



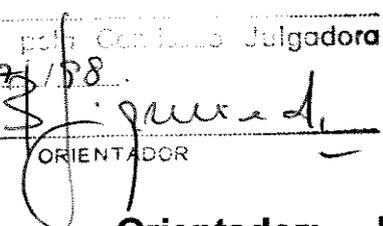
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA METALOGÊNESE

ROBSON HENRIQUE PINTO DA SILVA

**GEOQUÍMICA E IMPACTO AMBIENTAL DO ARSÊNIO NO  
VALE DO RIBEIRA (SP-PR)**

Dissertação apresentada ao Instituto  
de Geociências como requisito  
parcial para obtenção do título de  
Mestre em Geociências.

Este exemplar corresponde à  
redação final da tese defendida  
por \_\_\_\_\_  
e aprovada pela Comissão Julgadora  
em 30/07/98.

  
ORIENTADOR

**Orientador:** Prof. Dr. Bernardino Ribeiro Figueiredo

CAMPINAS - SÃO PAULO  
NOVEMBRO - 1997

Si38g

25462/BC



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

**ROBSON HENRIQUE PINTO DA SILVA**

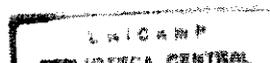
**GEOQUÍMICA E IMPACTO AMBIENTAL DO ARSÊNIO NO  
VALE DO RIBEIRA (SP-PR)**

Dissertação apresentada ao Instituto  
de Geociências como requisito  
parcial para obtenção do título de  
Mestre em Geociências.

**Orientador:** Prof. Dr. Bernardino Ribeiro Figueiredo

**CAMPINAS - SÃO PAULO  
NOVEMBRO - 1997**

3821731



UNIDADE	BC		
N.º CHAMADA:			
V.	Ex.		
TOMBO BC/	35463		
PROC.	395/98		
C	<input type="checkbox"/>	D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00		
DATA	15/10/98		
N.º CPD			

CM-00117047-1

Silva, Robson Henrique Pinto da  
Si38g Geoquímica e impacto ambiental do arsênio no Vale do  
Ribeira (SP-PR): área de metalogênese/Robson Henrique  
Pinto da Silva - Campinas, SP: [s.n.], 1997.

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

1. Arsênio. 2. Impacto ambiental. 3. Geoquímica. 4.  
Mineralizações de chumbo e zinco. I. Figueiredo, Bernardino R. II.  
Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências. III.  
Título.



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

**AUTOR: ROBSON HENRIQUE PINTO DA SILVA**

**TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: GEOQUÍMICA E IMPACTO AMBIENTAL DO  
ARSÊNIO NO VALE DO RIBEIRA**

**ORIENTADOR: Bernardino Ribeiro Figueiredo**

Aprovada em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

**PRESIDENTE:**

**EXAMINADORES:**

Prof. Dr.

- Orientador

Prof. Dr.

Prof. Dr.

Campinas, 07 de novembro de 1997



**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**DEPTO DE METALOGÊNESE E GEOQUÍMICA**

**GEOQUÍMICA E IMPACTO AMBIENTAL DO ARSÊNIO  
NO VALE DO RIBEIRA (SP-PR)**

**RESUMO**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Robson Henrique Pinto da Silva**

O Vale do Ribeira, dentro da Faixa de Dobramentos Apiaí, comporta depósitos de chumbo e zinco, dos tipos Panelas e Perau, cuja atividade de mineração, durante anos, gerou a contaminação dos sedimentos ativos do rio Ribeira de Iguape que drena a região por arsênio. O objetivo deste trabalho foi entender melhor o comportamento geoquímico do arsênio na gênese e alteração dos minérios de chumbo e zinco do Vale do Ribeira, assim como em sedimentos e águas superficiais sob influência desses minérios. Para isto, com o intuito de reconhecer as fases de arsênio presentes nos minérios, foram utilizados métodos petrográficos óticos e análises qualitativa/quantitativa por microsonda/microscopia eletrônica, além de difração de raios-X. O estudo do impacto ambiental do arsênio foi realizado através de análises químicas por espectrometria de absorção atômica em sedimentos de corrente, coluna de sedimentos e águas superficiais, além de rejeitos de mineração. Os resultados evidenciaram o impacto ambiental do arsênio nos sedimentos de correntes do rio Ribeira de Iguape, tendo as suas concentrações alcançando os níveis mais altos nas proximidades das áreas de mineração. A contaminação dos sedimentos mais recentes da coluna de sedimentos indicou a fonte antropogênica como causa provável. Em adição, teores significativos do elemento, entre outros metais, foram encontrados nos rejeitos de mineração. Nas águas do rio Ribeira os teores de arsênio estiveram abaixo dos limites recomendados. O estudo dos minérios revelou a presença de minerais de arsênio, tais como, arsenopirita e a solução sólida tennantita-tetraedrita, principalmente nos depósitos tipo-Panelas, refletindo uma influência da própria gênese dos minérios. A alteração dos minérios mostrou minerais como piromorfita e óxidos de ferro como prováveis "fixadores" do arsênio. Observou-se também nas rochas encaixantes do minério alteradas uma alta correlação do arsênio com o fósforo. Isto sugere que o arsênio que é eventualmente liberado da alteração de suas fases minerais primárias sofre restrições na sua liberação para o ambiente superficial. Portanto, é possível que a contaminação por arsênio presente nos sedimentos de corrente do rio Ribeira de Iguape esteja relacionada com a descargas adicionais de arsênio enriquecido nos subprodutos resultantes da atividade de mineração ocorrida na região.



**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**DEPTO DE METALOGÊNESE E GEOQUÍMICA**

**GEOQUÍMICA E IMPACTO AMBIENTAL DO ARSÊNIO  
NO VALE DO RIBEIRA (SP-PR)**

**ABSTRACT**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Robson Henrique Pinto da Silva**

The sedimentary and volcanic rocks of the Ribeira Valley, in the Apiaí Fold Belt, host a variety of Pb-Zn deposits, which were formed by syngenetic (Perau-type) and epigenetic (Painas-type) models. Long-term mining activities originated a toxic contamination by arsenic in the stream sediments of the Ribeira de Iguape river that drains the region. The purpose of this work was to determine the geochemical behavior of arsenic in the genesis ore and subsequent supergenic alteration of the Pb-Zn ore bodies of the Ribeira Valley as well as in the stream sediments and surface water in areas adjacent to mineralized zones. The study of the arsenic-bearing minerals ore was carried out by conventional petrography, X-ray diffraction and qualitative and quantitative analyses using scanning electron microscopy and electron microprobe. The chemical investigation of stream sediments, sediment columns, surface water and mining wastes was performed by using atomic absorption photo spectrometry. The results indicated the contamination of the stream sediments of the Ribeira de Iguape river for arsenic, mainly in sectors close to mining areas. The arsenic concentrations found in the younger sediments of the sediment columns is related to a probable anthropogenic source. In addition, significant concentrations of arsenic, among other metals, were found in the mining and tailings wastes. The concentrations of arsenic in the Ribeira river water were below the recommended limits. The study of the primary ore revealed the presence of arsenic-bearing minerals such as arsenopyrite and the tennantite-tetrahedrite solid solution, mainly in the Painas deposit-type. In the supergenic zone comprises piemorphite and iron oxides as the most probable arsenic phases. The weathered wallrocks are marked by a high correlation between As and P suggesting the existence of chemical restrictions for the liberation of arsenic to the environment. These data indicate that the contamination of the sediments for arsenic in the Ribeira Valley is associated with additional discharge of arsenic rich byproducts derived from the past mining activities in the region.

*“ Uma nova visão das coisas pode apanhar-nos como o fuzilar de um raio. Mas isso não quer dizer que não podemos avaliar, crítica e racionalmente, nossos pontos de vistas anteriores à luz dos novos.”*

*Karl Popper*

### **Ponto de mutação**

*A ciência é a natureza  
E a natureza inspira a arte  
A ambivalência das coisas faz parte  
Descarte Descartes  
Tudo é híbrido, anfíbio e em mutação  
Ambas as partes de uma mesma divisão  
As imperfeições do estado da arte  
O homem volúvel e a ciência em evolução  
A inconsistência dos conceitos  
Sãos  
Os pretextos da própria razão  
Do ser de ser  
Decerto das incertezas  
As impurezas dos frutos  
E os curtos processos em compreender  
Compreendido entre a arte e a ciência  
Sempre a mesma insistência  
No desejo de viver  
A natureza do querer (é poder)*

O autor

## AGRADECIMENTOS

---

**U**m bom número de pessoas e instituições colaboraram de forma direta ou indiretamente para a realização deste trabalho. Sei que todos tinham coisas mais interessantes a fazer, e por isso lhes sou grato. Assim, tendo uma participação decisiva ou não, eu gostaria de agradecer:

Ao Prof. Dr. Bernardino Ribeiro Figueiredo, não somente pela valiosa orientação, sugestões e discussão de idéias para esta dissertação, mas também pelo espaço que possibilitou, para mim, ter contato com as ciências ambientais. Ainda me lembro da ocasião em que leu o primeiro rascunho da primeira parte deste trabalho e me explicou – sem usar esta palavra – que estava ruim. Ele leu os rascunhos sob várias formas desde então e, com frequência, fez julgamentos penetrantes de forma igualmente diplomática.

À CAPES – Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e a FAPESP – Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo apoio de bolsas de estudos.

À CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, na pessoa do Geólogo (mestre também nesta data) Roberto Padula de Moraes (Laite) pelas amostras cedidas. Ele também deu muitas sugestões sobre procedimentos de amostragem e trabalhos laboratoriais.

À Profa. Dra. Jacinta Enzweiler, pelas sugestões e críticas e apoio nas análises de raios-X.

À Química Aparecida, pela ajuda nas análises químicas.

À UnB – Universidade de Brasília pelas análises de microsonda.

Ao IAG – Instituto Astronômico e Geofísico (USP), pelas análises de microscopia eletrônica.

Aos amigos Geólogos Gilberto de Lima, Marcelus Glaucus, Marco Aurélio, e ao Prof. Heitor Maia que viram a minha imagem refletida neste trabalho.

À Marisa Franzoni, pelo incansável apoio que tem me dado, o que facilitou, sem dúvida, em muito, a minha vida (bons sonhos).

À Ana Karla, por sua grande força.

A Secretária Valdirene, pelo seu empenho, paciência e grande amizade.

Ao Motorista e amigo Juarez, pelo auxílio nas coletas de amostras e no constante bom humor e disposição em campo (ingredientes importantes para o sucesso de qualquer trabalho).

Às bibliotecárias da UNICAMP, em especial Dora (atrasado de novo?!), Márcia e Cássia, por estarem sempre a disposição.

Ao amigo Geólogo Claudemiro que me acolheu grandemente em Brasília durante as minhas análises químicas na UnB.

Ao Geólogo Júlio Valente, pelas dicas e sugestões de material bibliográfico, muitos deles de suma importância para a realização deste trabalho.

Ao Técnico Deivison e a Técnica Etna, pela confecção das amostras.

Aos amigos Júlio Recuero, Petáin, Zé Mário, Zé Minino, Miguel, Wagner, Hector, Enrico, Márcio, Marcelo Braghin, Ronaldo, Paulo (Monge), Guilherme, Zé Renato, Neivaldo, Ricardo (blau blau), Penteado, Wilson (tonelada), Sícole (Cubão), Manoel, Amintas, André, Mauro, Gutemberg, Paulo Moura, Dailto, César, Amadou, Marco Poli e as amigas Silvia Rolin, Carla, Regla, Silvania, Márcia, Regina, Irian, Zulu, Andréia e Patrícia pelo companherismo e grande amizade durante o mestrado.

Aos meus familiares Darcy, João, Gorete, Gisélia, Do Carmo, Gerson e a Lúcia, que me acolheram confortavelmente e me deram total apoio.

E por fim, à Deus, que tem se revelado sutilmente poderoso em vários momentos da minha vida.

Aos meus pais,  
Berenice Pinto da Silva e  
Renan Miranda da Silva  
e ao meu irmão Raul Miranda da Silva.

## SUMÁRIO

RESUMO	
ABSTRACT	
AGRADECIMENTOS	
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS E QUADROS.....	xiii
LISTA DE FOTOGRAFIAS E FOTOMICROGRAFIAS.....	xv
INTRODUÇÃO.....	01
OBJETIVOS.....	03
CAPÍTULO 1 - ASPECTOS REGIONAIS.....	04
1.1 - Geologia.....	04
1.1.1 - Litoestratigrafia.....	04
1.1.2 - A Faixa de Dobramentos Apiaí.....	04
1.1.3 - Evolução Geotectônica da Faixa de Dobramentos Apiaí.....	07
1.2 - Mineralizações.....	08
1.2.1 - Contexto geológico.....	08
1.2.2 - Gênese.....	10
1.2.3 - Alteração supergênica.....	11
1.3 - Mineração.....	11

1.3.1 - Histórico.....	11
1.3.2 - A produção de minério de chumbo no Vale do Ribeira.....	12
1.4 - Fisiografia.....	13
1.5 - Geomorfologia.....	15
1.6 - Hidrologia.....	16
1.7 - Clima e pluviometria.....	18
1.8 - Questões sócio-econômicas e ambientais.....	19
CAPÍTULO 2 - A MINERAÇÃO E O MEIO AMBIENTE.....	21
2.1 - O estudo ambiental dos depósitos minerais.....	21
2.2 - A mineração e a dispersão dos metais no ambiente.....	22
CAPÍTULO 3 - O ARSÊNIO NO AMBIENTE.....	26
3.1 - Introdução.....	26
3.2 - Especiação e ciclo.....	27
3.3 - Fontes.....	28
3.3.1 - Naturais.....	28
3.3.2 - Antropogênica.....	29
3.4 - pH e Eh na mobilidade do arsênio.....	30
3.5 - Mobilidade do arsênio em sítios geológicos.....	32
3.6 - Mobilidade do arsênio em rios contaminados.....	34
3.7 - Biogeoquímica.....	36
3.8 - Contaminação.....	37
3.9 - Efeitos na saúde humana.....	38

CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
4.1 - Introdução.....	40
4.2 - Materiais estudados.....	41
4.2.1 - Estudo do impacto ambiental do arsênio.....	41
(a) águas superficiais.....	41
(b) Sedimentos de corrente e colunas de sedimentos.....	42
(c) Descartes da mineração e do beneficiamento do minério.....	44
4.2.1 - Estudo dos minérios de chumbo e zinco.....	45
(a) Minérios primários.....	45
(b) Minérios alterados e perfil de alteração em rochas encaixantes.....	45
4.3 - Métodos de análise.....	46
4.3.1 - Análise petrográfica dos minérios.....	46
4.3.2 - Química mineral dos minérios.....	47
4.3.3 - Preparação e análises químicas.....	47
 CAPÍTULO 5 - ESTUDO DO IMPACTO AMBIENTAL DO ARSÊNIO.....	 49
5.1 - Águas superficiais.....	49
5.2 - Sedimentos de corrente.....	51
5.3 - Colunas de sedimento.....	51
5.3.1 - Concentrações de arsênio.....	51
5.3.2 - Fontes de arsênio.....	52
5.4 - Descartes da mineração.....	54

CAPÍTULO 6 - O ARSÊNIO NOS MINÉRIOS DE Pb-Zn.....	57
6.1 - O estudo dos minérios.....	57
6.1.1 - Minerais de arsênio nos minérios.....	63
6.2 - Química mineral.....	66
6.2.1 - Arsênio nas fases minerais primárias.....	66
a) Arsenopirita.....	66
b) Pirita.....	69
c) Solução sólida tennantita-tetraedrita.....	70
d) Galena.....	72
e) Esfalerita.....	72
6.2.2 - Arsênio nas fases minerais secundárias.....	73
a) Piromorfita.....	73
b) Óxidos de ferro.....	74
6.3 - O arsênio no minério oxidado.....	74
6.4 - Perfil de alteração em rochas encaixantes do minério.....	77
CAPÍTULO 7 - DISCUSSÃO.....	80
7.1 - O impacto ambiental do arsênio.....	80
7.2 - O arsênio na gênese dos minérios.....	82
7.3 - O arsênio na oxidação dos minérios.....	83
CONCLUSÕES.....	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Mapa geológico do Vale do Ribeira com os principais depósitos de chumbo e zinco conhecidos da região.....	06
Figura 1.2. Bacia do rio Ribeira de Iguape nas regiões sudeste do Estado de São Paulo e leste do Estado do Paraná.....	14
Figura 1.3. Rio Ribeira de Iguape entre a sua nascente no Estado do Paraná e a foz no Oceano Atlântico, litoral sul do Estado de São Paulo.....	17
Figura 2.1. Dispersão dos metais a partir de áreas mineralizadas na crosta e seu lugar de deposição final como poluente difuso nos solos e sedimentos e estocados nos descartes de rejeitos. Compilado de SALOMONS (1995).....	22
Figura 2.2. Fluxograma representando a dispersão dos contaminantes metálicos no ambiente em áreas de mineração e fundição de minérios. Compilado de DAVIES (1983).....	24
Figura 2.3. (a) Correlação das concentrações dos metais em solução quando discretos minerais estão presentes e quando os metais são adsorvidos com as concentrações das fases sólidas. (b) Liberação dos metais a partir de particulados sulfetados em resíduos de rochas erodidos ou materiais de rejeitos. Compilado de SALOMONS (1995).....	25
Figura. 3.1. Ciclo simplificado de transferência do arsênio. Compilado de BHUMBLA & KEEFER (1994).....	28
Figura. 3.2. Adição mundial de arsênio nos solos. Compilado de BUMBLA & KEEFER (1994).....	30
Figura 3.3. Diagrama Eh-pH para o arsênio. Compilado de BOWELL (1994).....	31
Figura 3.4. Interconversões biológicas do arsênio. Compilado de COX (1995).....	37

Figura 5.1. Localização das amostras de sedimentos de corrente e águas superficiais.....	50
Figura 5.2. Fator de enriquecimento (E) para a coluna de sedimentos de Lagoa Nova.....	54
Figura 5.3. Fator de enriquecimento (E) para a coluna de sedimentos do Laranjal.....	54
Figura 6.1. Diagrama S-Fe-As mostrando a variação composicional da arsenopirita dos minérios das minas Furnas e Rocha. (Compilado de SHARP et al., 1985).....	67
Figura 6.2. Oscilação das concentrações de arsênio em pirita (da borda até o núcleo) no minério de Furnas.....	69
Figura 6.3. Diagrama S-As-Sb mostrando as proporções molares entre As e Sb na tennantita-tetraedrita dos minérios de Furnas, Rocha e Barrinha.....	70
Figura 6.4. Variação composicional da tennantita-tetraedrita dos minérios de Furnas, Rocha e Barrinha.....	71
Figura 6.5. Correlação do arsênio com os elementos maiores no minério oxidado da mina Barrinha.....	76
Figura 6.6. Correlação do arsênio com os elementos menores e traços no minério oxidados da mina Barrinha.....	76

Figura 6.7. Correlação do arsênio com os elementos maiores no perfil de alteração das rochas encaixantes do minério da mina Barrinha.....79

Figura. 6.8. Correlação do arsênio com os elementos menores e traços no perfil de alteração das rochas encaixantes do minério da mina Barrinha.....79

Figura 7.1. Esquema do ciclo de alteração supérgena dos minerais primários nos minérios de Pb-Zn do Vale do Ribeira, destacando a liberação do arsênio a partir da arsenopirita e tennantita-tetraedrita e os possíveis minerais para a sua retenção, óxidos de ferro e piromorfita.....84

## LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 5.1. Concentrações de arsênio (As) total nas amostras de águas superficiais.....	49
Tabela 5.2. Concentrações de arsênio (As) total nas amostras de sedimentos de corrente.....	51
Tabela 5.3. Concentrações de As (ppm) e Al (%) nas amostras das colunas de sedimentos. Os valores para Pb, Zn e Cu de MORAES (1997) também são mostrados.....	52
Tabela 5.4. Fatores de enriquecimento (E) para as colunas de sedimentos do Vale do Ribeira. A média da concentração crustal foi compilada de KRAUSKOPF (1967). .....	53
Tabela 5.5. Concentrações de As, Pb, Zn e Cu em rejeito e escória da usina da Plumbum. ....	55
Tabela 6.1. Composição mineralógica dos minérios tipo Panelas e Perau.....	57
Tabela 6.2. Composição química da arsenopirita nos minérios de Furnas e Rocha.....	67
Tabela 6.3. Composição química da pirita nos minérios de Furnas, Rocha e Perau.....	68
Tabela 6.4. Composições químicas de tennantita-tetraedrita nos minérios de Furnas, Rocha e Barrinha.....	71

Tabela 6.5. Composições químicas de galena nos minérios de Rocha, Panelas e Perau.....	72
Tabela 6.6. Composições químicas de esfalerita nos minérios de Furnas e Perau.....	73
Tabela 6.7. Composição química de piromorfita e óxidos de ferro do minério de Barrinha.....	74
Tabela 6.8. Concentrações de elementos maiores, menores e traços nas amostras de materiais oxidados da mina Barrinha. As composições de uma amostra do minério primário da mina Perau e de duas amostras da mina Furnas também são mostradas.....	75
Tabela 6.9. Concentrações de elementos maiores, menores e traços nas amostras do perfil de alteração da mina Barrinha.....	78
Quadro 1.1. Características principais da geologia da região do Vale do Ribeira..	05
Quadro 1.2. Características principais das mineralizações tipo-Panelas e tipo-Perau.....	09
Quadro 6.1. Amostras dos materiais oxidados e seus constituintes principais da mina Barrinha.....	75
Quadro 6.2. Horizontes de alteração das encaixantes do minério.....	77

## LISTA DE FOTOGRAFIAS E FOTOMICROGRAFIAS

Fotografia 5.1. Usina de beneficiamento da empresa Plumblum com as suas atividades paralisadas.....	55
Fotografia 5.2. Bacia de rejeitos da mina de Canoas apresentando o fluxo formado pela influência das água superficiais.....	56
Fotografia 5.3. Mina de Canoas com as suas atividades paralisadas.....	56
Fotomicrografia 6.1. Minério tipo-Panelas com galena, esfalerita, pirita. Esta última sendo substituída por e arsenopirita. Jazida do Rocha.....	58
Fotomicrografia 6.2. Restos de galena da alteração por cerussita (ou anglesita). Cristais de pirita que se alteram para óxidos de ferro também estão presentes. Jazida do Rocha.....	59
Fotomicrografia 6.3. Cristal de pirita mostrando uma zonação em suas bordas, onde microcristais de arsenopirita aparecem substituindo-o. Jazida de Furnas....	60
Fotomicrografia 6.4. Arsenopirita substituindo pirita e apresentando ouro e calcopirita em microfraturas. Jazida de Panelas.....	61
Fotomicrografia 6.5. Minerais de piromorfita preenchendo microcavidades da rocha.....	62
Fotomicrografia 6.6. Minério tipo-Perau mostrando o bandamento primário definido por níveis finos e grosseiros, envolvendo os minerais de esfalerita e pirita, além de ganga. Jazida do Perau.....	63



## INTRODUÇÃO

---

O Vale do Ribeira, localizado nos Estados de São Paulo e Paraná, constitui uma importante província mineral sustentada por um potencial para chumbo, zinco, prata e ouro, além de outros minerais não metálicos. A região é drenada pelo rio Ribeira de Iguape que percorre cerca de 470km desde a sua nascente no Paraná, até a sua foz no litoral sul de São Paulo. A bacia do Ribeira ocupa uma área em torno de 25.000km<sup>2</sup>, das quais uma porção maior (61%) pertence ao Estado de São Paulo e o restante (39%) ao Estado do Paraná (EYSINK et al., 1988).

A província mineral do Vale do Ribeira possui uma extensa história de atividades de mineração, comportando durante décadas várias minas (Painel, Perai, Rocha, Furnas, Canoas, Barrinha e outras) e uma refinaria (Plumbum), que propiciaram o surgimento de fontes potenciais para contaminação ambiental local. Segundo a BRAZIL MINERAL (1996), novas áreas de interesse para prospecção e produção mineral ainda podem ser descobertas na região, porém o seu desenvolvimento está restringido pela existência de várias áreas sob proteção ambiental no Estado de São Paulo.

O rio Ribeira de Iguape é um dos principais contribuintes de água doce para o complexo estuarino-lagunar Iguape-Cananéia, na região costeira do Estado de São Paulo. Trabalhos geoquímicos realizados nesta região (TESSLER et al., 1987; EYSINK et al., 1987 e 1988) constataram teores elevados de vários metais pesados em sedimentos de corrente.

TESSLER et al. (op. cit.) evidenciaram ferro, cobre, zinco e chumbo, em sedimentos do complexo estuarino-lagunar Iguape-Cananéia, sendo a presença do chumbo indicada de uma forma mais significativa, o que foi depois confirmado por EYSINK et al. (op. cit.) a partir de dados levantados pela CETESB. Os autores atribuíram a origem desses metais ao rio Ribeira, através da abertura do canal do Valo Grande que ligava esse rio diretamente ao complexo estuarino-lagunar.

Posteriormente, a CETESB (1991) promoveu um estudo mais detalhado envolvendo todo o rio Ribeira de Iguape, onde foram analisados sedimentos de

corrente, águas e organismos aquáticos. Nesse estudo, ficou evidenciado a coincidência das maiores concentrações dos elementos poluentes em sedimentos de corrente com as áreas sob influência da mineração (p. ex. minas Rocha e Furnas). Desses elementos, o arsênio (As) foi contaminante em 56% das amostras analisadas (teores acima de 8 ppm), com teores que alcançaram até 990 ppm (Córrego Betari, à jusante da mina Furnas). No entanto, a contaminação por este elemento não foi objeto de estudos mais aprofundados.

Concentrações herdadas de arsênio em ambientes superficiais são características naturais de muitas regiões que hospedam depósitos de ouro e metais base, porém muitas vezes há um enriquecimento significativamente maior com a presença de mineração e processamento de minérios ricos em arsênio. Em muitas províncias, historicamente importantes, a contaminação por esse elemento constitui um problema para a qualidade ambiental e pode produzir efeitos adversos ao ecossistema local. Os altos níveis de arsênio encontrados na região e o potencial tóxico deste elemento, podem também comprometer o suprimento de água e de alimento disponível para consumo humano.

No Vale do Ribeira, cresce a consciência ambiental a respeito das consequências da contaminação por atividades de mineração para a saúde pública e também para a economia local que pode ter seus produtos comprometidos, uma vez que a produção da indústria pesqueira da região depende das águas sob influência do rio Ribeira, bem como as culturas agrícolas que estão localizadas em áreas de várzea, passíveis de inundações sazonais. Além disso, as condições físicas da bacia do rio Ribeira de Iguape, responsáveis pelas cheias e inundações no Baixo Ribeira, em adição ao canal do Valo Grande que contribui para alteração no curso do rio, podem favorecer para a descarga direta dos metais poluentes no complexo estuarino-lagunar.

A conjunção desses aspectos propiciou a escolha do presente tema, instigando a investigação da distribuição espacial do As, seu comportamento geoquímico em diversos ambientes e suas possíveis fontes na área de estudo. Em adição, a escassez de pesquisas referentes à contaminação de elementos poluentes no país, em áreas sob influência de operações mineiras, em particular do As, tornou o desenvolvimento desta pesquisa de suma importância.

## OBJETIVOS

---

A presente pesquisa levou em consideração principalmente os processos através dos quais o arsênio possa ser controlado em áreas geoquimicamente anômalas e de operações mineiras, incluindo a obtenção de informações sobre a distribuição do elemento no ambiente, tendo em vista a natureza da fonte e os processos de dispersão em meio superficial.

Nesse contexto, a pesquisa se firmou na geoquímica do arsênio em rochas e minérios de chumbo e zinco, assim como em sedimentos e águas superficiais sob a influência destes minérios. Para isto, planejou-se conhecer melhor o comportamento do arsênio estudando o seu papel:

- na gênese da mineralização e
- durante os processos de alteração dos minérios.

Da mesma forma, a mobilidade do arsênio em sítios de concentração na superfície foi estudada em:

- águas superficiais;
- sedimentos de corrente e
- sedimentos de bacia de inundação.

Por fim, a identificação dos fatores naturais e antropogênicos que contribuíram para controlar o elemento em estudo teve importantes implicações para os impactos ambientais gerados na área.

## **Capítulo 1**

---

### **ASPECTOS REGIONAIS**

#### **1.1 - GEOLOGIA**

A região do Vale do Ribeira pertence ao domínio de duas unidades geotectônicas, o Maciço Mediano de Joinville e a Faixa de Dobramentos Apiaí (HASUI et al., 1980), as quais correspondem a parte dos blocos São Paulo e Vitória (HASUI, 1986), respectivamente. O Maciço Mediano de Joinville representa as rochas da base e constitui o Complexo Costeiro (HASUI, 1981) e o Complexo Apiaí-Mirim (CHIODI FILHO et al., 1983; TAKAHASHI, 1984; THEODOROVICZ, 1986; HASUI 1986), enquanto que a Faixa de Dobramentos Apiaí contém as rochas supracrustais, sobrepondo-se a este segundo complexo.

##### **1.1.1 - Litoestratigrafia**

No tocante a litoestratigrafia onde se insere a região do Vale do Ribeira, conforme DAITX (1996), o quadro ainda é muito polêmico e instável, principalmente devido a ausência de dados geocronológicos, com os limites de ocorrência das formações supracrustais se apresentando de forma extremamente variável na literatura existente. No entanto, uma síntese regional da geologia efetuada por vários autores (KAEFER & ALGARTE, 1972; BATOLLA Jr. et al., 1981; BIONDI, 1983; CHIODI FILHO, 1984; HASUI, 1986; SOARES, 1987; CAMPANHA et al., 1987; HASUI et al., 1989 e CAMPANHA, 1991) demonstra uma concordância geral com a litoestratigrafia simplificada do Quadro 1.1.

##### **1.1.2 - A Faixa de Dobramentos Apiaí**

A Faixa de Dobramentos Apiaí apresenta-se entre as falhas de Lancinha-Cubatão e Taxaquara, com uma estruturação geral nordeste-sudoeste, e engloba os **Grupos Setuva e Açungui**, nos quais estão inseridos os principais depósitos de chumbo e zinco conhecidos da região (Fig. 1.1). Ela ostenta características de sequências vulcano-sedimentares de baixo a médio grau metamórfico alternando-se

com complexos granitóides, gnaissico-granitóide e/ou gnáissico-migmatítico/granulítico (DAITX, 1996).

**Quadro 1.1** - Características principais da geologia da região do Vale do Ribeira.

UNIDADES	FORMAÇÕES/EXEMPLOS	GEOLOGIA	GEOCRONOLOGIA
Complexos granitóides gnaissificados e corpos graníticos intrusivos.	Cunhaporanga, Três Córregos, Agudos Grandes, Apiaí-Mirim (?).	Geralmente de composição cálcio e sub-alcálica, prováveis raízes de arcos magmáticos exudados.	Intervalos médios e superior do Neoproterozóico.
Sequências Sedimentares	Iporanga, Itaiacoca, Capiru, Votuverava, Antinha e Lageado.	Metamorfismo de grau fraco e ambiente do tipo plataformal (predominantemente).	Final do Mesoproterozóico ou Neoproterozóico
Sequências Vulcanos-sedimentares	Setuva, Água Clara, Turvo-Cajati, Perau e Abapã	Metamorfismo de grau baixo a médio, geralmente associadas aos núcleos gnáissico-granitóides.	Mesoproterozóico (idades mínimas).
Complexo Cristalino ou Costeiro	Complexo Granulítico Serra Negra, Complexo Gnáissico-Migmatítico.	Rochas metamórficas da fácies granulito ou anfibolito	Arqueano, Paleoproterozóico e retrabalhadas no Neoproterozóico.

Síntese a partir de DAITX (1996), baseada em vários autores.

O **Grupo Setuva**, do Proterozóico Médio (FRITZSONS et al., 1982), subdivide-se nas Formações Perau e Água Clara, referentes a base e topo da sua estratigrafia, respectivamente. A Formação Perau, uma redefinição da Sequência Perau (SILVA et al., 1981a; TAKAHASHI, 1981; PIERKARZ, 1981), acrescenta-se por discordância estrutural ao Complexo Apiaí-Mirim e subpõe-se através de zonas de cisalhamento ao Grupo Açungui. Todavia, MARINI et al. (1967) colocam a Formação Água Clara no topo deste grupo, definido-a como uma sequência de metacarbonatos impuros.

A Formação Perau consiste de quartzitos, calcários metamórficos impuros, micaxistos, além de rochas metabásicas subordinadas. Por sua vez, a Formação Água Clara é subdividida em duas fácies de acordo com PONTES (1982): uma vulcano-sedimentar, basal e de deposição rítmica, tipicamente de ambiente marinho profundo (metapelitos, metapsamitos, mármore silicosos e vulcânicas) e outra carbonática (mármore calcíticos, metamargas, além de quartzitos micáceos subordinados).

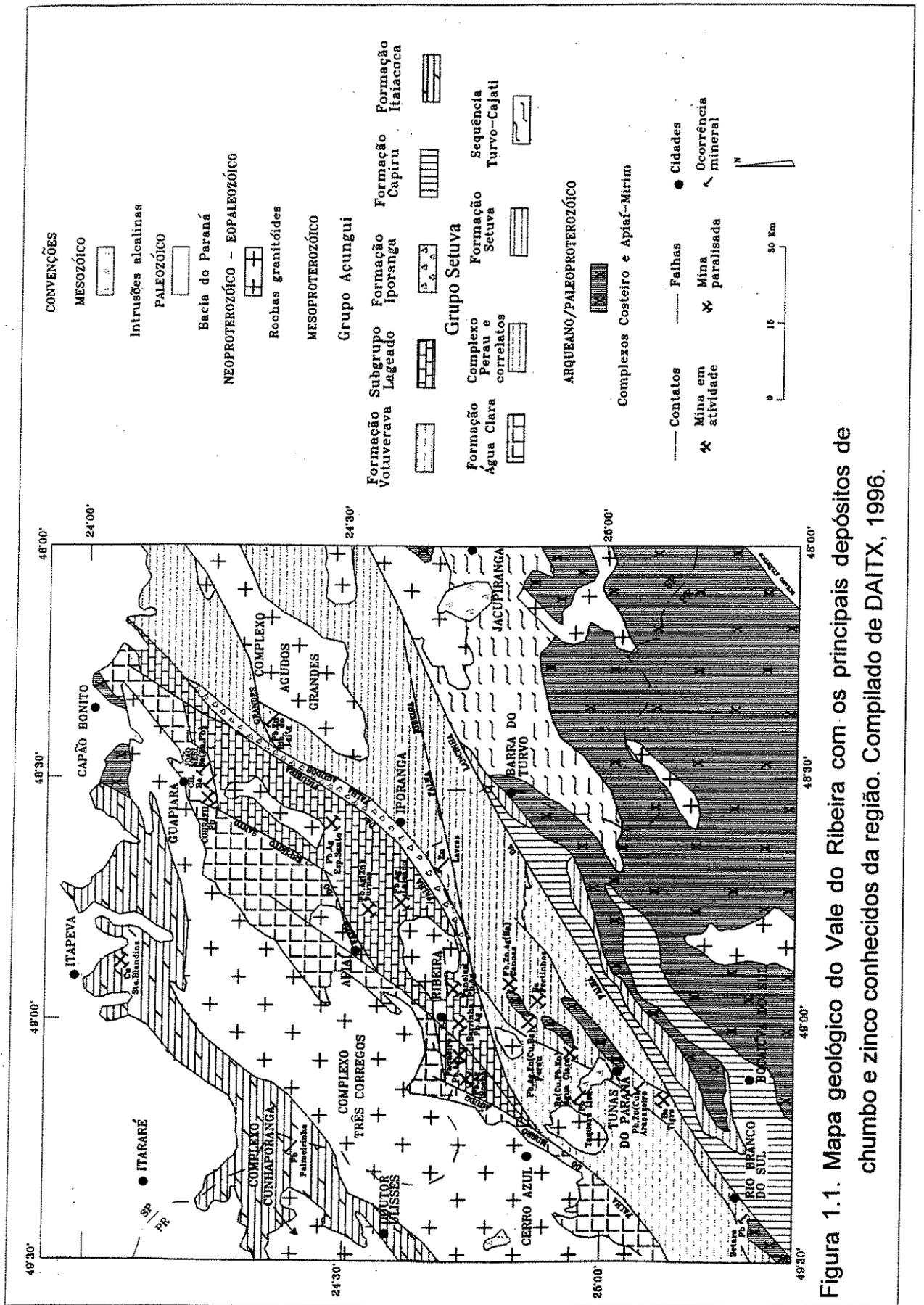


Figura 1.1. Mapa geológico do Vale do Ribeira com os principais depósitos de chumbo e zinco conhecidos da região. Compilado de DAITX, 1996.

O **Grupo Açungui**, designação proposta por MARINI et al. (1967), foi primeiramente citado por DERBY (1878) e definido por OLIVEIRA (1916, 1925, 1927) como Série Assunguy, sendo posteriormente subdividida nas formações Votuverava, Capiçu e Setuva, configurando a Série Açungui de BIGARELLA & SALAMUNI (1956, 1958).

CHIODI FILHO (1984) ainda subdividiu esse grupo nas formações Votuverava (Subgrupos Lajeado de HASUI et al. 1984), Iporanga, Capiçu e Itaiacoca, todas do Proterozóico Superior, considerando-o essencialmente de natureza sedimentar e posicionado acima do Grupo Setuva. Segundo este autor, nele predominam metacalcários (calcíticos e dolomíticos), metarenitos e metasiltilos, por vezes rítmicos.

### **1.1.3 - Evolução geotectônica da Faixa de Dobramentos Apiaí**

Em termos geotectônicos, a Faixa de Dobramentos Apiaí se enquadraria num modelo de subducção de placa oceânica de sudeste para noroeste com uma posterior colisão continental (CAMPANHA et al., 1987). As formações Itaiacoca e Capiçu marcariam as antigas margens continentais, sobrepostas no cráton do Paraná e no granito Três Córregos ou no maciço de Catas Altas, o qual caracteriza o arco magmático e, a região delimitada pelas Formações Iporanga e Perau, segundo KAUL (1984), definiria a zona de sutura da subducção mencionada.

De uma forma geral, conforme EBERT et al. (1988), a evolução tectônica da região, está compreendida em três processos deformacionais principais dentro de uma mesma fase progressiva.

Segundo HASUI (1986), sobre o embasamento da região, os Complexos Costeiros e Apiaí Mirim, definidos pelo magmatismo granitóide e relacionados aos blocos Vitória (sul) e São Paulo (norte), desenvolveram-se os Grupo Setuva e Açungui através de uma subsequente distensão continental e "rifteamento" crustal em zonas de transtensão.

No final do Arqueano há o cavalgamento do bloco Vitória sobre o bloco São Paulo, marcado pelo lineamento Itapeúna-Lancinha, e no final do Paleoproterozóico

(Evento Transamazônico) ocorrem deformações concentrando faixas lineares (cisalhamentos dúcteis de alto ângulo) com rotação de massas continentais.

No Mesoproterozóico, a bacia Setuva surgiria a partir de um suposto aulacógeno, enquanto que no Neoproterozóico a bacia do Açungui estaria associada a uma evolução de *rift* para sinéclise (CHIODI FILHO, 1984). Para SOARES (1987), o Grupo Setuva teria se originado em bacia de retro-arco-ativa, com a deformação dos seus sedimentos ocorrida numa colisão arco/continente e, por sua vez, no processo de rifteamento, a bacia do Açungui desenvolveu-se atrás do arco magmático, onde seriam formadas as mineralizações sinssedimentares de metais base. Estas mineralizações, com base em isótopos de Pb e Sr (TASSINARI et al., 1990), teriam se depositado entre 1.7 e 1.5 b. a., metamorfisadas entre 1.4 e 1.1 b. a., com um metamorfismo, pelo menos termal, superimposto durante o Neoproterozóico, em torno de 700 m.a.

Durante o Ciclo Brasileiro, o desenvolvimento das rochas supracrustais foi marcado por um magmatismo toleítico de fundo oceânico (KAUL, 1984 e 1985), e no final deste ciclo teria havido a deposição de sedimentos imaturos concomitantes ao vulcanismo ácido-intermediário e intrusões granitóides.

Por fim, no decorrer do Ordoviciano/Siluriano ocorreu a cratonização acompanhada da deposição dos sedimentos da Bacia do Paraná.

## 1.2 - MINERALIZAÇÕES

### 1.2.1 - Contexto geológico

Conforme TASSINARI et al. (1990), a maioria das mineralizações de chumbo e zinco do Vale do Ribeira hospedam-se em rochas carbonáticas do **Grupo Açungui**, inseridas na formação Votuverava (Subgrupo Lageado; CAMPANHA et al., 1995), e no **Grupo Setuva**, Formação Perau, caracterizando os dois tipos principais de depósitos conhecidos como **Panelas** e **Perau** (FLEISCHER, 1976), respectivamente. As características principais desses dois tipos de depósitos estão descritas no Quadro 1.2.

**Quadro 1.2 - Características principais das mineralizações tipo-Panelas e tipo-Perau**

PARÂMETRO GEOLÓGICO	TIPO-PANELAS	TIPO-PERAU
Unidade litoestratigráfica encaixante	Formação Votuverava	Formação Perau
Idade modelo Pb/Pb	1.4 b.a. - 1.1 b.a.	1.7 b.a. - 1.5 b. a.
Litotipos encaixantes	Metadolomitos e metacalcários	Rochas cálcio-silicatadas, mica-carbonato xistos, quartzo-sericita xistos, rochas baritífero-carbonáticas e meta-cherts
Relação estrutural	Nitidamente discordantes na maioria dos casos	Geralmente concordantes; raros mobilizados discordantes
Relação cronológica dos níveis sulfetados com as encaixantes	Posteriores, pouco ou não deformados	Sincrônicos; apresentam-se deformados junto com as encaixantes
Forma geométrica dos corpos de minério	Veios, charutos, lentes, estiletos, geralmente subverticalizados	Lenticulares, tabulares; fracamente mergulhantes a subhorizontalizados
Controle estrutural	Forte e característico para cada jazida: intersecções de fraturas x acamamento; fraturas em zonas axiais de dobras, fraturas distensionais em sistemas cisalhantes	Possível associação com falhamentos sin-sedimentares; espessamento de corpos em zonas apicais de dobras intrafoliais; espessuras maiores em zonas repetidas por dobramentos intrafoliais
Controle litológico/litoestratigráfico	Distribuição <i>stratabound</i> dos corpos em três pacotes de rochas carbonáticas; associação com passagens de fácies carbonáticas para fácies pelíticas e/ou pelítico-carbonáticas	Forte controle litoestratigráfico; todos os depósitos e indícios conhecidos posicionam-se na porção superior da unidade carbonática da Formação Perau, próximo à passagem para a sequência pelítico-aluminosa
Halo de dispersão de metais e outros elementos associados à mineralização	Halo restrito às bordas dos filões com dimensões centimétricas; marcado por Pb-Ag-Fe-F-Rb-K	Halos enriquecidos em Pb-Zn-Cu-Fe-Ba-S-B-Mn, com dimensões métricas (vertical) a hectométricas (lateral)
Mineralogia característica	Galena, pirita, esfalerita (calcopirita, sulfossais de Sb/As)	Galena, pirita, esfalerita, pirrotita (calcopirita, sulfoantimonietos)
Mineralogia peculiar	Arsenopirita, estanita, esfalerita rica em índio, bournornita, antimônio nativo, sulfoteluretos de prata, tennantita, electrum; rara pirrotita (exceto na jazida Panelas)	Ullmanita, millerita, violarita, sulfetos de prata, marcassita, polidimita, bismuto, pirrotita frequentemente nas encaixantes da lapa do minério; rara arsenopirita;
Características geoquímicas	Alto teor em prata: entre 1 e 3 kg de Ag/t; As >> Sb	Menor teor em prata: geralmente < 1 kg Ag/t Pb metálico; As ≤ Sb
Elementos raros presentes	Sn, In, Au, Te	Ni, Co
Mineralogia da ganga	Quantidade reduzida de ganga: carbonatos (calcita, dolomita, Fe-Mn-dolomita), quartzo e sericita	Grande quantidade de ganga: carbonatos (calcita, dolomita), barita, silicatos (quartzo, flogopita, tremolita, clorita, muscovita, granada, diopsídio e turmalina)
Minerais peculiares na ganga	Rara fluorita	Ba-feldspatos, Ba-muscovitas, gahnita
Mineralogia da zona de oxidação	Cerussita, smithsonita, piromorfita, goethita e magnetita	Cerussita (anglesita), smithsonita, piromorfita, lepidocrocita, goethita (hematita)

Compilado a partir de BARBOUR et al. (1984) e DAITX (1996).

Os depósitos **tipo-Perau** dispõem-se litoestratigraficamente na parte inferior da formação homônima no Grupo Setuva (TASSINARI et al., 1990), correlacionada a porção meso-superior da unidade carbonática/pelítico-carbonática, Sequência intermediária do denominado Complexo Perau (PIEKARZ, 1981; SILVA et al., 1981a, 1981b, e 1982; JICA/MMAJ, 1981 e 1982). Estes depósitos estão associados à

formações ferríferas e/ou corpos de baritas, e a quartzitos, rochas carbonáticas impuras e quartzos mica-xistos com intercalações subordinadas de anfibólitos.

Galena, esfalerita, calcopirita, pirita, pirrotita, cerussita, smithsonita, piromorfita, goethita e magnetita hospedados em calciossilicáticas constituem os principais minerais de minério dos depósitos **tipo-Perau** (BARBOUR & OLIVEIRA, 1979).

Por outro lado, os depósitos **tipo-Panelas** são controlados estruturalmente, ocorrendo em veios filonares, discordantes das litologias encaixantes, preenchendo fraturas de sinformes (Mina do Lajeado) e antiformes (Mina Barrinha e Corpo Quatro) (TASSINARI et al., 1990), geralmente distribuídas na denominada “faixa central de rochas carbonáticas” (BIGARELLA, 1948). Dentro deste grupo as minas Rocha, Furnas e Barrinha incluem mineralizações associadas a epicalcários dolomíticos de direção nordeste-sudoeste, com intercalações de filitos por vezes grafitosos juntamente com cálcio-xistos com biotita e/ou clorita e quartzo.

A mineralogia é similar em todos os jazimentos dos depósitos **tipo-Panelas**, incluindo galena, pirita, esfalerita, arsenopirita, pirrotita e sulfossais argentíferos, além de calcopirita, marcassita, cerussita, smithsonita, piromorfita e goethita que ocorrem frequentemente (BARBOUR et al., 1984).

### 1.2.2 - Gênese

A formação das mineralizações **tipo-Perau** tem sido descrita como sincrônica a das rochas encaixantes, tendo ambas sofrido a atuação dos mesmos episódios deformacionais e metamórficos. Sua gênese foi atribuída a processos sedimentares (BARBOUR & OLIVEIRA, 1979), sedimentar-exalativos (SILVA et al., 1981a e 1982a; MACEDO, 1986) ou vulcanogênico-exalativos (FLEISCHER, 1976; FRITZONS Jr. et al., 1982; DAITX et al., 1992). A partir de dados isotópicos de chumbo em galenas do minério e de estrôncio em baritas foi possível sugerir uma origem singenética para estas mineralizações (TASSINARI et al., 1990).

A gênese das mineralizações **tipo-Panelas** é atribuída à soluções hidrotermais de média temperatura (aproximadamente 350°C, jazida Furnas; DAITX et al., 1993), provavelmente associadas aos estágios finais do episódio metamórfico regional,

consideradas como epigenéticas (DAITX, 1996). Informações isotópicas a partir de chumbo de galenas do minério e de estrôncio em calcitas revelaram fontes em rochas de diversos níveis crustais (provavelmente metassedimentos e rochas do embasamento; TASSINARI et al., 1990). Por outro lado, o enriquecimento em estanho e índio no minério da jazida Furnas apontaram que as rochas granitóides ou sedimentos delas derivados foram envolvidos nos processos de lixiviação e remobilização dos metais (DAITX et al., 1993).

### **1.2.3 - Alteração supergênica**

As condições geomorfológicas de relevos fortemente acidentados juntamente a uma litologia variável propiciam em alguns distritos da região (p. ex. Mina Barrinha) uma notável alteração dos depósitos sulfetados, produzindo assim uma zona supergênica sobre os níveis aflorantes dos depósitos.

Por vários anos na mina Barrinha, os trabalhos de lavra concentraram-se nestes ambientes de alteração secundária, envolvendo tanto a extração significativa de minérios oxidados como também de minérios intensamente intemperizados com teores médios alcançando 20 % de Pb (BARBOUR et al., 1984).

Os minérios oxidados consistem de minerais derivados das fases sulfetadas e incluem a piromorfita, cerussita, smithsonita, anglesita, covelita, goethita, lepidocrocita e hematita.

## **1.3 - MINERAÇÃO**

### **1.3.1 - Histórico**

As primeiras descobertas das mineralizações de chumbo do Vale do Ribeira ocorreram no município de Iporanga em 1832 (LEONARDOS, 1934), porém, segundo BAUER, 1890 apud DAITX (1985b), os primeiros indícios já eram conhecidos no Morro do Chumbo no final do século XVIII. No entanto, somente a partir de 1857 obteve-se o conhecimento do valor desta jazida além de outras localizadas nas regiões de Agudos, Agudinho, e Agudos Grandes, e cabeceira do Ribeirão Taquarussu.

Em termos econômicos, a Mina do Furnas foi a primeira jazida a ser lavrada em torno de 1919, com o minério constituído por galena argentífera exportado para a Espanha (PAIVA, 1929; LEONARDOS, 1934). Posteriormente, as pesquisas na região foram intensificadas pela Sociedade de Mineração Furnas, conduzindo à descoberta de diversas outras jazidas: nas serras dos Motas e dos Macacos, além de Lageado e Pannels, na década de trinta, esta última sendo explotada desde 1938 até ser considerada exaurida no final da década de oitenta. As jazidas do Ribeirão do Rocha na década de quarenta, em 1952 as da área do Paqueiro, em 1969 entra em operação a mina Barrinha e em 1974 a mina Perau. Finalmente, no início da década de oitenta foram encontrados os depósitos do Araçazeiro, Perau-SW e Canoas (DAITX, 1985b).

Em função dos depósitos de chumbo do Vale do Ribeira serem na sua maioria de baixa tonelagem, a viabilidade econômica dos mesmos esteve frequentemente associada à presença de usinas metalúrgicas que se instalaram na região. Em 1934, a Companhia de Mineração Iporanga instalou a primeira usina metalúrgica para chumbo próxima às minas do Morro do Chumbo e Espírito Santo, a qual fracassou depois de fundir 5t do metal (DAITX, 1985b). Em 1940, foi o Instituto de Pesquisa Tecnológica de São Paulo que instalou a "Usina de Chumbo e Prata de Apiaí", operando intermitentemente para o refino daqueles minérios até ser fechada na segunda metade da década de cinquenta. Já a partir de 1945 todo o minério produzido na região passou a ser refinado por uma metalurgia para chumbo pertencente a Plumbum S.A., chegando a operar até novembro de 1995.

### **1.3.2 - A produção de minério de chumbo no Vale do Ribeira**

As minas do Vale do Ribeira responderam por todo o minério de chumbo produzido no país até 1954, quando então esta produção passou a ser suprida pela mina Boquira, no Estado da Bahia, precisamente a partir de 1957 (CASSEDANE, 1972 apud DAITX, 1985b).

Mesmo não havendo dados seguros quanto à produção das diversas minas do Vale do Ribeira no período anterior a 1960, é possível se estimar a sua produção total de minério de chumbo próximo de 2.350.000t, com teor médio de 7% de Pb, equivalendo a cerca de 165.000t de chumbo contido, até o ano de 1984, época na

qual as suas porcentagens oscilavam entre 25 e 35% do total da produção nacional (DAITX, 1985b).

De acordo com DAITX (1985b), desses valores, em termos aproximados, haveriam 1.330.000t (teor de 6,9% de Pb) da mina Panelas, 685.000t (teor de 6,2% de Pb) da mina do Rocha, com o restante atribuído às minas do Perau, Barrinha, Furnas e Lageado. A produção das minas do Paqueiro, Espírito Santo, Aberta do Leão, Braço da Pescaria, Diogo Lopes e Laranjal corresponderiam a cerca de 1% do total produzido pela região.

Assim, as jazidas tipo-Panelas foram as responsáveis por mais de 90% da produção de chumbo do Vale do Ribeira, destacando-se deste total valores em torno de 55% para as minas Panelas, 25% para a mina do Rocha e 5% para as minas Barrinha e Furnas, esta última ressaltada pelo excepcional teor de prata do seu minério (até 3 kg Ag/t Pb metálico; CASSEDANE, 1971).

No período de 1975 a 1988, devido ao declínio da produção nacional de minério de chumbo, as usinas passaram a depender do mercado internacional para manter o nível de suprimentos de minérios. Neste período foram importadas em torno de 394.111t. de concentrados de minério para atender o mercado interno, sendo os principais fornecedores os Estados Unidos e o Peru, responsáveis por 30,1% e 20,8%, respectivamente.

#### **1.4 – FISIOGRAFIA**

A bacia do rio Ribeira de Iguape abrange as regiões sudeste do Estado de São Paulo e leste do Estado do Paraná (Figura 1.2), aproximadamente entre as latitudes 23°50' e 25°30'S e longitudes 46°50' e 50°00'W, com cerca de 25.000km<sup>2</sup> (30% no Estado do Paraná). Apresenta um desenvolvimento quase paralelo à orla marítima, confrontando-se ao norte e a leste com as bacias dos rios Tietê e Paranapanema e ao sul com a bacia do rio Iguaçu. Entre esta bacia e o Oceano Atlântico situa-se o Litoral Sul, composto por diversas pequenas bacias hidrográficas que deságuam diretamente no oceano.



Na subzona de Paranapiacaba localizam-se o Alto e o Médio Ribeira, fazendo parte da grande província Costeira. Nesta subzona, a estrutura geológica define o condicionamento da rede de drenagem e das formas topográficas, onde os mais elevados divisores de água são sustentados principalmente por gnaisses e granitos, além de rochas quartzíticas que também sustentam expressivas saliências; as zonas rebaixadas correspondem a filitos e xistos com calcários intercalados (URENIUK, 1992).

### **1.5 - GEOMORFOLOGIA**

De acordo com URENIUK (1992), a bacia do Ribeira apresenta compartimentações topográficas bastante distintas, como decorrência dos processos morfogenéticos. Na maior parte dela, o relevo é montanhoso, com declividades acima de 15% e encostas com amplitudes locais de 100 e 300m (relevos de morros isolados) e amplitudes locais superiores a 300m (relevo montanhoso). Tais áreas correspondem às porções de cabeceira e médio curso dos rios Ribeira e Juquiá, situados nos planaltos paranaense e paulistano, devido ao recuo da Serra do Mar. Mesmo com as amplitudes locais não raramente alcançando várias centenas de metros, a subzona de Paranapiacaba, onde se localizam o Médio e o Alto Ribeira, apresenta relevo muito complexo em resposta a uma grande diversidade litoestrutural, com altos de 1200 a 1300m sobre o mar, um dos mais acidentados relevos do país.

Como peculiaridade da região, destaca-se a expectativa de problemas relativos ao relevo cárstico, mormente quando se trata de reservatórios (fugas de águas) e/ou problemas de fundação de grandes estruturas. Tais problemas associados à ocorrência de rochas calcárias, podem ser certamente esperados na porção sul da bacia, envolvendo os cursos do Rio Ribeira de Iguape, a montante da foz do rio Juquiá, e a bacia do rio Jacupiranga (URENIUK, 1992).

Na porção central da bacia, junto à foz do rio Juquiá, encontra-se uma área de relevo suave, correspondente às planícies desenvolvidas ao longo dos rios Ribeira, Juquiá e Jacupiranga. A suavidade da topografia é interrompida pela presença de maciços rochosos e morros isolados, cujas declividades médias não ultrapassam a 15%. As amplitudes locais não atingem 100m. Essas planícies aluviais são de grande

importância para a organização do espaço regional, na medida em que nelas estão assentadas as principais culturas da região.

A Faixa litorânea desta região é uma das áreas sedimentares mais extensas do litoral paulista, com largura em torno de 10km. É formada por sedimentos marinhos, predominantemente arenosos, antigos e modernos. Situada pouco acima do nível do mar, as altitudes aí não são superiores a 10m. A topografia é marcada por restingas com dunas e manguezais. No Litoral Sul, o conjunto de restingas paralelamente ao litoral é responsável pela característica de “zona ilhada” ou “região lagunar” do litoral (p. ex. Ilha Comprida).

## **1.6 - HIDROLOGIA**

O rio Ribeira de Iguape percorre uma extensão total de cerca de 470km, entre as suas nascentes na vertente leste da Serra de Paranapiacaba no Estado do Paraná, numa altitude de mais de 1.000m, até alcançar a sua foz no Oceano Atlântico no município de Iguape, próximo ao local denominado Barra do Ribeira, litoral sul do Estado de São Paulo (Figura 1.3). Forma-se inicialmente pela confluência dos rios Ribeirinha e Açungui, no Paraná, onde, até a cidade de Eldorado Paulista, mantém o nome de rio Ribeira apenas. Drena, em suas cabeceiras, litologias do Grupo Açungui, perfazendo, geralmente, os lineamentos Ribeira e Cubatão até o encontro do rio Juquiá, onde juntos seguem perpendicularmente através de uma estreita faixa de rochas pertencentes ao Complexo Costeiro e adentram uma ampla área de deposição de sedimentos quaternários (BISTRICHI, 1981).

O curso do rio Ribeira apresenta-se de forma encaixada e encachoeirada desde a Serra de Paranapiacaba até a cidade de Itaoca, já no estado de São Paulo, onde a partir daí até um pouco a jusante da cidade de Eldorado, ele começa a deposição de sedimentos, na forma de barra de pontas, nas porções internas de suas curvas. Adiante da cidade de Sete Barras, o rio Ribeira adentra na região de planície adquirindo um comportamento meândrico. Nas proximidades de sua foz, esta planície se abre na forma de leque, constituindo áreas de inundação. Na região de Iguape, sob a influência das águas do mar e do regime de suas marés, estas áreas exibem o desenvolvimento de manguezais.



As condições físicas da bacia do rio Ribeira de Iguape são as maiores responsáveis pelas cheias e inundações no Baixo Ribeira. Em função das elevadas declividades no curso médio e superior do rio a acumulação de chuvas se dá notadamente no seu curso inferior e, como as baixadas marginais adjacentes à calha fluvial são amplas, o rio extravasa facilmente, tendo conseqüentemente imensos volumes de água que são retidos naturalmente. Em adição, um outro componente que contribui no tocante a questão de cheias e inundações é a barragem de fechamento do Valo Grande.

O Valo Grande constitui-se em um canal iniciado em 1827 e concluído em 1852, objetivando facilitar o acesso da navegação ao Porto de Iguape, reduzindo cerca de 26km as distâncias entre as nascentes e a foz do rio Ribeira de Iguape. Esta obra que inicialmente tinha 4,40m de largura, foi alargado e aprofundado pelo fluxo intenso das águas passando a 100m de largura em 1888 e a 200m em 1965, chegando a ser fechado em 1979. Durante o período de funcionamento deste canal, o rio Ribeira de Iguape mostrou-se como um dos principais contribuintes de água doce para o complexo estuarino-lagunar de Iguape-Cananéia (TESSLER et al. 1987). Atualmente, uma barragem reguladora de vazão do rio Ribeira foi reaberta, aproveitando novamente o canal do Valo Grande como extravasador para ligar à região lagunar.

## **1.7 - CLIMA E PLUVIOMETRIA**

De acordo com a classificação de Koppen 4% da bacia do Rio Ribeira de Iguape apresenta-se com características climáticas tropical úmida sem estação seca, 52% sub-tropical úmida com verão e 44% sub-tropical úmida com verão fresco.

A frequência da ação de correntes atmosféricas advindas de locais diferentes que assolam mudanças bruscas de umidade e temperatura provocam fortes precipitações (URENIUK, 1992) e, conseqüentemente, as grandes enchentes que ocorrem no Vale do Ribeira, predominantemente quando se dá a entrada de frentes frias. Os maiores volumes de chuvas precipitadas, 3.000mm anuais, coincidem com as maiores altitudes, com o valor médio em torno de 2.000mm anuais sobre áreas de altitudes medianas atingindo o valor de 1.500mm, nas áreas mais baixas da região.

## 1.8 – QUESTÕES SÓCIO-ECONÔMICAS E AMBIENTAIS

Conforme URENIUK (1992), as atividades econômicas no Vale do Ribeira em 1980 mostravam: uma agricultura predominante de minifúndios com produção de subsistência e latifúndios improdutivos ou reservados para pesquisa mineral; uma pecuária, de um modo geral, tecnologicamente pouco desenvolvida e com baixos rendimentos, comparada com outras regiões de São Paulo e Paraná; uma indústria pouco expressiva, voltada basicamente para produtos alimentares (banana, chá e palmito) e madeira; um setor de serviços restrito ao pequeno comércio varejista, polarizada nas principais áreas da região, em Registro e, em menor grau, Apiaí. Neste mesmo ano, o valor da produção do setor agropecuário representou apenas 1,1% do total do Estado, 0,22% da indústria, 0,19% do comércio e 0,19% dos serviços, para uma região com o menor desenvolvimento econômico de São Paulo. Quanto à mineração, a região é rica em recursos minerais com muitas ocorrências mapeadas (IPT- Instituto de Pesquisas Tecnológicas, CPRM - Companhia de Recursos Minerais entre outros), onde vários locais já foram lavrados.

Mesmo sendo o Vale do Ribeira um dos mais antigos pontos de colonização do país, a região ainda possui uma baixa população, com a sua maioria sob condições precárias. Ela atingiu cerca de 300 mil habitantes em 1993 (menos de 1% da população total do Estado). A taxa de urbanização da região tem grandes oscilações. Em Registro alcança 77,32%, enquanto a média regional é de 55%. A densidade demográfica média é 21 hab./ km<sup>2</sup>, mas em Registro atinge 71,1 hab./ km<sup>2</sup>, enquanto em Iporanga é de apenas 3,6 hab./ km<sup>2</sup>.

As principais vias de acesso são a Rodovia Régis Bittencourt, que permite a ligação entre São Paulo e Curitiba; a Rodovia Manoel da Nóbrega, ligando a região com a Baixada Santista; a Ferrovia Santos-Juquiá; a Rodovia Sete Barras-São Miguel Arcanjo e a Rodovia Juquiá-Tapiraí-Sorocaba.

Segundo MIRABELLI (1992), verifica-se que desde o seu povoamento, o Vale do Ribeira tem permanecido à margem do desenvolvimento nacional, mesmo possuindo todas as condições ambientais para se caracterizar como uma das regiões mais prósperas do país. É reconhecido que a região possui potencial para o seu desenvolvimento econômico e social em decorrência tanto da sua dotação de recursos naturais, como da sua privilegiada posição geográfica. Nela existem condições

favoráveis para empreendimentos econômicos significativos, especialmente nos campos da agricultura, pesca, turismo e mineração,

A agricultura pode desenvolver-se tanto em áreas de sequeiro como em áreas irrigadas, uma vez que há no Vale 45.000 ha. de várzeas. A pesca pode desenvolver-se tanto em águas interiores como na região estuarina. O turismo e especialmente o turismo ecológico tem também um grande potencial e não conflita com as outras atividades. As jazidas minerais são várias e podem ser desenvolvidas sem danos ambientais, se forem fiscalizadas e implantados métodos de exploração/exploração adequados (SANCHÉZ, 1984).

No entanto, o Vale do Ribeira nos últimos anos vem sofrendo grandes problemas quanto ao desenvolvimento de suas riquezas sob pena de degradação ambiental. A região possui a maior cobertura vegetal do Estado de São Paulo (mais de 60% do seu território) envolvendo desde a floresta tropical até os mangues. Dos 1,7 milhão ha. de sua área física total, 1,2 milhão é ocupado por uma área contínua de remanescentes do Ecossistema Mata Atlântica. A área restante é apta para o cultivo, com restrições.

O Vale possui ainda diversas categorias de Unidades de Preservação Ambiental, que englobam cerca de 75% das terras da região. Dos cerca de 17.100 km<sup>2</sup>, aproximadamente 58% são abrangidos por áreas institucionalmente protegidas (SANCHÉZ, 1984). Além disto, nas áreas restantes é aplicada a legislação genérica do Brasil, em especial o Código Florestal (lei 4771/65) e o Decreto da Mata Atlântica (750/93). Isto implica em restrições ao uso das áreas consideradas de preservação permanente (topos de morros, faixas marginais de cursos d'água e nascentes etc.) e das recobertas por florestas primárias ou sucessoras ("capoeiras").

Deste modo, o meio ambiente interfere diretamente sobre os diversos setores da economia, exigindo a busca do equilíbrio entre a produção e a conservação dos recursos naturais.

## **Capítulo 2**

---

### **A MINERAÇÃO E O MEIO AMBIENTE**

#### **2.1 – O ESTUDO AMBIENTAL DOS DEPÓSITOS MINERAIS**

Nas últimas duas décadas tem-se dado importância fundamental às ciências de gerenciamento ambiental, principalmente em resposta ao aumento da população, ao crescimento econômico e aos problemas associados com o desenvolvimento dos recursos e a poluição. Neste contexto, insere-se a crescente preocupação com as áreas industrializadas e as de mineração, potenciais causadoras de contaminações por elementos químicos poluentes.

A mineração é importante em todos os países industrializados e em desenvolvimento. No Brasil, a mineração de depósitos minerais metálicos foi conduzida em muitas províncias incluindo o Vale do Ribeira, nos estados de São Paulo e Paraná. Desde o início do século, muitas das atividades de mineração estiveram concentradas na extração de metais necessários para o desenvolvimento econômico e industrial das sociedades, por exemplo, ouro, prata, ferro, cobre, chumbo, zinco, entre outros. Outros metais, tais como, o arsênio, cádmio e selênio são muitas vezes enriquecidos nos depósitos minerais e recuperados como sub-produtos. Devido ao fato de muitos destes metais poderem ser tóxicos às plantas e animais, as suas interações com o ambiente têm-se mostrado de grande interesse.

O sucesso econômico de um depósito mineral depende do entendimento das suas características geológicas, mineralógicas e geoquímicas, uma vez que elas auxiliam na localização, desenvolvimento e extração dos minerais e metais a partir dos depósitos minerais (GRAY & SANZOLONE, 1996). Tendo em vista que essas características também afetam o ambiente que os depósitos minerais estão inseridos, devido a dispersão dos metais nos ecossistemas locais, o entendimento das mesmas e dos seus efeitos no ambiente também poderá contribuir na prevenção de danos ambientais assim como sugerir as possíveis soluções para estes danos.

## 1.2 – A MINERAÇÃO E A DISPERSÃO DOS METAIS NO AMBIENTE

As atividades mineiras afetam relativamente pequenas áreas, mas podem ter um impacto local sobre o meio ambiente a partir dos seus produtos de descartes próximo as áreas de mineração, as quais são as fontes dos metais. Os metais são liberados dos sítios de mineração primariamente através da drenagem ácida das minas<sup>1</sup> (DMA) e da erosão dos rejeitos e resíduos dos depósitos (SALOMONS, 1995).

Reconhece-se que os metais são uma das bases para o desenvolvimento de nossa sociedade atual, assim como muitos metais são também essenciais para as funções da vida. A mineração é apenas um dos caminhos pelos quais eles entram no ambiente. Da mesma forma, os metais são também liberados naturalmente dos minérios na crosta terrestre até finalmente alcançar o seu “lugar de repouso” na superfície da terra (Figura 2.1).

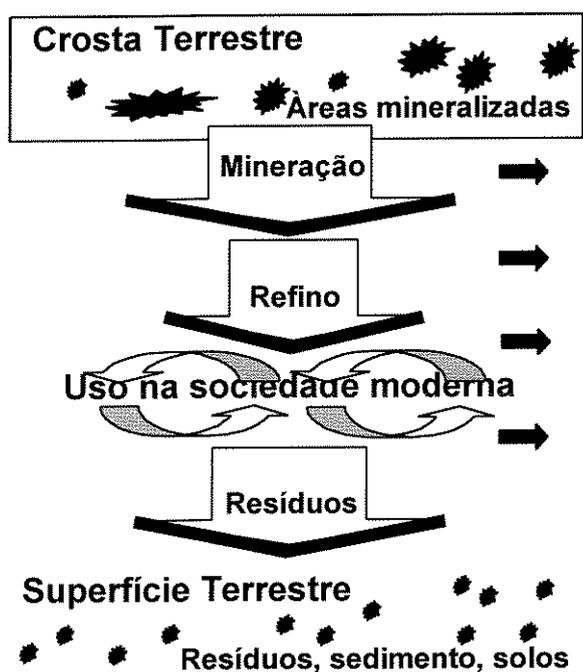


Figura 2.1. Dispersão dos metais a partir de áreas mineralizadas na crosta e seu lugar de deposição final como poluente difuso nos solos e sedimentos e estocados nos descartes de rejeitos. Compilado de SALOMONS (1995).

Há inúmeras formas dos metais serem transportados nos diversos tipos de ambientes. Uma vez liberados da fonte eles seguirão os percursos geoquímicos e ecológicos normais até alcançar sítios como sedimentos, solos e biota. DAVIES (1983)

<sup>1</sup> Formação de águas ácidas, nas proximidades de minas, principalmente por oxidação de rochas contendo minerais de sulfetos. Quando a água alcança estes sulfetos produz-se o ácido sulfúrico que poderá dissolver rochas e minerais, assim como carrear altas concentrações de muitos metais solúveis nsas soluções ácidas formadas (GRAY & SANZOLONE, 1996).

sumariza os processos e fatores responsáveis pela dispersão dos elementos poluentes no ambiente (Figura 2.2), na qual é mostrada a atividade de mineração como uma das fontes potenciais para tais contaminantes.

Segundo SALOMONS (1995), a DMA é produzida quando os depósitos minerais contêm sulfetos (p. ex. pirita) e existe o acesso de oxigênio, a DMA acontece. Dependendo da natureza dos rejeitos das rochas e descartes do depósito, esta DMA conterá elevadas concentrações de metais. Quando eles alcançam os rios, uma dispersão mais ampla dos metais, tanto em solução e (após a adsorção) como particulados, é possível. A erosão dos rejeitos das rochas dos depósitos ou a direta descarga dos descartes nos rios resulta numa introdução dos metais como particulados em direção aos sistemas aquáticos. A fundição dos concentrados de minérios e a sua manufatura também liberam os metais para o meio ambiente (p. ex. atmosfera).

Dependendo da eficiência da reciclagem dos metais liberados pelas atividades de mineração, após alguns anos eles acabam em vários compartimentos das camadas da superfície da terra. A liberação para a atmosfera ou pelos cursos de águas, conduzem os metais como poluentes difusos tanto em solos como em sedimentos. Apenas uma parte dos metais que são descartados na mineração é que acabam em sítios de disposição de rejeitos.

Os descartes da mineração representam uma fonte em potencial de introdução dos metais nos ambientes aquáticos, sendo plausível a sua descarga através da drenagem como materiais particulados, um dos principais agentes de transporte para os elementos metálicos (GIBBS, 1973). Estes particulados, possuindo formas de metais ou minerais discretos, são estáveis apenas sob condições geoquímicas do sítio da mina. Todo o material erodido pode conter quantidades razoáveis de elementos químicos contaminantes.

Conforme SALOMONS (1995), a concentração de metais resultante em ambiente aquático, não é determinada por reação de adsorção mas muitas vezes pelas formas liberadas como particulados e, dependendo das circunstâncias, subsequente adsorção. No caso dos sulfetos metálicos, ocorre uma mudança nas concentrações de equilíbrio dos metais dissolvidos, as quais são independentes das

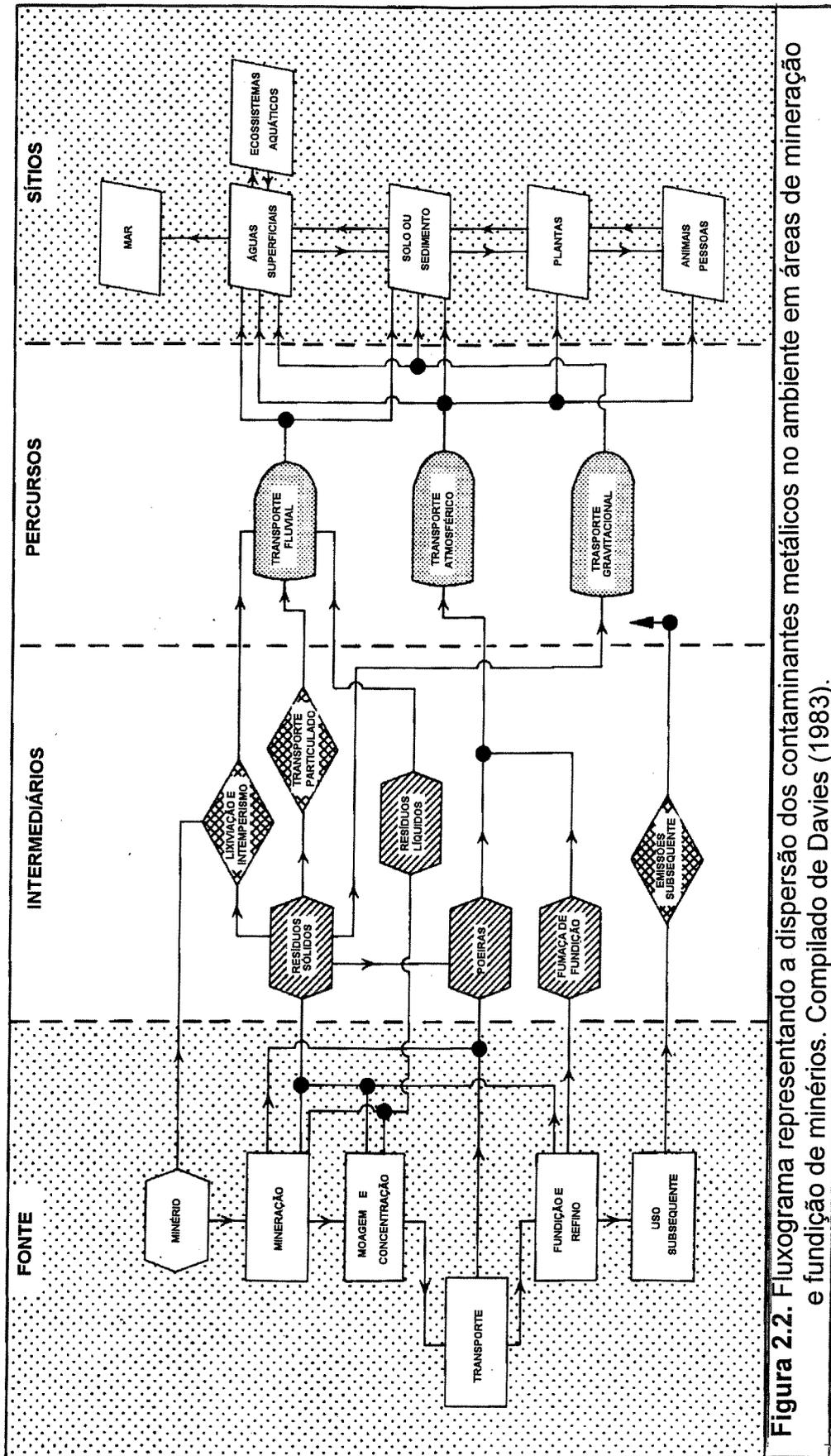
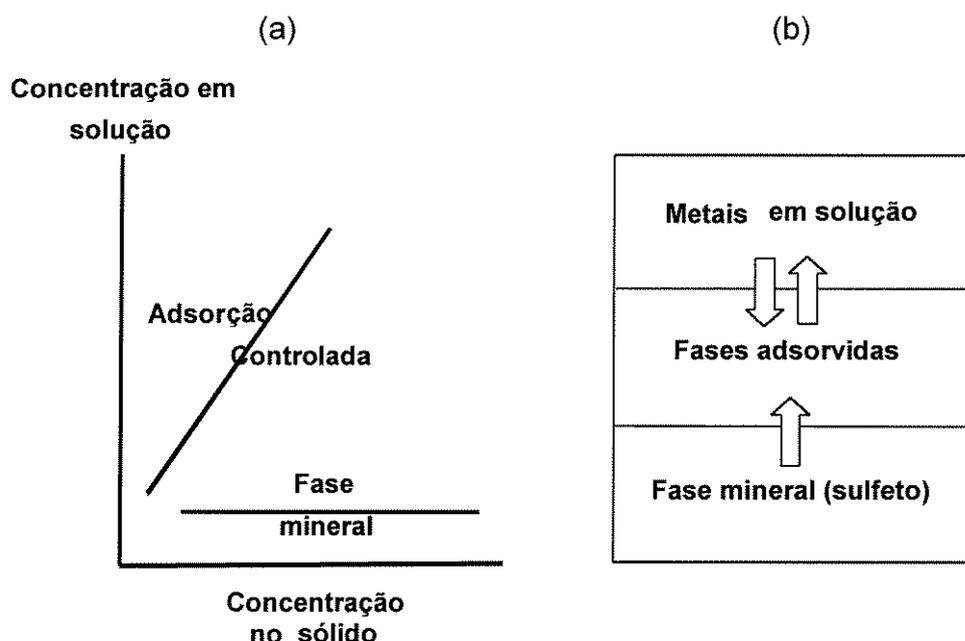


Figura 2.2. Fluxograma representando a dispersão dos contaminantes metálicos no ambiente em áreas de mineração e fundição de minérios. Compilado de Davies (1983).

concentrações no material erodido; como os sulfetos são minerais pouco solúveis, estas concentrações serão então determinadas pelas reações de adsorção (Figura 2.3a). Devido a dissolução ser uma reação em o estado sólido, a cinética possui um papel importante. Dessa forma, apenas uma fração dos metais particulados serão dissolvidos (Figura 2.3b). Partes dos minerais serão fechados em uma matriz silicática e protegidos contra as mudanças ambientais. É bem conhecido que os metais adsorvidos são concentrados nos grãos particulados mais finos (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984).



**Figura 2.3.** (a) A correlação das concentrações dos metais em solução quando discretos minerais estão presentes (controlado pelo produto de solubilidade) e quando os metais são adsorvidos com as concentrações das fases sólidas. (b) Liberação dos metais a partir de particulados sulfetados em resíduos de rochas erodidos ou materiais de rejeitos. Compilado de SALOMONS (1995).

Hoje, devido a eficiência das operações de mineração, a perda de metais para o meio ambiente é mais baixa. Contudo, os impactos localizados podem ser altamente visíveis e se a contenção dos produtos de descartes não tiver sido praticada, como foi o que muitas vezes ocorreu no passado, a dispersão pode ocorrer além de centenas de quilômetros de distância (SALOMONS, 1995).

## O ARSÊNIO NO AMBIENTE

### 3.1 – INTRODUÇÃO

A palavra arsênio (As) teve seu curso ao longo da história sempre com uma larga associação com as suas propriedades mortais. Comumente, ela pertence ao vocabulário geral, cercada por mitos e mistérios, como um sinônimo para “tóxico”. Uma vez que o trióxido de arsênio é incolor e sem gosto, ele tem permanecido como o “rei dos venenos” para pessoas com más intenções (AZCUE & NRIAGU, 1994).

O arsênio ocorre como um sólido no estado elementar ou muitas vezes em compostos com enxofre, ambos isolados ou se combinando com vários metais. Ele aparece no estado gasoso como trióxido volátil ( $As_2O_3$ ), arsina ( $AsH_3$ ), arsinas metilizadas, p. ex.  $(CH_3)_3As$ , e haletos arsênicos, enquanto que no estado dissolvido apresenta-se como  $As^{+3}$ , bem como  $As^{+5}$  em vários compostos inorgânicos e metilizados.

Compostos de arsênio aparecem em ambientes terrestres e aquáticos advindos do intemperismo e erosão de rochas e solos. Em áreas de rochas enriquecidas em arsênio, o *background* pode ser significativamente elevado. Na vizinhança de depósitos de metais ricos em arsênio, altas concentrações podem ser reportadas em solo, sedimentos e águas. Os minerais que contêm arsênio nos processos de oxidação podem liberá-lo para a água. A rápida oxidação destes minerais também é facilitada quando materiais geológicos de ambientes redutores são trazidos até a superfície da Terra durante os processos de mineração.

O arsênio sofre várias reações (oxido-redução, precipitação-dissolução, adsorção-desorção, e metilação) que controlam a sua mobilização e bioacumulação no ambiente. Teores de arsênio na água ou a sua disponibilidade nos seres vivos, é governada mais pela sua especiação do que pela sua quantidade total presente. Assim, a mobilização do arsênio pode depender tanto da fonte dos materiais geológicos, como da sua transformação e translocação pelos organismos e plantas.

### 3.2 – ESPECIAÇÃO E CICLO

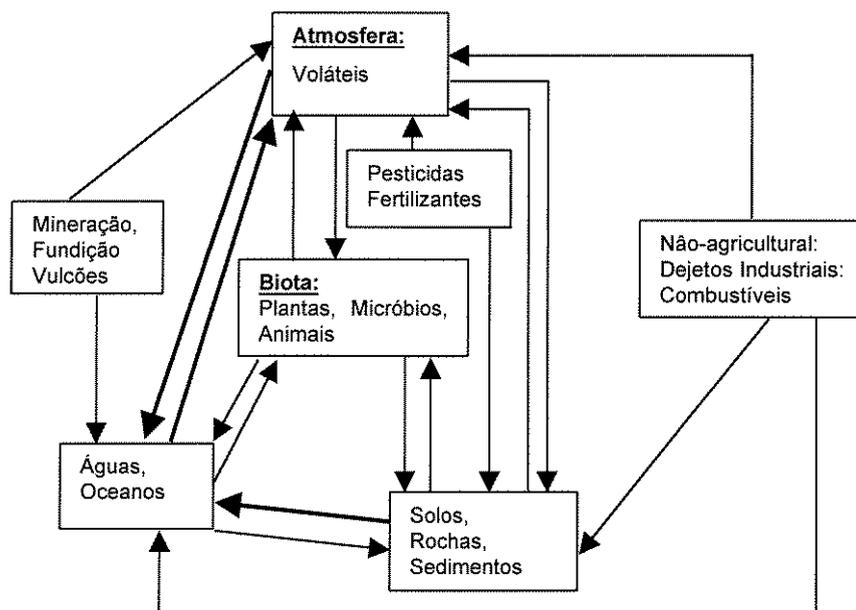
Apesar de ser um elemento altamente poluente, o comportamento geoquímico do arsênio no ambiente ainda é pouco conhecido, envolvendo inúmeras complicações causadas pela sua valência variável, levando-o à formação de diversos compostos e complexos, além das dificuldades analíticas inerente a esse elemento (BUAT-MÉNARD, 1987). A especiação do arsênio é observada principalmente a partir do comportamento das suas espécies estudadas por diversos autores, como descritos nos itens que se seguem. A combinação do estudo desses autores em vários ambientes mostra que as espécies de arsênio se apresentam da seguinte forma:

**As<sup>+3</sup>**: o arsenito, estado reduzido do arsênio, é mais solúvel e móvel do que no seu estado oxidado As<sup>+5</sup>. Como outros elementos calcófilos, ele combina-se principalmente com os grupos –SH. Ele é a espécie mais tóxica do arsênio nos ambientes naturais.

**As<sup>+5</sup>**: o arseniato, estado oxidado do arsênio em que é normalmente menos móvel. Ele é quimicamente similar ao fosfato e pode ser adsorvido sobre argilas (especialmente caolinita e montmorilonita), calcita e oxihidróxidos de ferro (principalmente hematita).

**Arsênio orgânico**: um composto de arsênio, volátil e ubíquo que ocorre como formas metilizadas. A interconversão das diferentes espécies químicas do arsênio para forma orgânica é possível pela interação com alguns micro-organismos.

Quanto ao ciclo do arsênio, várias propostas têm sido feitas no intuito de interrelacionar a fonte, emissão, mobilidade, distribuição e sítios deposicionais nos vários tipos de ambientes terrestre, aquático e atmosférico (FROST, 1967; FERGUSON & GAVIS, 1972; WOOD, 1974; SANDBERG & ALLEN, 1975; LEVANDER, 1977; MACKENZIE et al., 1979 apud BHUMBLA & KEEFER, 1994). Em resumo, um ciclo simplificado é mostrado na Figura 3.1, com as principais rotas de transferência do elemento.



**Figura 3.1.** Ciclo simplificado de transferência do arsênio. Compilado de BHUMBLA & KEEFER (1994).

### 3.3 – FONTES

#### 3.3.1- Naturais

Dentre os processos naturais, a emissão de arsênio por vulcões, queimadas de florestas e a sua volatilização a partir de compostos orgânicos de solos são os mais conhecidos. As concentrações de arsênio nos reservatórios naturais têm sido calculadas, a partir das suas razões de transferência ou fluxos entre os reservatórios individuais (BHUMBLA & KEEFER, 1994).

As concentrações nas rochas dependem do tipo de rocha. As rochas sedimentares (calcáreos: 2,6, ppm; arenitos: 4,1 ppm; folhelhos: 14,5 ppm ou alcançando até 500 ppm) contêm em média muito mais arsênio do que as rochas ígneas (1,5 ppm) e metamórficas. Por vezes, essas concentrações resultam da facilidade na qual o mesmo substitui o Si, Al, ou o Fe nas redes cristalinas dos minerais silicáticos (ONISHI & SANDELL, 1955 apud BHUMBLA & KEEFER, 1994). Os solos e oceanos são os reservatórios remanescentes que possuem mais arsênio herdado do que a biota (plantas, micróbios e animais) e a atmosfera. A média de concentração de arsênio no solo é 7,2 ppm (BHUMBLA & KEEFER, 1994).

Na crosta terrestre, o arsênio é pouco abundante (1,5 - 2 ppm; GOLDSMIDHT, 1970). Raros minerais deste elemento são encontrados, principalmente como arsenitos, arseniados e alguns óxidos. Ele também pode estar associado como constituinte menor/traço em alguns sulfetos como pirita, calcopirita, esfalerita e galena (BALLANTYNE & MOORE, 1988; FLEICHER, 1955 e EL SHAZLY et al., 1956 apud DAVIES, 1983).

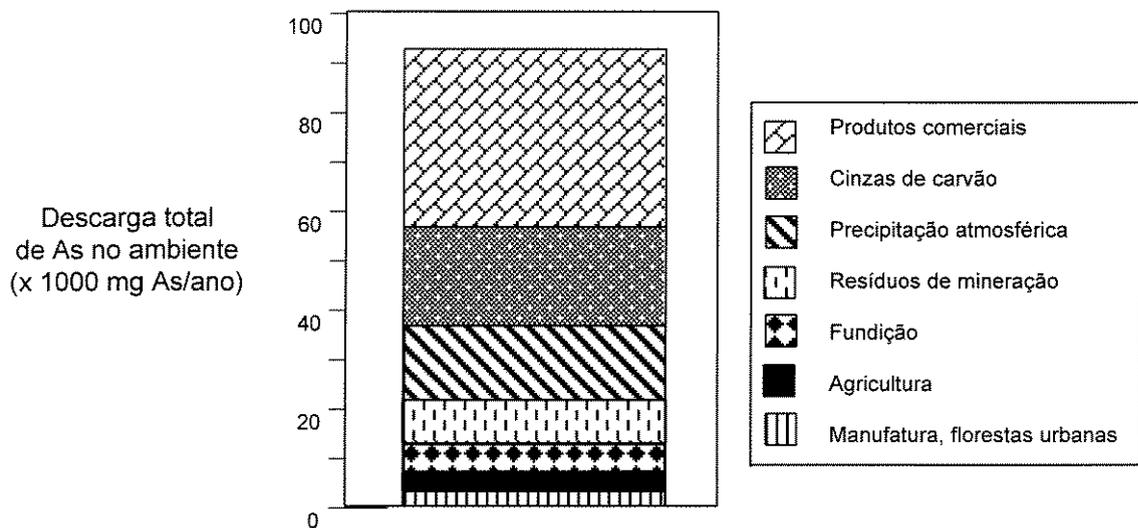
Quanto aos minerais de arsênio, os arseniados possuem similaridade geoquímica e cristaloquímica com os fosfatos (p. ex.: piromorfita) e vanadatos (p. ex.: vanadita). Em alguns casos de arseniados (p. ex. ardenita), com estruturas análogas aos ortossilicatos (como por exemplo no caso da granada e da berzeliita), percebeu-se que o  $As^{+5}$  provavelmente substituiu o  $Si^{+4}$  nos minerais. Também observa-se que os sulfo-arseniados, que são pouco encontrados em depósitos minerais, têm uma notável relação com os sulfo-antimoniados (GOLDSMITH, 1978).

No contexto dos depósitos mundiais, o arsênio ocorre principalmente como subproduto de depósitos de ouro (Distrito de Kalgoorlie, Austrália; Distritos de Nova Lima/Ouro Preto-Mariana/Santa Bárbara/Crixás/Fazenda Brasileiro, Brasil - todos com arsenopirita); depósitos de cobre-ouro (Salobo, Brasil - cobaltita e saflorita; Rio Tinto, Espanha - tennantita); de cobre porfirítico (Chuquicamata, Chile - enargita); de prata-cobre (Famatina, Argentina - Proustita); e de cobre-chumbo-zinco (Vale do Ribeira, Brasil - arsenopirita e tennantita; Mount Isa, Austrália - enargita).

### **3.3.2 - Antropogênica**

A atividade do homem pode alterar a distribuição do arsênio em áreas geográficas finitas ou nos componentes selecionados do ambiente, incluindo a combustão de carvão, fundição, refino de metais, produção de zinco e aço, incineração de lixo em geral e mineração (CHILVER & PETERSON, 1987).

O arsênio tem sido adicionado ao solo pela indústria moderna, por operações mineiras, pela agricultura e silvicultura, e pela manufatura. As maiores porções (aproximadamente 40 %) em 1988 foram a partir de produtos comerciais, a seguir (cerca de 25 %) sendo a partir de cinzas de carvão (BHUMBLA & KEEFER, 1994). As atividades de mineração também contribuem consideravelmente para adição de As ao ambiente (Figura 3.2).

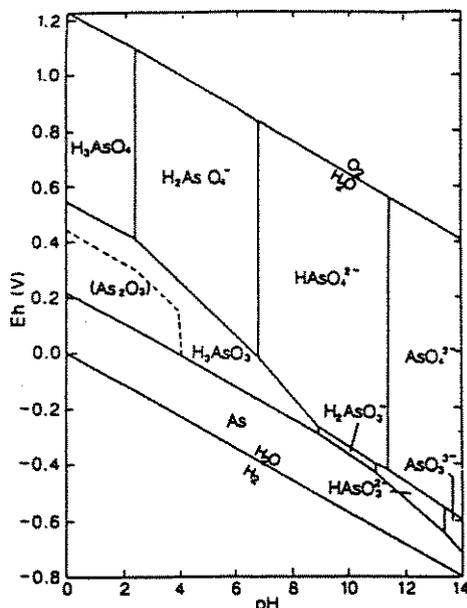


**Figura 3.2.** Adição mundial de arsênio nos solos. Compilado de BUMBLA & KEEFER (1994).

### 3.4 – pH - Eh NA MOBILIDADE DO ARSÊNIO

A mobilidade do arsênio é controlada pelas mudanças de pH-Eh e, conseqüentemente, variações nestes parâmetros afetarão a distribuição das espécies de arsênio inorgânicas e orgânicas (Figura 3.3).

Em ambientes superficiais ou próximos à superfície, BOWELL (1994) mostrou que a sorção de  $As^{+5}$  é maior em pH entre 4-8, sendo maior do que o  $As^{+3}$  ou as espécies orgânicas. A presença de ácidos fúlvicos reduz a sorção do arsênio devida a competição pelos sítios de ligação. A redução do pH combinado com baixo Eh aumenta a razão  $As^{+3}/As^{+5}$  resultando numa lixiviação maior do arsênio. O pH decrescendo entre 5-7 sob condições oxidantes deve levar às menores concentrações do elemento em solução pelo decréscimo na razão  $As^{+3}/As^{+5}$  e conduzindo a maior sorção pelas fases minerais. Sob baixas condições de Eh, a predominância de  $As^{+3}$  sobre  $As^{+5}$  e a dissolução de óxidos e oxihidróxidos de ferro conduz a lixiviação do arsênio, levando ao aumento das concentrações do mesmo em solução. Sob condições oxidantes, os valores mais baixos de pH levariam à sorção devido ao decréscimo na razão  $As^{+3}/As^{+5}$  e possivelmente conduziria a coprecipitação do arsênio com o ferro.



**Figura 3.3.** Diagrama Eh-pH para o sistema arsênio ([As] = 10<sup>-6</sup>M; [S] = 10<sup>-3</sup>M; 298°K, 1bar). Compilado de BOWELL (1994).

Alguns estudos experimentais têm sido reportados por XU et al. (1991) que examinou a adsorção de espécies de arsênio sobre goethita, quartzo e coríndon. Neste estudo, para as espécies de arsênio sobre um valor de pH 7, eles definiram a seguinte ordem de adsorção:  $As^{+5} > As^{+3} > MMAA$  (ácido monometilarsênico) =  $DMAA$  (ácido dimetilarsênico), onde a goethita mostrou a adsorção máxima.

Estudos realizados em sedimentos de rios contaminados, argilas e solos também têm sido estudados por vários autores como mencionado por MOK & WAI (1994). Dentro de uma variação de pH de 2 a 11, a liberação de  $As^{+5}$  e  $As^{+3}$  dos sedimentos para os corpos d'água acontece com o decréscimo do pH, ainda que nos níveis de pH mais altos, a liberação de arsênio também possa ocorrer. Nas condições de pH mais baixos, íons metálicos (p. ex. ferro e manganês) são solubilizados dos sedimentos com concorrente liberação de espécies de As, enquanto que nos níveis de pH mais altos, o aumento das concentrações de hidróxidos causam deslocamento das espécies de As dos seus sítios de ligação numa reação do tipo troca de ligantes.

Sob condições oxidantes (0.2-0.5 V), o  $As^{+5}$  tem a sua solubilidade diminuída. Uma condição redutora (< 0.1 V) conduz a mobilização do arsênio, a qual é controlada pela dissolução de oxihidróxidos de ferro. O arsênio coprecipitado (como  $As^{+5}$ ) com os oxihidróxidos é liberado junto com a solubilização dos mesmos. Observou-se que esta liberação é 10 a 13 vezes maior do que sob condições aeróbicas, com o  $As^{+3}$  como a espécie dominante. Isto acontece devido à redução dos íons férrico a íons ferrosos que liberam o arsênio e reduzem o  $As^{+5}$  a  $As^{+3}$ .

Esta observação é significativa, uma vez que à escala regional, a precipitação ácidas é provavelmente um importante fator que afeta a mobilidade do arsênio e outros metais nas águas de rios contaminados (MUSHAK, 1985 apud MOK & WAI, 1994). Por outro lado, as descargas das águas de rejeitos tratadas com lodo com alto pH pode resultar na liberação de arsênio dos sedimentos com os quais os rejeitos entram em contato. Portanto, no planejamento da disposição dos rejeitos contendo arsênio ou quando tratar-se da estabilidade a longo prazo dos rejeitos de minas com respeito ao arsênio, estudos devem ser realizados para manter as condições oxidantes e o pH próximo do neutro para minimizar a solubilidade e mobilização do arsênio.

### **3.5 – MOBILIDADE EM SÍTIOS GEOLÓGICOS**

Na maioria dos sistemas aquáticos, o arsênio ocorre nos estados de oxidação  $As^{+3}$  e  $As^{+5}$ . Medidas de fluidos de reservatórios geotermiais indicaram que o arsênio é transportado predominantemente como  $As^{+3}$ , embora proporções variáveis de  $As^{+5}$  possam existir, principalmente em águas bicarbonatadas (BALLANTYNE & MOORE, 1989).

Como mencionado em vários trabalhos por BALLANTYNE & MOORE (1989), as espécies de arsênio que se formam em ambiente geoquímico particular são dependentes do estado de oxidação, temperatura e composição do fluido. Em baixas temperaturas o elemento forma complexos com uma variedade de ligantes, incluindo hidróxido, bisulfeto, amônia, fluoreto e complexos orgânicos. No entanto, a estabilidade desses ligantes são conhecidas apenas em altas temperaturas, onde ambos  $As^{+3}$  e  $As^{+5}$  podem ocorrer como hidróxidos  $H_3AsO_3$  e  $H_3AsO_4$  (respectivamente, ácidos arsenioso e arsênico) e seus produtos de dissociação. O  $As^{+3}$  (mas não  $As^{+5}$ ) também forma complexos bisulfetos em algumas soluções de fáceis sulfetos. As estabilidades relativas de ambos complexos hidróxido e bisulfeto foram previstas em 90° e 200°C por HEINRICH & EADINGTON (1986). Complexos cloretos são improváveis, embora cloretos com o  $As^{+3}$  possam existir em fluidos extremamente ácidos e salinos.

De acordo com BALLANTYNE & MOORE (1989), em rochas geotermalmente alteradas o arsênio ocorre predominantemente na pirita. Esses autores ressaltaram algumas observações significantes, tais, como, que a concentração do arsênio teve uma correlação direta com a temperatura e inversa com  $P_{H_2S}$ ; e uma distribuição errática na pirita, com uma concentração máxima em torno de 3.8% em peso.

Em alguns depósitos de ouro com arsenopirita presente, existem estudos que propõem o arsênio no mecanismo de deposição do ouro (AREHART et al., 1993). O ouro pode ocorrer em solução sólida com a arsenopirita e por reações de óxido-redução o arsênio é parcialmente oxidado e o ouro reduzido. Estudos da laterização de mineralizações auríferas têm indicado a liberação do arsênio pela oxidação da arsenopirita para o ambiente supergênico (BOWELL, 1992).

Trabalhos realizados em lateritas fosfáticas da região de Gurupi (PA) por SCHAWB et al. (1993), sobre rochas ricas em veios de quartzo aurífero com arsenopirita, demonstraram uma considerável ocorrência de arseniatos. Neste trabalho, verificou-se que na zona saprolítica o arsênio aparece na forma móvel como íon trivalente, sem formar minerais, enquanto que na zona laterítica propriamente dita, encontram-se os arseniatos em substituição aos fosfatos, ou seja, fósforo pentavalente substituído pelo arsênio de mesma valência.

Nos processos de intemperismo e formação de solos o arsênio é precipitado, a partir de muitos compostos solúveis. Nestes ambientes oxidantes, o arsênio é oxidado a  $As^{+5}$ , favorecendo a sua fixação nestes locais, podendo ser adsorvido por óxidos e oxidróxidos de ferro (WAYCHUNAS et al., 1993; BOWELL, 1994).

Nos solos, o arsênio forma compostos com Fe, Al, Ca, Mg e Ni; a retardação da mobilidade do arsênio no solo é relacionada as concentrações de fosfato presentes a partir de fertilizantes ou da disposição de resíduos sobre a terra, embora não sejam relacionadas às variações nas concentrações de  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  ou  $SO_4^{2-}$  (LIVSEY & HUANG, 1981 apud BHUMBLA & KEEFER, 1994). Os óxidos de Al, Fe e Mn, além da matéria orgânica e da composição mineralógica do solo são os principais componentes que contribuem para a retenção do arsênio no solo. Sob condições de solos alagados, o  $As^{+3}$  é a espécie dominante (DEUEL & SWOBODA, 1972b apud

BHUMBLA & KEEFER, 1994), enquanto que as condições aeróbicas favoreceria a sua oxidação a  $As^{+5}$  (HASWELL et al., 1985 apud BHUMBLA & KEEFER, 1994).

Nos ambientes superficiais reconhece-se a dispersiva mobilidade do arsênio, o qual tem sido empregado como elemento farejador na prospecção de mineralizações auríferas (JAMES, 1957 apud GOVET et al., 1984). Nestes ambientes, o arsênio é extensivamente reciclado, particularmente em sedimentos (PETERSON & CARPENTER, 1986; BELZIZE & TESSIER, 1990; BOWELL et al., 1994).

### 3.6 – MOBILIDADE EM RIOS CONTAMINADOS

Conforme MOK & WAI (1994), em rios contaminados os sedimentos podem conter quantidades substanciais de arsênio (100-300 ppm e até mais) que são potencialmente móveis durante a interação sedimento-água. Nestes ambientes, a sua mobilidade é afetada pelas formas químicas e físicas de suas espécies bem como pelas condições ambientais; a adsorção, desorção, potencial redox, e reações de transformações biológicas também influenciam esta mobilidade.

O arsênio em águas de rios pode existir em vários estados de oxidação, ambos como espécies inorgânicas e organometálicas (CULLEN & REIMER, 1989). Ele está presente primariamente como um íon inorgânico, arseniato. Espécies reduzidas (arsenitos) e metilizadas [ácido monometilarsênico (MMAA) e ácido dimetilarsênico (DMAA)] também estão ocasionalmente presentes (ANDERSON & BRULAND, 1991). No entanto, alguns trabalhos citados por MOK & WAI (1994) mostram que nesses ambientes é o  $As^{+5}$  que predomina, transportado principalmente como material sólido em suspensão combinado com compostos de ferro, manganês e alumínio. Como os fosfatos também podem ser adsorvidos por esses compostos, sendo a sua adsorção muito próxima dos arseniatos, a retenção dos arseniatos e arsenitos está, portanto, sujeita a competição com os fosfatos. A adsorção de espécies de arsênio por matéria orgânica e ácidos húmicos também é possível.

A adsorção/coprecipitação com os oxidróxidos de ferro, manganês e alumínio podem ser consideradas o mecanismo mais importante para a acumulação de arsênio em sedimentos de corrente, particularmente o manganês, sensível a condições redox,

e o ferro, sob condições oxidantes. Estes compostos nos sedimentos ocorrem mais como uma cobertura parcial sobre os minerais silicáticos do que como minerais bem cristalizados, propiciando assim as interações químicas e físicas. Como resultado, o elemento quando dissolvido pode tender a concentrações muito baixas dentro de uma curta distância a partir da sua fonte (minas ou resíduos de sulfetos oxidantes) nos sedimentos. Todavia, embora haja este decréscimo nas concentrações de arsênio na água, este elemento pode ser transferido aos materiais em fases particuladas, os quais podem eventualmente atuar como uma fonte de contaminação através do seu transporte para outros ambientes. Assim, enquanto uma pequena porção de arsênio torna-se imobilizado e é transportado como fase dissolvida (< 50 ppb), a quantidade de arsênio transportada com materiais sólidos em suspensão é muito mais alta (100-2000 ppm) (MUDROCH & CLAIR, 1986 apud MOK & WAI, 1994).

Quando da presença de sulfetos e o nível de oxigênio é muito baixo, o arsênio pode ser coprecipitado e formar minerais, tais como, arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), realgar ( $\text{AsS}$ ) e ouropigmento ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) (FERGUSON & GAVIS, 1972; apud MOK & WAI, 1994). MOORE et al., 1988, apud MOK & WAI (1994), demonstraram que em sedimentos contaminados os sulfetos diagenéticos são importantes sítios para o arsênio nos sedimentos sulfídricos redutores, controlando a distribuição do mesmo e atuando como uma fonte de contaminação secundária. Perturbações físicas destes sedimentos (p. ex. tempestades) podem mover as camadas mais inferiores desses sedimentos para os ambientes oxidantes, onde os sulfetos poderão sofrer oxidação e liberarem grandes quantidades de arsênio e outros elementos traços para a água (FORSTNER & WITTMANN, 1981; apud MOK & WAI, 1994). A bactéria Chemolithofílica também participa na oxidação dos sulfetos e aumento da mobilização do arsênio.

A adsorção do arsênio também é relacionada à textura, e à quantidade de argila e areia nos sedimentos. Uma vez adsorvidos, os compostos de arsênio podem não ser facilmente removidos. A lixiviação é limitada e a mobilidade depende da razão e volume de água em contato com os sedimentos. Sendo assim, nos rios que possuem fluxo de águas rápido, uma significativa quantidade de arsênio poderá ser adsorvida assim que as suas espécies puderem vir a ter contato com os oxyhidróxidos (PIERCE & MOORE, 1982 apud MOK & WAI, 1994). A razão arseniato-arsenito em função da profundidade é governada pelo gradiente redox e pela presença de sulfetos. As zonas de transição são definidas pela degradação bacteriana da matéria orgânica e

depende da quantidade de carbono orgânico, a razão de sedimentação, e a difusão de oxigênio a partir da lâmina d'água (MOK & WAI, 1994).

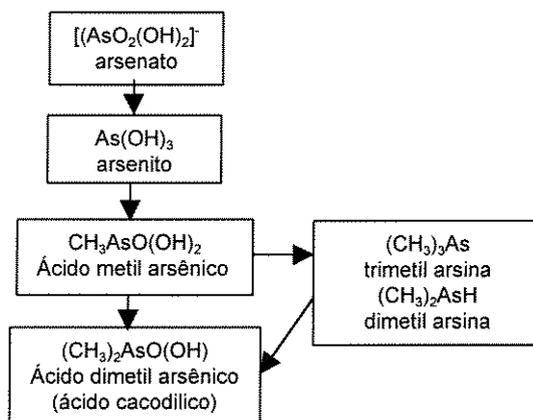
### 3.7 – BIOGEOQUÍMICA

A biogeoquímica do arsênio e a importância das espécies metilizadas em águas naturais foram descritas por ANDERSON & BRULAND (1991). Os arsenitos em águas superficiais de rios podem ser oxidados a arseniatos pelas bactérias (WAKAO et al., 1988 apud MOK & WAI, 1994). Como o  $As^{+5}$  é menos móvel do que o  $As^{+3}$ , é possível que a biotransformação do arsênio afete a sua mobilidade.

O arsênio também sofre uma série de outras transformações biológicas em sistemas aquáticos, produzindo um grande número de compostos, especialmente os organoarsênicos (MAHER, 1988 apud MOK & WAI, 1994), onde os mais comuns em águas superficiais são o monometilarseniato ( $CH_3AsO_2OH^-$ ) e dimetilarseniato [ $(CH_3)_2AsOO^-$ ]. As espécies de arsênio metilizadas poderiam resultar da direta excreção a partir de algas ou micróbios ou a partir da degradação dos compostos arsênicos excretados ou dos organoarsênicos celulares mais complexos como mencionado por vários autores em MOK & WAI (1994). A metilação pode ter um significativo papel na mobilização do arsênio devido ser um processo pelo qual os metais e metalóides são liberados a partir dos sedimentos, o que faz aumentar a quantidade de metais contidos na água (BAKER et al., 1983 apud MOK & WAI, 1994). O arsênio em sedimentos pode ser metilizado por ação bacteriana para produzir o composto mais tóxico dimetilarsênico  $(CH_3)_2As^+$ .

Estas transformações são promovidas por microorganismos, embora ainda não esteja tão claro se a biotransformação "in situ" seja um fenômeno geral. Processos de metilação têm sido descritos em sedimentos com a produção dos ácidos monometilarsênico (MMAA) e dimetilarsênico (DMAA), os quais foram detectados em seus poros de águas. Metilarsinas e dimetilarsinas também podem ser liberadas. As interconversões biológicas das diferentes formas químicas do arsênio são mostradas na Figura 3.4.

Tanto as espécies de arsênio metilizadas (MMAA e DMAA) como as espécies inorgânicas (arseniatos e arsenitos) podem competir pelos sítios de adsorção dos sedimentos. Os resultados combinados de alguns estudos mencionados por MOK & WAI (1994), mostraram que a adsorção nos sedimentos foi maior com os arseniatos, seguido do MMAA, arsenitos e DMAA, respectivamente.



**Figura 3.4.** Interconversões biológicas do arsênio.  
Compilado de COX (1995).

### 3.8 – CONTAMINAÇÃO

Segundo a WORLD HEALTH ORGANIZATION (1981), as altas concentrações de arsênio em regiões de lagos, rios e de sedimentos são provavelmente devidas à contaminação industrial. THORNTON (1983) também atribui a maioria dos altos níveis de elementos metálicos, dentre outros o arsênio, às antigas atividades mineiras em áreas de mineralizações metálicas, podendo conduzir ao envenenamento, por ação natural ou induzida pelo homem, da fauna e da flora.

Estudos realizados em Cordoba, Argentina (BERGOLIO, 1964) registraram a alta incidência de mortes por câncer em áreas nas quais as concentrações de arsênio em águas eram anormalmente altas. Trabalhos recentes (WILLIAMS, 1996) indicaram a contaminação de águas relacionada a mineração na Tailândia. Outras ocorrências de contaminação foram também reportadas em aquíferos aluviais, relacionada a irrigação de rios poluídos (SONDEREGGER et al., 1988), e pelo uso de pesticidas (NAVARRO et al., 1993).

Através do ambiente contaminado (via ar, água ou solo contaminado), o As pode acumular-se nos alimentos. Conforme NURNBERG, 1977 apud NAVARRO et al., (1993), a atmosfera é um dos mais importantes meios pelo qual este elemento entra na cadeia alimentar, sendo depositado por precipitação úmida e seca. No solo, os níveis de contaminação por As podem ser então transferidos para os vários nutrientes das plantas (MARCUS-WYNER & RAINS, 1982 apud NAVARRO et al., 1993), onde estas, por sua vez, por bioacumulação<sup>2</sup> podem atuar como um vetor de altas concentrações do metal para as diversas espécies animais (BEXTER et al., 1983 apud NAVARRO et al., 1993) podendo por biomagnificação<sup>3</sup> finalmente alcançar o homem, dado o seu caráter acumulativo (CONCON, 1988 apud NAVARRO et al., 1993). A biomagnificação é uma das principais formas de conduzir o elemento através da cadeia alimentar, como por exemplo no caso dos peixes (BHUMBLA & KEEFER, 1994).

### 3.9 - EFEITOS NA SAÚDE HUMANA

O arsênio permanece como a fonte mais comum de envenenamento por metalóide ou metal pesado na ingestão crônica (ficando em segundo apenas para o chumbo). A toxicidade aguda do arsênio inorgânico ingerido pelo homem aumenta com a solubilidade do composto e a ingestão crônica do elemento tem sido associado com adversos efeitos a saúde.

A maioria do arsênio ingerido é rapidamente absorvido através do estômago e intestinos entrando na corrente sanguínea, embora isto varie para as diferentes formas químicas do arsênio. O arsênio que é inalado também pode ser bem absorvido através dos pulmões em direção à corrente sanguínea. Pequenas quantidades de arsênio podem entrar no corpo através da pele, mas esta não é uma forma tão importante.

A maioria do arsênio que é absorvido pelo corpo humano é convertido pelo fígado para a forma menos tóxica que é eficientemente excretado pela urina.

---

<sup>2</sup>Aumento da concentração do elemento que possui uma posição ascendente na cadeia alimentar (GRAY & SANZOLONE, 1986).

<sup>3</sup>Aumento das concentrações do metal no organismo através da interação com a água ou fontes alimentares. (GRAY & SANZOLONE, 1986).

Conseqüentemente, o arsênio não tem uma forte tendência a se acumular no corpo humano exceto em altos níveis de exposição.

A quantidade ingerida de arsênio que é requerida para causar um efeito nocivo depende da forma química e física do elemento (GORBY, 1994). Em geral, formas inorgânicas de arsênio são mais tóxicas do que as formas orgânicas, e as formas que se dissolvem facilmente na água (formas solúveis) tendem a ser mais tóxicas do que aquelas que são mais pobremente dissolvidas em água. Além disso, a toxicidade do arsênio depende da sua carga elétrica (estado de oxidação ou valência).

De acordo com a WORLD HEALTH ORGANIZATION (1981), o arsênio pode ocasionar efeitos tóxicos subagudos, agudos até crônicos, podendo mesmo envolver os sistemas respiratório, gastrointestinal, cardiovascular e nervoso. Os efeitos adversos são os sérios problemas no metabolismo, como hiperpigmentação, hiperqueratose e tumores de pele nas mãos e nos pés, disfunção ou câncer do pâncreas e pulmão, distúrbios do sistema nervoso, alteração da audição, distúrbios do sistema sanguíneo com anemias associadas e aumento da frequência de abortos espontâneos (HUTTON, 1987; MORTON & DUNNETTE, 1994; CHEN & LIN, 1994).

GORBY (1994) descreve as manifestações clínicas do envenenamento por As, as quais podem convenientemente, embora que algumas artificialmente, serem classificadas como agudas ou crônicas. Estas manifestações dependem do tipo de composto arsênico envolvido e da relação tempo-dosagem de exposição. Uma dose fatal de trióxido arsênico é provavelmente entre 200 e 300 mg, ainda que uma dose de 20 mg tenha sido ameaçadora a vida, e uma recuperação a partir de 10g tenha ocorrido.

Uma avaliação da entrada, exposição e efeitos do arsênio sobre a saúde humana e o ambiente, pode incluir as seguintes recomendações para pesquisa:

- a pesquisa sobre a exposição histórica dos trabalhadores ao arsênio e a outros elementos tóxicos;
- a caracterização dos riscos ao câncer interno associado com a inalação do arsênio e a ingestão da água disponível no ambiente em geral e
- a caracterização das proporções relativas do arsênio inorgânico e orgânico em vários gêneros alimentícios.

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **4.1 - INTRODUÇÃO**

No Vale do Ribeira, as atividades de mineração que existem há vários anos, propiciaram o acúmulo de materiais de rejeito paralelamente à exploração dos minérios de chumbo e zinco da região, podendo ser indicadas como uma das fontes potenciais para a contaminação por arsênio. Dependendo das características da jazida explorada, esses materiais podem conter pilhas de rochas, com minérios de baixo teor ou não, porém com altas proporções de minerais de arsênio, assim como materiais de resíduos sólidos ricos em sulfetos gerados a partir da usina de beneficiamento.

Dessa forma, para o estudo do impacto ambiental da região neste trabalho foram considerados os seguintes fatores:

i) a hipótese do aumento significativo dos níveis de arsênio em determinados sítios propícios a concentração do elemento, principalmente aqueles sob influência das atividades de mineração;

ii) a presença e a contribuição das atividades de mineração na região como potenciais causadoras da dispersão do arsênio no meio ambiente.

Além disso, num esforço de caracterizar a provável fonte do elemento arsênio, foi necessário pesquisar o seu comportamento nos processos de mineralização de forma a contribuir para uma melhor compreensão de:

iii) a formação dos tipos de depósitos de chumbo e zinco da área em estudo;

iv) o rearranjo químico durante os processos de alteração (oxidação e intemperização) dos minérios estudados.

Assim, para alcançar o objetivo proposto esta pesquisa envolveu:

**(a) estudo do impacto ambiental:** sedimentos de corrente e colunas de sedimentos, águas superficiais e rejeitos de mineração e de planta de beneficiamento de minério.

**(b) estudos dos minérios de Pb-Zn:** minérios primários e os seus produtos de alteração.

## **4.2 MATERIAIS ESTUDADOS**

### **4.2.1 - Estudo do impacto ambiental do As**

#### **(a) Águas superficiais**

O fluxo da água é um dos agentes principais na evolução do ambiente, e rochas intemperizadas e erodidas fornecem os materiais dissolvidos e suspensos para serem transportados pelos rios (DAVIES, 1983). Os produtos do intemperismo, juntamente com outros materiais advindos de diferentes fontes que são carreados para o mar, podem ser solubilizados ou transportados como materiais em suspensão, sendo rapidamente absorvidos por material particulado ou podem ser depositados no substrato dos rios, lagos ou mar, incorporando-se aos sedimento de corrente.

Existem vários tipos de interações químicas que influenciam a partição dos metais entre as fases líquidas e sólidas, levando em consideração as propriedades (adsovente/absorvente) dos minerais, especificamente os argilo-minerais presentes nos sedimentos e no material em suspensão, que atuam no transporte e na deposição de metais ao longo de uma drenagem.

Na avaliação da contaminação do rio Ribeira, amostras de águas superficiais podem revelar a presença de íons em solução, como forma de confirmar eventuais teores do elemento estudado.

Para esta pesquisa, amostras de água foram coletadas em 9 estações, sendo 3 no Estado do Paraná e as 6 restantes ao longo do rio Ribeira de Iguape e no complexo estuarino-lagunar de Iguape-Cananéia, no Estado de São Paulo (Figura 5.1). Estas amostras foram coletadas na superfície do rio, e foram acondicionadas em

potes de polietileno previamente limpos, sendo lavados com solução 20 % -v/v (volume a volume) de HNO<sub>3</sub>. Imediatamente a sua coleta a amostra foi preservada pela adição de HNO<sub>3</sub> até o pH menor do que 3, de acordo com os critérios já previamente estabelecidos pela CETESB.

#### **(b) Sedimentos de corrente e colunas de sedimentos**

O termo sedimento de corrente, geralmente usado para exploração mineral, é utilizado para os sedimentos ativos em contato regular com corpos de água, e que são depositados no substrato destes corpos (OTTESEN & THEOBALD, 1989 apud OTTESEN et al., 1989). O emprego de sedimentos de corrente parte da premissa de que a sua composição química está refletindo a contribuição dos materiais (rochas, minérios, solos, etc.) presentes na bacia de drenagem.

Sedimentos de corrente depositados ao longo de rios que drenam áreas mineralizadas são muitas vezes contaminados (SWENNEN et al., 1994). O uso dos sedimentos de corrente como material na avaliação da contaminação de elementos poluentes constitui um método eficaz para a caracterização do registro histórico de níveis basais e da qualidade ambiental (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984).

Dentro do espectro granulométrico, as frações mais finas, que consistem principalmente de argilo-minerais, normalmente são as que mostram teores mais elevados de metais, estes teores geralmente decrescendo com o aumento da granulometria. Neste aspecto, SALOMONS & FÖRSTNER (1984) recomendam para a análise a fração granulométrica menor que 63 µm pelas seguintes razões:

i) os metais apresentam uma distribuição heterogênea, apresentando teores significativos principalmente nas frações granulométricas silte e argila (< 63 µm);

ii) estas frações são as que mais se aproximam daquelas que são carregadas em suspensão, principal modo de transporte de metais;

iii) o processo de peneiramento não altera a concentração dos metais;

Nesta pesquisa, foram utilizadas amostras coletadas em campanhas realizadas pela CETESB (1991), quatro, em sítios correspondentes às partes de menor velocidade de corrente do leito no rio, onde predominam os processos deposicionais.

As amostras coletadas na etapa de campo desta pesquisa envolveram ainda dois pontos não amostrados pela CETESB, localizados nos córregos Canoas e Laranjal, no Estado do Paraná (Figura 5.1), onde a lâmina de água era suficientemente rasa para permitir a coleta. As mesmas foram colocadas em potes de polietileno previamente limpos como descritos para a amostras de água.

O estudo perfis em colunas de sedimento, através da análise comparativa de determinações do teor total, tem sido usado para determinar anomalias de metais em zonas mineralizadas, como também para diferenciar fontes de poluição de origem natural ou antropogênica (BELKIN & SPARCK, 1993).

Foram utilizadas duas colunas de sedimentos amostradas pela CETESB, próximo a cidade de Sete Barras, nas localidades de Lagoa Nova e do Laranjal, sendo esta última reamostrada na etapa de campo deste trabalho. Estas colunas foram coletadas onde o rio Ribeira apresenta a sua primeira grande planície de inundação, em suas porções meandantes, nas áreas marginais ao seu leito. São locais passíveis de inundação que representam ambientes da sedimentação episódica das frações mais finas. Além disso, a escolha dos pontos de amostragem teve como base a pouca interferência antrópica local e a existência de dados hidrológicos registrados pela CETESB.

A coluna de sedimentos do Laranjal ocupa uma área de várzea alta formada por sedimentos fluviais depositados pelo rio, encontrando-se atualmente na forma de terraços, sujeitos à erosão do rio e situados na parte côncava de seus meandros. As inundações nestes locais são raras a não ser por fenômenos excepcionais de cheias.

A amostragem do material desta coluna foi feito a partir de uma escavação em calha de 30 cm por 20 cm, com uma profundidade de aproximadamente 1,40 m. Deste calha foram coletadas 7 amostras em intervalos sistemáticos de 20 cm.

Por sua vez, a coluna de sedimento de Lagoa Nova ocupa uma área de várzea baixa, formada por sedimentos fluviais depositados em pontos submetidos a inundação frequente, praticamente sazonal. A amostragem realizada pela CETESB, envolveu uma coluna de 60 cm de profundidade seccionada em intervalos de 20 cm.

### **(c) Descartes da mineração e do beneficiamento do minério**

Alguns dos principais problemas ambientais das atividades de mineração diz respeito aos descartes de mina e conseqüentemente a liberação a partir dos depósitos de substâncias tóxicas ao meio ambiente. As características desses descartes e o seu impacto sobre o ambiente podem variar amplamente, porém o maior perigo ambiental é a incrustação na superfície de grande quantidade dos metais pesados liberados (LEDIN & PEDERSEN, 1996).

As atividades de mineração acarretam a geração de vários tipos de descartes de resíduos sólidos no decorrer do tempo de sua duração. Estes resíduos gerados em diferentes minas podem variar consideravelmente nas suas propriedades devido às diferentes técnicas de mineração e extração usadas, e devido também às diferenças na composição do minério ou rocha minerada. Sendo assim, eles podem ser de dois tipos principais:

- (i) resíduos de rochas produzidos quando da extração do minério (rochas) e
- (ii) resíduos gerados pelo processamento/metalurgia do minério (rejeitos e escórias).

Muitos dos métodos de processamento para os minerais envolvem a moagem da rocha e minério, recuperação da fração desejada e a disposição dos resíduos, muitas vezes como uma pasta em tanques de retenção de rejeitos. Mais do que 99 % do material original pode finalmente tornar-se descartes quando minérios de baixo teor são utilizados.

Sabe-se que todos os materiais de resíduos sólidos geralmente são considerados um perigo ao meio ambiente e, em função disto, ocasionalmente medidas têm sido tomadas para reduzir o impacto desses materiais (RITCEY, 1989 apud LEDIN & SEDERSEN, 1996). O estudo dos materiais descartados das atividades de mineração é de grande importância para melhor definição dos impactos ocasionados às regiões envolvidas com estas atividades.

Na região de estudo, foram coletadas várias amostras de descartes da mineração relacionadas aos ambiente das minas (pilha de minérios) e a usina de

beneficiamento do minério (escórias e rejeitos) pertencente a Plumbum, principal empresa de mineração que atuou na região até meados de novembro de 1995.

#### **4.2.2 - Estudo dos minérios de Pb-Zn**

##### **(a) Minérios primários**

A concentração natural de metais no ambiente é controlada, em primeiro lugar, pela natureza geoquímica e história geológica das rochas locais (DAVIES, 1983). Sabe-se que os metais ocorrem em concentrações localizadas nas rochas encaixantes, podendo ser liberados durante as operações de mineração.

Nos depósitos estudados os minerais formaram-se tanto contemporaneamente às rochas encaixantes (singenéticos), tipo Perau, como foram precipitados em estruturas pré-existentes a partir de soluções hidrotermais (epigenéticos), tipo Panelas. Assim, a caracterização da mineralogia desses minérios e avaliação do papel do arsênio na gênese destes depósitos, foi também incluída nesta pesquisa.

Foram estudadas amostras de minérios da região pertencentes à coleção do Instituto de Geociências da UNICAMP, representando os dois tipos de depósitos sulfetados das minas Perau (jazidas tipo-Perau) e das minas Furnas, Barrinha, Panelas e Rocha (jazidas tipo-Panelas). Em campo ainda foram coletadas para novos estudos amostras da mina Canoas (tipo-Perau) e das minas Furnas e Barrinha.

##### **(b) Minérios alterados e perfil de alteração em rochas encaixantes**

Nos processos de alteração, é observado que ocorrem rearranjos na química dos minérios, havendo enriquecimento e liberação de determinados elementos (SANGAMESHWAR, 1983; MARTYCAK et al., 1994).

Vários distritos da área de estudo localizam-se em região de relevo fortemente acidentado, com encostas de alta declividade. O rio Ribeira baliza a drenagem regional em seu nível inferior, definindo desníveis que ultrapassam os 700 m. Devido a estas condições geomorfológicas juntamente com uma litologia variável o ambiente é favorecido por uma profunda alteração supérgena, o que também propicia uma aceleração no processo de erosão superficial criando as condições para a formação de expressivas coberturas ferruginosas (chapéu de ferro) sobre os níveis sulfetados aflorantes (BARBOUR et al., 1984).

Por vários anos, a jazida da mina Barrinha produziu minérios a partir de rolados e oxidados ricos em piromorfita, cerussita e alguma galena, assim como também de porções intemperizadas escuras, produto de alteração do minério "in situ" (BARBOUR et al., 1984).

Dessa forma, o estudo do material secundário do minério pode enfatizar os processos geoquímicos que propiciaram a retenção e liberação do elemento arsênio nestes ambientes e num perfil de oxidação reconhecer o comportamento geoquímico diferenciado do elemento arsênio nos diferentes horizontes de oxidação.

A coleta dos minérios alterados englobou o material de pilha de minérios em ambas as minas Barrinha e Furnas. Esta coleta teve como critério principal a associação mineralógica da alteração dos minérios observadas "in situ", tendo em vista que a mina Barrinha foi um dos distritos que produziu minérios a partir de material secundário (oxidado e intemperizado).

Adicionalmente, foram coletadas amostras ao longo de um perfil de alteração das encaixantes nas proximidades do minério da mina Barrinha. Esta coleta obedeceu a intervalos sistematicamente correlacionados à diferentes horizontes litológicos de alteração observados no local, e constou de 5 (cinco) amostras.

### **4.3 - MÉTODOS DE ANÁLISE**

#### **4.3.1 - Análise petrográfica dos minérios**

Na análise petrográfica foram utilizadas seções delgadas, delgadas-polidas e polidas de minérios de amostras representativas de sete depósitos de chumbo e zinco, incluindo as jazidas do Rocha, Panelas, Barrinha e Furnas (tipo Panelas) e as minas de Canoas e do Perau, (tipo Perau). Nas jazidas Barrinha, Furnas, Canoas e Perau foram analisados amostras do minério primário e parte dos minérios alterados, as quais providenciaram uma base para a seleção de espécimes para o estudo químico dos minérios.

#### **4.4.2 - Química mineral dos minérios**

Um conjunto de três seções polidas (Furnas, Rocha e Perau) foi escolhido para a análise qualitativa e semi-quantitativa em microscópio eletrônico de varredura do tipo JEOL JSM-T330A do Nupegel da Universidade de São Paulo (USP).

Três seções delgadas-polidas e cinco seções polidas foram analisados pela microsonda eletrônica do tipo JXA-8600 SuperProbe (JEOL) com automação TRACOR-NORAN e informações qualitativas e quantitativas por WDS do Departamento de Mineralogia e Petrologia do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (USP), e também pela microsonda eletrônica do tipo CAMECA SX50 com 4 espectrômetros WDS verticais e um EDS KeveX pertencentes ao Instituto de Geociências da Universidade de Brasília (UnB).

As análises envolveram o minério das minas Barrinha (4 seções delgadas-polidas e 2 polidas), Furnas (2 seções polidas), Rocha (1 seção polida), Painéis (1 seção polida), Canoas (2 seções delgadas-polidas) e Perau (1 seção polida).

Em adição, uma amostra do minério oxidado da mina Barrinha, depois de pulverizada e prensada numa pastilha, foi analisada por difratometria de raio-X em equipamento do tipo FRX VRA-30 pertencente ao Instituto de Geociências da UNICAMP.

#### **4.4.3 - Preparação e análises químicas**

A preparação envolveu as amostras de sedimentos de corrente, coluna de sedimentos, de um perfil de oxidação de rochas encaixantes do minério, de pilha de minérios de mineração e de rejeitos de minérios e do material descartado da usina de beneficiamento do minério (escória).

As amostras de sedimentos de corrente e de colunas de sedimento foram secadas em estufa a 100°C para posteriormente serem homogeneizadas e quarteadas até sobrar uma quantidade de aproximadamente 100g que, assim como as amostras de rejeitos de minérios e do material descartado da usina de beneficiamento do minério (escória), foram separadas por peneiramento na fração granulométrica menor que 80#. A utilização desta fração nesta pesquisa contém a

fração 250# sugerida pela literatura (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984) e não prejudicou o resultado final das análises. As amostras da coluna de sedimentos foram distribuídas de acordo com os intervalos pré-estabelecidos. As amostras significativas do perfil de oxidação de rochas encaixante do minério e das pilhas de minérios da mineração foram moídas num moinho planetário (Fritsch, Alemanha) com potes e bolas de ágata.

Posteriormente, as amostras de sedimentos de corrente e coluna de sedimentos foram analisadas para Pb, Zn, Cu e  $Al_2O_3$  por espectrometria de absorção atômica (AAS) do tipo Varian, modelo AA1475, pertencente ao Instituto de Geociências da UNICAMP. As amostras cedidas pela CETESB, foram enviadas para o laboratório da GEOLAB, onde foram analisadas para arsênio (As) por AAS - Gerador de hidretos, para alumínio (Al) por fluorescência de raios-X. Para as amostras do perfil de oxidação foi feita uma geoquímica multielementar por plasma - ICP.

Para a análise dos elementos  $Al_2O_3$ , Pb, Cu e Zn, realizadas no Instituto de Geociências da UNICAMP, o procedimento consistiu primeiramente em determinar a presença de matéria orgânica através da perda ao fogo por calcinação da amostra seca, numa mufla aquecida a 1000°C. Após a calcinação da amostra (5 g) uma alíquota da amostra foi decomposta com ataque ácido total (HCL +  $HNO_3$ , 3:1, HF e  $HClO_4$ ) em recipiente de Teflon. Após volatilização total da sílica, o resíduo foi dissolvido em HCl 1:1 e diluído a volume conhecido. Esta solução foi diluída conforme necessário para ser posteriormente analisada.

A análise do As por AAS - Gerador de hidretos e a análise da geoquímica multielementar por plasma - ICP no perfil de oxidação de minério, foram realizadas com os procedimentos estabelecidos pela GEOSOL.

## Capítulo 5

---

### ESTUDO DO IMPACTO AMBIENTAL DO ARSÊNIO

#### 5.1 – ÁGUAS SUPERFICIAIS

Conforme mostrado na Tabela 5.1, a concentração de arsênio nas amostras de águas superficiais em sua quase totalidade ficou abaixo de 30 ppb, com exceção das amostras VRA01 (50 ppb) e VRA14 (40 ppb). Dessa forma, os teores de arsênio detectados em todas as amostras não ultrapassaram o limite (50 ppb) estabelecido pelo CONAMA (BRASIL, 1986) para a preservação da vida aquática.

**Tabela 5.1.** Concentrações de arsênio (As) total nas amostras de águas superficiais.

<b>Amostras</b>	<b>As (ppb)</b>
VRA01	50
VRA02	< 30
VRA03	< 30
VRA04	< 30
VRA05	< 30
VRA06	< 30
VRA08	< 30
VRA10	< 30
VRA12	< 30
VRA14	40
VRA15	< 30

No entanto, mesmo com as baixas concentrações de arsênio na maioria das amostras de água superficiais, duas amostras apresentaram um valor igual (50 ppb) ou próximo (40 ppb) do limite máximo acima mencionado. Provavelmente, isto implica que a mobilização do arsênio não esteja diretamente relacionada apenas à oxidação dos minérios sulfetados da região ou que esteja subordinada a geração de águas ácidas, mesmo porque os valores de pH obtidos em todas essas amostras estiveram próximo do neutro. As concentrações relativamente mais altas de arsênio registradas nas águas do rio Ribeira ocorrem no seu curso inicial (VR01), nas proximidades das áreas de mineração, e em sua porção mais a jusante (VRA14), à distâncias maiores já no estuário (Figura 5.1). A amostra VR01 está situada próximo à mina Barrinha, enquanto que a amostra VR14 encontra-se no Mar Pequeno, dentro do complexo estuarino-lagunar de Iguape-Cananéia.

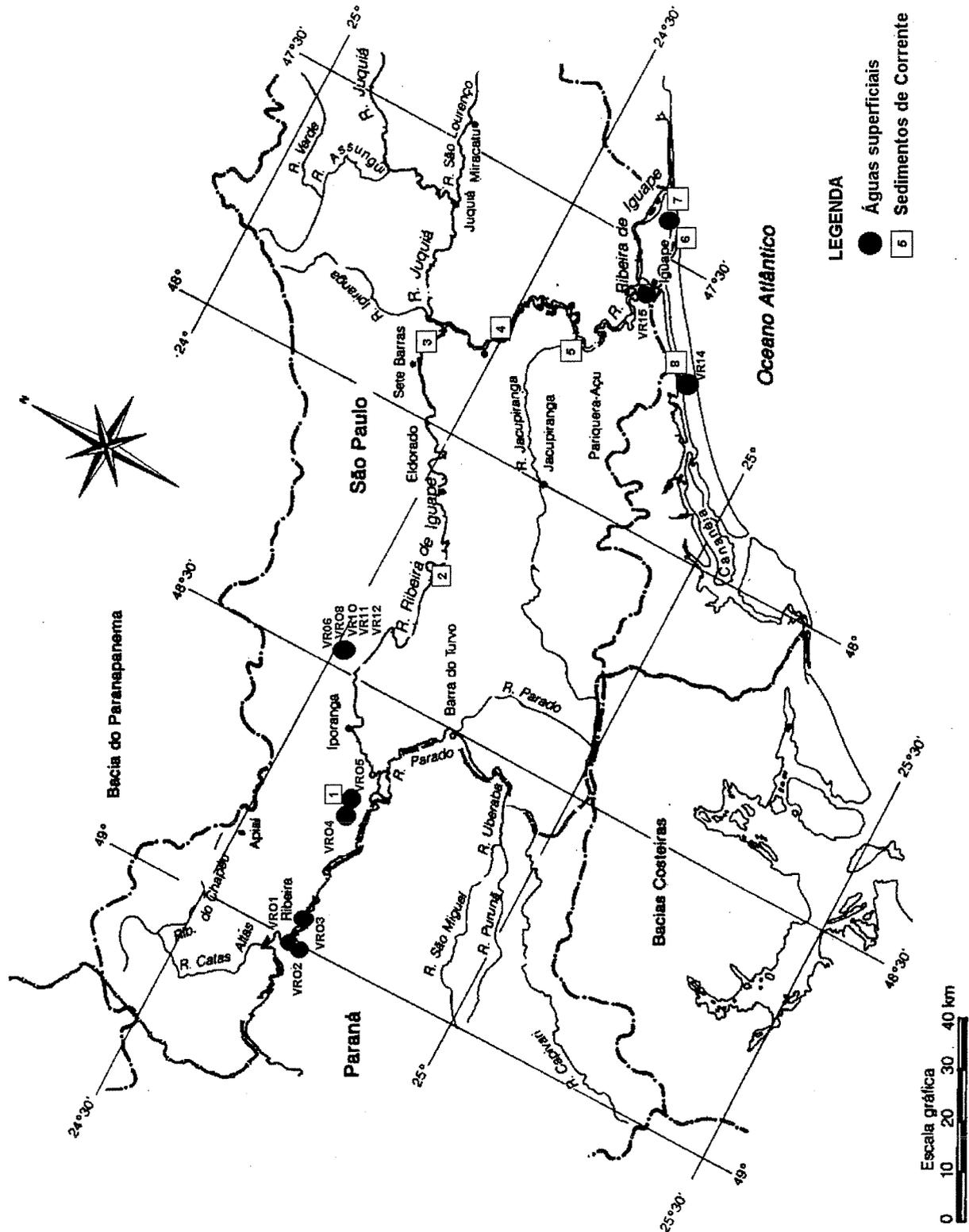


Figura 5.1. Mapa do Rio Ribeira de Iguape nos Estados de Paraná e São Paulo e o complexo estuarino de Iguape-Cananéia com a localização das amostras.

## 5.2 – SEDIMENTOS DE CORRENTE

As concentrações de arsênio total nas amostras de sedimentos de corrente do rio Ribeira de Iguape registraram uma variação entre 222 – 1 ppm (Tabela 2). Considerando o limite máximo (teor maior do que 8 ppm) estabelecido por BOWDEN apud PRATER & ANDERSON (1977) e também adotado nas campanhas geoquímicas da CETESB, destas amostras, três alcançaram valores acima do limite de contaminação variando entre 222-18 ppm (amostras 01, 02 e 03), enquanto que as restantes ficaram abaixo deste limite variando entre 7-4 ppm (amostras 04, 05, 06 e 07).

**Tabela 5.2.** Concentrações de arsênio (As) total nas amostras de sedimentos de corrente.

Amostras	01	02	03	04	05	06	07
As (ppm)	222	20	18	4	7	6	1

As amostras de sedimentos de corrente que mostraram valores acima do limite de contaminação, distribuem-se do Alto até o Médio Vale do Ribeira nas áreas sob maior influência da mineração. A amostra de maior concentração localiza-se no ribeirão Betari (Figura 5.1), logo após a mina Furnas que é drenada pelo mesmo. As concentrações de arsênio decrescem ao longo do rio Ribeira com o último valor contaminante de 18 ppm (amostra 03) ainda no seu médio curso, mais precisamente na região de Sete Barras. Do médio Vale até o baixo Ribeira, as concentrações de arsênio nos sedimentos de corrente decrescem nitidamente alcançando o valor de 1 ppm, na região do complexo estuarino-lagunar de Iguape-Cananéia (amostra 07).

## 5.3 – COLUNAS DE SEDIMENTOS

### 5.3.1 – Concentrações de arsênio

As análises das duas colunas de sedimentos, como mostrado na Tabela 3, demonstraram as concentrações de arsênio ao longo dos 60 cm da coluna de Lagoa Nova e nos primeiros 20 cm do topo da coluna do Laranjal dentro do intervalo de 14-15 ppm. Nesta última, os 120 cm restantes até a sua base, apresentaram valores de arsênio significativamente inferiores entre 9- 4 ppm.

Para efeito de comparação, foram utilizados as concentrações de Pb, Zn e Cu das análises químicas realizadas por MORAES (1997) nas mesmas amostras (Tabela 5.3). Apesar de haver uma distribuição errática nas concentrações destes três

elementos na coluna de sedimentos de Lagoa Nova, eles exibiram um comportamento similar ao arsênio na coluna de sedimentos do Laranjal, ou seja, os valores mais altos sempre nos seus primeiros 20 cm de profundidade. Nestes sedimentos mais recentes da coluna do Laranjal, as concentrações de Pb, Zn e Cu possuem uma forte correlação com as de arsênio, aumentando abruptamente neste nível, e alcançando um valor 3 vezes maior em magnitude.

**Tabela 5.3.** Concentrações de As (ppm) e Al (%) nas amostras das colunas de sedimentos. Os valores para Pb, Zn e Cu (ppm) são de Moraes (1997).

Localidades	Laranjal							Lagoa Nova		
	Profundidade (cm)			Topo – Base				Topo – Base		
Elementos	0-20	20-40	40-60	60-80	80-100	100-120	120-140	0-20	20-40	40-60
Al	9,2	9,1	9,5	9,6	9,8	10,0	9,7	10,3	10,3	10,2
As	15,0	4,0	7,0	5,0	5,0	9,0	6,0	14,0	14,0	15,0
Pb	141,0	45,0	37,0	31,0	31,0	34,0	34,0	39,0	192,0	158,0
Zn	137,0	105,0	120,0	114,0	126,0	108,0	114,0	115,0	163,0	159,0
Cu	52,0	42,0	42,0	42,0	44,0	45,0	43,0	42,0	71,0	64,0

### 5.3.2 – Fontes de arsênio

No sentido específico de providenciar informações sobre a fonte do elemento arsênio na contaminação dos sedimentos do rio Ribeira, na tentativa de distinguir as fontes de poluição antropogênica das fontes naturais, empregou-se o fator de enriquecimento ( $E$ ), como sugerido por BELKIN & SPARCK (1993). O fator de enriquecimento ( $E$ ) é definido pela seguinte equação:

$$E = (X/Al)_{\text{da amostra}} / (X/Al)_{\text{da crosta ou do tipo de rocha}}$$

Nesta equação, o  $X$  é a concentração do elemento de interesse na amostra e na crosta terrestre ou tipo de rocha. Quando  $E = 1$ , assume-se a fonte principal do elemento como a crosta ou outro tipo de rocha que foi usada na comparação, se  $E > 1$  fontes adicionais de liberação de metais aos processos naturais de intemperismo podem ser indicadas, e se  $E < 1$ , a fonte local foi reduzida ou diluída por outro material. Esta fórmula implica uma normalização pelo Al, o qual é provavelmente imóvel em ambientes sedimentares, não é usualmente antropogênico, e exibe uma correlação positiva com o decréscimo no tamanho dos grãos dos sedimentos. Nesta pesquisa foi utilizada a abundância relativa do arsênio na crosta terrestre (valores de Clarke; Krauskopf, 1967).

Como indicado na Tabela 5.4 e Figuras 5.2 e 5.3, os valores de  $E$  para As são geralmente constantes em quase toda coluna de sedimentos do Laranjal, aumentando abruptamente no topo (primeiros 20 cm). Toda a coluna de sedimentos de Lagoa Nova (Figura 5.2) mostram valores de  $E$  dentro de uma mesma ordem de magnitude encontrada no topo da coluna de sedimentos do Laranjal (Figura 5.3).

**TABELA 5.4.** Fatores de enriquecimento ( $E$ ) para as colunas de sedimentos do Vale do Ribeira. A média da concentração crustal foi utilizada a partir de Krauskopf (1967).

Localidades	Laranjal						Lagoa Nova			
	Profundidade (cm)			Topo-Base			Topo-Base			
Elementos	0-20	20-40	40-60	60-80	80-100	100-120	120-140	0-20	20-40	40-60
Al <sup>a</sup>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
As	7,4	2,0	3,3	2,4	2,8	4,1	2,8	6,2	6,2	6,7
Pb	10,1	3,3	2,5	2,1	2,1	2,2	2,3	2,5	12,2	10,2
Zn	1,8	1,4	1,5	1,4	1,6	1,3	1,4	1,3	1,9	1,8
Cu	0,9	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,6	1,0	0,9

<sup>a</sup> O fator de enriquecimento para o Al é 1 por definição.

Os valores de  $E$  foram também calculados para chumbo, zinco e cobre utilizando novamente as análises químicas de MORAES (1997). Os valores de  $E$  na coluna de Lagoa Nova, calculado para o Cu apresentam-se de forma aleatória, enquanto que no caso do Pb e do Zn há uma nítido decréscimo no topo desta coluna. Por outro lado, esses três elementos são todos enriquecidos no topo da coluna do Laranjal, sendo o Pb de forma mais significativa, o que mostra uma forte correlação entre este elemento e o arsênio (Figura 5.3). Segundo MORAES (1997), a coluna da Lagoa Nova situa-se estratigraficamente acima da coluna da Lagoa do Laranjal. O fato de ocorrer uma diminuição dos teores de Pb, Zn e Cu, enquanto que o teor de arsênio se manteve alto, revela que em níveis mais oxidantes (superficiais) estes três elementos podem ser mobilizados e o arsênio não.

Os valores de  $E$  calculados para as duas colunas de sedimentos estudadas, representam uma provável influência de descargas de materiais adicionais aos produtos de erosão e intemperismo da área, refletindo assim, um enriquecimento de natureza antropogênica associado possivelmente a mineração de Pb-Zn localizada nas porção superior do rio Ribeira de Iguape. Além disso, este estudo fornece dados úteis para o estabelecimento de níveis basais desses elementos na região, principalmente para o As (2-4ppm) e Pb (~30ppm) que se distribuem relativamente uniformes nas porções inferiores da coluna do Laranjal correspondentes aos sedimentos mais antigos (Figura 5.3).

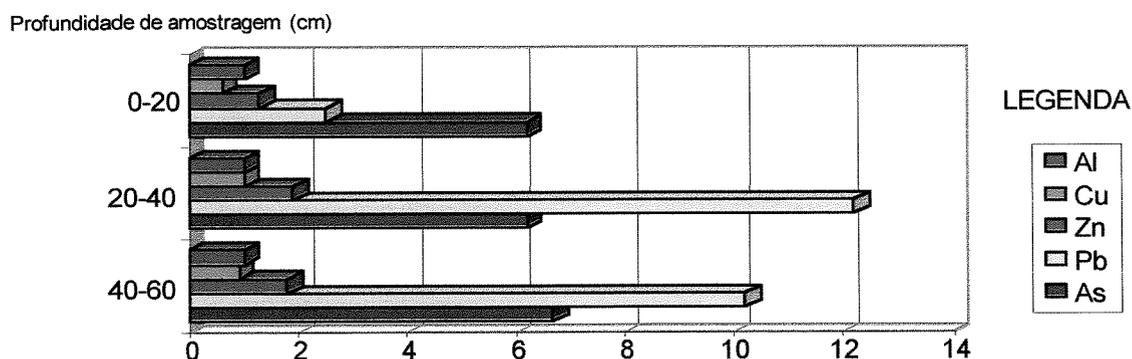


Figura 5.2. Fator de enriquecimento ( $E$ ) para a coluna de sedimentos de Lagoa Nova.

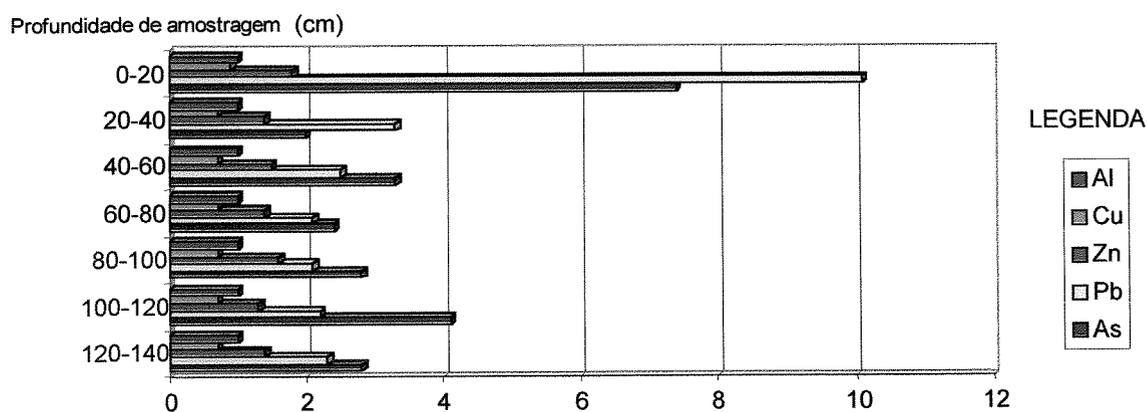


Figura 5.3. Fator de enriquecimento ( $E$ ) para a coluna de sedimentos do Laranjal.

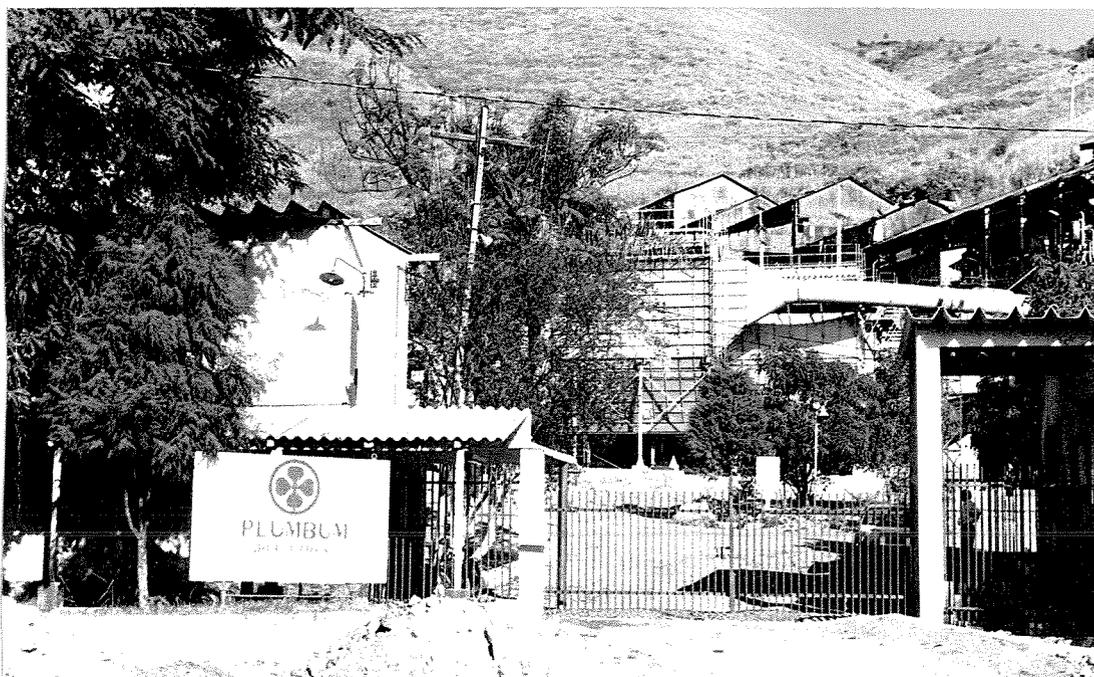
## 5.4 – DESCARTES DA MINERAÇÃO

Na Tabela 5.5, são mostradas as análises de amostras de rejeito (RB06) e escória (RB07) relacionadas ao material do descarte da usina da Plumbum (Fotografia 5.1), respectivamente. O rejeito contém material derivado da mina Canoas e a escória advém do tratamento de vários tipos de minério de Pb-Zn da região e concentrados importados.

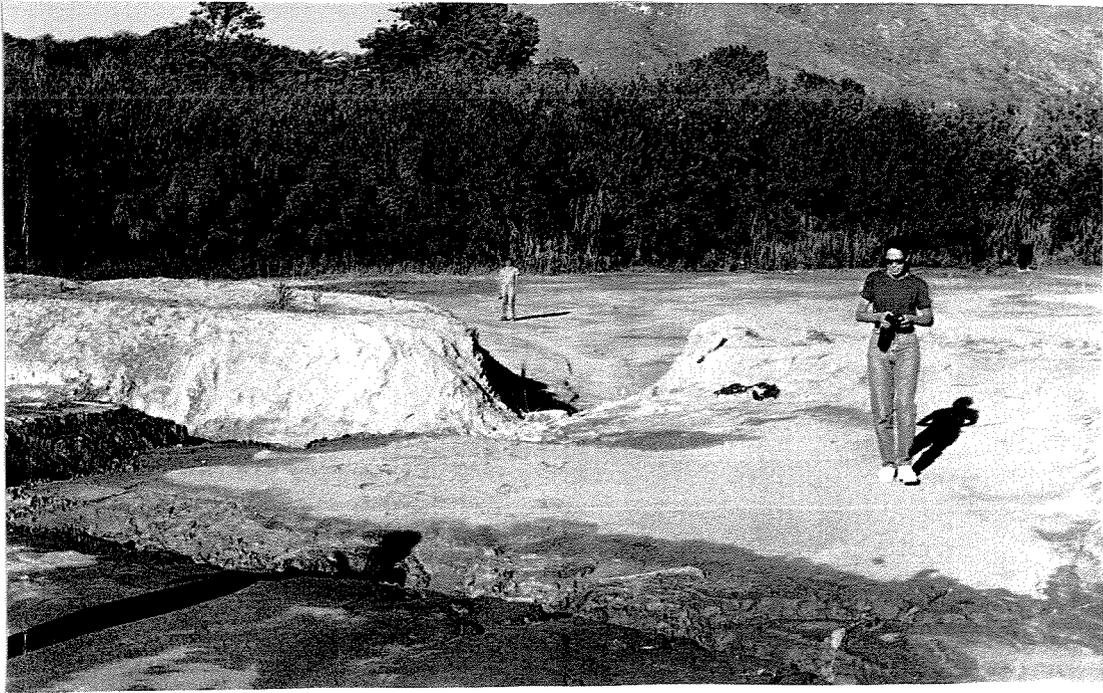
**Tabela 5.5.** Concentrações de As, Pb, Zn e Cu em rejeito e escória da usina da Plumbum.

Amostras	RB06	RB07
As (ppm)	1.188	266
Pb (%)	2,60	0,27
Zn (%)	10,52	0,49
Cu (%)	0,88	0,13

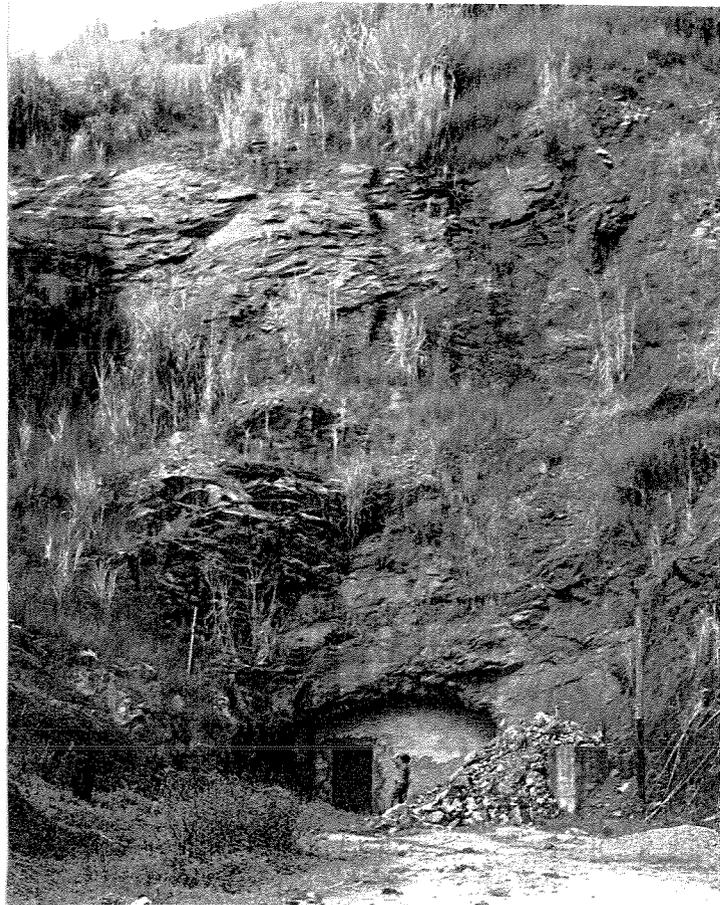
A escória ocorre como fragmentos de tamanhos milimétricos e coloração preta, enquanto que o rejeito é composto por um material muito fino cinza esbranquiçado. A análise desses materiais (Tabela 5.5), mostrou que eles ainda possuem concentrações significativas de As, além dos outros elementos relacionados ao minério de Pb-Zn da região (Pb, Zn e Cu), principalmente o material do rejeito da mina Canoas. Nesse sentido, esses materiais de descartes da mineração podem ser uma fonte significativa para a dispersão dos elementos no meio ambiente, principalmente o rejeito da mina Canoas que, além de se apresentar com frações muito finas, encontra-se localizado bastante próximo à margem do rio Ribeira de Iguape (Fotografia 5.2).



**Fotografia 5.1.** Usina de beneficiamento da empresa Plumbum. Esta usina encontra-se com as suas atividades já paralisadas.



**Fotografia 5.2.** Bacia de rejeitos da mina de Canoas apresentando o fluxo formado pela influência das água superficiais.



**Fotografia 5.3.** Mina de Canoas com as suas atividades paralisadas.

## Capítulo 6

### O ARSÊNIO NOS MINÉRIOS DE Pb-Zn

#### 6.1 – O estudo dos minérios

Como mostrado na Tabela 6.1, o estudo dos depósitos tipo Painelas envolveu amostras do minério das minas Rocha, Painelas, Barrinha, Furnas, e os depósitos tipo Perau amostras do minério das minas Perau e Canoas. Amostras de pilha de minério oxidado da mina Barrinha também foram estudadas. A composição mineralógica dos minérios estudados inclui os minerais primários e secundários.

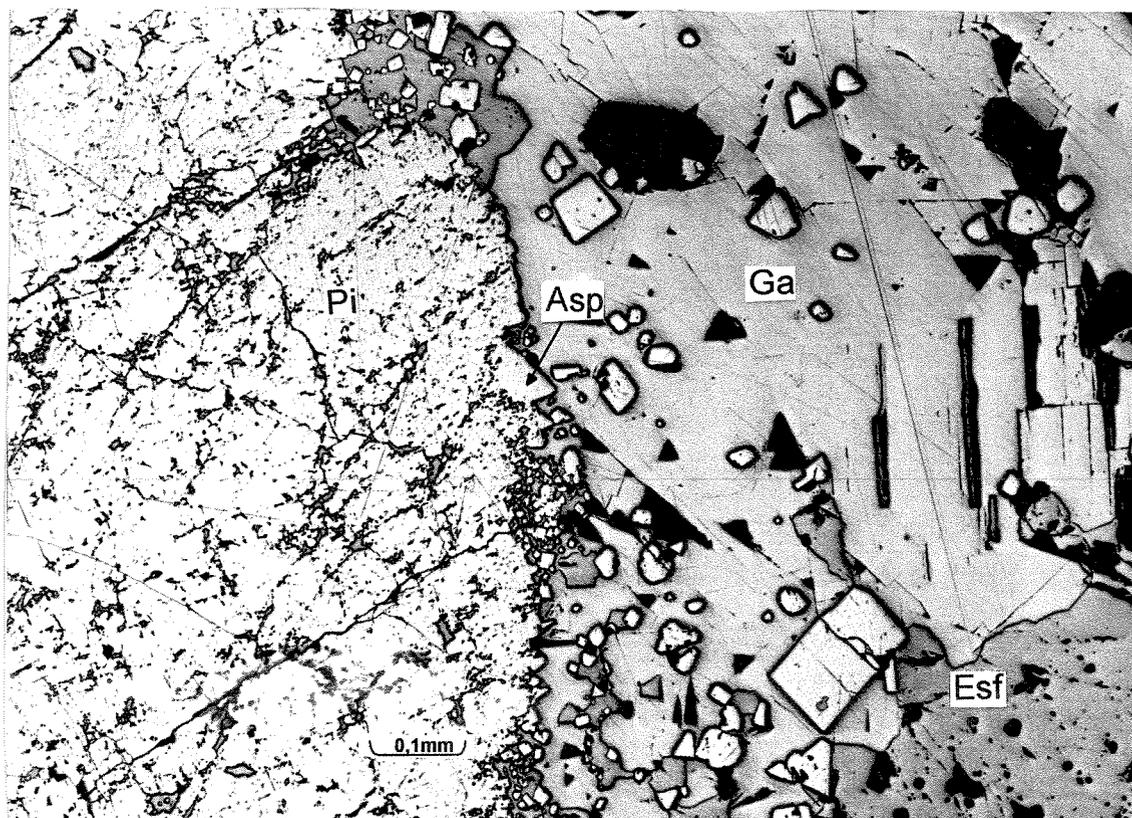
**Tabela 6.1.** Composição mineralógica dos minérios tipos Painelas e Perau (tr = traços).

Jazidas	Tipo-Painelas				Tipo-Perau	
Minas	Rocha (2)*	Painelas (1)	Barrinha (9)	Furnas (8)	Perau (4)	Canoas (2)
<b>Minerais primários (%)</b>						
Galena	70-80	12-40	15-36	10-55	10-70	5-15
Pirita	5-20	20-50	3-8	5-80	5-60	tr
Esfalerita	1-5	2-5	3-6	1-75	tr-20	tr-5
Calcopirita	1	-5	tr	tr	tr	tr
Tennantita-tetraedrita	tr-2	-tr	tr-2	-tr	-	-
Arsenopirita	tr	tr	-	tr-4	-	-
Pirrotita	-	tr-3	-	-	tr	tr
Argentita	tr	-	-	-	-	-
Calcocita	tr	-	-	-	-	-
Ouro	-	tr	-	-	-	-
<b>Minerais secundários (%)</b>						
Covelita	tr	-	-tr	-	-	-
Piromorfita	-	-	3-10	-	-	-
Carbonatos <sup>a</sup> (sulfatos)	-	-	3-15	-	-	-
Óxidos de ferro	-	-	2-4	-3	-	tr
Ganga	5	tr-8	10-55	tr	10-20	10-30

\* ( ) número de amostras. <sup>a</sup> Inclui a cerussita (anglesita) e smithsonita.

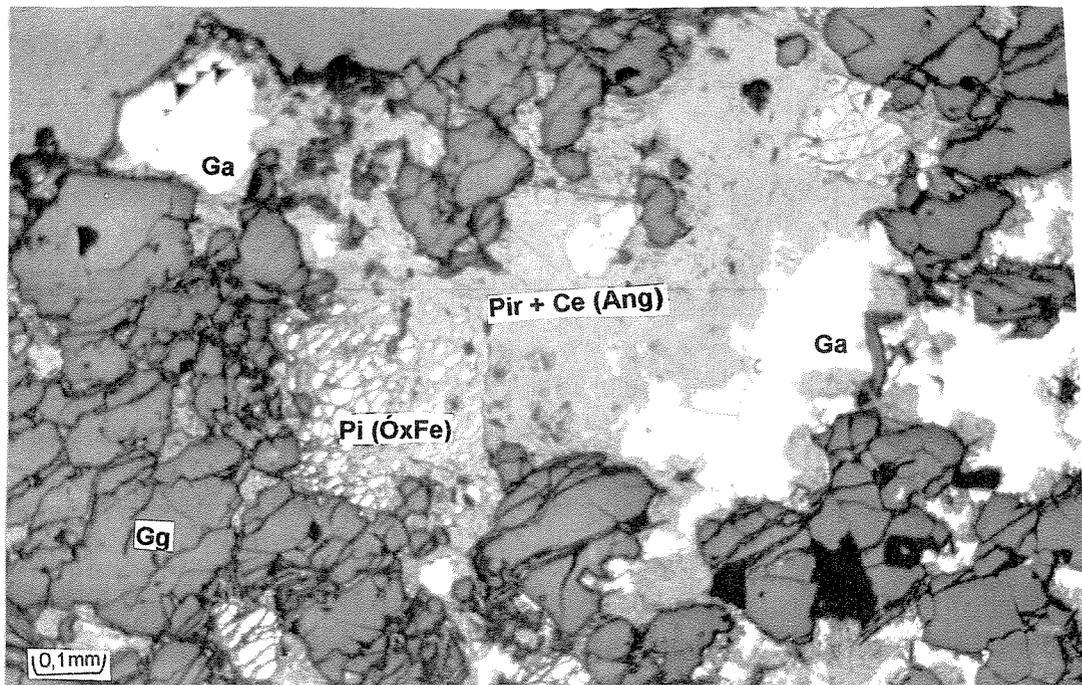
No geral, os minérios de chumbo e zinco do Vale do Ribeira são finos a médios definidos em agregados maciços com a predominância das fases minerais variando ao longo dos distritos de ambos os tipos de depósitos, Painelas e Peraus.

Os minérios dos depósitos **tipo-Painelas** são caracterizados por granulometria fina a média, ocorrendo como agregados maciços de galena, pirita e esfalerita (Fotomicrografia 6.1). No geral, observou-se a maior abundância de galena nos minérios das minas Rocha e Barrinha, decrescendo nas minas Painelas e Furnas. Nestas, houve o acréscimo de pirita e esfalerita. No minério da mina Furnas, observou-se faixas irregulares maciças monominerálicas distintas de pirita, galena e esfalerita.

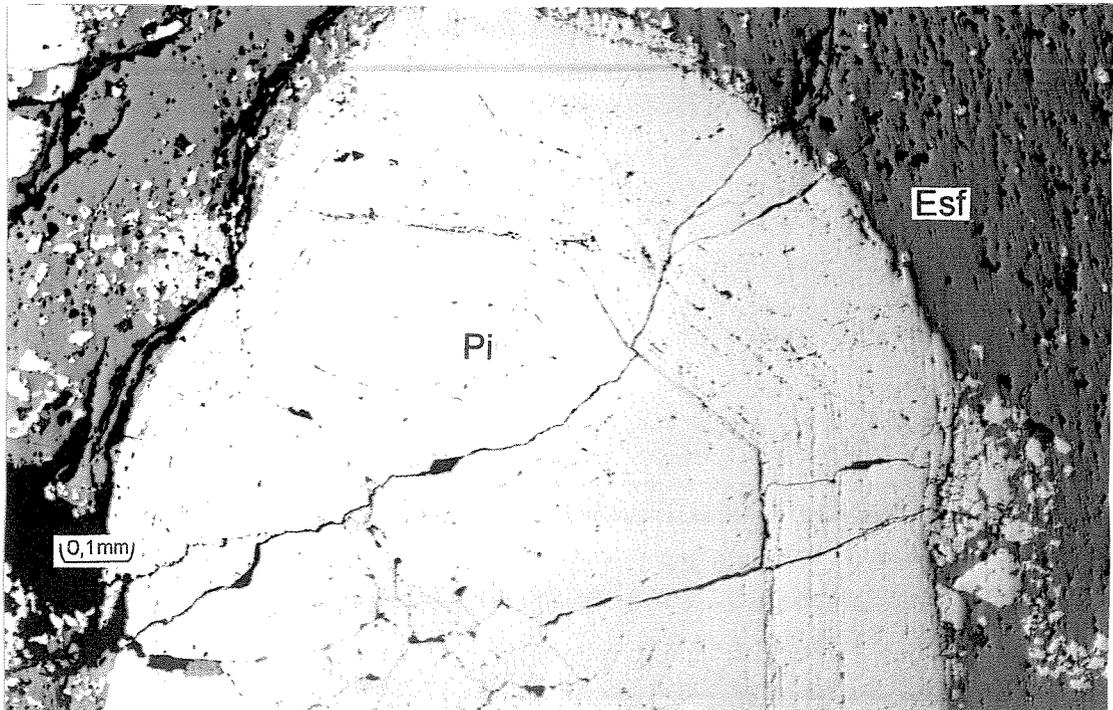


**Fotomicrografia 6.1.** Minério tipo-Painelas com galena (Ga), esfalerita (Esf), pirita (Pi). Esta última sendo substituída por arsenopirita (Asp). Jazida do Rocha.

A galena, esfalerita e pirita são os constituintes mais comuns dos minérios sulfetados do Vale do Ribeira. A galena forma um típico intercrescimento com a esfalerita e pirita, nos minérios primários, e altera-se ritmicamente para cerussita (anglesita) e piromorfita nos minérios oxidados da mina Barrinha (Fotomicrografia 6.2). As análises por microscopia eletrônica de varredura acusaram a presença de argentita e calcocita associadas à galena no minério de Furnas. Em alguns grãos de pirita, distinguiu-se uma zonação representada por uma concentração proporcionalmente maior de inclusões, principalmente de ganga, ora nas bordas (minério de Rocha) ora nos núcleos (minério de Furnas) dos mesmos (Fotomicrografia 6.3). Na minério de Painelas, a pirita é substituída por arsenopirita, associada a calcopirita e ouro, em estágios avançados (Fotomicrografia 6.4). No minério de Barrinha a pirita frequentemente sofre alteração para óxidos de ferro (Fotomicrografia 6.2).



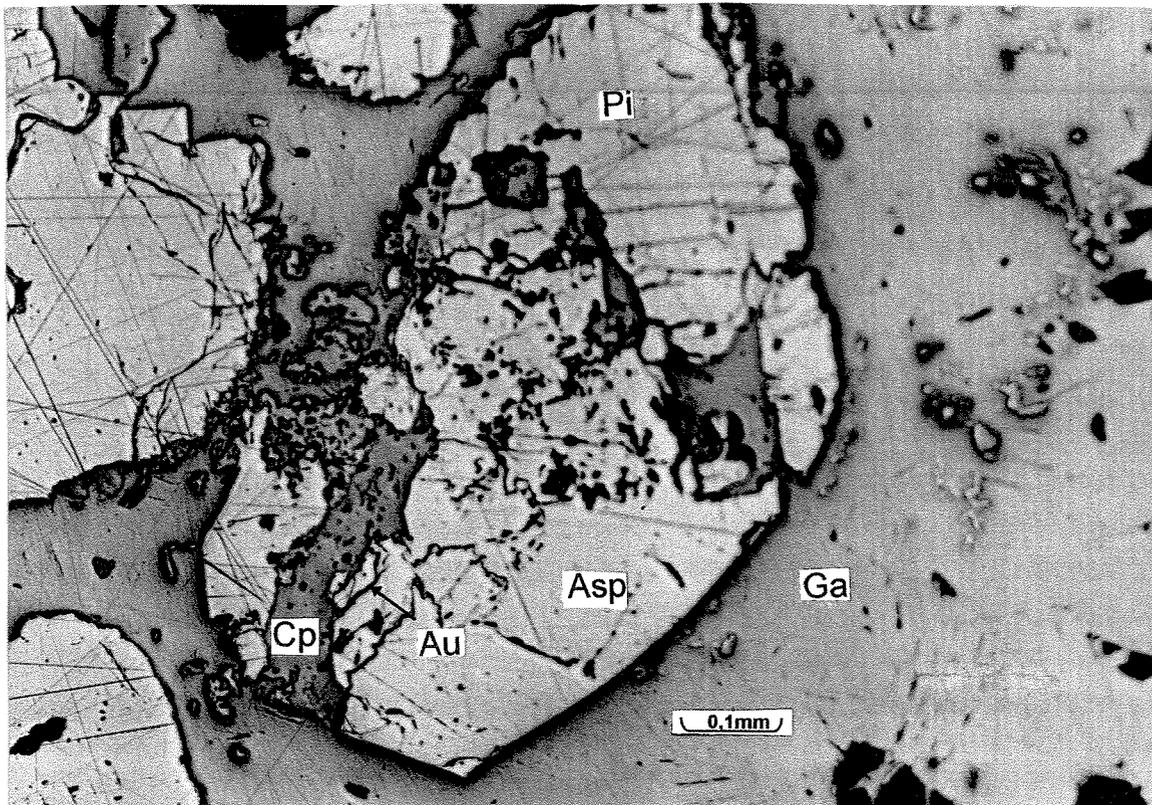
**Fotomicrografia 6.2.** Restos de galena (Ga) da alteração por cerussita (Ce) (ou anglesita) e piromorfita. Cristais de pirita (Pi) que se alteram para óxidos de ferro (Ox) também estão presentes. Jazida do Rocha.



**Fotomicrografia 6.3.** Cristal de pirita (Pi) mostrando uma zonação em suas bordas, onde microcristais de arsenopirita (Asp) aparecem substituindo-o. Jazida de Furnas.

Em uma amostra do minério de Furnas, observou-se um suprimento considerável de óxidos de ferro provenientes provavelmente da alteração dos sulfetos (arsenopirita e pirita). A Tabela 6.8 mostra a análise total desta amostra (VR06FU), a qual revelou concentrações significativas de As (6.172 ppm), Pb e Zn (acima de 5.000 ppm), Cu (295 ppm), Y (67 ppm), Ag (21 ppm), Sb (15 ppm) e V (19 ppm). Por outro lado, a análise de uma amostra de material estéril (VR07FU) de Furnas apresentou concentrações de As muito mais baixas (208 ppm). Outros elementos que exibiram concentrações razoáveis, porém mais baixas que a amostra anterior, foram Pb (266 ppm), Zn (1.000 ppm) e Cu (21 ppm); os teores de Fe foram de aproximadamente 11% em ambas as amostras (Tabela 6.8).

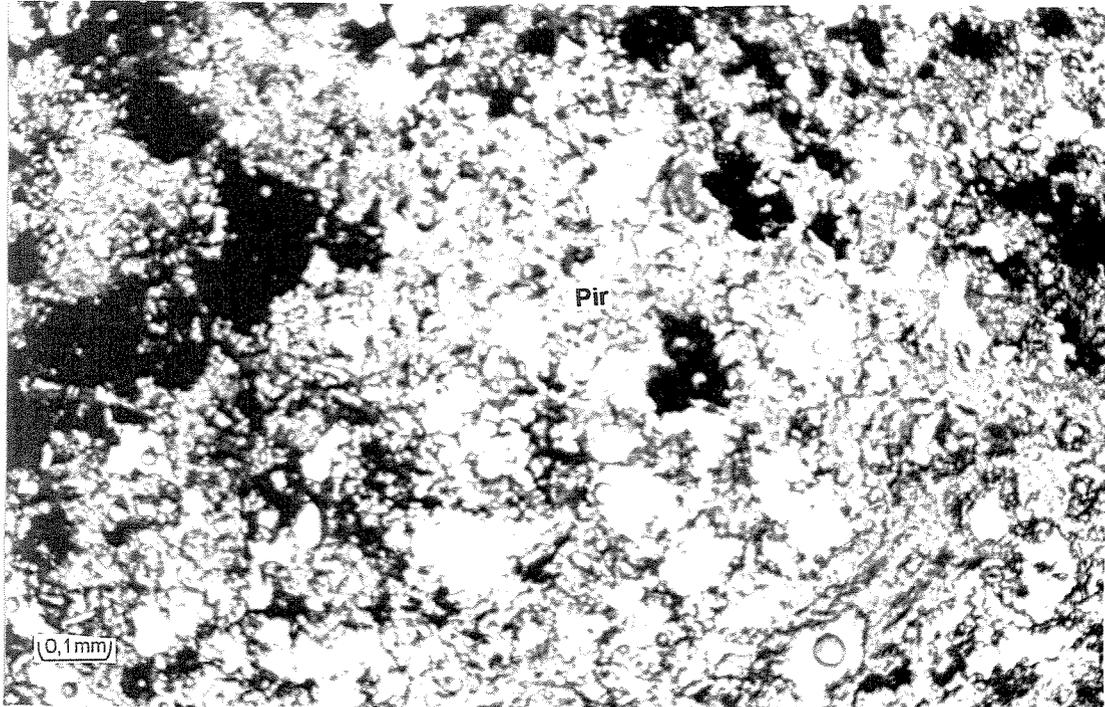
O estudo do minério oxidado da mina Barrinha revelou principalmente óxidos de ferro e carbonatos, constituintes comuns do intemperismo de minérios de Pb-Zn. Alguns desses tipos possuem quantidades razoáveis dos minerais do minério primário original, outros com galena e esfalerita mais subordinada. Em espécimes de mão, são comumente identificados cerussita, piromorfita, pirita, óxidos de ferro e, mais raramente, calcopirita.



**Fotomicrografia 6.4.** Arsenopirita (Asp) substituindo pirita (Pi) e apresentando ouro (Au) e calcopirita (Cp) em suas fraturas. Jazida de Panelas.

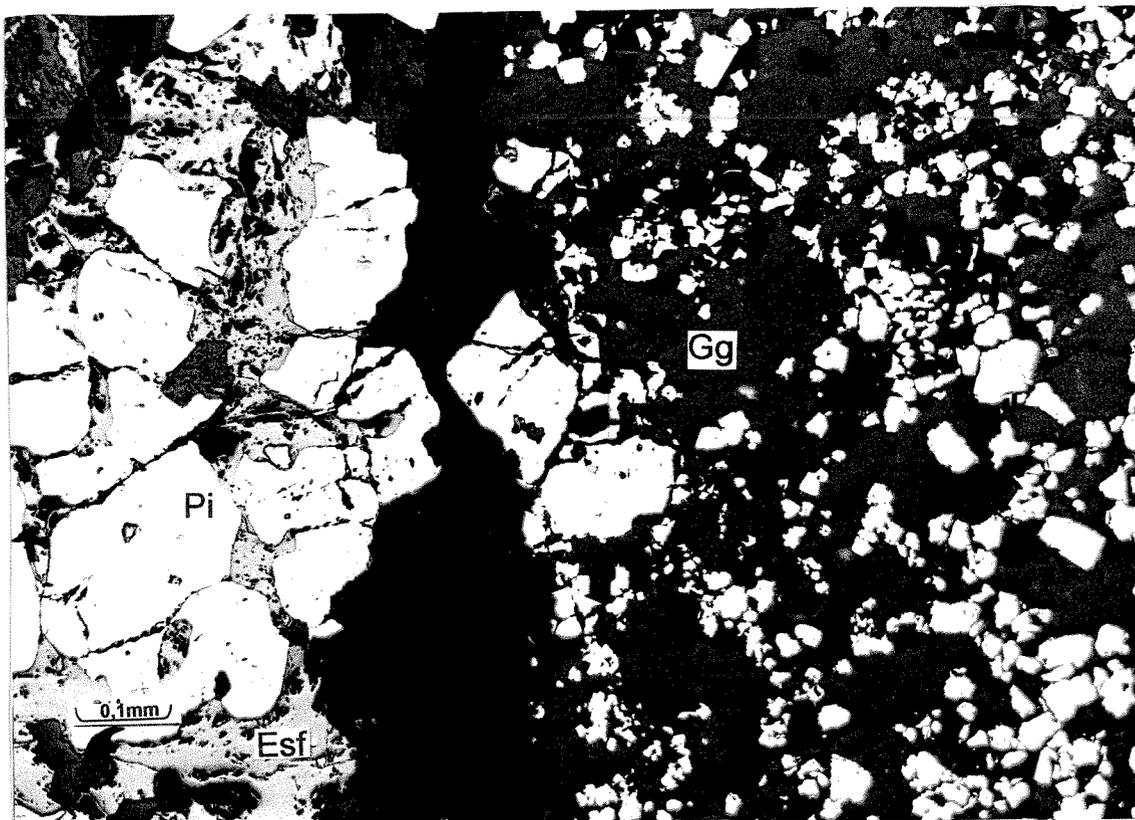
A cerussita possui cor cinza clara a amarelada, aspecto terroso, ocorrendo frequentemente intercrescida com piromorfita e, por vezes, com smithsonita e/ou anglesita formando um agregado de difícil distinção. A presença da piromorfita foi confirmada via diagramas de raio X e ela aparece como um mineral friável, macroscopicamente de coloração verde clara ou constitui um material microcristalino de coloração verde amarelada (Fotomicrografia 6.5). Ela ocorre como películas recobrando grãos de galena e ocupando pequenas fraturas e cavidades nas rochas alteradas. É possível que este mineral tenha se formado devido ao fósforo advindo da alteração da apatita presente nos xistos e filitos das rochas encaixantes.

Um material intemperizado escuro também é um importante constituinte dos materiais oxidados da mina Barrinha. Ele possui pequenos fragmentos milimétricos de galena imersos numa matriz de coloração negra de difícil identificação.



**Fotomicrografia 6.5.** Minerais de piromorfita (Pir) preenchendo microcavidades da rocha. Normalmente está associada a cerussita (anglesita) ou smithsonita. Jazida de Barrinha.

Os minérios dos depósitos do **tipo-Perau** contêm minerais ocorrendo tanto como agregados maciços irregulares, essencialmente de galena policristalina, quanto em formas bandadas dentro da rocha hospedeira (Fotomicrografia 6.6). No geral, são finamente disseminados na rocha hospedeira com o tipo bandado possuindo uma distribuição zonada dos minerais. As bandas alternam-se desde a predominância de pirita fragmentada até horizontes mais enriquecidos em esfalerita e galena com pirita mais escassa. A maioria dos sulfetos são anedrais com alguma pirita incomumente euedral. Há evidências de deformação aparecendo uma foliação muito incipiente definida principalmente pelos minerais da ganga, grãos levemente orientados de pirita e o desenvolvimento de grãos de galenas estirados. A composição mineralógica dos minérios tipo-Panelas é nitidamente mais simples do que a do tipo-Perau.



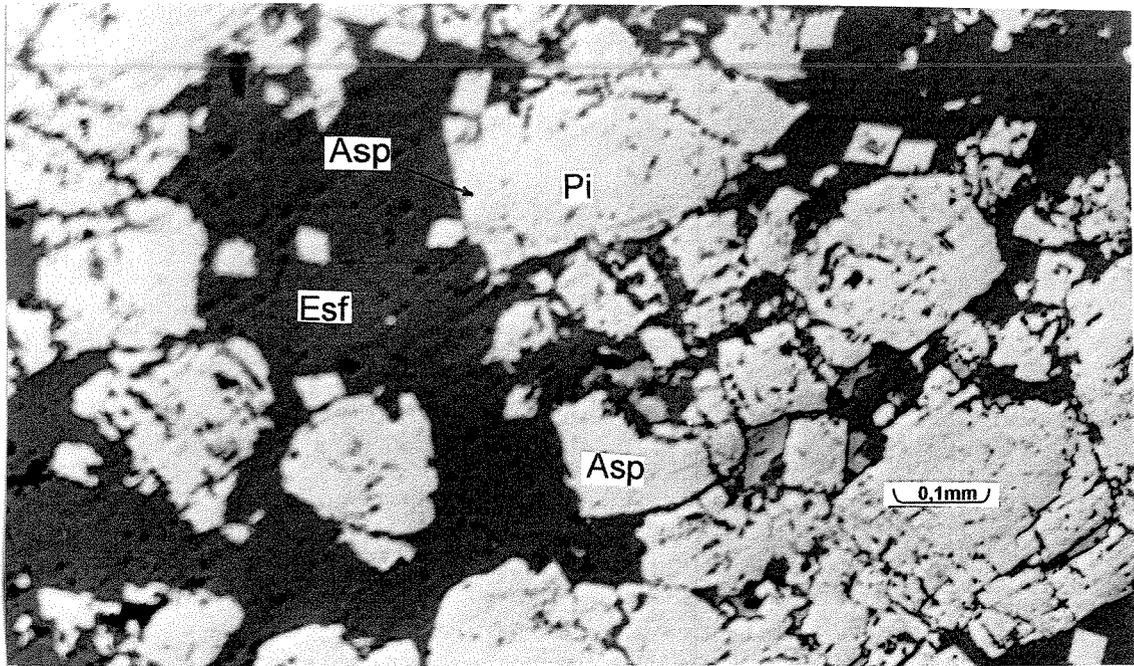
**Fotomicrografia 6.6.** Minerais do minério tipo-Perau. O bandamento primário definido por níveis finos e grosseiros, envolvendo os minerais de esfalerita (Esf) e pirita (Pi). Jazida do Perau.

A análise total de uma amostra de minério da mina Perau (Tabela 6.8), revelou quantidades de As em torno de 57 ppm. Esta amostra também apresentou teores altos de Pb (> 5000 ppm), além de teores razoáveis de Ag (111 ppm), Sb (65 ppm), Zn (47 ppm), Co (44 ppm) e Cu (37 ppm).

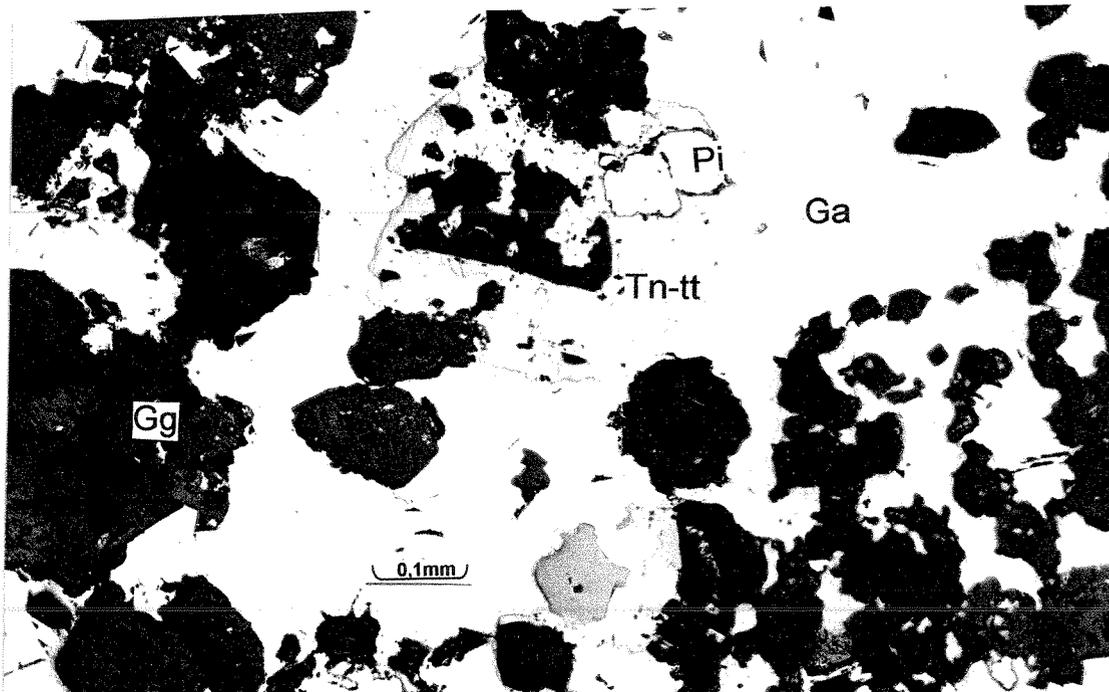
### 6.1.1 – Minerais de arsênio nos minérios

As fases minerais de arsênio identificadas no estudo dos minérios (mostrados na Tabela 6.1), principalmente nos depósitos do tipo Panelas, foram a arsenopirita e a solução sólida tennantita-tetraedrita. A arsenopirita ocorrendo nas minas Furnas, Rocha e Panelas e a tennantita-tetraedrita na mina Barrinha.

A arsenopirita aparece normalmente substituindo a pirita (Furnas, Panelas e subordinadamente na mina Canoas), com inclusões de pirita, esfalerita e ganga, e microfaturas preenchidas por galena, calcopirita e ouro (Panelas) (Fotomicrografias 6.1, 6.3, 6.4 e 6.7). Alguns grãos associam-se diretamente com tennantita-tetraedrita (mina Furnas).

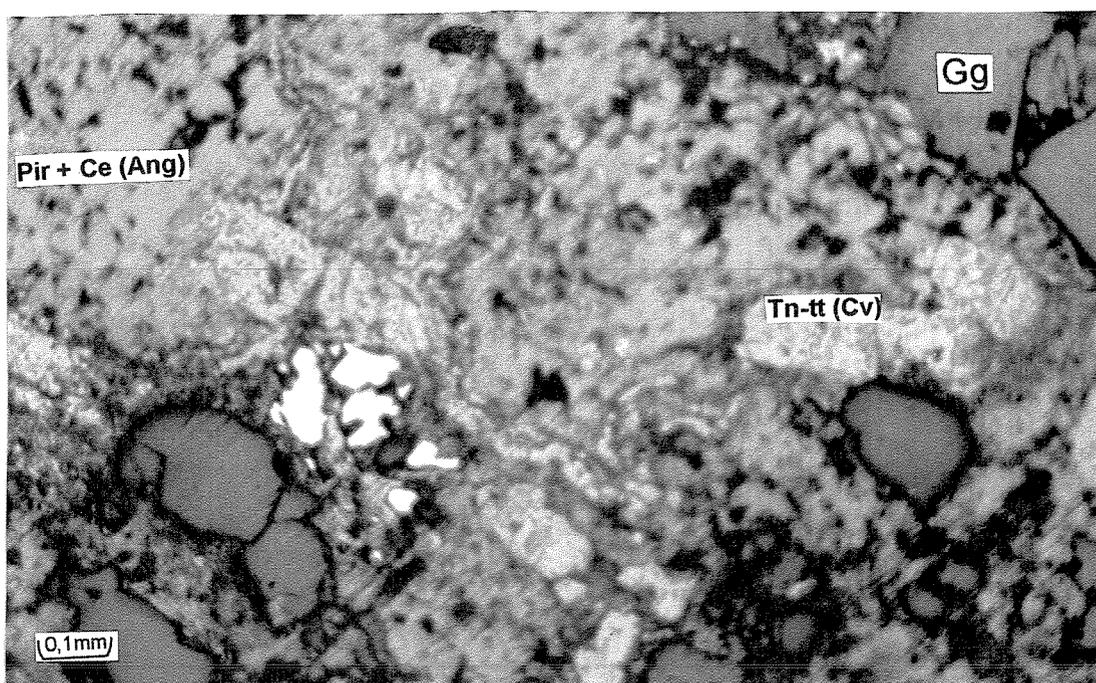


**Fotomicrografia 6.7.** Ocorrência dos minerais de arsenopirita (Asp) substituindo pirita (Pi). Jazida de Furnas.



**Fotomicrografia 6.8.** Ocorrência dos minerais de tennantita-tetraedrita (Tn-tt) envolvendo minerais de ganga (Gg) e grãos de pirita (Pi). Todos inclusos em galena (Ga). Jazida de Barrinha.

A tennantita-tetraedrita, possivelmente de origem mais tardia, aparece principalmente nas minas Barrinha, Rocha, Furnas, além da mina Panelas, onde ocorre subordinadamente. Essa solução sólida ocorre como inclusões de grãos anedrais ou frequentemente substituindo as bordas dos grãos de galena (Fotomicrografia 6.8), e com inclusões de pirita, galena, pirrotita e ganga. Em espécimes do minério da mina Barrinha este mineral apresentou-se em vários estágios de oxidação para covelita e calcocita (Fotomicrografia 6.9). Esta última identificada por microscopia eletrônica. Análises semi-quantitativas da tennantita-tetraedrita ainda indicaram a presença de As numa proporção molar tennantita/tetraedrita variando de 0 na mina Furnas a 1/3 (Sb = 16,80% e As = 5,30% em peso) na mina do Rocha, e até 19% Ag em solução sólida.



**Fotomicrografia 6.9.** Tennantita-tetraedrita (Tn-tt) sofrendo intensa alteração para covelita. Piromorfita e cerussita (anglesita) da alteração da galena também são mostradas. Jazida de Barrinha.

Como mencionado antes, os depósitos de Pb-Zn do Vale do Ribeira são de dois tipos de gênese diferentes, singenéticos (tipo-Perau) e epigenéticos (tipo-Panelas). Dos minerais de arsênio, tanto a arsenopirita como a tennantita-tetraedrita surgem através da substituição de minerais prévios, pirita e galena, respectivamente. Notou-se também que a proporção molar de arsênio na tennantita-tetraedrita parece ter uma correlação negativa com a abundância de arsenopirita (p. ex. mina Furnas). Neste sentido, as fases minerais de arsênio, encontradas no estudo dos minérios de Pb-Zn principalmente nos depósitos do tipo-Panelas, parecem estar relacionada ao modelo genético que envolveu a remobilização hidrotermal a partir de fontes mais profundas (tipo-Panelas).

## **6.2 – Química mineral**

O estudo químico dos minérios envolveu a análise dos principais minerais sulfetados de várias minas de Pb-Zn, além de alguns minerais derivados do processo de alteração e intemperismo desses minérios. Foram determinadas as concentrações dos elementos As, Fe, S, Sb e Au em arsenopirita e pirita, Cu, S, Sb, As, Ag, Pb, Zn e Hg na solução sólida de tennantita-tetraedrita, Pb, S, Sb, Ag, Bi, Se e As em galenas, Zn, S, Fe, Cu, Cd, Sb e As em esfalerita. Foram também analisados P, Cl, Fe, Pb, Ca, As e H em piromorfita, além de As e Fe em óxidos de ferro. Os resultados são apresentados como concentrações máximas, mínimas e médias por localidade para cada mineral analisado.

### **6.2.1 – Arsênio nas fases minerais primárias**

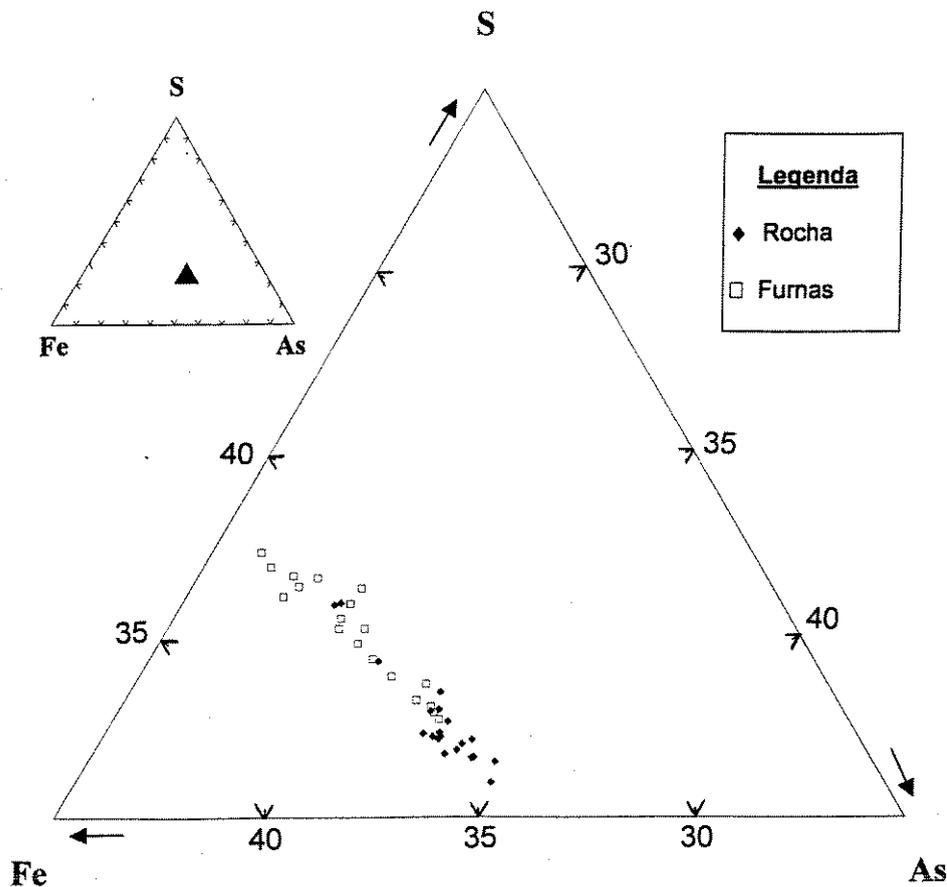
#### **a) Arsenopirita**

As composições químicas de arsenopirita em minérios das minas Furnas e Rocha são mostradas na Tabela 6.2. A arsenopirita é relativamente deficiente em As, ou rica em S, alcançando concentrações máximas de 31,12 e 32,11 (% atômica) nos minérios das minas de Furnas e Rocha, respectivamente. A maioria dos grãos de arsenopirita mostrou pequenas variações composicionais. Nenhuma amostra apresentou concentrações apreciáveis dos outros elementos analisados (Au e Sb).

**Tabela 6.2.** Composição química da arsenopirita nos minérios de Furnas e Rocha (% em peso).

Minérios	As	Fe	S	Au	Sb	Total	n
<b>Furnas</b>							18
Mínimo	40,49	34,27	21,33	0,00	0,00		
Máximo	43,89	36,25	23,59	0,11	0,14		
Média	42,25	35,19	22,50	0,02	0,06	100,22	
<b>Rocha</b>							20
Mínimo	42,85	34,74	20,94	0,00	0,00		
Máximo	45,21	35,28	22,21	0,10	0,07		
Média	44,36	35,07	21,39	0,02	0,02	100,86	

n: número de análises.



**Figura 6.1.** Diagrama S-Fe-As (SHARP et al., 1985) mostrando a variação composicional da arsenopirita dos minérios das minas Furnas e Rocha.

As composições da arsenopirita são exibidas no diagrama triangular S-Fe-As (SHARP et al., 1985), como mostrado na Figura 6.1. Todas as composições da arsenopirita permaneceram próximo da linha que representa a fórmula estequiométrica ideal FeAsS.

De uma forma geral, as amostras analisadas ocupam o campo típico da arsenopirita em equilíbrio com a pirita, consistente com observações petrográficas. A arsenopirita ocorre em associação com e, comumente, substituindo a pirita. Na Figura 6.1, também ficou evidenciado a distribuição da arsenopirita em campos mais ricos em arsênio na mina Rocha (30,17-32,11 % atômica) do que na mina Furnas (28,21-31,22 % atômica). A composição de arsênio na arsenopirita parece ter uma relação com a proporção molar deste elemento na solução sólida tennantita-tetraedrita dos minérios dessas minas. Enquanto que nos minérios da mina Furnas a proporção molar tennantita-tetraedrita foi pobre em arsênio, na mina do Rocha esta proporção chegou a 1/3, ou seja, mais ricas em arsênio. No entanto, os minérios da mina Furnas são mais abundantes em arsenopirita do que os minérios da mina Rocha.

**Tabela 6.3.** Composição química da pirita nos minérios de Furnas, Rocha e Perau (% em peso).

Minérios	As	Fe	S	Au	Sb	Total	n
<hr/>							
Furnas							18
Mínimo	0,31	45,41	51,48	0,00	0,00		
Máximo	1,75	46,36	53,73	0,13	0,04		
Média	1,03	45,92	52,71	0,03	0,01	99,46	
<hr/>							
Rocha							15
Mínimo	0,07	45,88	52,99	0,00	0,00		
Máximo	0,62	47,12	54,41	0,12	0,08		
Média	0,34	46,50	53,70	0,06	0,04	100,63	
<hr/>							
Perau							11
Mínimo	0,00	45,86	53,01	0,00	0,00		
Máximo	0,21	46,70	53,55	0,06	0,04		
Média	0,10	46,28	53,28	0,03	0,02	99,71	

n: número de análises



### c) Solução sólida tennantita-tetraedrita

As análises de microsonda desta solução sólida, como apresentado na Tabela 6.4, demonstraram a sua composição nitidamente variável através das minas Furnas e Rocha. As análises na tennantita-tetraedrita indicaram a presença de As variando na proporção molar tennantita/tetraedrita nos minérios das três minas estudadas. Enquanto a mina Furnas apresentou proporções claramente mais ricas em Sb (13,94 % atômica) e quase isentas de As (0,51 % atômica), a mina Barrinha teve as proporções de As (11,45 % atômica) mais ricas do que as de Sb (6,30 % atômica). A mina do Rocha mostrou as proporções intermediárias entre esses elementos (Sb = 7,13 % e As = 7,22 % atômica). As proporções entre As e Sb na tennantita-tetraedrita nos minérios das minas estudadas são apresentadas no diagrama triangular S-As-Sb da Figura 6.3.

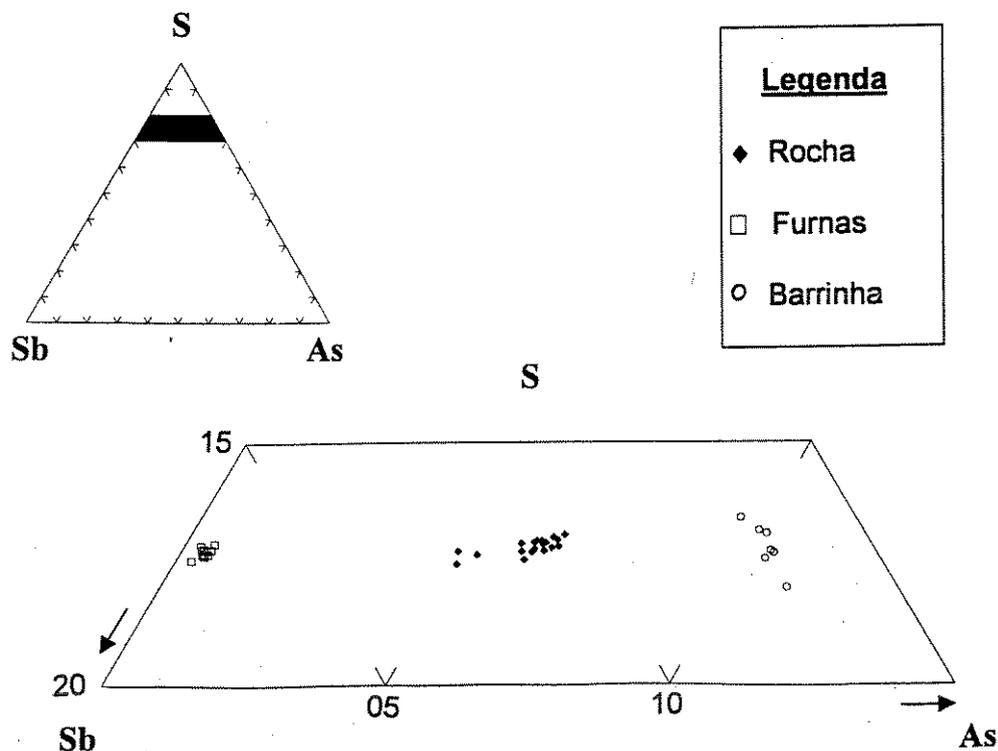
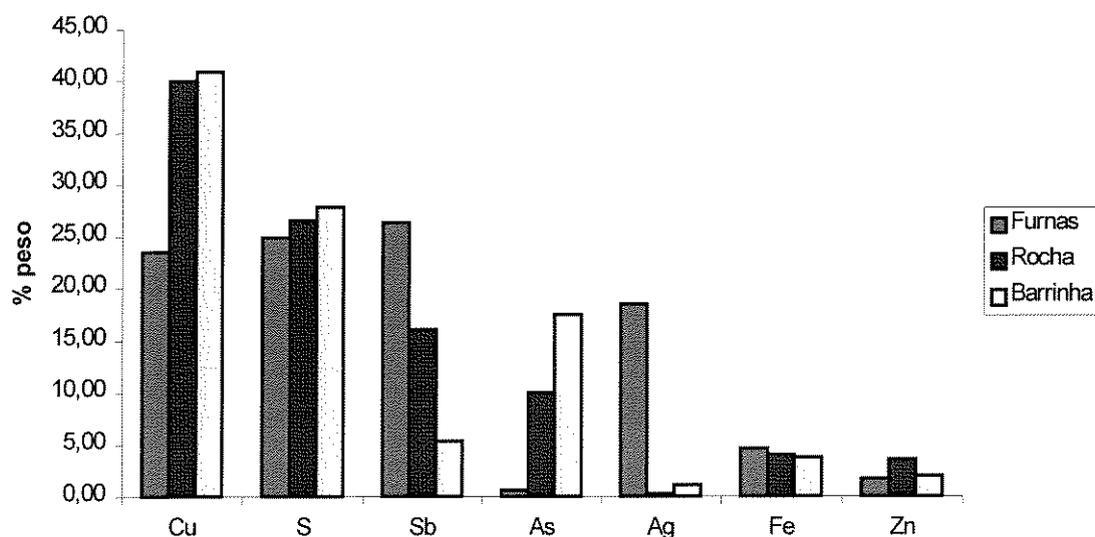


Figura 6.3. Diagrama S-As-Sb mostrando as proporções molares entre As e Sb na tennantita-tetraedrita dos minérios de Furnas, Rocha e Barrinha.

**Tabela 6.4.** Composições químicas de tennantita-tetraedrita nos minérios de Furnas, Rocha e Barrinha (% em peso).

Minérios	Cu	S	Sb	As	Ag	Fe	Pb	Zn	Hg	Total	n
<b>Furnas</b>											12
Mínimo	23,02	22,79	14,29	0,33	10,77	4,29	0,00	1,34	0,00		
Máximo	24,06	44,23	27,75	0,74	19,56	4,93	0,00	1,98	1,79		
Média	23,51	24,84	26,27	0,59	18,44	4,61	0,00	1,71	0,50	100,48	
<b>Rocha</b>											21
Mínimo	38,63	25,40	14,27	7,93	0,20	3,45	0,00	2,79	0,00		
Máximo	40,61	26,97	19,36	10,89	0,38	4,46	0,00	4,20	1,03		
Média	39,96	26,49	16,04	10,01	0,28	3,96	0,00	3,54	0,19	100,47	
<b>Barrinha</b>											5
Mínimo	40,40	27,52	4,99	16,83	1,02	3,62	0,04	1,82	0,00		
Máximo	41,13	28,03	5,60	18,07	1,18	3,77	0,08	2,06	0,00		
Média	40,90	27,78	5,30	17,45	1,10	3,70	0,06	1,94	0,00	99,00	

n: número de análises



**Figura 6.4.** Variação composicional de tennantita-tetraedrita dos minérios de Furnas, Rocha e Barrinha.

Na tennantita-tetraedrita, ainda foram encontradas concentrações significativas de até 18,44 % em peso de Ag em solução sólida, na mina Furnas. Nas minas Barrinha e Rocha, os teores de Ag foram baixos, 1,10 e 0,28 % em peso, respectivamente. Na Figura 6.4, esta variação é melhor verificada na média dos teores dos elementos da composição da tennantita-tetraedrita.

#### d) Galena

De acordo com os resultados expostos na Tabela 6.5, a galena estudada contém concentrações detectáveis de As nas minas Rocha (0,20 % em peso) e Perau (0,10 % em peso). Por outro lado, o minério de Painelas não mostrou concentrações de As. Além disso, o Sb, Ag e Se exibiram discretas quantidades nas galenas do minério das minas Rocha, Painelas e Perau. Os teores desses elementos foram de 0,08 (Sb), 0,06 (Ag) e 0,30 (Se) % em peso, nas minas Rocha e Painelas e 0,04 (Sb), 0,05 (Ag) e 0,29 (Se) % em peso na mina Perau. O elemento Bi não foi detectado em nenhuma das minas estudadas.

**Tabela 6.5.** Composições químicas de galena nos minérios de Rocha, Painelas e Perau (% em peso).

Mineral	Pb	S	Sb	Ag	Se	Bi	As	Total	n
<u>Rocha</u>									20
Mínimo	84,35	12,34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Máximo	88,55	13,71	0,29	0,16	1,15	0,00	0,05		
Média	85,87	13,07	0,08	0,06	0,30	0,00	0,02	99,39	
<u>Painelas</u>									9
Mínimo	84,36	12,86	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00		
Máximo	86,56	13,44	0,15	0,14	0,92	0,00	0,00		
Média	85,50	13,09	0,08	0,06	0,30	0,00	0,00	99,03	
<u>Perau</u>									12
Mínimo	84,35	12,75	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Máximo	88,00	13,53	0,14	0,14	1,43	0,00	0,05		
Média	86,99	13,33	0,04	0,05	0,29	0,00	0,01	100,72	

n: número de análises

#### e) Esfalerita

Como demonstrado na Tabela 6.6, o As na esfalerita aparece com quantidades detectáveis tanto nos minérios da mina Furnas (0,01 % em peso) como da mina Perau (0,02 % em peso). A esfalerita ainda possui discretas quantidades de Cd em ambas as minas Furnas (0,23 % em peso) e Perau (0,28 % em peso). A esfalerita apresenta concentrações consideráveis de Fe na mina Perau (7,71 %

em peso), com estas concentrações decrescendo na mina Furnas (4,74 % em peso). A menor fração de FeS na esfalerita indica uma fugacidade de S<sub>2</sub> mais alta na formação do minério de Furnas do que no minério do Perau, o que é compatível com a maior abundância de pirita e o fato de a arsenopirita possuir teor mais alto de S do que As no minério de Furnas.

O Cu na esfalerita varia entre 0,04 % em peso (mina Furnas) e valores mais altos de 0,15 % em peso (mina Perau). De qualquer forma, alguns grãos deste mineral no minério da mina Furnas contêm teores mais altos de Cu (0,54 % peso). O Sb em esfalerita também exibiu quantidades detectáveis nos minérios da mina Perau (0,20 % em peso) e da mina Furnas (0,10 % em peso)

**Tabela 6.6.** Composições químicas de esfalerita nos minérios de Furnas e Perau (% em peso).

Minérios	Zn	S	Fe	Cu	Cd	As	Sb	Total	n
<u>Furnas</u>									9
Mínimo	58,92	32,47	3,65	0,03	0,12	0,00	0,00		
Máximo	62,84	33,38	5,58	0,54	0,31	0,05	0,05		
Média	60,90	33,00	4,74	0,15	0,23	0,01	0,02	99,04	
<u>Perau</u>									13
Mínimo	57,49	32,45	6,39	0,00	0,20	0,00	0,00		
Máximo	59,54	33,34	8,29	0,14	0,43	0,07	0,06		
Média	58,19	33,07	7,71	0,04	0,28	0,02	0,01	99,31	

n: número de análises

## 6.2.2 – Arsênio nas fases minerais secundárias

### a) Piromorfita

A composição da piromorfita é mostrada na Tabela 8.7. Ela possui concentração média considerável de As (0,11 % em peso). A piromorfita é um dos possíveis minerais a reter o As em sua estrutura, a partir da solução sólida com proporções que podem alcançar até o membro final mimetita. Nos grãos de piromorfita estudados, a proporção molar variou desde 0 até 0,6 mol % de mimetita. Discretas quantidades de Fe (0,25 % em peso) aparecem na piromorfita.

As concentrações mais altas de Ca (4,05 % em peso) deve ser pela capacidade deste elemento substituir o Pb na estrutura da piromorfita.

### b) Óxidos de ferro

Na Tabela 6.7 são mostradas os resultados da composição dos óxidos de ferro. Estes minerais contêm quantidades detectáveis de As. Este elemento nos grãos de óxidos de ferro variou desde 0,03 % em peso até concentrações maiores que alcançaram 1,32 % em peso.

**Tabela 6.7.** Composição química de piromorfita e óxidos de ferro do minério de Barrinha (% em peso).

Mineral	As	Fe	P	Cl	Ca	Pb	H	n
<u>Piromorfita</u>								34
Mínimo	0	0	13,94	2,13	1,65	73,72	0,20	
Máximo	0,23	2,33	16,47	2,80	4,05	86,33	0,36	
Media	0,11	0,25	15,33	2,41	2,70	83,18	0,29	
<u>Óx. de ferro</u>								34
Mínimo	0,03	48,47	-	-	-	-	-	
Máximo	1,32	69,78	-	-	-	-	-	
Media	0,41	64,89	-	-	-	-	-	

n: número de análises

### 6.3 – O arsênio no minério oxidado

O estudo do arsênio nos minérios oxidados foi conduzido com base nas análises químicas das amostras de pilha de minérios das minas Barrinha. Apesar das amostras estarem deslocadas do seu perfil de origem, elas são caracterizadas pela sua associação mineralógica típica da oxidação dos minério de Pb-Zn. As principais características dessas amostras encontram-se descritas no Quadro 6.1 e as suas composições químicas são apresentadas na Tabela 6.8.

**Quadro 6.1.** Amostras dos materiais oxidados e seus constituintes principais da mina Barrinha.

Amostras	Materiais oxidados
VR02BA	Óxidos de ferro e piromorfita (película na alteração das galenas)
VR03BA	Impregnações de óxidos de ferro
VR04BA	Material intemperizado negro
VR05BA	Impregnações de piromorfita

**Tabela 6.8.** Composições químicas de amostras de materiais oxidados da mina Barrinha. As composições de uma amostra do minério primário da mina Perau (VR01PR) e de duas amostras da mina Furnas (VR06FU e VR07FU) também são mostradas.

Elementos maiores (%)							
Amostras	Mn	Al	Mg	K	Fe	P	Ca
VR01PR	0,01	1,01	0,26	0,30	0,45	0,05	0,10
VR02BA	0,06	0,57	0,06	0,09	11,80	2,28	0,97
VR03BA	0,56	0,35	0,02	0,08	9,13	1,87	0,70
VR04BA	1,25	0,25	0,02	0,05	1,51	0,09	0,20
VR05BA	0,25	0,24	0,01	0,05	0,90	3,82	1,50
VR06FU	0,08	0,55	0,03	0,01	12,20	0,02	0,30
VR07FU	-	0,10	-	-	11,00	-	-

Elementos menores e traços (ppm)								
Amostras	As	Cu	Ag	Cr	Sb	Zn	Pb	Sc
VR01PR	57	37	111	5	65	47	>5000	<1
VR02BA	892	5.451	227	62	1.662	710	>5000	1
VR03BA	868	4.618	107	112	2.359	279	>5000	<1
VR04BA	283	2.994	113	39	364	192	>5000	1
VR05BA	1.185	2.738	157	1.191	2.261	187	>5000	1
VR06FU	6.172	295	21	<1	15	5.102	>5000	<1
VR07FU	208	21	1	<1	<3	1.000	266	<1

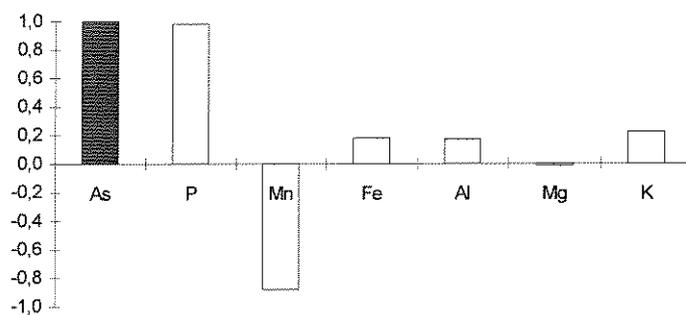
  

Amostras	Sr	Zr	Y	Ni	Co	Cd	V	Ba
VR01PR	2	7	3	21	44	6	9	19
VR02BA	29	8	9	4	5	<1	28	29
VR03BA	17	4	17	5	10	<1	145	25
VR04BA	114	6	5	6	8	2	3	16
VR05BA	56	<1	12	2	6	16	30	18
VR06FU	2	12	67	<1	<3	17	19	8
VR07FU	<1	6	<1	<1	<3	46	9	4

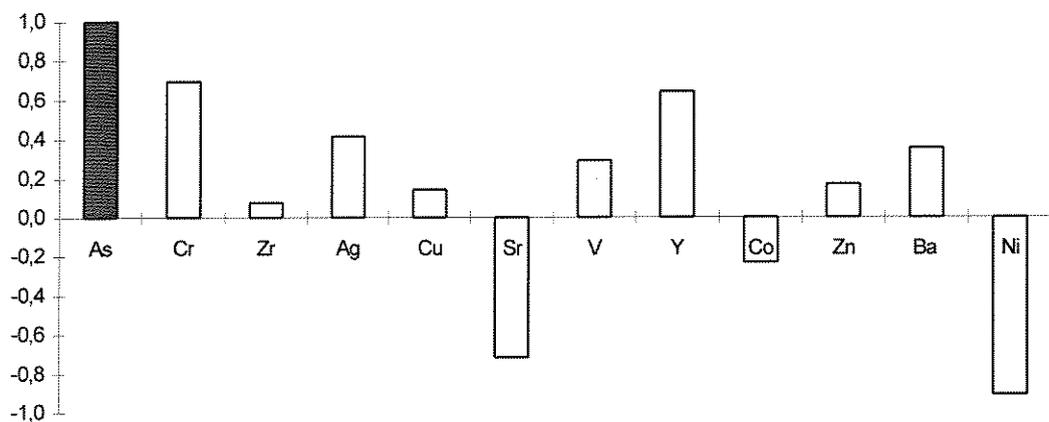
No estudo geoquímico das amostras de minérios oxidados, foi medida a relação entre as concentrações de arsênio com as concentrações de outros elementos (traços, menores e maiores) dessas amostras. Para isto, utilizou-se a ferramenta de análise Correlação que é definida pela fórmula:

$$\rho_{X,Y} = \text{cov}(X,Y)/\sigma_X\sigma_Y, \text{ onde } \sigma_X^2 = 1/n \sum (X_i - \mu_X)^2 \text{ e } \sigma_Y^2 = 1/n \sum (Y_i - \mu_Y)^2$$

Nesta fórmula, o cálculo da correlação entre dois conjunto de dados retorna a covariância (cov) entre eles dividida pelo produto de seus desvios padrão. O coeficiente de correlação entre os dois conjuntos de dados pode ser positivo (valores maiores associados a valores maiores), negativo (valores menores associados a valores maiores) ou próximo de zero (os valores não se relacionam).



**Figura 6.5.** Correlação do arsênio com os elementos maiores no minério oxidado da mina Barrinha.



**Figura 6.6.** Correlação do arsênio com os elementos menores traços no minério oxidado da mina Barrinha.

Como mostrado nas Figuras 6.5 e 6.6, nas amostras dos minérios oxidados da mina Barrinha, observa-se uma correlação positiva entre as concentrações do As e o P, dentre os elementos maiores, seguida do Sb, Y, Cu, Cr e Sc, entre os elementos traços. Correlações negativas com o As é observada principalmente com Mn (entre os maiores) e o Ni (entre os traços).

De certa forma, a distribuição do As com o P coincide com as amostras que são portadoras de piromorfita resultante da alteração da galena, juntamente com o carbonato (cerussita). Na análise química da piromorfita do minério oxidado da mina Barrinha, ficou evidenciado que este mineral contém concentrações de arsênio próximas de 1 mol % de mimetita.

No caso do Sb e do Cu, as concentrações podem ser advindas da tennantita-tetraedrita. Além desta solução sólida ser um mineral que contém Cu em sua composição, o seu estudo químico revelou teores de até 16,80 % em peso de Sb, acompanhando os 5,30 % em peso de As.

#### 6.4 – Perfil de alteração em rochas encaixantes do minério

Foi também estudado um perfil de alteração situado numa área de encosta, próximo à mina Barrinha, encontrando-se exposto como um manto de alteração que envolve principalmente as rochas encaixantes (calcio-xistos) do corpo mineralizado, com espessura em torno de 2,65 m. O levantamento do perfil de alteração nas paredes dessa encosta possibilitou a distinção de diversos horizontes, descritos no Quadro 6.2.

**Quadro 6.2.** Horizontes de alteração das encaixantes do minério

Amostras	Profundidade	Litologia/Horizonte de alteração
RB22	0-60 cm	Solo
	60-80 cm	Calcio-xisto
	80-95 cm	Calcáreo amarelado
	95-105 cm	Calcáreo com níveis escuros manganésíferos
RB26	105-120 cm	Calcio-xisto
	120-155 cm	Calcáreo com veios de quartzo (10 cm)
RB25	155-175 cm	Calcáreo
RB24	175-235 cm	Calcio-xisto com níveis escuros manganésíferos (0,5-5,0 cm)
RB23	235-265 cm	Calcio-xisto com impregnações de piromorfita

O estudo geoquímico baseou-se nas análises químicas das amostras dos horizontes de alteração do perfil. Os resultados destas análises para elementos maiores, menores e traços estão expostos na Tabela 6.9. Para estas amostras também foi calculado o coeficiente de correlação das concentrações de arsênio com as concentrações de vários outros elementos (traços, menores e maiores) utilizando-se a fórmula descrita no item anterior.

**Tabela 6.9.** Composições químicas de amostras do perfil de alteração da rochas encaixantes do minério da mina Barrinha.

Elementos maiores (%)							
Amostras	Mn	Al	Mg	K	Fe	P	Ca
RB22	10,00	2,04	0,08	0,03	6,82	0,15	0,01
RB23	10,00	1,64	0,05	0,02	7,70	0,18	0,01
RB24	10,00	1,79	0,02	0,01	4,94	0,19	0,01
RB25	5,61	1,39	0,04	0,02	6,32	0,14	0,01
RB26	10,00	0,84	0,04	0,02	4,89	0,12	0,03

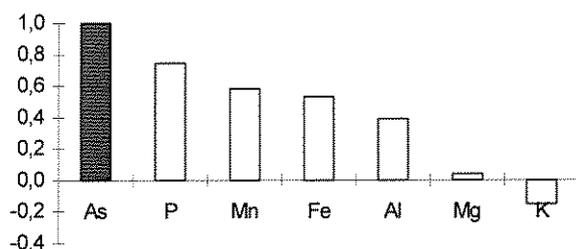
  

Elementos menores e traços (ppm)								
Amostras	As	Pb	Zn	Cu	Ag	Cr	V	Ba
RB22	7	71	130	158	2,70	3	76	441
RB23	11	77	94	112	3	9	46	356
RB24	8	56	49	66	6	0	33	472
RB25	5	22	98	67	1	3	27	335
RB26	6	61	18	43	3	0	35	698

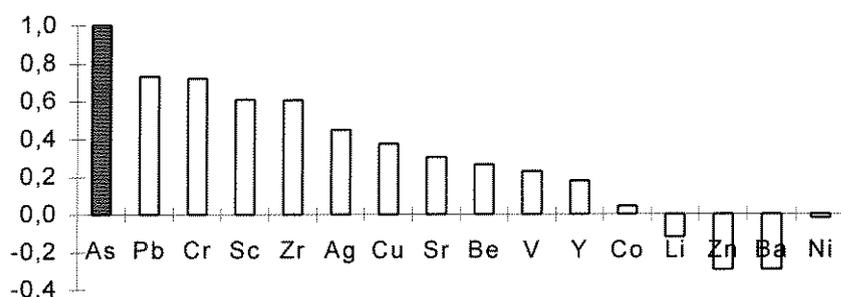
  

Amostras	Sr	Zr	Sc	Y	Li	Be	Ni	Co
RB22	7	8	10	16	61	0	92	166
RB23	20	7	8	14	4	1	38	64
RB24	3	7	10	19	14	2	39	312
RB25	12	5	4	15	7	1	37	43
RB26	16	5	4	10	7	1	28	147

Nas Figuras 6.7 e 6.8, são apresentados os coeficientes de correlação do As com os elementos maiores, menores e traços do perfil de alteração estudado. Na avaliação da correlação das concentrações de As com esses elementos, notou-se que há uma grande correlação entre a distribuição das teores de As e P, Pb, Cr, Zr, Mn, Fe e Sc, ao longo dos horizontes do perfil. Existe também uma estreita e evidente relação entre tais distribuições de teores com a distribuição da piromorfita. Os demais elementos analisados possuem correlações inferiores ou negativas.



**Figura 6.7.** Correlação do arsênio com os elementos maiores no perfil de alteração das rochas encaixantes do minério da mina Barrinha.



**Figura 6.8.** Correlação do arsênio com os elementos menores e traços no perfil de alteração das rochas encaixantes do minério da mina Barrinha.

De certa forma, os teores mais elevados de As são encontrados nos horizontes manganésiferos e/ou com a presença de piromorfita, o que também justifica o acompanhamento do Pb nesses horizontes. Nos estudos petrográficos e de microsonda foi observado que o As pode ser retido no manto de alteração devido a sua oxidação.

### DISCUSSÃO

#### 7.1 – O IMPACTO AMBIENTAL DO ARSÊNIO

De certa forma, é difícil ater-se ao estudo preciso do impacto individual das atividades de mineração e processamento mineral na região do Vale do Ribeira, devido à diversidade destas atividades na área durante várias décadas.

Estudos anteriores têm atribuído às atividades de mineração no Alto Vale do Ribeira os efeitos da contaminação por arsênio e metais pesados dos sedimentos ativos de corrente no rio Ribeira de Iguape.

No âmbito desta pesquisa, os teores mais elevados da contaminação do arsênio foram registrados nas amostras de sedimentos de corrente das regiões onde houve a influência das atividades de mineração, mais precisamente do Alto até o Médio Ribeira. Os dados obtidos das colunas de sedimento, já na região de planície do rio Ribeira, também apresentaram altas concentrações de arsênio nas porções superiores e mais recentes, confirmando descargas adicionais de natureza antropogênica. Nesses sedimentos, observou-se uma forte correlação entre os fatores de enriquecimento do As e do Pb, sugerindo a adição de material além dos produzidos pelos processos naturais de intemperismo e erosão. Em adição, os dados das amostras não contaminadas nas porções mais inferiores e mais antigas das colunas podem balizar o nível requerido para o *background* da região para o arsênio, o qual pode ser considerado relativamente alto (variando entre 4 e 9 ppm; 6 ppm, em média).

As análises das águas superficiais mostraram teores de As inferiores ao limite estabelecido pelo CONAMA (50 ppb), com apenas uma amostra atingindo exatamente esse valor em ponto próximo à área de mineração.

No tocante à mineração, o estudo conduzido nos rejeitos da mina Canoas e do material da metalurgia (escória) advindos das diversas minas, indicou a existência de concentrações significativas de arsênio e de outros

metais (Pb, Zn e Cu) nesses materiais. A exposição destes materiais ao ambiente é reconhecidamente uma fonte de contaminação.

O verdadeiro significado dos descartes da mineração (rejeitos e escória) ricos em arsênio pôde ser acessado através das fases minerais de arsênio nos minérios de Pb-Zn do Vale do Ribeira.

O diagnóstico do impacto ambiental do arsênio nos sedimentos de corrente próximos à mineração, em conjunção com a verificação da contaminação dos sedimentos mais recentes das bacias de inundação, e os baixos teores de arsênio detectados nas águas superficiais, podem contribuir para a elucidação do mecanismo da contaminação do arsênio no Vale do Ribeira.

É possível que as altas concentrações de arsênio nos sedimentos de corrente tenham se originado nos processos de erosão a partir das áreas mineradas ativas ou inativas ou a partir de descargas diretas dos descartes da mineração na região do Alto Vale do Ribeira. O arsênio, enriquecido nos materiais de descarte da mineração, pode ter sido introduzido diretamente nos ambientes aquáticos. As baixas concentrações de arsênio na água, também sugerem que este elemento foi transportado principalmente como particulados finos participantes do material em suspensão carregado ao longo do rio Ribeira.

Além disso, em função do pH das águas do rio Ribeira situar-se em torno do neutro (ausência de águas ácidas) e valores de Eh positivo (águas oxidantes), é possível que apenas uma fração do arsênio tenha sido solubilizada ( $As^{+3}$ ) e transportado como elemento dissolvido nessas águas. A maior parte do arsênio, portanto, deve ter sido transportado como sólidos finos (p. ex. arsenopirita) ou no seu estado oxidado ( $As^{+5}$ ), adsorvidos por material particulado em suspensão como por exemplo argilas e oxihidróxidos de Fe, Mn e Al.

Apesar da substancial deposição do arsênio acontecer até o médio curso do rio Ribeira, o material derivado da mineração pode alcançar porções mais a sua jusante até finalmente atingir o estuário. Sendo assim, a poluição por arsênio não é apenas um problema de quantidades, mas também de distribuição espacial e do potencial de mobilização. A deposição dos

sedimentos contaminados foi evidenciada nos sedimentos mais recentes das bacias de inundação. Devido aos altos teores naturais de carbono orgânico nos sedimentos desses ambientes, o qual pode induzir o suprimento de condições redutoras, o arsênio pode se tornar altamente móvel, permitindo a sua disponibilidade para a biota e conduzindo-o ao ecossistema aquático. Isto pode levar a um impacto ecológico negativo, mostrando que o uso dos rios para a disposição dos descartes de mineração pode criar problemas para a comunidade local que vive ao longo do sistema do rio Ribeira de Iguape.

## **7.2 – O ARSÊNIO NA GÊNESE DOS MINÉRIOS**

O estudo dos minérios de Pb-Zn do Vale do Ribeira revelou a arsenopirita e a solução sólida tennantita-tetraedrita como as principais fases minerais portadoras de arsênio e ocorrendo principalmente nos minérios dos depósitos do tipo Panelas. Observou-se que ambos minerais são, provavelmente, de origem tardia e ocorrem no minério, normalmente, substituindo pirita (arsenopirita) e galena (tennantita-tetraedrita).

A química mineral demonstrou que a composição desses minerais varia entre as minas estudadas. As relações molares na tennantita-tetraedrita varia com a abundância relativa de arsenopirita na paragénese do minério. Quando da presença de abundante arsenopirita, a tennantita-tetraedrita mostra-se quase sem arsênio (Furnas), enquanto que na ausência de arsenopirita (Barrinha) ou presença em pequenas quantidades (Rocha) a tennantita-tetraedrita exibe teores de arsênio mais altos

Dentre os outros minerais de minério, a pirita apresentou os teores mais altos de arsênio (cerca de 2 % em peso). Este mineral apresenta-se frequentemente sendo substituído pela arsenopirita (Furnas, Panelas e Rocha). No minério de Furnas observou-se uma oscilação dos teores de arsênio nesse mineral. Os outros minerais de minério analisados (galena e esfalerita) não exibiram concentrações de arsênio significativas.

A partir do conhecimento petrográfico dos minerais de arsênio do minério, em conjunto com os resultados da química mineral, é possível sugerir

informações sobre o papel do arsênio na gênese dos minérios nos diferentes tipos de depósitos de Pb-Zn do Vale do Ribeira.

Estudos anteriores consideram a formação das mineralizações de Pb-Zn do Vale do Ribeira como epigenéticas, posteriores às rochas encaixantes, e originadas a partir de fluidos provenientes de grandes profundidades (tipo-Panelas), e singenéticas, com caráter sedimentar-exalativo de fundo oceânico, nas quais a percolação de fluidos, normalmente, não alcança grandes profundidades (tipo-Perau).

O arsênio tem a sua origem normalmente atribuída às porções do manto, ou seja, ele é relacionado as fontes profundas. No Vale do Ribeira, coincidentemente, são as mineralizações epigenéticas que apresentam as maiores concentrações desse elemento. Dentre essas mineralizações, a jazida de Furnas destaca-se pela abundância de pirita e arsenopirita, além de ter sido conhecida como portadora de altos teores de Ag. O minério de Furnas contém esfalerita mais pobre em FeS e as arsenopiritas com as relações S/As mais altas que os demais minérios estudados, o que é sugestivo de que a formação do minério de Furnas ocorreu em níveis mais altos de fugacidade de  $S_2$ , o que favoreceu também o seu enriquecimento em prata.

Em geral, a formação tardia dos minerais de arsênio pode ser explicada através de um processo de enriquecimento progressivo de fluidos mineralizantes em arsênio, concomitantemente à precipitação da pirita e demais sulfetos, e ulterior deposição dos minerais de arsênio.

### **7.3 – O ARSÊNIO NA OXIDAÇÃO DOS MINÉRIOS**

O itinerário das transferências locais e redistribuições do arsênio no ambiente de alteração dos minérios de Pb-Zn do Vale do Ribeira foi feito baseado principalmente nos minérios oxidados da mina Barrinha, os quais providenciaram os materiais para as observações deste estudo podendo ser inferidas para as outras minas da região que possuem associações mineralógicas semelhantes. Tendo isto em vista, e baseado também em estudo anteriores (BARBOU et al., 1984), a partir da elaboração de um esquema do ciclo da alteração dos minérios da região (Figura 7.1), tentou-se ilustrar o comportamento do arsênio, desde a sua liberação dos minerais primários até os seus possíveis sítios de retenção em ambiente secundário.

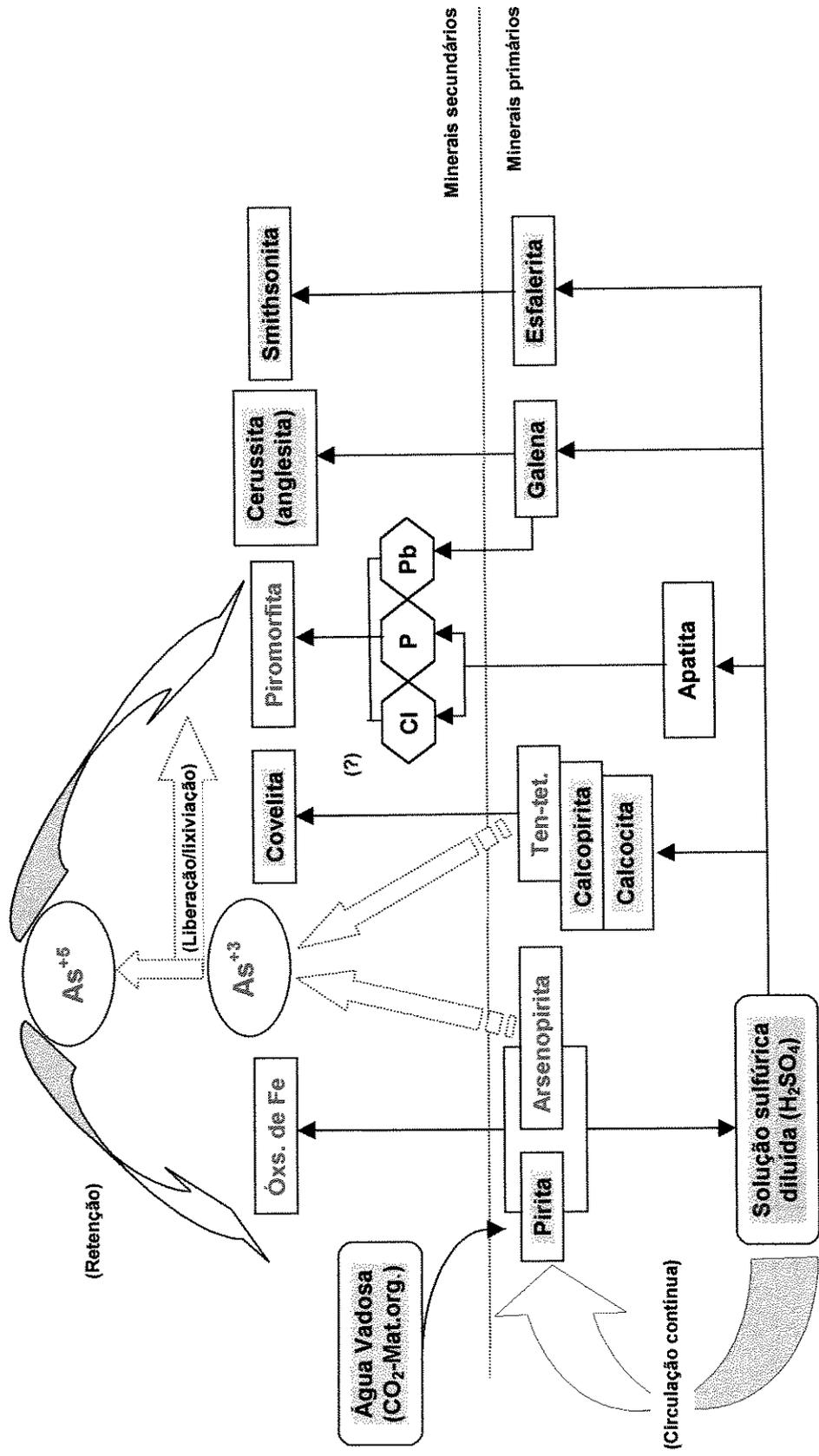


Figura 7.1. Esquema do ciclo de alteração supergêna dos minerais primários nos minérios de Pb-Zn do Vale do Ribeira, destacando a liberação do arsênio (As) a partir da arsenopirita e tennantita-tetraedrita e os possíveis minerais para a sua retenção, óxidos de ferro e piromorfita.

Como mostrado na Figura 7.1, os principais minerais primários portadores de arsênio, arsenopirita e tennantita-tetraedrita, podem ser destruídos nos horizontes de oxidação dando origem a liberação de vários elementos, entre eles o arsênio. Entre os minerais secundários estudados que podem conter arsênio foram identificados principalmente a piromorfita e os óxidos de ferro. O primeiro proveniente da alteração da galena e o segundo da alteração dos sulfetos de ferro (pirita e arsenopirita). Os óxidos de ferro foram os que mostraram as maiores concentrações de arsênio (1,32 % em peso). Por sua vez, a piromorfita aparece como um mineral que pode comportar o arsênio em sua estrutura na forma de mimetita, devido a diadoquia do arsênio com o fósforo. A piromorfita apresentou até 0,7 mol % de mimetita.

A investigação do arsênio no minério oxidado e no perfil de alteração das suas rochas encaixantes, na mina Barrinha, revelou uma correlação positiva principalmente entre o As e P, e correlações positivas também com Sb e Cr. As concentrações de arsênio mais significativas ocorrem nas amostras que são portadoras de piromorfita, enquanto que o Sb pode ser relacionado à alteração da tennantita-tetraedrita. Nos minérios da mina Barrinha foi onde este mineral exibiu os maiores teores de arsênio, numa proporção molar tennantita-tetraedrita de 1/3 (As = 17,45 % e Sb = 5,30 % e em peso), em comparação com os minérios das outras minas (Furnas e Rocha).

A geoquímica do perfil de alteração nas rochas encaixantes do minério revelou uma grande similaridade entre a distribuição dos teores de As e P, Pb, Cr, Zr e Sc. É evidente a relação dos teores de P e Pb e a presença de piromorfita na rocha.

Os estudos petrográficos e de microsonda indicaram que o arsênio é retido no manto de alteração devido a sua oxidação. Nos minérios do Vale do Ribeira há um substancial enriquecimento em arsênio na zona de oxidação e perfis de alteração adjacentes às jazidas (P. MAGAT, 1996, per. com.).

Nesse contexto, é plausível considerar que durante a alteração dos minérios do Vale do Ribeira, a liberação do arsênio dos minerais do minério primário como  $As^{+3}$  encontre barreiras geoquímicas e mineralógicas que propiciam a sua oxidação e retenção na forma de  $As^{+5}$ . A oxidação da arsenopirita libera o As para o ambiente supergênico (BOWELL, 1992). Tanto

os óxidos de ferro como a piromorfita evidenciaram condições para a retenção do As nos ambientes secundários do minério. Além disso, a fixação deste elemento em minerais de argila também pode ser considerada importante (BOWELL, 1992).

É possível que uma parte do arsênio liberado das fases primárias, como espécie  $As^{+3}$ , móvel, seja dispersado pela lixiviação e chegue às águas superficiais como complexo solúvel. No entanto, na presença de sítios que permitam a sua oxidação de  $As^{+3}$  para  $As^{+5}$ , haverá a sua fixação nestes locais controlando a liberação de altas concentrações para o meio superficial (Figura 7.1).

## CONCLUSÕES

---

Este trabalho confirma o impacto ambiental do arsênio nos sedimentos de corrente do rio Ribeira. Suas concentrações excederam o nível máximo recomendado, alcançando os valores mais altos próximas as áreas onde ocorreu a mineração na região. A contaminação dos sedimentos mais recentes das colunas de sedimento indicou a intervenção antropogênica como causa provável.

O estudo do arsênio nos minérios de chumbo e zinco do Vale do Ribeira revelou que o enriquecimento e o comportamento das fases contendo arsênio (principalmente arsenopirita e tennantita-tetraedrita), as quais se mostraram proporcionalmente maior nos depósitos tipo-Panelas (epigenéticos) do que nos depósitos tipo-Perau (singenéticos), podem guardar relações com a própria gênese desses minérios.

Observou-se ainda que na alteração dos minérios e, possivelmente, de suas encaixantes, barreiras geoquímicas e mineralógicas propiciam a retenção do arsênio. Este elemento, quando liberado para o ambiente supergênico pela oxidação de suas fases primárias como  $As^{+3}$ , pode ser retido, na sua forma  $As^{+5}$ , pelos minerais da alteração dos minérios, com a piromorfita e os óxidos de ferro entre os mais prováveis.

Os rejeitos da mineração de chumbo no Vale do Ribeira foram gerados durante várias décadas, numa época em que nenhuma atenção era dada as considerações ambientais, ressaltando-se que apenas uma bacia de disposição de rejeitos foi encontrada na região. Esta mineração teve períodos de intensa produção e liberação dos metais poluentes para o ambiente. Coincidentemente, a sua maior produção foi a dos minérios tipo-Panelas, vistos neste estudo como os mais ricos em arsênio. O arsênio como subproduto do minério de chumbo, efetivamente deve ter sido enriquecido nos rejeitos da mineração e durante o tratamento mineral.

Dessa forma, os altos teores de arsênio detectados nos sedimentos de correntes do rio Ribeira podem ser resultantes da descarga direta dos rejeitos de mineração nesse rio.

As concentrações significativas de arsênio encontradas nos rejeitos estudados não podem ser considerados como uma fonte isolada de contaminação subregional. No entanto, se houver negligência para o ambiente onde os rejeitos estão dispostos, eles poderão ser uma fonte em potencial para a rápida mobilização do arsênio e conseqüente contaminação dos ecossistemas aquáticos. De qualquer modo, julgando ainda a existência de rejeitos na região, o transporte de materiais contendo elementos poluentes, entre eles o arsênio, poderá continuar no mínimo por vários anos. Em decorrência desta possibilidade, é necessário ser desenvolvido um plano de mitigação da poluição, com a meta de neutralizar o fluxo das fontes contaminantes, assim como também as mais variadas formas de influência de captação de águas.

As informações adquiridas neste estudo sugerem que a contaminação não pode ser facilmente aplicada em pontos discretos de sua fonte e que a mobilização do arsênio não está relacionada a geração de drenagem ácida. O tratamento convencional através da regulação do regime de pH é portanto inadequado como uma opção de mitigação. Em vez disso, a remoção física e contenção dos rejeitos e de materiais do processamento mineral ricos em arsênio, associado ao tratamento biótico ou químico dos reservatórios contaminantes disseminados é mais conveniente.

Por fim, a partir das informações obtidas com o estudo do impacto ambiental do arsênio em meio superficial, juntamente ao estudo do comportamento deste elemento nos minérios, conclui-se que é de grande importância a avaliação dos efeitos ambientais dos depósitos minerais antes da sua exploração/exploração, a qual pode também auxiliar nos programas de monitoramento e remediação dentro da área estudada.

Nesse contexto, diversos procedimentos de remediação vem sendo provados recentemente como úteis para a redução do impacto dos materiais descartados da mineração sobre o ambiente, mostrando dessa forma que o balanço entre os benefícios econômicos e os danos ambientais é um assunto que passa agora a ser amplamente discutido.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSON, L. C. D., BRULAND, K.W. Biogeochemistry of arsenic in natural waters: the importance of methylated species. *Environ. Sci. Technol.*, 1991, v. 25, p. 420-427.
- AREHART, G. B.; CHRYSOULIS, S. L, KESLER, S. E. Gold and arsenic in iron sulfides from sediment-hosted disseminated gold deposits: Implications for depositional processes. *Econ. Geol.*, 1993, v. 55, p: 171-185.
- AZCUE, J. M., NRIAGU, J. O. Arsenic: historical perspectives. In: NRIAGU, J. O. (ed.). *Arsenic in environmental. Part I: Cycling and characterization*. New York John: John Wiley & Sons, 1994. p. 1-16.
- BALLANTYNE, J. M., MOORE, J. N. Arsenic geochemistry in geothermal systems. . *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1988, v. 52, p.475-483.
- BARBOUR, A. P., OLIVEIRA, M. A. F., HYPOLITO, R. Geologia e gênese do depósito estratiforme de Pb da mina Barrinha, Vale do Ribeira, PR. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 33, Rio de Janeiro, 1984, *Anais...*Rio de Janeiro, SBG, 1984, v.5. p.3641-3657.
- BARBOUR, A. P., OLIVEIRA, M. A. F. Pb, Zn, Cu e Ba do distrito do Perau, PR - Modelo sedimentar para sulfetos do Vale do Ribeira. *Bol. IG*, 1979, v. 10, p.97-120.
- BATOLLA Jr., F., SILVA, A. T. S. F., ALGARTE, J. P. O Pré-Cambriano da região sul-sudeste do Estado de São Paulo e este-nordeste do Estado do Paraná. In: Simpósio Regional de Geologia, 3, Curitiba, 1981, *Atas...*Curitiba, SBG, 1981. p. 94-108.
- BELKIN, H.E., SPARCK, H.M. Mercury, arsenic, antimony, and selenium contents of sediment from the Kuskokwim River, Bethel, Alaska, USA. *Environmental Geology*, 1993, v.22, p. 106-110.
- BELZIZE N., TESSIER A. Interactions between arsenic and iron in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, v. 54, p.103-109.

- BERGOLIO, R. M. Geochemistry and man: Health and Disease. In: CROUNSE, R. G., PORIES, W. J., MAUGER, R. L., MAUGER, B. A. *Applied Environmental Geochemistry*. Academic Press Inc. Ltd., London, 1964. cap. 10, 317p.
- BHUMBLA, D. K., KEEFER, R. F. Arsenic mobilization and bioavailability in soils. In: NRIAGU, J. O. (ed.). *Arsenic in environmental. Part I: Cycling and characterization*. New York: John Wiley & Sons, 1994. p: 51-82.
- BIGARELLA, J. J. Estudos preliminares na Série Açungui. II - Rochas calcáreas. *Arg. Biol. Tecnol.*, Curitiba, 1948, v. III, p.201-354.
- BIGARELLA, J. J., SALAMUNI, R. Estudos preliminares na Série Açungui. V - Estruturas organógenas nos dolomitos da formação Capirú (Estado do Paraná). *Dusenía*, Curitiba, 1956, VIII, 6, p.201-354.
- BIGARELLA, J. J.; SALAMUNI, R. Estudos preliminares na Série Açungui. VIII - A Formação Votuverava. *Bol. Inst. Hist. Nat.*, Curitiba, Geologia, 1958. v. 6, p.1-6.
- BIONDI, J. C. Mapa Geológico da Área do Embasamento do Estado do Paraná. Escala 1:250.000. Secret. Est. Ind. Curitiba: Mineropar/DNPM, 1983.
- BISTRICHI, A. C., CARNEIRO, C. D. R., DANTAS, A. S. L, et alii. Mapa geológico do Estado de São Paulo - 1: 5000.000. Divisão de Minas e Geologia Aplicada do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A. - IPT. São Paulo/SP, 1981. 126p. e volume de mapa.
- BOWELL, R.J. Supergene gold mineralogy at the Ashanti mine, Ghana: implications for the supergene behaviour of gold. *Mineral. Magazine*, 1992, v. 56, p.545-560.
- BOWELL, R.J. Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Applied Geochemistry*. 1994, v.9, p. 279-286.
- BOWELL, R.J. , DINV, K., MORLEY, N.E. Arsenic speciation in porewater, Ashanti region, Ghana. *Applied Geochemistry*, 1994, v.9, p. 9-16.

- BRASIL. Resolução CONAMA n. 20, de 18 de junho de 1986: publicada no D. O. U. de 30/07/86. In: Resolução CONAMA 1984-86. Brasília, SEMA, p. 72-89. 1986.
- BRAZIL MINERAL. Mineral Provinces - A huge potential yet to be discovered. *Brasil Mineral*, Apr., Special Issue, 1996. p. 28-33.
- BUAT-MÉNARD, P., PETERSON, P.J., HAVAS, M., et alii. Group report: arsenic. In: HUTHINSON, T. C. & Meema, K. M. (eds). *Lead, Mercury, cadmium and Arsenic in the Environment*. New York: John Wiley & Sons, 1987. cap. 4, p. 43-48.
- CAMPANHA, G. A. C. Tectônica proterozóica no alto e médio vale do Ribeira, Estados de São Paulo e Paraná, São Paulo, 1991, 296p. e mapa anexos. il. Tese de doutoramento. (Instituto de Geociências). Universidade de São Paulo.
- CAMPANHA, G. A. C., BISTRICHI, C. A., ALMEIDA, M. A. Considerações sobre a organização litoestratigráfica e evolução tectônica da faixa de dobramentos Apiaí. In: Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia, 3, Curitiba, 1987, *Atas...* Curitiba, SBG, 1987. v. 2, p. 725-742.
- CAMPANHA, G. A. C., GIMENEZ FILHO, A., BISTRICHI, C. A. Geologia da Folha Itararé. In: Simpósio Geologia do Sudeste, 4, Águas de São Pedro, 1995, SBG, *Bol. Res.* p. 111.
- CASSEDANE, J. Estudo dos elementos-traços e acessórios das galenas do Vale do Ribeira (SP). In: Congresso Brasileiro de Geologia, 25, São Paulo, 1971, *Anais...* São Paulo, SBG, 1971, v.1, p.111-119.
- CETESB. Indicadores da qualidade ambiental do rio Ribeira de Iguape; Considerações preliminares. São Paulo, CETESB, 1991 (Normalização técnica).
- CHEN, C., LIN, L. Human carcinogenicity and atherogenicity induced by chronic exposure to inorganic arsenic. In: NRIAGU, J. O. (ed.). *Arsenic in environmental. Part II: Human health and ecosystem effects*. New York: John Wiley & Sons, 1994, p.109-132.

- CHILVER, D. C., PETERSON, P. J. Global cycling of arsenic. In: HUTHINSON, T. C., MEEMA, K. M. (eds). *Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment*. New York: John Wiley & Sons, 1987. 347p.
- CHIODI FILHO, C. Contribuição à geologia das regiões sul paulista e leste paranaense - Grupos Acungui e Setuva. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 33, Rio de Janeiro, 1984, *Anais...*Rio de Janeiro, SBG, 1984, v.5, p.2394-2406.
- CHIODI FILHO, C., TAKAHASHI, A. T., SILVA, C. R. Projeto Capão Bonito. relatório final. São Paulo: CPRM/PRÓMINÉRIO, 1983.
- COX, P. A. The elements on earth. Inorganic chemistry in the environment. Oxford: Oxford University Press, 1995. 287p.
- CULLEN, W. R. & REIMER, K. J. Arsenic speciation in the environment. *Chemical Reviews*, 1989. v. 89, p. 713-764.
- DAITX, E. C. Uma análise crítica dos chamados Grupos Setuva e Açungui no Vale do Ribeira (PR e SP). São Paulo, 1985a. 125p. Exame de qualificação, nível mestrado. (Instituto de Geociências). Universidade de São Paulo.
- DAITX, E. C. O estágio atual do conhecimento sobre as mineralizações de Pb-Ag-(Zn) do Vale do Ribeira (PR e SP). São Paulo, 1985b. 62p. Exame de qualificação, nível mestrado. (Instituto de Geociências). Universidade de São Paulo.
- 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. 453p. Tese de Doutorado. (Instituto de Geociências e Ciências Exatas). Universidade Estadual Paulista.
- DAITX, E. C., BETTENCOURT, J. S., ZANARDO, A. Metatufos traquíticos na área da mina Perau (Vale do Ribeira, PR): significado geológico e importância na gênese dos corpos sulfetados (Pb-Zn-Cu-Ag-Ba). In: Congresso Brasileiro de Geologia, 37, São Paulo/Rio de Janeiro, 1992, *Bol. Res. Expandidos...* São Paulo, SBG, 1992, v.1, p.255-256.

- DAITX, E. C., RUPERTI, E., MOREIRA, F. R. S., MORESCHI, J. B., et alii. Gênese da jazida Furnas: estabelecimento de um modelo genético para depósitos filonares de Pb (Zn, Ag) em rochas carbonatadas do Vale do Ribeira, Estado de São Paulo. FAPESP, Processo n. 91/2842-8; Rel. proj. pesq., 1993, 121p. (inédito).
- DAVIES, B. E. Heavy metal contamination from base metal mining and smelting: implications for man and his environment. In: THORNTON, I. (ed). *Applied Environmental Geochemistry*. London: Academic Press, 1983. cap. 14, p. 425-462.
- DERBY, O. A. A geologia da região diamantífera da Província do Paraná. Arch. Mus. Nac., Rio de Janeiro, v. 3, p. 89-98, 1878.
- EBERT, H. D., HASUI, Y., QUADE, H. Aspectos da evolução estrutural do Cinturão Móvel Costeiro na região da mina do Perau, Vale do Ribeira - PR. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 35, 1988, Belém, *Anais...* Belém, SBG., 1988. v. 5, p. 2318-2331.
- EYSINK, G. G. J., PADUA, H. B., BERTOLETTI, S. A. E. P. Considerações preliminares sobre o nível de contaminação por metais pesados e pesticidas organoclorados no complexo estuarino Lagunar Iguape Cananéia e Vale do Ribeira. In: Simpósio sobre ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira, 1987, Cananéia. *Anais...* São Paulo, ACIESP, 1987. v 3, p. 258-266.
- EYSINK, G. G. J., PADUA, H. B., BERTOLETTI, S. A. E. P. Metais pesados no Vale do Ribeira e Iguape Cananéia - *Ambiente; Revista CETESB de Tecnologia*, São Paulo, v. 2, n. 1, p. 6-13. 1988.
- FLEISCHER, R. A pesquisa de chumbo no Brasil. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 29, 1976, Ouro Preto, *Anais...* Ouro Preto, SBG., 1976. v. 1, p. 19-32.
- FRITZONS Jr., O., PIERKARZ, G. F., FALCADE, D. Geologia e potencial econômico do Grupo Setuva (PR). In: Congresso Brasileiro de Geologia, 32, Salvador, 1982, *Anais...* Salvador, SBG, 1982, v. 3, p.987-1001.

- GIBBS, R. J. Mechanism of metal transport in rivers. *Science*, 1973, v.180, p: 274-280.
- GOLDSMITH, V. M. *Geochemistry*. (ed. Alex Muir). Oxford: Clarendon, c1978. 730p. (The international series of monographs on physics).
- GORBY, S. M. arsenic in human medicine. In: NRIAGU, J. O. (ed.). *Arsenic in environmental. Part II: Human health and ecosystem effects*. New York: John Wiley & Sons, 1994, 430p.
- GOVET, G. S. J., DOBOS, V. J., SMITH, S. Exploration rock geochemistry for Au, Parkes, New South Wales, Austrália. In: BJÖRKLUND, A. J. *Geochemical exploration 1983*. New York: Ed. Elsevier, 1984. p. 175-192.
- GRAY, E., SANZOLONE, R. F. Environmental studies of mining of mineral deposits in Alaska. *U. S. Geological Survey Bulletin 2156*. Washington: US Gov. Print Office, 1996. 41p.
- HASUI, Y. Carta geológica do Brasil e área oceânica adjacente com depósitos minerais-Região VI. Escala 1: 2.500.000. Brasília: DNPM, 1981.
- HASUI, Y. Novo modelo geológico do Vale do Ribeira. SICC/Pró-minério/IPT, São Paulo, Relatório n. 23.742, 68p. 1986.
- HASUI, Y., CARNEIRO, C. D. R., BISTRICHI, C. A. Estruturas e tectônica do Pré-Cambriano de São Paulo e Paraná. *An. Acad. Bras. Ci.*, 1980. v. 52 (1), p. 61-76.
- HASUI, Y., CREMONINI, O. A., BORN, H. Considerações sobre o Grupo Açungui em São Paulo e porção adjacente do Paraná. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 33, Rio de Janeiro, 1984, *Anais...*Rio de Janeiro, SBG, 1984, v. 7, p.3297-3306.
- HASUI, Y., HARALY, N. L. E., MIOTO, J. A., SAAD, A. R., et alii. Compartimentação tectônica do Estado de São Paulo Ins. Pesq. Tecnol. Est. São Paulo, Conv. IPT/Pró-Minério, São Paulo, 1989 Rel. n. 27.394, v. 1, 288 p. (inédito).
- HUTTON, M. Human health concerns of lead, mercury, cadmium and arsenic. In: HUTHINSON, T. C., MEEMA, K. M.(eds). *lead, mercury, cadmiun and*

*arsenic in the environment*. New York: John Wiley & Sons, 1987. cap. 6, p. 53-68.

JICA/MMAJ. Report on geological survey of Anta Gorda, Brazil: Phase I. Acordo Coop. Tecn. Brasil-Japão, DNPM/MMAJ, Tokyo, 1981, 79p. (inédito).

JICA/MMAJ. Report on geological survey of Anta Gorda, Brazil: Phase II. Acordo Coop. Tecn. Brasil-Japão, DNPM/MMAJ, Tokyo, 1982, 119p. (inédito).

KAEFER, L. Q., ALGARTE, J. P. Projeto sudeste do Estado de São Paulo. Folha Itararé - SG. 22-X-B. Relatório Geológico Preliminar. São Paulo DNPM/CPRM, 1972. v. 1, 181p. (inédito).

KAUL, P. R. T. Significado dos granitos anorogênicos da suíte intrusiva Serra do Mar na evolução da crosta Sul - Sudeste do Brasil, no âmbito das folhas SG.22 - Curitiba e SG.23 - Iguape. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 33, Rio de Janeiro, 1984, *Anais...*Rio de Janeiro, SBG, 1984, v.6, p.2815-2825.

KAUL, P. R. T. Magmatismo e evolução da crosta no Sul - Sudeste do Brasil, durante o Proterozóico Superior - Eopaleozóico. In: Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia, 2, Florianópolis, 1985, *Boletim de Resumos*. Florianópolis, 1985.

KRAUSKOPF, K. B. Introduction to geochemistry. Local: MacGraw-Hill, 1967, 721p.

LEDIN, M., PEDERSEN, K. The environmental impact of mine wastes - roles of microorganisms and their significance in treatment of mine wastes. *Earth-Science Reviews*, 1996, v. 41, p. 67-108.

LEONARDOS, O. H. Chumbo e prata no Estado de São Paulo. DNPM/SFPM, Bol. n. 6, 1934, 47p.

MACEDO, A. B. Prospecção litogeoquímica na mina do Perau, Paraná. São Paulo, 1986, 162p. Tese de Doutorado. (Instituto de Geociências). Universidade de São Paulo.

- MARINI, O. J.; TREIN, E.; FUCK, R. A. O Grupo Açungui no Estado do Paraná. *Bol. Parana. Geoci.*, Curitiba, 1967, n. 23-24, p. 43-103.
- MARTYCAK, K., ZEMAN, J., VACEK-VESELY, M. Supergene processes on ore deposits - a source of heavy metals. *Environmental Geology*, Springer-Verlag, 1994, v.23, p.156-165.
- MATTOS, N. S. A Região Lagunar-Estuarina de Iguape-Cananéia-Paranaguá. In: Secretaria do Meio Ambiente/São Paulo (ed). *Programa de Educação Ambiental do Vale do Ribeira*. 1992. cap. 3, p. 85-118.
- MIRABELLI, H., VIEIRA, V. L. A ocupação e o povoamento do Vale do Ribeira. In: Secretaria do Meio Ambiente/São Paulo (ed). *Programa de Educação Ambiental do Vale do Ribeira*. 1992. cap. 2, p. 53-85.
- MOK, W. M., WAI, C. M. Mobilization of arsenic in contaminated rivers waters. In: NRIAGU, J. O. (ed.). *Arsenic in environmental. Part I: Cycling and characterization*. New York: John Wiley & Sons, 1994, p: 99-118.
- MORAES, R. P. Transporte de chumbo e metais associados no Rio Ribeira de Iguape, São Paulo, Brasil. Campinas, 1997. 94p. Dissertação de Mestrado. (Instituto de Geociências). Universidade Estadual de Campinas.
- MORTON, W. E., DUNNETTE, D. A. Health effects environmental arsenic. In: NRIAGU, J. O. (Ed.). *Arsenic in environmental. Part II: Human health and ecosystem effects*. New York: John Wiley & Sons, 1994, p: 17-34.
- NATIONAL ACADEMY OF SCIENCE. Arsenic; medical and biologic effects of environmental Pollutants. Washington. 1977, 323p.
- NAVARRO, M., SÁNCHEZ, M., LÓPEZ, H., LÓPEZ, M. C. Arsenic contamination levels in waters, soils, and sludges in Southeast Spain. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, New York, 1993. v. 50, p. 356-362.
- OLIVEIRA, E. P. Geologia do Estado do Paraná. *Bol. Min. Agric. Ind. Com.*, Rio de Janeiro, 1916, v. 5(1), p. 77-143.
- OLIVEIRA, E. P. Épocas metalogênicas do Brasil. Rio de Janeiro: DNPM, 1925. (DNPM/SGM, boletim, 13).

- OLIVEIRA, E. P. Geologia e recursos minerais do Estado do Paraná. Rio de Janeiro: DNPM, 1927. 172p. (DNPM/SGM, monografia, 6).
- OTTESEN, R. T., BOGEN, J., BOLVIKEN, B., VOLDEN. T. Overbank sediment: a representative sample medium for regional geochemical mapping. *Journal of Geochemical Exploration*, Amsterdam, 1989, v. 32, p. 257-277.
- PAIVA, G. Jazidas de minérios de chumbo no Estado de São Paulo. Rio de Janeiro: DNPM, 1929. 25p. (DNPM/SGM, boletim, 42).
- PETERSON, M. L., CARPENTER, R. Arsenic distribution in the Puget sound, Lake Washington, B. C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1986, v. 50, p: 353-369.
- PIERKARZ, G. F. Reconhecimento de unidades correlacionáveis à sequência mineralizada do Perau, Estado do Paraná. In: Simpósio Regional de Geologia, 3, Curitiba, 1981, *Atas...Curitiba*, SBG, 1981. v. 1, p. 148-154.
- PONTES, J. B. Geologia e potencialidades econômicas da Formação Água Clara (PR). In: Congresso Brasileiro de Geologia, 32, Salvador, 1982, *Anais...Salvador*, SBG, 1982, v. 3, p.1002-1016.
- PRATER, B. L., ANDERSON, M. A. A. 96-Hour bioassay of Otter Creek. *Journal Water Pollution Control Federation*, 1977, v. 49, p. 2099-2106.
- SALOMONS, W. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration*, 1995, v. 52, p. 5-23.
- SALOMONS, W., FÖRSTNER. U. Metals in the Hydrocycle. Berlin: Springer-Verlag, 1984, 350p.
- SÁNCHEZ, L. E. Mineração ou preservação no Alto Vale do Ribeira/SP. *Ciências da Terra*, 1984, n. 10, p. 26-29
- SANGAMESHWAR, S. R. Supergene processes in zinc-lead-silver sulfides ores in carbonates. *Economic Geology*, 1983, v. 78, p. 1379-1397.
- SCHAWB, R. G., GÖTZ, C., OLIVEIRA, N. P., LEMOS, V. P. Mobilidade geoquímica do arsênio no meio laterítico. In: Congresso Brasileiro de

Geoquímica, 4, Brasília. *Resumos Expandidos*. Brasília, SBG, 1993, p: 226-228.

SHARP, Z., D., ESSENE, E., J., KELLY, W. C. A re-examination of the arsenopyrite geothermometer: pressure considerations and applications to natural assemblages. *Can. Mineral.* 1985, v.23, p. 517-534.

SILVA, C. R., CHIODI FILHO, C., MACEDO, A. B., et alii. Projeto integração e detalhe geológico do Vale do Ribeira. Área Mina do Perau. São Paulo, DNPM/CPRM, 1981a. v. 11, 162p. (inédito)

SILVA, C. R., CHIODI FILHO, C.; MACEDO, A. B, et alii. Projeto integração e detalhe geológico do Vale do Ribeira. Área Mina de Água Clara. DNPM/CPRM, São Paulo, 1981b. v. 12, 126p. (inédito).

SILVA, C. R., TAKAHASHI, A. T., CHIODI FILHO, C., et alii. Geologia e mineralizações da região Perau-Água Clara, Vale do Ribeira, PR. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 32, Salvador, 1982, *Anais...Salvador*, SBG, 1982, v. 3, p.1024-1036.

SOARES, P. C. Sequências tecto-sedimentares e tectônica deformadora no centro-oeste do escudo paranaense. In: Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia, 3, Curitiba, 1987, *Atas...Curitiba*, SBG, 1987. v. 2, p. 743-771.

SONDEREGGER, J. L., ONGUCHI, T. Irrigation related arsenic contamination of a thin alluvial aquifer, Madison River Valley, Montana, U. S. A. *Environ. Geol. Water Sci.*, New York, 1988. v. 11, p. 153-161.

SWENNEN, R., KEER, I. V., VOS, W. DE. Heavy metal contamination in overbank sediments of the Geuf river (East Belgium): Its relation to former Pb-Zn mining activities. *Environmental Geology*. Springer-Verlag, 1994, v.24, p. 12-21.

TAKAHASHI, A. T., FERREIRA, J. C. G., THEODOROVICZ, A. Projeto Guapiara. Relatório Final. São Paulo: SICCT/CPRM, 1984. 2v. (inédito)

TAKAHASHI, A. T., CHIODI FILHO, C., SILVA, C. R., et alii. Projeto intragração e detalhe geológico no Vale do Ribeira. Relatório Final. Área Ribeirão do Perau. DNPM/CPRM, São Paulo, 1981, v. 7, 94p. (inédito).

- TASSINARI, C. C. G., BARBOUR, A. P., DAITX, E. C., SATO, K. Aplicação de isótopos de Pb e Sr na determinação da natureza das fontes das mineralizações de Chumbo do Vale do Ribeira, SP e PR. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 36, Natal. *Anais...*São Paulo, SBG, 1990, v. 3, p. 1254-1266.
- TESSLER, G. M., SUGUIO, K., ROBILOTTA, P. R. Teores de alguns elementos traços metálicos em sedimentos pelíticos da superfície de fundo da região Lagunar Cananéia Iguape. In: Simpósio sobre ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira, Cananéia. *Anais...*São Paulo, ACIESP, 1987. v. 2, p. 255-263.
- THEODOROVICZ, A., CAMARA, M. M., MORAIS, S. M., et alii. Projeto Engenheiro Maia-Ribeirão Branco. Relatório Final. São Paulo: SICCT/CPRM, 1986. (inédito)
- THORTON, I., HOWARTH, R. J. Regional geochemical mapping and its application to environmental studies. In: THORNTON, I. (ed). *Applied Environmental Geochemistry*. Academic Press Inc. Ltd., London, 1983, cap. 2, p. 41-74.
- URENIUK, G. Os recursos hídricos da Bacia do Rio Ribeira de Iguape e do Litoral Sul. In: SECRETARIA do Meio Ambiente/São Paulo (ed). *Programa de Educação Ambiental do Vale do Ribeira*. 1992. cap. 4, p. 119-145.
- WAYCHUMAS G. A., REA, B. A., FULLER C. C., DAVIES, J. A. Surface chemistry of ferrihydrite: Part I: EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochim. cosmochim. Acta*. 1993, v. 57, p. 2251-2269.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. Environmental health criteria for arsenic. Finland. 1981. 175p.
- WILLIAMS, F. F., PAIJITPRAPAPON, A., CHAROENCHASRI, P. Arsenic contamination in surface drainage and groundwater in part of the southeast Asian tin belt, Nakhon Si Thammarat Province, Southern Thailand. *Environmental Geology*. Springer-Verlag, 1996, v.27, p. 16-33.

XU, H., ALLARD, B., GRIMVAL A. Effects of acidification and natural organic materials on the mobility of arsenic in the environment. Wat. Air Soil Pollut. v. 57-58, p: 269-278.