



## COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS SEDIMENTOS FLUVIAIS EM SUSPENSÃO NA BACIA DO RIO PIRACICABA: EXTRAÇÃO SELETIVA DE ELEMENTOS TRAÇO

J. Mortatti<sup>1</sup>; M.C. Bernardes<sup>1</sup>; J.L. Probst<sup>2</sup>; L. Leleyter-Reinert<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, Caixa Postal 96, CEP 13400-970, Brasil.

<sup>2</sup>Laboratoire des Mécanismes de Transfert en Géologie, CNRS/Université Paul Sabatier, 38 rue des 36 Ponts, 31400, Toulouse, France.

<sup>3</sup>ERPCB, IUT/Université de Caen Basse-Normandie, Bd du Maréchal Juin, F-14032 Caen, France.

Recebido em 05/02; aprovado para publicação em 06/03

### ABSTRACT

*Suspended sediments, collected from the main rivers of the Piracicaba basin during the rainy season of January, 1997, were analyzed in terms of trace elements using a new procedure for chemical sequential extraction to determine the distribution of particulate elements among the different fractions: exchangeable fraction, acid solubles, oxides, organic matter and residual fraction. The results show that some metals are mainly associated with to the reducible and residual fractions, whereas REE are mainly associated with to acid soluble, iron oxides, organic matter or residual fractions, with distinct behaviour among the light, middle and heavy groups. A spatial variability of REE in the extracted fractions could be verified at downstream parts of the basin, where 60% of medium REE are related to the residual and 40% with the non-residual fractions. At upstreams, the heavy REE were more important, mainly in the non-residual fractions.*

### RESUMO

*Os sedimentos em suspensão coletados dos principais rios da bacia do Piracicaba durante o período chuvoso de Janeiro de 1997, foram analisados em termos de elementos traço, de acordo com o processo envolvendo extração química sequencial, recentemente desenvolvido, procurando-se verificar a distribuição das espécies químicas nessa fase particulada, entre as diferentes frações: trocável, ácido solúveis, óxidos de Fe e Mn, matéria orgânica e residual. Os resultados mostram que alguns metais se encontram preferencialmente ligados às frações mais redutíveis e residuais, enquanto as terras raras se encontram nas frações ligadas aos ácidos solúveis, óxidos de Fe, matéria orgânica e residual, com comportamentos distintos entre seus grupos principais: leves, médias e pesadas. As terras raras (REE) apresentaram uma variabilidade espacial onde pode ser observada a dominância de terras raras leves à jusante na bacia de drenagem, sendo 60% associada à fração residual e 40% à fase lábil, enquanto que à montante, houve uma predominância de terras raras pesadas, principalmente na fração lábil.*

## INTRODUÇÃO

Os elementos traços metálicos estão presentes, sob diferentes formas químicas, nos principais compartimentos do ambiente, atmosfera, água, solo, sedimentos e organismos vivos e são orientadas de acordo com as condições físico-químicas do meio em que se encontram. O grau de toxidez desses elementos depende não somente dos seus teores, mas também da forma química na qual eles ocorrem, associados a um critério de biodisponibilidade. A toxidez, particularmente importante para certos metais (mercúrio, chumbo, cobre, zinco, cádmio, ...) representam um risco para os seres vivos, quer seja pelo consumo de água e alimentos poluídos, ou intermediariamente pelas cadeias tróficas. As elevadas concentrações desses poluentes estão normalmente associadas aos efluentes urbanos, de origem doméstica e industrial, mas também às atividades agrícolas, causando um impacto sobre a qualidade das águas, solos e sedimentos fluviais.

Os processos de alteração de rochas têm sido bastante estudados, principalmente em função do comportamento dos elementos traços, onde se incluem as terras raras, sendo os mesmos controlados na fase sortiva dos sedimentos fluviais (Elderfield *et al.*, 1990; Goldstein & Jacobsen, 1988; Sholkovitz, 1992).

Em função das diferentes condições ambientais, uma grande parte dessas espécies químicas podem ser liberadas desse complexo sortivo na fase dissolvida fluvial, causando problemas de toxidez na biota. A quantificação desses elementos-traço em sedimentos fluviais vem contribuindo para um melhor conhecimento e identificação das fontes de poluição em sistemas aquáticos (Förstner, 1993).

Os sedimentos fluviais são materiais extremamente complexos, onde a quantificação das principais espécies químicas relacionadas aos processos de poluição e alteração de rochas propriamente ditas tem causado enormes dificuldades analíticas, uma vez que a abertura total do sedimento, por meio de ataques ácidos fortes, superestima os mais diversos critérios de biodisponibilidade dessas espécies na fase dissolvida fluvial (Chester & Aston, 1981). Em virtude disso, o procedimento adequado a ser seguido é o de distinguir nos sedimentos fluviais, duas fases principais: lábil e residual, onde na fração lábil, os elementos-traços participam do processo adsorção/desorção entre as fases líquida e sólida, podendo ser complexados nas

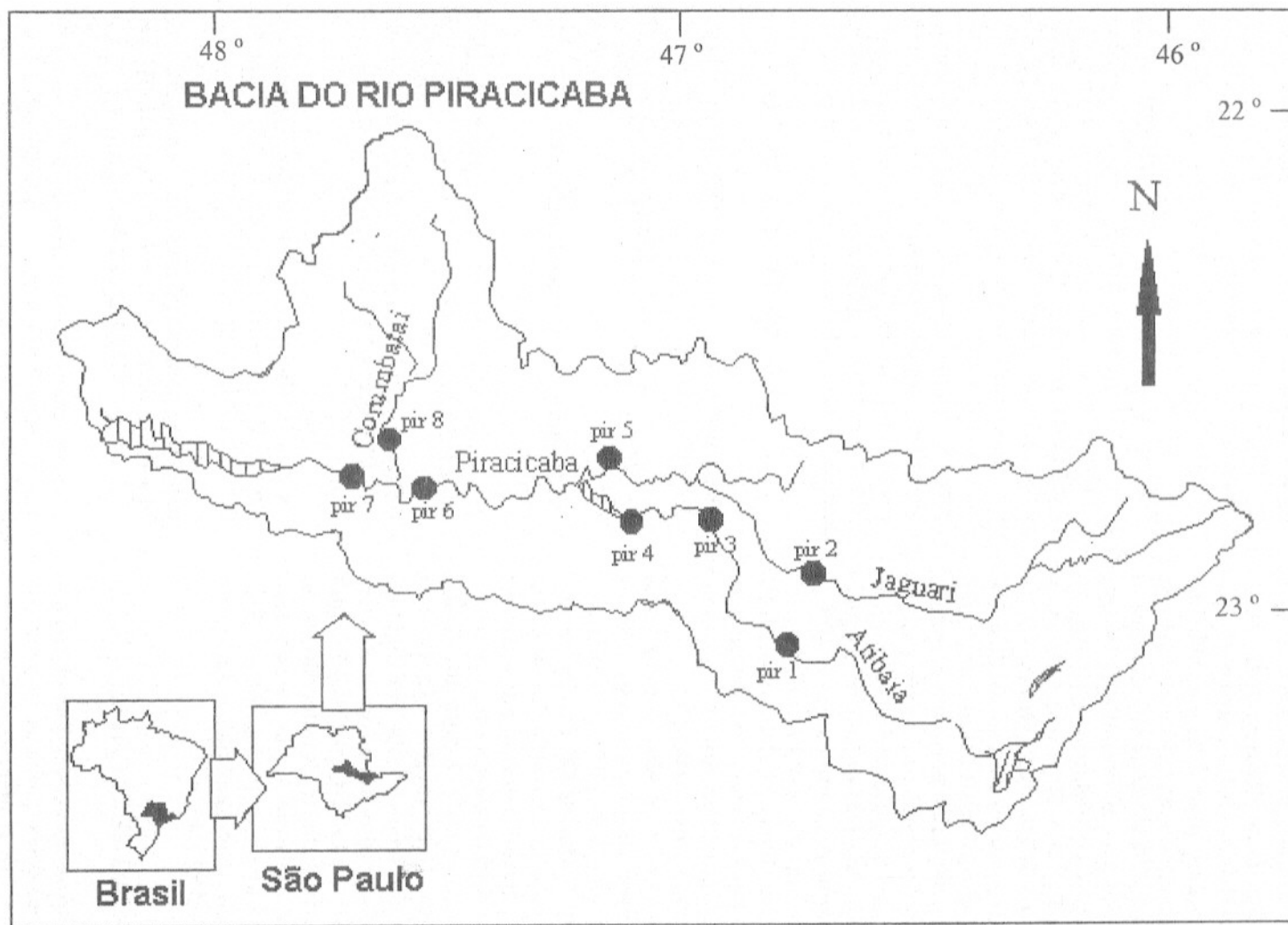
diferentes frações sólidas de minerais de argila, ácidos solúveis, óxidos e matéria orgânica. O comportamento dessas espécies químicas e os padrões com que se integram nas diferentes fases sortivas servem para identificar as possíveis fontes e os processos predominantes relacionados ao intemperismo das rochas (Leleyter & Probst, 1999).

O presente trabalho tem por objetivo avaliar o comportamento dos principais elementos-traço no processo de partição entre as fases lábil e residual nos sedimentos em suspensão dos principais rios da bacia de drenagem do Piracicaba, determinando as distribuições entre as diferentes frações lábeis no sentido de identificar os fatores de controle e fracionamento entre as fases aquosa e particulada, o qual proporcionará um melhor entendimento sobre a mobilidade dessas espécies químicas nesse ambiente laterítico em que se encontra a bacia do rio Piracicaba e qual a importância desses transportes fluviais nos processos globais de erosão continental.

## ÁREA DE ESTUDO

A bacia do rio Piracicaba está situada no Estado de São Paulo, entre os paralelos 22°05' e 23°16' sul e os meridianos de 45°51' e 48°24' oeste, conforme pode ser observado na Fig. 1. A área da bacia de drenagem é 12450 km<sup>2</sup> dos quais 11388 km<sup>2</sup> em território paulista e 1062 km<sup>2</sup> no Estado de Minas Gerais, sendo ocupadas as terras do chamado Planalto Atlântico e da chamada Depressão Periférica (Feltran Filho, 1982), onde os perfis de alteração são principalmente representados por áreas lateríticas, compostas de caulinita e óxidos de ferro. O rio Piracicaba é um dos principais componentes da bacia de drenagem, que ainda é formada por mais três sub-bacias, as dos rios Jaguari, Atibaia e Corumbataí (Pellegrino, 1995).

A sub-bacia do rio Corumbataí, de menor área, situada no terço final da bacia, pouco influi na qualidade de suas águas. A sub-bacia do rio Piracicaba atravessa toda a Depressão Periférica confluindo com o rio Tietê, no reservatório de Barra Bonita - SP, na área do boqueirão, entre as encostas basálticas de São Paulo e Botucatu. Já as sub-bacias dos rios Jaguari e Atibaia desenvolvem-se quase inteiramente no Planalto Atlântico, onde a impermeabilidade dos terrenos cristalinos condiciona suas vazões às contribuições pluviométricas, de ritmo tropical e atravessam uma região de grande importân-



**Figura 1** – Bacia de drenagem do rio Piracicaba e as respectivas estações de amostragens: pir 1: rio Atibaia em Bairro da Ponte; pir 2: rio Jaguari em Morungaba; pir 3: rio Atibaia em Desembargador Furtado; pir 4: rio Atibaia em Paulínia; pir 5: rio Jaguari na Usina Ester; pir 6: rio Piracicaba na Copersucar; pir 7: rio Piracicaba em Artemis e pir 8: rio Corumbataí em Recreio.

cia econômica do Estado de São Paulo, a qual possui polo industrial e agrícola muito desenvolvido, abrangendo as cidades de Nova

Odessa, Campinas, Americana, Limeira, Rio Claro, Piracicaba e, entre outras, a região petroquímica de Paulínia (São Paulo, 1994).

## AMOSTRAGEM E PROTOCOLO ANALÍTICO

As amostras compostas dos sedimentos em suspensão dos principais rios da bacia do Piracicaba foram coletadas em oito estações de amostragens (Fig. 1), utilizando um amostrador integrador de profundidade no meio do rio, de acordo com o descrito por Richey *et al.* (1986). Cada amostra composta foi representativa do perfil de amostragem para cada estação. Tais amostragens, uma para cada rio estudado, foram realizadas no período chuvoso (Janeiro de 1997), durante o desenvolvimento do Projeto Piracena: 'Dinâmica do Carbono e Elementos Relacionados na Bacia do Rio Piracicaba' (processo FAPESP 94/20599). Tal período foi escolhido por ser o de maior transporte de material fluvial, propiciando dessa forma uma maior quantidade de material particulado para o processo de extração. O material particulado foi recuperado por meio de ultrafiltração e representado em termos da fração fina ( $< 63 \mu\text{m}$ ). As amostras foram secas em estufa a  $40^\circ\text{C}$  e armazenadas em frascos de polipropileno.

As amostras das águas fluviais foram coletadas de acordo com o mesmo procedimento, armazenadas em frascos de polietileno e mantidas sob refrigeração abaixo de  $4^\circ\text{C}$ .

Os cátions maiores, Fe e Mn foram determinados por espectrometria de emissão atômica por plasma induzido, ICP-AES, usando um espectrômetro ARL 3500;  $\text{HCO}_3^-$  foi determinado de acordo com a micro-titulação de Gran;  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$  foram determinados por espectrofotometria em FIA, de acordo com o descrito por Zagatto *et al.* (1981), enquanto DOC foi determinado diretamente usando um analisador automático de carbono e nitrogênio ANCA/SL. Os elementos traço foram analisados por ICP-MS, usando um VG-Plasma Quadrupolo, com um limite de detecção foi de  $0,01 \mu\text{g/L}$ . Os valores das terras raras foram normalizados em função do padrão PAAS (Post Archean Australian Average Shale), de acordo com Mc Lennan (1989).

## EXTRAÇÃO SEQUENCIAL

O procedimento de extração sequencial seletiva das diferentes espécies químicas, utilizado no presente trabalho, foi o mesmo descrito por Leleyter (1998) e Leleyter & Probst (1999) e consistiu na dispersão dos principais elementos em

solução nas seguintes frações: (S1) dissolvidos em água (evaporítica); (2) trocáveis; (3) ácidos solúveis; (4) óxidos de Mn; (5a) óxidos de Fe amorfo; (5b) óxidos de Fe cristalinos e (6) matéria orgânica. A fração residual foi calculada a partir da diferença entre a concentração total da amostra e a soma das frações lábeis, considerada como fração biodisponível total (S1 a S6). O protocolo de extração, descrito a seguir, referiu-se a 1 g de sedimento fino, seco a  $100^\circ\text{C}$  e após cada etapa, o resíduo foi lavado com 20 mL de água bi-destilada e filtrado manualmente à vácuo com filtro Millipore de  $0,45 \mu\text{m}$ , tipo CHR-CFF. O lixiviado, após cada etapa foi acondicionado em frasco de polipropileno e mantido sob refrigeração à  $4^\circ\text{C}$ . O resíduo foi seco a  $40^\circ\text{C}$  e conduzido para o próximo passo da extração. O erro relativo médio do processo de extração sequencial determinado por Leleyter (1998) para cada fase, utilizando padrões de calcita natural e sintética, dolomita natural, esmectita e reagentes puros como óxidos de manganês e ferro, foi inferior a 6%. As amostras dos sedimentos dos rios da bacia do Piracicaba foram analisadas em triplicata, com erro inferior a 5%.

### Extração seletiva das frações

- evaporítica (S1): 10 mL de água bi-destilada, 30 min, pH 5,7
- trocável (S2): 10 mL de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  1M, 2 h, pH 5,0
- ácido solúvel (S3): 10 mL de NaOAc 1M, 5 h, pH 4,5
- óxidos de Mn (S4): 10 mL de  $\text{NH}_2\text{OH HCl}$  0,1 M, 30 min, pH 3,5
- óxidos de Fe amorfo (S5a): 10 mL de  $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,2 M +  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,2 M], 4h, pH 3,0
- óxidos de Fe cristalino (S5b): 10 mL de  $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,2 M +  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,2 M +  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  0,1 M] à  $80^\circ\text{C}$ , 30 min, pH 2,3
- matéria orgânica (S6): [3 mL de  $\text{HNO}_3$  0,02 M + 8 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  35%] à  $85^\circ\text{C}$ , 5 h, pH 2,0 + 5 mL de  $\text{NH}_4\text{OAc}$  3,2 M, 30 min.

A porcentagem de cada espécie química nas determinadas frações foi calculadas com base na concentração total dessa espécie, obtida após processo de digestão total das amostras por meio da fusão alcalina (Samuel *et al.* 1985).

## CARACTERIZAÇÃO HIDROQUÍMICA FLUVIAL

As água fluviais dos principais rios da bacia de drenagem do Piracicaba foram caracterizadas com respeito aos cátions e ânions maiores,  $\text{SiO}_2$ , pH, DOC (carbono orgânico dissolvido) e FSS (sedimentos finos em suspensão), conforme apresentado na Tab.1.

De uma forma geral, as concentrações observadas para os cátions e ânions foram inferiores à média mundial apresentada por Meybeck (1984), com valores de pH em torno da neutralidade, mas com concentrações relati-

vamente altas de carbono orgânico dissolvido (DOC). Influências antrópicas, ligadas possivelmente à poluição industrial e doméstica, puderam ser notadas no rio Atibaia, onde as concentrações de sulfato e sódio aumentaram significativamente à jusante na bacia de drenagem, a partir da estação de amostragem Pir 1 ( $83 \mu\text{M}$  de Na e  $13 \mu\text{M}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$ ) até a estação Pir 4 ( $248 \mu\text{M}$  de Na e  $111 \mu\text{M}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

Concentrações elevadas de sulfato, cálcio e magnésio foram verificadas na estação de amostragem do rio Corumbataí, mas de acordo com Mortatti *et al.* (1999), as contribuições dos aportes atmosféricos para a carga dissolvida flu-

**Tabela 1** – Composição química das águas fluviais dos rios da bacia do Piracicaba (presente estudo) e concentrações médias dos principais rios do mundo (Meybeck, 1984).

( $\mu\text{M}$ )	M. Mundial	pir 1	pir 2	pir 3	pir 4	pir 5	pir 6	pir 7	pir 8
$\text{Ca}^{2+}$	330.0	70.0	65.0	70.0	87.0	80.0	127.0	127.0	132.0
$\text{Mg}^{2+}$	140.0	49.0	37.0	49.0	53.0	58.0	78.0	91.0	165.0
$\text{Na}^+$	220.0	83.0	83.0	109.0	248.0	131.0	305.0	305.0	157.0
$\text{K}^+$	30.0	82.0	61.0	87.0	95.0	77.0	95.0	87.0	59.0
$\text{HCO}_3^-$	850.0	312.0	273.0	343.0	336.0	335.0	426.0	450.0	380.0
$\text{Cl}^-$	160.0	71.0	47.0	71.0	82.0	63.0	143.0	137.0	83.0
$\text{NO}_3^-$		13.0	24.0	22.0	27.0	58.0	66.0	38.0	
$\text{SO}_4^{2-}$	90.0	13.0	12.0	27.0	111.0	32.0	126.0	130.0	197.0
$\text{SiO}_2$	170.0	157.0	171.0	150.0	171.0	203.0	185.0	174.0	182.0
DOC (mg/L)		4.6	3.5	4.8	4.7	4.2	4.2	4.4	4.8
FSS (mg/L)		31.2	23.3	280.6	130.6	116.8	62.9	174.0	102.2
pH		6.2	6.3	6.9	6.9	7.1	6.9	7.0	6.9

vial foi também bastante elevada, chegando em torno de 80% para  $\text{SO}_4^{2-}$ , 64% para  $\text{Ca}^{2+}$  e 42% para  $\text{Mg}^{2+}$ . Tais resultados podem ser justificados devido à formação geológica da bacia de drenagem, com presença de carbonatos e silicatos e, em termos de  $\text{SO}_4^{2-}$ , principalmente devido às influências dos aportes atmosféricos, conforme já citado.

## CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS SEDIMENTOS EM SUSPENSÃO

A composição química dos sedimentos em suspensão dos principais rios da bacia de drenagem do Piracicaba pode ser observada na Tab. 2.

Em função da presença de solos vermelhos lateríticos, as concentrações elevadas de Fe e Mn podem ser atribuídas à presença de óxidos de Fe e Mn presentes nas amostras de FSS. O aumento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em detrimento a  $\text{SiO}_2$  dá uma indicação do grau de alteração das ro-

chas na bacia de drenagem, sendo expresso pela razão  $R = \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ . O valor de R obtido para a bacia do rio Piracicaba foi de 1,8. De acordo com Leleyter (1998), quanto mais baixo o valor de R, maior o processo de alteração de rochas na bacia de drenagem.

O índice de maturidade química (ChM =  $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Na}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO})$ ) estabelecido por Konta (1985), confirmou o elevado grau de alteração de rochas observado na região, com um valor médio em torno de 10. Tal índice, quando comparado com rios de outras bacias, se mostrou o mais elevado. Dessa forma, quanto maior o índice de maturidade, mais intenso é o processo de alteração de rochas na bacia de drenagem.

A Tab. 3 apresenta os resultados das principais espécies químicas analisadas nos sedimentos em suspensão da bacia do rio Piracicaba, comparados com o sedimento padrão PAAS (Post Archean Australian Average Shale), definido por McLennan (1989).

**Tabela 2** – Composição química porcentual dos sedimentos em suspensão dos principais rios da bacia de drenagem do Piracicaba (presente estudo) e as respectivas porcentagens médias para os principais rios do mundo (Meybeck, 1984).

(%)	M. Mundial	pir 1	pir 2	pir 3	pir 4	pir 5	pir 6	pir 7	pir 8
SiO <sub>2</sub>	54.8	35.1	36.5	44.5	45.0	47.4	50.9	59.8	64.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.6	27.2	26.3	26.3	25.3	24.1	20.4	17.1	6.7
MgO	2.1	0.6	0.7	0.7	0.7	1.0	0.9	0.9	1.4
CaO	3.5	0.8	1.0	0.4	0.4	0.7	0.9	0.6	0.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.3	10.3	10.0	8.2	8.2	8.1	8.1	6.9	8.8
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.1	0.3	0.3	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
TiO <sub>2</sub>	0.7	1.2	1.3	1.1	1.0	1.0	1.2	1.1	1.3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.1	0.5	0.7	0.4	0.4	0.2	0.2	0.3	0.2
Na <sub>2</sub> O	1.4	0.4	0.5	0.2	0.3	0.5	0.7	0.3	0.4
K <sub>2</sub> O	1.8	1.4	1.4	3.3	2.3	2.1	1.7	1.6	1.6

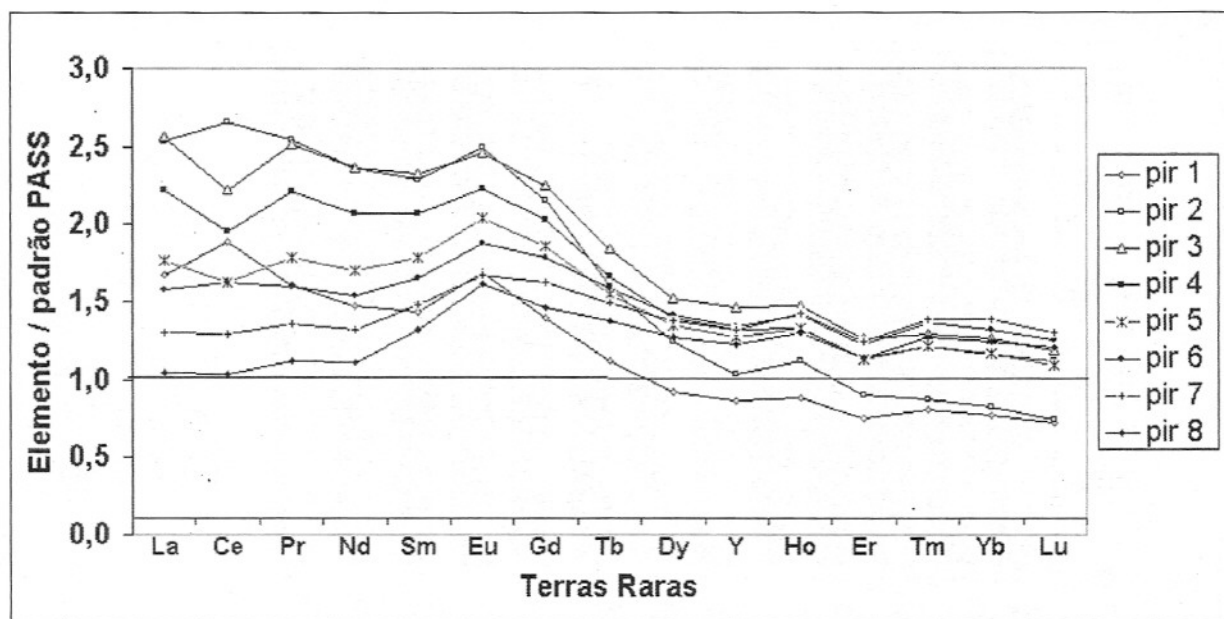
**Tabela 3** – Composição química dos sedimentos em suspensão da bacia do rio Piracicaba, em termos de terras raras e demais espécies químicas, comparadas com o sedimento padrão PAAS (McLennan, 1989). <sup>(1)</sup> Concentração média mundial (Martin & Meybeck, 1979)

(µg/g)	PAAS	pir 1	pir 2	pir 3	pir 4	pir 5	pir 6	pir 7	pir 8
Co	17 <sup>(1)</sup>	23.0	26.0	19.0	20.0	23.0	25.0	22.0	26.0
Sb		0.5	0.3	0.4	0.4	0.2	0.8	0.8	0.8
Pb	150 <sup>(1)</sup>	44.0	45.0	45.3	43.7	37.4	44.1	39.8	41.9
La	38.2	63.8	96.9	97.9	85.0	67.4	60.1	49.7	39.9
Ce	79.6	150.6	211.9	176.7	155.6	129.2	129.1	103.0	82.6
Pr	8.8	14.2	22.5	22.3	19.5	15.7	14.1	12.0	9.9
Nd	33.9	49.8	80.3	80.2	70.2	57.5	52.3	44.8	37.8
Sm	5.6	8.0	12.7	12.9	11.5	9.9	9.2	8.2	7.3
Eu	1.1	1.8	2.7	2.7	2.4	2.2	2.0	1.8	1.7
Gd	4.7	6.5	10.0	10.5	9.5	8.7	8.3	7.6	6.8
Tb	0.8	0.9	1.2	1.4	1.3	1.2	1.2	1.2	1.1
Dy	4.7	4.3	5.8	7.1	6.5	6.3	6.6	6.4	5.9
Y	27.0	23.2	27.9	39.4	35.6	34.4	36.3	35.7	33.1
Ho	1.0	0.9	1.1	1.5	1.3	1.3	1.4	1.4	1.3
Er	2.9	2.1	2.6	3.6	3.3	3.2	3.5	3.6	3.3
Tm	0.4	0.3	0.4	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6	0.5
Yb	2.8	2.2	2.3	3.6	3.3	3.3	3.7	3.9	3.5
Lu	0.4	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.5

<sup>(1)</sup> Concentração média mundial (Martin & Meybeck, 1979)

A Fig. 2 ilustra o comportamento das terras raras, normalizadas em função do PAAS, nos sedimentos em suspensão para toda a bacia de drenagem do rio Piracicaba. Pode ser observado que as distribuições de terras raras apresentam uma variação espacial interessante entre as estações de amostragens, diminuindo de montante a

jusante para as terras raras leves e aumentando no mesmo sentido para as terras raras pesadas, sendo bastante influenciadas pela litologia das sub-bacias de drenagem. De uma maneira geral, essas distribuições ilustram um enriquecimento em terras raras leves com relação ao PAAS e uma visível anomalia positiva em európio.



**Figura 2** – Diagrama de distribuição de terras raras presentes nos sedimentos em suspensão dos principais rios da bacia do Piracicaba. Dados em ppm, normalizados em termos do PAAS, Post Archean Australian Average Shale (McLennan, 1989).

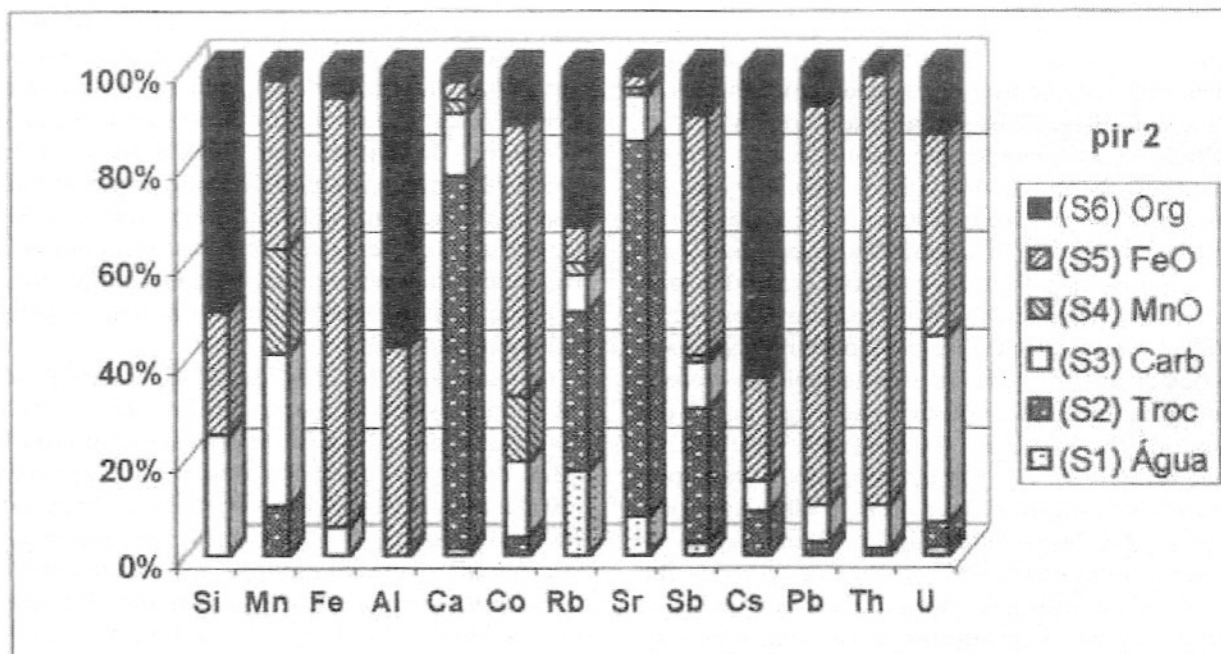
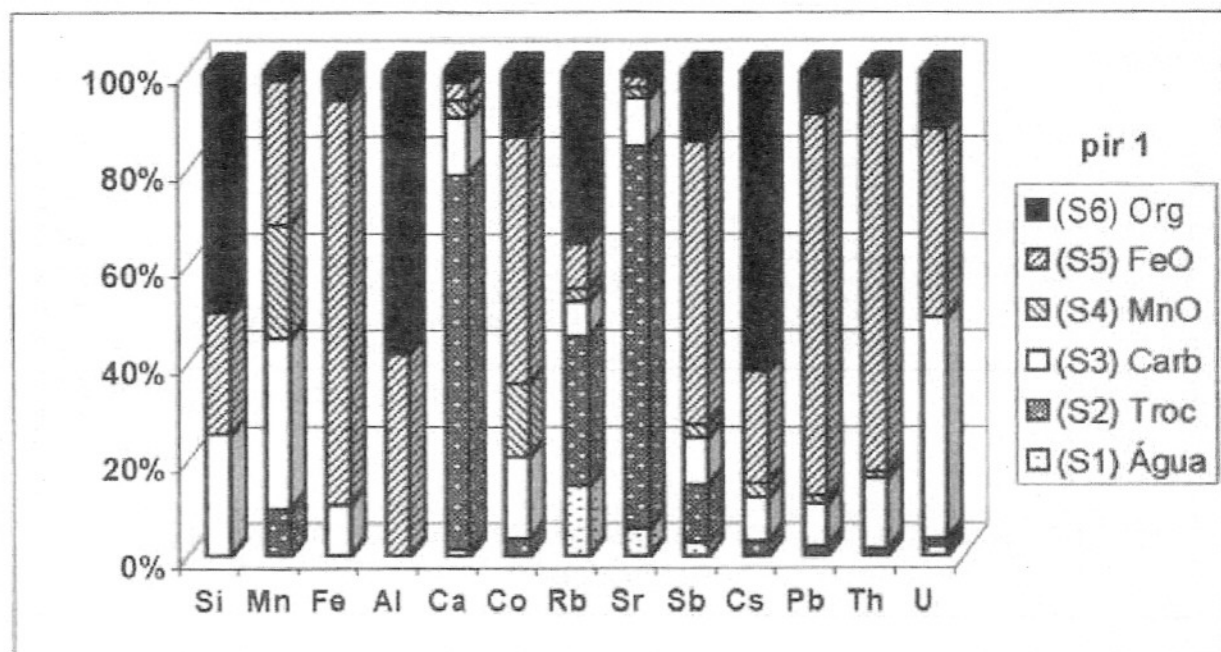
### EXTRAÇÃO SELETIVA DOS ELEMENTOS-TRAÇO

Os resultados da extração sequencial seletiva de algumas das principais espécies químicas dos sedimentos em suspensão dos rios da bacia do Piracicaba são apresentados na Fig. 3. Pode ser observado que, tanto os rios à montante da bacia de drenagem, Atibaia (pir 1) e Jaguari (pir 2), como à jusante, Piracicaba (pir 7) apresentaram distribuições semelhantes dos elementos nas diferentes frações extraídas, possivelmente associadas com o embasamento cristalino predominante na região. Para essas estações de amostragens, a grande maioria dos elementos se encontravam ligados à fração dos óxidos de ferro (Fe, Co, Sb, Pb, Th e U). Os elementos Si, Al, Rb e Cs apresentaram porcentagens muito baixas na fase lábil, independente das fases de extração. Como era de se esperar, apenas o Ca apresentou ligações fracas, associadas à fração trocável. Tais resultados se mostraram similares aos observados em estudos anteriores (Balistrieri & Chao, 1990; Samanidou & Fytianos, 1990; Manceau *et al.*, 1992; Levy *et al.*, 1992; Charlet, 1994; Stone *et al.*, 1994; Serpaud *et al.* 1994; Trolard *et al.*, 1995; Baruah *et al.*, 1996 Stumm & Morgan 1996; Gaiero *et al.*, 1997; Leleyter & Probst, 1999).

A Fig. 4 ilustra o comportamento dos elementos traço, extraídos dos sedimentos em suspensão, ligados à fração lábil ou biodisponível total (soma das frações S1 a S6) e as fortemente retidas na fração residual (composição química total menos a fração lábil). Para a bacia do rio Piracicaba como um todo, representado pelo ponto de amostragem mais à jusante (pir 7, no rio Piracicaba), considerado como foz da área de drenagem, pode ser observado que Si, Al, Rb e Cs, se encontram mais associados à fração residual, necessitando de um ataque ácido extremamente forte para serem disponibilizados em solução.

Os elementos Sb, Pb, Th e U se distribuíram em cerca de 40% na fração lábil e 60% na residual, enquanto o Fe e Co se apresentaram divididos em 50% para cada fração. As espécies químicas mais biodisponíveis foram Mn, Ca e Sr, com cerca de 80, 70 e 60%, presentes na fração lábil, respectivamente. Resultados similares foram observados em sedimentos fluviais por Al-Shukry *et al.* (1992) e Fanfani *et al.* (1997).

Os resultados da extração sequencial seletiva das terras raras dos sedimentos em suspensão dos rios da bacia do Piracicaba são apresentados na Fig. 5. De uma forma geral, pode ser observado que as terras raras se encontraram preferencialmente associadas às frações de



**Figura 3** – Distribuição percentual das principais espécies químicas, nas diferentes frações das extrações seletivas, para os sedimentos em suspensão dos principais rios da bacia do Piracicaba.



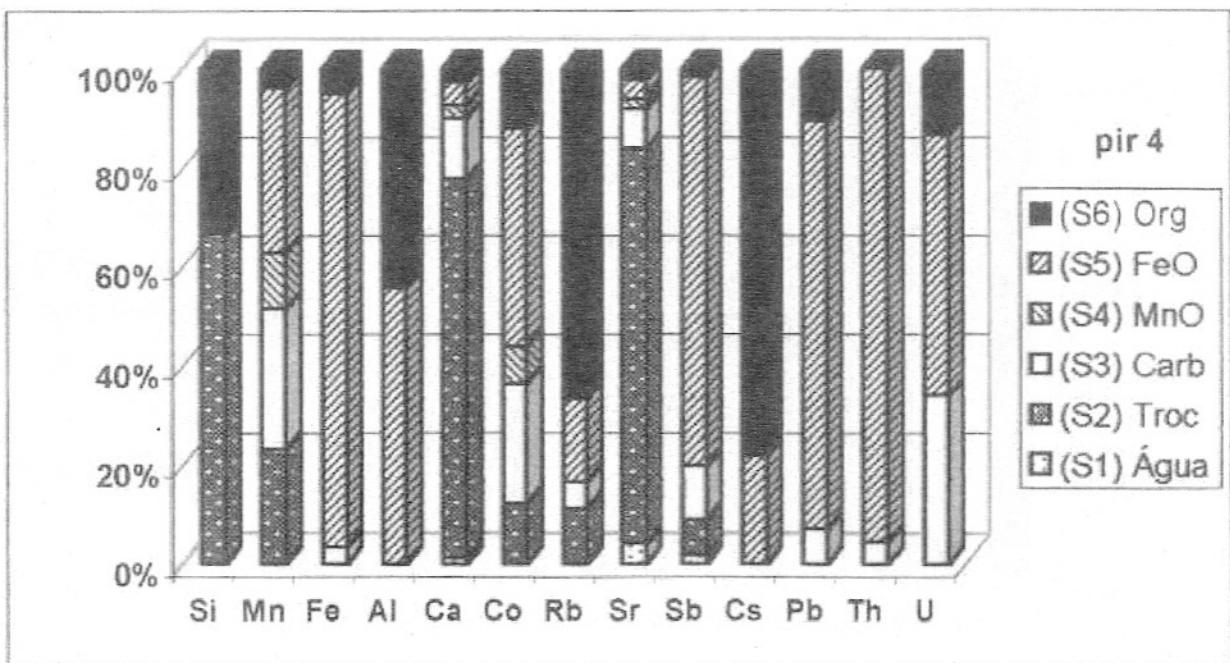
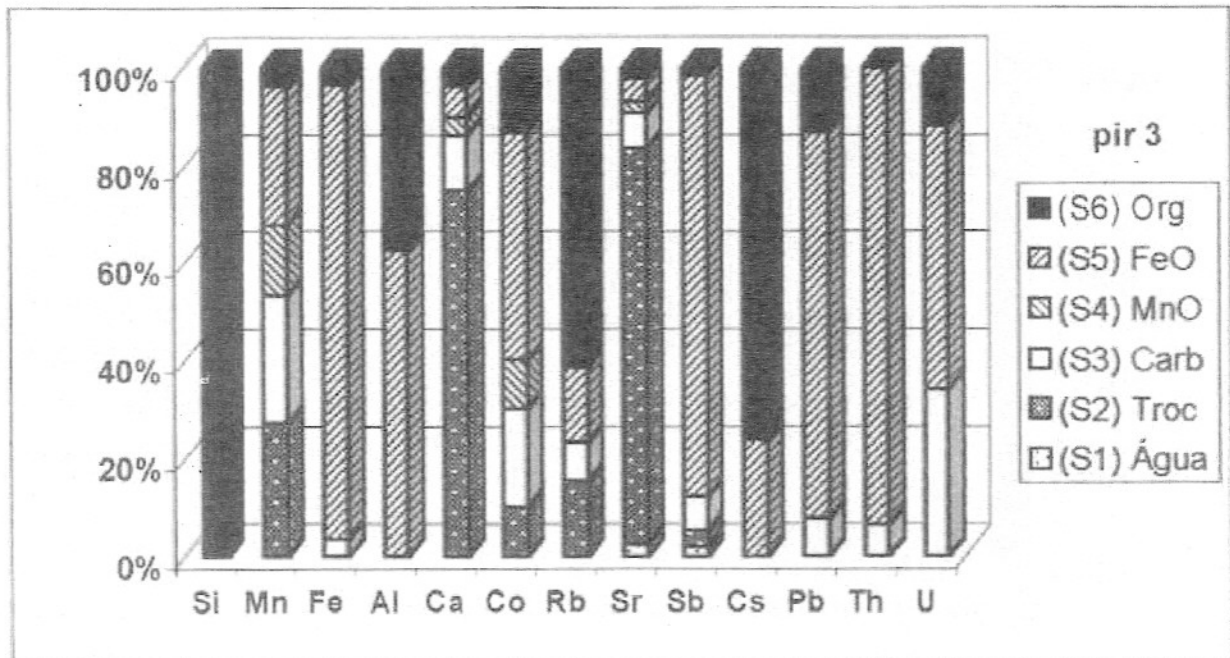


Figura 3 – (cont.)

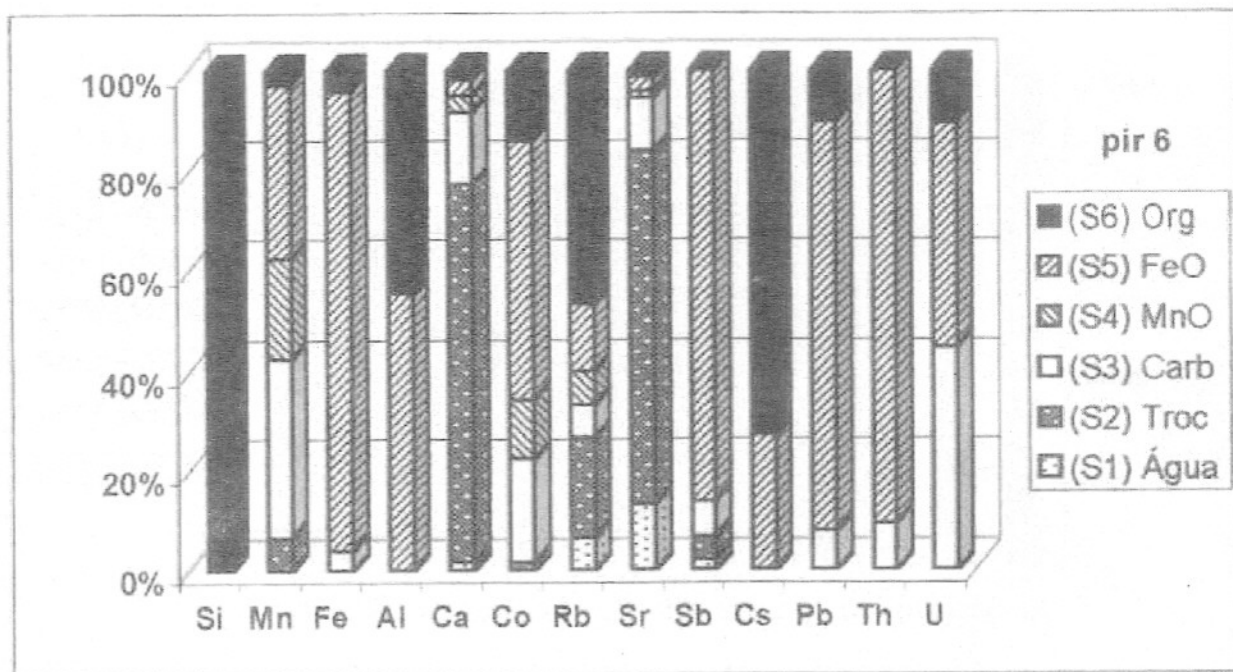
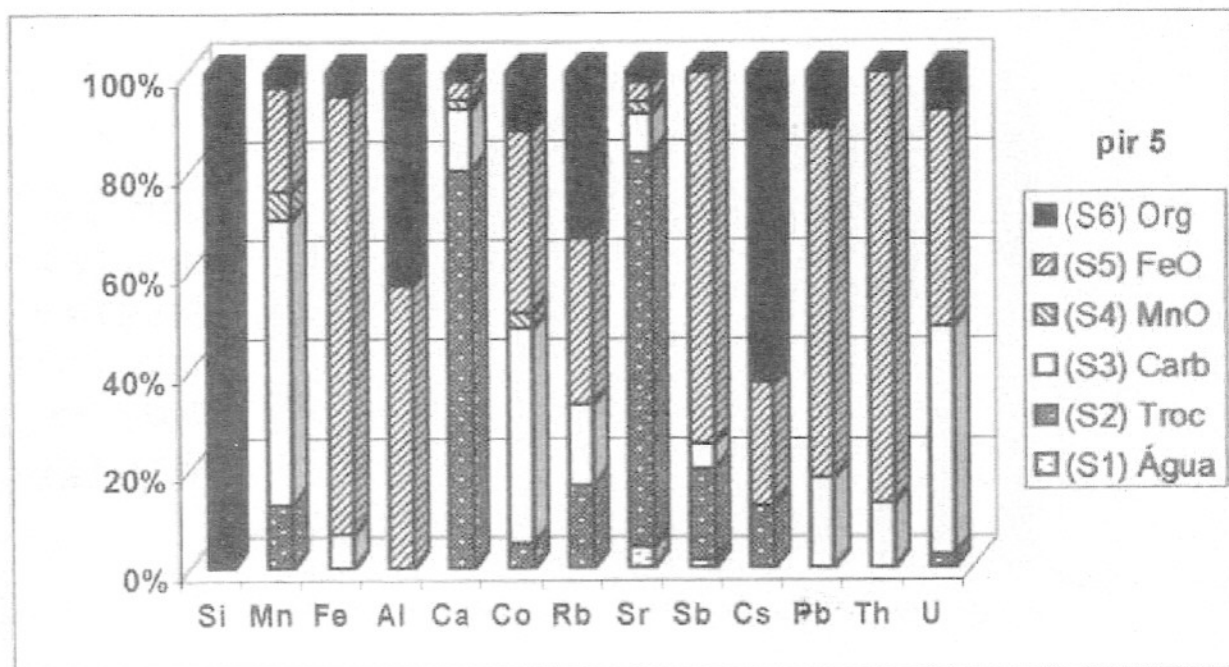


Figura 3 – (cont.)

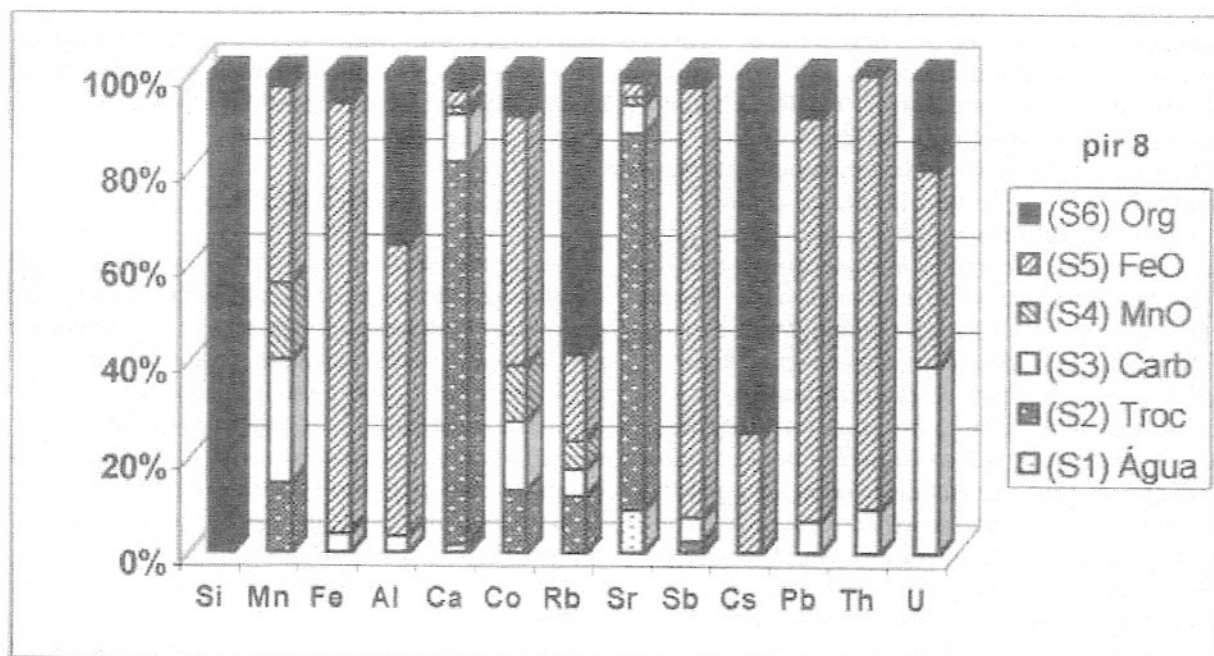
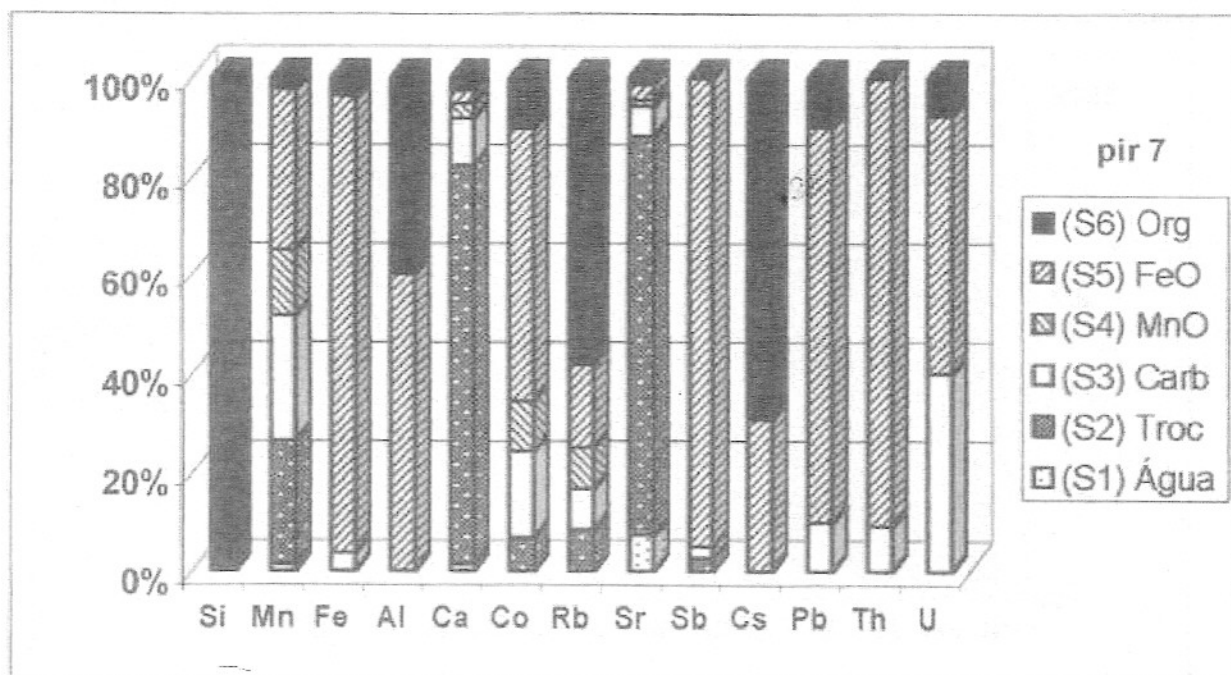
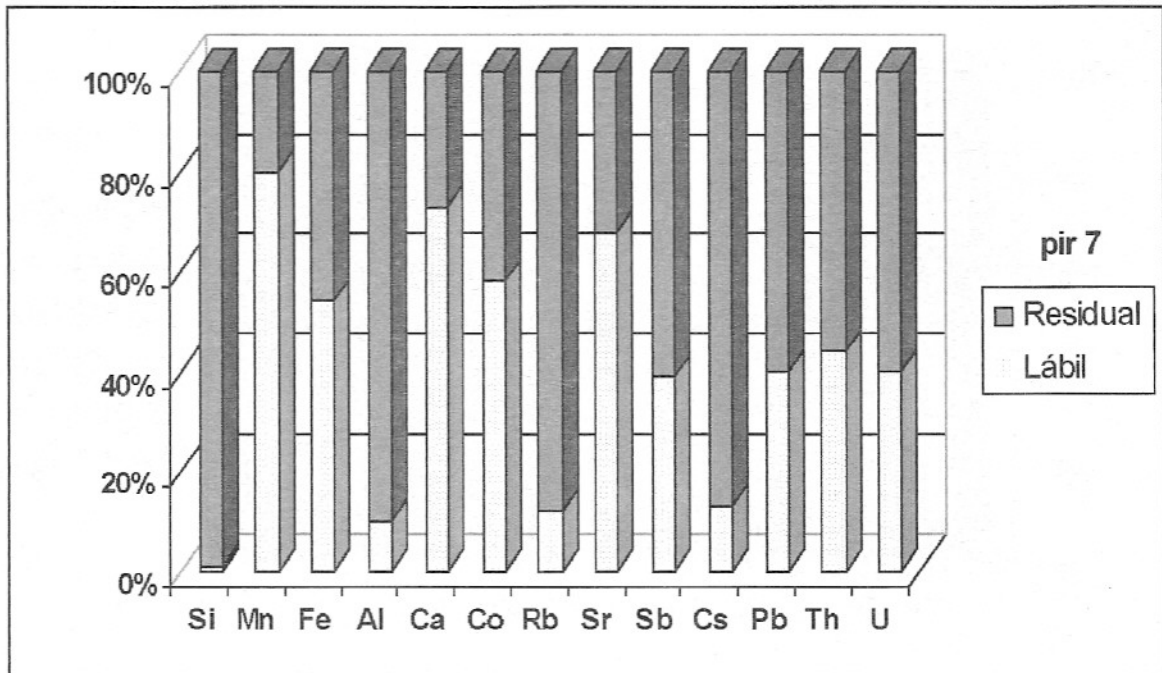


Figura 3 – (cont.)



**Figura 4** – Distribuição das principais espécies químicas, extraídas dos sedimentos em suspensão, ligados às frações lábil e residual, no ponto de amostragem mais a jusante no rio Piracicaba (pir 7).

óxidos de Fe (S5), ácido solúveis (S3) e matéria orgânica (S6). As terras raras leves tiveram uma predominância de fixação preferencial na fração matéria orgânica, em comparação com as terras raras pesadas, que para a bacia de drenagem total, representada pelo ponto de amostragem mais à jusante (pir 7, rio Piracicaba), mostrou a predominância da fração ligada aos óxidos de Fe, já justificado em função do ambiente de laterização dominante na região.

Outro aspecto importante a ser salientado é que, para esse mesmo ponto de amostragem, 60% das terras raras se encontram na fração residual e apenas 40% são lábeis. Para os rios à montante da bacia de drenagem (pir 1 e pir 2, rios Atibaia e Jaguari, respectivamente), as terras raras pesadas se encontram preferencialmente na fração lábil. E é exatamente nessa fração lábil que algumas terras raras pesadas permitiram extração na fração trocável, o que não aconteceu para os rios à jusante na bacia de drenagem, onde a fração residual foi superior.

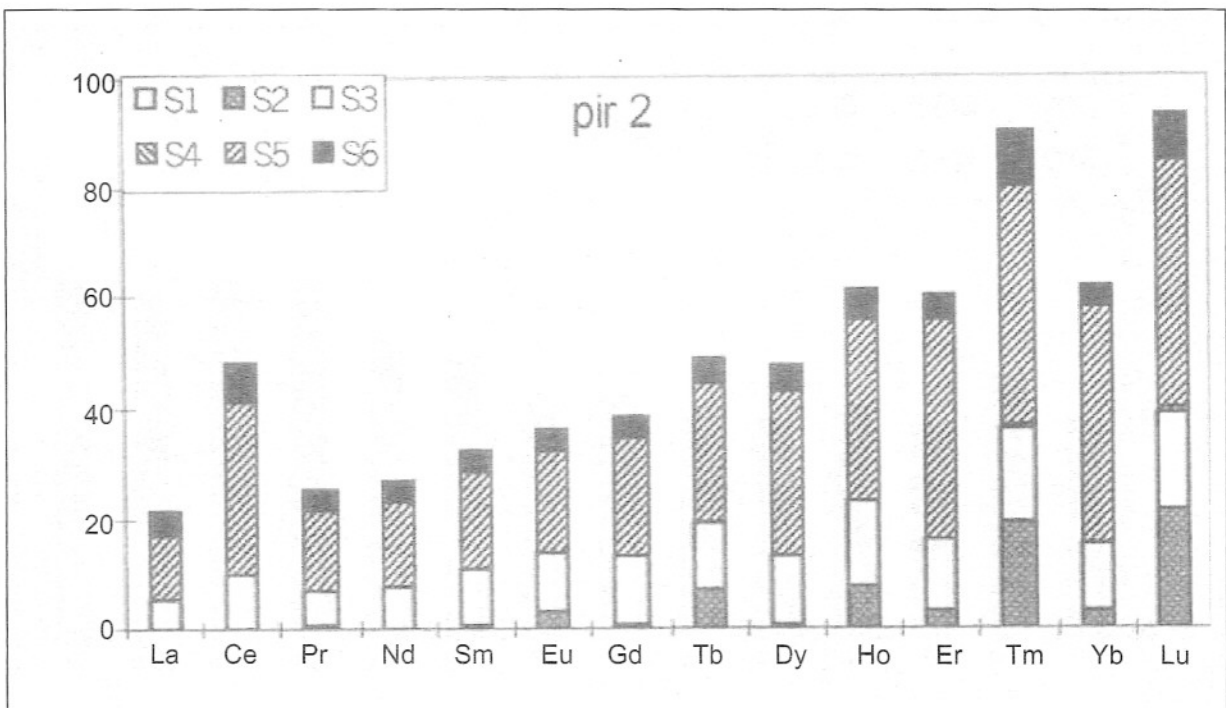
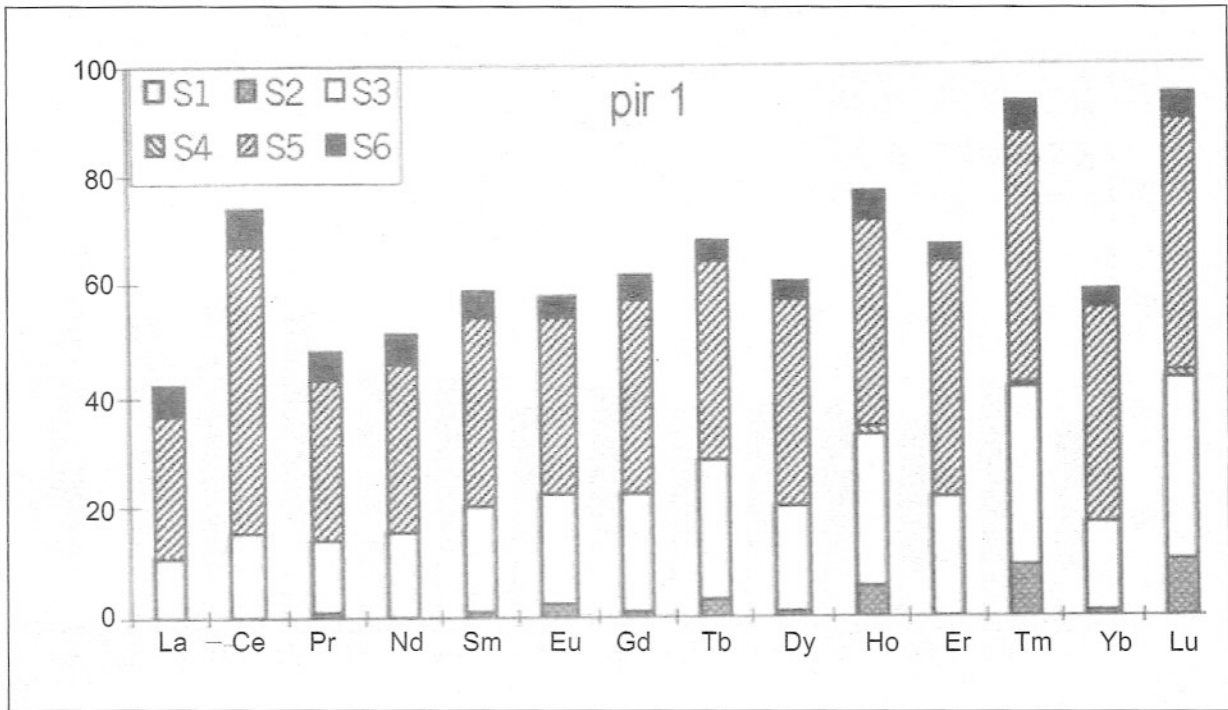
As frações lábeis dos sedimentos em suspensão dos rios da bacia do Piracicaba apresentam uma significativa anomalia positiva em Ce, possivelmente devido a uma acumulação de Ce nos óxidos de Fe. Como na fração residual foi verificada uma anomalia negativa de Ce, na amostra total inicial o equilíbrio foi atingido (Fig. 2) e nenhuma anomalia nesse sentido foi verificada.

As anomalias positivas de Eu, observadas para o material particulado em suspensão, são controladas tanto na fase lábil (particularmente na fração ácido solúvel, que se apresentou enriquecida em európio) como na fase residual. Tal anomalia positiva está possivelmente associada com a presença de feldspatos no material fluvial particulado em suspensão.

## CONCLUSÕES

Os resultados apresentados em termos da caracterização química das principais espécies químicas nos sedimentos em suspensão dos rios da bacia do Piracicaba, quer seja por meio do ataque de fusão alcalina, identificando a amostra total inicial ou pelo processo de extração seletiva, mostraram a não ocorrência da poluição dos principais elementos-traço, mas sim um acúmulo ou enriquecimento natural dessas espécies químicas na fração óxido de Fe, principalmente devido a presença de solos lateríticos.

O processo de extração seletiva utilizado, embora relativo a apenas uma campanha de amostragem durante o período chuvoso, permitiu determinar as principais frações nas quais os elementos-traço podem estar adsorvidos nos sedimentos fluviais no período estudado. Enquanto para os elementos-traço, a fração dominante foi a dos óxidos de Fe, as terras raras lábeis



**Figura 5** – Distribuição de terras raras nas diferentes frações das extrações seletivas, para os sedimentos em suspensão dos principais rios da bacia do Piracicaba.

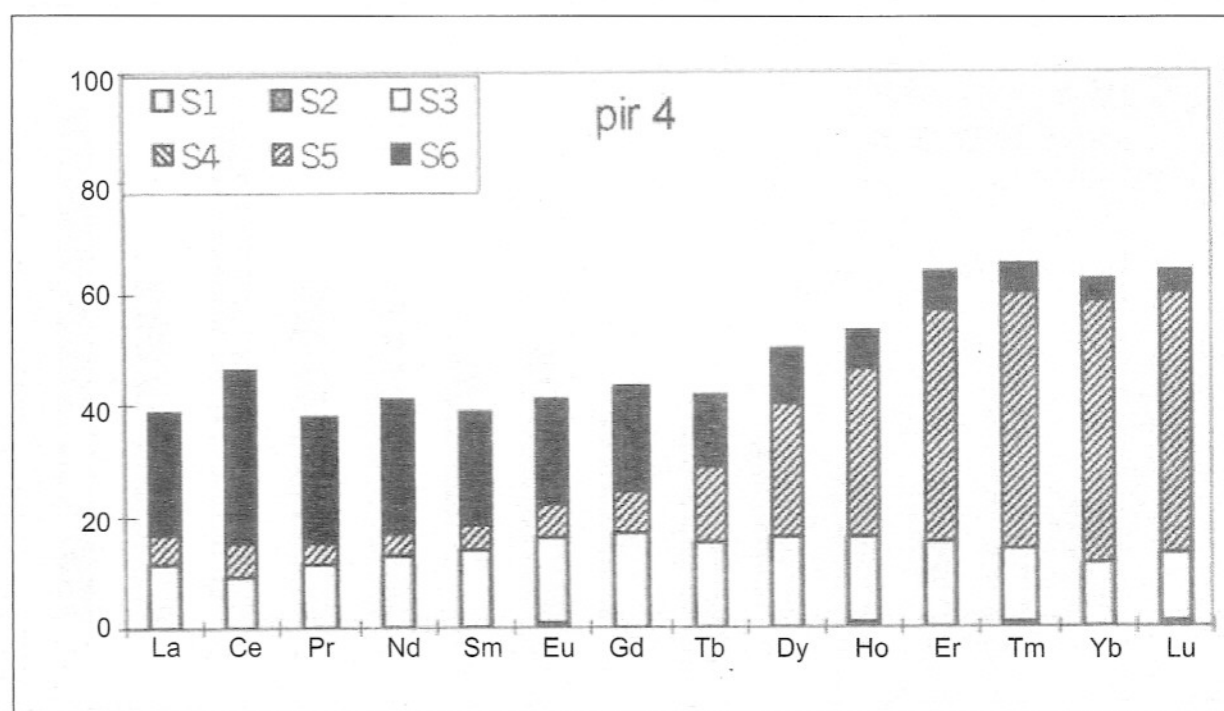
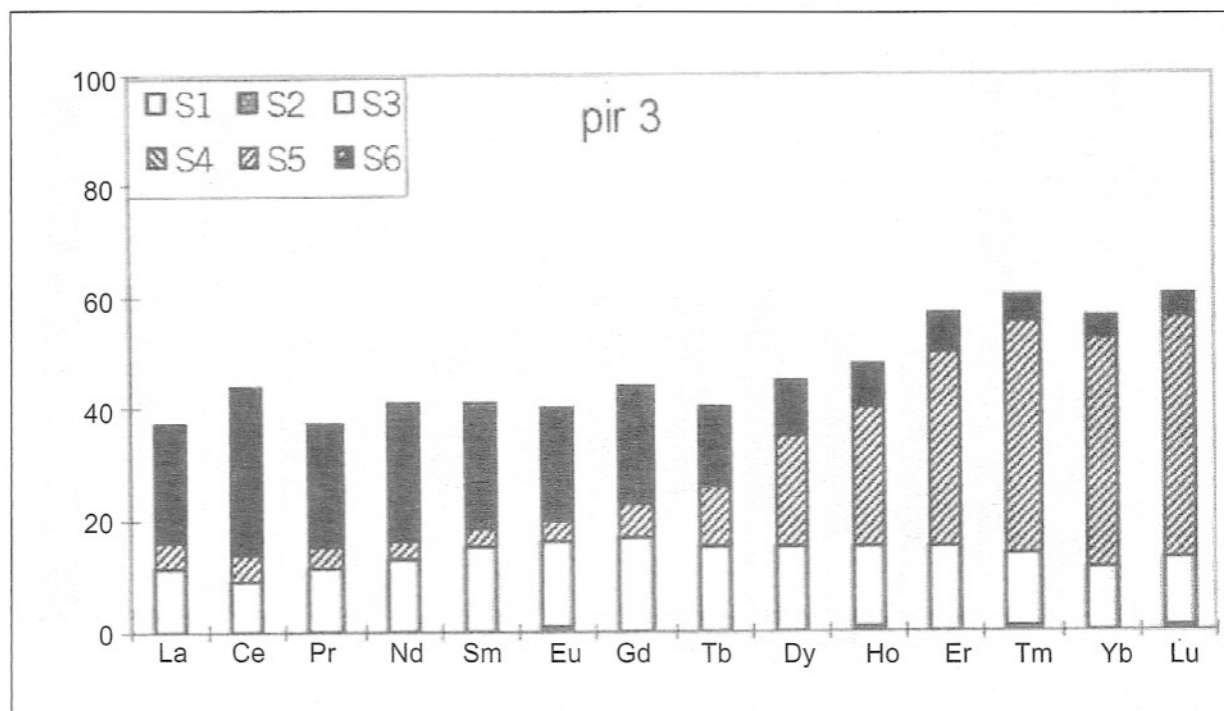


Figura 5 – (cont.)

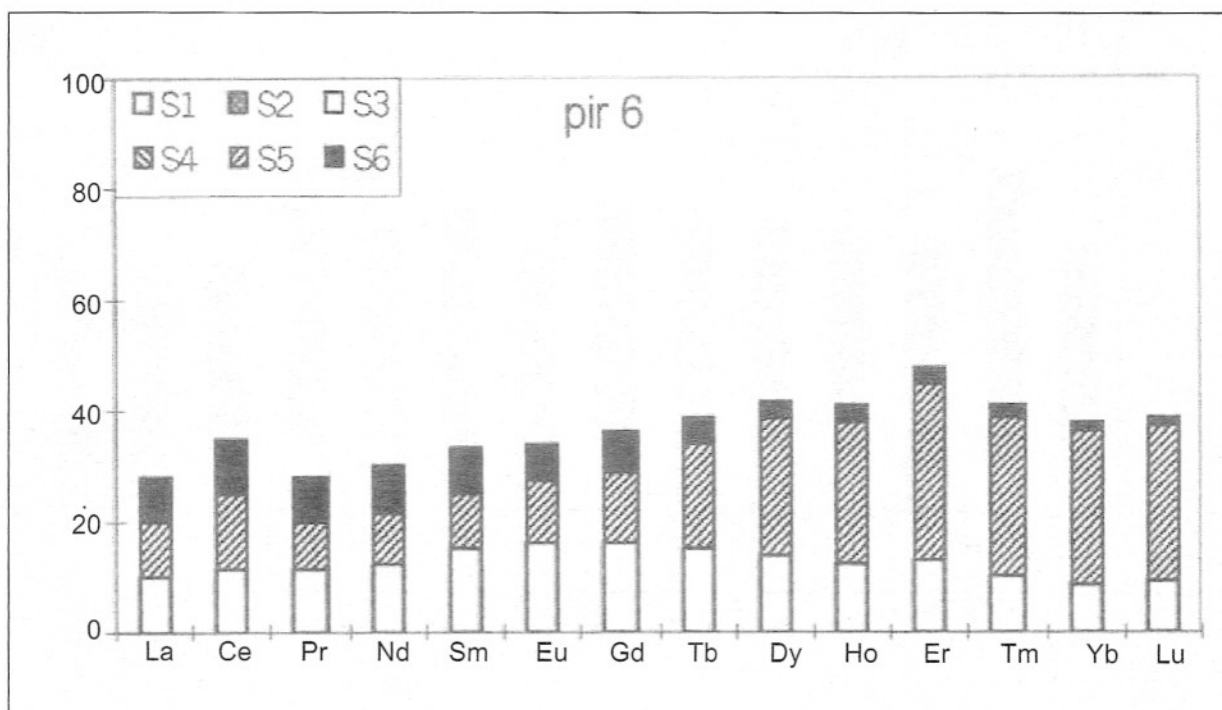
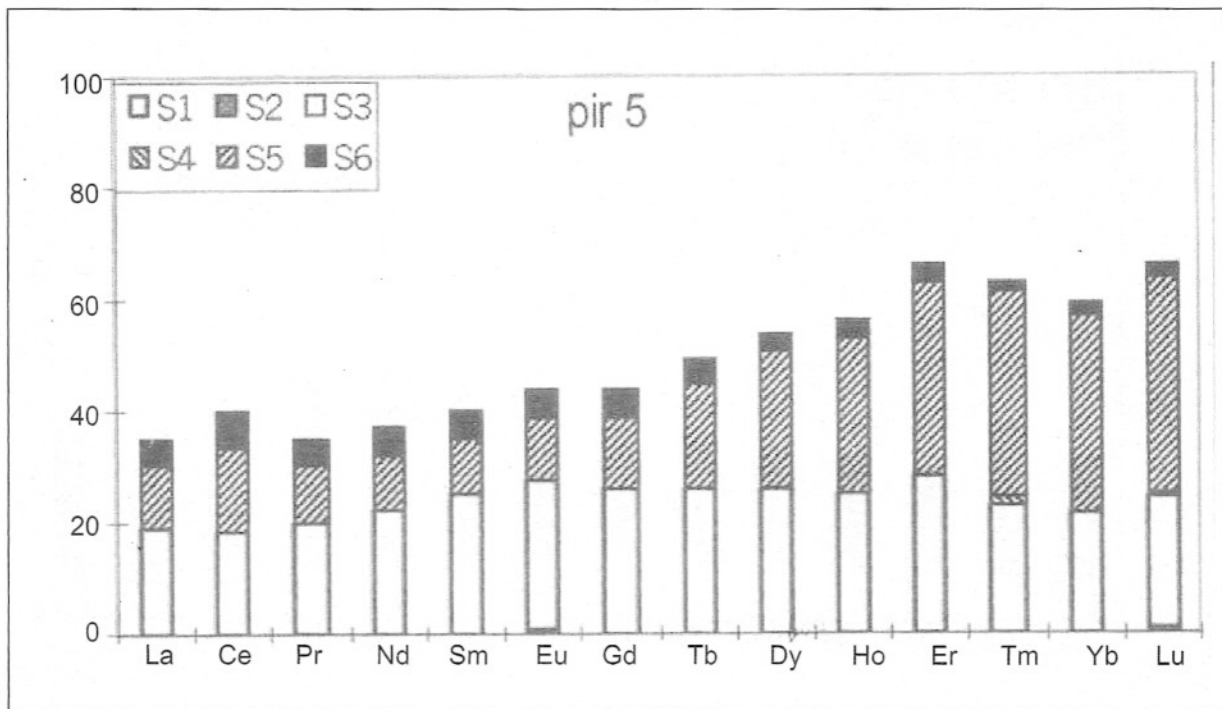


Figura 5 – (cont.)

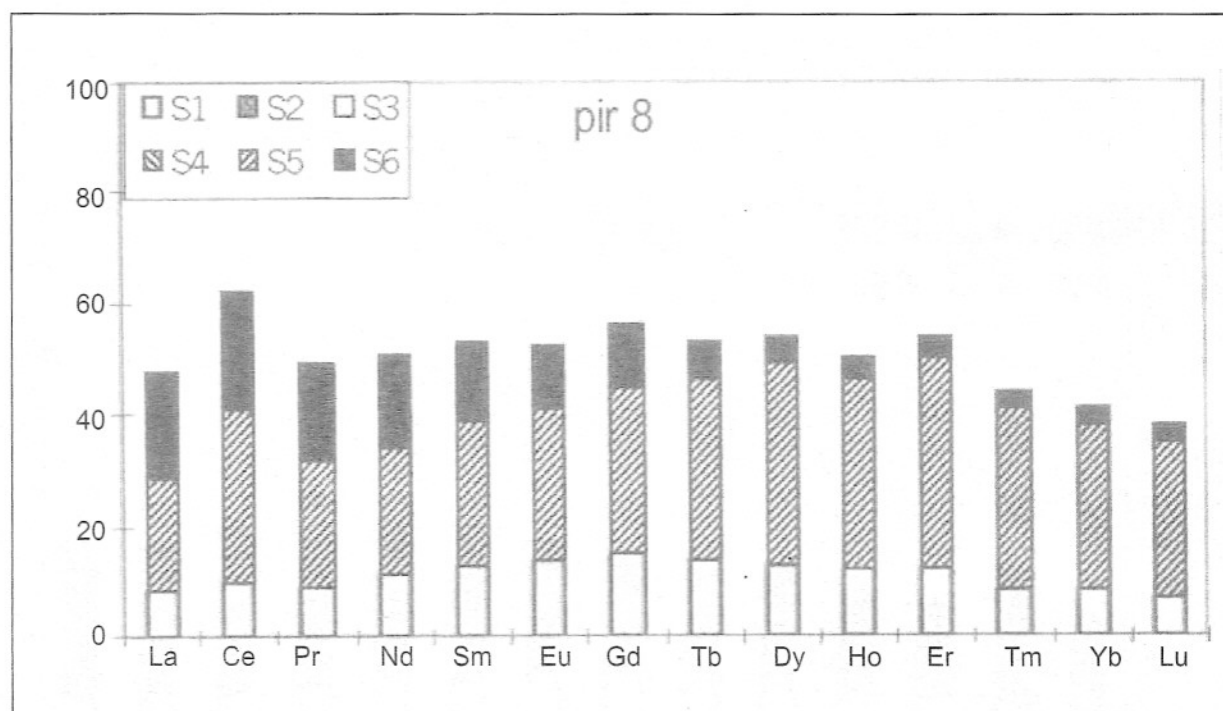
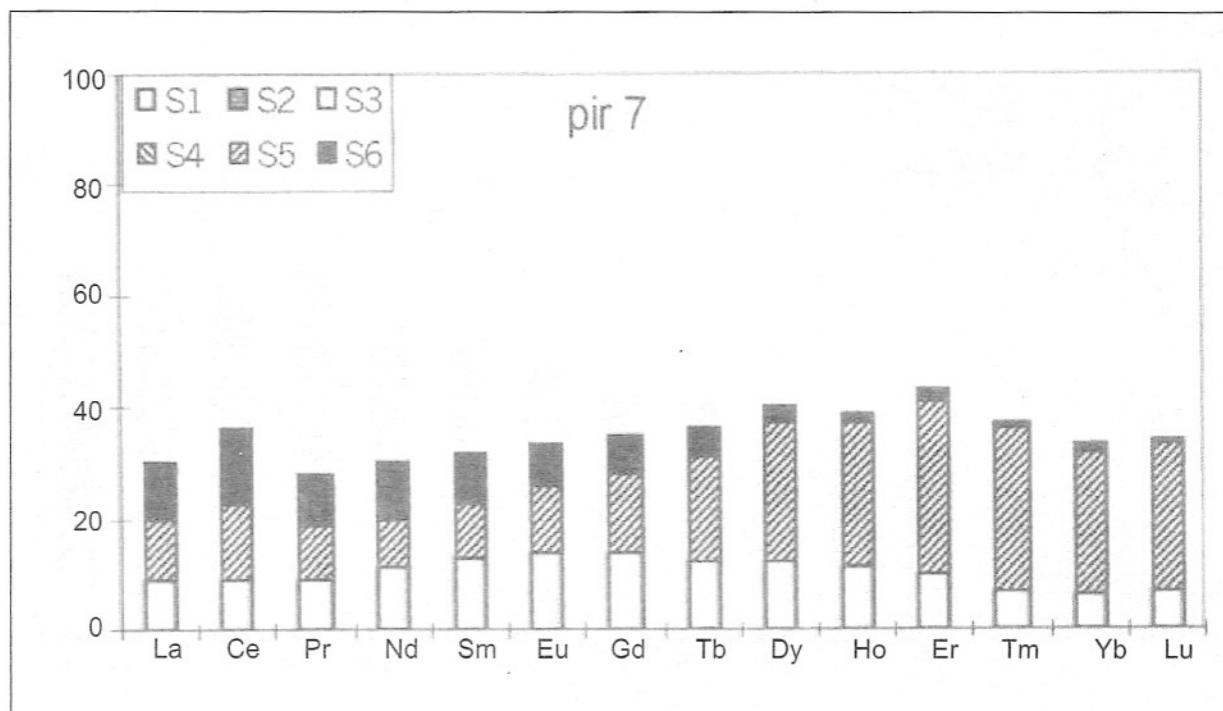


Figura 5 – (cont.)



se distribuíram nas frações carbonato, óxido de Fe e matéria orgânica.

As terras raras extraídas seletivamente dos sedimentos em suspensão apresentaram uma importante variabilidade espacial fluvial, com enriquecimento de terras raras médias na fração ácido solúvel, nos pontos de amostragem à jusante na bacia de drenagem. Nesse mesmo ponto de amostragem, 60% das terras raras se encontram na fração residual e apenas 40% são lábeis ou biodisponíveis. Para os rios à montante da bacia de drenagem (pir 1 e pir 2, rios Atibaia e Jaguari, respectivamente), as terras raras pesadas são as dominantes e se distribuem preferencialmente na fração lábil. A anomalia de Ce, observada nos sedimentos fluviais, é controlada pela abundância de óxido de Fe nessa fase particulada, enquanto a anomalia de Eu mostrou ser controlada tanto pela fase lábil como pela fase residual.

Os resultados aqui apresentados ilustraram o comportamento dos principais elementos traço nos sedimentos fluviais em suspensão, trans-

portados pelo rio Piracicaba e tributários mais importantes. Os resultados obtidos não podem ser generalizados para a bacia de drenagem em sua totalidade, uma vez que as amostragens realizadas não permitiram um estudo da sazonalidade e variabilidade espacial mais apropriada, possivelmente com balanço de massa e conservatividade de certas espécies químicas no complexo sortivo água-sedimento.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pelo suporte financeiro (proc. 2000/10895-5) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pela Bolsa de Produtividade em Pesquisa e à Universidade de São Paulo, por intermédio da Pró-Reitoria de Pesquisa, responsável pelo acordo de Cooperação Internacional USP/COFECUB, entre Brasil e a França, no qual esse trabalho foi parte integrante.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-SHUKRY, R. SERPAUD, B.; MATEJKA, G.; CAULLET, C. (1992) Spéciation des métaux lourds dans les sédiments d'un cours d'eau en aval d'un rejet industriel. *Environmental Technology*, **13**: 129-140.
- BALISTRERI, L.S. & CHAO, T.T. (1990) Adsorption of selenium by amorphous iron hydroxide and manganese dioxide. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **54**: 739-751.
- BARUAH, N.K., KOTOKY P., BHATTACHARYYA K.G. AND BORAH G.C. (1996) Metal speciation in Jhanji river sediments. *The science of the total environment*, **193**: 1-12.
- CHARLET, L. (1994) Reactions at the mineral-water interface, In *Chemistry of Aquatic systems: local and global perspectives*, Bidoglio G. and Stumm W. eds., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, Netherlands, pp 534.
- CHESTER, R. & ASTON, S.R. (1981) The partitioning of trace metals and transuranics in sediments. In: *Techniques for identifying transuranic speciation in aquatic environments*, 173-193, Vienna, IAEA.
- ELDERFIELD, H., UPSTILL-GODDARD, R.; SHOLKOVITZ, E.R. (1990) The rare earth elements in rivers, estuaries and coastal seas and their significance to the composition of ocean water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**: 971-991.
- FANFANI, L.; ZUDDAS, P.; CHESSA, A. (1997) Heavy metals speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering. *J. Geochemical Exploration*, **58**: 241-248.
- FELTRAN FILHO, A. (1982) Contribuição à análise fluviométrica da bacia do rio Piracicaba. Rio Claro, 188 p. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista.
- FÖRSTNER, U. (1993) Metal speciation: general concepts and applications. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **51**: 5-23.
- GAIERO, D.M.; ROMAN ROSS, G.; DEPETRIS, P.J.; KEMPE S. (1997) Spatial and temporal variability of total non residual heavy metals content in stream sediments from the suquia River system, Cordoba, Argentina. *Water, air and soil pollution*, **93**: 303-319.
- GOLDSTEIN, S.J. & JACOBSEN, S.B. (1988) Rare earth elements in rivers waters. *Earth and Planetary Science Letters*, **89**: 35-47.

- KONTA, J. (1985) Mineralogy and chemical maturity of suspended matter in major world rivers sampled under the Scope/Unep project. In: *Transport of Carbon and Minerals in Major World Rivers*, part 3, Degens, E.T. ed. Mitt. Geol. Palaont. Inst. Univ. Hamburg, Scope/Unep, Sonderband, **58**: 569-592.
- LELEYTER, L. (1998) Spéciation chimique des éléments majeurs, traces et des terres rares dans les matières en suspension et dans les sédiments de fond des cours d'eau: Application aux fleuves de Patagonie (Argentine), à la Piracicaba (Brésil), à l'oued Sebou (Maroc) et à l'Ill (France). PhD thesis, University Louis Pasteur, Strasbourg, 297 p.
- LELEYTER, L. & PROBST, J.L. (1999) A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **73** (2): 109-128.
- LEVY, D.B.; BARBARICK, K.A.; SIEMER, E.G.; SOMMERS, L.E. (1992) Distribution and partitioning of trace metals in contaminated soils near Leadville, Colorado. *J. Environ. Qual.*, **21**: 185-195.
- McLENNAN, S.M. (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of the provenance and sedimentary process. In: *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*. Lipin, B.R. and McKay G.A. eds, Washington, USA. *Reviews in mineralogy*, **21**: 169-200.
- MANCEAU, A.; CHARLET, L.; BOISSET, M.C.; DIDIER, B.; SPADINI, L. (1992) Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides. From microscopic to macroscopic. *Applied Clay Science*, **7**: 201-223.
- MARTIN, J.M. & MEYBECK, M. (1979) Elemental mass balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry*, **7**: 173-206.
- MEYBECK, M. (1984) Les fleuves et le cycle géochimique des éléments. PhD thesis, Univ. Pierre et Marie Curie, Paris 6e., 558p.
- MORTATTI, J.; RODRIGUES, J.C.; FERRAZ, F.F.B.; BORTOLETTO Jr., M.J.; PROBST, J.L. (1999) Erosion balance of the Piracicaba river basin (Sao Paulo, Brazil). *Proceedings International Symposium Manaus 99 on Hydrological and geochemical Processes in Large Scale River basins*, November 15-19, 1999, Manaus, Brazil, p. 122.
- PELLEGRINO, G.Q. (1995) Análise espacial-temporal de dados hidrológicos da bacia do rio Piracicaba. Piracicaba, 117 p. Dissertação de Mestrado. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Universidade de São Paulo.
- RICHEY, J.E.; MEADE, R.H.; SALATI, E.; DEVOL, A.H.; NORDIN, C.F.; SANTOS, U.M. (1986) Water Discharge and Suspended Sediment Concentrations in the Amazon River. *Water Resources Research*, Washington, **22**(5): 756-764.
- SAMANIDOU, V. & FYTIANOS, K. (1990) Partitioning of heavy metals into selective chemical fractions in sediments from rivers in the northern Greece, In *Metals Speciation, Separation, and Recovery*, (Patterson JW. and Passino R. eds., Lewis Publishers, Inc., Chelsea, MI, United States, pp 463-472.
- SÃO PAULO (1994) Secretaria de Estado do Meio Ambiente. Coordenadoria de Planejamento Ambiental. Bacia do Rio Piracicaba: estabelecimento de metas ambientais e reenquadramento dos corpos d'água. São Paulo, 81p.
- SAMUEL, J.; ROUAULT, R.; BESNUS, Y. (1985) Analyse multiélémentaire standardisée des matériaux géologiques en spectrométrie d'émission par plasma à couplage inductif. *Analisis*, **13**: 312-317.
- SERPAUD, B.; AL-SHUKRY, R.; CASTEIGNAU, M.; MATEJKA, G. (1994) Adsorption des métaux lourds par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Revue des Sciences de l'eau*, **7**: 343-365.
- SHOLKOVITZ, E.R. (1992) Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth and Planetary Science Letters*, **114**: 77-84.
- STONE, A.T.; GODTFREDSSEN, K.L.; DENG, B. (1994) Sources and reactivity of reductants encountered in aquatic environments. In *Chemistry of aquatic systems: Local and Global Perspectives*, Bidoglio G, Stumm W. eds., Kluwer academic publishers. Dordrecht, Boston, London, Netherlands, pp 337-374.
- STUMM, W. & MORGAN, J.J. (1996) *Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters*, Third ed., John Wiley and sons eds., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1022 p.

TACHIKAWA, K.; JEANDEL, C.; DUPRÉ, B. (1997) Distribution of rare earth elements and neodymium isotopes in settling particulate material of the tropical Atlantic Ocean. *Deep-Sea Research I*, **44**: 1769-1792.

TROLARD, F.; BOURRIE, G.; JEANROY, E.; HERBILLON, A.J.; MARTIN, H. (1995) Trace metals in natural iron oxides from laterites: A study using selective kinetic extraction. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **59**: 1285-1297.