

Análise da assinatura geoquímica de solos e de sedimentos de corrente no Vale do Ribeira (SP) por meio de um sistema de informação geográfica

José Maria Filippini Alba¹, Carlos Roberto Souza Filho² & Bernardino Ribeiro Figueiredo²

Resumo O Vale do Ribeira é um antigo distrito mineral, onde se desenvolveram diversos estudos de geoquímica aplicada nas décadas de 70 – 80 (prospecção) e 90 (ambiente), respectivamente, sendo gerado um acúmulo importante de dados multielemento. Levantamentos pedológicos em escala local indicaram a ocorrência de setores com teores elevados de arsênio e metais pesados, caracterizando solos naturais de padrão de qualidade alterado. Neste estudo foi avaliada a capacidade da geoquímica de sedimentos de corrente na detecção de áreas com solos de padrão de qualidade alterado, por meio de um sistema de informação geográfica. Na maior parte dos casos, os padrões de alteração derivam da ocorrência de mineralizações ou litotipos específicos, sendo geradas anomalias polimetálicas características. O conteúdo de cobre nos sedimentos de corrente apareceu como indicador mais adequado nesse sentido.

Palavras-chave: Geoquímica, Pedologia, Prospecção.

Abstract *Analysis of the geochemical patterns of soils and stream sediments in the Ribeira Valley (São Paulo State – Brazil) through a geographic information system.* Ribeira Valley is an ancient Brazilian mining district (lead). Several studies focused on mineral exploration and environment were developed in the 70s – 80s and 90s respectively. These studies yielded a significant amount of multi – element data. Local pedologic surveys indicated high contents of arsenic and heavy metals in some sectors, where evidences of human activities were absent, except agriculture. The capacity of the stream sediments to detect areas with altered soil patterns was evaluated in this study through a geographical information system. Altered soils were associated to mineral occurrences or specific rocks, which yielded poly-metallic anomalies. Copper content in stream sediments showed as an efficient guide for mapping of anomaly soils sectors.

Keywords: Geochemistry, Pedology, Exploration.

INTRODUÇÃO O Vale do Ribeira é uma região peculiar do Estado de São Paulo, onde o confronto entre a proteção ambiental e a atividade mineradora assume posição de destaque, em função da existência de uma ampla reserva de Mata Atlântica e da ocorrência de vários depósitos de minerais metálicos, explorados principalmente no século passado. Alguns estudos desenvolvidos nos últimos anos abordaram três temas principalmente: (i) ambiente (Silva 1997; Moraes 1997; Toujague 1999) (ii) Geologia Médica (Paoliello 2002; Cunha 2003), e (iii) recursos minerais metálicos (Perrotta 1996; Moura 1997).

Addas & Vinhas (1975), Morgental *et al.* (1975a, b), Morgental *et al.* (1978), Alegri *et al.* (1980), Silva *et al.* (1983), IPT (inédito) relatam levantamentos prospectivos no Médio Vale do Ribeira. A pesquisa foi focada na mobilidade e distribuição de elementos traços, mas não do ponto de vista de prejuízos para o meio ambiente, existindo um acúmulo de dados sobre sedimentos de corrente.

O objetivo do presente trabalho é analisar e comparar a resposta geoquímica dos sedimentos de corrente e dos solos no Médio Vale do Ribeira, sob o ponto de vista quantitativo, considerando os dados levantados pela CPRM e aproveitando ferramentas oferecidas

pelos sistemas de informação geográfica, na tentativa de caracterizar possíveis focos de solos com seu padrão de qualidade alterado e discutir os procedimentos disponíveis para essa avaliação (valores orientadores, pesquisas recentes, restrições analíticas...). De maneira indireta serão avaliadas a potencialidade e as limitações dos bancos de dados espaciais nesse sentido.

Destaca-se que alguns autores discutem o uso dos valores de referência, devido a sua dependência com características químicas e biológicas, como a especiação e a biodisponibilidade, respectivamente (Cunha 2003). Os sedimentos de correntes e os solos são opostos do ponto de vista da abrangência das informações, isto é, os primeiros possuem caráter regional e os últimos referem ao âmbito local, o que lhes outorga maior confiabilidade do ponto de vista legal. Nesse sentido, espera-se que o presente trabalho contribua para o enriquecimento e esclarecimento desses conceitos.

ÁREA DE PESQUISA Na figura 1 é apresentada a localização da área de estudo, que abrange boa parte do Médio Vale do Ribeira. O setor SW da área compreende terras do Estado do Paraná, porém, não foram levantadas amostras nesse setor. Em concordância com

1- Embrapa Clima Temperado, Pelotas (RS), Brasil. E-mail: fili@cnpact.embrapa.br

2- DGRN-IG-UNICAMP, Campinas (SP), Brasil. E-mail: beto@ige.unicamp.br, berna@ige.unicamp.br

o resto do Vale, a área de pesquisa possui clima subtropical, relevo cárstico e abundância de biodiversidade, com uma extensa reserva de Mata Atlântica.

Do ponto de vista geológico (Perrotta 1996), a direção das supracrustais predominantes é NE-SW, incluindo faixas metassedimentares de unidades terrígenas, químicas e clastoquímicas, com intercalações de rochas vulcânicas básicas (Grupo Açungui). Essas faixas são cortadas por corpos granitoides sin a tardi orogênicos, de idade desconhecida; com corpos granitoides pós-orogênicos locais. Identificam-se dois tipos de magmatismo Mesozóicos: (i) o enxame de diques básicos fissurais do Arco de Guapiara, associado a eventos macro-tectônicos; (ii) intrusões alcalinas do tipo Jacupiranga.

MATERIAL E MÉTODOS Foram considerados dados geoquímicos de sedimentos de corrente e solos levantados pela CPRM (Addas & Vinhas 1975; Morgental *et al.* 1975a; Morgental *et al.* 1978), compreendendo amostras peneiradas a 80 mesh e analisadas por técnicas espectrométricas de emissão óptica multielemento e/ou absorção atômica (digestão com HNO₃).

A pesquisa foi desenvolvida no âmbito de um Sistema de Informação Geográfica (ESRI 1999), onde foram inseridos os seguintes níveis de informação: (1) dados geoquímicos multielemento de solos e sedimentos de corrente; (2) mapa geológico digital em escala 1/250.000 (Campanha *et al.* 1995); (3) dados de ocorrências minerais na região (Morgental *et al.* 1975b; Perrotta 1996); (4) Hidrografia digital em escala 1/50.000; (5) Imagens de sensoriamento remoto (Landsat-TM).

A comparação da resposta geoquímica de solos e de sedimentos de corrente foi realizada com o auxílio de dois procedimentos: (i) comparação por proximidade: onde foram consideradas amostras de solo e de sedimentos de corrente localizadas a distâncias inferiores aos 400 metros entre si. (ii) comparação por anomalias: onde foi considerada a capacidade dos dados geoquímicos de sedimentos de corrente para detectar áreas de solos com seu padrão de qualidade alterado, em função dos valores de referência da CETESB para o Estado de São Paulo (Tab. 1). Esses procedimentos foram agilizados em função do uso do ambiente SIG.

Os cálculos estatísticos foram realizados com cautela, principalmente quando envolvidos elementos com concentrações abaixo dos limites de detecção, de maneira a não distorcer as estatísticas avaliadas.

Na figura 2 são apresentados os locais de amostragem para os solos e os sedimentos de corrente. No caso dos solos as amostras foram levantadas segundo transectos com distância interamostras constante, sendo considerada em geral profundidade máxima de 2 metros.

RESULTADOS

Estatísticas básicas A maior sensibilidade da espectrometria de absorção atômica em relação à espectrometria óptica de emissão é evidenciada ao comparar as estatísticas de Cu, Pb e Zn, analisados por ambos mé-

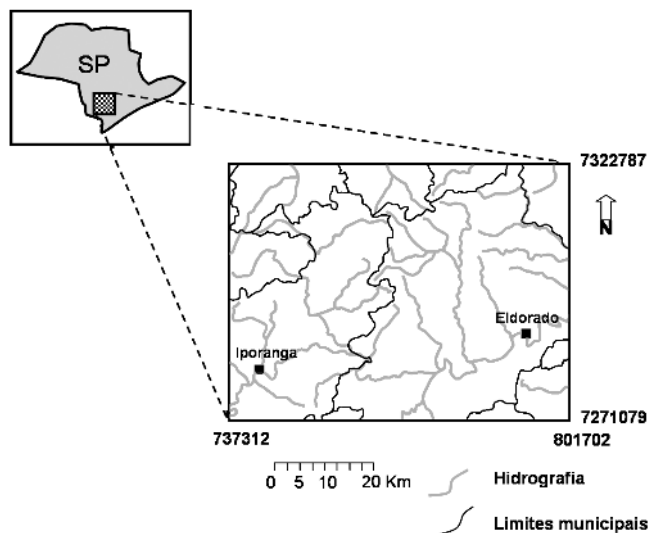


Figura 1- Localização da área de pesquisa.

todos (Tab. 2). Os percentis 80 e 95% demonstram que vários elementos apresentaram teores acima dos valores de referência (Tab. 1). Os valores de intervenção agrícola foram superados para Ba, Co, Cr e Ni e os de intervenção residencial para Cu e Pb.

Com a exceção de Fe, Cu e V, todos os elementos estão enriquecidos nos sedimentos de corrente em relação aos solos (Tab. 3). Ag, Bi, Mo, Sb, Sn e W apresentam elevados valores extremos (percentil 95% ou máximo).

Comparação por proximidade A comparação por proximidade foi realizada com o auxílio dos diagramas de dispersão para Cu, Pb e Zn nos solos e nos sedimentos de corrente (Fig. 3). Destaca-se que esses elementos foram analisados por espectrometria de absorção atômica com digestão em ácido nítrico em ambos os casos e se contou com abundante número de amostras. Comportamento linear foi observado para grupos de amostras (C1, C2, P1...), sugerindo a caracterização de subpopulações. Foram também discriminadas amostras inconsistentes (*outliers*).

No caso do Zn, as amostras de solos das subpopulações Z1 e Z2 foram coletadas a profundidades inferiores (média de 40-50 cm) às da subpopulação Z3 (média de 78 cm), sendo a diferença estatisticamente significativa. O *outlier* e algumas amostras da subpopulação Z1 (teor de Zn acima de 70 ppm no solo), relacionam-se às ocorrências de Au-Ag-Cu-As-Pb de origem hidrotermal localizadas próximas ao setor A. As amostras das subpopulações C1, C2, P1 e P2, que apresentam enriquecimento em Cu e Pb, também estão relacionadas às referidas mineralizações, ou no caso do Pb, aos depósitos vulcanogênicos do setor NW (setor G). Os *outliers* de Pb, influenciados por mineralizações e pelos diques máficos e ultramáficos da Unidade Piri-rica, parecem caracterizar a diferença entre a resposta dos solos (de natureza local) e dos sedimentos de corrente (de natureza regional), devido aos teores baixos

Tabela 1 - Valores de referência para solos no Estado de São Paulo segundo a CETESB (Casarini et al., 2001).

Elemento	Solo inalterado (ppm)	Alerta (ppm)	Intervenção segundo uso (ppm)		
			Agrícola	Residencial	Industrial
Ag	0,25	2	25	50	100
As	3,50	2	5	10	25
Ba	75	150	300	400	700
Cd	0,5	3	10	15	40
Co	13	25	40	80	100
Cr	40	75	300	700	1000
Cu	35	60	100	500	700
Mo	25	30	50	100	120
Ni	13	30	50	200	300
Pb	17	100	200	350	1200
Sb	0,5	2	5	10	25
V	275	-	-	-	-
Zn	60	300	500	1000	1500

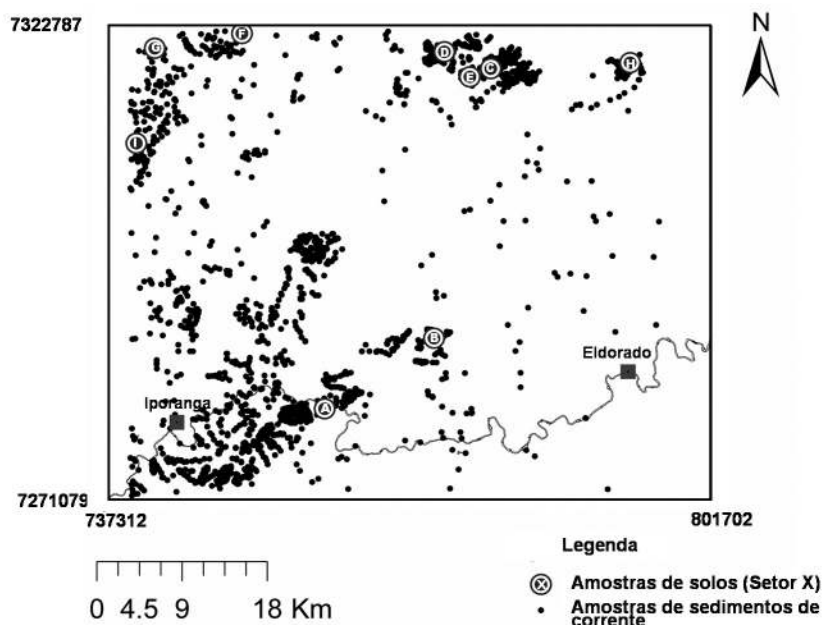


Figura 2 - Localização das amostragens de solos e das amostras de sedimentos de corrente efetuadas pela CPRM.

de Pb no solo, que contrastam com os teores bem mais elevados nos sedimentos de corrente.

Na tabela 4 são apresentados os parâmetros dos modelos de regressão calculados considerando-se comportamento linear. Os modelos ajustados para as subpopulações de Cu e Pb apresentam mais diferenciação nos valores da inclinação da reta, que no caso do Zn. Isso parece concordar com a diferença no controle da varia-

bilidade geoquímica envolvido em cada caso, conforme exposto em epígrafe.

Comparação por anomalias Na comparação de anomalias, foram discriminadas as amostras de solos que superam o valor de alerta e o valor de intervenção agrícola da CETESB (Tab. 1) para Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. Um índice multivariado – IM_{SOLO} foi elabora-

Tabela 2 - Estatísticas básicas para as amostras de solos da CPRM. EOE = Espectrometria Ótica de Emissão; EAA – N = Espectrometria de Absorção Atômica – Extração com HNO₃.

Elemento	Método Analítico	Amostras	Mediana	Percentil 80%	Percentil 95%	Amplitude
Ag ppm	EAA – N	240	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
As ppm	EOE	48	<200	<200	<200	<200
Ba ppm	EOE	48	70	300	300	15 – 300
Bi ppm	EOE	48	<10	<10	<10	<10
Cd ppm	EOE	48	<20	<20	<20	<20
Co ppm	EOE	48	7	30	70	<5 – 70
Cr ppm	EOE	48	125	150	265	15 – 700
Cu ppm	EAA – N	602	60	110	190	<3 – 660
	EOE	48	70	100	182	15 – 300
Fe %	EAA – N	166	4	5,3	7	1,6 – 9
	EOE	48	7	15	15	0,3 – 20
Mn ppm	EOE	48	150	200	500	70 – 700
Mo ppm	EOE	45	<5	<5	<5	<5 – 5
Ni ppm	EOE	48	30	50	70	7 – 100
Pb ppm	EAA – N	352	20	40	105	<3 – 440
	EOE	48	10	15	43	<10 - 70
Sb ppm	EOE	48	<100	<100	<100	<100
Sn ppm	EOE	48	<10	<10	<10	<10
V ppm	EOE	48	150	150	430	70 - 500
W ppm	EOE	48	<50	<50	<50	<50
Zn ppm	EAA – N	664	40	70	128	3 – 430
	EOE	48	<200	<200	<200	<200 – 200

do para representar situações gradativas de alteração do padrão de qualidade do solo. Para cada amostra, os valores 0, 1 ou 5 foram atribuídos de maneira respectiva, para as variáveis com teores abaixo do teor de alerta, acima do teor de alerta ou acima do teor de intervenção. A soma desses valores para cada amostra corresponde ao IM_{SOLO} . Para $IM_{SOLO} = 0$ os solos possuem padrão de qualidade inalterado; $IM_{SOLO} = 1-4$ representa 1-4 elementos com teores superiores ao valor de alerta; $IM_{SOLO} = 5$ representa 5 elementos com teores superiores ao valor de alerta ou um elemento com teor superior ao valor de intervenção agrícola; etc. Representando assim, uma situação crescente de alteração do padrão de qualidade do solo.

A resposta geoquímica dos sedimentos de corrente em relação aos setores anômalos em solos foi analisada considerando as amostras que superaram o percentil 95% da população geral (Tab. 5). Na maior parte dos setores, os sedimentos de corrente apresentam pelo menos uma amostra anômala, em ocasiões, sem coincidência nos elementos químicos; exceto nos setores E e

F, onde a resposta foi fraca ou inexistente.

No setor A, a mediana local de Cu no solo supera o valor de alerta CETESB, da mesma forma que os valores extremos de Cu e Pb. As medianas locais de ambos elementos e do Zn superam a respectiva mediana geral (Tab. 2). A resposta geoquímica nos sedimentos de corrente é semelhante, mas com menor variabilidade.

No setor B, ocorre uma situação contraditória, pois o Cu mostra estatísticas extremas no solo e o Pb nos sedimentos de corrente (Tab. 5). No entanto, há um enriquecimento local de Pb no solo, em função da mediana acima da estimativa geral. O setor C apresenta baixo contraste no solo, sendo superado apenas o valor de alerta do Cu pelo máximo local, com a mediana empobrecida para Cu e Zn. Nos sedimentos de corrente, ambas medianas locais superaram as medianas gerais, com valores extremos expressivos.

No setor D ocorrem vários elementos com medianas ou máximos acima dos valores de alerta da CETESB nos solos (Tab. 5). Nos sedimentos de corrente aparecem valores extremos para Cu e Zn, com

Tabela 3 - Estatísticas básicas para as amostras de sedimentos da CPRM. EOE = Espectrometria Ótica de Emissão; EAA – N = Espectrometria de Absorção Atômica – Extração com HNO₃; COL = Colorimetria.

Elemento	Método Analítico	Amostras	Mediana	Percentil 80%	Percentil 95%	Amplitude
Ag ppm	EAA – N	315	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5 – 40
As ppm	EOE	234	<200	<200	200	<200 – 700
Ba ppm	EOE	234	300	700	1000	70 – 2000
Bi ppm	EOE	234	<10	<10	<10	<10 – 100
Cd ppm	EOE	234	<20	<20	<20	<20
Co ppm	EAA – N	328	28	40	50	7 – 95
	EOE	234	20	30	70	<5 – 150
Cr ppm	EOE	234	70	150	200	<10 – 700
Cu ppm	EAA – N	2386	35	70	120	<3 – 930
	EOE	232	30	70	150	<5 – 700
Fe %	EAA – N	282	2,8	4,4	7,0	0,4 – 11
	EOE	234	5	7	10	1 – 20
Mn ppm	EAA – N	137	770	1400	2880	150 – 6800
	EOE	234	1500	3000	5000	100 - >5000
Mo ppm	EOE	234	<5	<5	<5	<5 – 7
Ni ppm	EAA – N	439	35	45	75	5 – 320
	EOE	234	30	70	100	<5 – 150
Pb ppm	EAA – N	2383	25	65	220	<3 – 5100
	EOE	234	30	50	200	<10 – 500
Sb ppm	EOE	234	<100	<100	<100	<100
	COL	19	<1	2	5	<1 – 10
Sn ppm	EOE	223	<10	<10	<10	<10 - 30
V ppm	EOE	234	100	150	300	20 - 500
W ppm	EOE	234	<50	<50	50	<50 - 200
Zn ppm	EAA – N	2386	95	150	230	1 - 1200
	EOE	228	<200	<200	<200	<200 - 200

enriquecimento das medianas locais em comparação às medianas gerais (Tab. 3). Para os outros elementos não há informação disponível nos sedimentos de corrente. No setor E, a resposta dos sedimentos de corrente foi pobre, verificada pelo valor extremo do Zn, que supera o percentil 80% geral. O setor F também mostra uma resposta geoquímica negligente dos sedimentos de corrente. Isso pode ser justificado em função da mediana empobrecida de Cu nos solos, bem abaixo da mediana geral dos solos de 60 ppm (Tab. 2). As estatísticas do Cu no setor G são muito semelhantes nos solos e nos sedimentos de corrente. O setor H denota uma situação diferente, com enriquecimento de Ba em solos e sedimentos de corrente. No setor I o máximo do Cu supera o valor de intervenção agrícola da CETESB, e o Pb supera o valor de alerta. A resposta nos sedimentos de corrente é anômala para o Cu.

Sintetizando as observações da tabela 5, a rela-

ção entre a resposta geoquímica de solos e sedimentos de corrente é complexa, particularmente, do ponto de vista quantitativo. Porém, nas situações com enriquecimento consistente nos solos, isto é, com elevação da mediana local, há uma tendência à ocorrência de valores extremos para Cu, Pb ou Zn nos sedimentos de corrente. Assim, um índice multivariado - IM_{SC} , semelhante ao dos solos, foi elaborado para os sedimentos de corrente. O IM_{SC} avalia o número de elementos potencialmente prejudiciais por amostra, que superaram o limiar indicado na tabela 6.

Para a comparação dos índices multivariados IM_{SOLO} e IM_{SC} em cada setor, se consideraram as relações espaciais entre amostras, ocorrências minerais e aspectos geológicos. Na figura 4 observam-se índices multivariados elevados para numerosas amostras de solos no Setor A. Os sedimentos de corrente tiveram resposta anômala, com valores intermediários para o

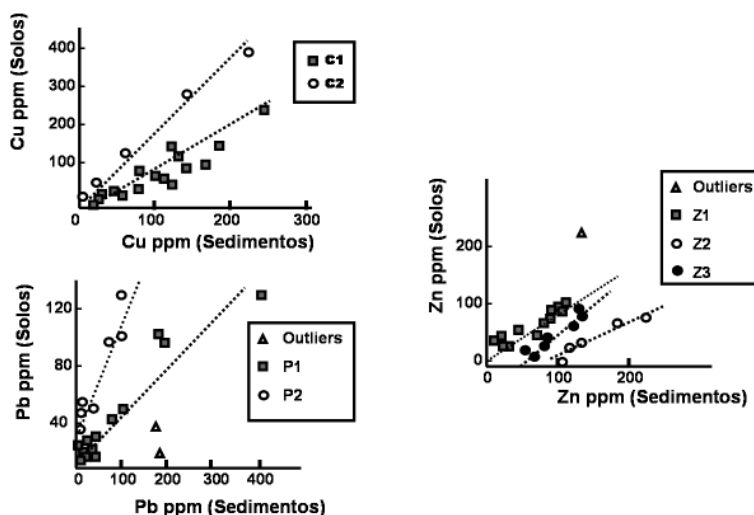


Figura 3 - Diagramas de dispersão comparativos entre as amostras de solos e de sedimentos de corrente para os dados naturais e log-transformados. As letras na legenda identificam as diversas sub-populações. O = outliers.

Tabela 4 - Modelos de regressão para as amostras de solos e sedimentos de corrente do Médio Vale do Ribeira.

$$C_{\text{SOLO}} = A + B.C_{\text{SC}}$$

C_{SOLO} = Teor do elemento no solo

C_{SC} = Teor do elemento nos sedimentos de corrente

Variável	Subpopulação	Correlação	A	B
Cu	C1	0,91	-11,3	0,95
Cu	C2	0,99	17,5	1,75
Pb	P1	0,95	8,6	0,35
Pb	P2	0,95	27,5	0,87
Zn	Z1	0,93	20,0	0,71
Zn	Z2	0,95	-45,9	0,61
Zn	Z3	0,97	-33,5	0,91

índice multivariado. A Unidade Piririca é conhecida pela ocorrência de mineralizações Au-Ag-As-Pb-Cu, concordando com uma anomalia regional de As em sedimentos de corrente oportunamente mencionada.

No setor C a resposta do IM_{SOLO} é intermediária a fraca, sendo caracterizada por anomalias do IM_{SC} afastadas (figura 5). Situação semelhante ocorre no setor E.

A associação Co-Cr-Cu-Ni sugere a ocorrência de rochas máficas, como é constatado no setor D (figura 6). O IM_{SC} apresenta boa correlação com o índice nos solos, sendo também sugerida uma associação com a ocorrência de rochas máficas (diques e metabásicas), em função da proximidade.

A resposta fraca do IM_{SC} no setor F poderia estar associada à relação espacial entre as amostras e a topografia (figura 7). Observa-se uma amostra localizada a cerca de 2 km a SW, que caracteriza o setor do ponto de vista regional. Uma situação semelhante é observada no setor I (figura 8).

A figura 9 apresenta um setor localizado na parte sul da área de pesquisa, nas proximidades de Iporanga, onde ocorrem várias anomalias do IM_{SC} . Destacam-se três situações principais: (a) anomalias associadas à Unidade Piririca com mineralizações Au-Ag-As-Pb-Cu (setor A); (b) anomalias espacialmente relacionadas as metabásicas da porção central da figura; (c) anomalias intermediárias relacionadas com as mineralizações de

Tabela 5 - Comparação das estatísticas básicas para as amostras de solos e de sedimentos de corrente relacionadas aos setores anômalos. Em negrito são indicados os valores que alcançam ou superam os valores de alerta CETESB para os solos e o percentil 95% geral para os sedimentos de corrente.

Setor	Elemento	Solos					Sedimentos de corrente			
		CC	N	M _L ppm	CV %	AL ppm	N	M _L ppm	CV %	AL ppm
A	Cu	I	98	140	63	40 - 660	15	140	28	60 - 220
	Pb	I	98	40	116	5 - 440	15	70	59	30 - 180
	Zn	R	98	95	48	28 - 270	15	100	14	85 - 130
B	Cu	I	12	30	86	14 - 140	5	29	8	24 - 30
	Pb	R	12	33	83	11 - 130	5	320	50	45 - 400
C	Cu	I	12	18	111	3 - 110	35	50	58	11 - 120
	Zn	R	12	14	87	3 - 55	35	150	36	75 - 300
D	Ba	A	34	85	75	30 - 300				
	Co	I	34	13	110	<5 - 70				
	Cr	A	34	100	52	15 - 200				
	Cu	I	291	60	77	4 - 540	62	45	68	9 - 170
	Ni	I	34	15	67	7 - 70				
	Zn	A	325	29	92	5 - 430	62	150	71	24 - 830
E	Ba	A	11	70	113	15 - 300				
	Co	A	11	7	87	5 - 30				
	Cr	I	11	200	80	100 - 700				
	Cu	I	11	100	51	30 - 200	18	21	69	7 - 80
	Ni	I	11	70	23	50 - 100				
	V	A	11	150	63	100 - 500				
	Zn	R	11	19	15	16 - 24	18	80	51	30 - 190
F	Cu	I	67	35	46	14 - 250	5	23	43	19 - 45
G	Cu	I	14	58	63	29 - 190	14	58	73	8 - 180
H	Ba	A	3	200	35	150 - 300	12	500	38	300 - 1000
I	Cu	I	98	55	42	8 - 130	29	30	97	6 - 200
	Pb	A	110	20	63	0 - 110	26	12	94	4 - 75

CC = Classificação segundo a CETESB (R = solos com seu padrão de qualidade inalterado; A = acima do valor de alerta; I = acima do valor de intervenção agrícola); N = número de amostras locais; M_L = mediana local; CV = coeficiente de variação local; AL = Amplitude local.

Pb na porção ocidental da figura

CC = Classificação segundo a CETESB (R = solos com seu padrão de qualidade inalterado; A = acima do valor de alerta; I = acima do valor de intervenção agrícola); N = número de amostras locais; M_L = mediana local; CV = coeficiente de variação local; AL = Amplitude local.

DISCUSSÃO Os dados geoquímicos da CPRM para sedimentos de corrente e solos utilizados neste estudo, foram levantados, originalmente, com enfoque prospectivo. No caso específico dos solos, os diversos setores avaliados se localizam, em geral, próximos à ocorrências de minerais metálicos. Essas ocorrências minerais não foram exploradas, assim, as avaliações realizadas

referem-se a solos naturais derivados de protólitos mineralizados sem atividades antrópicas envolvidas, exceto aquelas derivadas do possível uso agrícola da terra. Destaca-se que os valores orientadores da CETESB (Casarini *et al.* 2001) foram construídos considerando teores médios de solos naturais do Estado de São Paulo, com avaliações de risco para humanos segundo o uso. Assim, o principal valor considerado para a comparação foi o de uso agrícola, em função da agricultura de sobrevivência adotada por boa parte dos moradores da região.

Um elemento traço pode ocorrer no solo sobre diferentes arranjos atômico-moleculares, variando seu estado de oxidação, formando complexos orgânicos ou inorgânicos (Ritchie & Sposito 1995). Essa proprieda-

Tabela 6 - Limiares considerados para a elaboração do Índice de Contaminação das amostras de sedimentos de corrente.

Elemento	Limiar ppm	Descrição
Ag	25	Teor de intervenção agrícola CETESB (Percentil indeterminado).
As	200	Limite inferior de detecção analítica
Ba	1000	Percentil 95%
Co	50	Percentil 95%
Cr	200	Percentil 95%
Cu	120	Percentil 95%
Ni	75	Percentil 95%
Pb	220	Percentil 95%
Sb	5	Teor de intervenção agrícola CETESB (Percentil indeterminado).
V	300	Percentil 95%
Zn	300	Alerta CETESB

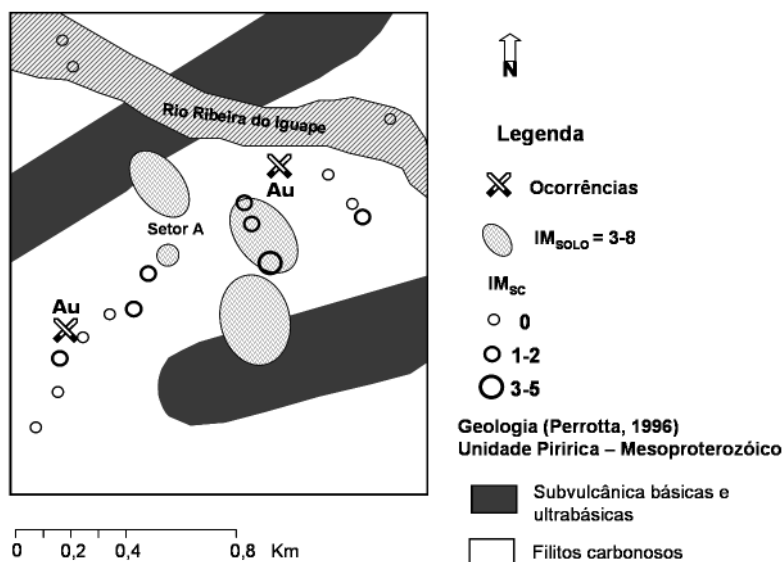


Figura 4 - Avaliação do setor A. $IM_{SOLO/SC}$ = Índice multivariado solos/sedimentos de corrente.

de afeta a maneira como os elementos traços se mobilizam no ambiente e são absorvidos pelos seres vivos (biodisponibilidade). Sintetizando os dados de Cunha (2003) sobre a biodisponibilidade do Pb em 12 amostras de solos e duas de materiais mineralizados nas proximidades de uma planta de beneficiamento no Vale do Ribeira se tem: (i) a concentração total de Pb nos solos variou no intervalo 117 - 916 ppm; (ii) a água foi um extractor ineficiente de Pb, sendo que o EDTA extraiu 21 - 83% do Pb no solo; (iii) sete das amostras de solo foram classificadas como de alta toxicidade; e (iv) a biodisponibilidade do Pb e seu caráter tóxico dependeram do pH e do teor de matéria orgânica. As amostras

de solos não tóxicas apresentaram teor total de Pb inferior a 343 ppm e no caso das amostras tóxicas o teor de Pb foi sempre superior a 293 ppm. Isso concorda com os valores de referência da CETESB (Tab. 1).

Em relação ao presente estudo, a técnica analítica mais confiável, entre as consideradas pela CPRM, foi a Espectrometria por Absorção Atômica, que envolveu o maior número de amostras, principalmente para Cu, Pb e Zn. Nesse caso, o ataque das amostras foi realizado com HNO_3 , que se trata de um reagente mais fraco que a água régia. Assim, os teores de metais estão possivelmente sub-avaliados.

As estatísticas das amostras de solos eviden-

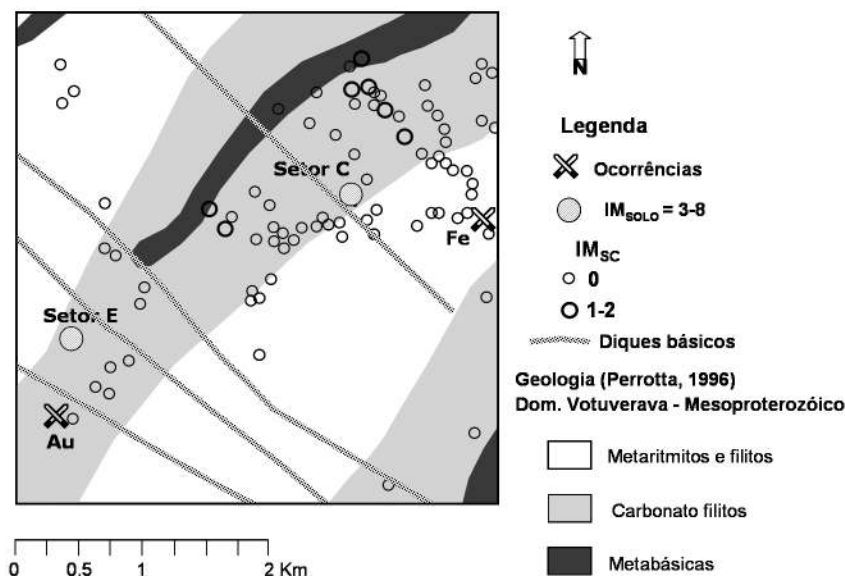


Figura 5 - Avaliação dos setores C e E. $IM_{SOLO/SC}$ = Índice multivariado solos/sedimentos de corrente.

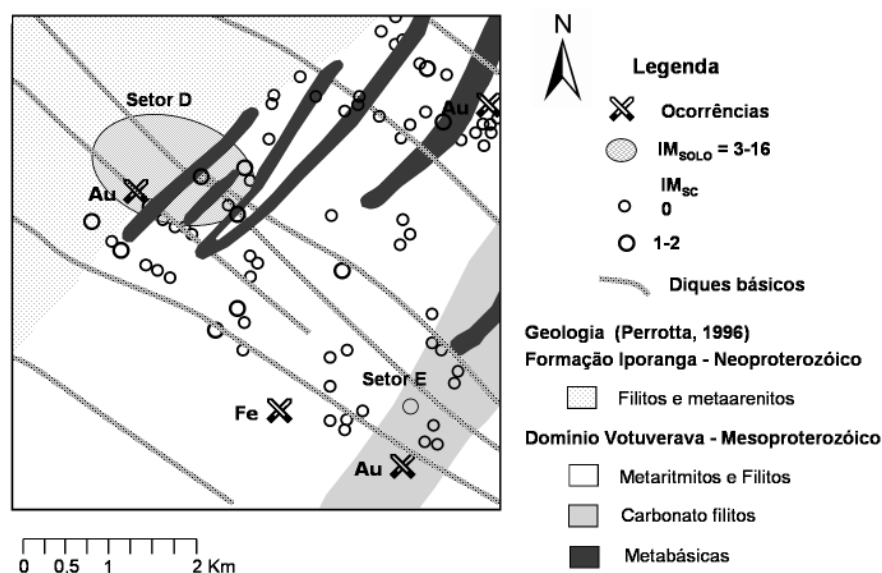


Figura 6 - Avaliação dos setores D e E. $IM_{SOLO/SC}$ = Índice multivariado solos/sedimentos de corrente.

ciam problemas de alteração do padrão de qualidade do solo, principalmente para Ba, Co, Cr, Cu, Ni e Pb (Tab. 2). O Zn apresentou, no geral, um padrão de distribuição mais homogêneo que os outros elementos.

A comparação por proximidade mostrou a ocorrência de subpopulações com diferentes fatores de enriquecimento dos sedimentos em relação aos solos. A subpopulação C2 do Cu ajusta-se a um modelo linear com inclinação 1,75 e intersecção positiva (Tab. 4), o que implica em teores de solos enriquecidos em relação aos sedimentos. Para os modelos restantes (C1, P1-P2, Z1-Z3), a inclinação foi sempre próxima ou menor à unidade. Assim, são estimados teores próximos ou inferiores para os solos em relação aos sedimentos

de corrente. Em poucas situações, há uma resposta inadequada dos sedimentos de corrente em relação aos solos, como por exemplo, no caso dos *outliers* do Pb (Fig. 4). Em todos os casos, as amostras com teores de metais acima de 50 ppm nos solos estão espacialmente relacionadas às ocorrências minerais, destacando-se as mineralizações de origem hidrotermal Au-Ag-As-Pb-Cu associadas à Unidade Piririca, próximas aos setores A e B.

Para a comparação por anomalias, as amostras de solos foram classificadas levando-se em consideração os valores de referência da CETESB (Cassarini *et al.* 2001). Vários países possuem regulamentações nesse sentido, adotando diversas estratégias (Cairney

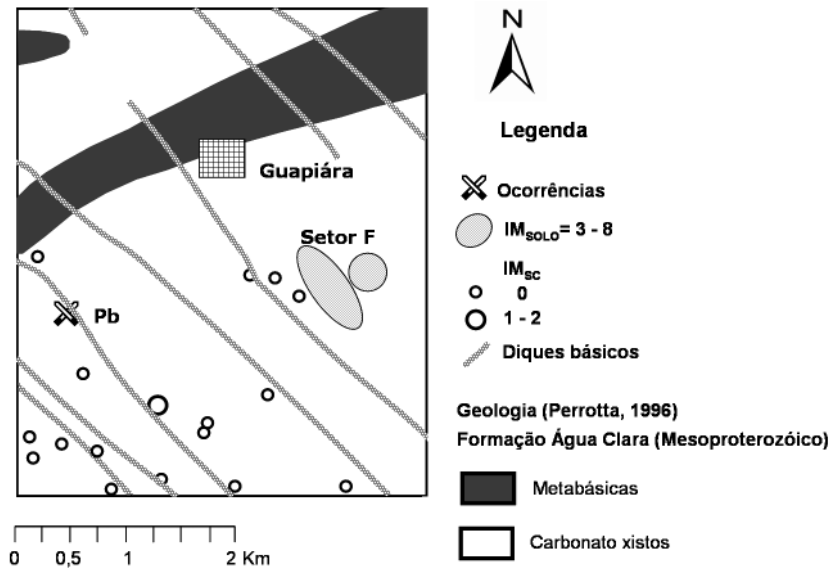


Figura 7 - Avaliação do setor F. $IM_{SOLO/SC}$ = Índice multivariado solos/sedimentos de corrente.

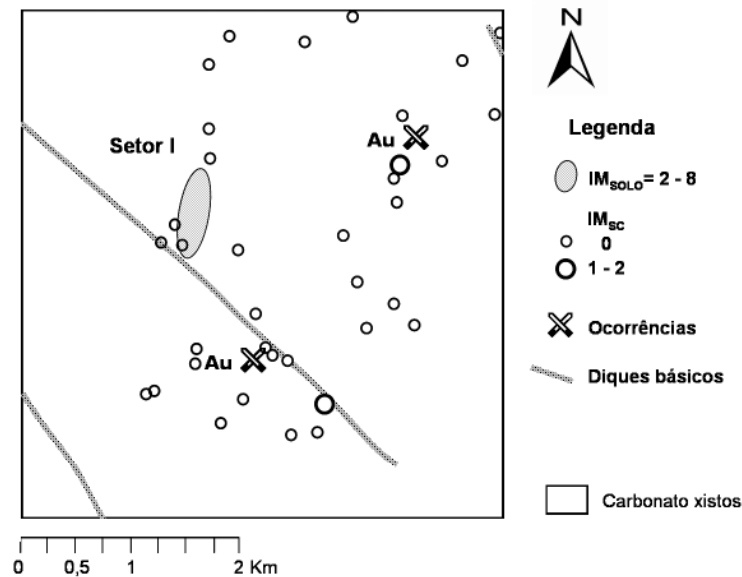


Figura 8 - Avaliação do setor I. $IM_{SOLO/SC}$ = Índice multivariado solos/sedimentos de corrente.

1993; Alloway 1995). Uma tendência dos últimos anos, que envolve as normas da CETESB, é a definição de limiares de acordo com as atividades desenvolvidas (Thornton 1999).

Baudo et al. (1990) consideraram a utilização dos teores de fundo como método de determinação de limiares indicativos de contaminação em amostras de sedimentos. Esse princípio orientou o estudo aqui realizado. Salminen & Tarvainen (1995) usaram as bases de dados geoquímicos da Finlândia para avaliar o grau de contaminação por elementos traços e destacaram a importância de indicar os setores onde vários elementos ocorrem acima dos valores de referência de maneira simultânea.

Na primeira fase da comparação, os percentis 95% das amostras de sedimentos de corrente foram usados como limiares de corte (Tab. 5). O enriquecimento nas amostras de sedimentos relacionadas a cada setor de solos anômalos foi constatado pela superação das medianas locais ou dos valores extremos locais em relação ao percentil 95% geral, existindo omissão em dois dos nove setores. Em uma segunda etapa de comparação, foram considerados novos limiares para os sedimentos de corrente (Tab. 6). Os dados de Ag, As e Sb foram afetados pelo limite analítico de detecção; assim, o limiar utilizado para As é extremamente elevado. Ag e Sb ocorreram com pouca frequência acima dos limites de detecção; assim, foi utilizado o valor de

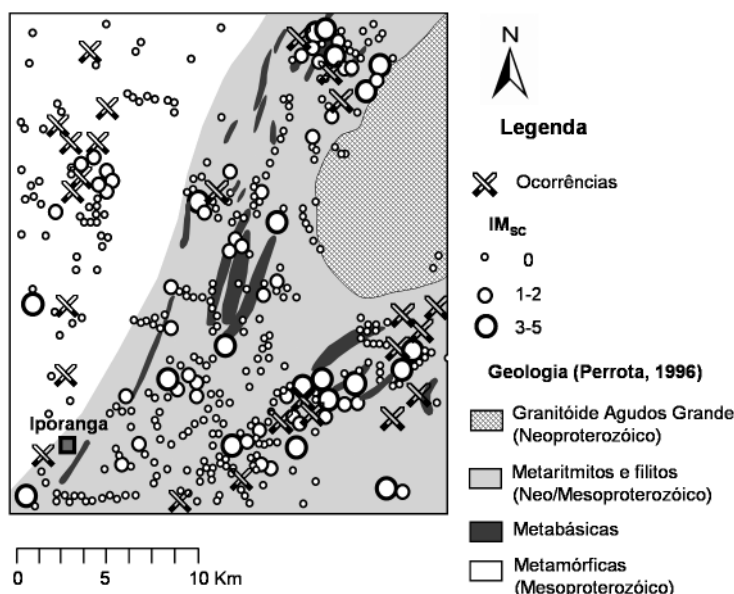


Figura 9 - Anomalias do Índice multivariado nos sedimentos de corrente – IM_{sc} em parte selecionada da área de pesquisa.

intervenção CETESB como limiar. Nessa situação os dados iguais ou inferiores aos limites de detecção foram descartados. No caso do Sb somente foram de utilidade as determinações por colorimetria. A CETESB somente estabeleceu valor de referência para o V (275 ppm). A legislação inglesa considera contaminação por V no solo, a partir de 200 ppm (Cairney 1993). O percentil 95% do V (300 ppm) parece adequado em função do maior enriquecimento nos solos (Tabs. 2 e 3).

A comparação foi realizada caso a caso, sendo analisada a disposição espacial das amostras e sua relação com os domínios geológicos e com a rede hidrográfica. Os sedimentos de corrente foram eficientes na detecção de alguns setores, para amostras localizadas a um máximo de dois quilômetros, a jusante em relação à rede de drenagem e em situações de ocorrência de várias amostras de solo com teores acima dos valores de referência (Figs. 4 e 6).

A avaliação final foi realizada considerando os índices multivariados (IM_{sc}) para as amostras de sedimentos de corrente. Uma avaliação do total da área considerando os IM_{sc} permitiu avaliar dois tipos principais de situações: anomalias litológicas e anomalias relacionadas às mineralizações que ocorrem na área. Entre as primeiras destacam-se as anomalias de Ba associadas ao Granito Agudos Grande e as anomalias Co-(Cr)-Cu-Ni relacionadas a rochas máficas/ultramáficas. As anomalias relacionadas às mineralizações apresentam teores elevados de alguns dos seguintes elementos Ag-As-Cu-Pb-Sb-Zn. A ocorrência de mineralizações com encaixantes máficas sugere combinações mistas das associações acima.

Nesse sentido, o Cu nos sedimentos de corrente se apresenta como o elemento mais eficiente na detecção de áreas de solos com seu padrão de qualidade alterado, aparecendo com valores acima de 120 ppm, em cinco dos oito setores com anomalias de Cu no solo.

O Zn mostrou teores alterados no solo uma única vez, confirmando valores extremos nos sedimentos de corrente, sendo que o Pb não se mostrou eficiente nesse sentido (Tab. 5).

CONCLUSÃO A eficiência da geoquímica dos sedimentos de corrente para avaliar setores de solos com seu padrão de qualidade alterado foi avaliada no presente estudo no Médio Vale do Ribeira. Os dados disponíveis apresentaram distribuição heterogênea, com pouca sobreposição entre ambos os tipos de levantamentos. Assim sendo, as avaliações realizadas foram consideradas como de caráter pontual.

A relação entre a resposta geoquímica de solos e de sedimentos de corrente é complexa do ponto de vista quantitativo. Não sempre houve sobreposição de anomalias positivas entre ambos os tipos de amostragem, mas as chances de concordância aumentaram quando os solos superaram de maneira significativa os valores de referência, fato verificado pelo número de amostras ou por teores notoriamente anômalos.

Para aproveitar a natureza multivariada da informação, foram criados índices multivariados, levando em conta os valores de referência da CETESB para os solos (Casarini *et al.*, 2001) e limiares baseados na análise estatística ou na bibliografia disponível sobre o assunto, no caso dos sedimentos de corrente. Destaca-se que não existe legislação específica para sedimentos de corrente.

Os principais setores com o padrão da qualidade do solo alterado ocorreram associados a litotipos específicos ou mineralizações, apresentando anomalias de As, Co, Cr, Cu, Ni e Pb, entre outros. Combinações de ambos os fatores podem acontecer devido à ocorrência de mineralizações encaixadas nos litotipos específicos.

O estudo realizado sugere que os sedimentos de corrente são indicadores eficientes da presença de solos com seu padrão de qualidade alterado, principalmente quando envolvidas anomalias multivariadas expressivas. O Cu foi o elemento mais efetivo nesse sentido, com teores acima de 120 ppm nos sedimentos de corrente em 62% dos casos com constatação de alteração do padrão de qualidade do elemento no solo. A extrapolação dos resultados para outras áreas deverá ser realizada com extrema cautela, em função da quantidade de variáveis que controlam o processo, todas elas de natureza local ou regional: clima, relevo, paisagem...

A utilização de SIG destaca-se em termos de velocidade de processamento, ao comparar com métodos convencionais de sobreposição de mapas, prin-

cipalmente na comparação por proximidade e cálculos de estatísticas locais. A possibilidade de acessar a informação relativa a cada amostra avaliada permitiu comparações de caráter pontual, permitindo considerar inclusive as técnicas analíticas usadas.

Agradecimentos Nosso reconhecimento aos Geólogos Gilberto Machado (CPRM), Dra. Mônica M. Perrotta (CPRM) e Dr. Ginaldo A.C. Campanha (IG-USP) por disponibilizar informações geológicas e geoquímicas. J.M. Filippini Alba agradece à FAPESP pela concessão da bolsa de pós-doutorado (Processo Nro. 02/13341-6). C.R. de Souza Filho e B.R. de Figueiredo agradecem ao CNPq pela bolsa de Produtividade em Pesquisa.

Referências

- Addas W. & Vinhas C.A.G. da. 1975. *Projeto Sudelpa: relatório final reconhecimento geoquímico*. S.Paulo, CPRM.
- Alegri V., Pizzato L., Ferrari C., Addas W., Morgental L. 1980. *Projeto Serra do Jabaquara: relatório de prospecção preliminar*, CPRM, São Paulo.
- Alloway B. 1995. *Heavy Metals in Soils*. London, Chapman & Hall, 368 p.
- Baudo R., Giesy J., Muntau H. 1990. *Sediments: Chemistry and Toxicity of In-Place Pollutant*, Lewis, Ann Arbor, 405p.
- Cairney T. 1993. *Contaminated Land*. London, Blackie, 351p.
- Campanha G.C., Gimenez Filho A., Bistrichi C. 1995. Geologia da Folha Itararé em escala 1:250.000. In: SBG, South-eastern Symposia of Geology, 4, Águas de São Pedro, *Extended Abstracts*, p.111.
- Casarini D., Dias C., Lemos M. 2001. *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e água subterrânea no Estado de São Paulo*. São Paulo, CETESB, 73 p. Disponível em <http://www.remas.ufsc.br/programas/ENS5115/ValoresOrientadoresCETESB2001.pdf>. Acessado em 02/2008.
- Cunha F.G. 2003. *Contaminação Humana e Ambiental por Chumbo no Vale do Ribeira, nos Estados de São Paulo e Paraná, Brasil*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, UNICAMP, 109 p.
- ESRI 1999. *ArcView GIS*. Version 3.2. Environmental Systems Research Institute Inc. (handbooks).
- Licht O.A. 1998. *Prospecção Geoquímica: Princípios, Técnicas e Métodos*. Rio de Janeiro, CPRM, 236 p.
- Moraes R.P. 1997. *Transporte de chumbo e metais associados no Rio Ribeira de Iguape, São Paulo, Brasil*. Dissertação de Mestrado, Inst. de Geociências, UNICAMP, 94 p.
- Morgental A., Batolla Jr. F., Pinto G.G., Paiva I.P., Drumond J.B.V. 1975a. *Projeto Sudelpa: relatório final*, SUDELPA/CPRM, São Paulo.
- Morgental A., Batolla Jr. F., Pinto G.G., Paiva I.P., Drumond J.B.V. 1975b. *Projeto Sudelpa: fichas de ocorrências*. SUDELPA/CPRM, São Paulo.
- Morgental A., Silva A.A.G.P. da, Borin Jr. T., Alegri V., Oliveira P.E.P. de. 1978. *Projeto geoquímica no Vale do Ribeira: relatório final*. DNPM/CPRM, São Paulo.
- Moura P.A. 1997. *Potencialidade Mineral da porção média do Vale do Ribeira (SP) para Mineralizações Auríferas, obtida de um Sistema de Informação Geográfica – SIG*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, UNICAMP, 110 p.
- Paoliello M.B. 2002 *Exposição humana ao chumbo em áreas de mineração, Vale do Ribeira, Brasil*. Tese de Doutorado, Faculdade Ciências Médicas, UNICAMP, 239p.
- Perrotta M. 1996. *Potencial aurífero de uma região no Vale do Ribeira, São Paulo, estimado por modelagem de dados geológicos, geoquímicos, geofísicos e de sensores remotos num SIG*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 150p.
- Ritchie G & Sposito G. 1999. Speciation in soils. In: Ure A. & Davidson C. (eds.) *Chemical Speciation in the Environment*. London, Chapman&Hall, p. 200-233.
- Silva A.T.S.F. da, Francisconi O., Godoy A.M. de, Batolla Jr. F. 1981. *Projeto Integração e Detalhe Geológico no Vale do Ribeira: relatório final*. DNPM/CPRM, São Paulo.
- Silva R.H.P. da 1997. *Geoquímica e impacto ambiental do Arsênio no Vale do Ribeira (SP-PR)*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, UNICAMP, 100 p.
- Sinclair A.J. 1983. Univariate Analysis. In: Howarth R.J. (ed.) *Statistics and Data Analysis in Geochemical Prospecting*. Amsterdam, Elsevier, p. 59-81.
- Salminen R. & Tarvainen T. 1995. Geochemical mapping and databases in Finland. *J. Geoch. Exp.* 55, 321-327.
- Thornton I. 1999. Arsenic in the Global Environment: Looking Towards the Millennium. In: Chappell W., Abernathy C., Calderon R. (eds.) *Arsenic Exposure and Health Effects*. Amsterdam, Elsevier, p. 1-7.
- Toujague R.T. de la 1999. *Arsênio e metais associados na região aurífera do Piririca, Vale do Ribeira - SP, Brasil*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, UNICAMP, 56 p.

Manuscrito ID 9518

Submetido em 09 de outubro de 2007

Aceito em 06 de junho de 2008

Sistema eletrônico de submissão