

CHUMBO, ZINCO E COBRE EM SEDIMENTOS DE CORRENTE NOS RIBEIRÕES GRANDE, PERAU E CANOAS, E CÓRREGO BARRINHA NO MUNICÍPIO DE ADRIANÓPOLIS (VALE DO RIBEIRA, PR)

Alessandra Cristina CORSI ¹ & Paulo Milton Barbosa LANDIM ²

- (1) Curso Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP. Avenida 24-A, 1515 - Bela Vista. CEP 13506-900. Rio Claro, SP. Endereço eletrônico: corsiac@rc.unesp.br.
(2) Departamento de Geologia Aplicada, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP. Avenida 24-A, 1515 - Bela Vista. CEP 13506-900. Rio Claro, SP. Endereço eletrônico: plandim@rc.unesp.br

Introdução
Geologia Regional
Caracterização das Minas
Mina Perau
Mina Canoas
Mina Barrinha
Fração Transportada de Chumbo, Cobre e Zinco
Materiais e Métodos
Coleta do Material e Análises Químicas
Análise dos Dados
Resultados e Discussões
Conclusões
Agradecimentos
Referências Bibliográficas

RESUMO: A porção intermediária-inferior da bacia do Ribeirão Grande, localizada no município de Adrianópolis (PR), encontra-se sob impacto ambiental por atividades de mineração, atualmente paralizadas, situadas às margens dos afluentes Perau (Mina Perau), Canoas (Mina Canoas) e Laranjal (Mina Barrinha). O Ribeirão Perau e Córrego Barrinha são os principais fornecedores de metais pesados para o Ribeirão Grande e conseqüentemente para o mais importante rio da região, ou seja, o Ribeira de Iguape. Para melhor entender as dimensões dessa interferência física no ambiente foi realizado o presente estudo. Aplicou-se aos dados geoquímicos provenientes de amostras coletadas na área no período da seca o método estatístico multivariado da análise de agrupamentos. Como resultado verificou-se que os agrupamentos são condicionados pela composição química relacionados, principalmente, com os teores de chumbo e zinco.

Palavras-chave: Metais pesados; chumbo-zinco-cobre; Vale do Ribeira; análise de agrupamentos.

ABSTRACT: *A.C. Corsi & P.M.B. Landim - Lead, zinc and copper in stream sediments in the Grande, Perau and Canoas Streams and Barrinha Creek, Adrianópolis County (Vale do Ribeira, PR).* The lower middle portion of the Ribeirão Grande basin, located at Adrianópolis County (Paraná State/Brazil), is under environmental impact due to mining activities, now interrupted. The pits are located at the riversides of the tributaries Perau (Perau mine), Canoas (Canoas mine) and Laranjal (Barrinha mine). Perau Stream and Barrinha Creek are the principal suppliers of heavy metals to the Grande Stream and consequently to the most important river of the area, the Ribeira de Iguape River. In order to understand the dimensions of such physical interference in the environment the present study was accomplished. It was applied the multivariate statistical method statistical of cluster analysis to the geochemical data from samples collected in the area during dry season. As result, it was verified that the clusters are conditioned by the chemical composition related, mainly, to lead and zinc tenors.

Keywords: Lead-zinc-copper pollution; Ribeira de Iguape drainage; cluster analysis.

INTRODUÇÃO

A produção de minério de chumbo-prata, zinco em menor escala, na região do Vale do Ribeira, no período de 1918 a 1995, atingiu aproximadamente três milhões de toneladas, procedentes de nove minas, das quais seis estão localizadas no Estado do Paraná (Panelas, Rocha, Barrinha, Perau, Canoas e Paqueiro) e três no Estado de São Paulo (Furnas, Lajeado e Espírito Santo). Dessas minas foram obtidas cerca de 210.000 t de chumbo e 240 t de prata (Daitx, 1996), que foram refinadas na Usina Metalúrgica de Panelas (Adrianópolis, PR), correspondendo a cerca de um terço da produção nacional de chumbo primário nesse período. Somente o minério da jazida Canoas apresentou

teores de zinco passíveis de ter aproveitamento econômico, tendo sido obtidos na Usina de Beneficiamento de Panelas aproximadamente 18.000 t de concentrado, com teor ao redor de 50% Zn (Daitx, 1996).

O aporte descontrolado dos metais explorados nessas jazidas (chumbo, prata e zinco) ou a eles associados (ferro-arsênio-antimônio) para a rede de drenagem local e regional foi identificado em praticamente todas as áreas mineradas, com destaque para as das minas Furnas e Rocha (Eysink et al., 1991; Ferreira, 1994), Perau, Canoas e Barrinha (Macedo, 1993), e para todo o trecho intermediário-inferior do Rio Ribeira de Iguape, atingindo o Complexo Estuarino-

Lagunar de Iguape-Cananéia-Paranaguá (CETESB, 1984, 1986; Eysink et al., 1991).

As atividades de lavra foram paralizadas, via de regra, repentinamente, e as minas permanecem, desde então, totalmente abandonadas, sem que tenham sido executados quaisquer trabalhos de recuperação ambiental ou obras visando minimizar o impacto ambiental causado pela lixiviação das pilhas de rejeito de beneficiamento e/ou lavra (minas Furnas, Perau, Rocha, Canoas, Barrinha).

O objetivo principal deste estudo foi analisar a

possível contaminação de metais pesados, e seu comportamento espacial, nas redes de drenagem das áreas das minas Perau, Canoas e Barrinha (Adrianópolis, PR), por meio da distribuição dos teores de chumbo, zinco e cobre em sedimentos de corrente, nos tributários que drenam diretamente essas jazidas e ao longo da porção intermediária-inferior da bacia do Ribeirão Grande (Figura 1). A razão para enfocar estes elementos reside no fato que são prejudiciais a saúde. O chumbo, por exemplo, é carcinogênico e teratogênico.

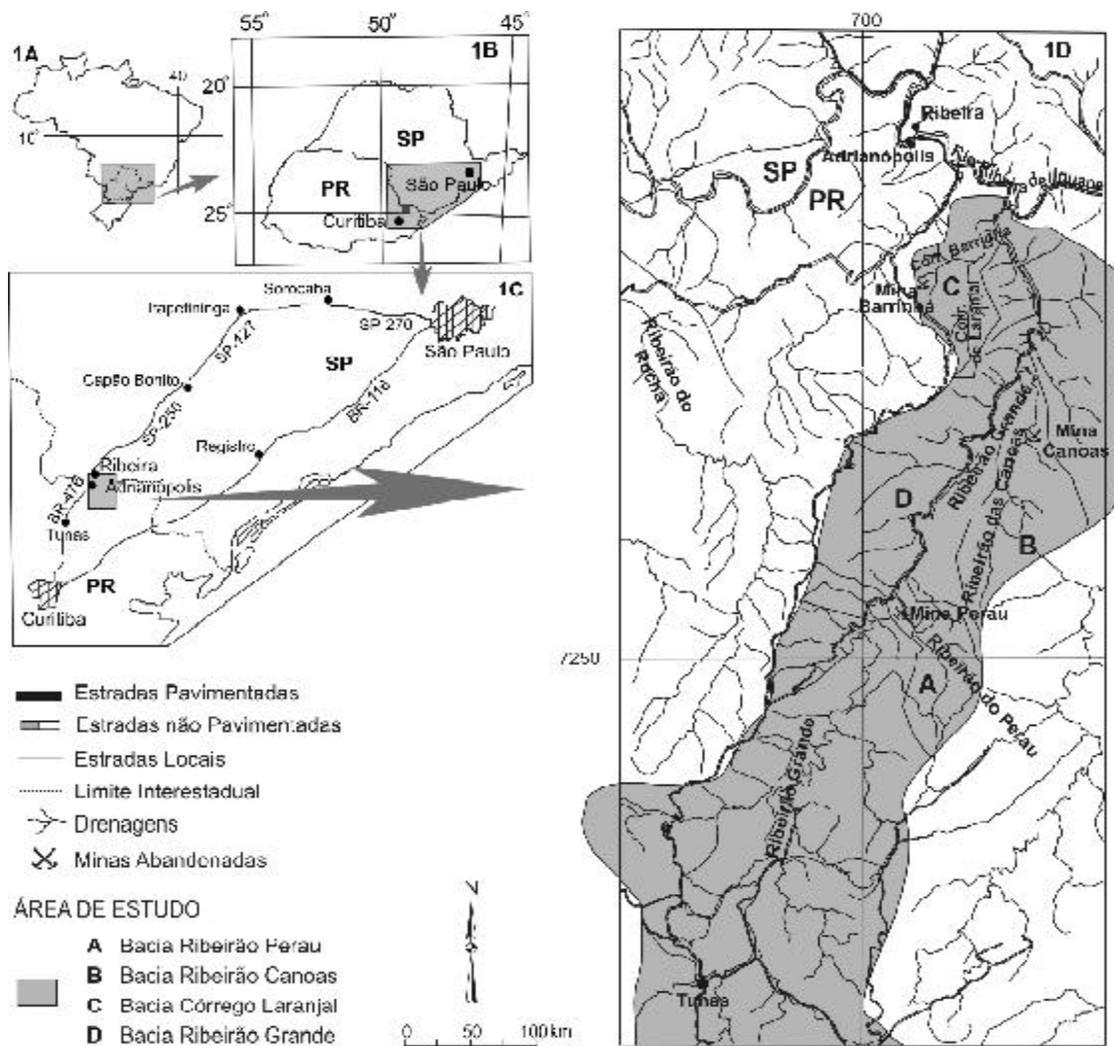


FIGURA 1. Localização da área de estudo.

GEOLOGIA REGIONAL

O quadro estratigráfico para a região da bacia do Ribeirão Grande (Figura 2), área alvo do presente estudo, pode ser assim definido:

- Formação Setuva - constituída por rochas vulcano-sedimentares de baixo grau de metamorfismo,

geralmente posicionadas ao redor de núcleos gnaissico-granitóides e com idades mínimas referíveis ao Mesoproterozóico;

- Formação Açungui - dividida em I, II e III nos trabalhos executados na região por Japan

Internacional Cooperation Agency – JICA (1984).

1. Formação Açungui I - composta principalmente por micaxistos e filitos, caracteristicamente intercamadados com anfibolitos e rochas carbonáticas. Os depósitos *stratabound*, tal como os depósitos Perau (Pb-Zn-Ag-Ba), Água Clara (Ba, Cu, Pb), Canoas (Pb, Zn-Ag-Ba) e Pretinhos (Ba, Cu) estão alojados nas rochas carbonáticas (metacalcários, rochas cálcio-silicáticas e dolomitos).
2. Formação Açungui II - composta principalmente de micaxistos e filitos, intercamadados

com quartzitos e/ou metarenitos a metaconglomerados em geral na parte inferior, sendo acompanhada por uma pequena quantidade de anfibolitos e metacalcários na parte mediana (JICA, 1984).

3. Formação Açungui III - composta principalmente de micaxistos, filitos, metarenitos e rochas calcárias (JICA, 1984). A formação Açungui III é a encaixante dos depósitos de minério sulfetado de chumbo-prata (zinco) do tipo veio, tais como, Rocha, Barrinha, Painelas e Lageado, e os depósitos de fluorita (Sete Barras) (JICA, 1984).

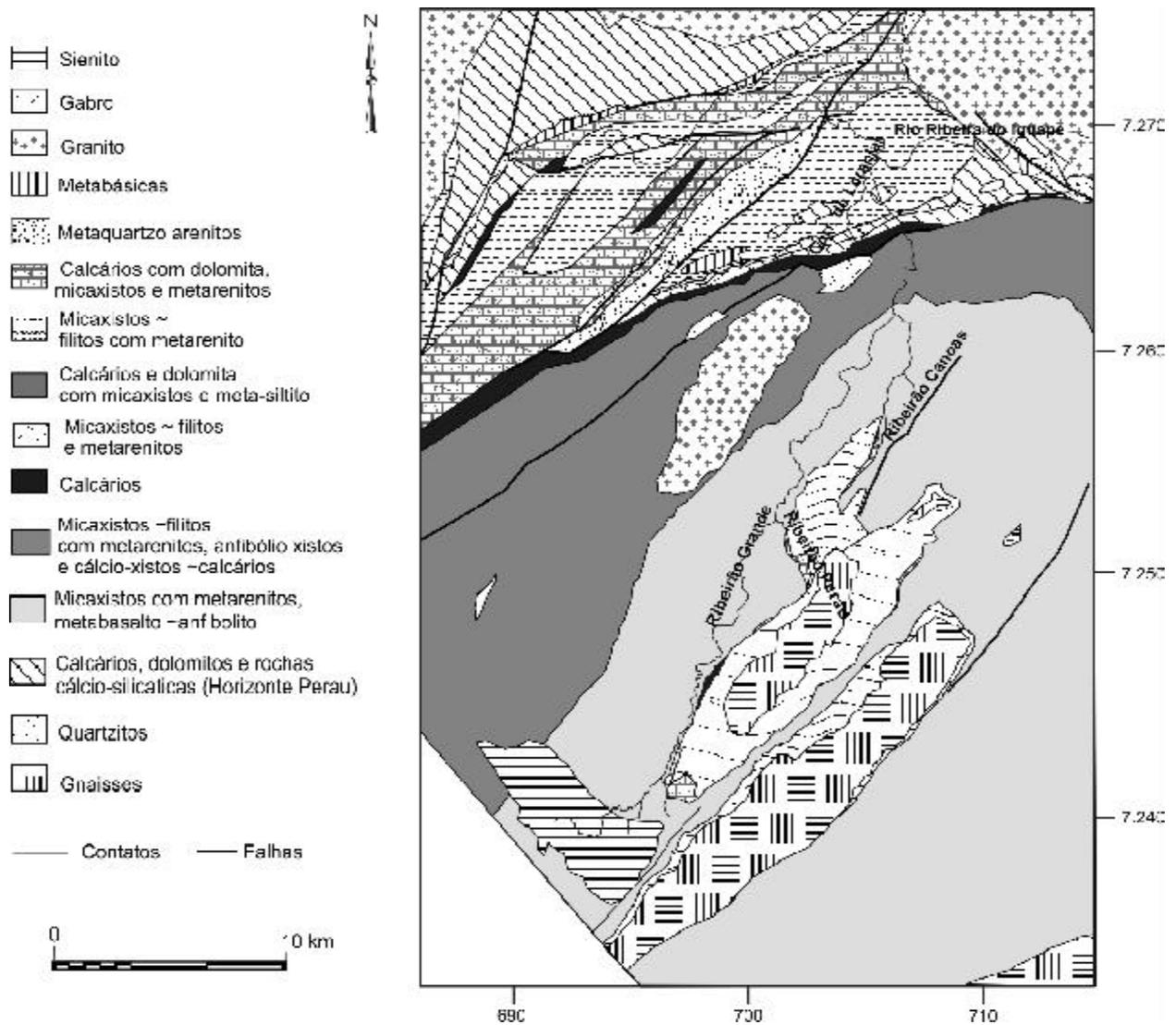


FIGURA 2 Mapa geológico da região de estudo.

CARACTERIZAÇÃO DAS MINAS

MINA PERAU

A geologia da área adjacente à Mina Perau é caracterizada pela presença de rochas gnáissicas pertencentes à chamada “infra-estrutura” e ao Complexo Perau (respectivamente, Unidades A e B de Daitx, 1996).

Segundo este autor, o Complexo Perau é composto por três seqüências:

- Seqüência inferior: composta por quartzitos inferiores, biotita-anfibólio xistos inferiores e quartzitos superiores; a passagem da unidade quartzítica superior para a unidade carbonática/cálcio-silicática dá-se de forma transicional, sendo constituída por bancos métricos alternados de quartzitos carbonáticos/cálcio-silicáticos, localmente micáceos, e de mármore dolomíticos ricos em quartzo;
- Seqüência intermediária ou carbonática ou carbonática/pelítico-carbonática: aloja em sua porção superior os corpos sulfetados que compõem a jazida Perau; é composta da base para o topo por rochas carbonáticas, níveis de sericita xistos carbonosos, rochas carbonáticas/cálcio-silicáticas, com lentes de barita e/ou sulfetos e magnetita-anfibólio-micaxistos;
- Seqüência superior ou pelítico-aluminosa/anfibolítica; composta por quartzo micaxistos, carbonosos ou não, e por corpos de anfibolitos e de anfibólio xistos.

Os principais minerais de minério constituintes do depósito são galena, pirita, esfalerita, pirrotita e calcopirita, e como acessórios destacam-se freibergita, pirargirita, polibasita e stephanita. Os minerais da ganga são quartzo, barita e carbonatos (calcita e dolomita), além de tremolita, flogopita, feldspato potássico, mica branca e escapolita. Como minerais secundários aparecem calcocita, covelita, bornita, cuprita, cobre nativo, prata nativa, crisocola, azurita, malaquita e cerussita.

Daitx (1996) analisou a participação de elementos menores nos minérios da jazida Perau e os valores máximo e mínimo dos mesmos encontram-se na Tabela 1. O chumbo, com teores superiores a 15%, atinge até 54% no minério sulfetado maciço, maior que o do minério baritífero (4,01%). O cádmio, com teor médio de 116 ppm nos minérios sulfetados, mostra uma boa correlação geoquímica com o zinco. O teor em antimônio (198 ppm) é cerca de duas vezes maior do que o de arsênio (87 ppm). O antimônio mostra uma associação geoquímica com a prata e o chumbo; o arsênio não mostra estar relacionado a nenhum dos elementos investigados.

TABELA 1. Teores máximo e mínimo, em ppm, dos elementos traços e menores para o minério da jazida Perau (Daitx, 1996).

Elementos	Máximo	Mínimo
Ag	440	25
As	223	1
Au	0,83	< 0,05
B	> 5.000	< 10
Ba	47.470	420
Be	4,4	< 1
Cd	463	8
Co	700	15
Cr	51	3
Cu	4.500	31
Hg	18	0,14
Li	48	< 1
Mo	17,5	< 2
Ni	475	12
Pb	540.000	1.800
Sb	335	16
Sc	8,7	< 1
Sr	554	60
Te	2	< 1
V	79	< 5
W	40	< 50
Y	17	2
Zn	105.000	200
Zr	94	5

MINA CANOAS

As rochas que compõem a geologia da área adjacente à Mina Canoas são, da base para o topo, biotita gnaisses, quartzo-feldspato-muscovita-biotita xistos, anfibólio-plagioclásio-biotita xistos (rochas da “infra-estrutura” ou unidade A - Paragneisses Canoas) e Complexo Perau (Daitx, 1996), este último representado por:

- Seqüência inferior: formada por dois níveis de quartzitos separados por um pacote de anfibolito e biotita-anfibólio xistos;
- Seqüência intermediária ou carbonática/pelítico-carbonática: essa seqüência é a encaixante dos corpos de minério, sendo composta por rochas carbonáticas, cálcio-silicáticas e biotita-anfibólio xistos;
- Seqüência superior ou pelítico-aluminosa/anfibolítica: representada por quartzo-mica xistos e corpos anfibolíticos.

Os principais minerais de minério constituintes do depósito são esfalerita, galena, pirita, pirrotita e calcopirita, com pequena participação quantitativa de tetraedrita/freibergita, pirargirita, stephanita, polibasita e argentita, e com ocorrência muito restrita de marcassita, arsenopirita, millerita, violarita, ullmannita (Daitx, 1996).

Daitx (1996) realizou análises de elementos menores e traços em amostras de minério baritífero, silicático e cálcio-silicático. Os valores máximos e mínimos obtidos para os diferentes elementos analisados encontram-se na Tabela 2. O chumbo predomina no minério baritífero, o zinco no minério silicático e o cobre nos minérios cálcio-silicáticos e silicáticos. Do ponto de vista geoquímico, chumbo, prata e zinco ocorrem inter-relacionados na jazida. O cádmio apresentou teores médios de 170 ppm no minério silicático e de 112 ppm no minério baritífero, ocorrendo em associação geoquímica com o zinco. O antimônio e arsênio apresentam teores médios de 20 e 30 ppm, respectivamente, para o minério baritífero e 81 ppm As e 36 ppm Sb para o minério silicático.

TABELA 2. Teores máximo e mínimo de minério para a jazida Canoas, em ppm (Daitx, 1996).

Elementos	Máximo	Mínimo
Ag	148	18
As	327	< 1
Au	0,45	< 0,05
B	420	13
Ba	370.000	717
Be	< 10	1,3
Cd	955	35
Ce	< 200	< 100
Cl	830	< 20
Co	288	< 5
Cr	66	< 5
Cu	1.238	16
Hf	35	< 8
Hg	11,6	< 0,05
La	< 50	< 30
Li	71	< 2
Mn	32	< 2
Ni	109	9
Pb	255.000	13.000
Rb	85	< 5
S	153.000	4.400
Sb	98	9
Se	22	1,5
Sn	< 10	< 5
Sr	1.050	37
Tc	4	< 1
V	129	15
W	< 15	< 10
Y	40	< 50
Zn	431.000	13.000
Zr	130	< 10

MINA BARRINHA

Na área da mina Barrinha ocorrem rochas da Formação Açungui, constituída da base para o topo das seguintes unidades: micaxistos, metacalcários a carbonato-xistos e filitos a micaxistos, (JICA, 1984).

- Unidade Mica-Xistos: composta por sericita-xistos e sericita-biotita xistos, com uma espessura de aproximadamente 600 m. As rochas são de cor

cinza a cinza-escura, com granulação média a grossa, e compostas por quartzo e pequena quantidade de biotita, plagioclásio e granada;

- Unidade Metacalcário a Carbonato-Xisto: com uma espessura de aproximadamente 200 m, formada por metacalcários, cálcio-xistos, carbonato xistos e sericita-xistos. Os metacalcários são de cor cinza clara a cinza escura, mostrando fácies de rocha com granulação fina, compacta a grossa, sacaroidal ou pelítica;
- Unidade Filito a Mica-Xisto: formado principalmente por quartzo-sericita xistos e filitos, associado a meta-quartzo arenitos e metaconglomerados. A espessura desse membro é maior que 700 m. Os xistos são de cor cinza a cinza-esverdeado com granulação fina à média.

Os minerais de minério consistem principalmente de galena e pirita, acompanhados de uma pequena quantidade de esfalerita, calcopirita, tetraedrita e magnetita. Cerussita e piromorfita são observadas em abundância na zona oxidada superficial (JICA, 1984).

No Projeto Integração e Detalhe Geológico no Vale do Ribeira, realizado pelo Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM) e Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) na área da Mina Barrinha, foram coletadas amostras de rocha e minério para análise química de 30 elementos (Tabela 3).

TABELA 3. Teores máximo e mínimo, em ppm, de rochas e minério para a mina Barrinha. Macedo et al. (1981).

Elementos	Máximo	Mínimo
Ag	700,0	70
As	< 200,0	-
B	300	50,0
Ba	1000,0	150,0
Be	3	1
Bi	30	-
Ca	7	0,150
Cd	-	-
Co	50	10
Cr	70	20
Cu	2.000	700
Fe	10	3
La	50	Nd
Mg	5	0,1
Mn	2.000	> 500,0
Mo	200	-
Nb	10	< 10
Ni	20	10
Pb	> 20.000	-
Sb	1.000	< 100
Se	15	7
Sn	200	30
Sr	100	-
Ti	0,5	0,05
V	70	15
Y	50	< 10
Zn	700	1.500
Zr	150	-

FRAÇÃO TRANSPORTADA DE CHUMBO, COBRE E ZINCO

O resultado da extração química seqüencial para o chumbo (Figura 3) demonstrou que o seu transporte, nos sedimentos, dá-se principalmente associado aos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês (porcentagem média de 28,92), seguido pela matéria orgânica (24,48%), carbonatos (22,36%), residual (17,47%) e adsorvidos (6,74%) (Corsi & Landim, 2002).

O zinco mostra uma maior distribuição entre as várias frações analisadas nos sedimentos de corrente

(Figura 4), sendo que o transporte se dá principalmente associado à matéria orgânica (25,43%) e residual (25,17%), seguido pelos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês (20,03%), carbonatos (16,22%) e adsorvidos (11,64%). Na amostra CC-03 o transporte dá-se principalmente na fração residual (Corsi & Landim, 2002).

Para o cobre observa-se que o transporte ocorre principalmente associado aos residuais (26,02%) e óxidos e hidróxidos de ferro e manganês (24,54%), seguido pela matéria orgânica (24,08%), carbonatos (18,99%) e adsorvidos (6,35%) (Figura 5) (Corsi & Landim, 2002).

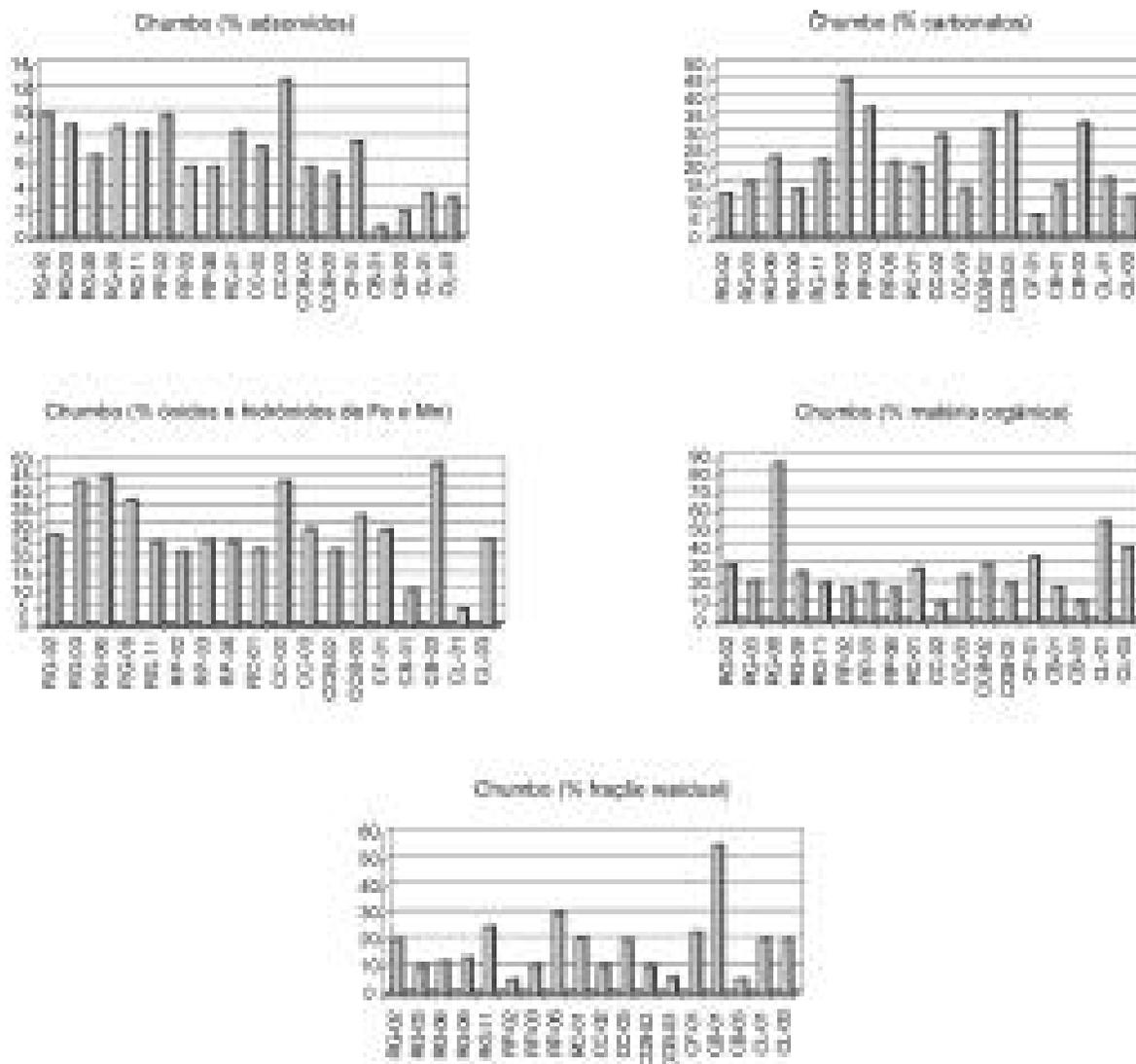


FIGURA 3. Relações do chumbo com as diversas frações constituintes dos sedimentos de corrente (fração < 2 mm) da bacia do Ribeirão Grande (Corsi & Landim, 2002).

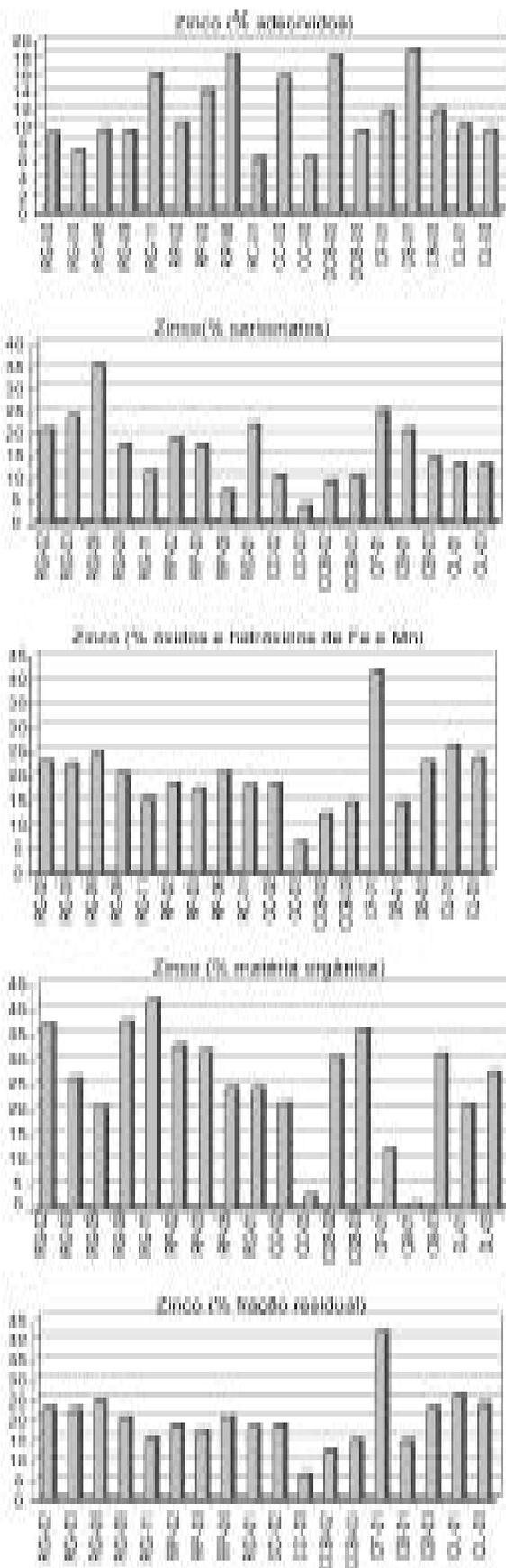


FIGURA 4. Relações do zinco com as diversas frações constituintes dos sedimentos de corrente (fração < 2 mm) da bacia do Ribeirão Grande (Corsi & Landim, 2002).

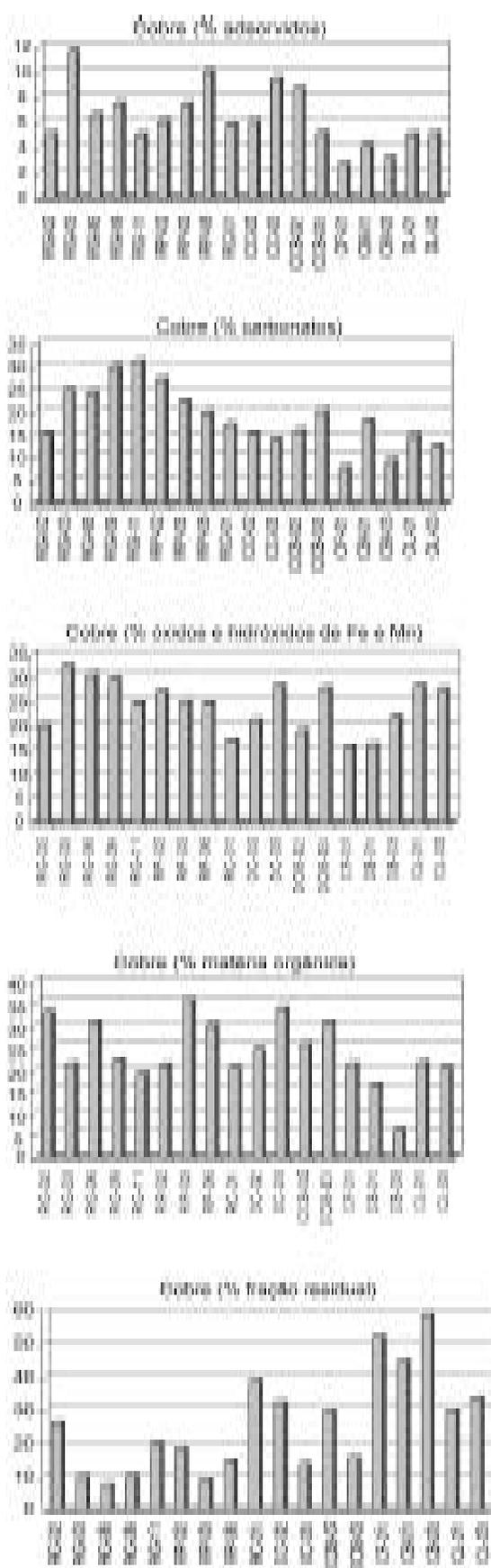


FIGURA 5. Relações do cobre com as diversas frações constituintes dos sedimentos de corrente (fração < 2 mm) da bacia do Ribeirão Grande (Corsi & Landim, 2002).

MATERIAIS E MÉTODOS

COLETA DO MATERIAL E ANÁLISES QUÍMICAS

Foram estabelecidos 48 pontos de amostragem (Figura 6), tendo sido realizadas duas campanhas, em outubro de 1997 e uma segunda em maio de 1998, ou seja, em períodos de início e fim das chuvas. Os dados aqui apresentados fazem parte apenas da coleta no período da seca, em outubro de 1997.

Os sedimentos de corrente foram coletados manualmente no leito ativo das drenagens, em sua porção central, correspondendo aos primeiros cinco centímetros de profundidade, sendo as amostras formadas por várias alíquotas, tomadas num trecho de aproximadamente 10 m ao longo dos ribeirões.

As alíquotas correspondentes a cada amostra foram colocadas em uma bacia plástica, homoge-

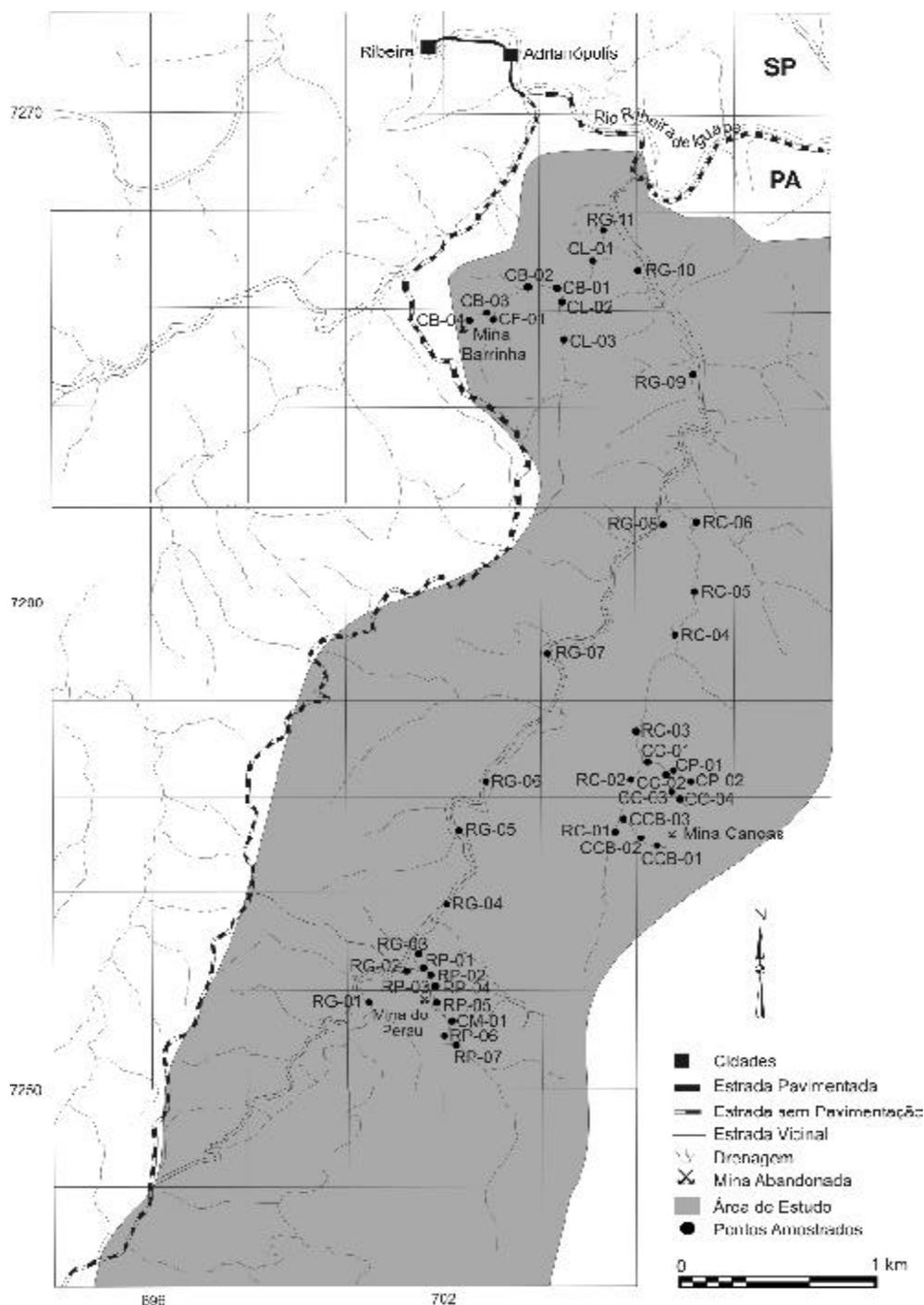


FIGURA 6. Distribuição dos pontos de amostragem de sedimentos de corrente na área de estudo.

neizadas e quarteadas, extraindo-se uma, entre 1 e 2 kg e acondicionada em saco plástico, conforme recomendado por Addas (1986).

As amostras foram secadas em estufa numa temperatura de 80°C e peneiradas no Laboratório de Geotecnia do Departamento de Geologia Aplicada (IGCE) do campus da UNESP em Rio Claro. A fração < 80 mesh foi enviada para análise de metais pesados nos Laboratórios da Geologia e Sondagens Ltda. (GEOSOL), em Belo Horizonte.

A determinação dos teores de chumbo, zinco, cobre foi feito por absorção atômica - solubilidade total.

ANÁLISE DOS DADOS

Para consideração dos dados foi empregada a análise de agrupamentos (*cluster analysis*). Essa técnica classificatória multivariada é utilizada quando se deseja explorar as similaridades entre indivíduos (modo Q) ou entre variáveis (modo R) definindo-os

em grupos, considerando simultaneamente, no primeiro caso, todas as variáveis medidas em cada indivíduo e, no segundo, todos os indivíduos nos quais foram feitas as mesmas mensurações.

Partindo de uma matriz inicial de dados, onde “n” linhas representam amostras e “p” colunas as variáveis, são feitas comparações, usando um coeficiente de similaridade entre linhas, para a obtenção de uma matriz inicial de coeficientes de similaridade de tamanho [n * n], posteriormente utilizada. Se a comparação for entre linhas, obter-se-á uma matriz inicial de coeficientes de similaridade inicial [n * n], que será utilizada no modo Q. Na matriz inicial de coeficientes de similaridade, estes representam o grau de semelhança entre pares de objetos e os mesmos deverão ser arranjados de acordo com os respectivos graus de similaridade de modo a ficarem agrupados segundo uma disposição hierárquica. Os resultados, quando organizados em gráfico do tipo dendrograma, mostrarão as relações das amostras agrupadas (Davis, 1986; Landim, 2000).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os teores de chumbo, zinco e cobre obtidos nas amostras encontram-se na Tabela 4.

A Figura 7 apresenta a variação dos teores de cobre, chumbo e zinco ao longo do Ribeirão Perau (área mina Perau). A Figura 8 apresenta a variação dos teores de cobre, chumbo e zinco ao longo do Ribeirão Perau, mostrando uma influência direta da mina na elevação dos teores de zinco e chumbo nos sedimentos. A Figura 9 mostra a influência dos córregos Casa Branca e Constantino no aumento dos teores de cobre, chumbo e zinco nessa drenagem, para a bacia do Ribeirão Canoas. A Figura 10 mostra a variação dos teores de cobre, chumbo e zinco ao longo do Córrego Barrinha e parte no Laranjal.

A análise de agrupamento, modo Q, usando “distância euclidiana” como coeficiente de similaridade, foi efetuada por bacia. Para a bacia do Ribeirão Grande a análise fornece dois agrupamentos maiores: áreas 1 e 2 (Figura 11). O dendrograma reflete o agrupamento das amostras em função dos dados obtidos para o período de outubro de 1997. Na Área 1 os pontos possuem teor de chumbo > 1.400 ppm e zinco > 110 ppm. Os pontos agrupados nesta área localizam-se a jusante do Ribeirão Perau, refletindo o aporte de metais do mesmo ao Ribeirão Grande (Figura 3). A Área 2 agrupa amostras com teor de chumbo < 100 ppm, zinco < 120 ppm e cobre < 5 ppm.

Os teores de chumbo obtidos para o Ribeirão Grande diferem sensivelmente dos obtidos por Macedo (1993). O teor de chumbo no Ribeirão Grande,

TABELA 4. Teores (em ppm) de chumbo, zinco e cobre em sedimentos de corrente da bacia do Ribeirão Grande.

Amostras	Cu	Pb	Zn
RG-01	58	21	103
RG-02	59	29	120
RG-03	59	1.985	144
RG-04	80	1.968	160
RG-05	55	1.417	113
RG-06	70	1.500	129
RG-07	58	302	106
RG-08	44	98	79
RG-09	42	83	95
RG-10	43	59	79
RG-11	39	78	71
RP-01	72	625	135
RP-02	170	1.217	404
RP-03	197	1.084	385
RP-04	169	743	228
RP-05	140	30	61
RP-06	40	14	47
RP-07	41	17	54
CM-01	44	11	43
RC-01	51	8	53
RC-02	69	24	59
RC-03	38	35	63
RC-04	44	42	70
RC-05	41	28	65
RC-06	38	25	60
CC-01	38	67	99
CC-02	53	204	260
CC-03	94	242	177
CC-04	47	74	80
CP-01	53	56	102
CP-02	42	27	49
CCB-01	55	35	71
CCB-02	78	444	354
CCB-03	72	364	301
CB-01	50	113	86
CB-02	84	1.816	66
CB-03	77	1.432	75
CB-04	74	1.586	74
CB-05	80	1.542	76
CL-01	55	390	84
CL-02	59	23	96
CL-03	43	17	116

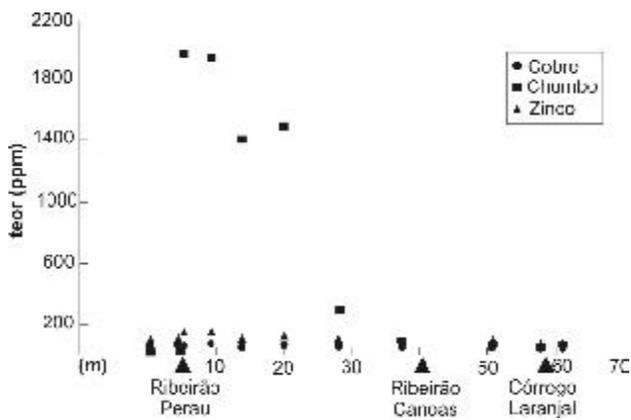


FIGURA 7. Variação dos teores de cobre, chumbo e zinco ao longo do Ribeirão Grande.

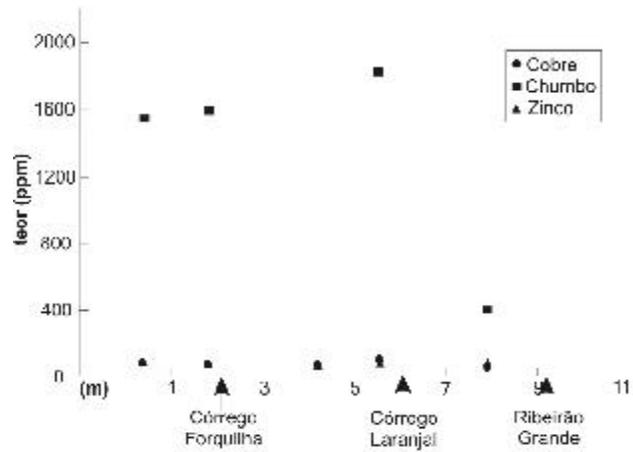


FIGURA 10. Variação dos teores de cobre, chumbo e zinco ao longo dos córregos Barrinha e Laranjal.

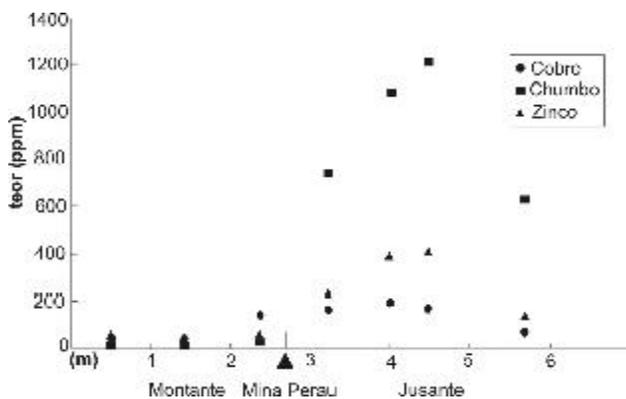


FIGURA 8. Variação dos teores de cobre, chumbo e zinco ao longo do Ribeirão Perau.

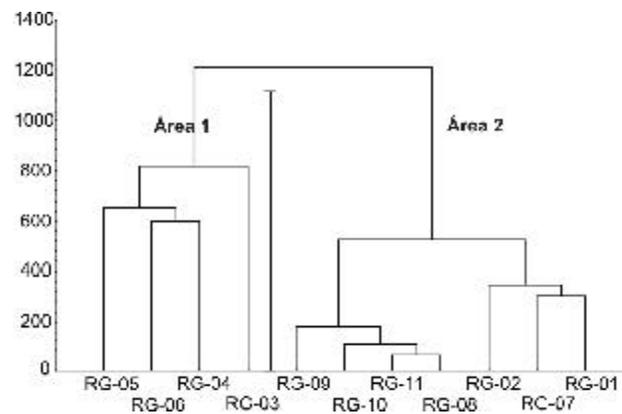


FIGURA 11. Dendrograma mostrando a agrupamento de amostras de sedimentos de corrente para área do Ribeirão Grande.

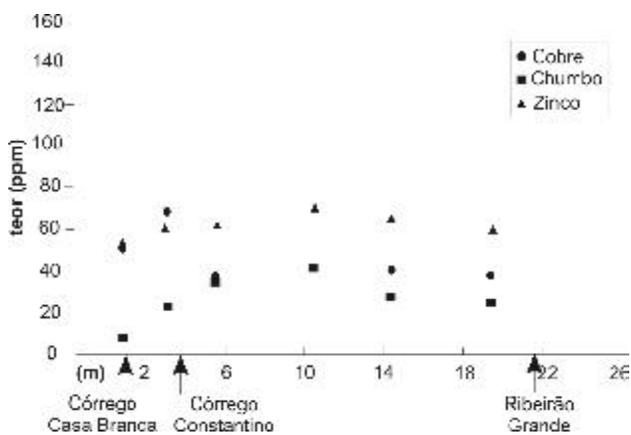


FIGURA 9. Variação dos teores de cobre, chumbo e zinco ao longo do Ribeirão Canoas.

encontrado por este autor é, após a entrada de sedimentos provenientes do Ribeirão Perau, da ordem de 20.000 ppm, 10 vezes superior aos teores obtidos neste levantamento. O mesmo fato se verifica após o aporte de sedimentos do Ribeirão Canoas e Córrego Laranjal ao Ribeirão Grande, com teores de chumbo de 292 e 36.000 ppm, respectivamente. Estes teores são 3,5 vezes e 460 vezes superiores aos obtidos por este trabalho no Ribeirão Grande a jusante dessas áreas.

O resultado da análise de agrupamentos para as amostras da bacia do Ribeirão Perau (Figura 12), mostrou nitidamente a individualização de duas áreas (1 e 2). A Área 1 agrupa as amostras com teores de chumbo ≤ 30 ppm e zinco ≤ 61 ppm. Estes pontos localizam-se a montante da área explorada, ou seja, da jazida Perau. Na Área 2, as amostras agrupadas

apresentam teores de chumbo > 600 ppm e zinco \geq 135 ppm. Verifica-se nesses pontos a influência direta das pilhas de rejeitos e da zona mineralizada na área.

A Figura 13 reflete o agrupamento das amostras para a sub-bacia do Ribeirão Canoas, onde a Área 1 mostrou um agrupamento com teores de chumbo > 200 ppm e zinco > 95 ppm. Os pontos CP-01 e CC-01 encontram-se agrupados nesta área devido ao teor de zinco. Na Área 2 as amostras agrupadas possuem teor de chumbo < 100 ppm e zinco \leq 80 ppm.

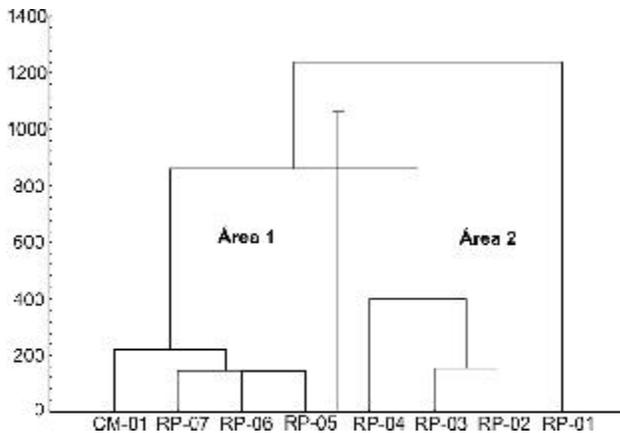


FIGURA 12. Dendrograma mostrando o agrupamento de amostras para a sub-bacia do Ribeirão Perau.

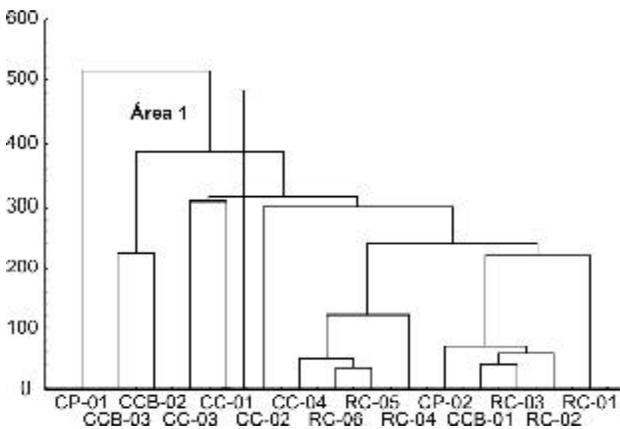


FIGURA 13. Dendrograma mostrando o agrupamento de amostras para a área da Mina Canoas.

Os resultados obtidos para os córregos Constantino e Casa Branca, quando comparados com os obtidos no levantamento geológico que resultou na detecção de anomalias na área Canoas (Ferlini, 1986, segundo Daitx, 1996), revelam que os dados deste levantamento

correspondem a valores superiores aos do levantamento anterior. Ferlini (1986, segundo Daitx, 1996) obteve para o Córrego Constantino duas amostras com teores de 62 e 57 ppm de Pb e 104 e 127 ppm de Zn, que são inferiores aos obtidos neste trabalho em duas das quatro amostras desse córrego, com teores de 204 ppm de Pb e 260 ppm de Zn, e 242 ppm de Pb e 177 ppm de Zn. No Córrego Casa Branca os teores em chumbo e zinco obtidos para duas amostras (444 e 490 ppm de Pb e 354 e 313 ppm de Zn e de 364 e 446 ppm de Pb e 301 e 316 ppm de Zn) são superiores aos obtidos por Ferlini (1986) para este córrego em duas amostras que apresentaram teores de 196 ppm Pb e 124 ppm Zn, e de 370 ppm Pb e 243 ppm Zn.

Na área da Mina Canoas também foi realizado um levantamento de anomalias de chumbo e zinco em solos, que constatou teores elevados destes elementos (Ferlini, 1986, segundo Daitx, 1996), superiores ao *background* regional, disto resultando que o aumento dos teores de chumbo e zinco nos córregos Casa Branca e Constantino mais provavelmente resultam da lixiviação desses solos do que propriamente da atividade de mineração.

Para a Mina Barrinha o agrupamento encontrado na Área 1 (Figura 14) reflete os pontos localizados no Córrego Barrinha (Figura 3) que recebem influência direta da área da Mina Barrinha e depósito Um, ou seja, pilhas de rejeito, galerias e trincheiras para pesquisa. As amostras agrupadas nessa área possuem teores de chumbo \geq 1432 ppm, zinco \leq 76 ppm e cobre \geq 74 ppm. A Área 2 não recebe influência direta da mineração, localizando-se os pontos agrupados nessa área no córregos Laranjal e Pinheirinho e apresentando teores de chumbo \leq 390 ppm, zinco \geq 84 e cobre \leq 59 ppm.

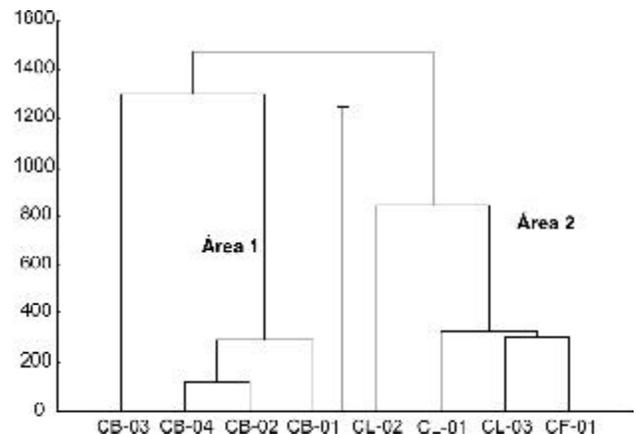


FIGURA 14. Dendrograma mostrando o agrupamento de amostras de sedimento de corrente da sub-bacia do Córrego Laranjal.

CONCLUSÕES

O chumbo e o zinco nos sedimentos de corrente na bacia do Ribeirão Grande apresentam teores médios acima do *background* regional, principalmente onde a influência da mineração é direta, como Perau e Barrinha, contaminação essa já identificada por Macedo (1993).

Os teores de chumbo obtidos neste levantamento são inferiores aos obtidos por Macedo (1993) para o Ribeirão Grande a jusante da entrada das águas provenientes dos ribeirões Perau e Canoas e Córrego Laranjal. As hipóteses levantadas para esta significativa discrepância dos dados remetem aos métodos analíticos empregados e ao período de coleta de amostra. No período de coleta realizado por Macedo (1993) as minas ainda estavam em operação.

Na área da bacia do Ribeirão Canoas, os dados obtidos não refletem uma contaminação proveniente das atividades de mineração. Os dados refletem anomalia geoquímica do solos já identificadas por Ferlini (1986) no levantamento que resultou na descoberta desse jazimento.

As minas Perau e Barrinha fornecem os teores mais altos de chumbo e cobre para o Ribeirão Grande

e conseqüentemente para o Rio Ribeira do Iguape, em função do estado de abandono e de nenhum trabalho de recuperação ambiental realizado, onde as pilhas de rejeito encontram-se próximas a rede de drenagem.

A aplicação da análise de agrupamentos para os dados químicos obtidos para as amostras de sedimento de corrente da primeira etapa de amostragem, ou seja, no início das chuvas, permitiu a individualização das áreas sem influência de metais oriundos da atividade de exploração de minério ou com mínima influência, daquelas com influência das pilhas de rejeito e águas de galerias. Os dados obtidos na segunda etapa de coleta efetuada em maio de 1998, ou seja, após o período das chuvas, indicam, porém, que os teores de ferro e cádmio condicionam a formação dos agrupamentos.

O transporte desses metais pesados é principalmente via sedimento de corrente, associado, principalmente à fração fina. Desse modo, providências devem ser tomadas para evitar o carreamento desse material para a drenagem, principalmente nas regiões das minas Perau e Barrinha. Sugerem-se medidas mitigadoras da erosão e a construção de barragens para a contenção do material das pilhas de rejeito.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela Bolsa de Mestrado concedida à primeira autora e à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo auxílio à pesquisa (Processo no. 97/6543-1). Ao Professor Elias C. Daitx, pelo auxílio no campo e pelas discussões durante o transcorrer do trabalho. Aos consultores, pelas sugestões e críticas sobre o manuscrito original.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADDAS, W. Sedimento de corrente. Manual de coleta de amostras. São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, **Boletim da SBG / Núcleo SP**, n. 2, p. 51-60, 1986.
2. CETESB - COMPANHIA TECNOLÓGICA DE SANEAMENTO BÁSICO. **Estudos ecológicos na região do complexo lagunar Iguape-Cananéia**. Relatório Preliminar, São Paulo, 1984, 34 p.
3. CETESB - COMPANHIA TECNOLÓGICA DE SANEAMENTO BÁSICO. **Avaliação dos níveis de contaminação por metais pesados e pesticidas organoclorados na água, ictiofauna e outros organismos aquáticos do Complexo Estuarino Lagunar de Iguape-Cananéia**. Relatório Final, São Paulo, 1986, 68 p.
4. CORSI, A.C. & LANDIM, P.M.B. Fluvial transport of lead, zinc and copper contents in polluted mining regions. **Environmental Geology**, v. 41, n. 7, p. 833-841, 2002.
5. DAITX, E.C. **Origem e evolução dos depósitos sulfetados tipo - Perau (Pb-Zn-Ag) com base nas jazidas Canoas e Perau (Vale do Ribeira, PR)**. Rio Claro, 1996. 453 p. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista.
6. DAVIS, J.C. **Statistics and data analysis in Geology**. John Wiley & Sons, 2d. edition, 1986, 646 p.
7. EYSINK, G.G.J.; BOLDRINI, C.V.; FORNASARO, G.J.; LUCA, K. de; MARTINS, M.C.; SALVADOR, M.E.P.; RAMOS, M. de L.L. de C.; CARVALHO, M. do C.; HUMAYTÁ, M.H.R.; GYMENES, M.L.; LAMPARELLI, M.C.; MARCELINO, R.M.H.; ARAÚJO, R.P. de A. **Avaliação da qualidade ambiental do Rio Ribeira do Iguape: considerações preliminares**. São Paulo: CETESB - Companhia Tecnológica de Saneamento Básico, 1991, 54 p. (Inédito).
8. JAPAN INTERNACIONAL COOPERATION AGENCY – JICA - **Report on Geological Survey of Anta Gorda, Brazil: Phase IV**. Acordo Cooperação Tecnológica Brasil-Japão. Tokyo: DNPM (Departamento Nacional de Pesquisa Mineral)/MMAJ (Metal Mining Agency of Japan), 1984, 191 p. (Inédito).
9. LANDIM, P.M.B. **Análise estatística de dados geológicos multivariados**. Texto Didático 03, 93 p., 2000. Disponível em <http://www.rc.unesp.br/igce/aplicada/textodi.html>. Acesso em março/2004.

10. MACEDO, A.B. Poluição por mineração na bacia do Ribeirão Grande, Vale do Ribeira, PR. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 5, 1993, Curitiba. **Resumos...** Curitiba: Sociedade Brasileira de Geologia, 1993, p. 70-71.
11. MACEDO, A.B. et al. **Projeto integração e detalhe geológico do Vale do Ribeira. Análises Químicas – Arquivo Geral II.** São Paulo: DNPM/ CPRM, 1981, v. 15. (Inédito).