinado tecido, podendo mesmo um elemento essencial assumir um papel tóxico no organismo, caso este esteja submetido a dosagens elevadas.

A figura 3.5 mostra os diferentes efeitos possíveis dos elementos traços nos organismos, de acordo com as dosagens por eles assimiladas.

FIGURA 3.5 : Curvas dos efeitos dos elementos traços sobre os organismos de acordo com as dosagens assimiladas, segundo Baccini & Roberts (1976 "apud" Förstner & Wittman, 1981); a) elementos essenciais; b) elementos não essenciais.

Em geral os metais considerados essenciais estão presentes nos organismos atuando como constituintes das metaloproteínas e metaloenzimas., sendo que os gradientes e fluxos de seus íons desempenham um importante papel nos processos bioenergéticos e energéticos (Niebor & Sanford, 1984). Os elementos não

essenciais podem estar presentes nos tecidos substituindo os essenciais, de modo a alterar ou mesmo bloquear a função vital específica anteriormente exercida pelo substituído. Estudos bioquímicos denotam que o tamanho do íon, hábito, relação carga/raio, eletronegatividade e afinidades químicas são as propriedades iônicas fundamentais nos processos biológicos. As substituições não isomórficas são um importante princípio toxicológico, gerando complexos com diferentes estabilidades e orientações espaciais, induzindo a trocas conformacionais nas enzimas e formando membranas envoltórias que resultam na inatividade das mesmas, podendo ocasionar profundas alterações nos processos fisiológicos. A substituição do Ca^{2+} pelo Pb^{2+} nas membranas e tecidos é um bom exemplo deste fenômeno (Niebor & Sanford, op. cit.).

3.2.2. EFEITOS SOBRE O HOMEM

Há longo tempo investigadores têm reconhecido a importância de certos elementos chamados "minerais", nas dietas dos seres humanos e animais, assim como nos solos que suportam as plantas, e que estes elementos são essenciais para a saúde e a vida dos organismos (Gough et. al., 1979).

As relações entre a incidência de determinadas doenças com fatores diretamente ligados a geoquímica ambiental têm sido alvo de inúmeras pesquisas nas últimas décadas.

Devido a complexidade do assunto, alguns autores adotam uma posição de cautela, alegando que apesar de haverem fortes evidências da existência de tais relações, faltam ainda dados absolutamente comprobatórios, o que é uma posição razoável levando-se em consideração o grande número de variáveis envolvidas na questão, principalmente no que diz respeito às doenças que afetam os seres humanos.

Existem no entanto, casos que podem ser considerados clássicos, a exemplo da deficiência de iodo nos solos e águas relacionada a disfunções da glândula tireóide, ocasionando o bócio e hipotireoidismo nos adultos e cretinismo nas crianças, expondo ambos a um aumento no risco de contração de câncer de tireóide.

Ocorrem ainda casos mais extremados envolvendo acidentes industriais, como o da chamada Doença de Minamata, assim denominada em alusão a baía onde ocorreu um vazamento de metil-mercúrio no Japão. Este acidente permitiu o estabelecimento de uma relação direta entre a ingestão deste metal e a intoxicação de

homens e animais. Esta doença caracteriza-se por uma severa desordem neurológica envolvendo o sistema nervoso central, sérios distúrbios intelectuais e emocionais no homem, podendo levar até a morte. Em Minamata foram computadas 83 mortes de seres humanos decorrentes deste envenenamento (Warren, 1989).

Howard C. Hopps (1975), patologista da Universidade de Mississipi nos Estados Unidos é um dos fundadores da Sociedade para Geoquímica Ambiental e Saúde, fundada em meados da década de 70, diz que as evidências sugerem que as relações conhecidas são como a ponta de um iceberg, e que a geoquímica ambiental tem profundas influências no nível de saúde dos seres humanos e animais, particularmente no que diz respeito a ingestão de elementos traços que exercem uma função causal em muitas doenças específicas.

O mesmo autor denota a necessidade de uma abordagem multidisciplinar para a questão, sugerindo a participação de geoquímicos, agrônomos, patologistas, toxicologistas, nutricionistas e epidemiologistas na composição de equipes para estudar as mais diversas doenças que atingem os seres humanos e outros animais.

Warren (op. cit.) menciona em seu trabalho diversas relações observadas entre a incidência de algumas doenças e metais traços, dentre as quais podem ser destacados os elevados teores de cádmio, platina e selênio com alguns tipos de câncer; alumínio e o mal de Alzheimer, bem como a deficiência de cobre com a esclerose múltipla, e deste juntamente com o zinco a disfunções do sistema imunológico.

Foster (1989) acena que na China, Ásia e Europa as distribuições geográficas de doenças como o câncer de esôfago, esquizofrenia e esclerose múltipla parecem mostrar uma correlação mais íntima com a geologia regional e a hidroquímica do que com as bases industriais existentes.

A necessidade de uma aproximação multidisciplinar para a questão ocasionou o florescimento do interesse de profissionais de diversas áreas envolvidas, tendo como consequência o emprego de uma terminologia ainda em estado embrionário de desenvolvimento. No que diz respeito às interpenetrações das áreas de geociências e saúde pública, diversos nomes têm sido empregados para designar este novo campo do conhecimento como geomedicina (Jusatz, 1983), geografia médica (Pyle, 1983) e geoepidemiologia (Fortescue, 1980). Na essência todos os pesquisadores utilizam-se de variações geográficas correlacionando-as a incidência de doenças, para desenvolver ou testar hipóteses etiológicas (braço da medicina que estuda as causas das doenças).

Adotando-se como aceitas as evidências expostas, pode-se enxergar a superfície de nosso planeta como um complexo mosaico de riscos, onde a incidência de determinadas doenças refletem as interações e o significado relativo de quatro fatores principais, tidos como determinantes da saúde, segundo Foster (op. cit.):

- a) biologia humana;
- b) meio ambiente;
- c) estilo de vida;
- d) cuidados médicos disponíveis.

A variável ambiental inclui inúmeros fatores do meio físico como o clima, a composição dos solos e produtos agrícolas associados, qualidade do ar e águas de abastecimento. A composição química das águas e dos solos estabelecem uma condição mais direta dos fenômenos geológicos como atuantes nos processos epidemiológicos, por interferirem diretamente nas suas próprias características e dos produtos agrícolas deles extraídos.

Os metais pesados em particular têm chamado muito a atenção das autoridades sanitárias, devido a seus comprovados efeitos danosos à saúde dos seres humanos. Somente no continente europeu a Organização Mundial da Saúde, juntamente com entidades regionais, desenvolve quatro programas de estudos epidemiológicos relacionados a metais pesados (Waddington, 1983), a saber:

- Neuro-toxicidade do chumbo em crianças;
- Efeitos do cádmio na saúde da população em geral;
- Riscos à saúde proporcionados pelo metil-mercúrio nas populações do Mediterrâneo;
- Efeitos à saúde decorrentes das exposições ocupacionais de trabalhadores ao cromo e ao níquel.

A área estudada por este trabalho está inserida num contexto regional onde estão presentes diversas empresas de mineração, que atuam ou atuaram principalmente na obtenção de chumbo como produto principal. Deve-se levar em consideração o fato de que apesar das quantidades de chumbo presentes na região não serem muito expressivas para a exploração mineral, a nível de contaminação ambiental podem assumir um papel muito significativo. As populações residentes estão sujeitas a exposições de maior ou menor grau ao chumbo, porém com prolongado tempo de duração, através de atividades profissionais (ocupacional) pelos trabalhadores das empresas de mineração ou ambiental pela ingestão de águas de abastecimento e produtos agrícolas cultivados em solos onde o chumbo esteja presente em quantidades mais expressivas (efeito cumulativo).

Diversos autores têm chamado a atenção sobre a falta de conhecimento dos efeitos da exposição a pequenas dosagens de chumbo durante períodos de tempo prolongados. As indicações são de que tais condições podem acarretar em distúrbios comportamentais que podem passar de maneira imperceptível, a exemplo da irritabilidade e diminuição da capacidade de aprendizado em crianças (Foà et. al., 1983; Marlowe & Moon, 1987), ou da precocidade no desenvolvimento motor em crianças cujas mães estiveram expostas a dosagens não muito elevadas de chumbo durante a gravidez (Krafft et. al., 1987).

3.2.2.1. CHUMBO

Este elemento é considerado pela maioria dos autores como não essencial, existindo porém indícios de que possa ser essencial. Scharz acumulou em suas pesquisas indícios de que o chumbo é essencial para o crescimento dos ratos (Schrauzer, 1979 "apud" Crounse et. al., 1983).

Devido a algumas de suas propriedades físicas como a ductibilidade e resistência às intemperes, o chumbo tem sido minerado pelo homem no decorrer de muitos séculos. Os usos pelas civilizações antigas (cerâmicas, reservatórios e encanamentos de águas, cosméticos) registram que casos de envenenamento sempre acompanharam a sua utilização. Segundo Crisolm Jr (1974), o poeta e físico grego Nicander registrou o primeiro caso de saturnismo (plumbismo) há mais de 2.000 anos atrás, doença causada pelo alto grau de intoxicação pelo chumbo, que pode levar até a morte.

Com o advento da industrialização, a exposição humana ao chumbo foi marcadamente aumentada. Hoje em dia muitas indústrias como as de tintas, alimentos enlatados, bebidas destiladas, vidros, cerâmicas, eletrônica (soldas), com seus produtos transportados por veículos a gasolina (em muitos países ainda contendo chumbo), contribuem para aumentar ainda mais o grau de exposição dos seres vivos a este elemento, o que infelizmente vem ocorrendo de forma crescente, uma vez que muitos destes materiais são reciclados com a permanência do chumbo no processo.

Estudos realizados em esqueletos humanos pré-históricos preservados em ambientes isentos de contaminação (gelo e alguns solos), revelam que as concentrações médias de chumbo contido nos esqueletos atuais chega a ser 500 vezes superior as de nossos antepassados, revelando o alto grau de contaminação histórica a que estamos submetidos em escala planetária (Ericson, 1979 "apud" Crounse et. al., op. cit.). O mesmo autor ressalta as dificuldades para estudar-se as interações naturais do chumbo nas células humanas, decorrentes das contaminações existentes em todos os nutrientes e reagentes utilizados tanto nos estudos de campo como de laboratório.

O comportamento bioquímico do chumbo é estreitamente ligado ao do cálcio (macronutriente), sendo comuns as substituições não isomórficas do Ca^{2+} pelo Pb^{2+} no esqueleto e em membranas de tecidos, vindo a afetar suas integridades estruturais e funcionais.

No cérebro existem evidências de efeitos diretos sobre os neurônios, vasos sanguíneos e funções sinápticas (Spencer & Schaumburg, 1980). Ao depositar-se nas células dos tubos renais, inibe as funções das mitocôndrias (responsáveis pela respiração), prejudicando as funções absorptivas da célula alterada (Fowler, 1983).

As crianças são as principais afetadas pelas intoxicações por chumbo, o que pode ser explicado em parte pelo fato de adquirirem hábitos insalubres (ingestão de tintas das paredes são casos comuns), e também por absorverem até cinco vezes mais chumbo do que os adultos. Com um sistema nervoso em formação tornam-se muito mais sensíveis a toxicidade deste elemento (Waddington, 1983).

3.2.2.2 COBRE E ZINCO

Solos influenciados por mineralizações de cobre podem ser tóxicos para plantas nativas ou cultivadas. Existem muitas citações na literatura sobre a toxicidade do cobre em plantas, sendo que as diferentes resistências entre elas são utilizadas como indicadores para métodos de prospecção geobotânica.

Pelo fato de serem classificados como elementos essenciais, integrando a constituição principalmente de metaloenzimas e metaloproteínas, os efeitos deletérios à saúde dos seres humanos causados pelo cobre e zinco, estão, muito mais relacionados a carência nas quantidades ingeridas do que ao excesso das mesmas.

Um caso conhecido de efeitos danosos à saúde, ocasionado por altas concentrações de cobre nos sistemas nervosos periférico e central é a doença de Wilson, que porém está relacionada a uma alteração genética que causa uma deficiência metabólica na eliminação deste elemento pelo organismo (Scheinberg, 1969). Esta doença é também caracterizada por uma degeneração hepática onde este elemento é gradualmente acumulado, podendo levar até a morte. Um adulto contém de 100 a 150 mg de cobre em seu organismo, sendo que concentrações maiores são depositadas nos rins, fígado, coração e cérebro (Li & Valee, 1989).

A carência nas concentrações de cobre tem sido reconhecida em crianças portadoras de deficiências proteicas (doença de Menkes). Os efeitos comuns das deficiências nas quantidades ingeridas deste elemento no homem e na maioria das espécies animais incluem um crescimento deficiente, diarreias crônicas, defeitos na estrutura e pigmentação dos cabelos, estrutura dos tecidos conectivos das cartilagens, tendões, vasos sanguíneos e esqueleto (Mills, 1979). Alguns autores afirmam haverem relações entre a carência deste elemento e a esclerose múltipla (Warren, 1989).

O zinco tem seu papel nos organismos humanos relacionado principalmente a composição das metaloenzimas, que atuam como agentes catalíticos em muitas reações bioquímicas.

A rara toxicidade deste elemento é decorrente de suas interações de sinergismo, potencializando a ação tóxica de outros metais pesados, particularmente do cádmio como o exemplo da ingestão de alimentos enlatados em recipientes galvanizados.

A carência na ingestão de zinco pode causar dermatites agudas, defeitos no esqueleto e aparelho reprodutor e retardo no crescimento (Sanford & Niebor, 1984).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 CRITÉRIOS PARA O ESTABELECIMENTO DOS PONTOS DE CONTROLE

A bacia do ribeirão do Rocha, com uma área aproximada de 120 Km² possui dois tipos de ocupação distintas. Em sua porção superior, onde estão localizadas as cabeceiras do ribeirão, ocupando cerca de 50% da área total, desenvolveu-se uma ocupação humana incipiente, onde prevalecem as atividades de agricultura e pecuária de subsistência, havendo grandes porções de terra que permanecem inexploradas, praticamente no seu estado natural.

Já na sua porção inferior está localizada a empresa de mineração Rocha Exploração e Comércio de Minério Ltda, cujas atividades provocaram uma mudança brusca no modo de ocupação, que se desenvolveu principalmente ao longo do ribeirão do Rocha e seus tributários, dentre os quais se destacam os córregos Olhos D'água e Fundão.

Nesta porção ocorrem em diversos locais registros de atividades pretéritas que foram abandonadas sem qualquer preocupação com as questões ambientais, prática muito comum até o início dos anos 80 quando as legislações federais e estaduais, assim como as ações dos órgãos de fiscalização ambiental, passaram a ser cada vez mais exigentes. Desta maneira, estão ali presentes bocas-de-mina, trincheiras de pesquisa, pilhas antigas de rejeito, e pelo menos um local expressivo onde desenvolveu-se lavra a céu aberto, todos abandonados e constituindo-se em focos potenciais de contaminação ambiental por metais pesados. A rede de drenagem constitui-se no compartimento ambiental mais susceptível de contaminação, por onde naturalmente devem ser transportados e acumulados os materiais oriundos da lixiviação e erosão ocasionadas pelas águas pluviais.

As atividades atuais de mineração englobam todos os processos inerentes à exploração do minério de chumbo, onde estão incluídos desde a retirada do jazimento até o produto final, tendo como consequência a geração de diversos tipos de materiais como o minério moído, rejeitos recentes e o minério concentrado, todos constituindo-se em focos potenciais de contaminação ambiental.

A distribuição dos pontos de amostragens foi estabelecida com base em criteriosas observações de campo e no Mapa de Atividades Minerais e de Pesquisa,

elaborado na escala 1:10.000 pela (CPRM, 1981). Procurou-se localizá-los de modo a refletirem com a maior representatividade os diversos tipos e graus de atividades antrópicas. Desta maneira existem pontos que forneceram informações a respeito dos níveis naturais dos metais pesados e parâmetros físico-químicos das águas e sedimentos (a fim de servirem como referência), e outros que procuraram detectar as modificações destes pela atividade de mineração.

Estabeleceram-se 21 pontos de controle conforme mostrado na figura 4.1, que em duas campanhas realizadas em outubro de 1989 e fevereiro de 1990 (períodos de início e fim das chuvas), foram submetidos a amostragens de águas superficiais e sedimentos de corrente, estes últimos amostrados somente na última campanha.

Na segunda campanha foram realizadas também amostras de cabelos do escalpo de crianças moradoras do local, a fim de detectar-se possíveis contaminações das mesmas pelo chumbo, uma vez vivem em um ambiente propício para que isto venha ocorrer.

4.2. AMOSTRAGENS

4.2.1. SEDIMENTOS

Os sedimentos de corrente foram coletados manualmente dentro das drenagens, correspondendo aos primeiros cinco centímetros de profundidade, sendo cada amostra formada por seis alíquotas tomadas a cada cinco metros, perfazendo um trecho de trinta metros ao longo dos córregos, com a exceção dos pontos 17 e 18 situados dentro do rio Ribeira de Iguape, nos quais, devido ao volume do rio, foram feitos perfis transversais com seis alíquotas em cada amostragem.

Cada alíquota foi colocada em uma bacia plástica sendo homogeneizada, quarteada e acondicionada em um saco plástico, para então ser colocada em um isopor com gelo a uma temperatura de aproximadamente 0°C.

FIGURA 4.1: Mapa de situação geral de ocupação da Mina do Rocha-Pr, com os diversos tipos de atividades da mineração e a localização dos pontos de controle (Fonte: CPRM, 1981).

4.2.2. ÁGUAS SUPERFICIAIS

As amostragens de águas superficiais foram feitas sempre em dois frascos de polietileno (cedidos pelos laboratórios do Instituto Ambiental do Paraná, antiga Surehma), sendo um de 10 litros para as análises dos parâmetros físico-químicos e outro de 1 litro para os metais pesados (Cu, Pb e Zn).

O procedimento incluiu a lavagem e relavagem do frasco com a água do local, bem como a acidificação com 1 ml de ácido nítrico concentrado das águas coletadas para metais pesados. Tomou-se o cuidado de encher-se o frasco até o extravasamento para tapá-lo, primeiro com celofane (a fim de evitar o extravasamento de gases) e depois com uma tampa de rosca.

Todas as amostras deram entrada no laboratório do IAP num prazo máximo de 60 horas depois de coletadas.

4.2.3. CABELOS

As amostras de cabelos foram coletadas com tesoura inoxidável, sendo separados os dois centímetros mais próximos do crânio, para então serem acondicionadas em sacos plásticos.

Foram sempre coletadas amostras do escalpo de crianças (até 7 anos), que devido ao seu metabolismo e hábitos insalubres, são mais susceptíveis de contaminação por metais pesados. Tomou-se o cuidado de amostrar-se somente indivíduos que nasceram e sempre viveram no local.

Para cada indivíduo foi feito um questionário conforme mostrado abaixo, a fim de exercer um maior controle dos dados.

NOME:
NOME DO PAI:
IDADE:
SEXO:
LOCALIZAÇÃO DA RESIDÊNCIA:

4.3. ANÁLISES

4.3.1. SEDIMENTOS

Com a finalidade de constatar-se os valores das concentrações totais dos metais pesados, cada amostra foi submetida a um ataque ácido forte e análise química sequencial. Os resultados obtidos nos primeiros foram comparados aos obtidos pela somatória das diversas fases do segundo, sendo descartadas e repetidas sempre que as diferenças entre as duas ultrapassaram 3%.

A etapa de preparação das amostras foi realizada no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geologia Geral do Instituto de Geociências da USP, ao passo que as leituras foram feitas no espectrofotômetro de absorção atômica do Departamento de Geologia do IPT.

Após a secura do sedimento a 80°C, procedeu-se um peneiramento a fim de separar a fração menor que 80 mesh, sendo esta submetida a centrifugação, decantação e nova secagem (a 80°C) para a separação da fração menor que 2µm.

Parte da amostra foi separada para análises de raios X, efetuadas junto ao Departamento de Mineralogia do IG-USP.

4.3.1.1. ABERTURA ÁCIDA FORTE

Pesa-se em um cadinho de platina e balança analítica 0,25 g da amostra e leva-se para a mufla a 500°C, a fim de provocar a calcinação da matéria orgânica, para depois ser esfriado a temperatura ambiente.

Adiciona-se 10 ml de HNO₃ (1:1) e 15 ml de HF (48%), para então levar-se até a secura em uma chapa elétrica a 200°C.

Em seguida adiciona-se novamente as mesmas quantidades dos ácidos nítrico e fluorídrico, mais 2 ml de HClO₄ (1:1), para então levar-se a secura novamente na referida chapa.

Retira-se a amostra do cadinho com o auxílio de água destilada, colocando-a em um becker de 100 ml.

Após adiciona-se 10 ml de HNO₃ (1:1), aquece-se a solução em um bico de Bunsen até a mesma tornar-se límpida e cristalina.

Deixa-se esfriar a temperatura ambiente e transfere-se a solução para um balão volumétrico de 50 ml, completando-se o volume com água destilada.

Acondiciona-se a amostra em um frasco de polietileno para posterior leitura no espectrofotômetro de absorção atômica.

Todas as análises foram feitas em triplicata, sendo descartado o resultado que afastava-se mais da média.

Foi feito um branco seguindo-se o mesmo procedimento.

4.3.1.2. ANÁLISES QUÍMICAS SEQUENCIAIS

Estas análises visaram a obtenção de informações sobre as associações dos metais pesados com os sedimentos, e, como consequência, também sobre a biodisponibilidade destas associações.

Adotou-se basicamente o procedimento de ataque proposto por Rappin & Förstner (1983), visando a determinação das concentrações de Pb, Cu e Zn, associados às principais formas constituintes dos sedimentos. A única modificação efetuada correspondeu a fase residual, que originalmente seria atacada somente com ácido nítrico concentrado. Foi feito um branco para cada etapa.

Após o final de cada ataque a amostra foi centrifugada, sendo uma alíquota de 5 ml do sobrenadante avolumada para 25 ml e levada para a leitura no espectrofotômetro de absorção atômica. Cada amostra foi feita em triplicata, sendo descartada a que os valores mais se afastaram da média. A sequência de ataques obedeceu a seguinte ordem:

PASSO I: ADSORVIDOS (TROCÁVEIS)

10 ml de acetato de amônia (1M) a um pH 7,0. 1 hora de agitação contínua a 20°C; centrifugação;

PASSO II: ASSOCIADOS AOS CARBONATOS E TROCÁVEIS

20 ml de acetato de sódio (1M); pH 5,0(ajustado com ácido acético), 5 horas de agitação contínua a 20°C, centrifugação;

PASSO III: ASSOCIADOS AOS ÓXIDOS/HIDRÓXIDOS DE Fe E Mn (REDUZÍVEL)

20 ml de cloridrato de hidroxilamina (0,04M) em 25% (v/v) de ácido acético; 6 horas de agitação ocasional a 96°C; centrifugação;

PASSO IV: ASSOCIADOS A MAT. ORGÂNICA E SULFETOS (OXIDÁVEL)

5 ml de ácido nítrico (0,02M) + 5 ml de peróxido de hidrogênio a 30%; pH 2 (ajustado c/ ác. nítrico), 2 horas de agitação ocasional a 85°C; após mais 5 ml de peróxido de hidrogênio a 30%, pH 2; 3 horas de agitação ocasional a 85°C; finalmente 10 ml de acetato de amônia (3,2 M) em 20% (v/v) de ác. nítrico, 1/2 hora de agitação contínua a 20°C; centrifugação;

PASSO V: RESIDUAL (DIGESTÃO ÁCIDA)

HF (50%) + ácido perclórico (conc.) + ácido nítrico (conc.), (5 ml + 2,5 ml + 5 ml respectivamente). Leva-se a secar a 80°C por duas vezes (repete-se a dosagem). O resíduo é retomado com ácido nítrico concentrado e levado para leitura no espectrofotômetro de absorção atômica.

Deve ser mencionado que a seletividade no "sensu strictu" termodinâmico não deve ser esperada, existindo diferenças nas especificidades dos vários extratores utilizados na sequência.

Assim a fase carbonática é indubitavelmente atacada durante o segundo passo, contudo o PASSO I também dissolve esta fase.

Da mesma forma os óxidos e hidróxidos de ferro, quando bem cristalizados como hematita e goetita não são totalmente dissolvidos pelo PASSO III, havendo certamente algum remanescente que somente será totalmente atacado no PASSO V.

No entanto todos os métodos existentes para este tipo de extração apresentam alguma limitação no que diz respeito às interpenetrações dos ataques das fases. Apesar de não haver a desejada precisão para a determinação da distribuição entre as fases biodisponíveis (I a IV), há uma boa distinção entre estas e aquela considerada não biodisponível (V).

4.3.3. ÁGUAS SUPERFICIAIS

As análises das águas foram efetuadas pelos laboratórios do Instituto Ambiental do Paraná (antiga Surehma), onde foram medidos os seguintes parâmetros: pH, alcalinidade total, carbonatos, bicarbonatos, dureza total, dióxido de carbono livre, cloretos, sulfatos, nitratos, sílica solúvel, ferro total, cálcio, magnésio, sódio, potássio, sólidos totais a 103°C, chumbo, zinco e cobre.

Na ocasião de cada coleta foram feitas medições de campo de Eh, pH e temperatura com aparelhos de medição direta. Foram ainda realizadas medidas de alcalinidade total por método titulométrico, conforme descrito a seguir:

Para 100 ml de amostra (medidos em uma proveta graduada e coletadas em um erlenmayer) adicionam-se 6 gotas de uma mistura verde de bromocresol e vermelho de cretila (1:1), servindo como indicador. Titula-se com ácido sulfúrico (0,02 N) utilizando-se uma pipeta graduada de 10 ml. O resultado é obtido multiplicando-se o volume de ácido consumido por dez, sendo expresso em mg/l.

4.3.4. CABELOS

O método empregado nas análises dos cabelos é utilizado pelos laboratórios do Instituto de Biofísica da Universidade Federal do Rio de Janeiro, segundo Malm et. al. (1989), sendo descrito a seguir:

Pesa-se 0,5 g de cabelo seco a 60°C e lava-se com uma solução de EDTA 0,01%.

Adiciona-se 2 ml de peróxido de hidrogênio em duas etapas (1+1) e após 10 minutos coloca-se em banho de gelo, para então adicionar-se 15 ml de ácido sulfúrico (0,02 M) em três etapas (5+5+5). Aquece-se por 15 minutos em banho maria a 60°C e após esfriar-se em banho de gelo, adiciona-se 30 ml de permanganato de potássio (5%), sempre em gotas e sob agitação.

Aquece-se novamente em banho maria a 60°C por 30 minutos e após o resfriamento adiciona-se 40 ml de $K_2S_2O_8$ (5%) deixando-se descansar por 12 horas. Adiciona-se então 5 ml de cloridrato de hidroxilamina (12%), para então levar-se para a leitura no espectrofotômetro de absorção atômica.

As amostras foram atacadas em duplicata, sendo efetuada a média entre as duas para obter-se os resultados. Foi feito um branco, procedendo-se a subtração dos valores do mesmo junto às amostras analisadas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. TRABALHOS PRELIMINARES

A Mineração do Rocha Exploração e Comércio de Minério Ltda. localiza-se às margens do ribeirão do Rocha, tendo como principal atividade a exploração de minério de chumbo, que ocorre mineralizado em veios sulfetados em meio a rochas metamórficas carbonatadas. A paragênese principal é formada por galena, pirita, esfalerita e calcopirita.

A mina é do tipo subterrânea, onde o minério é extraído em galerias e transportado por meio de vagonetes até o local onde se processa a sua concentração, situado à margem do referido ribeirão.

O tratamento do minério inicia-se com a cominuição do mesmo até uma granulometria de 100 mesh, para depois ser concentrado com a aplicação de técnicas de flotação. A moagem do material por vezes é feita na boca da galeria, onde o material moído é empilhado antes de ser transportado, porém a maior parcela de minério é moída em moinhos de bola localizados junto a planta de tratamento. As diversas etapas do beneficiamento têm como consequência a geração de três tipos de materiais: o minério moído, minério concentrado e rejeito, sendo todos considerados focos potenciais de poluição do meio ambiente (drenagem) por metais pesados.

Durante o desenvolvimento inicial dos trabalhos de campo, tendo-se como base o mapa de semi-detalle das atividades da mineração na escala 1:10.000 (CPRM,1981), anotou-se criteriosamente os locais onde estavam presentes as atividades atuais de mineração, aqueles em que estas já haviam cessado, bem como a disposição dos empilhamentos dos diversos materiais envolvidos no processo, o que muito auxiliou na seleção dos locais a serem amostrados.

A figura 4.1 mostra o mapa de situação geral de ocupação da área e também a localização dos pontos de controle adotados.

Antes de iniciar-se a apresentação dos resultados obtidos pelas análises químicas é conveniente apresentar uma breve descrição dos pontos, a fim de propiciar um melhor entendimento dos trabalhos realizados.

Todos os pontos estão situados dentro de rios e córregos presentes na área, de modo que as amostragens de águas e sedimentos refletem o que se passa a montante de sua localização.

Os pontos 1 a 5 são tidos como de referência, uma vez que as áreas que representam não contém nenhum tipo de atividade relativa à mineração, sendo muito pouco povoadas e permanecendo quase em seu estado natural. Os teores de metais pesados neles encontrados foram considerados como os de nível natural para a área.

O ponto 6 situa-se dentro do córrego Olhos D'água, o qual possui a montante um número significativo de trincheiras abertas para pesquisa mineral e entradas de antigas galerias, estando ambas fora de atividade há tempos variáveis.

O ponto 7 localiza-se em um pequeno afluente da margem esquerda do córrego Olhos D'água. A montante deste local existe uma boca de mina em atividade sendo feita a moagem do minério dali extraído no próprio local. O empilhamento do material moído é feito de modo a recair diretamente sobre a drenagem, conforme mostra a foto 1. Por este motivo o ponto é tido como um dos mais críticos, representando a influência de um foco de alto potencial para a contaminação ambiental.

FOTO 1: Local do Ponto 7, mostrando como a pilha de minério cominuído recai diretamente sobre a drenagem.

O ponto 8 (figura 4.1) está situado dentro do ribeirão do Rocha, representando a influência de antigas pilhas de rejeito existentes junto a margem do

córrego naquele ponto, bem como algum possível efeito causado pela ocupação urbana existente a montante do mesmo.

As pilhas de rejeito antigo já foram tomadas por vegetação rasteira (principalmente gramíneas), o que contribui para a contenção do carreamento de seus constituintes.

O ponto 9 (figura 4.1) localiza-se dentro do córrego Olhos D'água, a poucos metros da desembocadura deste no ribeirão do Rocha. Além de representar as contribuições dos pontos 6 e 7, recebe também material das pilhas existentes na planta de beneficiamento. Este ponto está situado a menos de 100 metros do local onde se dá o empilhamento do minério concentrado de chumbo, de modo a receber material lixiviado e carreado da mesma quando ocorrem chuvas torrenciais. É incluído por este motivo entre os pontos mais críticos no que diz respeito ao seu potencial de contaminação.

Os pontos 10 e 11 (figura 4.1) localizam-se dentro do ribeirão do Rocha, em frente ao local onde existe a planta de tratamento de minério, a qual ocupa uma faixa de aproximadamente 1 Km de comprimento ao longo da margem esquerda do córrego. Na mesma altura do córrego está situada a vila da mineração, que possui cerca de 50 prédios entre residências e aqueles de uso comunitário (igreja, escola, comércio).

As pilhas de rejeito possuem até 300m de comprimento, 10m de largura e 5m de altura, sendo que a sua disposição (paralela ao córrego) propicia o carreamento dos seus constituintes para dentro da drenagem. A existência de uma pequena estrada interpondo-se entre as pilhas e o ribeirão não evita o carreamento de finas partículas sólidas, uma vez que sua base é construída com matacões, por entre os quais as partículas permeiam com facilidade quando ocorrem chuvas mais fortes. A existência de tal processo é claramente evidenciada pela presença de depósitos de material fino ao longo de sua trajetória, entre as pilhas e o córrego, conforme ilustrado nas fotos 2 e 3.

FOTO 2: Vista geral da planta de tratamento de minério (ao centro e a direita), mostrando a disposição das pilhas de rejeito paralelas ao ribeirão do Rocha, bem como a pequena estrada que interpõe-se entre os dois. Observa-se também parte da vila residencial da mineração.

FOTO 3: Detalhe do ribeirão do Rocha (na altura do Ponto 11) com as pilhas de rejeito ao fundo, onde pode ser observado o carreamento dos materiais das pilhas para dentro do ribeirão (sedimentos esbranquiçados no barranco).

O minério concentrado chega a possuir até 45% de chumbo, segundo informação verbal de um engenheiro funcionário da companhia. O empilhamento do mesmo é feito no solo do pátio, onde a construção de uma pequena mureta de proteção é insuficiente para impedir o carreamento e a lixiviação dos seus materiais em direção a rede de drenagem. A foto 4 ilustra a situação. Esta pilha foi considerada como sendo o principal foco de potencial contaminação ambiental.

Os pontos 12 e 13 (figura 4.1) estão localizados dentro do córrego do Fundão, afluente da margem esquerda do ribeirão do Rocha. O primeiro ponto situa-se próximo às cabeceiras do córrego, representando a possível influência de antigas bocas-de-mina existentes a montante de sua localização. O segundo situa-se próximo a foz do córrego, representando além de antigas trincheiras e bocas-de-minas, também um local onde processou-se mineração a céu aberto, junto ao qual, depois de seu abandono, desenvolveram-se proeminentes vossorocas que evidenciam a existência dos processos de carreamento das partículas sólidas, conforme mostrado na foto 5.

Os pontos 14, 15 e 16 (figura 4.1) situam-se dentro do ribeirão do Rocha, a jusante de todos os pontos anteriormente descritos. Sua distribuição foi estabelecida em função da obtenção de informações sobre a dispersão dos metais pesados no ribeirão, estando o ponto 16 localizado a menos de 100m da foz do mesmo. Representam portanto a somatória dos efeitos impactantes da mineração sobre a drenagem, uma vez que a jusante da foz do córrego Fundão não foi registrada nenhuma atividade antrópica significativa.

FOTO 4: Pilha de minério concentrado, mostrando pequena mureta (atrás da pilha), que é insuficiente para conter a lixiviação e carreamento deste material quando ocorrem chuvas mais fortes.

FOTO 5: Local onde existiu a exploração de minério através de lavra a céu aberto. Este local encontra-se abandonado, podendo ser observado o desenvolvimento de intensa erosão atualmente.

Os Pontos 17 e 18 localizam-se dentro do rio Ribeira de Iguape, sendo que o primeiro serve como referência para as águas e sedimentos deste rio (localiza-se a montante da foz do Rocha). O segundo fica a pouco mais de 100m a jusante da foz do Rocha, constituindo-se em fonte de informações sobre a contribuição dos materiais do ribeirão do Rocha ao rio Ribeira (figura 4.1).

Os pontos 19, 20 e 21 localizam-se em pequenos afluentes da margem direita do ribeirão do Rocha. Sua importância reside no fato de servirem como fontes de águas utilizadas no abastecimento dos moradores da vila da mineração, conforme mostrado na figura 4.1.

Com a exceção dos últimos três pontos descritos, que foram amostrados somente para as águas, em todos os demais foram realizadas amostragens de sedimentos de corrente e águas superficiais, sendo estas últimas em duas ocasiões distintas.

5.2. ÁGUAS SUPERFICIAIS

5.2.1. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

A análise dos cátions maiores mostra uma predominância do cálcio com uma concentração média de 26,3 mg/l (variando entre 13,1 e 51,4 mg/l), seguindo-se pelo magnésio com média de 7,75 mg/l (0,52-18,3 mg/l), sódio com 2,8 mg/l (2-5 mg/l) e potássio com 1,1 mg/l (0,8-1,8 mg/l), conforme mostra a tabela 5.1.

Os ânions mostraram uma larga predominância do íon bicarbonato com média de 82,6 mg/l (62-138 mg/l), seguido pela sílica com 13,01 mg/l (11,2-15,7 mg/l), carbonato com 7,02 (0-38 mg/l), sulfato com 3,07 mg/l (1-14 mg/l), nitrato com 0,19 mg/l (0,08-0,41 mg/l) e cloreto com 0,33 mg/l (0-2 mg/l). O carbonato e o cloreto apareceram em quantidades não detectáveis na maioria dos pontos, conforme mostrado na tabela 5.2 .

Os valores de Eh e pH variaram entre 7,6 e 8,6 e +181 e +303 mv respectivamente, o que permite a classificação dos ambientes estudados como levemente alcalinos e oxidantes (tabela 5.3).

PTO	Fe (total)		Ca ²⁺		Mg ²⁺		Na ⁺		K ⁺	
	OUT.	FEV.	OUT.	FEV.	OUT.	FEV.	OUT.	FEV.	OUT.	FEV.
1	0.58	*	19.31	*	4.36	*	2.20	*	1	*
2	0.56	*	17.68	*	5.81	*	2.30	*	1.1	*
3	0.42	*	28.64	*	10.91	*	2.5	*	0.90	*
4	1.08	0.76	22.2	19.7	5.34	4.61	2.4	2	1.2	0.9
5	*	1.15	*	51.4	*	0.52	*	3.3	*	1.2
6	0.5	*	38.1	*	18.3	*	3.2	*	1.3	*
7	*	1.8	*	27.9	*	7.6	*	3	*	1.3
8	1.08	1.17	22.2	20	5.34	5.6	2.4	2	1.2	0.8
9	1.59	1.1	23.1	15	6.9	4.5	2.7	2.5	1.1	1.2
10	*	1.59	*	44.2	*	5.2	*	4.7	*	1.4
11	1.01	1.08	23.5	22.68	8.03	5.1	2.7	2.2	1.1	1
12	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
13	*	2.58	*	37.3	*	14.3	*	4	*	1.8
14	0.72	1.09	24.2	24.5	7.2	6.8	2.8	2.4	1.1	1
15	0.77	*	25.07	*	7.2	*	2.8	*	1.1	*
16	0.69	1.04	26.7	32.2	6.8	1.9	2.9	2.9	1.2	0.9
17	0.94	1.7	13.1	13.2	8.7	5.7	2.8	2.3	1.4	1.1
18	0.74	1.67	17.2	16.7	7.7	5.9	2.8	2.4	1.3	1.1
19	*	-	*	35.6	*	18.3	*	2.1	*	1.2
20	2.03	*	37.7	*	16.5	*	3.3	*	1.8	*
21	0.21	*	37.2	*	11.2	*	5	*	1.9	*

TABELA 5.1: Resultados em mg/l encontrados para os cátions maiores nas águas superficiais da área da Mina do Rocha - Pr. (* = não amostrados; - = não detectados)

PTO	CO ₃ ²⁻		HCO ₃ ⁻		Cl ⁻		SO ₄ ²⁻		NO ₃ ⁻		H ₃ SiO ₄ ⁻	
	OUT.	FEV.	OUT.	FEV.	OUT.	FEV.	OUT.	FEV.	OUT.	FEV.	OUT.	FEV.
1	-	*	65	*	-	*	2	*	0.25	*	11.8	*
2	-	*	65	*	-	*	1	*	0.17	*	11.4	*
3	22	*	78	*	-	*	3	*	0.21	*	12.2	*
4	-	-	72	67	-	2	2	2	0.21	0.07	11.8	11.6
5	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
6	20	2	114	131	-	-	5	4	0.19	0.08	13.2	*
7	*	-	*	98	*	1	*	2	*	0.17	*	13.8
8	-	0.6	133	74.4	-	1	4	1	0.21	0.08	11.3	11.2
9	-	-	79	59	*	1	3	1	0.2	0.14	11.5	14.9
10	*	38	*	115	*	-	*	3	*	0.22	*	15.7
11	-	-	89	75	-	1	4	1	0.23	0.13	11.6	11.2
12	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
13	*	19	*	138	*	-	*	-	*	0.41	*	12
14	12	-	75	81	-	1	5	2	0.25	0.25	11.8	13.9
15	-	*	84	*	-	*	4	*	0.28	*	12.1	*
16	-	12	88	76	-	1	4	3	0.2	0.25	12.2	12.7
17	-	-	65	62	-	1	-	3	0.09	0.08	13.7	15.3
18	-	15	69	124	-	-	2	14	0.1	0.36	14.3	15.2
19	*	30	*	138	*	-	*	3	*	0.21	*	14.9
20	26	*	87	*	-	*	4	*	0.26	*	16.8	*
21	-	*	133	*	-	*	4	*	0.21	*	14.6	*

TABELA 5.2: Resultados em mg/l encontrados para os ânions da área da Mina do Rocha - Pr. (* = não amostrados; - = não detectados)

TO	T° C		pH		Eh (mv)		CO ₂ (ppm)		ST 103°C		ALCAL		DUREZA	
	OUT.	FEV.	OUT.	FEV.	OUT.	FEV.	OUT.	FEV.	OUT.	FEV.	OUT.	FEV.	OUT.	FEV.
1	21	*	7.6	*	*	*	2.9	*	143	*	65	*	66	*
2	21	*	7.7	*	*	*	2.4	*	56	*	65	*	68	*
3	22	*	7.8	*	*	*	-	*	146	*	100	*	116	*
4	22	24	7.7	7.9	*	277	1.1	1.6	144	143	72	67	77	68
5	*	23	*	7.9	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
6	22	*	8.3	8.3	*	212	-	-	183	222	134	133	171	130
7	*	25	*	7.9	*	300	*	2.3	*	210	*	98	*	101
8	21	23	8.1	8.8	*	201	5.0	-	114	89	72	75	77	73
9	23	25	*	7.9	*	303	0.95	1.4	*	145	*	59	*	56
10	*	*	*	8.4	*	*	*	-	*	245	*	153	*	135
11	22	23	8	7.9	*	201	1.69	1.8	101	152	89	*	92	*
12	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
13	*	22	8.0	8.3	*	259	*	-	*	204	*	157	*	152
14	22	24	8.4	8.1	*	213	-	1,21	119	158	87	81	90	89
15	25	*	8	*	*	*	1.6	*	90	*	84	*	92	*
16	25	25	8.1	8.3	*	224	1.36	1.47	137	140	88	88	95	89
17	27.5	28	7.7	8.3	*	181	2.47	-	180	154	65	62	69	57
18	25	25	7.8	8.3	*	181	2.07	-	74	235	69	68	75	66
19	20	22	*	8.6	*	190	*	*	*	150	*	168	*	165
20	22	*	8.5	*	*	273	-	*	192	*	113	*	162	*
21	23	*	7.7	*	*	269	5.05	*	103	*	133	*	140	*

TABELA 5.3: Resultados de T°C, pH e Eh (mv), dióxido de carbono (mg/l), sólidos totais a 103°C (mg/l), alcalinidade (mg/l) e dureza (mg/l) encontrados para as águas superficiais da área da Mina do Rocha-PR (* = não amostrados; - = não detectados).

PTO	Pb		Cu		Zn	
	OUT.	FEV.	OUT.	FEV.	OUT.	FEV.
1	-	-	-	1	-	3
2	-	*	10	*	20	*
3	-	*	-	*	10	-
4	-	-	10	10	10	20
5	*	*	*	*	*	*
6	-	-	10	10	70	80
7	*	-	*	10	*	30
8	-	-	10	-	10	10
9	50	50	10	10	-	40
10	*	410	*	30	*	80
11	50	-	10	10	-	10
12	*	*	*	*	*	*
13	*	-	*	10	*	10
14	40	50	10	10	70	10
15	50	*	10	*	-	*
16	40	-	10	10	-	110
17	-	-	-	-	-	10
18	50	-	-	-	-	20
19	-	-	10	-	-	10
20	-	*	10	*	-	*
21	-	*	10	*	10	*

TABELA 5.4 : Concentrações de chumbo, cobre e zinco (em ppb) encontradas nas águas da região da Mina do Rocha-PR. (* = não amostrados; - = não detectados)

Segue-se uma breve descrição de cada um dos parâmetros considerados relevantes.

CÁLCIO

Nas águas estudadas é o cátion predominante, devendo ter sua origem principal na dissolução das rochas carbonáticas que constituem parte do substrato da área estudada.

Segundo Lladó (1970) a reação da dissolução da calcita dá-se da seguinte maneira:

O consumo de ácido carbônico indica que a reação depende indiretamente da concentração de CO_2 , uma vez que este ácido é formado a partir da reação do CO_2 com a água:

Quanto maior a quantidade de CO_2 , maior a quantidade de ácido carbônico disponível, tendo como consequência a continuidade da dissolução da calcita até que o equilíbrio seja atingido.

O cálcio ocorre dissolvido nas águas superficiais normalmente sob a forma do íon bivalente Ca^{2+} , podendo estar associado principalmente ao CO_3^{2-} , HCO_3^{-} e SO_4^{2-} . Nos arenitos e outras rochas sedimentares, o carbonato de cálcio está comumente presente como cimento entre as partículas e/ou preenchendo pequenos interstícios existentes entre elas. Devido ao fato dos íons divalentes serem mais fortemente adsorvidos do que os monovalentes, e também pelo fato do Ca^{2+} ser o íon divalente comumente dominante em muitas águas naturais, é muito comum aparecerem sob a forma de íons adsorvidos na superfície de minerais negativamente carregados.

O teor médio de cálcio dos rios do mundo é de 15 mg/l, caindo para 6,4 mg/l nos rios sulamericanos (Gibbs, 1972). A média encontrada de 36,3 mg/l é compatível com águas que correm parcialmente sobre terrenos carbonáticos.

MAGNÉSIO

É um elemento comum e essencial para a nutrição de plantas e animais. Apesar de terem efeitos similares sobre a qualidade das águas, como por exemplo sobre a dureza, o magnésio difere substancialmente do cálcio em seu comportamento geoquímico.

Este elemento quando em solução normalmente está presente sob a forma de Mg^{2+} , embora possa associar-se a seis moléculas de água e formar $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$.

O íon Mg^{2+} é bem menor do que os íons Na^+ e Ca^{2+} , podendo-se acomodar no centro de seis moléculas de água, coordenadas na forma octaédrica. A tendência dos compostos precipitados cristalinos de magnésio em conter água ou hidróxido é provavelmente relacionada a sua tendência de hidratação (Hem, 1985).

A estabilidade do Mg^{2+} , igualmente ao Ca^{2+} é influenciada pela presença de CO_2 e SO_4^{--} .

A relação de equivalentes Mg^{2+}/Ca^{2+} varia entre 0,3 e 1,5 nas águas continentais (Custódio, 1955, "apud" Bittencourt, 1978), sendo encontrado o valor de 0,29 para as águas analisadas, portanto compatível com as médias mundiais.

A média das concentrações deste elemento para os rios do mundo é de 3,9 mg/l, caindo para 1,2 mg/l para os rios sulamericanos (Gibbs, op. cit.). A concentração média encontrada na área foi de 7,75 mg/l, devendo em grande parte ser produto da dissolução da dolomita presente nos calcários dolomíticos da região (CPRM, 1981).

FERRO

Este elemento é comumente proveniente da decomposição de minerais ferromagnesianos, sulfetos, óxidos, hidróxidos e carbonatos. Em ambiente superficial aquoso tem sua estabilidade fundamentalmente dependente dos pares Eh X pH, solubilizando-se ou precipitando-se com facilidade pela alteração destes parâmetros.

Nas águas superficiais onde predominam ambientes aerados e oxidantes, ocorrem quantidades mínimas de ferro dissolvido, sendo seu teor médio para os rios do mundo de 0,41 mg/l (Gibbs, 1972).

Pode estar presente nas águas sob as formas ferrosa e férrica, formando hidróxidos como o $[Fe(OH)]^{2+}$ ou associado a complexos orgânicos e inorgânicos.

O Fe^{2+} , assim como o alumínio e outros íons metálicos, hidrata-se com seis moléculas de água coordenadas na forma octaédrica. Compostos orgânicos contendo ferro são particularmente importantes nos processos da vida, como a fotossíntese e funções da hemoglobina no sangue dos animais.

A forma iônica trivalente Fe^{3+} , estável em águas aeradas é praticamente insolúvel, com solubilidade inferior a 0,01 mg/l em pH 4,8 (Hem, 1970). O ferro férrico pode ocorrer em soluções ácidas como Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ e nas formas de polímeros de hidróxidos. A forma predominante e a concentração dependem dos valores de pH (Hem, 1985). Esta espécie é muitas vezes anotada como dissolvida, fazendo parte na realidade de finas soluções coloidais.

As superfícies dos oxidróxidos férricos têm uma capacidade substancial de adsorção, que pode afetar a concentração dos constituintes menores das águas naturais.

Processos de co-precipitação podem ocorrer, controlando a solubilidade de outros íons metálicos sob as mesmas condições. A precipitação do oxidróxido férrico pela oxigenação de soluções contendo ferro ferroso é rápida em valores de pH próximos a neutralidade.

As concentrações médias para este elemento variaram entre 0,21 ug/l e 2,58 ug/l, com média de 1,09 ug/l. Estas concentrações são consideradas normais, uma vez que de acordo com os valores de pH X Eh encontrados, a maior parte do ferro deve ter precipitado, constituindo-se em parte integrante dos sedimentos de fundo daquele sistema aquático.

SÓDIO E POTÁSSIO

Ambos ocorrem nas águas superficiais sob as formas iônicas K^+ e Na^+ . Gibbs(1972) estabelece as concentrações médias de 2,1 mg/l para o K^+ e 6,9 mg/l para o Na^+ nos rios do mundo, caindo para 1,5 mg/l e 4,9 mg/l respectivamente para os rios da América do Sul. O sódio é em grande parte cíclico, vindo dos oceanos como NaCl.

O sódio é o membro mais abundante do grupo dos metais alcalinos. Todos os metais deste grupo ocorrem no estado de oxidação +1 e não participam dos processos de oxidação/redução.

Os íons de sódio Na^+ possuem pouco mais de 1 angstrom de raio, não sendo fortemente hidratados. Quando este elemento é solubilizado tende a manter-se em solução, não havendo nenhuma importante reação de precipitação que possa

manter baixas concentrações de sódio em solução, a exemplo do comportamento dos carbonato que controla as concentrações de cálcio.

O sódio, assim como o potássio, possuem uma tendência a serem retidos por adsorção nas superfícies de minerais, especialmente aqueles que têm elevada capacidade de troca de cátions como os minerais de argila.

Os processos de troca de cátions nos sistemas de águas naturais tendem a extrair os íons divalentes da solução e substituí-los por íons monovalentes, uma vez que os primeiros estabelecem associações mais fortes com o particulado do que os segundos.

Quando presente em concentrações maiores que 1.000mg/l, uma variedade de íons complexados como NaCO_3^- , $\text{Na HCO}_3^-(\text{aq.})$ e Na SO_4^- podem estar presentes em solução (Sillen & Martell, 1964, "apud" Hem, 1985).

O comportamento geoquímico do potássio é considerado diferente do sódio. O potássio é liberado com dificuldade da estrutura dos silicatos, possuindo uma forte tendência a ser reincorporado nos produtos sólidos do intemperismo, especialmente em certos minerais de argila.

Um outro fator importante no comportamento hidroquímico deste elemento é o seu envolvimento na química da biosfera, pois é um elemento essencial para plantas e animais.

Hem (op. cit.) sugere que as baixas concentrações de potássio encontradas nas águas naturais (apesar das altas solubilidades apresentadas pelos seus sais), podem ser explicadas pelo alto grau de estabilidade deste elemento nos alumino-silicatos, a exemplo da ocorrência comum de grãos de feldspato rico em potássio em muitos arenitos.

A relação K^+/Na^+ média encontrada para as amostras analisadas é de 0,25, estando dentro do campo de variação média para as águas continentais, que é de 0,001-1,0 e mais frequentemente 0,004-0,3 (Schoeller, 1956, "apud" Bittencourt, op.cit.).

ESPÉCIES CARBÔNICAS

O CO₂ está presente em uma concentração média de 1,3 mg/l (0,95-5,05 mg/l). Este composto exerce grande influência na determinação dos valores de pH, conforme mostram as reações propostas por Lladó(1970):

Segundo Hem (1985) as principais fontes do dióxido de carbono são a atmosfera (interface com as águas superficiais), a degradação bioquímica da matéria orgânica e a respiração de plantas e raízes. Segundo mostram as reações acima, qualquer alteração nas quantidades de CO₂ pode provocar o seu deslocamento para a direita ou para a esquerda, uma vez que são todas reversíveis. Se houver uma diminuição na concentração de CO₂(aq) por exemplo, deve ocorrer a decomposição do bicarbonato de cálcio com a liberação de CO₂ mais água e carbonato de cálcio. O bicarbonato é bastante solúvel sendo transportado pela água, ao passo que o carbonato pouco solúvel em água, precipita-se quando seu coeficiente de solubilidade é ultrapassado.

O bicarbonato predomina largamente sobre o carbonato nas águas analisadas. Ambas as espécies, juntamente com o ácido carbônico provém da dissolução aquosa do CO₂ atmosférico, de atividades orgânicas e da dissolução de rochas carbonatadas.

Os valores de pH juntamente com a temperatura determinam a predominância de uma ou outra espécie nas águas superficiais. Seu comportamento depende das reações de formação do ácido carbônico a partir do CO₂ mais água, bem como da dissolução do ácido carbônico.

A média das concentrações de bicarbonato para os rios do mundo é de 55,9 mg/l, caindo para 24,2 mg/l para a América do Sul (Gibbs,1972). A média encontrada para as águas analisadas foi de 26,33 mg/l, estando portanto pouco acima da proposta por aquele autor.

SÍLICA

A sílica é proveniente dos silicatos e de outros materiais que contém sílica solúvel. Pode provir também, em menor quantidade da dissolução do quartzo e suas formas alotrópicas.

Nas condições normais de pH e concentração, a sílica ocorre nas suas formas solúveis H_4SiO_4 e H_3SiO_4^- . Em qualquer interpretação detalhada da química de águas com elevados valores de pH, a contribuição do íon H_3SiO_4^- para a alcalinidade deve ser levada em consideração, pois é importante o seu papel na neutralização de ácidos seguindo a reação (Hem, op. cit.):

A forma coloidal é instável, quando formada desaparece em poucos dias. (Krauskopf, 1972). A concentração média da sílica para as águas da América do Sul é de 13,1 mg/l (Gibbs, 1972), praticamente igual ao valor da concentração média encontrada para as águas da área.

SULFATOS

O ciclo geoquímico do enxofre é caracterizado por uma rápida reciclagem das formas solúveis nas águas e de gases e aerossóis na atmosfera.

Acredita-se que as emissões de enxofre antropogênico são as principais responsáveis pela produção de chuvas ácidas, que têm causado efeitos ecológicos indesejáveis no norte da Europa e parte dos Estados Unidos e Canadá (Almer et. al., "apud" Hem, 1985).

Este ânion ocorre nas águas continentais em teores médios de 10,6 mg/l e 4,3 mg/l para os rios do mundo e sulamericanos respectivamente (Gibbs, 1972).

Tem sua origem a partir de águas das chuvas, oxidação de sulfetos e dissolução dos sulfatos, como também de poluições urbanas e industriais (Bittencourt, 1978). As fontes naturais incluem a alteração de rochas, emanções vulcânicas e processos biológicos ou bioquímicos.

A concentração média encontrada foi de 3,07 mg/l, abaixo portanto da média proposta por Gibbs (op.cit.), devendo ter sua principal fonte na oxidação do minério sulfetado explorado pela mineração.

NITRATOS

Este par iônico é gerado a partir da decomposição de matéria orgânica, processos de nitrificação natural, adubações agrícolas, contaminação urbana, industrial, pecuária e em pequena escala a partir das águas de chuvas. O nitrogênio nas formas reduzidas e orgânicas é convertido pelas bactérias do solo em nitrito e nitrato. Este processo é comumente denominado de nitrificação.

Ocorre numa concentração média de 0,84 mg/l para os rios do mundo, caindo para 0,3 mg/l nos rios sulamericanos (Gibbs,op.cit.). O teor médio encontrado na área de estudo foi de 0,19 mg/l, podendo ser em parte oriundo de reações químicas que envolvam os dejetos dos moradores da área, cujos excrementos são diretamente jogados dentro das drenagens analisadas.

CLORETO

Apesar de ser o ânion mais abundante nas águas dos oceanos, tem sua importância bastante reduzida nas águas continentais.

É essencialmente cíclico, cujo retorno dos oceanos para os mares dá-se através da evaporação. Nas águas continentais pode provir de minerais como a sodalita, alguns anfibólios e de poluições urbanas e industriais em áreas localizadas (Bittencourt,1978).

A concentração média deste íon para os rios do mundo é de 8,1 mg/l, sendo de 5,4 mg/l para os rios sulamericanos (Gibbs,op.cit.). A baixa média encontrada na área de estudo (0,33 mg/l) coloca-o como de importância secundária nos processos geoquímicos das águas analisadas.

DUREZA TOTAL

A dureza é computada pela multiplicação dos miliequivalentes por litro de cálcio e magnésio por cinquenta. As determinações de dureza têm aplicações limitadas nos estudos geoquímicos, sendo mais úteis no que diz respeito aos efeitos incrustantes das águas, bem como para o seu uso industrial (principalmente em processos que envolvam caldeiras e lavanderias).

As águas analisadas apresentaram uma dureza média de 98 mg/l, podendo ser classificadas como "moderadamente duras" segundo Hem(1985). Em alguns

pontos (6,10,13,19,20 e 21) elas podem ser classificadas como "duras" segundo o mesmo autor.

ALCALINIDADE

Pode ser definida como a capacidade dos solutos contidos na água de reagir e neutralizar os ácidos dissolvidos.

É fortemente dependente das concentrações de carbonatos, bicarbonatos e CO_2 .

O valor médio encontrado para as concentrações foi de 90,26 mg/l (variando entre 62 - 168 mg/l), explicando em parte os valores de pH levemente alcalinos encontrados. As indicações são de que a alcalinidade das águas seja suficiente para neutralizar o ácido sulfúrico proveniente da oxidação dos sulfetos no mineral primário.

Ao plotar-se os resultados obtidos sobre o diagrama de PIPER, a concentração dos pontos permite a classificação das águas como "bicarbonatadas cálcicas", o que pode ser explicado pela existência de rochas carbonáticas em boa parte do substrato da bacia do Rocha (epicalcáreos calcíticos e dolomíticos segundo CPRM, 1981).

5.2.2. METAIS PESADOS

5.2.2.1. CHUMBO

O comportamento do chumbo nas águas naturais é uma combinação do equilíbrio de precipitação (produto de solubilidade) e complexação com ligantes orgânicos e inorgânicos.

As suas principais formas dissolvidas inorgânicas são os íons livres Pb^{2+} e hidróxidos complexados, e secundariamente os carbonatos e sulfatos (Hem, 1985).

A mobilidade natural deste elemento é baixa sobretudo devido a baixa solubilidade dos hidroxi-carbonatos (Billinski & Schindler, 1982, "apud" Hem, op.cit.) e fosfatos de chumbo (Nriagu, 1974).

Cálculos de mobilidade mostram que o equilíbrio envolvendo os seus carbonatos pode manter sua concentração abaixo de 50 ug/l em águas contendo 61

mg/l de bicarbonato, com pH entre 7,5 e 8,5. Águas com baixa alcalinidade e pH podem reter maiores concentrações (Hem & Durum, 1973, "apud" Hem, 1985). A tabela 5.3 mostra que estas condições foram satisfeitas praticamente em todos os pontos amostrados durante as duas campanhas, indicando que este pode ser um importante mecanismo presente envolvendo as espécies de chumbo dissolvido na área.

Embora o Pb^{2+} e o $Pb(OH)^+$ sejam encontrados em iguais concentrações a um pH=6, o $Pb(OH)^+$ predomina em pH=8, ambos podendo formar quelatos moderadamente fortes com ligantes orgânicos contendo doadores de elétrons, como o enxôfre, nitrogênio e oxigênio (Moore & Ramamoorthy, 1984).

Hart & Davies (1981, "apud" Moore & Ramamoorthy, op.cit.) ao estudarem a especiação do chumbo nas águas do rio Yurrah na Austrália, concluíram que 45% deste elemento estava associado ao material particulado em suspensão. McDuffie et. al. (1976) e De Groot et. al. (1976, "apud" Moore & Ramamoorthy, op. cit.) chegaram a conclusões similares, encontrando proporções de 47% e 72% para os rios Susquehama (EUA) e Reno (Alemanha) respectivamente. Estas observações denotam a importância deste tipo de transporte para o chumbo nos sistemas aquáticos.

As concentrações encontradas para o chumbo nas águas superficiais da área de estudo são mostradas na figura 5.1.

FIGURA 5.1 : Concentrações de chumbo (em ug/l) encontradas nas águas superficiais na área da Mina do Rocha. $L_1 = 5 \text{ ug/l}$ (limite para a vida aquática segundo De Mayo et. alii., 1980); $L_2 = 30 \text{ ug/l}$ (limite para águas de abastecimento segundo CONAMA, "apud" Eysink et al 1988).

Os resultados indicam a presença do chumbo nas águas dos pontos 9,11,14,16 e 18 na campanha de outubro/89 e 9,10 e 14 em fevereiro/90 (figura 4.1). É interessante observar que todos estes pontos refletem a interferência da planta de tratamento de minério, conforme descrito anteriormente (item 5.1). Este fato vem reforçar a idéia de que o local descrito constitui-se no principal foco poluidor da drenagem.

Os limites mais restritivos determinam um máximo de 30 ug/l de chumbo para as águas de abastecimento (CONAMA, "apud" Eysink,1988) e de 5 ug/l para a vida aquática (De Mayo et alii 1980), sendo ambos ultrapassados em todos os pontos conforme mostra a figura 5.1.

Próximo ao ponto 10 existe uma pequena canaleta por onde escoam as águas pluviais oriundas sobretudo das pilhas de minério concentrado, a qual desemboca diretamente no ribeirão do Rocha. Como era de se esperar este ponto foi o que apresentou a maior concentração de chumbo na água, com 410 ug/l (fev. 90), ultrapassando em 13,6 vezes o limite para as águas de abastecimento e em 82 vezes o limite para a vida aquática.

Deve ser salientado que os teores de metais pesados nas águas, assim como para os demais elementos traços, podem sofrer variações repentinas devido a velocidade com que se dá a dispersão dos mesmos no meio, dependendo entre outras coisas, do regime de chuvas e da atividade desenvolvida pela mineração nas horas que antecederam as amostragens.

Eysink et. al. (op.cit.) encontrou concentrações de até 2.740 ug/l deste elemento nas águas do ribeirão do Rocha em 1986, chamando a atenção dos órgãos fiscalizadores do meio ambiente para o Paraná e São Paulo.

Relatos de moradores do local informaram que ocorrem com frequência ocasiões em que as águas do ribeirão do Rocha mostram-se "totalmente brancas", mesmo em dias de tempo bom, sendo que esta coloração é a mesma dos materiais envolvidos no processo de tratamento (minério moído e rejeitos).

5.2.2.2 COBRE

Este elemento é amplamente distribuído na natureza sob estado de elemento nativo (Cu^0) e como sulfetos, arsenietos, cloretos e carbonatos. Apesar de serem conhecidos complexos com o Cu^{3+} , são mais comuns os estados de oxidação Cu^+ e Cu^{2+} , havendo grande predominância na ocorrência do último sobre o primeiro. Segundo Hem (1985) isto deve-se ao fato do Cu^+ ter uma tendência a deprotonizar-se em águas oxigenadas ($2\text{Cu}^+ \text{-----} \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Cu}^{2+}$).

Nos ambientes aquáticos o cobre pode existir nas formas coloidal, particulado e . formando complexos com ligantes inorgânicos (carbonatos, nitratos, sulfatos, cloretos, amônia e hidróxidos) e orgânicos (ácidos húmicos e fúlvicos), tendo afinidade pelas ligações com o nitrogênio e o enxofre disponíveis nestes últimos (Moore & Ramamoorthy, 1984).

Segundo Hem (op.cit.) o CuCO_3 é a forma que predomina em águas aeradas naturais contendo CO_2 dissolvido. As formas de hidroxí-carbonatos possuem baixa solubilidade, o que tende a manter as concentrações deste elemento abaixo de 10 ug/l, podendo sua co-precipitação com os hidróxidos de ferro abaixar ainda mais este limite.

A figura 5.2 mostra os resultados obtidos para este elemento.

FIGURA 5.2 : Concentrações do cobre (em ug/l) encontradas nas águas superficiais da área da mina do Rocha - Pr. $L_1 = 2$ ug/l (limite para organismos aquáticos segundo CONAMA, "apud" Eysink et. al., 1988); $L_2 = 20$ ug/l (limite para organismos aquáticos segundo De Mayo & Taylor, 1980).

Os limites mais restritivos estabelecidos para o cobre são de 20 ug/l para as águas de abastecimento (CONAMA, "apud" Eysink, 1988) e de 2 ug/l para a vida aquática (De Mayo & Taylor, op. cit.). Em outubro/89 o limite para a vida aquática foi ultrapassado em 5 vezes nos pontos 2,4,6,8,9,11,14,15,16,19,20 e 21. Em fevereiro/90 os valores foram repetidos para os pontos 4,6,7,9,11,13,14 e 16. O ponto 10 ultrapassou os limites em 1,5 vezes para o abastecimento e 15 vezes para a vida aquática.

É oportuno ressaltar que os pontos 2 e 4 são considerados como referência, ocorrendo mesmo assim uma excedência nas concentrações de cobre para a vida aquática nos mesmos.

5.2.2.3. ZINCO

Este elemento é classificado como intermediário no conceito de ácidos e bases de Lewis nas suas interações com os ligantes. Esta característica é refletida em sua habilidade em ligar-se a átomos de oxigênio, enxofre e nitrogênio presentes nos complexos orgânicos solúveis.

Possui somente um estado de oxidação significativo o Zn^{2+} . Dados de solubilidade para os carbonatos e hidróxidos de zinco sumarizados por Hem (1974, "apud" Hem, 1985) sugerem que as águas contendo 61 mg/l de bicarbonato podem

conter menos de 100 ug/l deste elemento com pH entre 8 e 11. Segundo o mesmo autor o zinco começa a hidrolizar-se a um pH entre 7 e 7,5, formando $Zn(OH)_2$ relativamente estável a pH 8.

Valores levantados por Tokerian (1969, "apud" Förstner & Wittman, 1981) para concentrações deste elemento nas águas de rios variaram entre 5 e 45 ug/l.

Bowen ("apud" Moore and Ramamoorthy, 1984) estimou uma concentração média de 10 ug/l para os rios do mundo.

A figura 5.3 mostra os valores encontrados para este elemento nas águas da área estudada.

FIGURA 5.3 : Concentrações de zinco (em ug/l) encontradas nas águas superficiais da área da mina do Rocha - Pr; (L=limite de 50 ug/l para a vida aquática segundo Taylor e De Mayo, 1980).

As concentrações máximas admitidas mais restritivas para este elemento são de 180 ug/l para as águas de abastecimento (CONAMA, "apud " Eysink et al, op. cit.) e de 50 ug/l para a vida aquática (Taylor e De Mayo, 1986). Nas duas campanhas de amostragens realizadas (out/89 e fev/90), em nenhum ponto os teores deste elemento atingiram o limite de restrição para as águas de abastecimento.

Para a vida aquática no entanto, os teores encontrados ultrapassaram os valores de restrição em 1,4 vezes nos pontos 6 e 14 em outubro de 89. Já na campanha de fevereiro/90, este valor foi ultrapassado em 1,6 vezes nos pontos 6, e 10 e 2,2 vezes no ponto 16.

Convém salientar que os levantamentos efetuados para as águas superficiais são considerados como indicativos das condições e concentrações

predominantes na área, uma vez que foram realizadas amostragens em somente duas ocasiões isoladas. O ideal para a obtenção de dados mais contundentes seria efetuar-se um monitoramento diário, pelo período mínimo de 12 meses, o qual detectaria os reflexos das diferentes estações e despejos de efluentes sobre as águas estudadas.

5.3 SEDIMENTOS

A CPRM (1978) estabeleceu valores de background, com base em 1602 amostras de sedimentos de corrente para a fração menor que 80 mesh, cujos valores são apresentados dividindo o Grupo Açungui em sequência clástica, química e geral.

As análises químicas dos sedimentos do presente estudo foram realizadas para a fração menor ou igual a 2 μ m dos sedimentos de corrente e a área inclui partes das sequências clástica e química do Grupo Açungui. Os comentários que se seguem tomam por base os valores encontrados para os pontos de referência e limites toleráveis propostos por diversos autores, os quais foram usados como parâmetros de comparação entre as áreas isentas e aquelas afetadas pelas atividades pertinentes à mineração, sendo desta maneira atingido um dos principais objetivos deste trabalho, que foi o da detecção dos impactos causados pela atividade de mineração e seus reflexos, na forma do despejo de metais pesados (Pb, Cu e Zn), sobre a rede de drenagem local.

A tabela 5.5 apresenta os resultados obtidos para as concentrações totais de chumbo, cobre e zinco nos sedimentos de corrente da área estudada.

PTO	Pb	Cu	Zn
1	76	34	121
2	59	68.7	118
3	52	58	93.4
4	67	106	226
5	107	94.5	200
6	506	97	223
7	1975	824	596
8	812	115	269
9	2340	650	1215
10	4410	1010	2257
11	3394	842	1902
12	822	113	234
13	912	248	1158
14	2905	624	610
15	1702	470	1099
16	1692	432	1122
17	116	53.5	83
18	1534	440	735

TABELA 5.5 :Concentrações totais em ppm para os sedimentos de corrente da área da Mina do Rocha (fração < 2 um).

Existem vários métodos propostos por diversos autores para tentar quantificar o impacto causado por metais pesados em sedimentos aquáticos. Estes métodos incluem a comparação das concentrações com áreas não poluídas e mesmo com o Clarke do elemento.

Müller (1979) propôs o denominado Índice de Geoacumulação (I_{geo}), que é dado pela seguinte fórmula:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5 \times B_n}$$

onde C_n é a concentração medida do elemento "n" na fração pelítica dos sedimentos (<2µm) e B_n equivale a média mundial para sedimentos argiláceos fósseis. O fator 1,5 é utilizado pela possibilidade da existência de variações nos valores causadas pelos efeitos litogênicos (diagenéticos).

O índice de geoacumulação divide-se em 7 classes, onde o mais alto (6) reflete um enriquecimento de no mínimo 100 vezes acima dos valores da média mundial para sedimentos argiláceos fósseis. Os valores para o I_{geo} e as classes correspondentes são dados a seguir:

I_{geo}	Classe
>5	6
4-5	5
3-4	4
2-3	3
1-2	2
0-1	1
<0	0

Tukerian & Wedepohl (1961, "apud" Salomons & Förstner, 1984) levantaram os valores médios mundiais em sedimentos argiláceos fósseis, apresentando concentrações de 20 ppm para o chumbo, 45 ppm para o cobre e 95 ppm para o zinco.

De posse destes dados, mais as concentrações obtidas para a fração < 2µm, foi possível calcular o I_{geo} dos três metais pesados em questão para cada ponto de controle da área estudada, cujos resultados são apresentados na tabela 5.5.

PTO	Pb CLASSE <i>I_{geo}</i>	Cu CLASSE <i>I_{geo}</i>	Zn CLASSE <i>I_{geo}</i>
1	2	1	1
2	1	1	1
3	1	1	1
4	2	1	1
5	2	1	1
6	5	1	1
7	6	4	3
8	5	1	1
9	6	4	4
10	6	4	4
11	6	4	4
12	5	1	1
13	5	2	4
14	6	4	3
15	6	3	3
16	6	3	3
17	2	1	1
18	6	3	3

TABELA 5.6: Relação dos pontos de controle com as respectivas classes do "Índice de Geoacumulação" de Müller (1979) para o chumbo, cobre e zinco nos sedimentos aquáticos da área da mina do Rocha-PR.

A figura 5.4 mostra as classes dos Índices de Geoacumulação em um perfil longitudinal do ribeirão do Rocha, seus principais afluentes, e no trecho do rio Ribeira de Iguape em que este recebe a contribuição do ribeirão do Rocha.

Como podia ser esperado, observa-se um aumento nos Índices de Geoacumulação nos sedimentos a partir das áreas influenciadas pelas atividades de mineração.

FIGURA 5.4: Perfil esquemático longitudinal do ribeirão do Rocha e seus principais afluentes, mostrando as classes dos Índices de Geoacumulação de Müller (1979) para o chumbo, cobre e zinco na fração <2um dos sedimentos de corrente daqueles sistemas aquáticos.

O chumbo é o elemento que alcança os índices mais elevados, partindo das classes 1 e 2 para as áreas de referência, atingindo a classe 5 nos pontos que representam as bocas-de-mina, trincheiras, pilhas antigas de rejeitos e mineração a céu aberto (todos abandonados). A classe 6 foi encontrada nos pontos que representam a influência das pilhas de minério moído, rejeitos recentes e minério concentrado. O rio Ribeira de Iguape passa da classe 2 para a 6 (para o chumbo), ao receber os sedimentos oriundos do ribeirão do Rocha.

O cobre apresenta-se enquadrado na classe 1 para os pontos de referência e naqueles que representam as bocas-de-mina e trincheiras de pesquisa abandonadas. O ponto que representa a mineração a céu aberto enquadra-se na classe 3 (ponto 13). As áreas que representam a influência direta das pilhas de minério moído, rejeitos antigos e recentes e de minério concentrado, enquadram-se na classe 4, passando para a classe 3 a partir do ponto 14, provavelmente em função da mistura com os sedimentos oriundos do córrego do Fundão. O rio Ribeira de Iguape passa da classe 1 para a classe 3 ao receber o aporte dos sedimentos do ribeirão do Rocha.

O zinco mostra um enquadramento nas classes do Índice de Geoacumulação bastante similares ao do cobre, com a excessão do ponto 13, que representa também a influência da mineração a céu aberto abandonada, para o qual este elemento enquadra-se na classe 4.

Os resultados mostrados pelos Índices de Geoacumulação, juntamente com as observações de campo, que procuraram relacionar cada ponto com determinado tipo de atividade, possibilitaram os agrupamentos dos pontos de controle em três classes distintas, cujas descrições são dadas a seguir:

a) PONTOS DE REFERÊNCIA: Para o ribeirão do Rocha correspondem aos pontos de 1 a 5, não contendo atividades relacionadas a mineração nas áreas que representam. Para o rio Ribeira de Iguape corresponde o ponto 17, por situar-se a montante da desembocadura do Rocha. São os pontos que apresentam as menores concentrações médias, enquadrando-se nas classes I_{geo} 1 e 2 para o chumbo e 1 para o cobre e zinco.

b) CLASSE I: Corresponde aos pontos 6,8,12 e 13 os quais representam áreas com "médio grau" de atividades relacionadas a mineração. Estão presentes bocas-de-mina, pilhas de rejeito, trincheiras de pesquisa e lavra a céu aberto, porém todas já desativadas. Estes pontos apresentam concentrações intermediárias entre os

pontos das outras classes, enquadrando-se nas classes I_{geo} 2 e 5 para o chumbo, 1 e 2 para o cobre e 1 e 4 para o zinco.

c) CLASSE II: Corresponde aos pontos 7,9,10,11,14,15,16 e 18. O ponto 7 está incluído pelos altos teores apresentados devido a peculiaridades descritas no item 5.1. Os demais pontos estão sob a influência direta da planta de tratamento de minério, apresentando teores bem mais elevados que os pontos das outras classes, enquadrando-se na classe I_{geo} 6 para o chumbo, 3 e 4 para o cobre e o zinco.

Seguem-se alguns comentários sobre cada elemento estudado separadamente.

5.3.1 CHUMBO

Os valores encontrados para o background deste elemento pela CPRM (1978) são de 40 ppm para o Açungui clástico, 28 ppm para a sequência química e 29 ppm para o Açungui em geral.

Segundo Bowden ("apud" Eysink et al, 1986), o limite tolerável para o chumbo nos sedimentos é de 40 ppm.

Os pontos de referência para o ribeirão do Rocha apresentaram um teor médio de 72,4 ppm, acima porém próximo do limite proposto por Bowden, e bem acima dos valores de background propostos pela CPRM (op. cit.).

Nestes pontos não foi encontrado o chumbo na forma adsorvida (troçável). A fração residual não biodisponível comparece com 22,8%, enquanto as formas de média (carbonatos) e baixa biodisponibilidade (óxidróxidos de Fe e Mn e matéria orgânica) apresentam percentuais médios de 40,29% e 30,6% respectivamente. O transporte deste elemento nestes pontos dá-se principalmente através dos carbonatos (40,29%), oxidróxidos de Fe e Mn (31,12%), residual (22,8%) e matéria orgânica (5,59%).

O ponto 17 (referência do rio Ribeira) apresentou uma concentração de 116 ppm, na mesma ordem de grandeza dos encontrados nas outras referências (para o ribeirão do Rocha).

Os pontos da CLASSE II apresentaram uma concentração média de 2.494 ppm, variando entre 1.534 (ponto 18) e 4.410 (ponto 10). Os pontos 7,9,10,11,14,15,16 e 18 ultrapassaram o limite adotado em 49,3/58,5/110,2/84,8/72,6/42,5/42,3 e 38,3 respectivamente. As altas concentrações

observadas, bem como o decréscimo em seus valores a partir do ponto 10 em direção ao 18, vêm a confirmar as suspeitas de que a pilha de minério concentrado é o principal foco de disseminação do chumbo na drenagem (figura 4.1). A fração residual não biodisponível aparece com um percentual médio de 5,7%, contra 94,4% para as formas biodisponíveis.

O transporte do chumbo nos sedimentos desta classe dá-se principalmente associado aos oxidróxidos de Fe e Mn (40,53%), seguido pelos carbonatos (37,7%), adsorvido (8,17%), matéria orgânica (8,06%) e residual (5,78%).

Os pontos da CLASSE I, apresentaram um teor médio de 763 ppm, sendo que ultrapassaram o limite proposto em 12,6/20,3/20,5/ e 22,8 vezes para os pontos 6,8,12 e 13 respectivamente. Foram encontradas associações com as fases de média (carbonatos) e baixa biodisponibilidade (óxidos/hidróxidos de Fe e Mn e matéria orgânica) nos pontos desta classe, com percentuais médios de 35,69% e 54,1% respectivamente. O transporte do chumbo junto aos sedimentos dos pontos desta classe dá-se principalmente associado aos oxidróxidos de Fe e Mn (45,38%), seguido pelos carbonatos (35,69%), residual (10,1%) e matéria orgânica (8,72%).

A tabela 5.7 mostra a relação dos pontos com o número de vezes que os limites adotados foram ultrapassados.

PTO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Nº de vezes que ultrapassou o limite.	1.9	1.4	1.3	1.6	2.6	12.6	49.3	20.3	58.5	110	84.8	20.5	22.8	72.6	42.5	42.3	2.9	38.3

TABELA 5.7 : Relação dos pontos de controle e as respectivas vezes que ultrapassaram o limite de concentração proposto para o chumbo nos sedimentos, de 40 ppm proposto por Bowden (op. cit.).

A figura 5.5 mostra as proporções obtidas para os diversos tipos de associações (fases) do chumbo com os sedimentos, obtidas através da análise química sequencial. A figura 5.6 mostra as proporções segundo o grau de biodisponibilidade deste elemento nos sedimentos analisados.

FIGURA 5.5 : Proporções das associações do chumbo com as diversas fases constituintes dos sedimentos de fundo (fração < 2 μ m) da área do ribeirão do Rocha-Pr.

FIGURA 5.6 : Proporções segundo grau de biodisponibilidade do chumbo nas diferentes fases para os sedimentos de fundo (fração < 2 μ m) da área do ribeirão Rocha-Pr.

A fração trocável (maior biodisponibilidade) aparece exclusivamente nos pontos da CLASSE II, com percentual médio de 8,17%(203 ppm) a exceção do ponto 7, que é o único entre estes que não representa a influência da planta de tratamento minério. Estes mesmos pontos são os que apresentam a menor média percentual para o chumbo residual não biodisponível, com 5,7%, contra 22,8% para os pontos de referência do ribeirão do Rocha. Estas observações indicam existir a

possibilidade de estar havendo a liberação do chumbo na fração residual durante o processo de concentração do minério, provavelmente sob a forma de Pb^{2+} , o que possibilitaria sua adsorção e troca iônica junto aos sedimentos. Esta deve ocorrer por intermédio de uma comunicação direta entre a pilha de concentrado e a drenagem, conforme descrito anteriormente no item 5.1. O fato do ponto 7 não apresentar o chumbo na fração trocável vem reforçar este argumento.

Os pontos desta classe apresentam um percentual médio de 37,7% (940 ppm) para a fase com média biodisponibilidade (carbonatos) e de 48,5% (1.209 ppm) para as fases com baixa biodisponibilidade (óxidos de Fe e Mn e matéria orgânica).

As análises de raios X efetuadas nos sedimentos dos pontos 5, 11 e 14 mostram a existência de picos correspondentes a quartzo, dolomita, montmorilonita, caolinita e óxidos de ferro.

A capacidade de adsorção de uma partícula é determinada por sua superfície específica reativa e a qualidade da adsorção (ânions ou cátions) pelo pH_{pcz} (pH de ponto de carga zero), sendo que para valores acima deste ponto tendem a atrair cátions e para valores abaixo tendem a atrair ânions.

A tabela 7 mostra valores de pH_{pcz}, superfície específica e capacidade de troca iônica para alguns minerais de interesse e para os ácidos húmicos. Estes últimos possuem pH_{pcz} muito variado em função das variações nas suas composições e arranjos químicos.

Material	pH pcz.	Sup. Específica (M ² /g)	Capacidade Troca Iônica (MEQ/100 g)
Calcita	8-9.5	12.5	-
Caolinita	4.6	--	--
Montmorilonita	2.5	50-150	3-15
Fe(OH) ₃ Amorfo	8.5	300	10-25
Ácidos Húmicos	2-4.5	1900	170-590
Fe ₂ O ₃	6.7	--	--

TABELA 5.8. : Valores de pH ponto de carga zero, superfície específica e capacidade de troca iônica para alguns dos materiais de interesse para a área estudada (Fonte: Förstner & Wittman, 1981).

A faixa de pH encontrada na área (entre 7,6 e 8,6) e os valores disponíveis para superfície específica e capacidade de troca iônica sugerem que os principais portadores da fase trocável (cátions) são os ácidos húmicos, hidróxidos de ferro amorfo, caolinita, Fe_2O_3 e montmorilonita, não necessariamente nesta ordem de importância. Os hidróxidos de ferro amorfos e criptocristalinos, juntamente com os ácidos húmicos podem ter sua importância consideravelmente aumentada pelo fato de ocorrerem frequentemente formando capas ("coatings") sobre as outras partículas.

Soong et. al. (1974, "apud" Förstner & Wittman, 1981) ao realizarem experiências sobre adsorção/desorção de cátions de metais pesados dissolvidos numa mistura de argila/areia contendo 4% de montmorilonita, observaram a seguinte ordem de preferência na adsorção por aqueles "sedimentos": $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn}$. Estes autores atribuem esta afinidade a similaridade de raios iônicos existente entre o K^+ e o Pb^{2+} , o que facilitaria a substituição do primeiro pelo segundo na rede cristalina da montmorilonita.

Segundo Moore & Ramamoorthy (1984) a sorção de chumbo pelos sedimentos aquáticos é fortemente controlada pela presença de complexos orgânicos solúveis, como os Pb-humatos que a partir de um pH 6,5 tornam-se grandes competidores dos minerais de argila na sorção deste elemento.

O ponto 16, localizado a poucos metros da foz do ribeirão do Rocha, mostrou teores bastante elevados de chumbo nos sedimentos (1.692 ppm), com o agravante de que 97,7% deste encontra-se sob formas biodisponíveis (fases I a IV da análise sequencial), sendo que 6,24% (105 ppm) na forma adsorvida, ou seja, altamente biodisponível. A fase carbonática com média biodisponibilidade (contém algum metal adsorvido) apresenta um percentual de 43,72% (739 ppm). As fases com baixa biodisponibilidade (óxidos/hidróxidos de Fe e Mn e matéria orgânica) aparecem em um percentual de 47,75% (807 ppm).

O ponto 18, situado a pouco mais de uma centena de metros a jusante da foz do Rocha, mostra o quanto significativa é a contribuição deste tributário ao, rio Ribeira de Iguape, apresentando uma concentração 13,2 vezes superior ao ponto 17, tido como de referência para este rio. Apesar do ponto 17 apresentar o chumbo nas formas de baixo e médio grau de biodisponibilidade (23,5% e 76,4% respectivamente), no ponto 18 inclui-se também a forma com alta biodisponibilidade com 6,51% (99,86 ppm), denotando também a diferença qualitativa na contribuição de chumbo do ribeirão do Rocha para o seu receptor (rio Ribeira).

5.3.2 COBRE

Os valores de background encontrados pela CPRM (1978) são de 40 ppm para o Açungui clástico, 28 ppm para a sequência química e 29 ppm para o Açungui geral.

Segundo Bowden (op.cit.) o limite máximo recomendado para este elemento nos sedimentos é de 25 ppm, sendo que o mesmo foi ultrapassado em todos os pontos amostrados.

Os pontos de referência para o ribeirão do Rocha mostraram uma concentração média de 72,2 ppm, portanto 2,8 vezes o limite tolerável adotado, conforme mostrado na tabela 5.8.

O ponto 17 (referência para o rio Ribeira) mostrou uma concentração de 53,5 ppm, portanto 2,5 vezes o limite adotado.

A distribuição do cobre entre os pontos de controle, considerando-se a ordem de grandeza dos valores, foi igual àquela encontrada para o chumbo, o que permitiu estabelecer uma relação direta com as fontes de contaminação também atribuídas àquele elemento.

Os pontos da CLASSE II, 7,9,10,11,14,15,16 e 18 apresentaram os maiores teores, com média de 661 ppm, ultrapassando o limite adotado em 32,9/26/40,4/33,6/24,9/18,8/17,2 e 17,6 vezes respectivamente (tabela 5.8). Foi também observada uma tendência decrescente nos teores a partir da fonte principal (ponto 10) em direção ao rio Ribeira (ponto 18).

Assumindo valores de concentração intermediários apareceram os pontos da CLASSE I, com média de 143,2 ppm, cujos pontos 6,8,12 e 13 ultrapassaram o limite adotado em 3,8/4,6/4,5 e 9,9 vezes respectivamente (tabela 5.8). Os pontos 6, 8 e 12 mostraram concentrações próximas aos valores de referência. A alta concentração encontrada no ponto 13 é atribuída a antiga lavra a céu aberto existente na área de seu domínio.

Ao analisar-se os resultados da extração química sequencial para este elemento (figura 5.7), observa-se que nos pontos de referência para o ribeirão do Rocha o cobre é transportado principalmente na fração residual não biodisponível, com um percentual médio de 52,5%. A parcela disponível para os seres vivos totaliza um percentual médio de 47,5%, onde há predominância de óxidos/hidróxidos de ferro e manganês (18,19%) sobre a matéria orgânica (14,31%), e desta sobre os carbonatos (12,69%). É interessante observar a presença da fração

trocável nos pontos 2 e 3 (chegando a atingir quase 10% no ponto 2), devido a sua alta biodisponibilidade.

PTO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Nº de vezes que ultrapassou o limite.	1.3	2.7	2.3	4.2	3.7	3.8	32.9	4.6	26	40.4	33.6	4.5	9.9	24.9	18.8	17.2	2.1	17.6

TABELA 5.9. : Relações dos pontos estudados com o número de vezes que cada um ultrapassou o limite tolerável, de 25 ppm para o cobre nos sedimentos (segundo Bowden, op. cit.).

FIGURA 5.7 : Proporções das diversas associações do cobre com as com as diferentes fases dos sedimentos de fundo (fração < 2µm) da área do ribeirão do Rocha-Pr.

FIGURA 5.8: Proporções segundo o grau de biodisponibilidade para o cobre nos sedimentos de fundo (fração < 2 μ m) da área do ribeirão do Rocha-Pr.

Os pontos da CLASSE I mostraram a mesma ordem de preferência na associação com o particulado do que os pontos de referência, porém com um aumento na média porcentual para as frações biodisponíveis (74,7%), e um acréscimo significativo dos percentuais associados aos oxidróxidos de Fe e Mn (32,42%) e ao material orgânico (22,93%).

Os pontos pertencentes a CLASSE II mostram um aumento ainda maior para as frações biodisponíveis, com uma proporção média de 78,8%, chegando a atingir mais de 90% nos pontos 7 e 9. Estes pontos também apresentaram os maiores percentuais para a fração trocável (com alta biodisponibilidade), de 14,4% e 10,5% respectivamente. Os pontos desta classe mostraram um significativo incremento da associação do cobre com os carbonatos, sendo observada a seguinte ordem para as associações com os sedimentos: oxidróxidos de Fe e Mn (28,3%), carbonatos (25,1%), material orgânico (20,2%), residual (21,19%) e adsorvido (trocável - 5,1%). Estas observações adquirem maior importância pelo fato dos pontos desta classe conterem as maiores concentrações deste metal pesado, com média de 661 ppm, variando entre 432 ppm (ponto 16) e 1010 ppm (ponto 10).

O ponto 17 (referência para o rio Ribeira) apresentou um percentual de cobre biodisponível de 22,89% para uma concentração de 53,5 ppm, sendo que no ponto 18 o percentual sobe para 40,1% e a concentração total para 440 ppm, portanto 8,2 vezes o valor encontrado para o ponto de referência, o que demonstra o quanto é significativa a contribuição do ribeirão do Rocha para o rio Ribeira no conteúdo deste elemento.

5.3.3. ZINCO

Os valores de background encontrados pela CPRM (1978) são de 88 ppm para o Açungui clástico, 60 ppm para a sequência química e 67 ppm para o Açungui geral.

Segundo Chester ("apud" SEMA, 1980), o limite tolerável para o zinco no sedimento é de 20 ppm. Em todos os pontos analisados este limite foi ultrapassado.

Este elemento foi o que apresentou as maiores concentrações para os pontos de referência do ribeirão do Rocha (1 a 5), com um teor médio de 151,7 ppm, portanto 7 vezes o limite adotado, conforme mostrado na tabela 5.5 .

O ponto 17 (referência para o rio Ribeira) foi o que mostrou a menor concentração com 83,7 ppm, ainda assim 4,1 vezes o limite proposto por Chester (op. cit.).

Nos pontos da CLASSE I foi anotada uma discrepância muito grande entre os pontos 6, 8 e 12 quando comparados ao ponto 13. Enquanto os primeiros apresentaram uma concentração média de 242 ppm (variando entre 223 e 269 ppm), no último este valor sobe para 1.158 ppm. Os valores encontrados para os primeiros pontos situam-se relativamente próximos aos de referência, denotando que apesar de contribuírem para o aumento das concentrações de zinco na drenagem, não constituem-se em focos significativos de poluição por este elemento. Já os valores encontrados para o ponto 13 podem ser atribuídos a antiga lavra a céu aberto existente no seu domínio; neste ponto o limite adotado foi ultrapassado em 57,9 vezes (tabela 5.9).

Os pontos da CLASSE II, também para este elemento, foram os que apresentaram as maiores concentrações. Ultrapassaram o limite tolerável proposto por Chester (op.cit.) em 41,2/32,5/50,5/42,1/31,2/23,5/21,6 e 22 vezes para os pontos 7,9,10,11,14,15,16 e 18 respectivamente, com uma distribuição bastante similar a encontrada para o chumbo e o cobre, ou seja,, os teores diminuem a partir do ponto 10 em direção ao rio Ribeira. Esta informação vem a confirmar a idéia de que a pilha de minério concentrado constitui-se no maior foco de dispersão dos metais pesados encontrados na área.

PTO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Nº de vezes que ultrapassou o limite.	6	5.9	4.6	11.3	10	11.2	29.8	13.4	60.7	112.8	95.1	11.7	57.9	59.6	54.9	56.1	4.1	36.7

TABELA 5.10 : Relação dos pontos estudados com o número de vezes que ultrapassaram os valores toleráveis para o zinco nos sedimentos de fundo (fração <2µm), segundo Chester "apud" SEMA, 1980.

Ao observar-se os resultados encontrados para a análise sequencial, mostrados na figura 5.9, percebe-se que este elemento é o que se encontra mais amplamente distribuído nas fases analisadas, estando presente nas diversas associações com o particulado quase em todos os pontos.

FIGURA 5.9 : Proporções entre as diversas associações químicas do zinco com os sedimentos de fundo (fração <2µm) da região da Mina do Rocha-Pr.

FIGURA 5.10: Proporções entre as formas biodisponíveis e não biodisponíveis do zinco nos sedimentos de fundo (fração <2 μ m) da área da Mina do Rocha-Pr.

Os pontos de referência do ribeirão do Rocha (1 a 5) apresentaram um percentual médio de 62% (94 ppm) para a fração não biodisponível, sendo que dentre as frações disponíveis para os seres vivos, ocorre um predomínio da associação com os oxidróxidos de ferro e manganês (16,6%, 25,1 ppm), seguido pelos carbonatos (12,34%, 18,7 ppm), matéria orgânica (6,1%, 9,2 ppm) e adsorvidos com alta biodisponibilidade (2,8%, 4,2 ppm).

Os pontos da CLASSE I apresentam um equilíbrio entre as formas biodisponíveis (média de 50,5%) e residual não biodisponível com 49,5%. A predominância das associações para as formas disponíveis é dos óxidos/hidróxidos de ferro e manganês (média de 21,3%), seguidos pela matéria orgânica (média de 14,7%), carbonatos (média de 11,1%) e adsorvidos (média de 3,49%).

Já nos pontos da CLASSE II foi observada uma larga predominância das formas biodisponíveis, que apresentaram em média percentuais de 72,1%, havendo a preferência pelos óxidos/hidróxidos de ferro e manganês (média de 27,6%), seguidos pelos carbonatos (média de 22,9%), matéria orgânica (média de 12,5%) e adsorvidos (média de 6,9%).

Estes resultados vêm a confirmar o que foi observado para o chumbo e para o cobre, que em geral mostraram um aumento nas proporções das formas biodisponíveis, conforme houve o aumento das concentrações. Existe ainda uma relação do tipo de atividade com o grau de poluição (com as concentrações de metais pesados na drenagem), que obedece a seguinte ordem, partindo-se da mais poluente: pilhas de minério concentrado, pilhas atuais de minério cominuído, pilhas de rejeito atual, lavra a céu aberto abandonada, pilhas antigas de rejeito, bocas-de-mina

abandonadas e trincheiras de pesquisa, sendo que as duas últimas não colocam-se necessariamente nesta ordem.

5.4. CABELOS

As amostras realizadas nos cabelos de escalpo de crianças foram analisadas somente para o chumbo, uma vez que dos elementos estudados, este é o único que apresenta um real potencial tóxico para os seres humanos em exposições ambientais.

Devido a seus hábitos insalubres e a sua maior capacidade de absorção de chumbo, crianças de até 7 anos nascidas e criadas no local, constituíram-se na população alvo cujos resultados das análises são apresentados na figura 5.11.

Em todas as amostras analisadas foram detectados valores (em ppm) para o chumbo. Nenhuma amostra ultrapassou a concentração de 15 ppm, proposto como limite tolerável para o cabelo humano pelo "Laboratory Norms of Doctor's Inc." de Chicago nos Estados Unidos (Interpretation Guide for Trace Mineral Analyses, 1985 "apud" Marlowe & Moon, 1987).

FIGURA 5.11 : Resultados em ppm encontrados nas análises de cabelos de escalpo de moradores das adjacências da Mina do Rocha-Pr.

Ao serem agrupadas por faixa etária as amostras mostram um aumento nas concentrações médias, caminhando a partir das crianças mais novas em direção as mais velhas. A faixa etária de 0-2 anos apresentou uma média de 0,51ppm, portanto abaixo do limite tolerável. Estes valores, mesmo bem abaixo do limite podem ser considerados se não preocupantes, pelo menos indesejáveis ao levar-se

em conta que as amostras A3 e B2, com 0,66 e 0,18 ppm respectivamente foram coletadas de crianças que tinham como base de sua alimentação o aleitamento materno (menos de 1 ano de idade).

As duas crianças amostradas na faixa entre os 2-4 anos apresentaram concentrações de 0,67 e 1,54 ppm (correspondendo aos indivíduos A1 e C2 respectivamente) com média de 1,10 ppm.

A faixa etária compreendida entre 4-7 anos foi a que apresentou a maior concentração média com 3,10 ppm, valor considerado elevado ao considerar-se que os indivíduos não estão sujeitos a exposição ocupacional. As variações ficaram entre 0,24 ppm (indivíduo B1) e 9,6 ppm (indivíduo D1), este último chegando próximo do limite máximo tolerável.

Ao agrupar-se as amostras por sexo, foi observada uma concentração média maior para os meninos com 4,78 ppm, do que para os meninas com 2,54 ppm.

Apesar do universo amostral ser muito reduzido, o intuito desta amostragem foi o da indicação ou não da possibilidade de contaminação por chumbo ambiental, daquelas populações alocadas nas imediações da mineração. Mesmo que os valores encontrados não tenham atingido o limite máximo tolerável, a presença do chumbo em todas as crianças, bem como os teores mais elevados encontrados, podem ser indícios da ocorrência da absorção deste elemento pelo intestino, via ingestão oral por aqueles indivíduos. Seriam necessários estudos mais detalhados para o melhor conhecimento dos mecanismos de incorporação do chumbo pelos indivíduos amostrados.

O fato das crianças mais velhas apresentarem as concentrações mais elevadas pode estar relacionado, além do efeito cumulativo em seus organismos com o passar dos anos, também à sua maior liberdade de ação a maiores distâncias de suas casas, quando brincam inocentemente sobre pilhas de rejeitos de minério modernos e antigos. Os poucos cuidados com a higiene, como o simples ato de lavar as mãos, podem levar a ingestão de chumbo quando, por exemplo, a criança vai se alimentar ou mesmo quando coloca a mão na boca diretamente.

Não é descartada a possibilidade de que aquelas crianças que apresentaram os maiores teores possam estar ingerindo o chumbo oriundo de outras fontes não relacionadas a atividade de mineração, como das tintas das paredes e plásticos de brinquedos, por exemplo.

6. CONCLUSÕES

Nos pontos em que o chumbo foi detectado nas águas, ultrapassou os limites para a vida aquática e abastecimento público.

Com a exceção do ponto 1, em todos os demais, as concentrações de cobre nas águas ultrapassaram o limite tolerável para a vida aquática, sendo que o ponto 10 ultrapassou também o limite para o abastecimento público.

As concentrações de zinco nas águas ultrapassaram o limite para a vida aquática nos pontos 6, 10, 14 e 16. O limite para o uso no abastecimento público não foi atingido em nenhum dos pontos.

As concentrações encontradas para o chumbo, cobre e zinco nos sedimentos são extremamente elevadas quando comparadas aos limites toleráveis, sendo claramente decorrentes das diferentes atividades antrópicas pertinentes a mineração de chumbo existente na área.

Os métodos empregados permitiram estabelecer uma correlação entre o tipo de atividade exercida pela mineração e o nível de poluição da drenagem (concentrações totais), bem como as diferentes associações dos metais pesados com os sedimentos de corrente.

As áreas onde as atividades antrópicas são desenvolvidas no presente, cujos pontos que as representam são denominados de classe II, mostram o maior grau de contaminação das drenagens. O foco principal é a pilha de minério concentrado, seguido pelas pilhas de rejeito e minério cominuído. Apresentam concentrações médias dos metais pesados nos sedimentos que ultrapassam os limites aconselháveis em 62,3/ 26,4 e 59,6 vezes para o chumbo, cobre e zinco respectivamente.

As áreas onde existem registros de atividades pretéritas da mineração (pontos da classe I) constituem-se em focos de contaminação secundários, sendo que entre estas a mineração a céu aberto é a que mais contribui para a disseminação dos metais pesados na drenagem, seguida pelas pilhas de rejeitos antigos, bocas-de-mina e trincheiras de pesquisa (todas abandonadas). Nestes locais as concentrações médias ultrapassaram os limites toleráveis em 19/ 5,7 e 23,5 vezes para o chumbo, cobre e zinco respectivamente.

A contribuição de chumbo para o rio Ribeira de Iguape, oriundo das atividades desenvolvidas pela mineração no ribeirão do Rocha, aumenta em 13,2 vezes as concentrações deste elemento na fração <2um dos sedimentos do receptor.

O transporte do chumbo junto aos sedimentos de fundo dá-se principalmente associado aos oxidróxidos de Fe e Mn, seguido pelos carbonatos, matéria orgânica, adsorvido pelo particulado e incorporado na rede cristalina dos minerais (residual).

As espécies adsorvidas de chumbo estão diretamente relacionadas a presença da planta de tratamento do minério, indicando haver a possibilidade da liberação deste elemento (sob a forma de Pb^{2+}) no processo de tratamento.

A contribuição do cobre nos sedimentos (fração $<2\mu m$) do ribeirão do Rocha ao rio Ribeira de Iguape, atinge valores que equivalem a 8 vezes os valores de referência para este último. As associações deste elemento com os sedimentos de fundo (fração $<2\mu m$) ocorrem principalmente com os oxidróxidos de Fe e Mn, seguido pelos carbonatos, residual, material orgânico e adsorvido ao particulado.

O zinco obedece a mesma ordem de associação com os sedimentos de fundo que o cobre, sendo que a contribuição (fração $<2\mu m$) para o rio Ribeira de Iguape equivale a 8,8 vezes os valores de referência para este último.

Ocorre uma larga predominância das espécies biodisponíveis sobre as não biodisponíveis dos metais pesados estudados nos sedimentos, havendo um significativo aumento nas proporções das primeiras em relação às segundas (além do grande aumento nas concentrações), quando os sedimentos passam das áreas não afetadas para aquelas afetadas pela atividade de mineração.

A espécie de alta biodisponibilidade (adsorvido) dos metais nos sedimentos tem como fonte a pilha de minério concentrado, enquanto as de média (carbonatos) e baixa biodisponibilidade (oxidróxidos de Fe e Mn e matéria orgânica) encontram suas fontes distribuídas pelas demais atividades pretéritas e atuais da mineração.

As análises de chumbo nos cabelos de seres humanos, apesar de não mostrarem resultados preocupantes, indicam haver a possibilidade da assimilação deste elemento via intestinal, causada por uma exposição ambiental (não ocupacional), sendo no entanto necessários levantamentos mais detalhados para a constatação destes indícios, uma vez que o universo amostrado é considerado muito reduzido.

7. BIBLIOGRAFIA

- ALLARD, B., HAKANSSON, K. and KARLSSON, S. 1986. The Importance of Sorption Phenomena in Relation to Trace Element Speciation and Mobility. In: Proc. Int. Work.Spec.Metals Water Sed. Soil Systems. Berlin Springer Verlag p. 99-112.
- BITTENCOURT, A.V.L. 1978. Sólidos Hidrotransportados na Bacia Hidrográfica do Rio Ivaí: Aplicação de balanços hidrogeoquímicos na compreensão da evolução dos processos da dinâmica externa. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 194p.
- CALMANO, W. and FÖRSTNER, U. 1983. Chemical Extration of Heavy Metals in Polluted River Sediments in Central Europe. The Science of Total Environment v. 28 p. 77-90.
- CHISOLM JR, J. 1971. Lead Pisoning. Scientific American, v.2 p. 15-23.
- CUSTÓDIO, E. & LLAMAS, M. R. 1976. Hidrogeologia Subterrânea. Barcelona, Ediciones Omega, v.2, 596p.
- CPRM. 1978. Projeto Geoquímica no Vale do Ribeira, v. 1, 421 p.
- CPRM. 1981. Projeto Integração e Detalhe Geológico do Vale do Ribeira, v. 2, 420 p.
- CHAPMAN, B.M., JONES, D.R. and JUNG, R.F. 1983. Mechanisms of Metal Transport in Surface Waters. Int. Conf. Heavy Metals Envir. Heidelberg 1983. v. 1 p. 688-691.
- CROUSER, G., PORIES, W.J., BRAY, J.T. and MAUGER, R.L. 1983. Geochemistry and Man: Health and Disease 1.Essential Element 2.Elements Possibly Essential, Those Toxics and Others. In: Applied Geochemistry. London, Academic Press p.268-308 309-333.
- DE MAYO, A. & TAYLOR, M.C. 1980. Cooper. In: Guidelines for Surface Water Quality: inorganic chemical substances. Ottawa, Environment Canada, 1980, v. 1, 55p.

- EYSINK, G.G.J., PÁDUA, H.B., BERTOLETTI, S.A.E.P., MARTINS, D.D. e PEREIRA, D.N. 1988. Metais pesados no Vale do Ribeira e em Iguape-Cananéia. *Ambiente* v.2 n.1 p. 6-13.
- FOÀ, V., MARONI, M. BURATI, M. and COLOMBI, A. 1983. Health Effects of Low Level Occupational Exposure to Arsenic and Lead. In: *Int. Conf. Heavy Metals Envir.* 1983. v.1 p.509-512.
- FÖRSTNER, U. and WITTMANN, G.T.W 1981. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. 1st ed. Heidelberg, Springer Verlag p.486.
- FORTESCUE, J.A.C. 1980. *Environmental geochemistry - A holistic Approach*. New York, Springer Verlag, 347 p..
- FOSTER, H.D. 1989. Clues for the Environment. *Environment* v.31 n 3, p. 12-17.
- GOUGH, L.P., SHACKLETTE, H.T. and CASE, A.A. 1979. Elements Concentration Toxics to Plants, Animals and Man. *Geological Survey Bulletin* 1466, 1-80.
- GIBBS, R.J. 1972. Water Chemistry of the Amazon River. *Geoq. Cosmoq. Acta* v. 36, p. 1061-1066.
- GIBBS, R.J. 1977. Transport Phases of Transition Metals in the Amazon and Tukon Rivers. *Geol. Soc.Am.Bull.* v.88, p.829-843.
- HEM, J.D. 1985. Study and Interpretation of the Chemical Characteristic of Natural Water. U. S. Geological Survey Water Supply. PAP. 2254, 263p.
- HOPPS, H.C. 1975. Geochemical Environment Related to Health and Disease. *Geol. Soc. Amer. Special Paper* 155, p. 1-9.
- JENNE, E.A. 1968. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn Concentrations in Soils and Water: the Significant Role of Hydrous Mn and Fe oxides. *Advances in Chemical Series* v. 73 p. 337-387.
- JICA. 1984. Report on Geological Survey of Anta Gorda - BR. Japan International Cooperation Agency, Metal Mine Agency of Japan

- JUSATZ, H.J. 1983. Geomedicine in Germany. In: Mcglash, N.D. & Blunden, J.R. ed. Geographical Aspects of Health, London, Academic Press, 398 p..
- KRAFFT, K.M., BORNSCHEIN, R.L., DIETRICH, K.N., PEACE, B. and NARAIN, S. 1987. Int. Conf. Heavy Metals Envir. New Orleans, 1987. v. 1, p. 162-164.
- KRAUSKOPF, K.B. 1972. Introdução à Geoquímica. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, v. 2, 311p.
- LANDNER, L. 1986. Proc. Int. Work Speciation of Metals in Water Sediment and Soil Systems. Sunne, 1986. Berlin, Springer Verlag, p. 179-190.
- LLADÓ, N.L. 1970. Fundamentos de Hidrogeologia Cárstica. Madrid, Editorial Blume, 487p.
- LEE, G.F. 1975. Role of Hydrous Metal Oxides in the Transport of Heavy Metals in the Environment. In: Heavy Metals in Aquatic Environment. New York, Pergamon Press. p. 137-147.
- MARLOWE, C. and MOON, C. 1987. Main and Interaction Effects of Lead, Cadmium and Mercury on Childhood Intelligence. In: Int. Conf. Heavy Metals Envir. New Orleans 1987. v.1 p.67-69.
- MALM, O., PFEIFER, W.C., BASTOS, W.R., SOUZA, C.M.M. 1989. Utilização do acessório de geração de vapor a frio: análise do mercúrio em investigações ambientais por espectrofotometria de absorção atômica. Ciência e Cultura, v. 41, pp. 88-92.
- MANTOURA, R.F.C., DICKSON, A. and RILEY, J.P. 1978. The Complexation of Metals With Humic Materials in Natural Waters. Estuarine and Coastal Marine Science v.6 p. 387-408.
- MELCHER, C. G. 1956. Geochemical Exploration in the Rio Ribeira de Iguape Lead District, Brazil. Cidade do México, XX Cong. Geol. International, V.3. pp. 585-596.
- MERTZ, W. 1981. The Essential Trace Elements. Science, v. 213, p. 1332-1338.
- MILLS, C.F. 1979. Trace Element Deficiency and Excess in Animals Chem. Brit., v. 15, p. 512-520.

- MOORE, J.W. and RAMAMOORTHY, S. 1984 Heavy Metals in Natural Waters 1st ed. New York, Springer Verlag p. 267.
- Mc Duffie, B., ELBARBARY, I., HOLLOD, G.J. and TIBERIO, R.D. 1976. Trace Metals in Rivers-speciation, transport, and role of sediments. Trace Substances in Environmental Health, v.10, p. 85-95.
- MÜLLER, G. 1979. Schwermetalle in den Sediment des Rheines-Veränderungen seit 1971. Umschau 79, 778-783.
- NIEBOR, E. & SANDFORD, W.E. 1984. Essential Toxic and Therapeutic Function of Metals. In: Short Course in Environmental Geochemistry. Min. Assoc. Canada. London, Selby Young Printing, p. 149-168.
- NRIAGU, J.D. 1974. Lead Orthophosphates-IV Formation and Stability in the Environment. Geoc. Cosm. Acta v. 38, p. 887-898.
- ODUM, E.P. 1983. Ecologia. 1ª ed. Rio de Janeiro, Editôra Guanabara, 434p..
- PRATER, B.L. & ANDERSON, M.A. 1977. A 96-bioassay of Other Creek. J. Water Pollution Controll Federation. v. 49, p.2090-106.
- PYLE, G.F. 1983. Three Decades of Medical Geography in the United States. In: McGlash, N.D. & Blunden, J.R. ed. Geographical Aspects of Health. London, Academic Press, 398 p..
- RAPPIN, F. and FÖRSTNER, U. 1983. Sequential Leaching Technics for Particulate Metal Speciation: The Selectivity of Various Extractants. In: Int. Conf. Heavy Metals Envir. Heidelberg 1983 v. 2 p. 1074-1077.
- RAMAMOORTHY, S. and RUST, B.R. 1978. Heavy Metal Exchange Process in Sediment Water Sistems. Environmental Geology v.2 n. 3 p. 165-172.
- RAMAMOORTHY, S. and MOORE, J.W. 1984. Physico-Chemical Concepts on the Fate of Organic Compounds. In: Organic Chemicals in Natural Waters New York, Springer Verlag 5-15

- SALOMONS, W. and FÖRSTNER, U. 1984. Metals in the Hydrocycle 1st ed. Heidelberg, Springer Verlag 349p.
- SEMA, 1980. Avaliação dos Projetos de Metais Pesados. Coordenadoria de Controle da Poluição do Solo. SEMA, MINTER, Brasília, 478p.
- SIBLEY, T.H. & MORGAN, J.J. 1977. Equilibrium Speciation of Trace Metals in Fresh Water: sea water mixtures. Proc. Int. Conf. Heavy Metals Envir., Toronto, 1975. v.I, p. 319-338.
- STUMM W. & LEE, g.f. 1960. The Chemistry of Aqueous Iron. Scheiz Z. Hidrol., v. 21, p. 295-319.
- TAYLOR, M.C. & DE MAYO, A. 1980. Zinc. In: Guidelines of Surface Water Quality Inorganic Chemical Substances. Ottawa, Environment Canada, v. 1, 55p.
- WARREN, H.V. 1989. Geology Trace Element and Health. Soc. Sci. Medicine, v. 29, n 8, p. 923-926.
- WADDINGTON, J., TARKOWISKI, S. & FARKAS, I. 1983. WHO/ EURO Monitoring and Epidemiology Programmes Related to Heavy Metals. Int. Conf. Heavy Metals Envir., Heidelberg 1983. v. 1, p. 33-40.
- WILLIAMS, R.J.P. 1979. Inorganic Elements in Biology and Medicine. Chem. Britain, v. 15, p. 506-509.