



FERNANDA CECÍLIA DIAS BARROS

**“EMANAÇÕES GASOSAS DE MERCÚRIO
ASSOCIADAS COM MINERALIZAÇÕES SULFETADAS
DE ZINCO. ESTUDO DE CASO: DEPÓSITO DE SANTA
MARIA (RS)”**

**CAMPINAS
2012**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

FERNANDA CECÍLIA DIAS BARROS

**“EMANAÇÕES GASOSAS DE MERCÚRIO ASSOCIADAS COM MINERALIZAÇÕES
SULFETADAS DE ZINCO. ESTUDO DE CASO: DEPÓSITO DE SANTA MARIA (RS)”**

**ORIENTADOR(A): PROFA. DRA. JACINTA ENZWEILER
CO-ORIENTADOR: DR. OTÁVIO AUGUSTO BONI LICHT**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas
para obtenção do título de Mestra em Geociências na Área de
Geologia e Recursos Naturais

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA
DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA FERNANDA CECÍLIA
DIAS BARROS E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. JACINTA
ENZWEILER

**CAMPINAS
2012**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
CÁSSIA RAQUEL DA SILVA – CRB8/5752 – BIBLIOTECA “CONRADO PASCHOALE” DO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
UNICAMP

B278e Barros, Fernanda Cecília Dias, 1984-
Emanações gasosas de mercúrio associadas com mineralizações sulfetadas de zinco. Estudo de caso: depósito de Santa Maria (RS) / Fernanda Cecília Dias Barros--Campinas, SP.: [s.n.], 2012.

Orientador: Jacinta Enzweiler.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.

1. Elementos-traço – Análise espectral. 2. Mercúrio.
3. Zinco – Minas e mineração. 4. Prospecção geoquímica.
I. Enzweiler, Jacinta, 1955- II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências. III. Título.

Informações para a Biblioteca Digital

Título em inglês: Gaseous Mercury emanations associated with zinc sulfide deposits: case study: Santa Maria deposit.

Palavras-chaves em inglês:

Trace elements - Analysis Mercury

Zinc – Mines and mining

Geochemical prospecting – Spectral analysis

Área de concentração: Geologia de Recursos Naturais

Titulação: Mestra em Geociências.

Banca examinadora:

Jacinta Enzweiler (Presidente)

Maria José Maluf Mesquita Paulo

Fernando Ravacci Pires **Data da**

defesa: 13-08-2012

Programa de Pós-graduação em Geociências



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS NA
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS**

AUTORA: Fernanda Cecilia Dias Barros

“Emanações Gasosas de Mercúrio Associadas com Mineralizações Sulfetadas de Zinco.
Estudo de Caso: Depósito de Santa Maria (RS)”

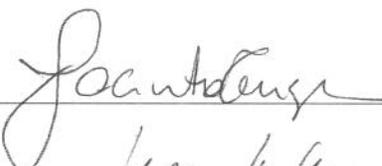
ORIENTADORA: Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Otavio Augusto Boni Licht

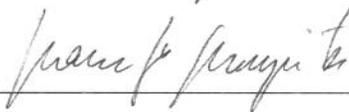
Aprovada em: 13 / 08 / 2012

EXAMINADORES:

Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

 - Presidente

Profa. Dra. Maria José Maluf Mesquita



Dr. Paulo Fernando Ravacci Pires



Campinas, 13 de agosto de 2012.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Ismael e Célia, aos meus irmãos Philipe e Gabriel, e ao meu grande amor Maurício.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Ismael e Célia, e aos meus irmãos Philipe e Gabriel, por todo apoio, amor e união. Tenho certeza que sem vocês não teria chegado até aqui!

Agradeço ao meu grande amor e companheiro Maurício por todo carinho e dedicação. Só de te ver, meu coração se alegra!

Agradeço a toda a minha família: avós, tios, tias e primos, e, especialmente ao meu querido “Vô Jorge”, um verdadeiro exemplo de vida.

Agradeço a minha querida orientadora Jacinta Enzweiler, te conhecer foi um prazer, e ser orientada por você, um privilégio.

Agradeço ao meu amigo e co-orientador Otávio Licht, por todas as discussões geoquímicas.

Agradeço a duas lindas e prestativas pessoas, Zuleica Castilhos e Patrícia Araújo, e ao CETEM por toda ajuda analítica e instrumental.

Agradeço a Votorantim Metais pela disponibilização dos dados desta pesquisa e por todo o suporte financeiro. Ao diretor de exploração mineral, Jones Belther, e aos gerentes Paulo Fernando Ravacci e Lucio Molinari, meus sinceros agradecimentos.

Agradeço a três pessoas que tiveram um papel fundamental na minha formação acadêmica: Professor Antenor Zanardo, Professor Luiz Simões e Geólogo Samuel Nunes Ferreira.

E por fim, agradeço aos meus queridos amigos: Luah, Luiz Fernando, Rafael, Carlos Felipe, Juliana, Cássia e Carla.

Obrigado.

Súmula Curricular

Geóloga Fernanda Cecília Dias Barros
Brasileira, 28 anos, solteira
feldsgeologia@yahoo.com.br

Formação Acadêmica:

-Geóloga formada pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, campus Rio Claro. Período: Fevereiro de 2003 a Dezembro de 2007.

Atuação acadêmica:

- Bolsa de Iniciação Científica – FAPESP. Período: 01/02/2006 a 31/12/2006. “Evolução Petrográfica das Rochas Metaultramáficas do Flanco Leste da Serra do Chapadão - MG”.

- Bolsa de Iniciação Científica - PET (Programa de Educação Tutorial). Período: 01/12/2003 a 31/01/2006. “Evolução Petrográfica do Complexo Itapira (MG)”.

Experiência Profissional:

- **Votorantim Metais Ltda.** Suporte técnico em Exploração Geoquímica aos projetos de Exploração Mineral (*commodities*: Zn, Pb, Cu, Ni, EGP, Au, Al) através de estudos conceituais, organização e padronização de banco de dados, análise QAQC, planejamento de amostragem, tratamento estatístico de dados geoquímicos (testemunho de sondagem, rochas, solos, e sedimento de corrente), geração de alvos para programas exploratórios *greenfield* e *brownfield*. Período: 30/11/2009 até a presente data.

-**Votorantim Metais Ltda.** Projeto Vazante (Vazante/Paracatu – MG). Trabalhos de pesquisa e prospecção para zinco e chumbo, tais como: mapeamento geológico, acompanhamento de sondagem, descrição de furos de sondagem, confecção e interpretação de seções geológicas, confecção de relatórios técnicos, modelamento geológico, definição de recursos. Período: 14/12/2007 a 30/11/2009.

Estágios:

-**Votorantim Metais Ltda.** Participação do Programa de Trainee Votorantim 2008.

- **Votorantim Metais Ltda.** Projeto Vazante (Vazante – MG) e Unidade Praça Ramos (São Paulo – SP).



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

“EMANAÇÕES GASOSAS DE MERCÚRIO ASSOCIADAS COM MINERALIZAÇÕES
SULFETADAS DE ZINCO. ESTUDO DE CASO: DEPÓSITO DE SANTA MARIA (RS)”

Fernanda Cecília Dias Barros

RESUMO

O uso da geoquímica de gases ou emanometria é um método com grande potencial em prospecção mineral de depósitos não aflorantes e/ou encobertos por rochas não-mineralizadas, porém ainda é pouco utilizado. A temperatura de formação da mineralização é um fator determinante à presença de alguns elementos-traço, dentre eles o Hg. Existe uma predileção do Hg por depósitos de zinco de baixa temperatura do tipo epitermal e *stratabound*. O depósito de Zn-Pb-Cu de Santa Maria, localizado na Bacia do Camaquã, município de Caçapava do Sul (RS) contém Hg associado à mineralização e, por isso, foi escolhido como área piloto para testes de emanometria. O objetivo desta pesquisa foi medir a concentração de Hg gasoso *in situ* e avaliar a sua potencialidade na prospecção de depósitos sulfetados de zinco. A concentração de Hg gasoso no ar foi medida ao longo de um percurso de 11 km com um espectrômetro portátil de absorção atômica a fim de definir a concentração de Hg atmosférico local, que variou de 2 a 10 ng/m³. O Hg gasoso no solo foi medido em buracos escavados em profundidades de 30 e 50 cm e a sucção do ar para o interior do espectrômetro, atingindo valor máximo de 19 ng/m³ acima da mineralização. Amostras de solo e de duas espécies de vegetação também foram analisadas. O tratamento estatístico dos resultados mostrou que o *background* de Hg medido nas amostras de solo variou entre 3,9 e 28 ng/g Hg, enquanto o *background* obtido para as amostras de carqueja (*Baccharis trimera*) variou entre 10,5 e 38 ng/g Hg. Os valores de *background* local e o padrão de anomalia gerado demonstraram que o Hg atmosférico, o Hg gasoso (especialmente em 30 cm) e a carqueja foram os meios amostrais mais eficientes para detectar a mineralização pela medição do mercúrio. As amostras de solo e vassourinha (*Dodonea viscosa*) geraram uma fraca resposta geoquímica da mineralização. A localização e a dimensão das anomalias de Hg puderam ser associadas à mineralização sulfetada de Santa Maria, ao sistema de Falha Três Figueiras e atividades antrópicas na área.

Palavras-Chave: emanometria, mercúrio, depósito sulfetado de Zn-Pb-Cu.



UNIVERSITY OF CAMPINAS
INSTITUTE OF GEOSCIENCE

**“GASEOUS MERCURY EMANATIONS ASSOCIATED WITH ZINC SULFIDE
DEPOSITS. CASE STUDY: SANTA MARIA DEPOSIT”**

Fernanda Cecília Dias Barros

ABSTRACT

*The use of gas geochemistry or emanometry is a method with great potential in mineral exploration of deep ore deposits covered by non-mineralized rocks, although rarely used. The temperature of the mineralization is a determinant factor for the presence of certain trace elements, including Hg. There is an affinity of Hg for low temperature zinc deposits, especially epithermal and stratabounds type deposits. The Zn-Pb-Cu deposit of Santa Maria, located in Camaquã Basin, Caçapava do Sul (RS) contains Hg associated to the mineralization and was chosen as pilot area to test emanometry. The objective of this research was to measure gaseous Hg in situ and to evaluate the potentiality of its use in prospection of zinc sulfide deposits. The air Hg gas concentration was measured along a trajectory of 11 km with a portable atomic absorption spectrometer, resulting in atmospheric Hg concentrations that varied between 2 to 10 ng/m³. The Hg gas in soil was measured in holes excavated at depths of 30 and 50 cm by air suction into the spectrometer, attaining 19 ng/m³ over de mineralization. Soils and two species of vegetation were also sampled and analyzed. The statistical treatment of data showed that background Hg in soils samples varied between 3.9 and 28 ng/g, while the Hg in gorse (*Baccharis trimera*) varied between 10.5 and 38 ng/g. The local background values and the pattern of the anomaly showed that atmospheric Hg, gas Hg in soil (especially at 30 cm depth) and gorse were the most efficient sample media to detect the mineralization by using Hg. The soil and florida hopbush (*Dodonea viscosa*) produced a weak geochemical response of the mineralization. The location and the dimension of Hg anomalies could be associated to the Santa Maria deposit, to the Três Figueiras fault system and to anthropogenic activities in the area.*

Keywords: emanometry, mercury, Zn-Pb-Cu sulfide deposit.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVO	4
3. JUSTIFICATIVA	4
4. REVISÃO HISTÓRICA: GEOQUÍMICA DO MERCÚRIO.....	5
4.1. Mercúrio em Ambiente Primário: Minerais e Minério	7
4.2. Mercúrio no Ambiente Secundário: Solo e Ar	8
4.3. Mercúrio em Plantas.....	10
4.3.1. Emanometria: Casos Históricos	12
5. CARACTERIZAÇÃO REGIONAL DA ÁREA DE ESTUDO	13
5.1. Localização.....	13
5.2. Histórico da Atividade Mineira	14
5.3. Contexto Geológico Regional	17
5.3.1. Estratigrafia da Bacia do Camaquã	20
5.3.2. Aspectos Geológicos Locais	23
5.3.3. Mineralizações	26
6. MATERIAIS E MÉTODOS	31
6.1. Métodos de Campo.....	33
6.2. Análises de Hg em Laboratório	39
6.3. Tratamento dos Dados.....	42
7. RESULTADOS	45
7.1. Mercúrio gasoso no ar e solo.....	46
7.2. Mercúrio no solo e vegetação.....	63
8. DISCUSSÃO.....	77
9. CONCLUSÕES	83
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 5.1 Mapa de localização da área de estudo, com as principais vias de acesso (Fonte: DNIT- Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes)	14
Figura 5.2 Contexto geológico regional (a) Compartimentação Tectônica da América do Sul; (b) Unidades Geotectônicas do escudo Sul-Riograndense (Fonte: Laux <i>et al.</i> , 2005; modificado)	18
Figura 5.3 Compartimentação geológica simplificada do Escudo Sul-riograndense. (Fonte: Paim <i>et al.</i> , 1999)	19
Figura 5.4 Correlação das colunas estratigráficas propostas para as Minas do Camaquã (Fonte: Paim <i>et al.</i> , 2000).....	20
Figura 5.5 Mapa geológico da Janela Estrutural Bom Jardim e coluna estratigráfica (legenda) local (Fonte: Votorantim Metais, Projeto Santa Maria).....	24
Figura 5.6 Seção Longitudinal AB esquemática dos corpos de minério das Minas de Camaquã e do Depósito Santa Maria, com mesma legenda da figura anterior (Fonte: Remus <i>et al.</i> , 2000).....	25
Figura 5.7 Vista geral do empilhamento estratigráfico do Membro Vargas (Fonte: Teixeira & Gonzales, 1988).....	26
Figura 5.8 Vista em planta das minas do Camaquã e o depósito Santa Maria, e fotos do local (A) cava da Mina Uruguai; (B) zona Intermediária; (C) galeria do depósito Santa Maria; e, (D) galeria dos Ingleses - mina São Luiz.....	27
Figura 5.9 Fotos da mineralização de Santa Maria em testemunho de sondagem. Sp: esfalerita - mineral de cor amarela, bem formado, de brilho vítreo; Ga: galena – mineral cinza, de brilho metálico (Fonte: Votorantim Metais, Projeto Santa Maria).....	28
5.10 Seção geológica esquemática mostrando o zoneamento metálico do minério de Santa Maria e os diferentes halos hidrotermais.....	31
Figura 6.1 Fotos do espectrômetro Portable Zeeman Mercury Analyser, e seus acessórios para analisar diferentes meios amostrais. (A) amostra de gases; (B) amostras de matriz sólida; e (C) amostras líquidas.	32
Figura 6.2 Imagem área de estudo ilustrando o percurso de levantamento do Hg atmosférico nas adjacências das Minas do Camaquã.....	34
Figura 6.3 Mapa geológico com a localização das linhas e pontos de amostragem de Hg gasoso, solo e vegetação na área do trabalho. (Fonte do Mapa Geológico: Votorantim Metais, Projeto Santa Maria).....	35
Figura 6.4 Foto ilustrativa da amostragem e de medição em campo de gases de Hg: (A) escavação do local com a boca-de-lobo; (B) medição do Hg gasoso no solo durante 34 segundos corridos; (C) cronometragem do tempo; (D) obtenção da temperatura do solo e ambiente; (E) coleta de solo; e, (F) coleta de vegetação.	36
Figura 6.5 Fotos ilustrando o procedimento adotado na coleta das amostras de solo: (A) limpeza das paredes do buraco; (B) coleta da amostra com uma espátula de plástico; (C) acondicionamento da amostra em saco plástico; e, (D) vedação do plástico e etiquetagem da amostra.....	37
Figura 6.6 Fotos ilustrativas da vassoura-vermelha, em detalhe: (A) a coleta das folhas nas árvores de porte médio; (B) feições das folhas e flores; (C) detalhe nas flores, e, (D) feições dos frutos.	38
Figura 6.7 Fotos ilustrativas da carqueja, em detalhe: (A-B) o porte médio deste tipo de vegetação; (C) feições dos ramos e folha bem diminutas; e (D) detalhe nas flores amareladas	39
Figura 6.8 Analisador portátil de mercúrio com os acessórios para análise de matriz sólida. Fotos: (A) cubetas de quartzo; (B) balança analítica; (C) a- câmara de decomposição térmica; b- leitor; c- espectrômetro; (D) espectrômetro ligado a um computador.....	40
Figura 6.9 Fluxograma descrevendo as etapas de preparação e análise das amostras de matrizes sólidas (solo e vegetação) pelo espectrômetro Portable Zeeman Mercury Analyser	42
Figura 6.10 <i>Grid</i> ilustrativo de Triangulação de Vizinhos Naturais, onde os pontos amarelos são as amostras, a linha azul caracteriza a triangulação, e a linha em vermelho representa as células de Voronoi.	44

Figura 7.1 Mapa geológico com a localização das amostras de Hg gasoso, solo e vegetação. (Fonte do Mapa Geológico: Votorantim Metais, Projeto Santa Maria)	45
Figura 7.2 Distribuição da concentração média de Hg atmosférico ao longo do percurso.	46
Figura 7.3 Histograma das medidas da concentração média de Hg atmosférico.	47
Figura 7.4 Gráfico de medidas da concentração de Hg gasoso ao longo do tempo de amostragem (Exemplo: Ponto de coleta 25)	49
Figura 7.5 Gráfico de medidas da concentração de Hg gasoso ao longo do tempo de amostragem (Exemplo: Ponto de coleta 48)	49
Figura 7.6 Gráfico da concentração de Hg gasoso em 30 cm, 50 cm e 75 cm (Exemplo: Ponto de coleta 42).....	50
Figura 7.7 Histograma das medidas da concentração de Hg gasoso no solo em 30 cm	51
Figura 7.8 Gráfico de frequência acumulada das concentrações em log de Hg gasoso no solo em 30 cm.	51
Figura 7.9 Histograma das medidas da concentração de Hg gasoso no solo em 50 cm	53
Figura 7.10 Gráfico de frequência acumulada das concentrações em log de Hg gasoso no solo em 50 cm.	53
Figura 7.11 Perfil geoquímico das concentrações de Hg gasoso no solo em 30 cm na linha 1.	55
Figura 7.12 Perfil geoquímico das concentrações de Hg gasoso no solo em 50 cm na linha 1.	56
Figura 7.13 Perfil geoquímico das concentrações de Hg gasoso no solo em 30 cm na linha 2.	57
Figura 7.14 Perfil geoquímico das concentrações de Hg gasoso no solo em 50 cm na linha 2.	58
Figura 7.15 Perfil geoquímico das concentrações de Hg gasoso no solo em 30 cm na linha 3.	59
Figura 7.16 Perfil geoquímico das concentrações de Hg gasoso no solo em 50 cm na linha 3.	59
Figura 7.17 <i>Grid</i> geoquímico da concentração de Hg gasoso no solo na profundidade de 30 cm (L1: linha 1, L2: linha 2, L3: linha 3).....	60
Figura 7.18 Modelo 3D com <i>grid</i> geoquímico da concentração de Hg gasoso no solo, em 30 cm, ajustado a topografia.....	61
Figura 7.19 <i>Grid</i> geoquímico da concentração de Hg gasoso no solo na profundidade de 50 cm (L1: linha 1, L2: linha 2, L3: linha 3).....	62
Figura 7.20 Modelo 3D com <i>grid</i> geoquímico da concentração de Hg gasoso no solo, em 50 cm, ajustado a topografia.....	63
Figura 7.21 Mapa de distribuição dos diferentes tipos de solo na área de estudo.....	64
Figura 7.22 Histograma das frações em massa de Hg nas amostras de solo.....	65
Figura 7.23 Gráfico de frequência acumulada da fração em massa em log de Hg nas amostras de solo... ..	65
Figura 7.24 Perfil geoquímico da fração em massa de Hg nas amostras de solo na linha 1.	67
Figura 7.25 Perfil geoquímico da fração em massa de Hg nas amostras de solo na linha 2.	68
Figura 7.26 Perfil geoquímico da fração em massa de Hg nas amostras de solo na linha 3.	69
Figura 7.27 <i>Grid</i> geoquímico dos valores de Hg nas amostras de solo (L1: linha 1, L2: linha 2, L3: linha 3).....	70
Figura 7.28 Modelo 3D com <i>grid</i> geoquímico dos valores de Hg no solo ajustado a topografia.....	71
Figura 7.29 Histograma da fração em massa de Hg nas amostras de carqueja.	71
Figura 7.30 Gráfico de frequência acumulada da fração em massa em log de Hg nas amostras de carqueja.	72
Figura 7.31 Perfil geoquímico da fração em massa de Hg nas amostras de carqueja na linha 1.	73
Figura 7.32 Perfil geoquímico da fração em massa de Hg nas amostras de carqueja na linha 2.	74
Figura 7.33 Perfil geoquímico da fração em massa de Hg nas amostras de carqueja na linha 3.	75
Figura 7.34 <i>Grid</i> geoquímico dos valores de Hg nas amostras de carqueja (L1: linha 1, L2: linha 2, L3: linha3).....	76
Figura 7.35 Modelo 3D com <i>grid</i> geoquímico dos valores de Hg na carqueja ajustado a topografia.	76
Figura 7.36 Histograma das frações em massa de Hg nas amostras de vassourinha.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Quantidade de Hg no minério de depósitos sulfetados de zinco (Fonte: Schwartz, 1997).....	2
Tabela 4.1 Concentração de Hg nas rochas ígneas, metamórficas e sedimentares mais comuns (Fonte: GERM-Geochemical Earth Reference Model).....	6
Tabela 4.2 Fração em massa de Hg na esfalerita de diferentes tipos de depósito, agrupados por idade e grau metamórfico (Fonte: Schwartz, 1997).....	8
Tabela 6.1 Especificações técnicas do espectrômetro Portable Zeeman Mercury Analyser.....	33
Tabela 6.2 Comparativo qualitativo de diferentes métodos de interpolação (Fonte: Landim, 2000).....	44
Tabela 7.1 Limiar inferior (LI), média (μ) e limiar superior (LS) das Populações A _{atm} e B _{atm}	48
Tabela 7.2 Limiar inferior (LI), média (μ) e limiar superior (LS) das Populações A e A'.....	52
Tabela 7.3 Limiar inferior (LI), média (μ) e limiar superior (LS) das Populações B e B'.....	54
Tabela 7.4 Limiar inferior (LI), média (μ) e limiar superior (LS) das Populações C e C'.....	66
Tabela 7.5 Limiar inferior (Li), média (μ) e limiar superior (Ls) das Populações CA e CA'.....	72
Tabela 8.1 <i>Background</i> de Hg definido para os diferentes meios amostrais.....	77

LISTA DE ANEXO

ANEXO 1. Análises Químicas	92
ANEXO 2. Manuscrito.	100

1. INTRODUÇÃO

O uso da geoquímica de gases em trabalhos de prospecção e pesquisa mineral de depósitos não aflorantes e/ou encobertos por espessos pacotes de rochas não-mineralizadas foi descrito por diversos autores (Jonasson & Sangester, 1974; Schwartz, 1997; Carr & Wilmschurst, 2000; Hale, 2010). A escolha de se estudar os gases/vapores de Hg deve-se à associação deste elemento com depósitos minerais (Klusman, 2009).

O mercúrio (Hg) é um elemento químico do grupo 2B classificado como metais de transição, família do zinco da tabela periódica. Possui número atômico igual a 80 e massa atômica igual a 200,5 u, se congela a $-38,87^{\circ}\text{C}$ e entra em ebulição a $356,9^{\circ}\text{C}$. É normalmente utilizado em instrumentos de medidas (termômetros e barômetros), lâmpadas fluorescentes e como catalisador em reações químicas.

À temperatura ambiente, o Hg possui pressão de vapor e propriedades redox distintas dos demais metais, ocorrendo na forma elementar (líquida e gasosa) sob condições naturais. Em consequência disto, existe uma ampla discussão sobre a possibilidade de rochas hospedeiras de corpos de sulfetos intemperizados conterem Hg no estado de vapor e/ou também associado à dispersão de soluções hidrotermais, podendo assim, ser aplicado como um indicador de mineralização não aflorante (Carr & Wilmschurst, 2000).

Embora os depósitos minerais de Hg conhecidos sejam apenas de Hg nativo e cinábrio (HgS), este último configurando um mineral incomum em depósitos de zinco, exceto em poucas ocorrências (Schwartz, 1997). Existem ainda 95 minerais de mercúrio na base de dados Mineralogy Database (<http://webmineral.com/chem/Chem-Hg.shtml>). Traços deste elemento também são encontrados em muitos minerais, especialmente na esfalerita e tetraedrita.

A Tabela 1.1 apresenta a fração em massa de mercúrio nos principais minerais de minério de depósitos sulfetados conhecidos. Na tabela, a primeira coluna contém as quantidades máxima e mínima de Hg já observadas nos minerais estudados, enquanto a segunda coluna apresenta a quantidade máxima que pode ocorrer no mineral (Schwartz, 1997).

Tabela 1.1 Quantidade de Hg no minério de depósitos sulfetados de zinco (Fonte: Schwartz, 1997)

Mineral	Fração em massa (mg/kg)	Fração em massa máxima (% m/m)
Esfalerita	0,4 - 5000	41
Wurtzita	0,1 - 200	0,03
Tetraedrita	10 - 1000	21
Estibinita	0,1 - 150	1,3
Pirita	0,1 - 100	2
Marcassita	0,1 - 20	0,07
Calcopirita	0,1 - 40	0,02
Galena	0,04 - 70	0,7

Os estudos de Goodfellow & McCutcheon (2003) sobre os depósitos de sulfetos maciços do distrito de Bathrust Mining Camp, no Canadá, revelaram uma forte correlação do Hg com Cd, Zn, Pb e Sb ao longo dos horizontes mineralizados de Brunswick e Caribou, evidenciando a associação do Hg com a assembléia mineral sulfetada desses depósitos. As quantidades estimadas de Hg nos horizontes mineralizados foram de 5,3 a 6,4 mg/kg no minério de Brunswick e de 8,7 a 15,2 mg/kg no minério de Caribou.

Petruk & Schnarr (1981) ao caracterizar o minério dos depósitos do distrito de Bathrust Mining Camp, notaram que 35 % do Hg total contido no nível mineralizado está incluso em esfalerita. No mesmo trabalho, foi observado que os depósitos de sulfeto maciço enriquecidos em sulfetos de Cu apresentavam valores intermediários de Hg, enquanto os menores valores foram obtidos nos depósitos onde a pirita é o principal mineral sulfetado.

Tais constatações corroboram os dados de Jonasson & Sangester (1974), segundo os quais o Hg apresenta forte correlação positiva com a quantidade de esfalerita dos depósitos minerais estudados, e associa-se em menor quantidade com os demais sulfetos. O enriquecimento de Hg em esfalerita é descrito em várias localidades, assim como no depósito de Eskay Creek, British Columbia, Canadá (Grammatikopoulos *et al.*, 2006), onde o conteúdo de Hg varia de 0,08 a 16,35 % (m/m). As amostras desse depósito ricas em Hg contêm tetraedrita, e localmente cinábrio, como proposto por Schwartz (1997).

Cook *et al.* (2009), num amplo estudo sobre o conteúdo de Hg e outros elementos-traço em amostras de esfalerita provenientes de diversos depósitos sulfetados de zinco, mostraram que a temperatura de formação da mineralização é um fator determinante na presença de determinados elementos-traço, dentre eles o Hg. Este elemento possui uma predileção por depósitos de zinco de baixa temperatura, sendo mais comumente observado nos depósitos do tipo epitermal e

stratabounds (incluindo nesta classe os depósitos do tipo Mississippi Valley e Vulcanogênico de Sulfeto Maciço). Dentre os tipos de esfalerita, aquelas de depósitos Vulcanogênico de Sulfeto Maciço (VMS), são as que possuem maiores quantidades de Hg, sendo que os teores mais elevados deste elemento foram encontrados em depósitos VMS ricos em Zn-Pb que contêm sulfossais como a tetraedrita.

A dispersão primária do Hg ao redor dos corpos de minério sulfetado está intrinsecamente ligada às propriedades físico-químicas do sistema mineralizador, como a temperatura de formação do minério, pressão e permeabilidade da rocha hospedeira. Porém, na maioria dos estudos acerca dos halos de dispersão de Hg sobre depósitos minerais, observa-se a influência da superposição de eventos geológicos endógenos e exógenos (metamorfismo, diagênese, erosão, intemperismo, entre outros), que redistribuem o Hg e produzem halos secundários deste elemento (Carr & Wilmschurst, 2000).

O entendimento dos fatores de enriquecimento do Hg em determinados ambientes é de fundamental importância para a discriminação de anomalias associadas a possíveis ocorrências minerais (Govett, 1983). Deste modo, o conteúdo de Hg presente no minério de cada depósito será o fator chave do seu grau de dispersão.

A principal dificuldade em utilizar gases de Hg no rastreamento de depósitos profundos é o baixo conteúdo deste elemento nos solos, o que implica no uso de métodos analíticos muito sensíveis e, portanto, com baixos limites de detecção. Os métodos podem ser aplicados para determinar o conteúdo de Hg total, ou, a quantidade de Hg em diferentes fases minerais, através do método de dessorção térmica, no qual uma determinada amostra é aquecida a temperaturas crescentes, e ao longo desta variação termal são realizadas medidas do conteúdo de mercúrio. A detecção e mensuração de espécies atmosféricas de Hg *in situ* é viável com um espectrômetro de absorção atômica portátil, de elevada sensibilidade.

Os halos geoquímicos gerados pelos gases e vapores de Hg acima de corpos de minérios profundos são sutis e restritos, portanto, facilmente perdidos, se o intervalo de amostragem for grande e o método analítico inadequado. Além disso, a geração de um halo de vapor é dependente dos aspectos climáticos e geomorfológicos da área estudada, de modo que, em terrenos úmidos, as anomalias geradas pelos gases de Hg podem ser perdidas por dispersão hidromórfica, não gerando expressão em superfície. Somente em terrenos secos ou

periodicamente secos, podem se formar, de forma mais assertiva, halos geoquímicos de vapor de Hg associados à mineralizações profundas (Carr & Wilmschurst, 2000).

O uso da emanometria, que consiste na medição de emanações de gases associados ou não a uma fonte natural, aplicada à prospecção geoquímica é bastante testado em países de clima temperado e apresenta bons resultados (Carr & Wilmschurst, 2000; Hale, 2010). No entanto, não consta ter sido utilizada no Brasil, especialmente aplicada à detecção de emanações de Hg para a prospecção de depósitos minerais.

Neste contexto, o depósito sulfetado de Zn-Pb-Cu de Santa Maria, localizado na Bacia do Camaquã, no Rio Grande do Sul, foi escolhido como área piloto de testes de emanometria de gases de Hg. Neste depósito há a associação comprovada do Hg, com teores de até 7,5 mg/kg, com o nível de minério, composto essencialmente por galena e esfalerita.

2. OBJETIVO

A presente pesquisa de mestrado visa medir a concentração de Hg gasoso presente nos solos, *in situ*, e avaliar a potencialidade da sua aplicação na prospecção de depósitos sulfetados de zinco não aflorantes, testando-a no depósito de Zn-Pb-Cu de Santa Maria (RS), onde há comprovada associação do Hg com o minério sulfetado.

3. JUSTIFICATIVA

A prospecção de novos depósitos minerais requer a utilização de métodos diversos e inovadores. A razão para utilizar Hg como uma ferramenta em exploração mineral está relacionada com sua alta volatilidade, e a sua presumível predileção em formar halos geoquímicos em sistemas mineralizados profundos, sendo sua ampla dispersão resultante tanto da distribuição das fases de vapor como pelo transporte de soluções contendo Hg.

Especificamente em relação à proposta deste projeto, os aspectos que exercem influência na resposta do Hg gasoso associado à mineralização e que devem ser testados, são os condicionantes geológicos, estruturais e geomorfológicos locais do depósito de Santa Maria, tais como:

- a disposição e geometria dos corpos de minério indicada através de furos de sondagem realizados na área do depósito;

- o tipo de rochas que hospedam a mineralização, as quais são detentoras de alta porosidade (variando de 30 a 35 %), facilitando a migração dos vapores de Hg;
- os diferentes tipos de solos e suas propriedades, como: composição mineralógica, capacidade de adsorção, estado redox (oxidado/redutor), quantidade de matéria orgânica, etc.
- o padrão estrutural (fraturas/falhas) que atuam como condutos para o escape de gases;
- a geomorfologia da área de estudo e estação climática escolhida para a campanha de amostragem.

4. REVISÃO HISTÓRICA: GEOQUÍMICA DO MERCÚRIO

Os estudos pioneiros a respeito da utilização do Hg como elemento farejador de depósitos sulfetados profundos são de Saukov (1946), o qual reconheceu que as rochas com mineralizações sulfetadas exibiam maiores teores de Hg em relação às suas encaixantes não-mineralizadas. Porém os trabalhos a respeito da geração de halos de Hg ao redor de depósitos minerais tomaram maiores projeções com Fursov (1958) e Friedrich & Hawkes (1966 a, b), através da análise da distribuição deste elemento nas vizinhanças de diversos depósitos sulfetados de Zn-Pb.

As idéias sobre o uso do Hg em exploração mineral foram desenvolvidas por Hawkes & Williston (1962), James (1962, 1964), McCarthy (1972), Carr *et al.* (1986), no entanto, ainda se mostram pouco validadas, especialmente devido à documentação incompleta dos casos históricos. O conceito de geração de halos tanto em ambientes primários quanto em secundários supõe uma comparação com outros elementos ou meios amostrais, e nos dos estudos históricos, tais comparações estão ausentes, o que gera muitas dúvidas com relação à significância e extensão da dispersão do Hg.

Os teores de mercúrio nos diferentes tipos litológicos, sem a presença de mineralização, são baixos, porém não há uma definição estatística para isso. Nas rochas sedimentares, os conteúdos de Hg são geralmente maiores do que os encontrados nas rochas ígneas, com destaque para os folhelhos e argilitos onde as concentrações do elemento são ≥ 100 ng/kg, como pode ser visto na Tabela 4.1, baseada nos dados do GERM- Geochemical Earth Reference Model (<http://earthref.org/GERM/>), que mostra a variação do conteúdo de Hg em diferentes tipos de rocha.

Tabela 4.1 Concentração de Hg nas rochas ígneas, metamórficas e sedimentares mais comuns (Fonte: GERM-Geochemical Earth Reference Model)

	Litologia	Hg (ng/kg)	Referência
Rochas ígneas	Dioritos	12	Gao, <i>et al.</i> , 1998
	Vulcânicas félsicas	7,2	Gao, <i>et al.</i> , 1998
	Granitos	7,2	Gao, <i>et al.</i> , 1998
	Intrusões máficas	9,3	Gao, <i>et al.</i> , 1998
	Vulcânicas máficas	16	Gao, <i>et al.</i> , 1998
	Tonalitos-trondjeitos-granodioritos	8,2	Gao, <i>et al.</i> , 1998
Rochas Sedimentares	Pelitos	29	Gao, <i>et al.</i> , 1998
	Arenitos	26	Gao, <i>et al.</i> , 1998
	Carbonatos	25	Gao, <i>et al.</i> , 1998
	Nódulos de manganês	150	Li 1991
	Argilitos pelágicos	100	Li 1982
	Folhelhos marinhos	400	Altschuller 1980
	Fosforitos marinhos	55	Altschuller 1980
	Rochas bioclásticas	30	Li 1991
Rochas metamórficas	Granulitos félsicos	6,4	Gao, <i>et al.</i> , 1998
	Granulitos intermediários	4,8	Gao, <i>et al.</i> , 1998
	Granulitos máficos	5,4	Gao, <i>et al.</i> , 1998
	Anfibolitos	4,9	Gao, <i>et al.</i> , 1998
	Metavulcânicas félsicas	7,3	Gao, <i>et al.</i> , 1998
	Quartzitos	53	Jonasson e Boyle, 1972
	Hornfelds	225	Jonasson e Boyle, 1973
	Mica xistos	100	Jonasson e Boyle, 1974
	Gnaisses	50	Jonasson e Boyle, 1975
	Metamargas e metadolomitos	50	Jonasson e Boyle, 1976

Em solos, o valor médio de mercúrio obtido por Xin e Gustin (2007) em 35 amostras coletadas no horizonte A do perfil de solo, provenientes de diversas localidades do território norte-americano, como Nevada, Califórnia, Oklahoma, Colorado e Wiscosin, e analisadas por absorção atômica, com prévia digestão ácida por água régia, foi de 19,11 ng/kg.

De acordo com Schluter (2000) a taxa de evaporação de mercúrio na camada superficial dos solos na ausência de fontes vulcânicas, mineralização ou contaminação antrópica é geralmente menor do que $0,2 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Porém, os valores que excedem essa taxa são bastante comuns, especialmente em zonas de intensa atividade sísmica (acompanhado por intensa deformação e fraturamento das rochas); zonas com anomalias térmicas (zonas geotermiais e com atividade vulcânica); zonas mineralizadas, especialmente em locais onde a mineralização está exposta ao intemperismo; e, zonas de cisalhamentos profundos (zonas de *rifts* ou falhas profundas).

O transporte de Hg em ambiente primário (hipogênico) se dá, principalmente, como complexos em soluções hidrotermais, pela da interação deste elemento com sulfetos, cloretos, hidróxidos e complexos orgânicos. Em temperaturas acima de 200 °C o transporte do Hg em fase vapor se torna importante (Carr & Wilmshurst, 2000).

Após a disponibilidade do Hg no ambiente secundário, o transporte deste elemento se dá principalmente adsorvido a material particulado fino (nano e micro-partículas de óxi-hidróxidos de Fe e argilominerais) e subordinadamente, na forma de gases (Castilhos & Rodrigues, 2008).

4.1. Mercúrio em Ambiente Primário: Minerais e Minério

Jonasson & Sangster (1974) foram os primeiros autores a determinar sistematicamente a quantidade de Hg em esfalerita e concentrados de minério, visando estabelecer algum tipo de correlação entre a quantidade de Hg dos depósitos estudados com o modelo genético, idade das rochas hospedeiras e paragênese da mineralização. Os resultados obtidos por estes autores com base no estudo de depósitos VMS (depósito Vulcanogênico de Sulfeto Maciço) e MVT (depósito Mississippi Valley) do Canadá mostraram que existe uma abundância relativa do mercúrio na esfalerita dos depósitos do tipo VMS, e também comprovaram que existe uma variação na abundância relativa do Hg com relação à idade das rochas hospedeiras deste tipo de depósito: Proterozóico (99 mg/kg) > Fanerozóico (50 mg/kg) > Arqueano (33 mg/kg).

Schwartz (1997) fez uma revisão dos dados geoquímicos apresentados por Jonasson & Sangster (1974), além de outros disponíveis em trabalhos acadêmicos e também em banco de dados de empresas de mineração, sobre o conteúdo de Hg em esfaleritas e concentrados de minério de 239 depósitos de zinco no mundo, com diferentes modelos genéticos e idade, a fim de investigar o real potencial do Hg com indicador de determinados tipos de depósitos sulfetados de zinco. Os depósitos estudados foram organizados da seguinte forma: 101 depósitos de sulfetos maciços, sendo 92 do tipo Vulcanogênicos de Sulfeto Maciço (VMS) e 9 do tipo Sedimentar Exalativo (SEDEX); 61 depósitos do tipo Mississippi Valley (MVT); 76 depósitos em veios, com sulfetação venular indistinta; 1 depósito de sulfeto de chumbo e zinco disseminado em arenitos, com similaridades geológicas (mesmo tipo de rocha hospedeira) e geoquímicas (semelhante concentração de Hg associado a mineralização) ao depósito Santa Maria.

A Tabela 4.2 resume alguns estimadores estatísticos como: mínimo, máximo, mediana e média aritmética, da concentração de Hg na esfalerita dos depósitos estudados por Schwartz (1997), agrupados por idade e grau de metamorfismo.

Tabela 4.2 Fração em massa de Hg na esfalerita de diferentes tipos de depósito, agrupados por idade e grau metamórfico (Fonte: Schwartz, 1997)

Descrição dos Depósitos			Fração em Massa de Hg (mg/kg)				N° de Depósito
Classificação dos Depósitos	Idade	Metamorfismo	Mínimo	Máximo	Mediana	Média	
VMS	Arqueano	XV	0,04	229	9	41	20
VMS	Arqueano	AN	4	23	4	10	3
VMS	Proterozóico	XV	41	4680	408	757	15
VMS	Proterozóico	AN	4	582	106	182	11
VMS	Fanerozóico	XV	0,3	548	23	48	40
VMS	Fanerozóico	AN	30	100	42	57	3
SEDEX	Proterozóico	AN; GR	27	1198	--	--	2
SEDEX	Fanerozóico	XV	6	164	99	88	6
SEDEX	Fanerozóico	AN	60	--	--	--	1
Veios em rochas carbonáticas	Arqueano	--	0,04	70	20	33	7
Veios em rochas carbonáticas	Proterozóico	--	1	200	33	55	8
Veios em rochas carbonáticas	Paleozóico e Mesozóico	--	0,3	293	20	57	22
Veios em dolomitos	Proterozóico	--	9	--	--	--	1
Veios em dolomitos	Paleozóico e Mesozóico	--	0,5	300	13	44	13
Veios (substituição de rochas carbonáticas)	Magmatismos Terciários	--	0,6	165	19	36	25
MVT	Proterozóico	--	4	31	6	14	3
MVT	Fanerozóico	--	0,05	186	3	9	58
Pb-Zn disseminado em arenitos	Fanerozóico	--	10	--	--	--	1
Depósitos sem estilo genético definido	--	--	3	2054	55	399	9

XV - Fácies Xisto verde; AN- Fácies Anfíbolito e GR- Fácies Granulito

4.2. Mercúrio no Ambiente Secundário: Solo e Ar

O mercúrio possui três diferentes estados de oxidação, e assim como qualquer outro metal, pode ocorrer como diferentes espécies no meio natural: dissolvido (íons livres), inespecificamente adsorvido (ligações eletrostáticas fracas), especificamente adsorvido (ligações covalentes), quelado (ligado a compostos orgânicos) ou incorporado na estrutura cristalina de minerais (Gabriel & Williamson, 2004).

O mercúrio iônico (Hg_2^{2+} e Hg^{2+}) possui uma forte tendência de formar complexos estáveis com Cl^- , OH^- , S^{2-} , S (em ligantes orgânicos) e NH_3 , também podendo ser encontrado em complexos moderadamente estáveis com o Br^- , I e ligantes nitrogenados; ou formando

complexos fracos com F^- , SO_4^{2-} e NO_3^- . Já o Hg elementar (Hg^0) tende a ser inerte (Gabriel & Williamson, 2004).

Os fatores que controlam a especiação do mercúrio em solos são pH, força iônica, potencial redox e quantidade de matéria orgânica dissolvida, que por sua vez influencia na disponibilidade de oxigênio dissolvido, sulfetos e material particulado em suspensão. Em condições naturais de pH e Eh, as principais espécies de Hg encontradas são $Hg(OH)_2$, $HgCl_2$, HgS (cinábrio), Hg^0 e $HgOHCl^0$, as quais podem ser posteriormente complexadas com ligantes orgânicos (Gabriel & Williamson, 2004).

Existem também, muitas reações que afetam a especiação do Hg nos solos, tais como a metilação do Hg^{2+} , a di-metilação do CH_3Hg^+ e $(CH_3)_2Hg$, e a oxidação a Hg^{2+} (Carpi & Lindberg, 1998). Porém a reação a mais notória e frequente, é de redução do Hg^{2+} para o Hg^0 , que pode ter ou não contribuição biótica e geralmente ocorre em horizontes redutores do solo ou em solos saturados. Uma vez formado, Hg^0 tende a ser volatilizado, e tem a sua migração influenciada pela estrutura e capacidade de sorção do solo, além da temperatura ambiente (Gabriel & Williamson, 2004).

A redução abiótica do Hg ocorre com a ajuda de espécies reduzidas como o Fe^{2+} , ou pela interação com compostos húmicos e fúlvicos (Gabriel & Williamson, 2004). De acordo com Schluter (2000), os ácidos fúlvicos são redutores mais eficientes do que os compostos húmicos, e a evaporação de Hg^0 diminui com a quantidade de matéria orgânica e concentração de Cl^- . A presença de luz solar pode incrementar a reação abiótica do Hg^{2+} para Hg^0 , porém é restrita aos primeiros milímetros do topo do solo, onde a luz consegue penetrar (Carpi & Lindberg, 1998, Schluter, 2000; Gustin *et al.*, 2002)

A reação biótica de Hg é favorecida por algumas espécies de bactérias, como a *Escherichia coli* e *Saccaromyces*, conhecidas por mediar metabolicamente à reação de redução do Hg^{2+} para Hg^0 através de uma enzima. A glicose e levedura utilizada no crescimento destes microorganismos, também atuam na redução do Hg^{2+} (Schluter, 2000).

De acordo com Gabriel & Williamson (2004), as reações de redução do Hg são maiores em solos arenosos do que em solos argilosos ou orgânicos. Isso ocorre devido à capacidade de adsorção e troca catiônica relativamente maior dos solos argilosos, o que é influenciado basicamente pela maior quantidade de argilominerais, e pela natureza redutora dos solos orgânicos. No entanto, solos com grandes quantidades de matéria orgânica inibem a redução

biótica do Hg, possivelmente devido à adsorção do Hg^{2+} pela matéria orgânica, acarretando na diminuição da sua disponibilidade (Schluter, 2000).

Os mais importantes trapeadores (sorventes) orgânicos e inorgânicos do Hg nos solos em condições oxidantes são os argilominerais, oxi-hidróxidos de Fe, Mn e Al, e sob condições redutoras, compostos amorfos de FeS e substâncias orgânicas húmicas e fúlvicas em fases particuladas e/ou dissolvidas (Gabriel & Williamson, 2004).

O destino do mercúrio na atmosfera e a sua deposição estão fortemente ligados às espécies de mercúrio disponíveis no meio. Pode-se dizer que o mercúrio Hg^0 é mais inerte, podendo ser transportado por longas distâncias, enquanto o Hg^{2+} é mais reativo, tendendo a ser imobilizado mais rapidamente (Castilhos & Rodrigues, 2008). O mercúrio presente na atmosfera ocorre na forma gasosa (95%) e particulada (5%). O Hg^0 é espécie gasosa predominante, mas há evidências de que o Hg^{2+} , conhecido como mercúrio gasoso reativo, também exista na forma de gás (Fitzgerald & Lamborg, 2004).

A transformação química entre estes dois estados de oxidação e a sorção das espécies gasosas ao material particulado afeta diretamente a meia vida do mercúrio na atmosfera. A oxidação do Hg^0 para Hg^{2+} aumenta a deposição, enquanto a redução do Hg^{2+} para Hg^0 tem o efeito oposto (Fitzgerald & Lamborg, 2004).

A concentração total de Hg gasoso, incluindo o Hg elementar, Hg reativo e outras espécies de gases de Hg no ar em áreas remotas varia de 1 a 2 ng/m^3 . A meia-vida do Hg na atmosfera, com base no modelo de reação de oxi-redução, transporte e deposição é de aproximadamente 1,7 anos (Fitzgerald & Lamborg, 2004).

4.3. Mercúrio em Plantas

As atividades antrópicas tais como mineração, aplicação de fertilizantes, escoamento inadequado de esgoto e o uso de fungicidas contendo mercúrio nos solos resultaram no aumento significativo da quantidade desse elemento e a sua disponibilidade em áreas agricultáveis e em ecossistemas (Patra & Sharma, 2000).

O Hg diferentemente de outros metais como Cu, Zn ou Mn, não é um elemento essencial a biota, no entanto, pode se acumular nos tecidos de plantas superiores, invertebrados aquáticos e

peixes (Wang & Greger, 2004; Israr *et al.*, 2006; Boening, 2000). A exposição a concentrações relativamente baixas deste elemento apresenta riscos de toxicidade (Salt *et al.*, 1995).

O aumento dos níveis de Hg no solo pode induzir a uma série de efeitos adversos no crescimento e no metabolismo das plantas, tais como a inibição da fotossíntese e transpiração, redução da absorção de água e nutrientes minerais, aumento da peroxidação e diminuição da síntese de clorofila (Verma & Dubey, 2003; Patra *et al.*, 2004; Godbold & Huttermann, 1986; Cargnelutti *et al.*, 2006; Krupa & Baszynski, 1995; Cho & Park, 2000; Patra & Sharma, 2000).

Estudos de Van Assche & Clijsters (1990), Hall (2002), Schützendübel & Polle (2002) mostram que a toxicidade induzida por Hg nas plantas resulta da ligação de Hg^{2+} aos grupos sulfidríla ou tiol (SH) das proteínas, com consequente quebra de sua estrutura e substituição de elementos essenciais. A interferência do Hg na atividade mitocondrial também foi observada, bem como a formação de ligações covalentes do Hg^{2+} com o DNA e a indução da troca de cromátides-irmãs no núcleo. Deste modo, o Hg altera o desenvolvimento normal das plantas, levando à inibição do crescimento da raiz e da parte aérea (Suszcynsky & Shann, 1995; Messer *et al.*, 2005; Beauford *et al.*, 1977; Chaoui *et al.*, 1997).

A redução da taxa fotossintética na presença de Hg pode ser uma consequência da diminuição da síntese de clorofila, devido à inibição da atividade de determinadas enzimas essenciais para o metabolismo da clorofila e da fotossíntese (Jaffe *et al.*, 2000). Segundo Cho & Park (2000), Zhou *et al.* (2008), Patra & Sharma (2000) e Israr & Sahi (2006) outro efeito do Hg é induzir o estresse oxidativo através da produção acelerada de espécies reativas de oxigênio, tais como o ânion superóxido (O^{2-}), o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o radical hidroxila (OH \cdot).

Muitos compostos inorgânicos de Hg na presença de matéria orgânica e outros agentes redutores do solo são reduzidos à espécie Hg^0 , bastante volátil e facilmente absorvida pela planta através dos estômatos (Frear & Dills, 1967). As espécies Hg^{2+} e CH_3Hg^+ são fortemente complexadas por ácidos húmicos, fúlvicos e outras moléculas orgânicas presentes nos ecossistemas naturais (Miretscki *et al.*, 2005). A conversão do Hg em CH_3Hg^+ e $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ que são as formas mais tóxicas às plantas e animais, geralmente é condicionada pela ação de microrganismos (Farrel *et al.*, 1990; Daughney *et al.*, 2002).

O complexo mecanismo de absorção de Hg pelas plantas, que envolve tanto a raiz como o sistema de folha, depende da concentração de Hg no solo e no ar, pH, teor de argila, tipos de minerais que compõem o solo, matéria orgânica, capacidade de troca catiônica, condições redox,

temperatura ambiente e as espécies de plantas (Ferrara *et al.*, 1991). Estudos revelam que o Hg presente nos solos absorvido pelas plantas, possuem mobilidade bastante limitada, tendendo a ficar imobilizado na raiz, não atingindo as porções aéreas das plantas (Beauford *et al.*, 1977; Godbold & Huttermann 1986). Cerca de 95% a 99% do Hg das plantas se acumula nas células ou tecidos da raiz. Desta forma, a acumulação do Hg nas folhas dar-se-ia, principalmente, pela interação com o Hg na fase gasosa (Ferrara *et al.*, 1991).

4.3.1. Emanometria: Casos Históricos

Hale (2010) e Arias *et al.* (1982) descrevem sucintamente dois trabalhos de amostragem de gases de mercúrio, *in situ*, nos solos acima de mineralizações profundas de metais base no Chile. No primeiro, a concentração de mercúrio gasoso foi medida acima do depósito de prata de Canchinal, localizado ao norte do Chile. Este depósito formado por veios mineralizados encobertos por um espesso pacote de arenitos e conglomerados foi escolhido para testes de emanometria devido à falta de resposta geoquímica da mineralização nos métodos geoquímicos convencionais (solo e sedimento de corrente).

Após a perfuração de furos de aproximadamente 3 m de profundidade imediatamente acima da mineralização, a boca do furo foi tampada com uma proteção inflável ligada a uma sonda por onde o ar do furo foi bombeado. Os primeiros dois litros de ar do solo foram descartados, para eliminar a entrada de ar atmosférico no buraco, e em seguida uma amostra era bombeada para o espectrômetro de absorção atômica portátil a vapor frio onde o Hg gasoso era medido. O equipamento utilizado foi um Scintrex HGG-3, cujo limite de detecção segundo Arias *et al.* (1979, 1982), é de 0,02 ng/L Hg, o que equivale a 20 ng/m³ Hg.

A calibração do equipamento no campo foi realizada pela injeção de 100 a 500 µL de vapor saturado em Hg, com concentração conhecida. Os gases de Hg no solo geraram uma boa resposta da mineralização em Canchinal, alcançando valores de até 19.800 ng/m³ Hg imediatamente acima do veio mineralizado, contrastando com o *background* regional, onde as concentrações de Hg gasoso variavam de 2000 a 8000 ng/m³.

O segundo trabalho descrito por Hale (2010) refere-se a uma campanha de amostragem de gases de mercúrio acima dos depósitos do tipo Cu-pórfiro: Cerro Colorado, Quebrada M, Quebrada Blanca e Pampa Norte (Chuquicamata), no Chile. Neste levantamento os

procedimentos de coleta e análise dos gases de mercúrio foram os mesmos utilizados para o depósito de Canchinal.

Os resultados geoquímicos obtidos para depósitos de Cu-pórfiros caracterizados por uma sulfetação disseminada e irregular, não foram tão expressivos como em Canchinal, onde a mineralização ocorre em filões (veios) e está estruturalmente controlada, facilitando assim a migração dos gases e o alcance destes a superfície.

No depósito de Cerro Colorado a concentração de Hg gasoso medido em 107 amostras variou de 20 a 1000 ng/m³, exibindo uma concentração média de 83 ng/m³ Hg. No depósito de Quebrada M as concentrações de Hg gasoso, medidas ao longo de um perfil que atravessou a projeção do minério em superfície, variaram de 110 ng/m³ a 1000 ng/m³. No depósito de Quebrada Blanca foram coletadas 82 amostras, das quais apenas 45 se mantiveram acima do limite de detecção do equipamento, com concentrações de Hg gasoso variando de 10 a 40 ng/m³, e concentração média de 20 ng/m³. No depósito de Pampa Norte foram coletadas amostras ao longo de três perfis, e em cada ponto foram realizadas 3 medidas da concentração de Hg gasoso. As medidas de Hg gasoso para este depósito variaram de 44 ng/m³ a 770 ng/m³, e a concentração média obtida foi de 217 ng/m³.

5. CARACTERIZAÇÃO REGIONAL DA ÁREA DE ESTUDO

5.1. Localização

A área de estudo localiza-se no município de Caçapava do Sul, na porção centro-sul do Estado do Rio Grande do Sul nas adjacências do vilarejo Minas do Camaquã, onde está localizado o depósito de Santa Maria e duas minas de cobre atualmente desativadas (Mina Uruguai e Mina São Luiz). O acesso de Porto Alegre à Minas do Camaquã é feito pela BR-290 (220 km), seguido pela BR-153 (52 km) e finalmente pela RS-625 (26 km em estrada não pavimentada) totalizando 300 km. Minas do Camaquã dista 70 km de Caçapava do Sul (Figura 5.1).

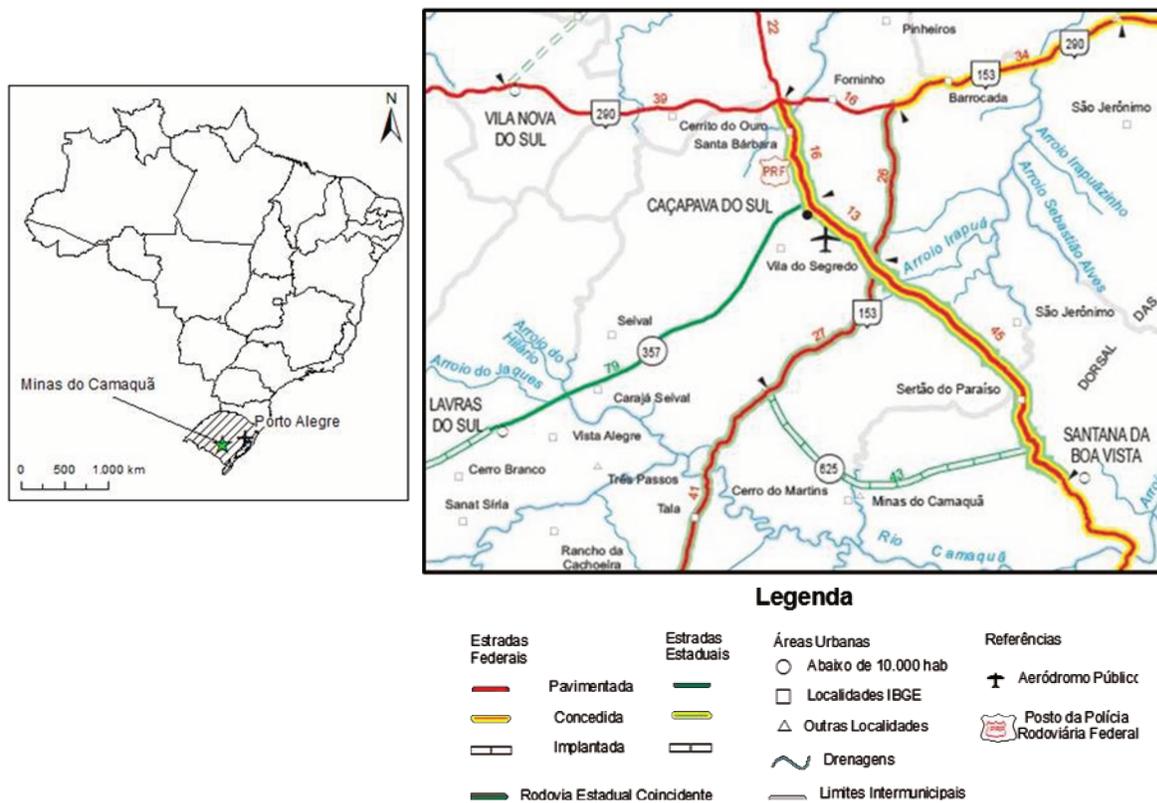


Figura 5.1 Mapa de localização da área de estudo, com as principais vias de acesso (Fonte: DNIT-Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes).

5.2. Histórico da Atividade Mineira

A seguir há um relato histórico do período de um século de atividade extrativa nas Minas do Camaquã, compilado do trabalho de Paim (2002) apresentado no livro *Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil*, e também de Licht (1980).

A descoberta de minério de cobre na região deu-se em 1865 por um fazendeiro conhecido como João Dias que levou amostras de minério para que fossem examinadas por ingleses que garimpavam ouro em Lavras do Sul. Essa descoberta resultou na localização da jazida e na abertura de uma galeria conhecida como *galeria dos ingleses*, localizada no flanco leste do Cerro João Dias e que foi explorada pela empresa “Rio Grande Gold Mining Limited” entre 1870 e 1887.

Em 1888, empresários alemães implantaram uma segunda fase de extração mineral ao iniciar lavra de um filão de calcopirita e pirita, localizado na face norte da elevação onde hoje se situa a Mina São Luiz. Deste filão era extraído e selecionado manualmente o minério mais rico (teor

médio de 15%-20% Cu), o qual era então exportado para a Inglaterra. Um aumento no preço dos transportes e uma queda no preço do cobre acabaram por desestimular a continuidade desta atividade extrativa, que se encerrou em 1899.

A retomada das atividades de lavra ocorreu em 1901, ao encargo da companhia belga “Societé Anonime des Mines de Cuivre de Camaquan”, fundada em 1899 e tendo sede em Bruxelas e filial no Brasil, a qual encerrou suas atividades em 1908 devido a uma nova queda na cotação do cobre.

Neste período, esta companhia intensificou as atividades de mineração com a abertura de uma nova galeria, conhecida com *galeria belga*, localizada no flanco oeste do cerro João Dias, cuja atividade subterrânea atingiu mais de 100 m abaixo da cota mais alta do cerro da mina. Também houve a instalação de uma usina de concentração do minério que produzia a partir de uma fração residual com 7% Cu, um concentrado com 30% Cu e a construção de uma barragem, no Arroio João Dias, visando o fornecimento de energia.

De 1928 a 1936, o Serviço Geológico e Mineralógico empreendeu uma série de atividades de prospecção metálica no Rio Grande do Sul tendo o Serviço de Fomento da Produção Mineral dado continuidade a estes estudos exploratórios no período de 1937 a 1940.

Costa Filho (1944) sintetizou os resultados deste programa exploratório e Leinz & Almeida (1941) discutiram a gênese da jazida de cobre. Em parte como consequência deste programa de pesquisa, foi criada, em 1942, a Companhia Brasileira do Cobre (CBC), inicialmente como uma companhia de capital misto tendo o Estado do Rio Grande do Sul e o Grupo Pignatari como principais acionistas. Tal situação foi alterada em 1957 quando o Grupo Pignatari passou a controlar a CBC, posição que manteve até 1974 quando a empresa foi vendida ao Governo Federal.

As atividades de lavra e beneficiamento do minério, iniciadas em 1944, somente ganharam certa regularidade a partir de 1954, com a lavra de duas minas subterrâneas São Luiz e Uruguai, e com a ampliação da capacidade de beneficiamento de minério, inicialmente para 800 t/dia no ano de 1956, chegando a 1500 t/dia de minério em 1971. Entre 1958 e 1968, através de um contrato de assistência técnica, a “Mitsubishi Metal Mining Co” dirigiu as atividades de mineração, beneficiamento e pesquisas da empresa.

Em 1975, um ano após a CBC ter sido adquirida pela FIBASE (subsidiária do BNDES), a exploração foi suspensa em decorrência das condições deficitárias de lavra que havia chegado a

150 metros de profundidade, e a desativação da metalurgia que se utilizava do concentrado de cobre produzido nas Minas do Camaquã.

Neste momento, a CBC direcionou suas atividades para a pesquisa geológica e contratou os serviços da DOCEGEO (1975 a 1977) para desenvolver estudos de geologia das minas, caracterização do minério e ampliação de reservas, permitindo, deste modo, a implantação e o desenvolvimento do chamado “Projeto Expansão Camaquã”, projeto esse executado pelas companhias Milder Kaiser Engenharia S.A., Paulo Abib Engenharia S. A. e Centro de Pesquisas e Desenvolvimento (CEPED), sob o acompanhamento técnico da CBC.

Em 1977 houve a descoberta a jazida de Santa Maria através de uma série de levantamentos geoquímicos regionais e de detalhe, e especialmente, como resultado de modificações conceituais dos modelos de mineralizações das Minas do Camaquã. Até o início de 1977 a única idéia aplicável a região era a de que a mineralização se dispunha em corpos filoneanos controlados por estruturas subverticais de direção NW, até a DOCEGEO descobrir no Cerro dos Martins siltitos mineralizados por sulfetos de Cu e Fe, dando suporte prático ao modelo de mineralizações sedimentares, adotado já há algum tempo como uma hipótese de trabalho.

A partir daquela data, grande esforço de pesquisa foi despendido pela CBC e DOCEGEO na procura de mineralizações sedimentares similares a de Santa Maria. Desse modo foram descobertas as ocorrências do Vale do Piquirizinho e reavaliadas as do Salsinho do Cerro dos Martins e do Cerro das Ovelhas, todas sem expressão econômica.

As atividades de mineração foram retomadas em 1981 e técnicas de extração altamente mecanizadas passaram a ser utilizadas, tanto nas minas subterrâneas (São Luiz e Uruguai) como também na frente de lavra a céu aberto da Mina Uruguai. Uma nova unidade de concentração de minério, com capacidade de tratar 5500 t/dia de minério, foi também implantada.

A lavra do minério de cobre atingiu profundidades maiores e a produção foi acelerada através da implantação de três turnos de trabalho. No entanto, o teor de cobre do minério lavrado entre 1981 e 1989 (média de 0,57 % Cu) ficou bem abaixo das projeções inicialmente previstas (1,05% Cu), previsões essas que haviam servido como base para implantação do programa de produção da empresa através de investimentos realizados pelo governo.

Em 1987, o BNDES assume a totalidade do endividamento bancário da empresa e em 1988 a CBC é colocada em leilão, mas não foi arrematada por nenhuma das empresas qualificadas por desistência das mesmas. Como uma solução alternativa, a CBC acaba sendo

comprada por seus próprios funcionários, que vieram a constituir uma nova empresa (Bom Jardim S.A.) a qual assumiu o comando das atividades, saldou sua dívida com o BNDES, antes do prazo estipulado no Protocolo de Intenções, e continuou a minerar o cobre até maio de 1996, quando ocorreu o esgotamento total das reservas economicamente viáveis conhecidas.

5.3. Contexto Geológico Regional

As minas do Camaquã inserem-se no contexto evolutivo da Bacia do Camaquã (BC) a qual é representada por uma sequência de sedimentos siliciclásticos imaturos intercalados com rochas vulcânicas intermediárias a ácidas, que bordejam o cinturão móvel Dom Feliciano e recobrem parcialmente rochas mais antigas, pertencentes ao Craton Rio de La Plata (Ribeiro & Fantinel, 1978; Fragoso-César, 1980). Esta sedimentação, com idade de deposição do Neoproterozóico ao Ordoviciano, é conhecida como Supergrupo Camaquã e se estende desde o Uruguai (Formação Barriga Verde) ao sul, até o Vale do Itajaí em Santa Catarina, a norte (Cordani *et al.*, 1974; Sartori & Kawashita, 1985) (Figura 5.2).

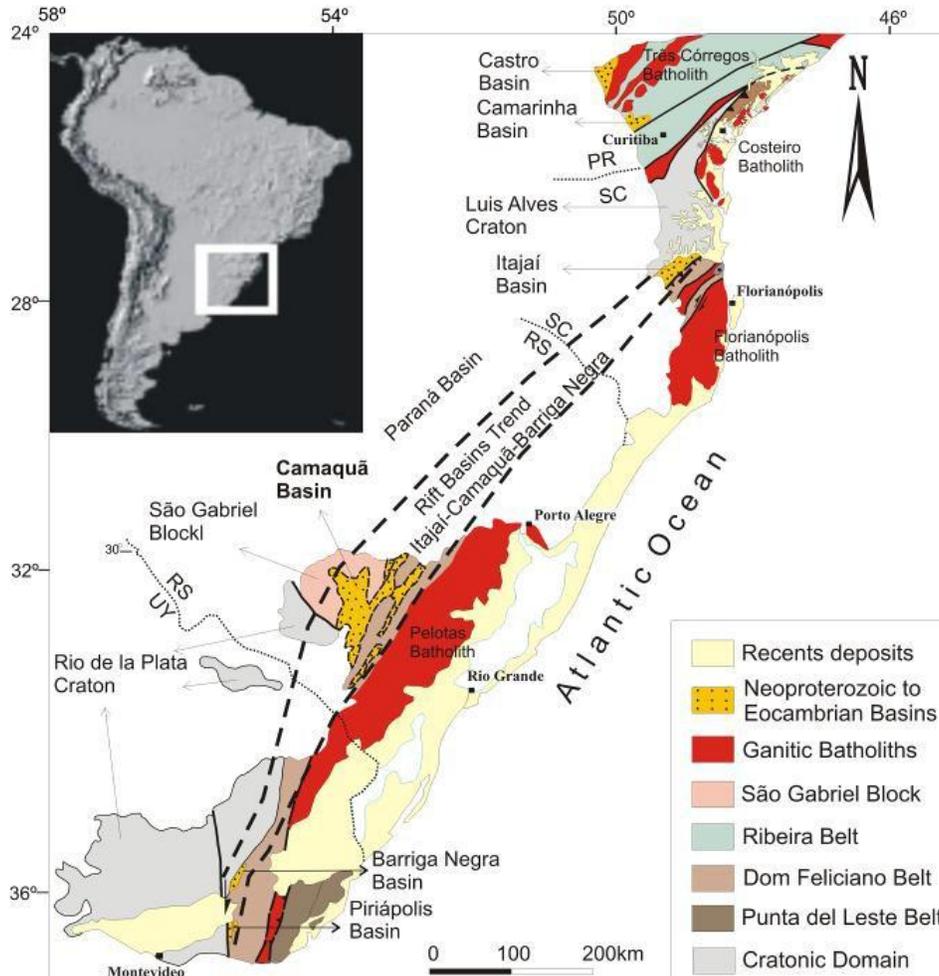


Figura 5.2 Contexto geológico regional (a) Compartimentação Tectônica da América do Sul; (b) Unidades Geotectônicas do escudo Sul-Riograndense (Fonte: Laux *et al.*, 2005; modificado)

Segundo Chemale Jr. (1997), o embasamento da Bacia do Camaquã é caracterizado por terrenos ígneos e metamórficos do Escudo Sul-Riograndense (ESRG) o qual, a partir de informações geológicas, estratigráficas, estruturais e geoquímicas (convencional e isotópica), pode ser dividido em quatro unidades distintas: (1) Cinturão Granito-gnáissico Dom Feliciano, contendo rochas gnáissica-migmatíticas e graníticas, e o qual é caracterizado por intenso magmatismo entre 650-590 Ma com retrabalhamento de uma crosta paleoproterozóica (2,3-2,0 Ga); (2) Cinturão Tijucas formado por rochas gnáissicas, graníticas e anfibolíticas de idade paleoproterozóica (2.3-2.0 Ga); (3) Cinturão Vila Nova com rochas granito-gnáissicas e vulcanosedimentares neoproterozóica; bem como o (4) Complexo Granulítico Santa Maria Chico

onde predominam rochas de alto grau, registrando metamorfismo e deformação de idade paleoproterozóica e contendo protólitos de idade arqueana (Figura 5.3).

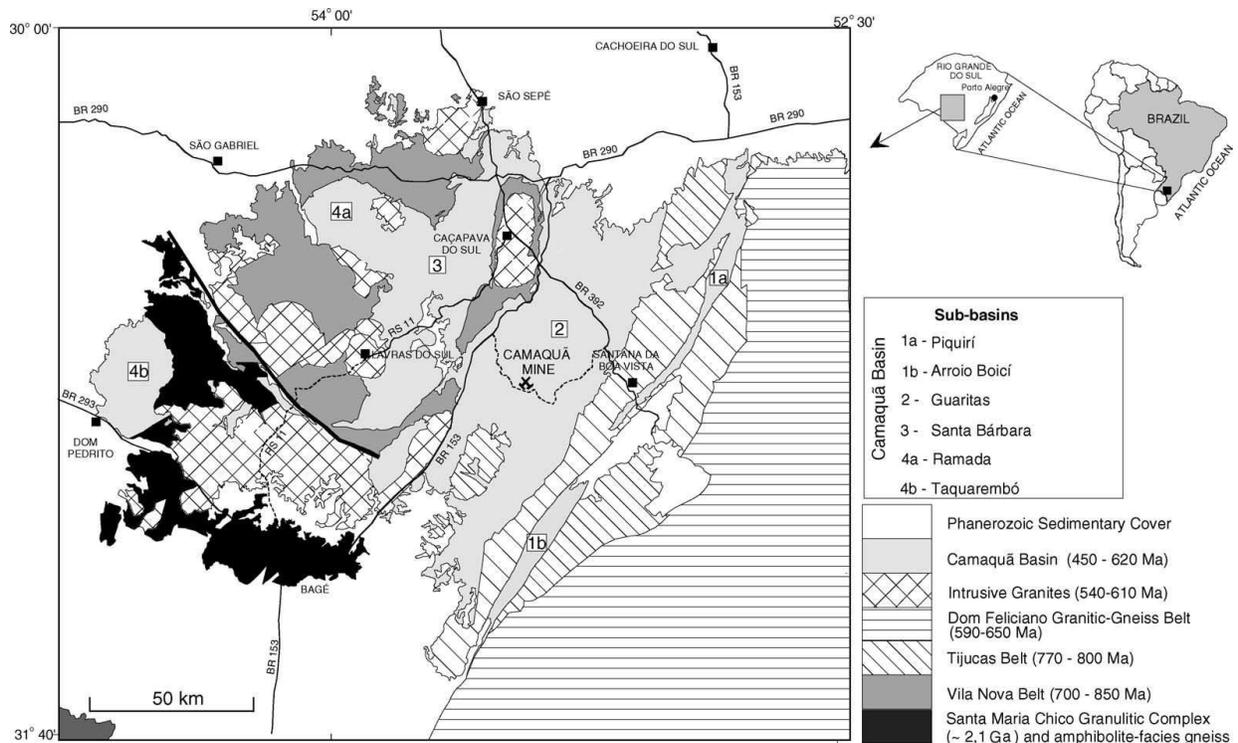


Figura 5.3 Compartimentação geológica simplificada do Escudo Sul-riograndense. (Fonte: Paim *et al.*, 1999).

As concepções propostas acerca do regime tectônico responsável pela geração e evolução da Bacia do Camaquã são bastante variadas e incluem (a) hipóteses desvinculadas da teoria da tectônica de placas (Loss & Roisenberg, 1972); (b) modelos relacionando a gênese da bacia a uma tectônica colisional das unidades litotectônicas brasileiras, e consequente subsidência flexural (Issler, 1985; Gresse *et al.*, 1996); (c) hipóteses vinculadas a um episódio final do ciclo brasileiro caracterizado por reativações transcorrentes de escala regional e/ou continental e consequente formação de bacias do tipo strike-slip (Almeida *et al.*, 1976; Wernick *et al.*, 1978; Almeida *et al.*, 1981; Machado & Fragoso-César, 1987; Brito Neves & Cordani, 1991; Oliveira & Fernandes, 1991 e Machado & Sayeg, 1992); (d) modelos compostos, partindo de uma tectônica colisional seguido por uma fase de deformação extensional (Fragoso-César *et al.*, 1992; Chemale Jr., 1993; Paim *et al.*, 1999).

A Bacia do Camaquã está geneticamente relacionada aos processos tectono-magmáticos tardios do Cinturão Dom Feliciano, e é entendida como um lócus deposicional onde foi

preservado o registro da superposição de diversos tipos de bacias sedimentares (Paim *et al.*, 1999).

5.3.1. Estratigrafia da Bacia do Camaquã

A estratigrafia da Bacia de Camaquã já foi tema de diversos trabalhos, dentre eles Melcher & Mau (1960), Robertson (1966), Ribeiro & Fantinel (1978), Fragoso-Cézar *et al.* (1985), Leites *et al.* (1990), Almeida *et al.* (1993), até chegar a uma proposta baseada em conceitos da estratigrafia moderna (estratigrafia de seqüências) apresentada nos trabalhos de Paim *et al.* (1999; 2000 a,b).

Abaixo segue um quadro de correlação entre as diferentes colunas estratigráfica propostas para a Bacia de Camaquã (Figura 5.4):

Carvalho (1932)	Leinz et al. (1941)	Robertson (1966)	Ribeiro et al. (1966)	Ribeiro & Fantinel (1978)	Teixeira et al. (1978) Gonzales & Teixeira (1980)	Fambrini (1978)	Paim (2000)			
Série Camaquã	Esúivas Andesíticas	Formação Guaritas	Formação Guaritas	Formação Guaritas	Formação Guaritas	Formação Guaritas	Aloformação Varzinha			
	Camaquã Horizontal		Formação Santa Bárbara	Formação Santa Bárbara				Formação Pedra Pintada	Aloformação Pedra Pintada	
Erupções de Andesitos e tufo Vulcânicos	Série Camaquã Inclinado	Formação Santa Bárbara	Membro Rodeio Velho	Membro Rodeio Velho	Arenito Superior	Formação João Dias	Aloformação Santa Bárbara			
			Grupo Bom Jardim	Fm. Crespos			Fm. Acampamento Velho	Cong. Superior	Formação Vargas	Aloformação Serra dos Lanceiros
				Fm. Anólio dos Nobres			Fm. Vargas			Arenito Intermediário
			Fm. Hilário	Fm. Hilário	Arenito Inferior	Formação Mangueirão	Aloformação Bom Jardim			
					Membro Mangueirão					

Figura 5.4 Correlação das colunas estratigráficas propostas para as Minas do Camaquã (Fonte: Paim *et al.*, 2000).

Paim *et al.* (1999; 2000) baseando-se nos trabalhos já existentes, propõem uma estratigrafia com base nos conceitos da aloestratigrafia, nos quais a distinção e delimitação das unidades estratigráficas são feitas com base em descontinuidades caracterizadas internamente por uma sucessão de fácies e sistemas deposicionais associados. Com isso a arquitetura estratigráfica da Bacia do Camaquã foi enfocada a partir de subdivisões estratigráficas de cunho genético e de caráter temporal implícito, na qual as unidades mapeadas representam episódios deposicionais pontuados por intervalos onde o soergimento, erosão e/ou não deposição predominaram.

Paim *et al.* (1999; 2000) utilizam do termo Bacia do Camaquã para descrever uma série de sub-bacias parcialmente conectadas, denominadas de sub-bacias Santa Bárbara, Guaritas, Piquiri, Ramada, Taquarembó e Arroio Boici (Vide Figura 5.3).

De acordo com Paim *et al.*, (2000 a, b) existe uma sucessão de unidades aloestratigráficas relativamente mais deformadas caracterizada pelos alogrupos Bom Jardim, Cerro do Bugio e Santa Bárbara, os quais são afetados por dobras abertas e falhas gravitacionais e direcionais, e são sobrepostos por uma unidade predominantemente horizontal, denominado de Alogrupo Guaritas, o qual é afetado por apenas uma deformação rúptil de caráter direcional e gravitacional.

O Alogrupo Bom Jardim (592 ± 5 a 573 ± 18 Ma) que corresponde à unidade estratigráfica mais antiga da área é caracterizado por uma sucessão grano-estrato-crescente, relacionada à progradação de deltas de planície entrelaçada longitudinais, representada na base por ritmitos pelíticos e areno-pelíticos (turbiditos distais) que gradam verticalmente para ritmitos arenosos (turbiditos proximais), esparsos corpos arenosos sigmoidais (frente deltaica) e níveis pelíticos com gretas de contração. Este alogrupo possui 1200 m de espessura e é sobreposto discordantemente pelo Alogrupo Cerro do Bugio, com contato caracterizado pelo truncamento erosional dos estratos e pela relação angular entre essas unidades.

O Alogrupo Cerro do Bugio (573 ± 18 a 559 ± 7 Ma), representado na área apenas pela Aloformação Santa Fé (mais de 300 metros de espessura), é limitado no seu topo por uma superfície de “downlap” coincidente com uma discordância angular com o Alogrupo Santa Bárbara. Esta unidade é composta por duas sequências deposicionais definidas por dois conjuntos de parasequências retrogradacionais limitados entre si por uma discordância erosiva. Cada sequência deposicional é constituída por conglomerados, ricos em clastos vulcânicos e plutônicos de composição ácida, os quais gradam para arenitos com estratificação cruzada tangencial de médio porte e ritmitos areno-pelíticos. Tanto os arenitos como os conglomerados caracterizam-se pela geometria tabular dos estratos e gradação normal no interior de cada estrato, características essas indicativas de fluxos efêmeros e espalhados, desenvolvidos nas porções subaéreas de deltas de planície entrelaçada de caráter longitudinal.

O Alogrupo Santa Bárbara (559 ± 7 a 540 ± 11 Ma), com cerca de 2000 metros de espessura, é limitado no topo por uma discordância angular com o Alogrupo Guaritas. Na região das Minas do Camaquã afloram apenas a porção média e inferior da Aloformação Serra dos Lanceiros (unidade basal desse alogrupo). Esta unidade é caracterizada por um conjunto de parasequências

de caráter progradacional (sucessão grano- estrato - crescente), do qual apenas as parasequências mais basais encontram-se expostas, predominantemente compostas por ritmitos pelíticos e arenopelíticos interpretados como turbiditos de águas rasa depositados nas porções distais de sistemas deltaicos.

O Alogrupo Guaritas (470 ± 19 Ma), com cerca de 800 metros de espessura e disposto em discordância angular por sobre as demais sucessões, representa o último episódio deposicional da Bacia do Camaquã e compreende duas unidades (aloformações Pedra Pintada, na base, e Varzinha) limitadas por uma discordância erosiva.

A Aloformação Pedra Pintada é composta por arenitos finos a médios, bem selecionados, com estratificação cruzada acanalada de grande e muito grande porte, interpretados como depósitos de pequenas dunas eólicas crescentes simples. Em menor proporção ocorrem arenitos grossos, pelitos e arenitos finos a médios, com laminação cruzada por corrente e por onda, interpretados como depósitos de interdunas e de planícies de nível de base (Paim 1994, 1996). A Aloformação Varzinha, na área, é predominantemente composta por arenitos (finos a muito grossos), com estratificação cruzada acanalada de médio e grande porte e estratificação plano-paralela, que estão associados a sistemas aluviais efêmeros, sujeitos a longos períodos de inatividade, com exposição subaérea, retrabalhamento eólico, dissecação de lama e precipitação de silcretes e calcretes (Paim, 2002).

Resumidamente a evolução paleogeográfica da Bacia do Camaquã (em termos de ambientes sub-aquosos) teria evoluído de condições predominantemente marinhas para ambientes lacustres parcial ou esporadicamente influenciados por fluxo da água marinha, e finalizando com condições totalmente continentais.

A sedimentação essencialmente clástica da Bacia do Camaquã foi contemporânea a uma importante atividade magmática, que acompanhou o desenvolvimento da bacia, e é registrada no seu interior por rochas vulcânicas a vulcano-clásticas de composição básica a ácida (Paim *et al.*, 1999).

Segundo Wildner *et al.* (1997) o vulcanismo associado a essa bacia pode ser separado em Formação Hilário, Formação Acampamento Velho e Membro Rodeio Velho. A Formação Hilário (classicamente conhecida como andesito Hilário) é representada por derrames, e rochas subvulcânicas e vulcanoclásticas, tanto de natureza piroclástica quanto epiclásticas (Paim *et al.*, 1999). Estas rochas vulcânicas relacionam-se a um magmatismo cálcio-alcálico, de composição

intermediária a básica e afinidade shoshonítica (Nardi & Lima, 1985), relacionado a uma fase de maior estabilização do processo de subducção de placas (Lima & Nardi, 1992; Chemale *et al.*, 1999).

Segundo Almeida *et al.*, (1997) as rochas da Formação Acampamento Velho correspondem a uma sucessão vulcânica, que consiste em episódios basálticos na base, fluxo piroclásticos na parte intermediária e lavas riolíticas no topo. Esta sequência é do tipo alcalina, com padrão de comportamento típico de rochas orogênicas pós-colisionais, originadas a partir da contaminação crustal de um magma profundo gerado em ambiente de margem continental ativa. Datações radiométricas obtidas pelo método Rb/Sr por Almeida *et al.*, (1996) para Formação Acampamento Velho indicam idades de 545 ± 12 Ma.

Segundo Almeida *et al.* (1997) as rochas pertencentes ao Membro Rodeio Velho são compostas por basaltos, basaltos andesíticos e traquiandesitos sendo a base e o topo dos derrames vesiculares. O Membro Rodeio Velho se posicionou sob condições distensivas, alojando-se ao longo de fraturas profundas. Datações obtidas por Hartmann *et al.* (1998) fornecem idades de 470 Ma para essas rochas.

5.3.2. Aspectos Geológicos Locais

As Minas do Camaquã localizam-se na parte central de um graben (janela estrutural) com direção geral nordeste, compartimentado e limitado por falhas regionais com direção $N20^{\circ}-30^{\circ}E$ e mergulho de 30° para NW (Laux *et al.*, 2005; Troian, 2009).

Nas minas Uruguai e São Luiz observam-se dois principais sistemas de falhas-fraturas que controlam a geometria dos corpos de minérios filoneanos de cobre: um com direção preferencial $N50^{\circ}-70^{\circ}W$ e mergulho de 80° para NE e outro com direção preferencial $N60^{\circ}W$ e mergulho de 60° para SW (Troian, 2009). Pertencentes á família de falhas/fraturas com direção $N50^{\circ}-70^{\circ}W$ existem três estruturas regionais que merecem destaque no contexto geológico local: a Falha do Cemitério, a Falha Três Figueiras e a Falha Santa Maria. Estas estruturas caracterizam-se por zonas de cisalhamento de natureza rúptil-dúctil, com cinemática de falha normal a oblíqua que promovem o abatimento de blocos para norte (Figuras 5.5).

A geometria dos corpos de minério do depósito Santa Maria, diferentemente da mineralização de cobre da Mina Uruguai e São Luiz, são controlados por estruturas com direção

aproximadamente NS (NNW), com cinemática e natureza deformacional pouco entendida (Figura 5.5).

O Grupo Bom Jardim de Teixeira & Gonzales (1988), ocupa o núcleo da chamada Janela Estrutural Bom Jardim na área das Minas do Camaquã, e está recoberta por rochas horizontalizadas da Formação Guaritas, pertencente ao Grupo Camaquã (Figura 5.5).

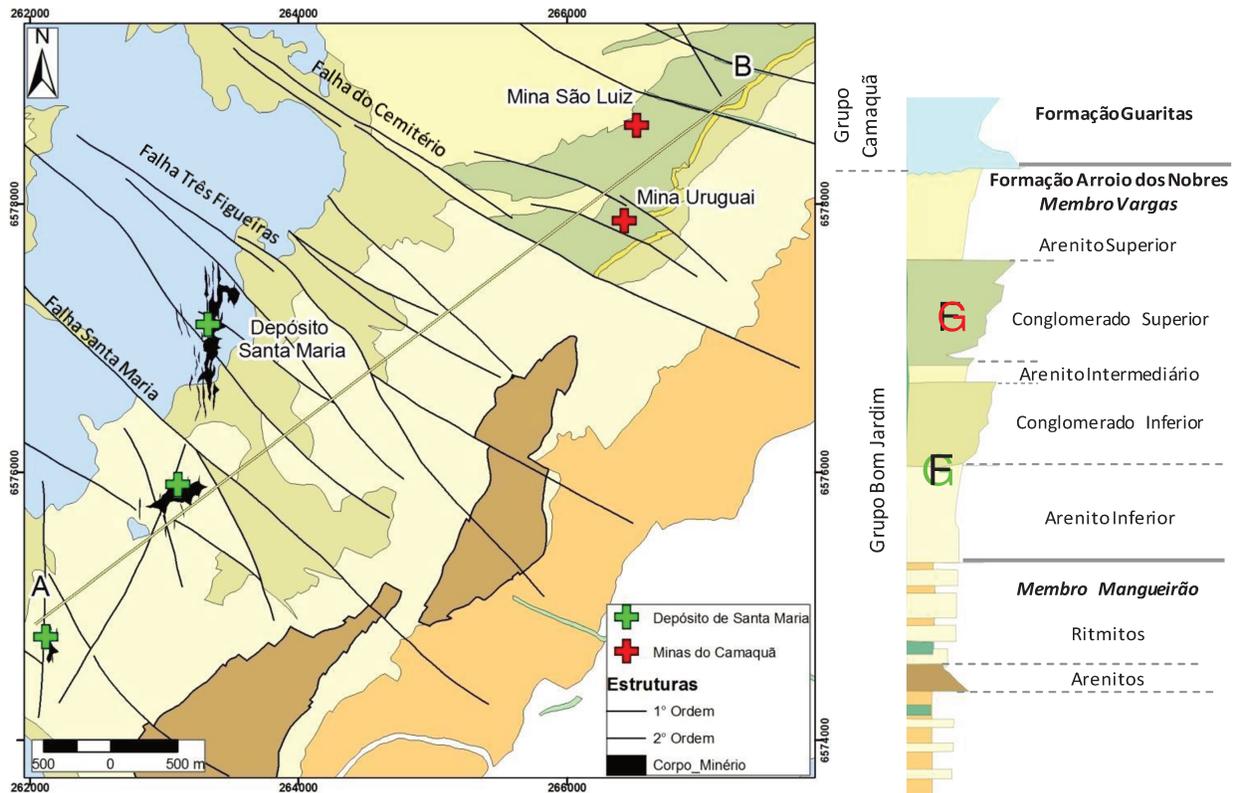


Figura 5.5 Mapa geológico da Janela Estrutural Bom Jardim e coluna estratigráfica (legenda) local (Fonte: Votorantim Metais, Projeto Santa Maria).

As Minas do Camaquã, como pode ser visto na seção esquemática da Figura 5.6, são formadas por dois setores principais: o setor Uruguai (lavra a céu aberto e subterrânea) e o setor São Luiz (lavra subterrânea), e por outra importante área mineralizada: o Depósito de Santa Maria (Remus *et al.*, 2000).

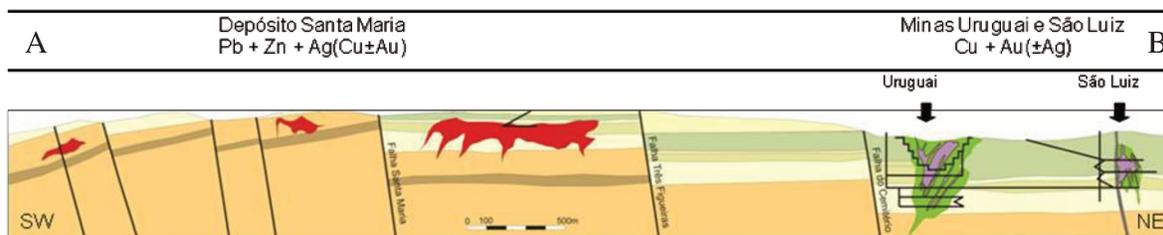


Figura 5.6 Seção Longitudinal AB esquemática dos corpos de minério das Minas de Camaquã e do Depósito Santa Maria, com mesma legenda da figura anterior (Fonte: Remus *et al.*, 2000).

O setor São Luiz é composto pela mina propriamente dita e por filões isolados chamados de São Júlio, Barnabé e Esperança. O Setor Uruguai é dividido em Mina Uruguai, onde a exploração se deu através de galerias e em mina a céu aberto, e Zona Piritas.

Segundo Teixeira & Gonzales (1988) as rochas aflorantes na Mina Uruguai são representadas pela Formação Arroio dos Nobres, a qual foi dividida em dois membros: Membro Mangueirão e Membro Vargas, sendo as rochas deste último as hospedeiras das mineralizações descritas na região.

O Membro Mangueirão apresenta, aproximadamente, 200 m de espessura e é caracterizado pela intercalação de arenitos finos e siltitos micáceos marrom avermelhados. O Membro Vargas consiste de uma sequência de conglomerados e arenitos arcoseanos imaturos (Teixeira & Gonzales, 1988).

Teixeira & Gonzales (1988) subdividiram o Membro Vargas na área da mina Uruguai em cinco unidades litológicas (Figura 5.7) que estão descritas abaixo da base para o topo:

- Arenito Inferior: é constituído por arenitos finos a médios com intercalações centimétricas de siltitos e arenitos conglomeráticos. Tanto o contato inferior quanto superior são gradacionais.
- Conglomerado Inferior: é composto por conglomerados finos a médios intercalados com arenitos médios a conglomeráticos e apresenta espessura média de 120 m.
- Arenito intermediário: é caracterizado por arenitos finos a médios com espessura média de 20 m.
- Conglomerado superior: é constituído por conglomerados grosseiros a médios, mal selecionados com 200 m de espessura. Os clastos variam de milimétricos a métricos, podendo alcançar 1,5 m de diâmetro. Apresentam composição bastante variada, predominando rochas graníticas, quartzitos, riolitos, piroclásticas, milonitos, feldspatos, quartzo mono e policristalino, xistos e fragmentos de rocha sedimentar.

- Arenito superior: é representado por arenitos finos a médios com intercalações milimétricas siltico-argilosas de cor marrom.

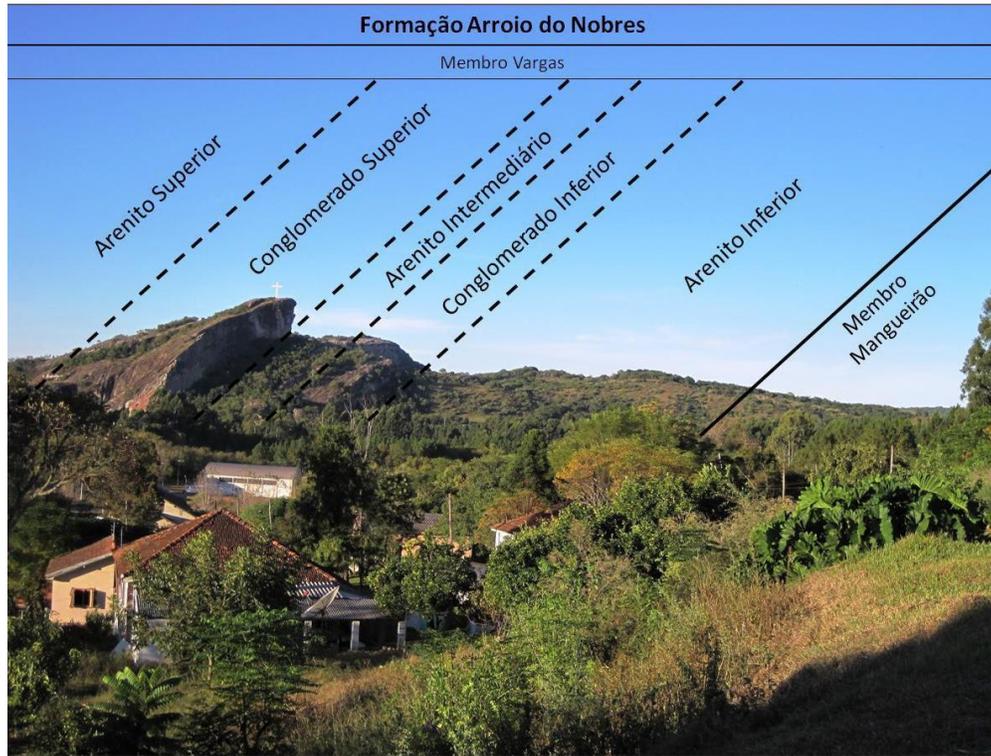


Figura 5.7 Vista geral do empilhamento estratigráfico do Membro Vargas (Fonte: Teixeira & Gonzales, 1988).

5.3.3. Mineralizações

A cava da Mina Uruguai (lavra subterrânea e a céu aberto) dista aproximadamente 1 km da Mina São Luiz (lavra subterrânea) e estes dois setores das Minas do Camaquã, distam 3 km a nordeste, do depósito Santa Maria, como pode ser observado na imagem aérea da Figura 5.8.

Nas minas Uruguai e São Luiz, a mineralização ocorre como filões e disseminações de sulfetos de Cu (calcopirita, bornita e calcocita), com Au (na hematita e em veios de calcopirita) e Ag (na calcocita e bornita) como subprodutos mais importantes (Bettencourt, 1972; Ribeiro, 1991).

Segundo Teixeira & Gonzales (1988) este minério está alojado em conglomerados e arenitos mal-selecionados denominado de Conglomerado Superior, que por sua vez está intensamente

deformado e fraturado por estruturas subverticais com direção NW, formando uma zona de brecha que em sua porção central hospeda uma mineralização em “stockwork”.

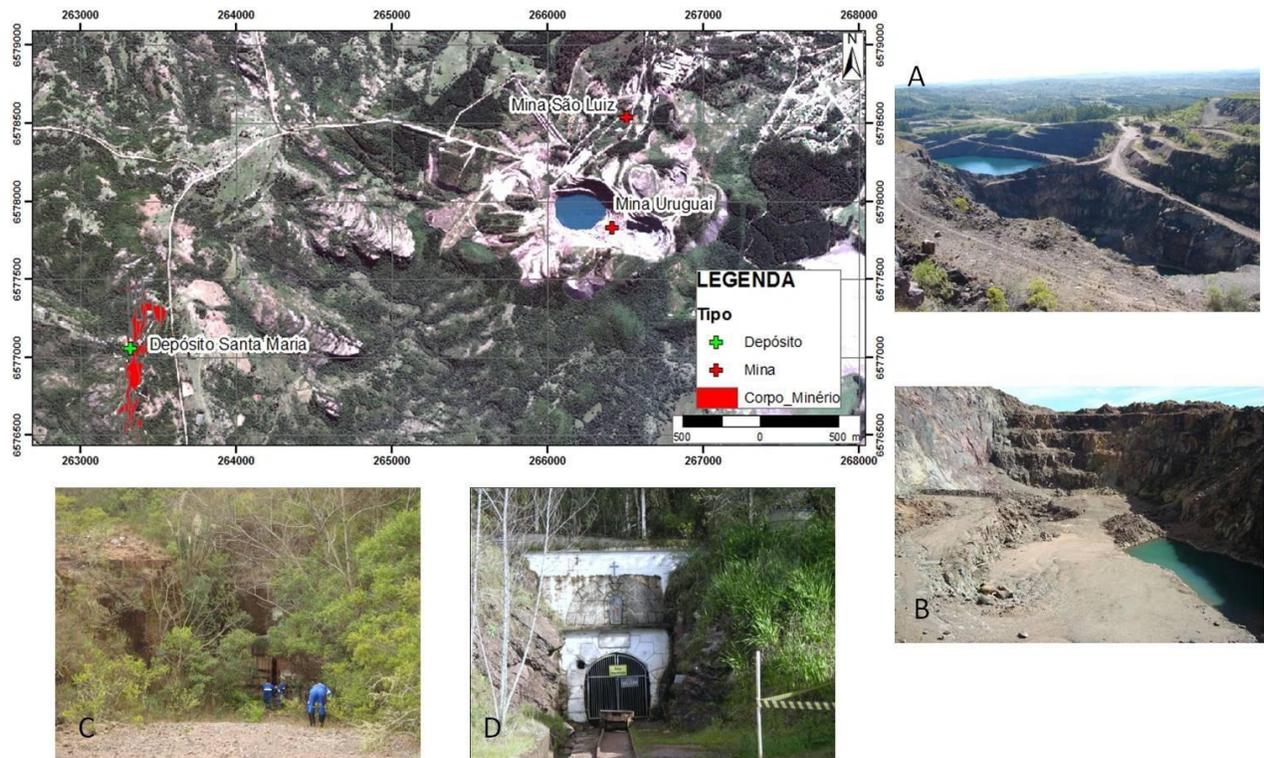


Figura 5.8 Vista em planta das minas do Camaquã e o depósito Santa Maria, e fotos do local (A) cava da Mina Uruguaí; (B) zona Intermediária; (C) galeria do depósito Santa Maria; e, (D) galeria dos Ingleses - mina São Luiz.

A mineralização Santa Maria, que está a aproximadamente 90 m de profundidade, hospeda-se em arenitos finos a médios com intercalações centimétricas de siltitos e arenitos conglomerático, correlacionáveis ao Arenito Inferior de Teixeira & Gonzales (1988).

Os sulfetos de Pb e Zn, galena (PbS) e esfalerita (ZnS), respectivamente, constituem os principais minerais de minério, ocorrendo subordinadamente sulfetos de Cu (calcopirita, bornita e calcocita) e Ag como subprodutos (Badi & Gonzalez, 1988; Veigel & Dardenne, 1990; Beckel et al., 1991; Ribeiro, 1991; Veigel, 1992; Dorneles, 1996; Remus et al., 2000).

A mineralização é de caráter disseminado, estratiforme e zonado, ocorrendo como lentes ou nuvens controladas pela geometria e faciologia dos corpos sedimentares. Também pode ocorrer como veios de galena e esfalerita bem cristalizada subverticais de orientação N10-30W caracterizando o minério do tipo *stringer*, e localmente como níveis de minério maciço, onde a rocha hospedeira já foi totalmente substituída por sulfeto (Remus *et al.*, 2000).

A esfalerita ocorre como um mineral de cores variadas, porém predominantemente de cor amarelo claro a incolor, de brilho vítreo a resinoso, localmente bem formado (especialmente no minério do tipo *stringer* e maciço). Enquanto a galena é caracterizada por um mineral cinza, de brilho metálico, hábito cúbico e denso.

Nas fotos abaixo, tiradas de boas exposições da mineralização em testemunhos de sondagem, são ilustradas as três principais feições texturais do minério de Santa Maria descritos anteriormente, e as suas relações com a rocha encaixante (Figura 5.9).

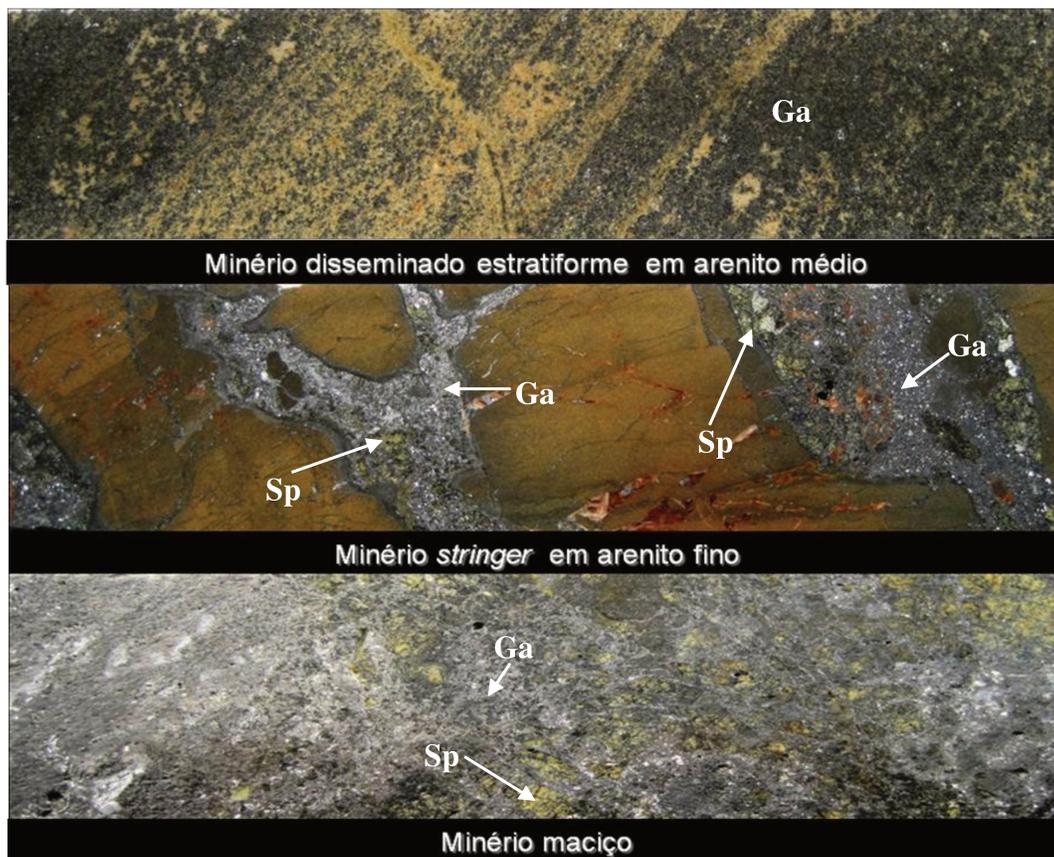


Figura 5.9 Fotos da mineralização de Santa Maria em testemunho de sondagem. Sp: esfalerita - mineral de cor amarela, bem formado, de brilho vítreo; Ga: galena – mineral cinza, de brilho metálico (Fonte: Votorantim Metais, Projeto Santa Maria).

A origem dos metais, bem como a gênese e o „*timing*“ das mineralizações, são questões ainda controversas. Os modelos propostos para explicar a gênese das mineralizações de Cu, Pb e Zn ocorrentes na Bacia do Camaquã, de modo geral, e nas Minas do Camaquã, de forma mais específica, podem ser agrupados em três vertentes principais: a) origem hidrotermal magmática; b) origem sedimentar; e, c) origem epitermal (Laux & Lyndenmayer 2000).

As primeiras concepções acerca da origem das mineralizações das Minas do Camaquã creditaram sua gênese a fluidos hidrotermais magmáticos vinculados a atividade vulcânica e/ou plutônica contemporânea a deposição do Alogrupo Bom Jardim (Teixeira, 1937; Leinz & Almeida, 1941; Costa Filho, 1944; Melcher & Mau, 1960; Ribeiro *et al.*, 1966; Bettencourt, 1972 e 1976, Beckel, 1990; Remus *et al.*, 1999).

A descoberta de sulfetos disseminados nas Minas Uruguai e São Luiz concordantes com a estruturação sedimentar de corpos de arenito e conglomerado, levou a proposição de modelos alternativos à hipótese hidrotermal magmática. Tais modelos vincularam as mineralizações a contextos genéticos sedimentares, inicialmente sugerindo uma origem singenética que posteriormente evoluiu para concepções de caráter diagenético (Suszcynsky, 1975; Teixeira *et al.*, 1978; Licht, 1980; Badi & Gonzales, 1980 e 1988; Ribeiro *et al.*, 1980 e 1983; Badi, 1983; Teixeira & Gonzalez, 1988; Ribeiro, 1991; Veigel, 1989; Veigel & Dardene, 1990; Veigel, 1992; Garcia, 1997).

Utilizando-se deste modelo sedimentar/diagenético outras ocorrências foram encontradas, incluindo a descoberta da Jazida Santa Maria pelos geólogos da CBC e DOCEGEO.

Quando as reservas das Minas do Camaquã encontravam-se próximas da exaustão, a percepção de que o controle do minério em profundidade era predominantemente estrutural, levou ao questionamento do modelo sedimentar e à proposição de um modelo de origem epitermal para as mineralizações (Lima & Almeida, 1996; Lima *et al.*, 1997; Laux & Lindenmayer, 1998; Ronchi *et al.*, 2000).

Dados isotópicos de enxofre em minerais sulfetados relacionados a paragênese mineral do minério da Mina Uruguai e São Luiz (pirita, calcopirita e bornita) e do depósito de Santa Maria (galena e esfalerita) indicam uma fonte hidrotermal-magmática externa (Remus *et al.*, 2000).

A composição isotópica de chumbo dos sulfetos provenientes das minas e do depósito indicam fonte crustal para os metais, com chumbo primitivo relacionado ao fim do ciclo Brasileiro (Remus *et al.*, 2000). Desta forma, a mineralização estaria relacionada a eventos magmáticos do fim do Brasileiro, tais como o plutonismo do Granito Lavras e/ou sistemas magmáticos similares. Os processos de ascensão magmática teriam facilitado o transporte do chumbo e de outros metais provenientes do embasamento e derivados das rochas sedimentares (Grupo Bom Jardim) (Remus *et al.*, 2000).

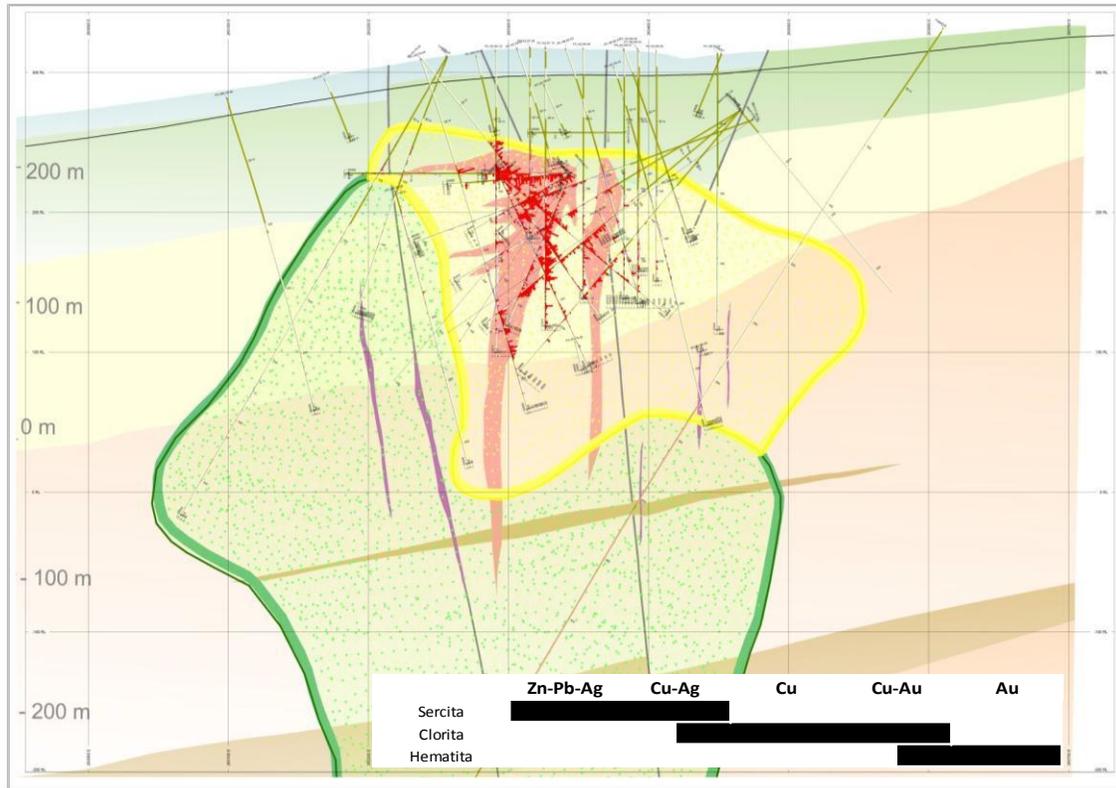
Determinações de razões de U/Pb em zircões do Granito Lavras indicam idades de 594 Ma (fim do ciclo Brasileiro) obtidas por microsonda iônica de alta sensibilidade e resolução (SHRIMP) corroboram os dados obtidos com isótopos de Pb (Remus *et al.*, 2000).

Os fluidos mineralizantes são interpretados como derivados de cúpulas graníticas profundas, cortadas por estruturas antigas de direção EW a NW que atuaram como condutos para ascensão destes fluidos magmáticos até o local de deposição da mineralização, que por sua vez foi controlada pelas reações fluido *versus* rocha. A temperatura de deposição da mineralização é estimada entre 210 a 300 °C (Remus *et al.*, 2000).

Recentes trabalhos de mapeamento geológico, amostragem geoquímica e perfuração de furos de sondagem desenvolvidos pela Votorantim Metais na região das Minas do Camaquã têm gerado novas informações com relação ao modelo de mineralização e alteração hidrotermal do depósito de Santa Maria e das minas Uruguai e São Luiz. Foram reconhecidos e delimitados dois tipos de alterações (halos) hidrotermais que acompanham um zoneamento metálico da mineralização das Minas do Camaquã (Figura 5.10).

Os halos hidrotermais são caracterizados por micas de composição distintas, que geram uma alteração pervasiva nas rochas hospedeiras da mineralização. A alteração hidrotermal com formação de mica branca (sericita) foi reconhecida apenas em zonas do depósito cujo minério é composto essencialmente por Zn-Pb-Ag, e localmente Cu-Ag. Enquanto a alteração hidrotermal com formação de mica verde (clorita) foi observada em zonas do depósito cujo minério é composto apenas por Cu e Cu-Au, ocorrendo neste último tipo de associação metálica um enriquecimento em ferro, gerando hematitização associada à cloritização (Figura 5.10).

Essas novas informações evidenciam que a mineralização de Cu (Au) das minas Uruguai e São Luiz e a mineralização de Zn-Pb (Cu) do depósito Santa Maria estão geneticamente associadas a um único evento hidrotermal e mineralizante.



Legenda

Alteração Hidrotermal		Mica branca (sericita)	Formação Guaritas		Conglomerado
		Mica Verde (clorita)		Formação Arroio dos Nobres	
Minério		Minério Pb-Zn			Arenito inferior
		Minério de Cu			Ritmitos
					Arenitos

5.10 Seção geológica esquemática mostrando o zoneamento metálico do minério de Santa Maria e os diferentes halos hidrotermais.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

Para alcançar os objetivos propostos foram realizadas as seguintes atividades: (a) levantamento bibliográfico; (b) trabalhos de campo; (c) trabalhos laboratoriais, e, (d) trabalhos pós-campo, incluindo o tratamento dos dados geoquímicos obtidos na etapa de campo, e, confecção de artigos e da dissertação.

Os métodos analíticos para determinar mercúrio são selecionados de acordo com a natureza da amostra e o nível de concentração de mercúrio esperado. A determinação envolve os seguintes passos: coleta da amostra, pré-tratamento/preservação/estocagem, liberação do mercúrio da

matriz, extração/purificação/pré-concentração, separação das espécies de mercúrio de interesse e medição (Araújo e Castilhos, 2007).

A espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CVAAS) é o método mais comum de análise. O termo “vapor frio” provém da ausência de chama por causa da volatilidade do mercúrio elementar, daí a denominação. Antes da transferência à célula de absorção atômica, os íons metálicos são reduzidos à forma elementar e carregados por um gás até o caminho óptico, onde os átomos absorvem radiação. A medida é realizada no comprimento de onda de ressonância de 253,7 nm. Os limites de detecção dependem da técnica de transferência do mercúrio presente nas amostras para a fase gasosa, o que é obtido por decomposição térmica ou por redução química (Araújo e Castilhos, 2007).

O principal desafio do presente trabalho foi desenvolver uma metodologia prática, de baixo custo e alta reprodutibilidade, de coleta e medição de mercúrio gasoso presente nos solos, em uma única etapa de campo. As medições foram realizadas com um espectrômetro de absorção atômica portátil, comercialmente conhecido como Portable Zeeman Mercury Analyser, da marca Ohio Lumex, pertence ao Laboratório de Mercúrio Ambiental (LEMA) do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Este instrumento realiza análise de Hg em diferentes meios amostrais: solo, ar, água, cabelo e sangue (Figura 6.1 e Tabela 6.1).

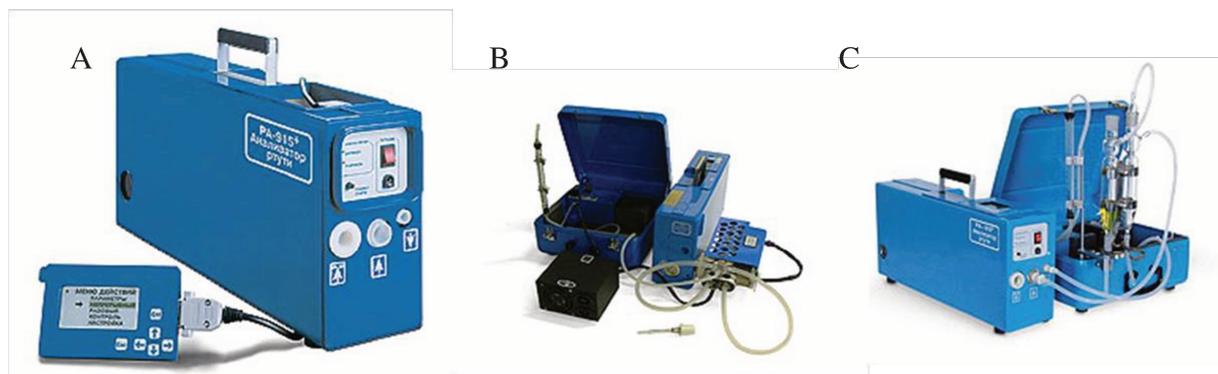


Figura 6.1 Fotos do espectrômetro Portable Zeeman Mercury Analyser, e seus acessórios para analisar diferentes meios amostrais. (A) amostra de gases; (B) amostras de matriz sólida; e (C) amostras líquidas.

Tabela 6.1 Especificações técnicas do espectrômetro Portable Zeeman Mercury Analyser

Amostras	Limite de Detecção	Volume ou Peso*	Técnica de Atomização	Número de Análises por Hora
Ar Ambiente	2 ng/m ³	20l/min	Sem atomização	1/segundo
Gases Naturais ou Poluentes	0,3 - 500 ng/m ³	5 - 20l/min	Sem atomização	1/segundo
Água	0,5 ng/l	20 ml	Vapor frio	15
Óleos e Condensados	50 ng/g	10 mg	pirólise	15
Sólidos e Sedimentos	0,5 ng/g	200 mg	pirólise	15
Urina	5 ng/l	1 ml	Vapor frio	15
Tecidos	5 ng/g	10 mg	pirólise	15
Cabelo	20 ng/g	10 mg	pirólise	15
Sangue	0,5 µg/l	0,2 mg	Vapor frio	15
Plantas	2 ng/g	50 mg	pirólise	15
Alimentos	2 - 10 ng/g	5 - 50 mg	pirólise	15

*Volume ou Peso indicado para a realização da análise

Abaixo segue a descrição da metodologia adotada na coleta e análise dos gases de mercúrio nos solos e no ar acima da mineralização de Santa Maria, e também os procedimentos de coleta e análise das amostras de solo e vegetação realizados em todos os pontos de coleta de Hg gasoso.

6.1. Métodos de Campo

A fim de testar e propor uma metodologia de medições de gases de Hg associados à mineralização do depósito Santa Maria foi realizado um levantamento prévio do Hg gasoso no ar, a fim de definir o valor de background de Hg atmosférico para a área de estudo. Neste sentido, foi realizado um percurso de 11 km de carro, a uma velocidade constante de 15 km/h com o espectrômetro ligado e efetuando as medidas da concentração média do Hg atmosférico. A medida da concentração média de Hg é calculada automaticamente pelo espectrômetro após 10 leituras, uma a cada segundo. No total foram obtidas 257 medidas da concentração média de Hg atmosférico (Figura 6.2).

O percurso partiu de uma área não afetada pelas mineralizações de Zn-Pb-Cu das Minas do Camaquã ou pela atividade de mineração desta região (trecho A ao B), e seguiu para uma área onde as concentrações de Hg atmosférico estão dentro do raio de influência da mineralização/mineração (trecho B ao C). A delimitação do raio de influência a partir dos corpos de minério conhecidos e das áreas mais afetadas pela atividade de mineração (Minas Uruguai e São Luiz, e a barragem de rejeitos), que gira em torno de 500 metros, foi inferida com base na avaliação dos resultados de Hg atmosférico coletado ao longo de todo percurso (Figura 6.2).

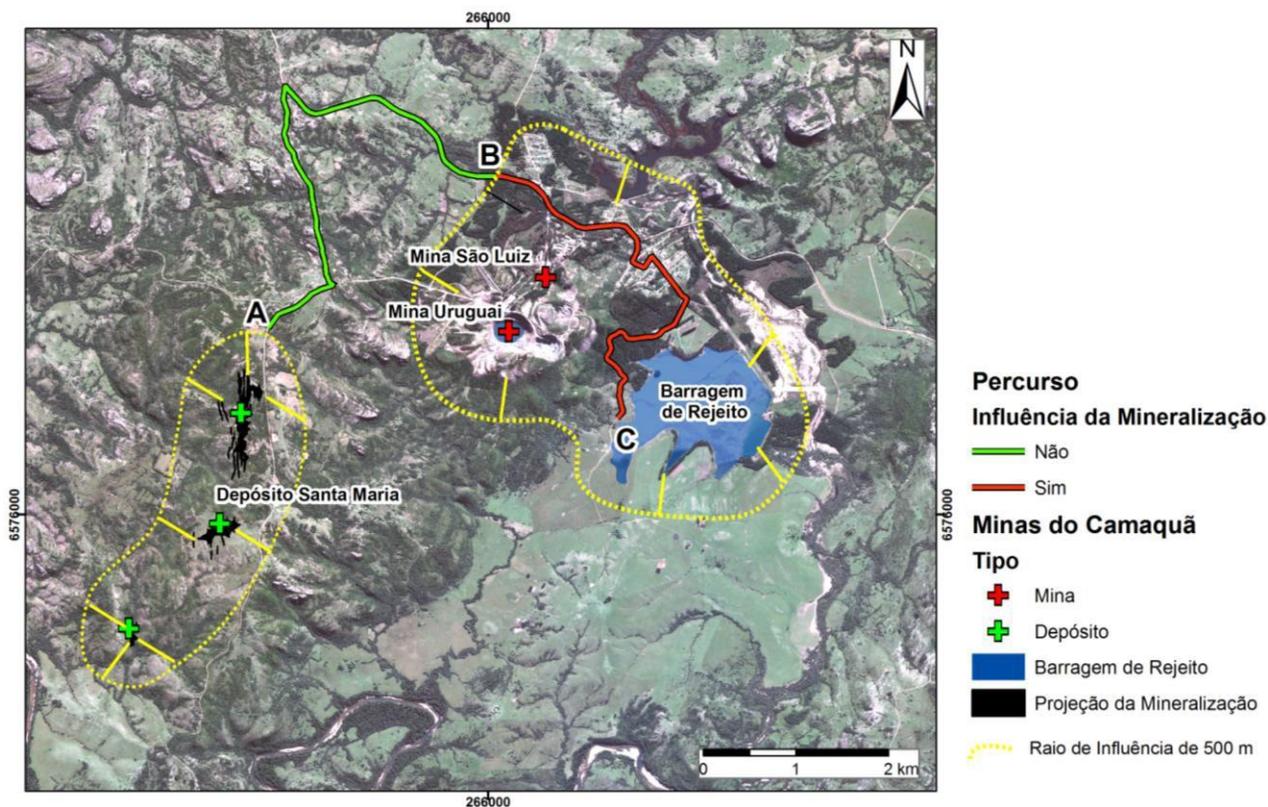


Figura 6.2 Imagem área de estudo ilustrando o percurso de levantamento do Hg atmosférico nas adjacências das Minas do Camaquã.

Segundo o plano de amostragem de Hg gasoso aprisionado nos poros do solo foram coletadas 55 amostras distribuídas ao longo de três linhas na área do depósito de Santa Maria. Duas linhas estavam localizadas sobre o corpo de minério mais espesso e rico do depósito (linhas 1 e 2) enquanto a terceira estava imediatamente a norte deste corpo de minério (linha 3) como pode ser visto no mapa da Figura 6.3.

As amostras foram espaçadas 50 m entre si, e em cada ponto de coleta, medidas de Hg gasoso foram obtidas em duas profundidades (30 cm e 50 cm), após a escavação com cavadeira “boca-de-lobo”. As medições de Hg foram realizadas *in situ*, imediatamente após a escavação e sucção do ar para o interior do espectrômetro de absorção atômica, que faz uma medida por segundo.

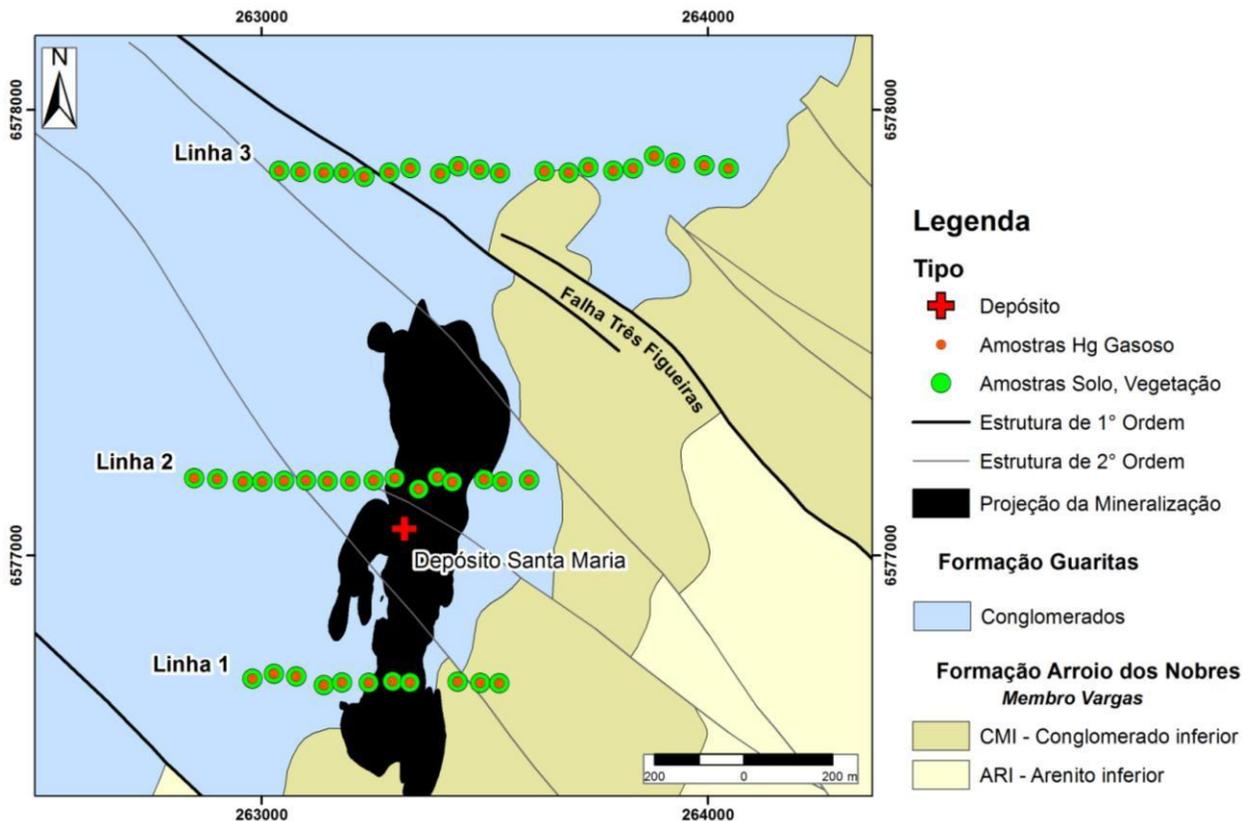


Figura 6.3 Mapa geológico com a localização das linhas e pontos de amostragem de Hg gasoso, solo e vegetação na área do trabalho. (Fonte do Mapa Geológico: Votorantim Metais, Projeto Santa Maria).

Em todos os pontos foram realizadas 34 medidas de Hg gasoso durante os 34 primeiros segundos cronometrados nas duas profundidades referidas acima. A temperatura do solo foi medida com um termômetro de álcool e amostras de solo e de duas espécies de plantas também foram coletadas para análise posterior, em laboratório, com o mesmo equipamento (Figura 6.4).



Figura 6.4 Foto ilustrativa da amostragem e de medição em campo de gases de Hg: (A) escavação do local com a boca-de-lobo; (B) medição do Hg gasoso no solo durante 34 segundos corridos; (C) cronometragem do tempo; (D) obtenção da temperatura do solo e ambiente; (E) coleta de solo; e, (F) coleta de vegetação.

As amostras de solo foram coletadas com uma espátula de plástico após a primeira medição de Hg gasoso, em uma profundidade média de 30 cm. Estas foram acondicionadas em sacos plásticos e etiquetadas (Figura 6.5).

O perfil de solo na região é pouco desenvolvido, alcançado uma profundidade máxima de 1 a 1,5 m até atingir o topo rochoso (informação de furo de sondagem). As amostras de solo, em sua maioria, foram coletadas nos horizontes B e C, os quais podem ser classificados como horizonte B incipiente e glei, e, horizonte C ou litossolo. Tanto o horizonte B quanto o horizonte C são solos predominantemente arenosos, devido à natureza das rochas que afloram na região, com algumas variações entre si.



Figura 6.5 Fotos ilustrando o procedimento adotado na coleta das amostras de solo: (A) limpeza das paredes do buraco; (B) coleta da amostra com uma espátula de plástico; (C) acondicionamento da amostra em saco plástico; e, (D) vedação do plástico e etiquetagem da amostra.

Como amostras de vegetação, foram escolhidas duas espécies de plantas com ampla distribuição na área estudo: uma popularmente conhecida como vassourinha ou vassoura-vermelha, e outra conhecida como carqueja. A prospecção biogeoquímica se baseia na análise dos tecidos vegetais, cujos valores dos elementos químicos são confrontados com respectivos valores em amostras de solo, rocha, água ou ar.

A vassourinha (Figura 6.6) cujo nome científico é *Dodonea viscosa* ocorre como uma árvore de médio porte, de 2 a 8 m de altura. Suas folhas são viscosas, devido à abundante resina, e apresentam grande variação quanto à forma, sendo muitas vezes alongadas e estreitas. Elas florescem de maio a agosto e a produção de frutos ocorre de setembro a outubro (Schneider *et al.*, 1999).



Figura 6.6 Fotos ilustrativas da vassoura-vermelha, em detalhe: (A) a coleta das folhas nas árvores de porte médio; (B) feições das folhas e flores; (C) detalhe nas flores, e, (D) feições dos frutos.

A carqueja (Figura 6.7), cujo nome científico é *Baccharis trimera*, ocorre como arbustos eretos, ramificados, de altura variável, podendo atingir até 80 cm de altura, com ramos trialados e com folhas bastante reduzidas e ovais, com alas membranáceas ou coriáceas interrompidas alternadamente de coloração verde clara. As flores (masculinas e femininas) são amarelas e organizadas em capítulos terminais; e, o fruto é do tipo aquênio, linear e glabro, com papilho (EMBRAPA: [http://www.campinas.snt.embrapa.br/ images/plantas/carqueja](http://www.campinas.snt.embrapa.br/images/plantas/carqueja)).

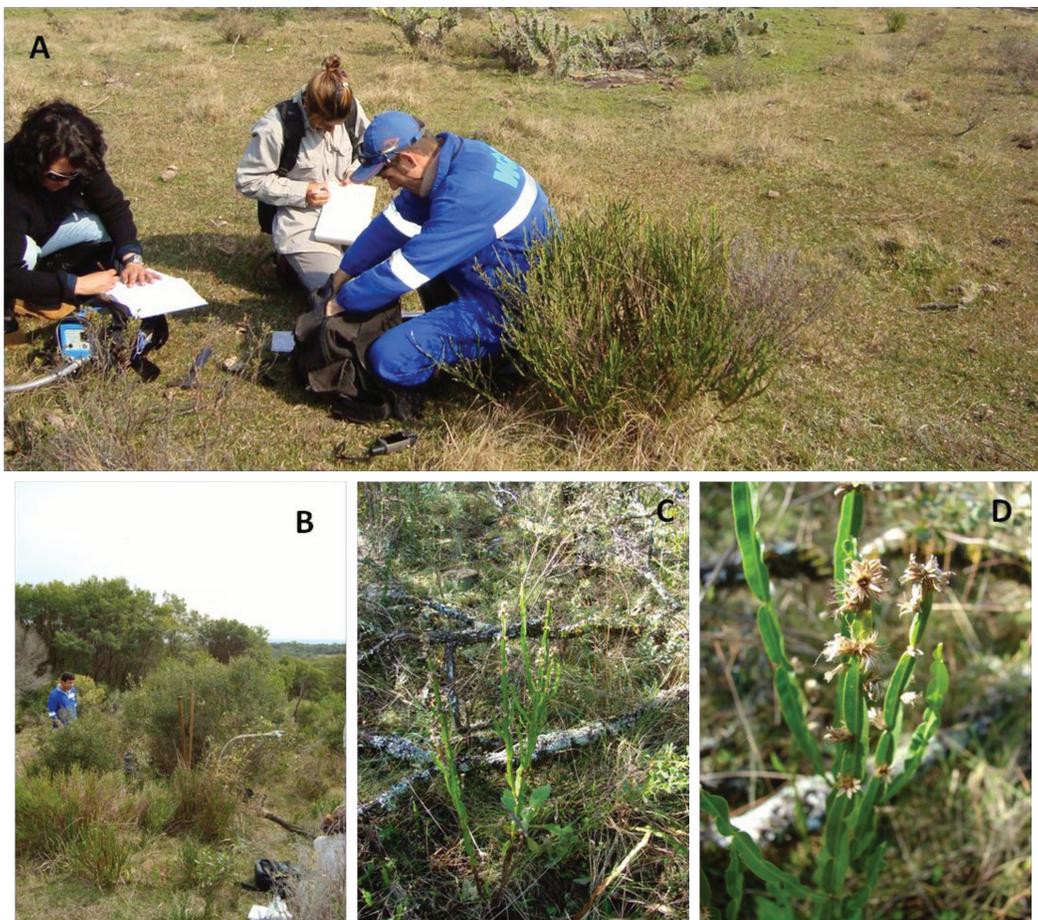


Figura 6.7 Fotos ilustrativas da carqueja, em detalhe: (A-B) o porte médio deste tipo de vegetação; (C) feições dos ramos e folha bem diminutas; e (D) detalhe nas flores amareladas.

Em todos os pontos de coleta a vegetação foi amostrada próximo ao local de coleta do solo e Hg gasoso. Apenas as folhas das espécies amostradas foram usadas para as determinações de Hg.

6.2. Análises de Hg em Laboratório

As análises de mercúrio em materiais de matrizes sólidas (solos e plantas) foram realizadas no Laboratório de Mercúrio Ambiental do Centro de Tecnologia Mineral no Rio de Janeiro (LEMA-CETEM).

As amostras foram secas em estufa a 24 °C ou a temperatura ambiente, e posteriormente moídas (manualmente). As concentrações de Hg foram medidas com o mesmo espectrômetro de absorção atômica utilizado no campo, acoplado a uma câmara de decomposição térmica, após o

aquecimento (pirólise) das amostras, e consequente vaporização do Hg. O limite de detecção deste equipamento para amostras de matrizes sólidas é de 0,5 ng/g Hg (Figura 6.8).

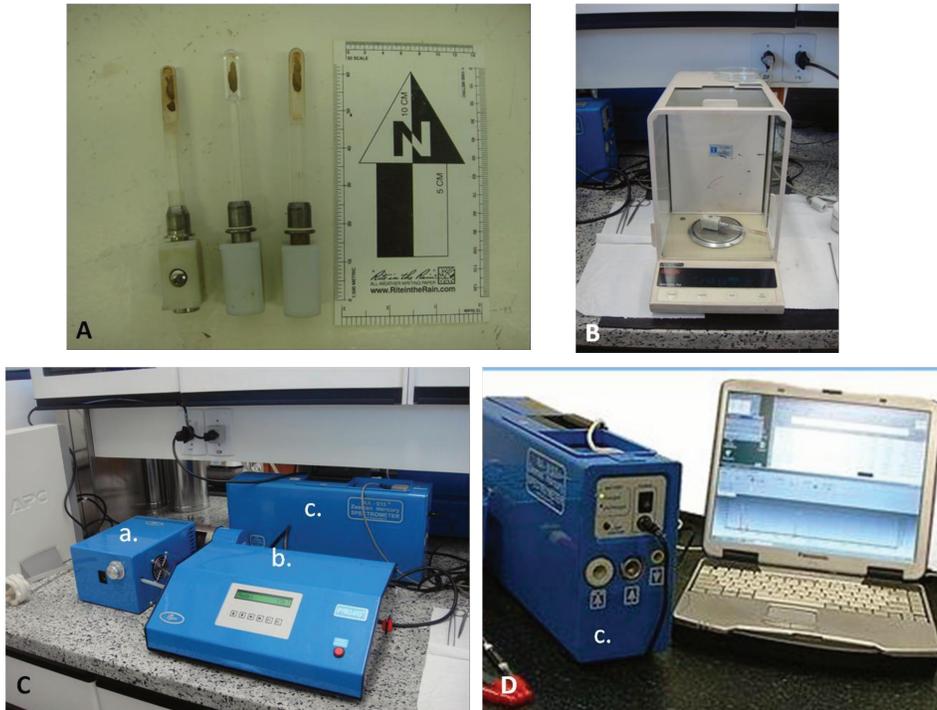


Figura 6.8 Analisador portátil de mercúrio com os acessórios para análise de matriz sólida. Fotos: (A) cubetas de quartzo; (B) balança analítica; (C) a- câmara de decomposição térmica; b- leitor; c- espectrômetro; (D) espectrômetro ligado a um computador.

Durante a pirólise da amostra, diferentes espécies de mercúrio são convertidas em Hg^0 (mercúrio elementar). A concentração é medida no comprimento de 253,7 nm, com correção de *background* por efeito Zeeman. Este consiste na aplicação de um campo magnético alternado que desdobra a linha de absorção em três componentes: π , que permanece na mesma posição e dois componentes σ , com comprimentos de onda maior e menor que π . A absorção total é medida na ausência de campo magnético enquanto a absorção do *background* é medida durante a aplicação do campo magnético. Neste caso a componente π é removida com um polarizador e as componentes σ não se sobrepõem ao espectro de emissão da lâmpada, de forma que só a absorção de *background* é medida.

Este método é bastante prático e rápido, pois dispensa a digestão ácida das amostras, sendo apenas necessário um simples processo de preparação que consiste na secagem, cominuição e homogeneização das amostras.

Nas análises de solo e vegetação utilizou-se alíquotas de aproximadamente 0,2 a 0,5 g (pesadas em balança analítica). As porções-teste foram introduzidas em cubetas de quartzo (Figura 6.8 A e B), e inseridas na câmara de decomposição térmica, onde as amostras foram aquecidas até 800 °C para a completa decomposição dos compostos de Hg em Hg⁰. O mercúrio em estado gasoso (Hg⁰) é carregado até o caminho óptico, onde os átomos absorvem a radiação do espectro emitido pela lâmpada (Figura 6.8 C).

Os resultados das análises são mostrados em um monitor de computador ligado ao espectrômetro um minuto após a amostra da cubeta ser inserida na câmara de decomposição térmica (Figura 6.8 D).

As análises dos solos e das duas espécies de plantas foram realizadas em etapas diferentes, embora a preparação das alíquotas destes materiais tenha sido a mesma. Após a análise, todo o material inserido nas cubetas de quartzo foi descartado.

Antes de se iniciar qualquer análise de matriz sólida através do Portable Zeeman Mercury Analyser no laboratório LEMA, o equipamento é calibrado com 3 a 5 porções do material de referência certificado SRM 2709 (San Joaquin Soil, NIST, USA), na qual a fração em massa de Hg é $1,40 \pm 0,08 \mu\text{g/g}$. A curva de calibração é aceita quando o coeficiente de correlação é 0,98.

Abaixo segue o fluxograma com as etapas de preparação e análise das amostras de matrizes sólidas através do Portable Zeeman Mercury Analyser (Figura 6.9).

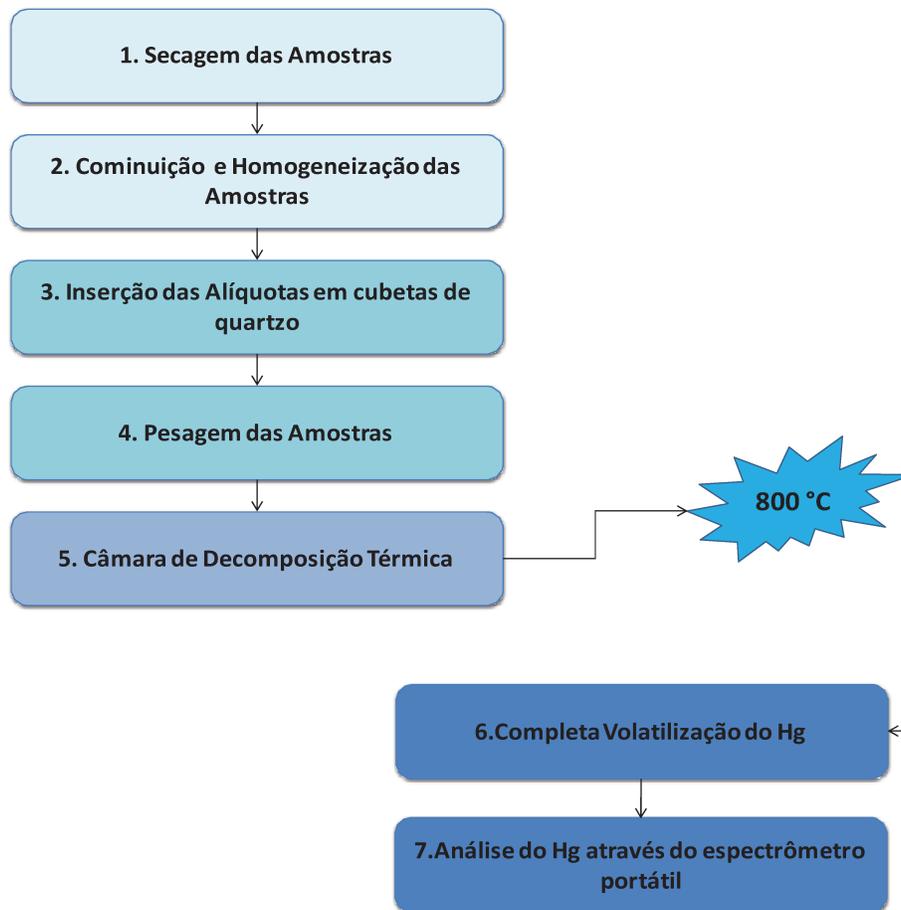


Figura 6.9 Fluxograma descrevendo as etapas de preparação e análise das amostras de matrizes sólidas (solo e vegetação) pelo espectrômetro Portable Zeeman Mercury Analyser.

6.3. Tratamento dos Dados

O tratamento dos dados geoquímicos de Hg gasoso obtidos *in situ* no solo e no ar e das amostras de matrizes sólidas analisadas em laboratório foi realizado com os softwares Excel, P-RES, Geosoft e ArcGis.

Os dados foram organizados conforme o tipo de amostra, e no caso de Hg gasoso no solo, separados pela profundidade de amostragem. Cada conjunto de dados foi discriminado estatisticamente pelo cálculo de estimadores estatísticos como valor mínimo, média, mediana, 1° e 3° quartil, valor máximo e desvio padrão.

Ainda em ambiente Excel, foram gerados os histogramas e diagramas de frequência acumulada em forma de uma curva prob-normal, com escala logarítmica na ordenada e aritmética na abscissa. Este tipo de gráfico é útil para separar populações.

Na individualização das populações amostrais também foi utilizado o programa P-RES desenvolvido por Bentzen & Sinclair (2000), com base no Método de Sinclair, o qual utiliza o traçado da curva de frequência acumulada inversa, identificando os chamados “pontos de inflexão”, onde ocorre uma mudança na tendência da curvatura, o que permite separar seções da curva que originam retas após o recálculo das respectivas frequências.

O P-RES é um software muito eficaz na individualização e determinação do grau de superposição entre as diferentes populações, porém tem a limitação de funcionar apenas em ambiente DOS e de gerar gráficos que não podem ser salvos como imagens.

Os mapas/seções geológica e *grids* geoquímicos foram confeccionados com os programas ArcGis e Geosoft, respectivamente. Estes dois programas funcionam através da vetorização de dados espacialmente referenciados associados a um conjunto de informações carregadas na forma de planilhas e banco de dados.

A fim de prever o valor da concentração de Hg em um ponto não amostrado, de modo a identificar alguma tendência no comportamento dos dados geoquímicos, mapas e *grids* geoquímicos foram gerados a partir da interpolação dos dados conhecidos.

Os mapas e *grids* de interpolação são boas ferramentas para se extrapolar informações de um determinado dado geoquímico pontual, espacialmente referenciado.

A base de muitos métodos de interpolação é a mesma, na qual o valor de um ponto a ser predito (Z) é a somatória do produto entre o valor da variável de um ponto conhecido (Z_i) por um peso calculado (λ_i) para os pontos i , variando de 1 até N , onde N representa o número total de pontos considerados.

$$Z = \sum_{i=1}^n \lambda_i Z_i$$

Os métodos mais comuns de interpolação são: Vizinho mais Próximo, Vizinho Natural, Triangulação Linear, Triangulação de Delaunay, Inverso da Potência da Distância (sendo o IQD, Inverso do Quadrado da Distância o mais utilizado), Mínima Curvatura, Regressão Polinomial, Krigagem e Máxima Entropia Bayesiana.

A Tabela 6.2 publicada por Landim (2000) apresenta de modo simplificado e prático uma comparação qualitativa em relação às vantagens e desvantagens de utilizar alguns dos métodos de interpolação descritos acima.

Tabela 6.2 Comparativo qualitativo de diferentes métodos de interpolação (Fonte: Landim, 2000)

Algoritmo	Fidelidade aos dados originais	Suavidade das curvas	Velocidade de computação	Precisão geral
Triangulação	1	5	1	5
Inverso da Distância	3	4	2	4
Superfície/ Tendência	5	1	3	2
Mínima Curvatura	4	2	4	3
Krigagem	2	3	5	1

1=melhor | 5=pior

Com base nas recomendações de Landim (2000), para o presente estudo, o método de interpolação escolhido para a confecção dos *grids* geoquímicos foi o de Triangulação de Vizinhos Naturais, no qual as amostras espacialmente referenciadas (com coordenadas XY) constituem os vértices de triângulos que se conectam com as amostras mais próximas (Figura 6.9).

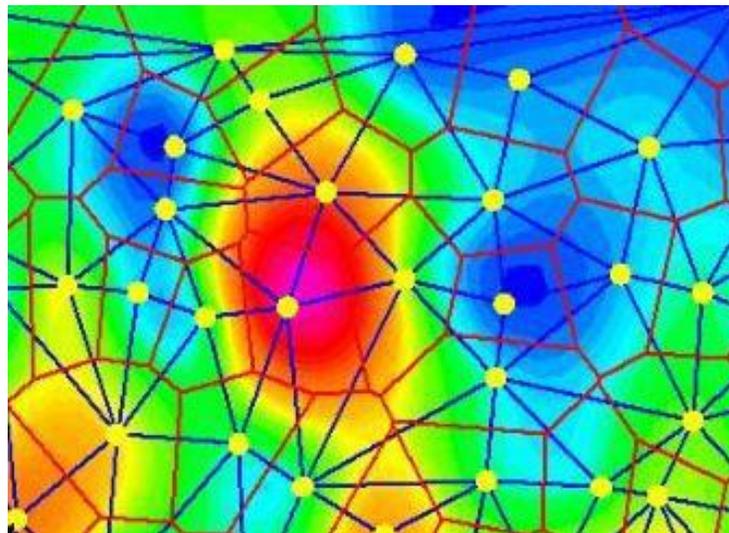


Figura 6.10 Grid ilustrativo de Triangulação de Vizinhos Naturais, onde os pontos amarelos são as amostras, a linha azul caracteriza a triangulação, e a linha em vermelho representa as células de Voronoi.

O método da Triangulação de Vizinhos Naturais difere dos demais por não extrapolar os valores das amostras, resolvendo a interpolação somente para o interior do domínio dos dados.

Na interpolação é usada a média ponderada dos pontos vizinhos, com os pesos proporcionais às respectivas áreas. Células de Voronoi são usadas para avaliar os pesos dos pontos. A célula de

Voronoi consiste na divisão do espaço em polígonos, em que cada polígono constitui o conjunto de pontos do espaço mais próximo de um dado ponto, do conjunto de todos os pontos. De um modo simplificado, o diagrama de Voronoi de dois pontos é a mediana do segmento que os une (Figura 6.9).

7. RESULTADOS

A seguir serão apresentados os resultados das medições de mercúrio gasoso no ar e nos solo e o mercúrio contido nas amostras solo e vegetação, coletados em uma única etapa de campo, realizado entre os dias 15 a 21 de agosto de 2010, ou seja, na estação de inverno, caracterizada especialmente por baixas temperaturas e pouca precipitação.

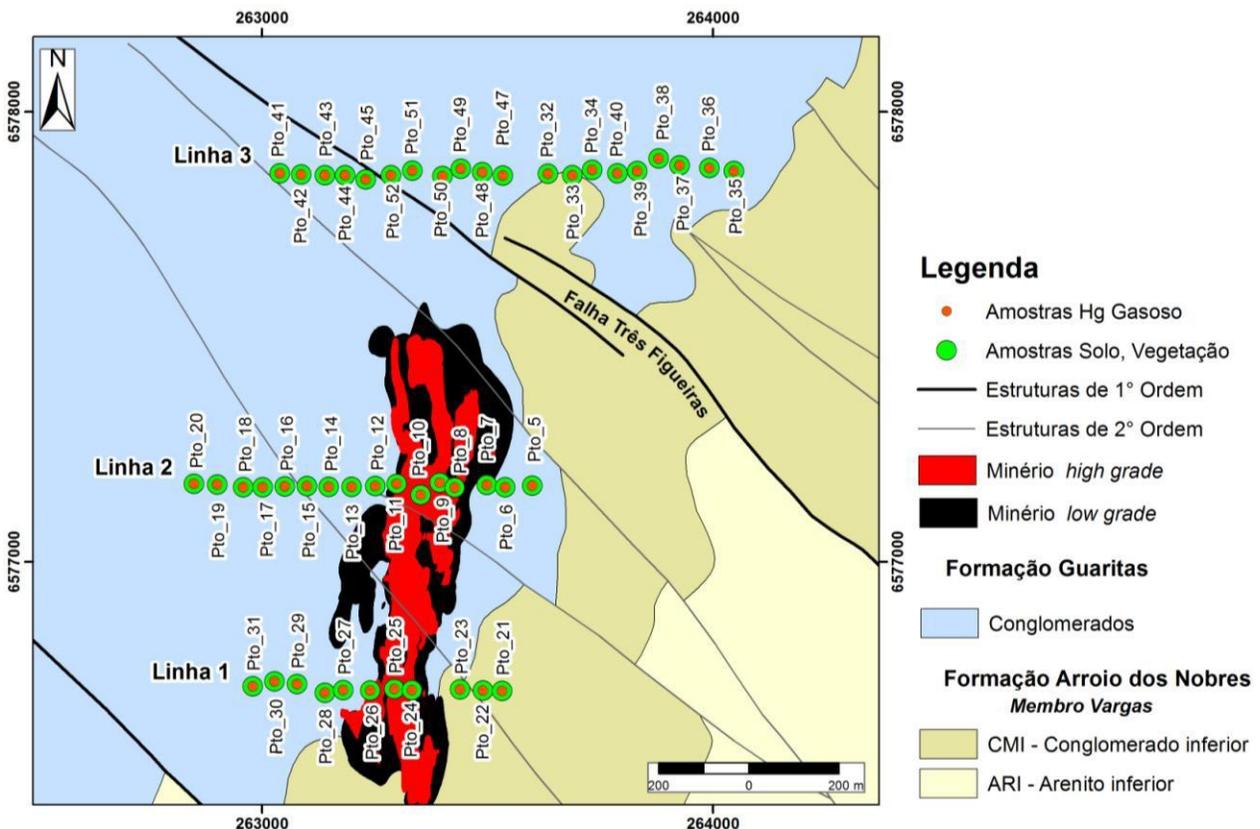


Figura 7.1 Mapa geológico com a localização das amostras de Hg gasoso, solo e vegetação. (Fonte do Mapa Geológico: Votorantim Metais, Projeto Santa Maria).

As concentrações de Hg gasoso no solo foram medidas *in situ*, em pontos de coleta previamente planejados, dispostos em linhas de amostragem que atravessam a projeção do corpo

de minério *high grade* (alto teor), caracterizado por teores de $Zn+Pb \geq 3\%$, e o minério de *low grade* (baixo teor), caracterizado por teores de $Zn + Pb$ entre $0,5\%$ a 3% (Figura 7.1).

Todos os resultados químicos das amostras de mercúrio gasoso, solo e vegetação estão organizados em planilhas no Anexo I desta dissertação.

7.1. Mercúrio gasoso no ar e solo

A distribuição da concentração média de Hg atmosférico na área de estudo mostra um aumento constante à medida que se caminha de uma área não afetada pelas mineralizações de Zn-Pb-Cu ou pela atividade de mineração das Minas do Camaquã (trecho A ao B vide Figura 6.2), e segue para uma área onde as concentrações de Hg atmosférico estão dentro do raio de influência da mineralização/mineração (trecho B ao C vide Figura 6.2), como pode ser visto no gráfico da Figura 7.2.

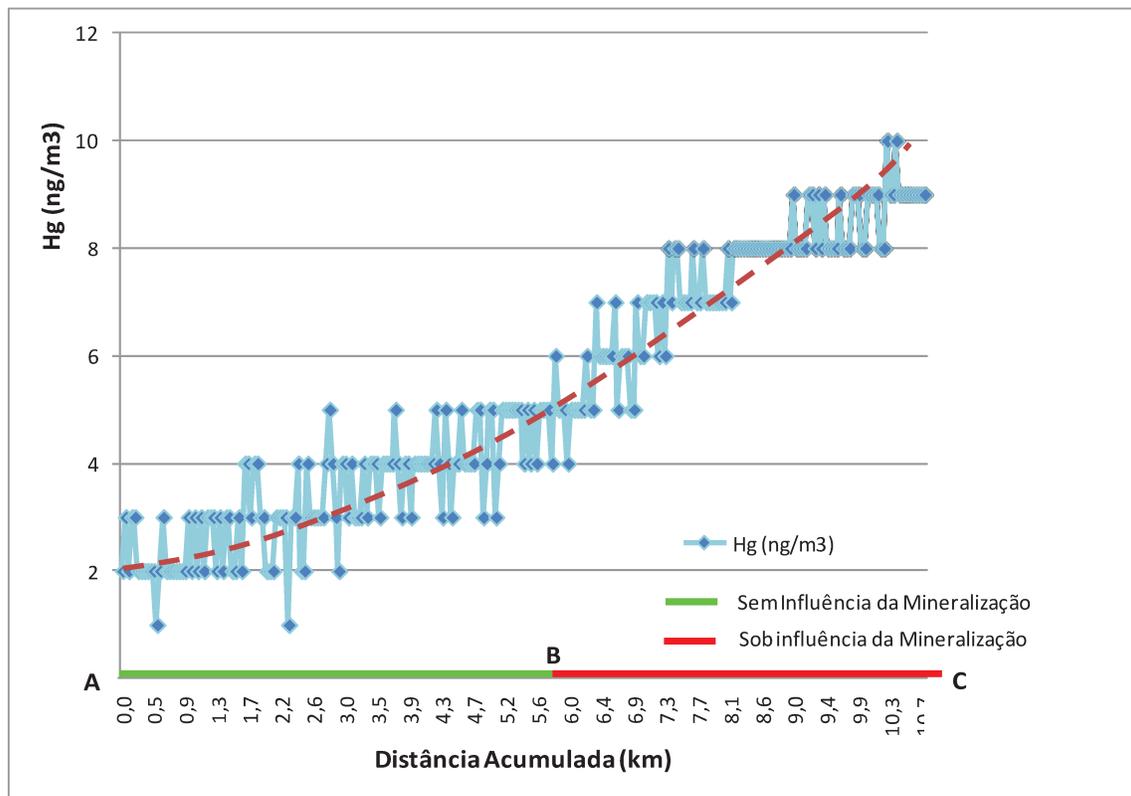


Figura 7.2 Distribuição da concentração média de Hg atmosférico ao longo do percurso.

Os resultados de Hg atmosférico possuem uma distribuição bimodal (Figura 7.3), confirmando a existência de duas populações de amostras. A população denominada de A_{atm} , cuja moda é 4 ng/m^3 , exibe baixas concentrações de Hg atmosférico e a população B_{atm} , cuja moda é 8 ng/m^3 , exibe concentrações intermediárias a alta.

Os limites entre as populações identificadas no histograma são definidos com base no cálculo dos limiares estatísticos, obtidos através da média (μ) e do desvio padrão (σ) de cada população. O limiar inferior (LI) de uma população é igual a média da concentração de Hg desta população (μ) subtraída de duas vezes o desvio padrão (σ) da população. E o limiar superior (LS), é a média da concentração de Hg mais duas vezes o desvio padrão.

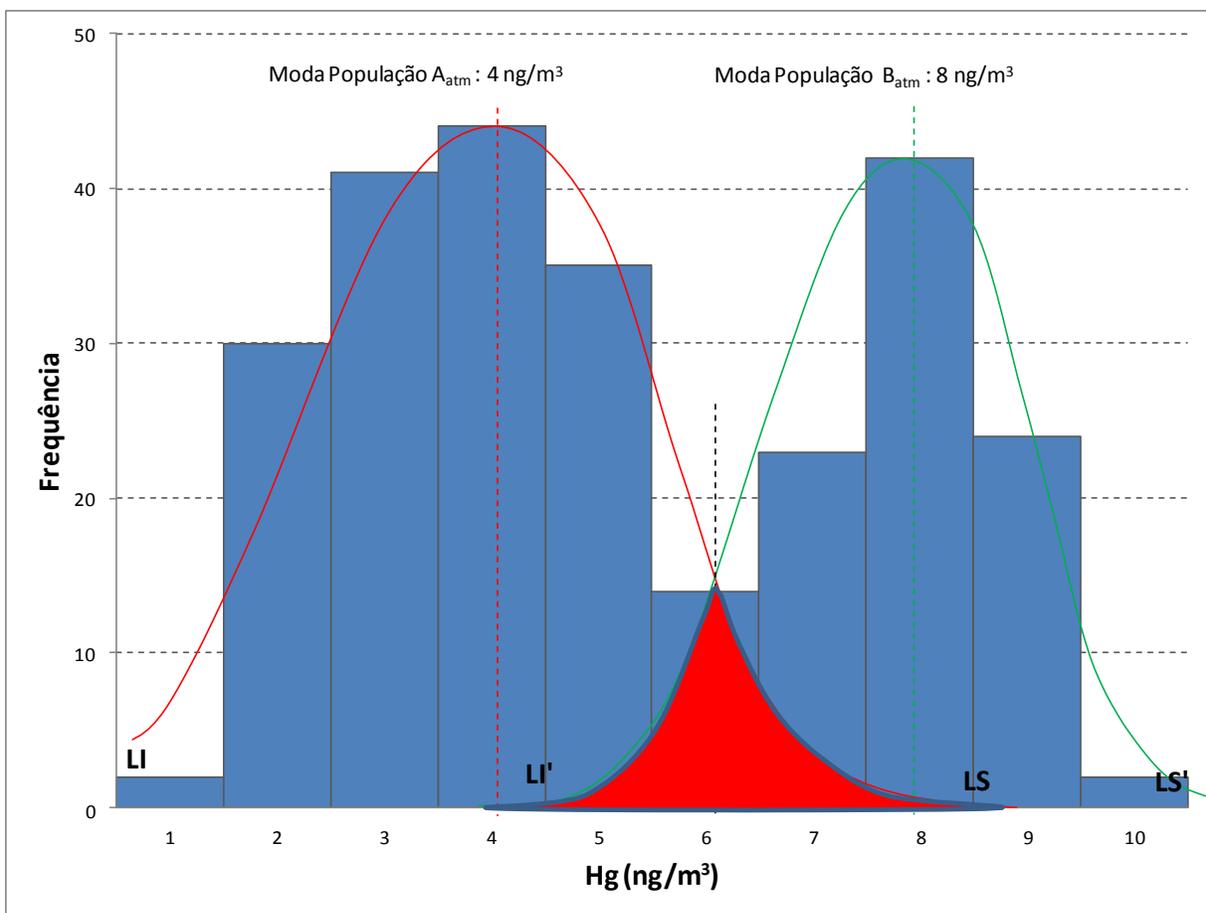


Figura 7.3 Histograma das medidas da concentração média de Hg atmosférico.

Geralmente, o LI da população, caracterizada pelas baixas concentrações de Hg gasoso, é negativo. Deste modo, é conveniente assumir o valor mínimo da concentração de Hg gasoso como LI desta população. Em alguns casos, o valor do limiar superior (LS) da população de

baixa concentração de Hg gasoso (População A_{atm}) e o valor do limiar inferior (LI') da população de altas a moderadas concentrações de Hg gasoso (População B_{atm}), também precisam ser ajustados, já que na maioria das vezes existe uma zona de sobreposição/interferência entre uma população e outra (área em vermelho do histograma da Figura 7.3). Nestes casos, para simplificar, assume-se um valor mediano entre o LI' e o LS das diferentes populações.

A curva de concentração de Hg gasoso transformado em logaritmo versus a frequência acumulada pode auxiliar na definição do real valor que limita as populações, dado pelo ponto de inflexão da curva de frequência acumulada.

A Tabela 7.1 resume os valores do limiar inferior (LI), média (μ) e limiar superior (LS) das populações A_{atm} e B_{atm} de Hg atmosférico, e também são apresentados valores intermediários entre a média e o LI, e, a média e o LS de cada população, obtidos pela subtração e soma de apenas um desvio padrão em relação à média.

Tabela 7.1 Limiar inferior (LI), média (μ) e limiar superior (LS) das Populações A_{atm} e B_{atm}

Hg Atmosférico						
LI	$\mu - \sigma$	μ	$\mu + \sigma$	LS	Populações	N° Amostras
$\mu - 2\sigma$				$\mu + 2\sigma$		
6	7,28	8,05	8,83	10	A_{atm} : 35%	91
1	2,48	3,73	4,99	6	B_{atm} : 65%	166

Com base na partição de população apresentada acima, o *background* de Hg atmosférico foi definido a partir população de baixas concentrações de Hg gasoso no ar (Pop A_{atm}), isto é, o conjunto de amostras coletadas na área sem influência da mineralização/mineração. Desta forma os valores de fundo ou de *background* de Hg atmosférico para região das Minas do Camaquã variam 1 a 6 ng/m³.

O Hg gasoso aprisionada nos poros do solo foi medido durante 34 segundos em todos os pontos de coleta, imediatamente após a perfuração de um buraco no solo, com uma cavadeira boca-de-lobo, totalizando 34 leituras nas profundidades de 30 cm e 50 cm. Esse tempo de medição com o espectrômetro foi definido com base em testes realizados em pontos de controle na área de estudo, nos quais se observou que durante os 15 primeiros segundos, ou seja, entre a primeira e a décima quinta medição após a escavação, eram obtidas as maiores concentrações de Hg gasoso no solo. Após esse intervalo de tempo, as concentrações de Hg gasoso no solo

estabilizavam e permaneciam constantes e próximas ao *background* de Hg gasoso no ar, ou seja, o Hg atmosférico (Figura 7.4 e 7.5).

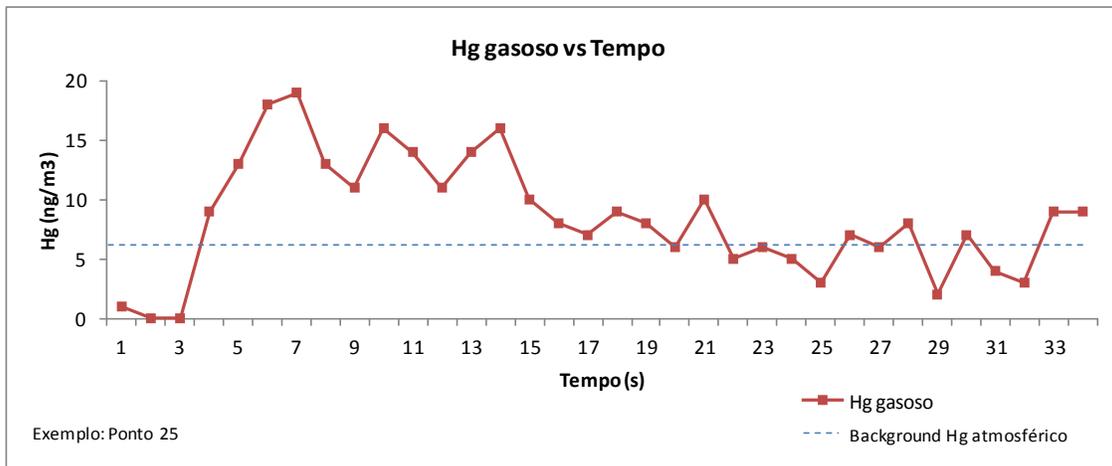


Figura 7.4 Gráfico de medidas da concentração de Hg gasoso ao longo do tempo de amostragem (Exemplo: Ponto de coleta 25).

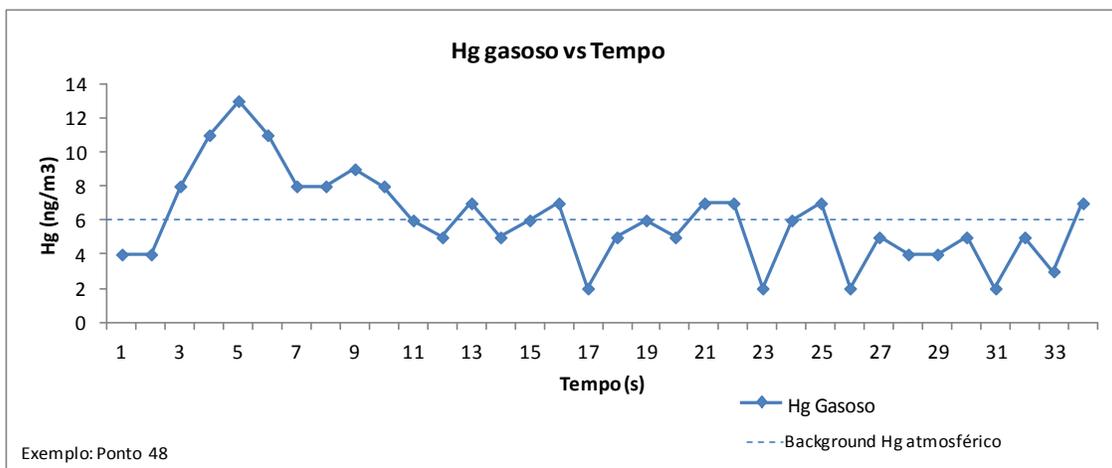


Figura 7.5 Gráfico de medidas da concentração de Hg gasoso ao longo do tempo de amostragem (Exemplo: Ponto de coleta 48).

Também foi observado que a concentração de Hg gasoso no solo apresentava positiva correlação com a profundidade, isto é, nas escavações mais profundas as concentrações de Hg gasoso eram maiores. Em alguns pontos de controle, foram medidas as concentrações de Hg gasoso nas profundidades de 30 cm, 50 cm, e 75 cm no perfil do solo, respectivamente. Esses se encontram no gráfico da Figura 7.6.

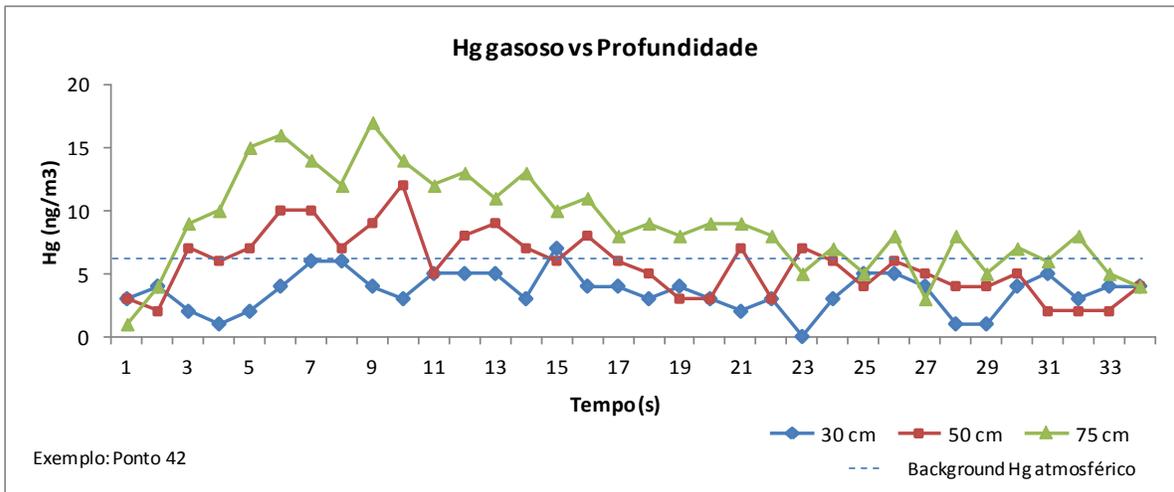


Figura 7.6 Gráfico da concentração de Hg gasoso em 30 cm, 50 cm e 75 cm (Exemplo: Ponto de coleta 42).

Embora fosse conveniente manter a amostragem de Hg gasoso nas três profundidades no perfil de solo, na prática, esta amostragem não se mostrou reprodutível em todos os pontos de coleta, devido ao perfil de solo na região das Minas do Camaquã ser pouco espesso (pouco desenvolvido). Por esse motivo, foi adotada a coleta de gases apenas nas profundidades de 30 cm e 50 cm.

As concentrações Hg gasoso no solo, na profundidade de 30 cm, também apresentam uma distribuição bimodal, como pode ser visto no histograma da Figura 7.7 e também pela curva de frequência acumulada da Figura 7.8, indicando a existência de duas populações amostrais distintas. A população denominada de Pop A', na qual são observadas as maiores frequências amostrais, é caracterizada por baixas concentrações de Hg gasoso, e a população denominada de Pop A, é caracterizada por valores medianos a altos de Hg gasoso no solo.

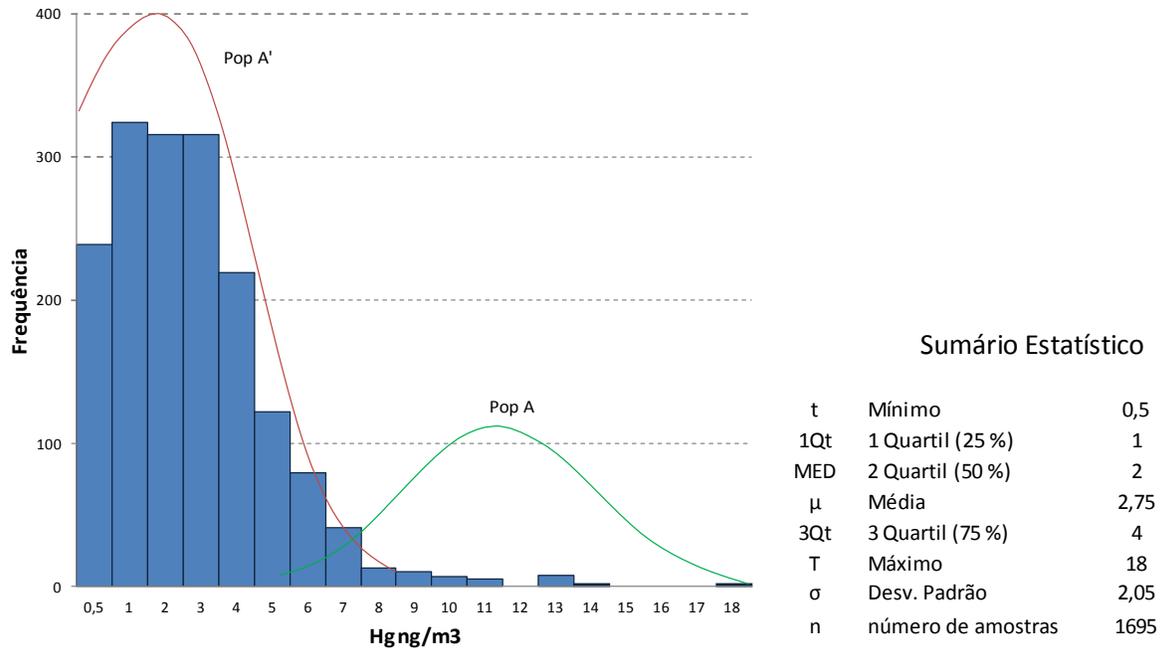


Figura 7.7 Histograma das medidas da concentração de Hg gasoso no solo em 30 cm.

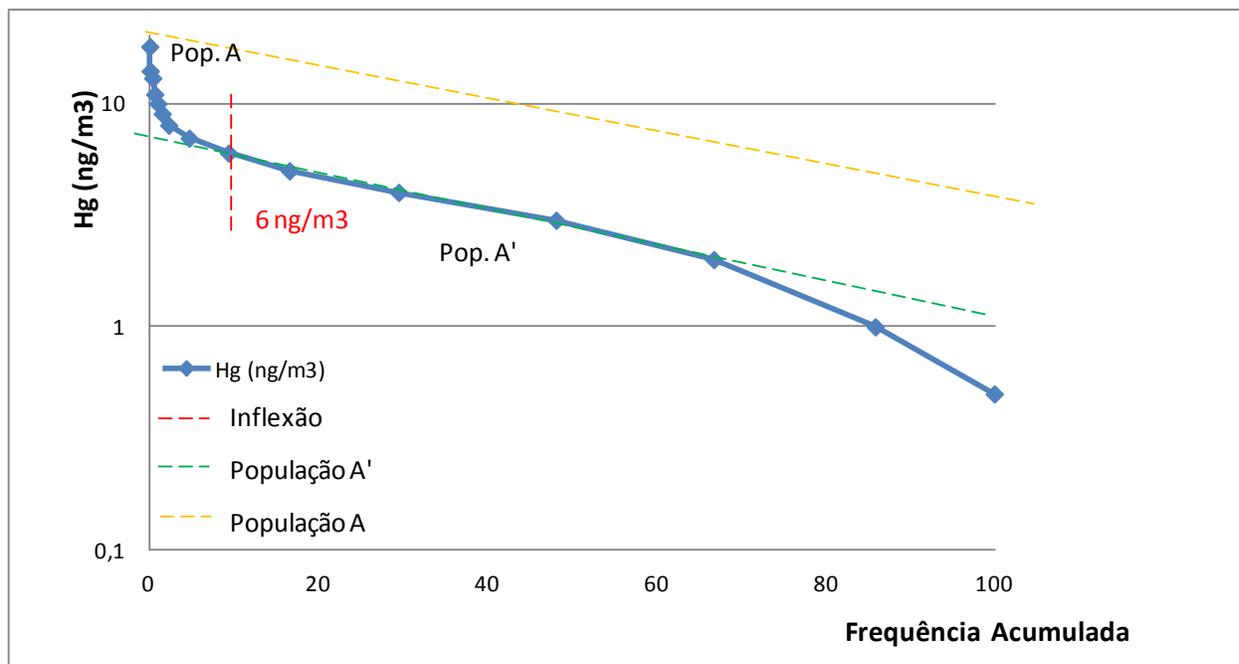


Figura 7.8 Gráfico de frequência acumulada das concentrações em log de Hg gasoso no solo em 30 cm.

O ponto de inflexão (linha tracejada vermelha) da curva de frequência acumulada, ilustrada no gráfico da Figura 7.8, no qual são relacionados os valores da concentração de Hg gasoso no

solo em 30 cm, transformados em logaritmos na ordenada, com os valores de frequência acumulada na abscissa, indica o limite entre as populações A' e A.

A população amostral A' é composta por 1615 amostras, representando 95% de todo o conjunto de determinações de Hg gasoso no solo na profundidade de 30 cm, e possui concentrações que variam 0,5 ng/m³ a 6 ng/m³. A concentração média (μ) de Hg gasoso desta população é de 2,5 ng/m³.

A população amostral A, composta por 80 amostras representa 5% de todo o conjunto de determinações de Hg gasoso no solo na profundidade de 30 cm, apresenta concentrações que variam 6 ng/m³ a 18 ng/m³. A concentração média (μ) de Hg gasoso desta população foi de 8,4 ng/m³.

A Tabela 7.2 resume os valores do limiar inferior (LI), média (μ) e limiar superior (LS) das populações A e A' de Hg gasoso analisado na profundidade de 30 cm. Na tabela também são apresentados valores intermediários entre a média e o LI, e, a média e o LS de cada população, obtidos pela subtração e soma de apenas um desvio padrão em relação à média.

Tabela 7.2 Limiar inferior (LI), média (μ) e limiar superior (LS) das Populações A e A'

Hg gasoso 30 cm						
LI	$\mu - \sigma$	μ	$\mu + \sigma$	LS	Populações	N° Amostras
$\mu - 2\sigma$				$\mu + 2\sigma$		
6	6,29	8,41	10,54	18	A: 5 %	80
0,5	0,79	2,47	4,05	6	A': 95%	1615

A distribuição dos resultados geoquímicos das amostras de Hg gasoso no solo, na profundidade de 50 cm, possui uma distribuição bimodal, como visto no histograma da Figura 7.9 e pela curva de frequência acumulada da Figura 7.10. Estes resultados indicam que este conjunto amostral também contém duas populações de amostras. Uma delas, denominada Pop B', na qual são observadas as maiores frequências amostrais, é caracterizada por baixas concentrações de Hg gasoso, e, a população denominada de Pop B, é caracterizada por valores medianos a altos de Hg gasoso no solo.

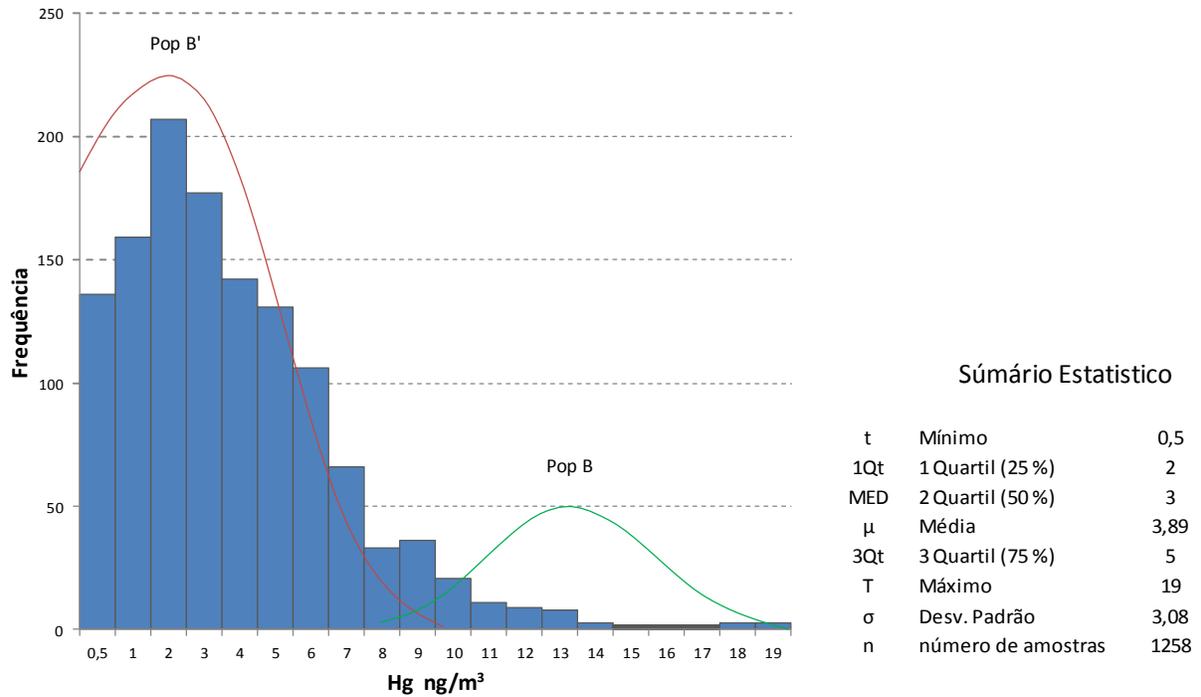


Figura 7.9 Histograma das medidas da concentração de Hg gasoso no solo em 50 cm.

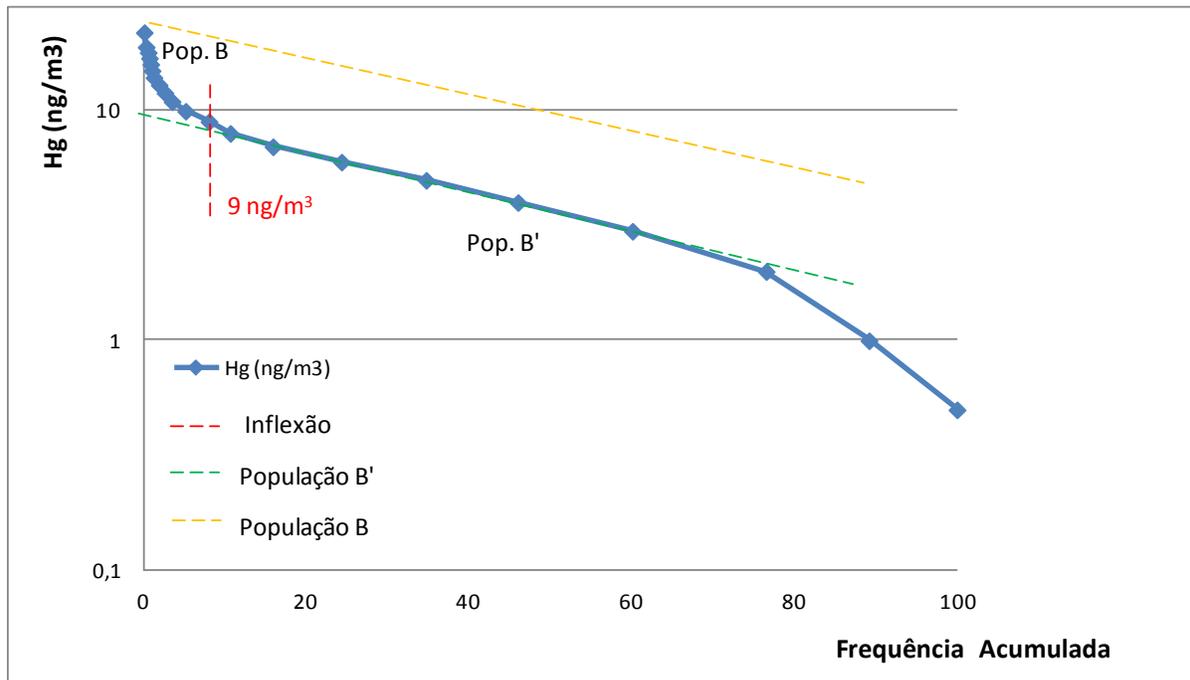


Figura 7.10 Gráfico de frequência acumulada das concentrações em log de Hg gasoso no solo em 50 cm.

A população amostral B' é composta por 1157 amostras, representando 92% de todo o conjunto de determinações de Hg gasoso no solo na profundidade de 50 cm, e possui

concentrações que variam $0,5 \text{ ng/m}^3$ a 9 ng/m^3 . A concentração média (μ) de Hg gasoso desta população é de $3,6 \text{ ng/m}^3$. Em contrapartida, a população amostral B é composta por 101 amostras, representando 8% do conjunto de determinações de Hg gasoso no solo na profundidade de 50 cm, e possui concentrações que variam 9 ng/m^3 a 19 ng/m^3 . A concentração média (μ) de Hg gasoso desta população é de $11,3 \text{ ng/m}^3$.

A Tabela 7.3 resume os valores do limiar inferior (LI), média (μ) e limiar superior (LS) da População B e B' de Hg gasoso analisado na profundidade de 50 cm, e também apresenta os valores intermediários entre a média e o LI e a média e o LS.

Tabela 7.3 Limiar inferior (LI), média (μ) e limiar superior (LS) das Populações B e B'

Hg gasoso 50 cm						
Li	$\mu - \sigma$	μ	$\mu + \sigma$	LS	Populações	N° Amostras
$\mu - 2\sigma$				$\mu + 2\sigma$		
9	8,37	11,27	14,17	19	B: 8 %	101
0,5	1,64	3,62	5,58	9	B': 92 %	1157

Ao relacionar os dados da concentração máxima de Hg gasoso em cada ponto de coleta (i.e. a máxima concentração de Hg gasoso dentre as 34 coletadas) com a distância acumulada entre as amostras de cada linha de amostragem, pode ser construído um perfil geoquímico de Hg gasoso no solo nas diferentes profundidades estudadas.

A definição dos valores anômalos, os quais podem ser considerados como a resposta da mineralização de Santa Maria em superfície, é dada com base na partição de populações e separação da população amostral com altos a moderados valores de Hg gasoso. Neste caso, elas são as populações A e B, caracterizadas por concentrações moderadas a altas de Hg gasoso no solo nas profundidades de 30 cm e 50 cm, respectivamente. De modo que, assumem-se como valores anômalos ou sob influência da mineralização, aqueles que estejam acima do limiar inferior das populações A e B, caracterizadas pelas altas concentrações de Hg.

Abaixo é apresentado o perfil geoquímico da linha 1 referente as amostras de Hg gasoso na profundidade de 30 cm. Neste perfil são relacionados os valores máximos da concentração de Hg gasoso, na ordenada, com a distância acumulada entre as amostras, na abscissa, de modo a tornar precisa a localização das amostras anômalas em relação mineralização projetada em superfície, que por sua vez também está identificada no gráfico da Figura 7.11.

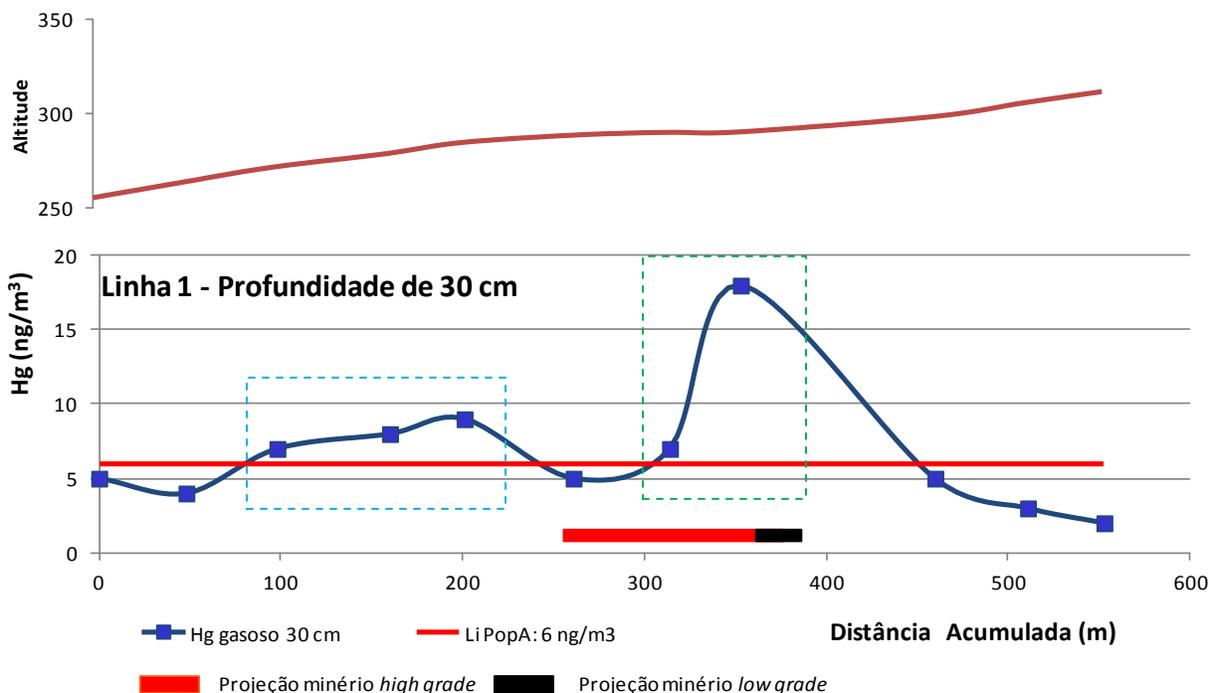


Figura 7.11 Perfil geoquímico das concentrações de Hg gasoso no solo em 30 cm na linha 1.

Conforme o perfil geoquímico da Figura 7.11, as maiores concentrações de Hg gasoso no solo na profundidade de 30 cm, ocorrem imediatamente acima da projeção do corpo de minério *high grade* em superfície, entre 300 a 450 metros aproximadamente (linha tracejada em verde). O valor máximo de Hg gasoso no solo, nesta profundidade, foi de 18 ng/m³. Adicionalmente, entre os 100 e 200 metros também há uma discreta anomalia, caracterizada por concentrações de Hg de até 9 ng/m³ (linha tracejada em azul), numa área onde não há mineralização conhecida.

As concentrações de Hg gasoso, na profundidade de 50 cm, no perfil geoquímico da linha 1 (Figura 7.12), geraram dois picos anômalos: um imediatamente acima da projeção do minério *high grade* em superfície, entre 280 a 370 m do perfil (linha tracejada em verde), cujo valor máximo da concentração de Hg gasoso foi de 19 ng/m³, e outro, entre 100 e 200 metros (linha tracejada em azul), com concentrações de Hg gasoso de 15 ng/m³, em uma área onde não há mineralização conhecida, similar ao que foi visto no perfil geoquímico de Hg gasoso em 30 cm.

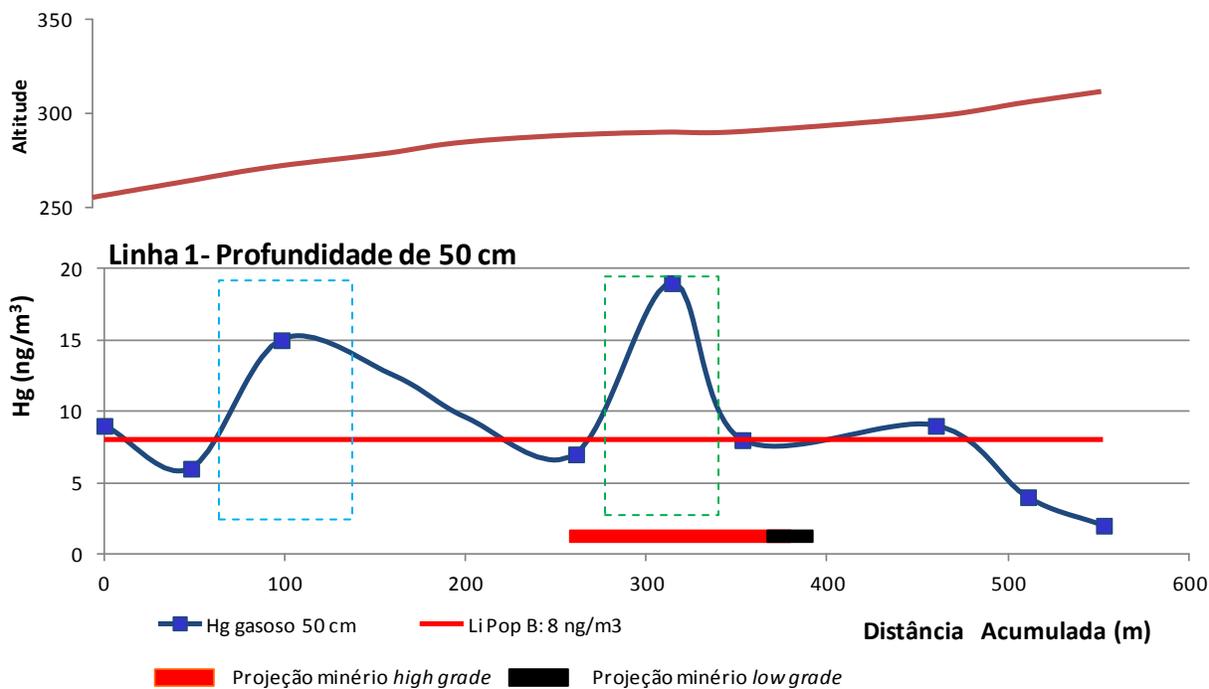


Figura 7.12 Perfil geoquímico das concentrações de Hg gasoso no solo em 50 cm na linha 1.

As concentrações de Hg gasoso medidas na profundidade de 30 cm ao longo da linha 2 de amostragem (Figura 7.13) também geraram repostas anômalas acima da mineralização de Santa Maria, com concentrações Hg gasoso de 11 ng/m^3 , entre 420 a 580 metros do perfil (linha tracejada em verde), imediatamente acima da projeção do minério *high grade*, e também 7 ng/m^3 , entre 180 a 270 metros do perfil (linha tracejada em azul), em uma área sem mineralização conhecida.

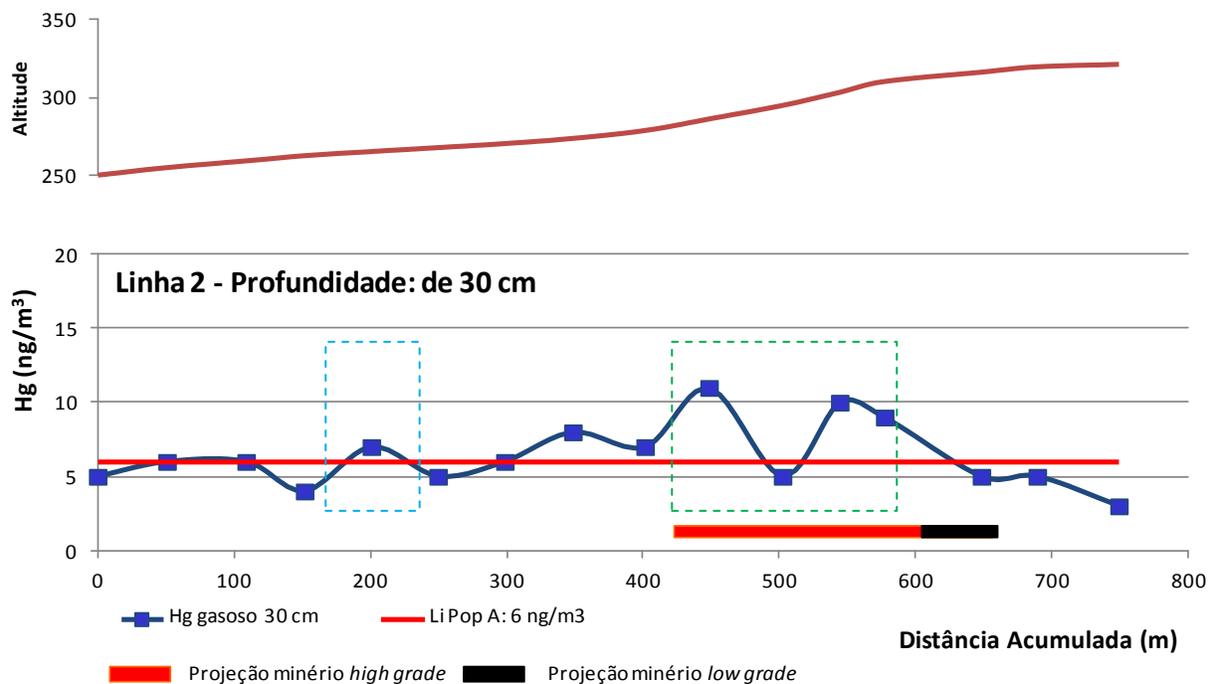


Figura 7.13 Perfil geoquímico das concentrações de Hg gasoso no solo em 30 cm na linha 2.

Na linha 2 de amostragem, as concentrações de Hg gasoso no solo obtidas na profundidade de 50 cm não geraram uma resposta correspondente à projeção da mineralização como visto nos perfis geoquímicos anteriores. Ao contrário, o que se observa são duas anomalias deslocadas em relação à projeção da mineralização em superfície (Figura 7.14, linhas tracejadas em azul e verde).

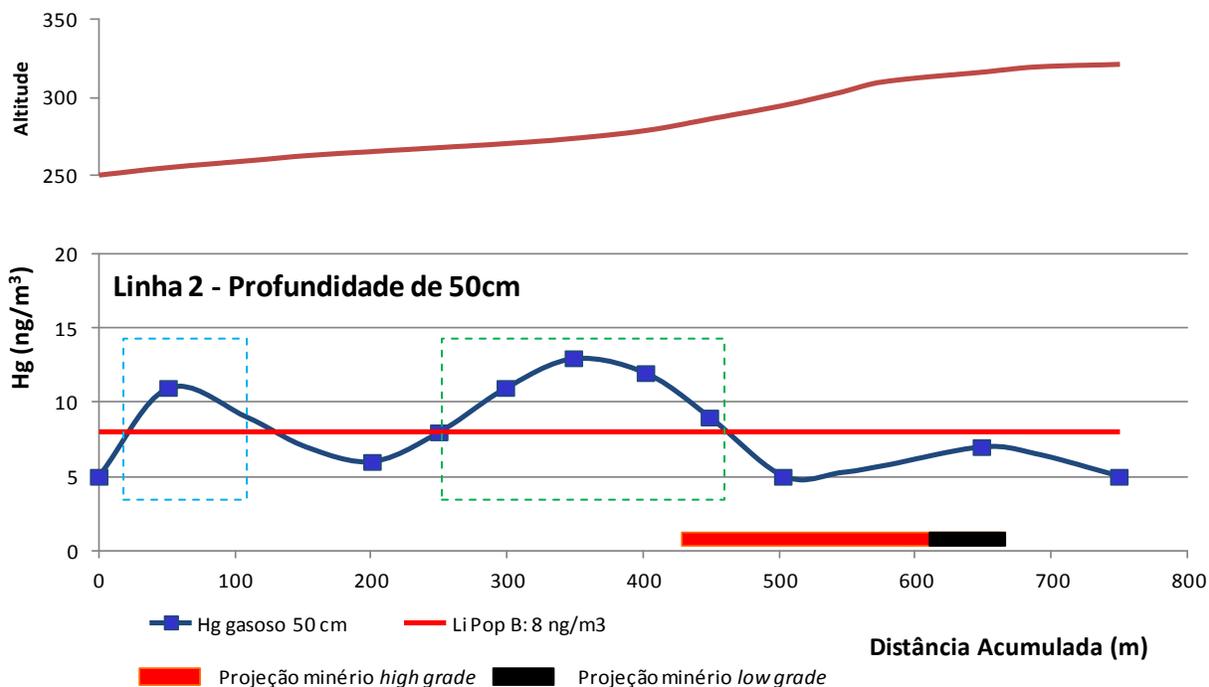


Figura 7.14 Perfil geoquímico das concentrações de Hg gasoso no solo em 50 cm na linha 2.

Na linha 3 de amostragem, localizada a norte no corpo de minério principal de Santa Maria, onde os furos de sondagem não interceptaram a mineralização, e não se sabe se há continuidade do corpo de minério, as concentrações de Hg gasoso obtidas na profundidade de 30 cm no solo, foram baixas (Figura 7.15). Quase todas as medidas de Hg gasoso desta profundidade se mantiveram abaixo ou muito próximas de 6 ng/m^3 , isto é, próximas ao *background* de Hg gasoso no solo em 30 cm. Somente duas amostras deste perfil coletadas entre 780 a 900 metros (linha tracejada em verde), apresentaram concentrações com valores de Hg gasoso de até 9 ng/m^3 e que são anômalas em relação às demais (Figura 7.15).

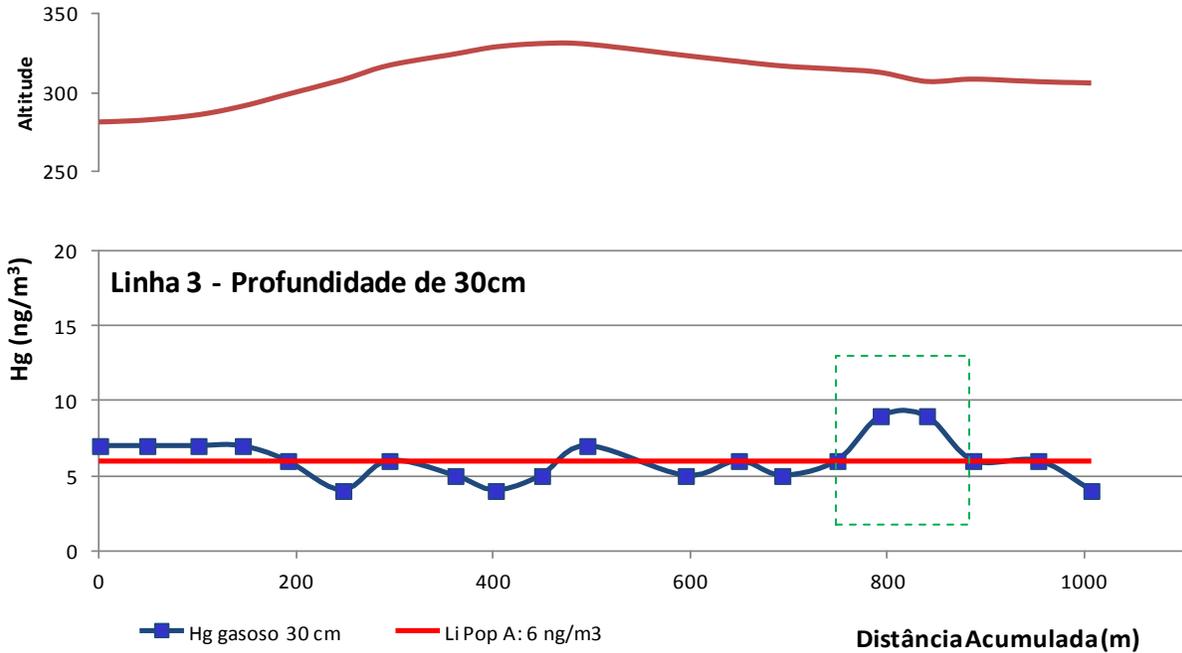


Figura 7.15 Perfil geoquímico das concentrações de Hg gasoso no solo em 30 cm na linha 3.

As concentrações Hg gasoso no solo na profundidade de 50 cm, na linha 3, geraram uma considerável anomalia entre 420 a 610 metros no perfil geoquímico (linha tracejada verde), com valores de até 15 ng/m³ de Hg (Figura 7.16).

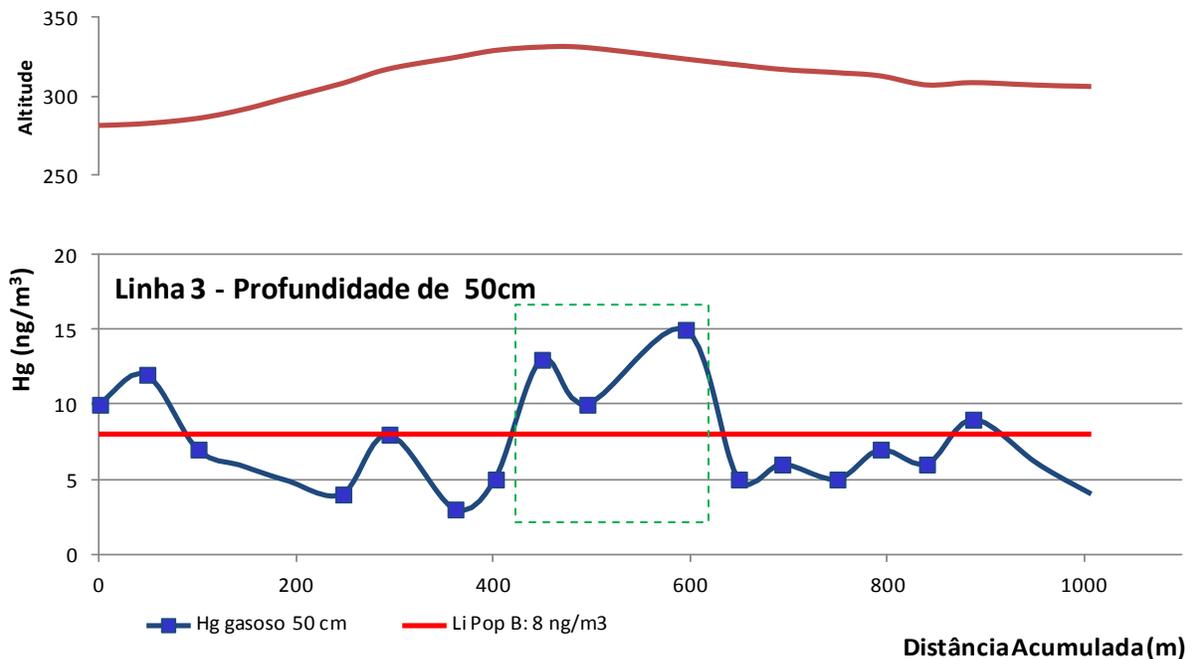


Figura 7.16 Perfil geoquímico das concentrações de Hg gasoso no solo em 50 cm na linha 3.

No *grid* geoquímico da Figura 7.17 são apresentados os dados interpolados da concentração máxima de Hg gasoso no solo na profundidade de 30 cm, classificados por intervalos percentílicos, onde as cores frias (verde) do *grid* representam as baixas concentrações de Hg, e as cores quentes (amarelo a vermelho) indicam concentrações moderadas a altas, ou seja, as anomalias geoquímicas. As maiores concentrações de Hg gasoso em 30 cm ocorrem imediatamente acima da mineralização de Santa Maria, nas linhas 1 e 2 de amostragem (L1 e L2 da Figura 7.17). Na linha 3 (L3) as concentrações de Hg geram dois picos anômalos: um acima da Falha Três Figueiras, e outro a leste desta estrutura.

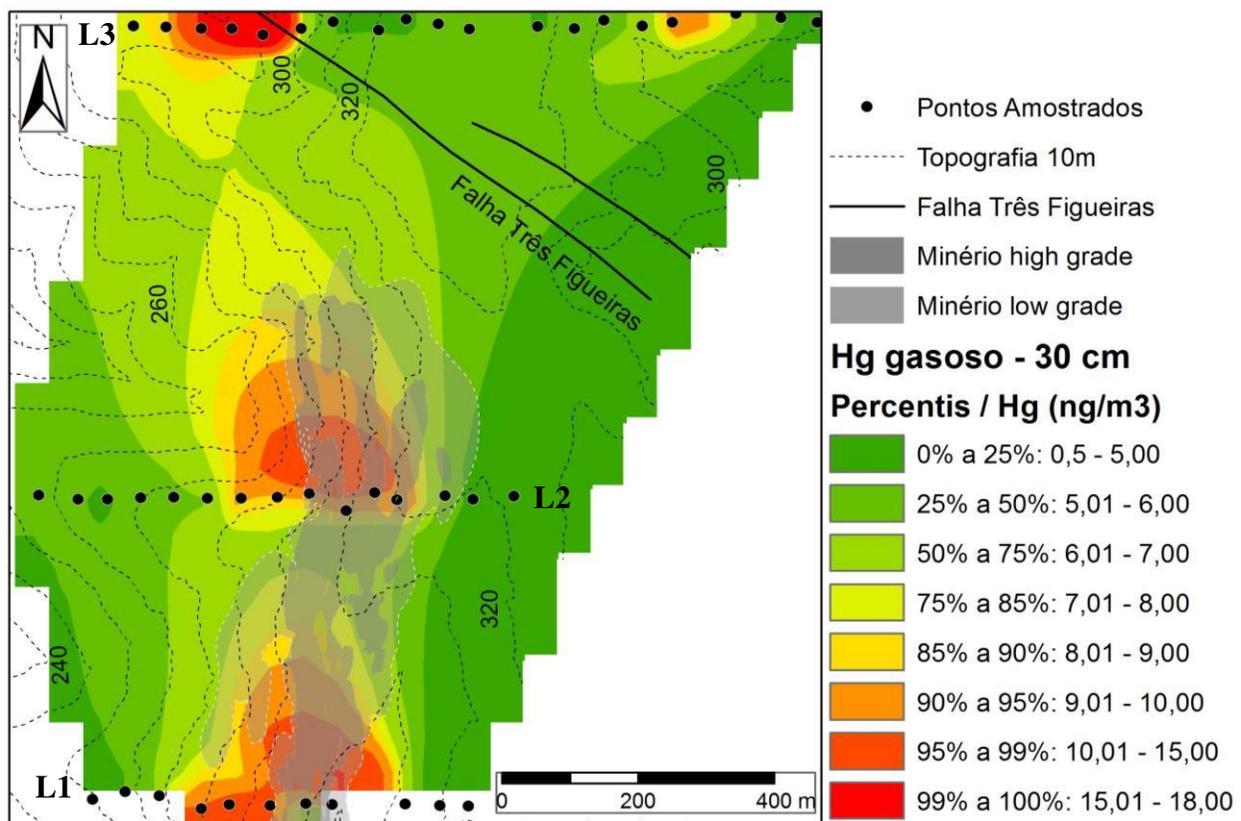


Figura 7.17 *Grid* geoquímico da concentração de Hg gasoso no solo na profundidade de 30 cm (L1: linha 1, L2: linha 2, L3: linha 3).

O *grid* da Figura 7.17 indica que as maiores concentrações de Hg gasoso, na profundidade de 30 cm, geram um *trend* geoquímico na direção NNW afetado a norte pela Falha Três Figueiras. O principal *trend* anômalo ocorre na encosta de um alto topográfico, que por sua vez está alinhado na direção NS, como pode ser visto no modelo 3D da Figura 7.18, no qual o *grid*

geoquímico aparece ajustado a topografia da área de estudo. O alto topográfico isola a anomalia geoquímica que se situa a leste da Falha Três Figueiras na linha 3 de amostragem.

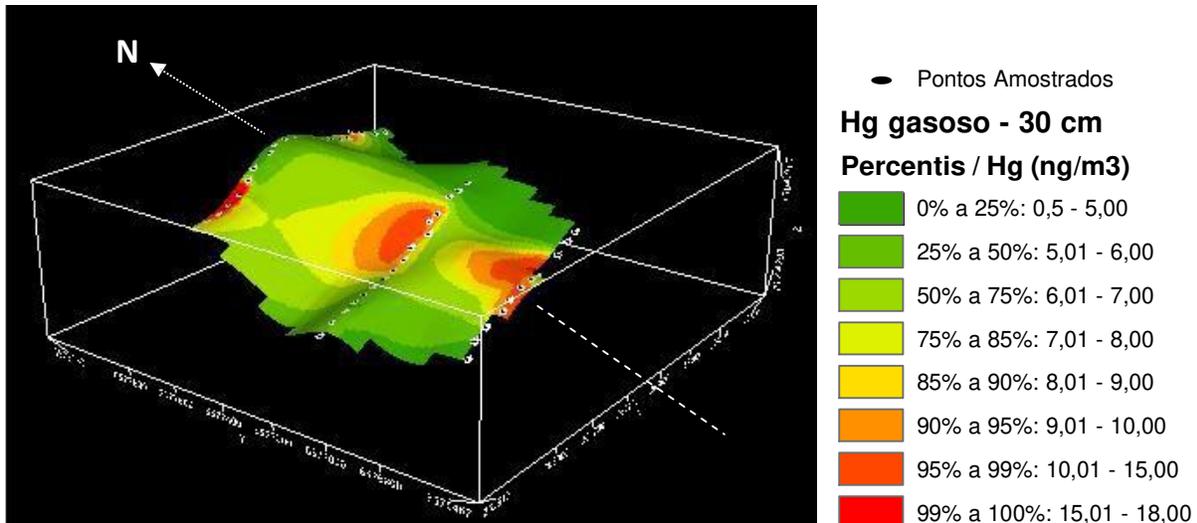


Figura 7.18 Modelo 3D com *grid* geoquímico da concentração de Hg gasoso no solo, em 30 cm, ajustado a topografia.

No *grid* geoquímico de Hg gasoso na profundidade de 50 cm (Figura 7.19) é possível observar que as maiores concentrações de Hg estão deslocadas para oeste em relação ao corpo de minério de Santa Maria nas linhas 1 e 2 de amostragem (L1 e L2). E, na linha 3 (L3) são observados dois picos anômalos: um acima da Falha Três Figueiras, e outro acima do alto topográfico que ocorre na área de estudo.

A interpolação dos resultados de Hg gasoso na profundidade de 50 cm, assim como os resultados para Hg gasoso na profundidade de 30 cm, gera um *trend* geoquímico na direção NNW (Figura 7.19).

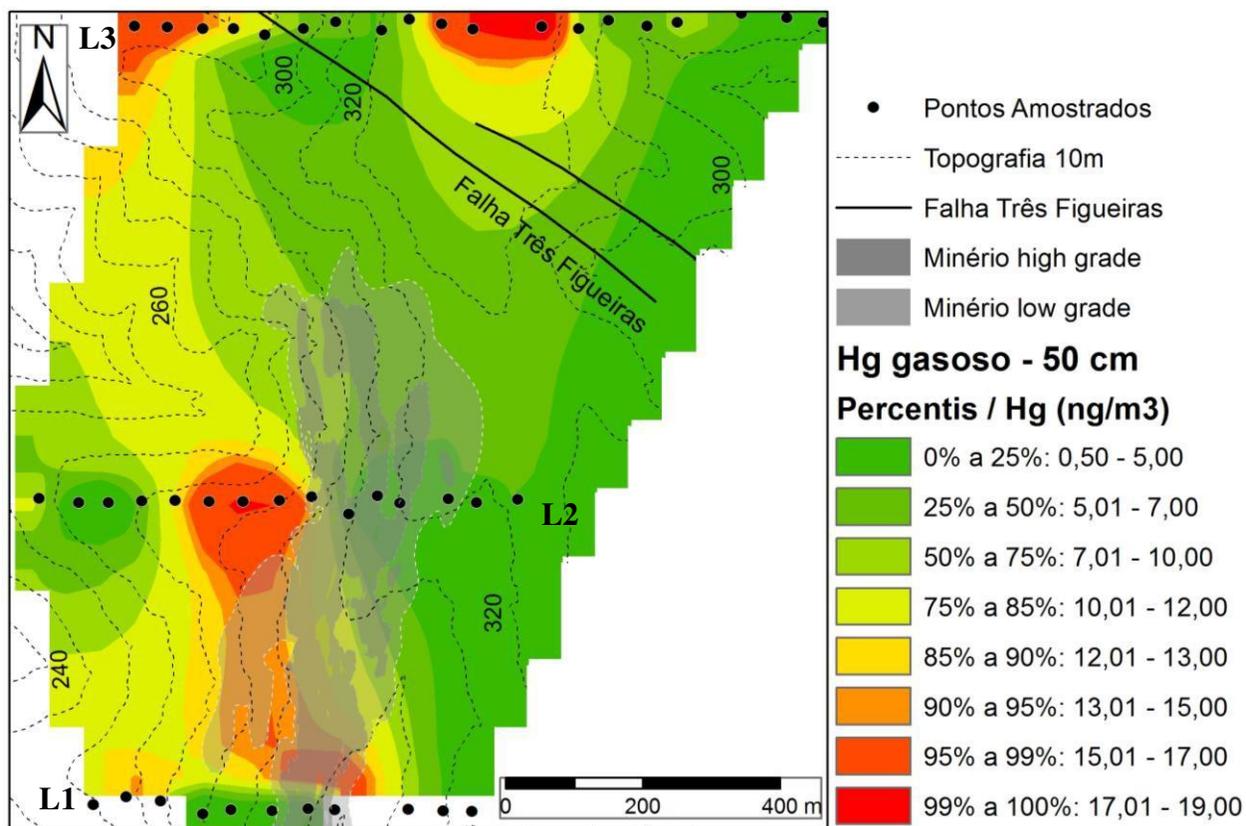


Figura 7.19 Grid geoquímico da concentração de Hg gasoso no solo na profundidade de 50 cm (L1: linha 1, L2: linha 2, L3: linha 3).

As maiores concentrações de Hg gasoso no solo, na profundidade de 50 cm, ocorrem em uma área rebaixada em relação ao alto topográfico de direção NS. Porém, também é observada uma anomalia isolada, no extremo norte da área, na porção mais elevada do relevo. (Figura 7.20).

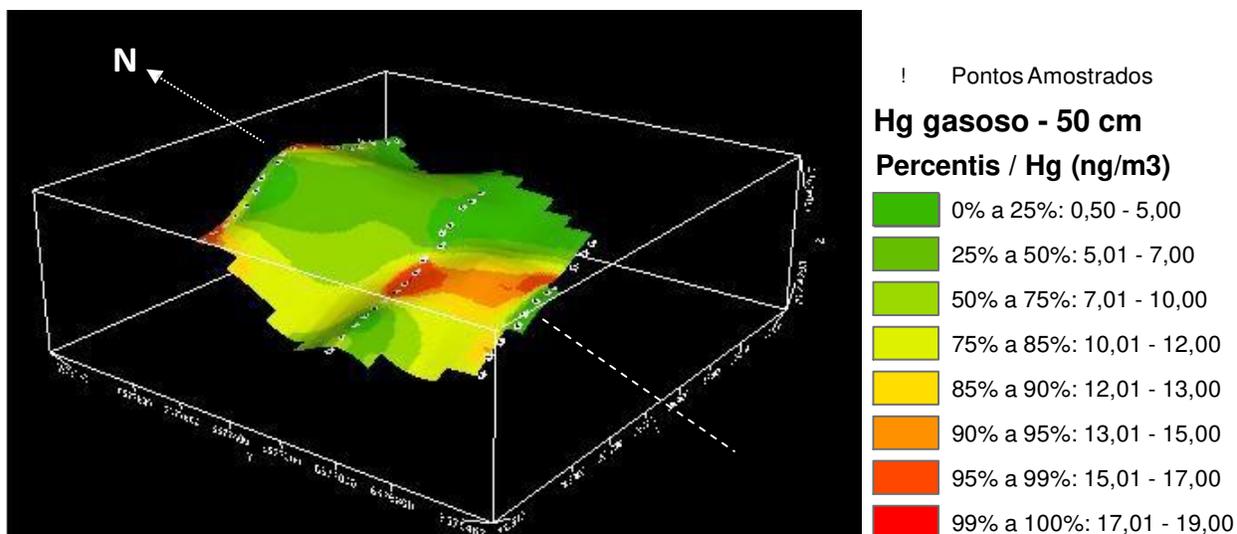


Figura 7.20 Modelo 3D com *grid* geoquímico da concentração de Hg gasoso no solo, em 50 cm, ajustado a topografia.

7.2. Mercúrio no solo e vegetação

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos de medição de Hg nas amostras de matrizes sólidas, analisadas em laboratório. Durante a etapa de campo, foram coletadas amostras de solos do horizonte B e C, em todos os pontos onde o Hg gasoso foi analisado. Os solos, classificados como B incipiente, B glei e C (litossolo), possuem distribuição bem definida dentro da área de estudo, como pode ser visto no mapa da Figura 7.21.

Os solos classificados como B incipiente, que recobrem praticamente toda a área de estudo, são arenosos, com contribuição de argila e óxidos de Fe e Al, o que lhes confere uma coloração avermelhada e textura franco-arenosa. Exibem pouca quantidade de matéria orgânica, são friáveis, e localmente nota-se a presença de minerais primários fracamente intemperizados (Figura 7.21).

Os solos do Horizonte B glei, estão restritos à porção nordeste da área de estudo, caracterizada por uma depressão do relevo, formando uma região alagada pelo acúmulo de águas das chuvas. Este tipo de solo é areno-argiloso, rico em matéria orgânica, redutor, e geralmente possui coloração marrom escuro e cores mosqueadas, devido à influência do lençol freático (Figura 7.21).

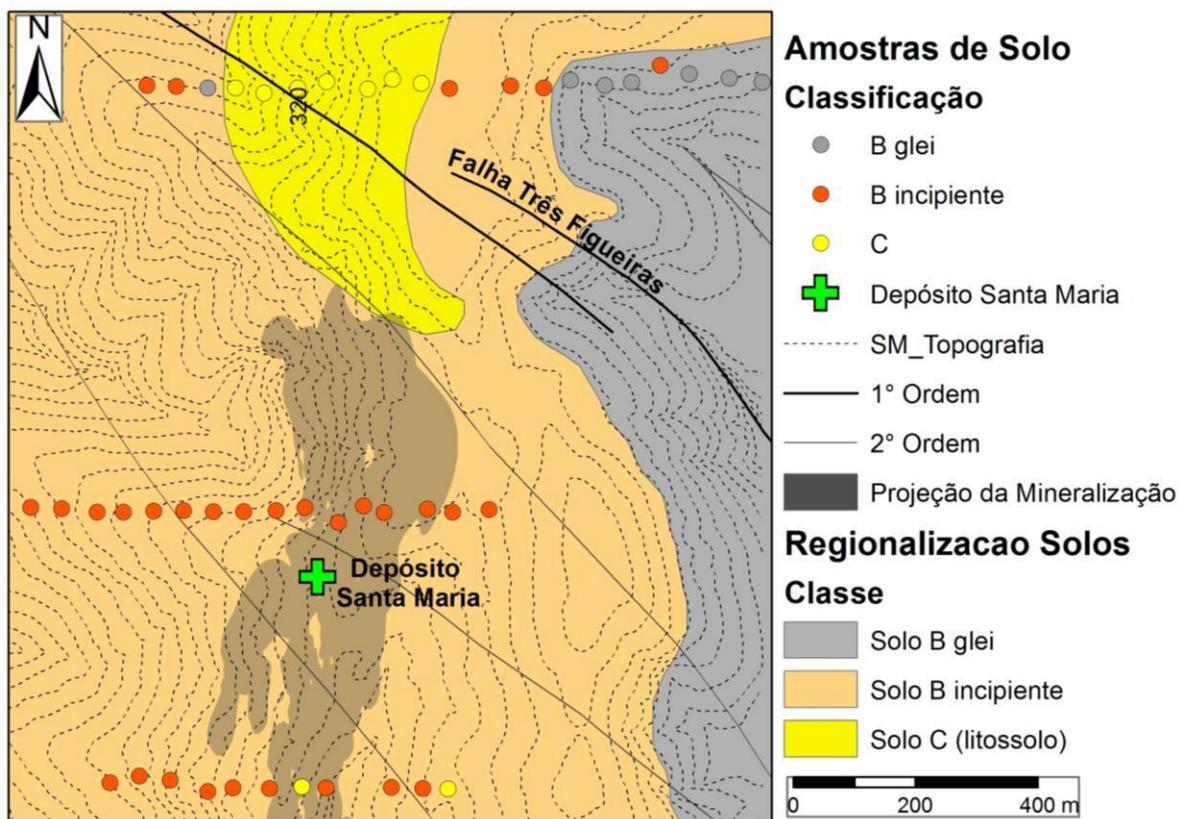


Figura 7.21 Mapa de distribuição dos diferentes tipos de solo na área de estudo.

O solo do Horizonte C ou Litossolo, também está restrito à encosta do principal desnível topográfico presente na área de estudo. É constituído por um material inconsolidado, relativamente pouco afetado por processos pedogenéticos, com fragmentos ou grandes blocos de rocha preservada. Este solo caracteriza-se pela ausência ou pouca expressão de propriedades identificadoras de qualquer outro horizonte principal (Figura 7.21).

Os resultados da fração em massa de Hg nas amostras de solo apresentam uma distribuição bimodal, conforme observado no histograma da Figura 7.22 e também pela curva de frequência acumulada da Figura 7.23, indicando a existência de duas populações amostrais distintas. A população denominada de Pop C', na qual são observadas as maiores frequências amostrais, é caracterizada por baixas frações em massa de Hg, e, a população denominada de Pop C, é caracterizada por valores medianos a altos de fração em massa de Hg.

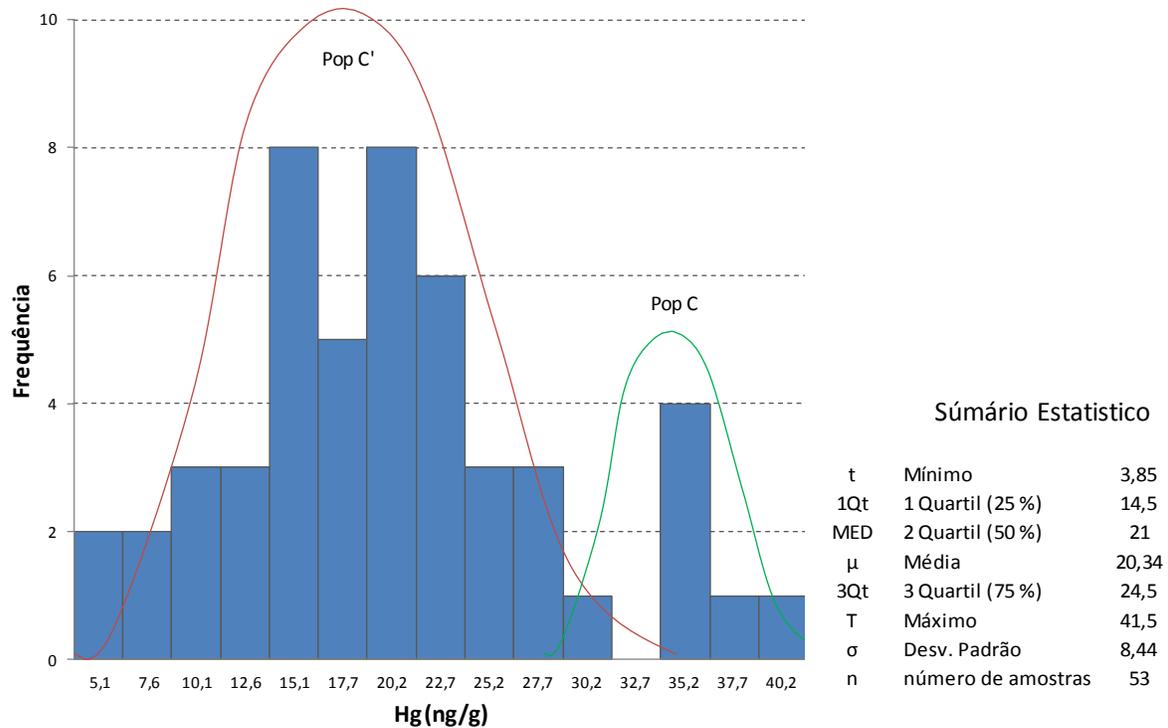
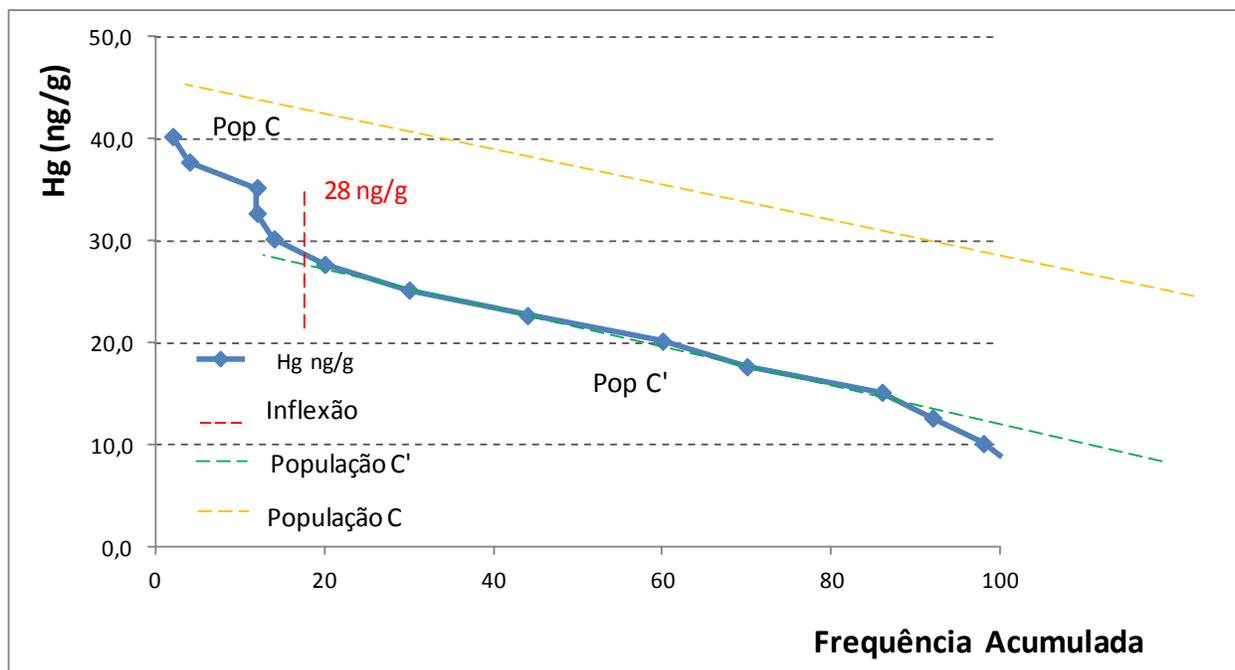


Figura 7.22 Histograma das frações em massa de Hg nas amostras de solo.



A população amostral C' é composta por 45 amostras e representa 85% das determinações de Hg no solo. Nesta população as frações em massa de Hg variaram entre 3,9 ng/g a 28 ng/g, com

média (μ) de 17,8 ng/g. A população amostral C é composta por 8 amostras, isto é, 15% do conjunto de determinações, e as frações em massa de Hg variaram de 28 ng/g a 41,5 ng/g, com média (μ) de 34,9 ng/g.

A Tabela 7.4 resume os valores do limiar inferior (LI), média (μ) e limiar superior (LS) da População C e C' de Hg no solo, e também apresenta os valores intermediários entre a média e o LI e a média e o LS.

Tabela 7.4 Limiar inferior (LI), média (μ) e limiar superior (LS) das Populações C e C'

Hg nas amostras de solo						
LI	$\mu - \sigma$	μ	$\mu + \sigma$	LS	População	N° Amostras
$\mu - 2\sigma$				$\mu + 2\sigma$		
28	30,9	34,9	38,8	41,5	C: 15%	8
3,9	11,7	17,8	23,8	28	C': 85%	45

O perfil geoquímico da linha 1 de amostragem (Figura 7.24), que correlaciona a fração em massa de Hg nas amostras de solo pela distância acumulada entre as amostras mostra que praticamente todas as amostras de Hg contêm menos que 28 ng/g Hg. Este valor distingue as amostras de solo com altas a moderadas valores de Hg da população, isto é, amostras que podem ser consideradas anômalas em relação àquelas com valores semelhantes ao *background* de Hg no solo.

Na linha 1 de amostragem, apenas uma amostra (linha tracejada em verde) apresentou valor de Hg no solo acima do valor de *background*, com 38 ng/g Hg, e foi coletada em área onde não há mineralização conhecida (Figura 7.24).

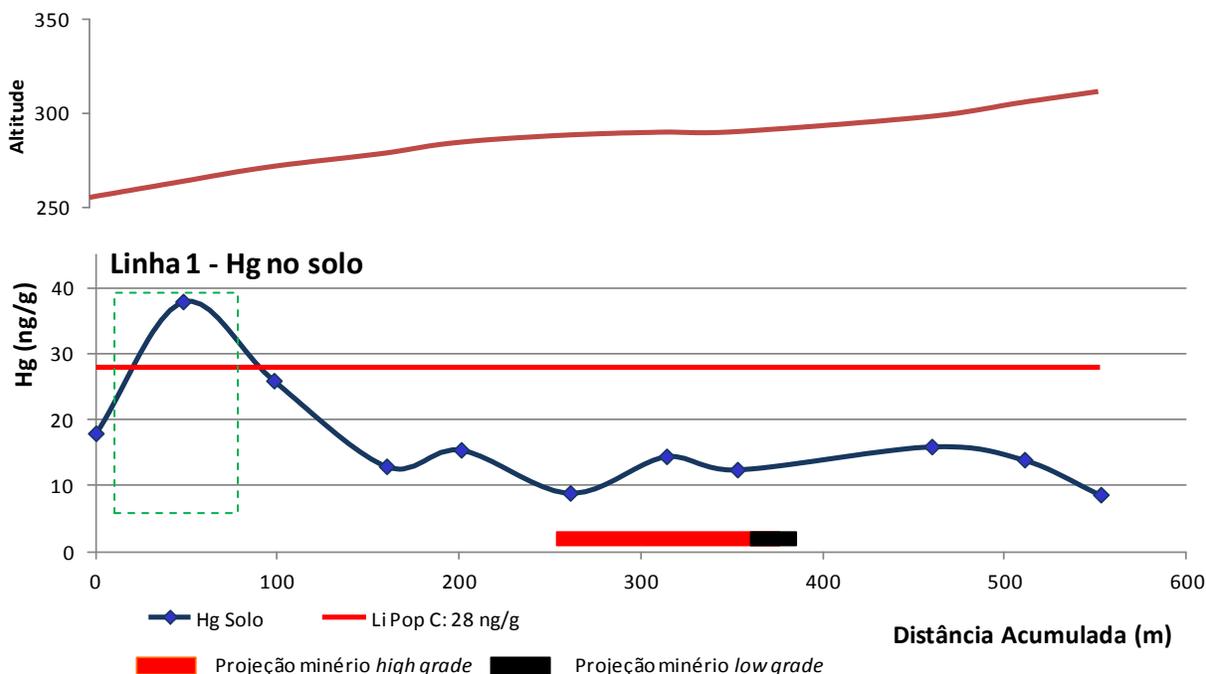


Figura 7.24 Perfil geoquímico da fração em massa de Hg nas amostras de solo na linha 1.

No perfil geoquímico de Hg no solo na linha 2, as amostras coletadas acima da projeção do corpo de minério geraram uma anomalia pontual de 35 ng/g em fração em massa de Hg (linha tracejada em verde) imediatamente acima do minério *high grade*. No entanto, os resultados das demais amostras que também estão acima da projeção da mineralização, se mantiveram abaixo *background*. Entre 150 e 250 metros no perfil aparece outra anomalia pontual com concentração de 35,5 ng/g Hg (Figura 7.25).

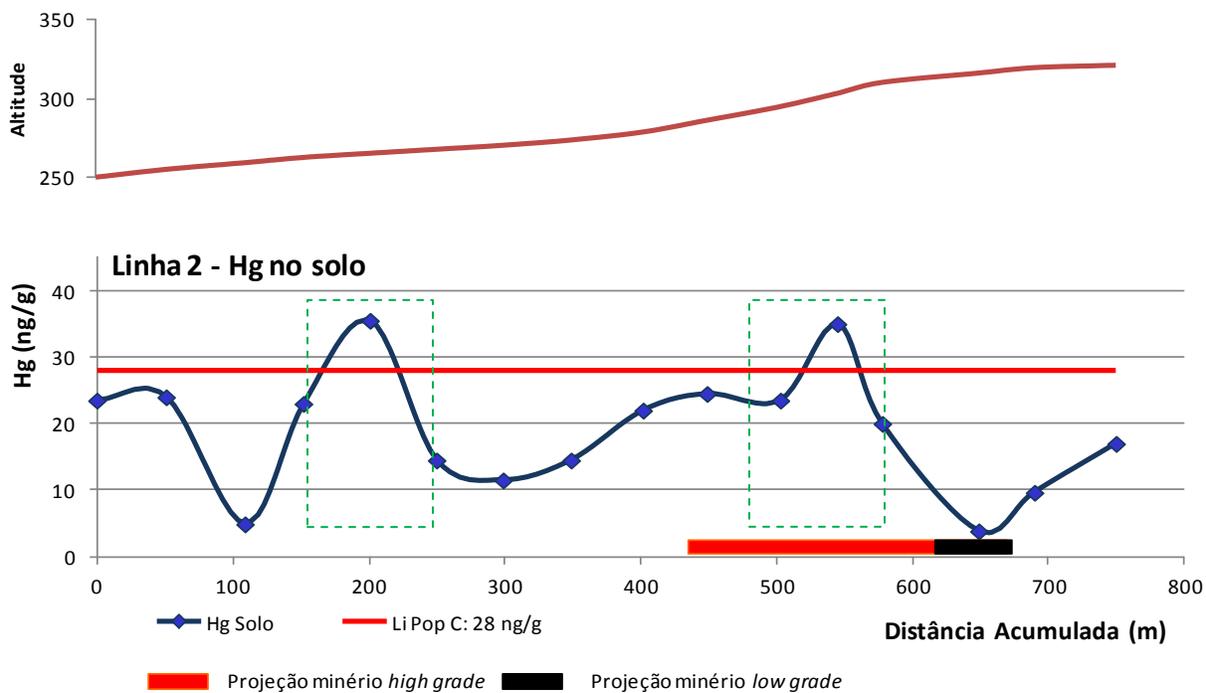


Figura 7.25 Perfil geoquímico da fração em massa de Hg nas amostras de solo na linha 2.

No perfil geoquímico da linha 3 (Figura 7.26), as frações em massa de Hg nas amostras de solo geraram dois picos anômalos, um entre 160 a 230 metros (Linha tracejada em azul) e outro entre 750 a 900 metros (linha tracejada em verde), com frações em massa de até 34,5 ng/g e 41,5 ng/g, respectivamente.

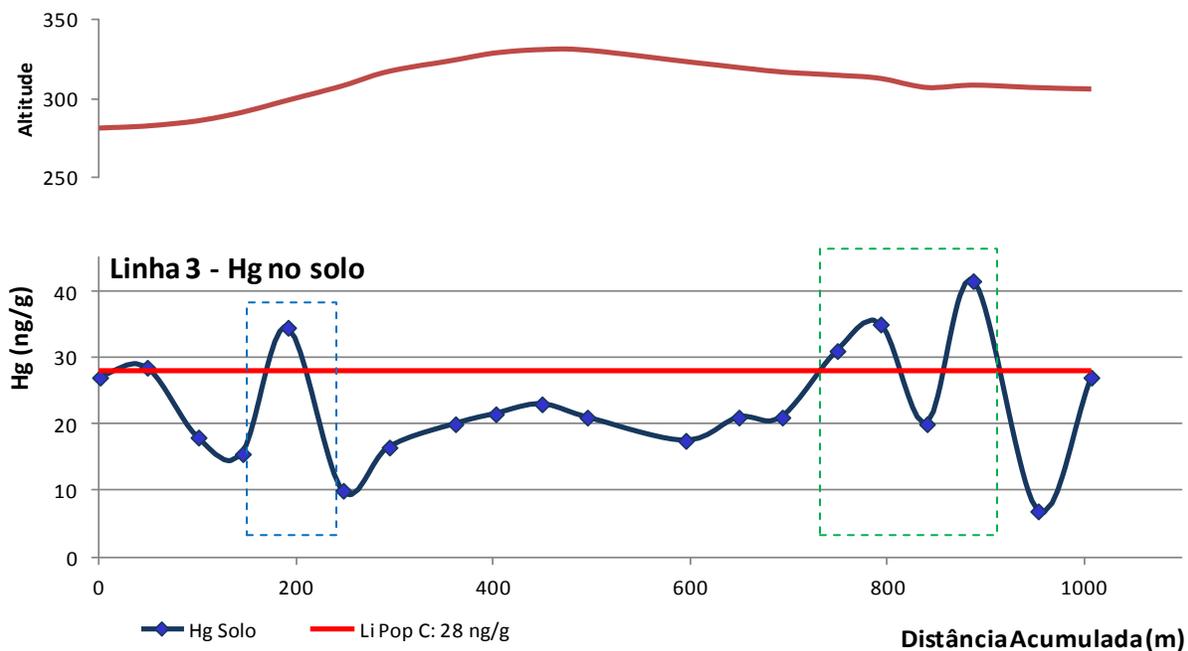


Figura 7.26 Perfil geoquímico da fração em massa de Hg nas amostras de solo na linha 3.

No *grid* geoquímico (Figura 7.27), gerado a partir da interpolação dos resultados da fração em massa de Hg nas amostras de solo é evidente que o padrão de anomalia gerado pelo Hg não é coincidente com a projeção e geometria do corpo de minério em superfície. Os maiores valores de Hg nas amostras de solo geram anomalias pontuais, exceto na linha 3 de amostragem, onde aparecem duas anomalias consistentes, uma imediatamente acima da Falha Três Figueiras e outra a leste desta estrutura (extremo nordeste da área de estudo).

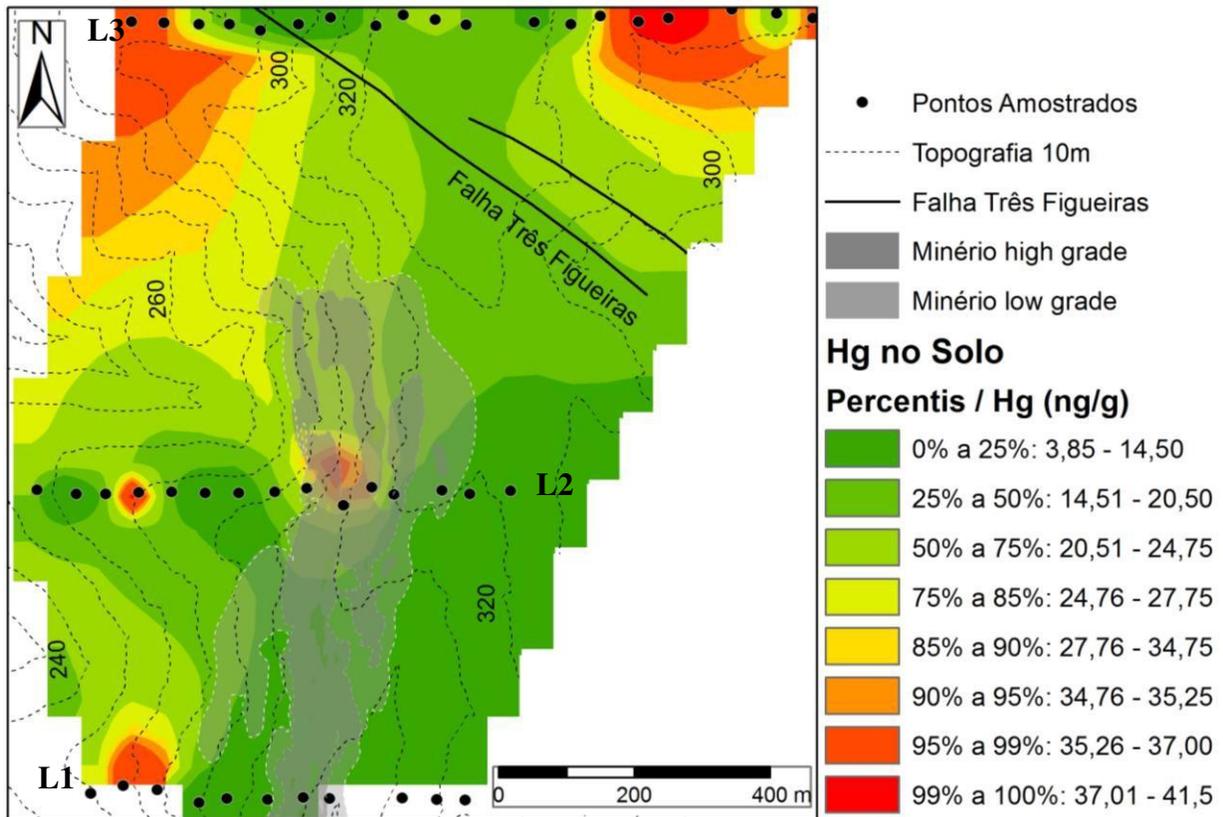


Figura 7.27 Grid geoquímico dos valores de Hg nas amostras de solo (L1: linha 1, L2: linha 2, L3: linha 3).

Ao analisar o *grid* geoquímico ajustado a topografia do terreno, nota-se que as anomalias de Hg nas amostras de solo não definem um *trend* geoquímico (Figura 7.28). Também é possível observar que o alto topográfico presente na área de estudo isola as duas anomalias da linha 3 de amostragem.

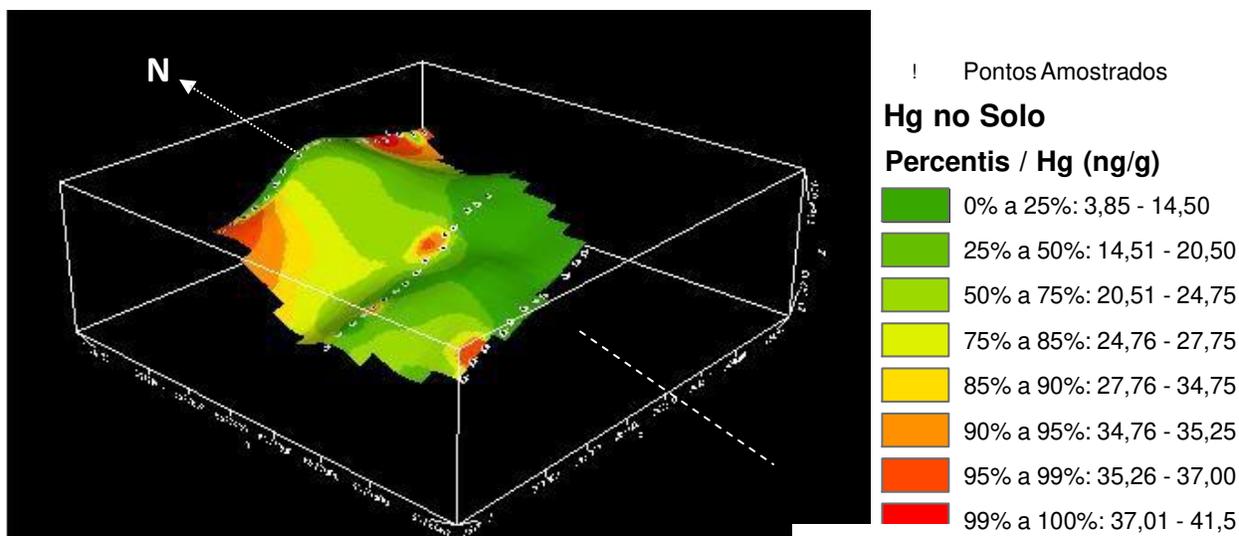


Figura 7.28 Modelo 3D com *grid* geoquímico dos valores de Hg

Os valores de Hg nas amostras de carqueja também apr como pode ser visto no histograma da Figura 7.29 e também da Figura 7.30, indicando a existência de duas populações amo

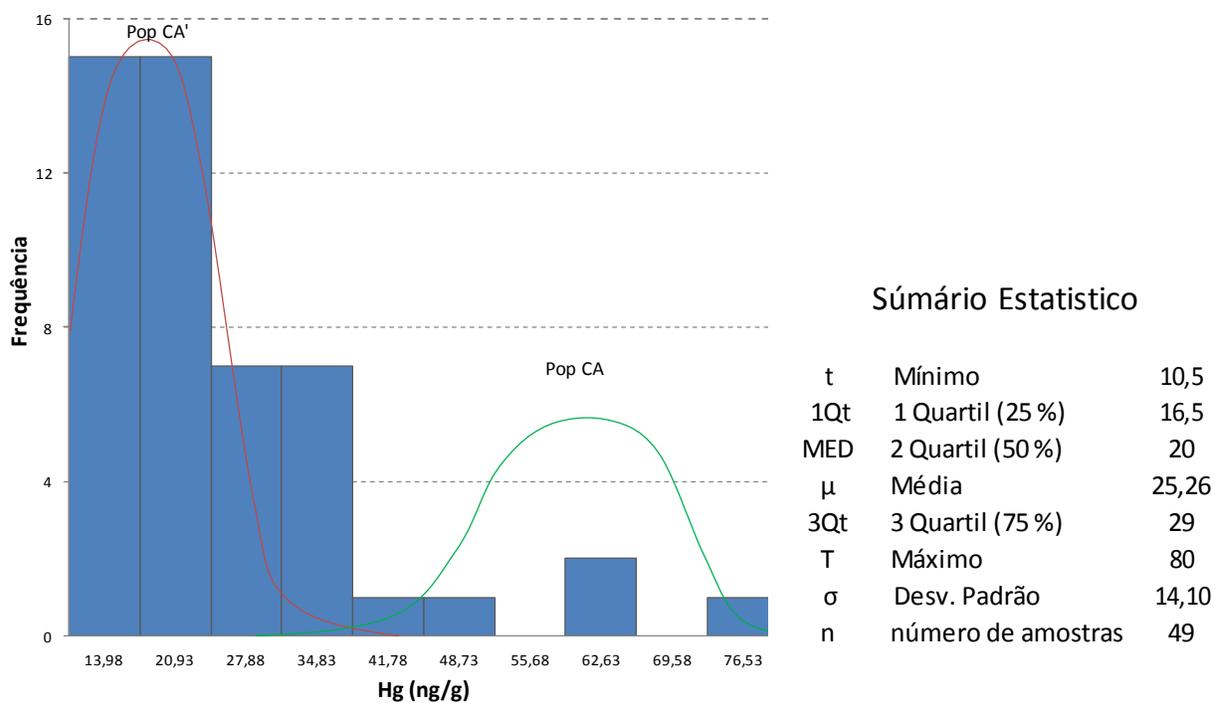


Figura 7.29 Histograma da fração em massa de Hg nas amostras de carqueja.

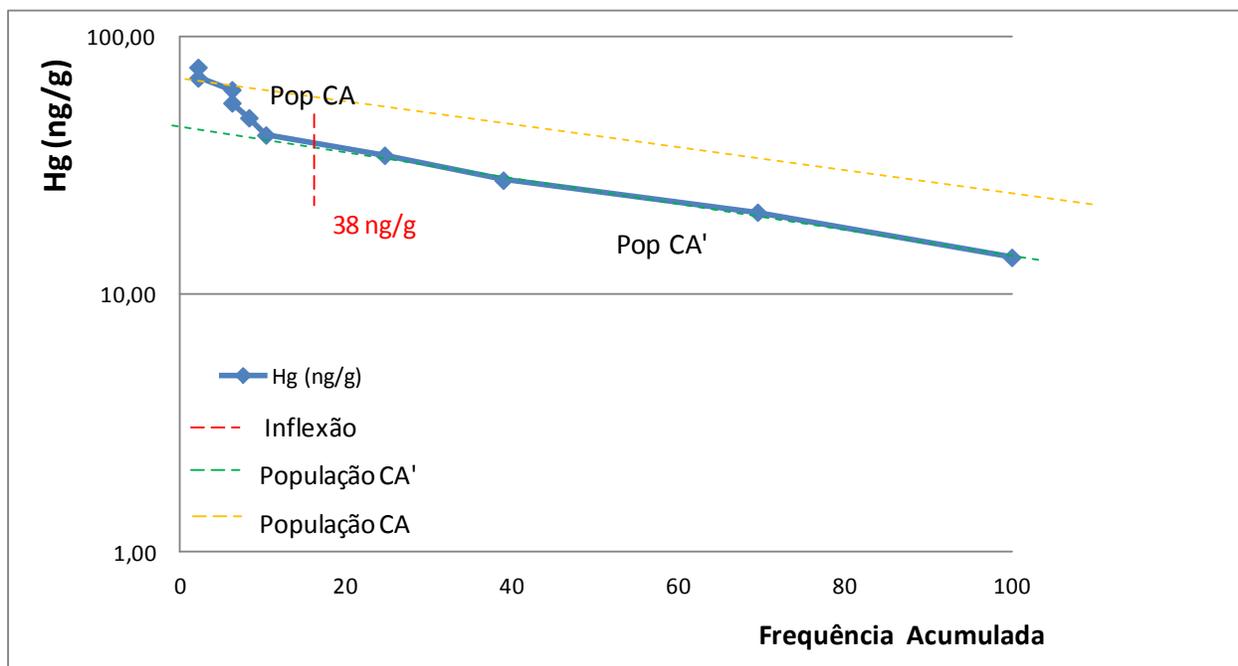


Figura 7.30 Gráfico de frequência acumulada da fração em massa em log de Hg nas amostras de carqueja.

A população denominada de Pop CA', na qual são observadas as maiores frequências amostrais, é caracterizada por baixas frações em massa de Hg, e, a população denominada de Pop CA, é caracterizada por frações em massa com valores medianos a altos de Hg.

A população amostral CA' é composta por 44 amostras, representando 90% de todo o conjunto de determinações de Hg no solo. Esta população apresentou frações em massa que variaram de 10,5 ng/g a 38 ng/g, com média (μ) de 21,5 ng/g. A população amostral CA é composta por apenas 5 amostras e representa 10% do conjunto de determinações, com frações em massa que variaram de 38 ng/g a 80 ng/g e média (μ) de 58 ng/g.

A Tabela 7.5 resume os valores do limiar inferior (LI), média (μ) e limiar superior (LS) da População CA e CA' de Hg no solo, e também apresenta os valores intermediários entre a média e o LI e a média e o LS.

Tabela 7.5 Limiar inferior (Li), média (μ) e limiar superior (Ls) das Populações CA e CA'

Hg nas amostras de carqueja						
LI	$\mu - \sigma$	μ	$\mu + \sigma$	LS	Populações	N° Amostras
$\mu - 2\sigma$				$\mu + 2\sigma$		
38	49	58	68	80	CA: 10 %	5
10,5	14	22	29	38	CA': 90 %	44

O perfil geoquímico das frações em massa de Hg nas amostras de carqueja correlacionadas pela distância acumulada entre as amostras da linha 1 (Figura 7.31), mostra que praticamente todas as amostras de carqueja deste perfil apresentaram valores de Hg abaixo do *background* definido como 38 ng/g, para a área de estudo. Embora seja possível notar um incremento na concentração de Hg nas amostras de carqueja acima da projeção da mineralização em superfície, apenas uma amostra com valor de 40,5 ng/g Hg (linha tracejada em verde), superou o *background*.

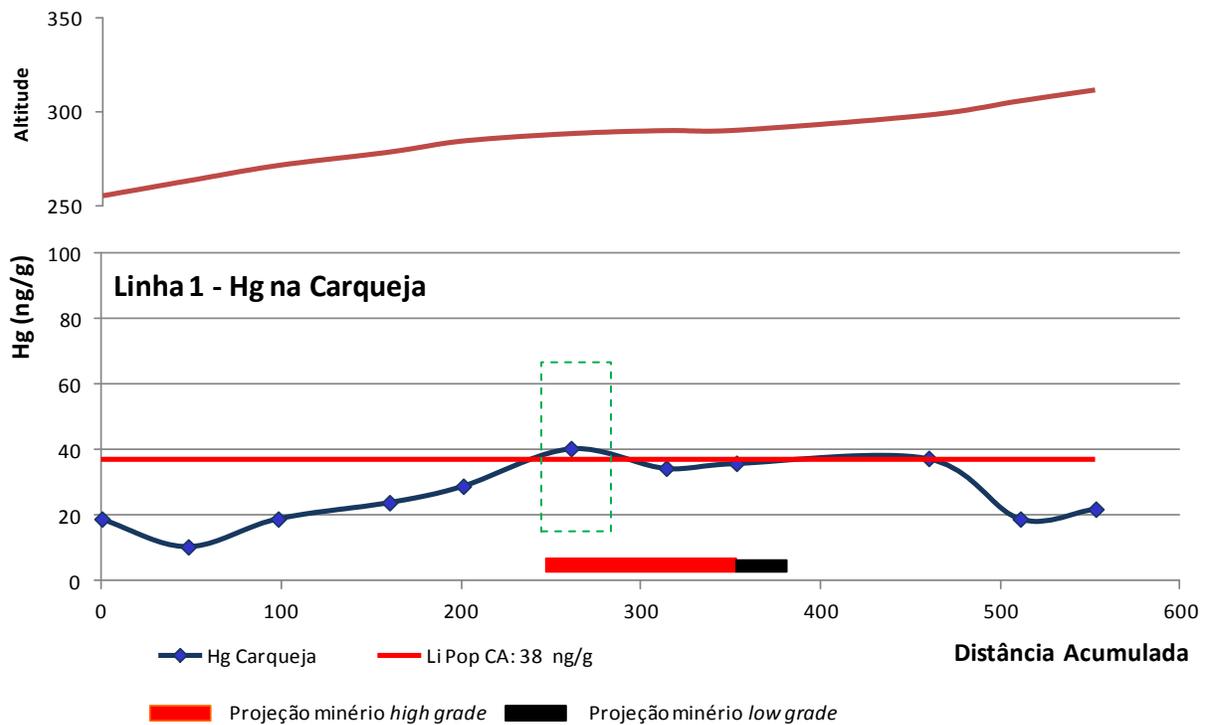


Figura 7.31 Perfil geoquímico da fração em massa de Hg nas amostras de carqueja na linha 1.

No perfil geoquímico da linha 2 de amostragem, as frações em massa de Hg nas amostras de carqueja geraram uma resposta anômala entre 545 a 650 metros (linha tracejada em verde), acima da projeção do corpo de minério em superfície. O maior valor de Hg nas amostras de carqueja, o qual está acima do minério *high grade*, foi de 61 ng/g (Figura 7.32).

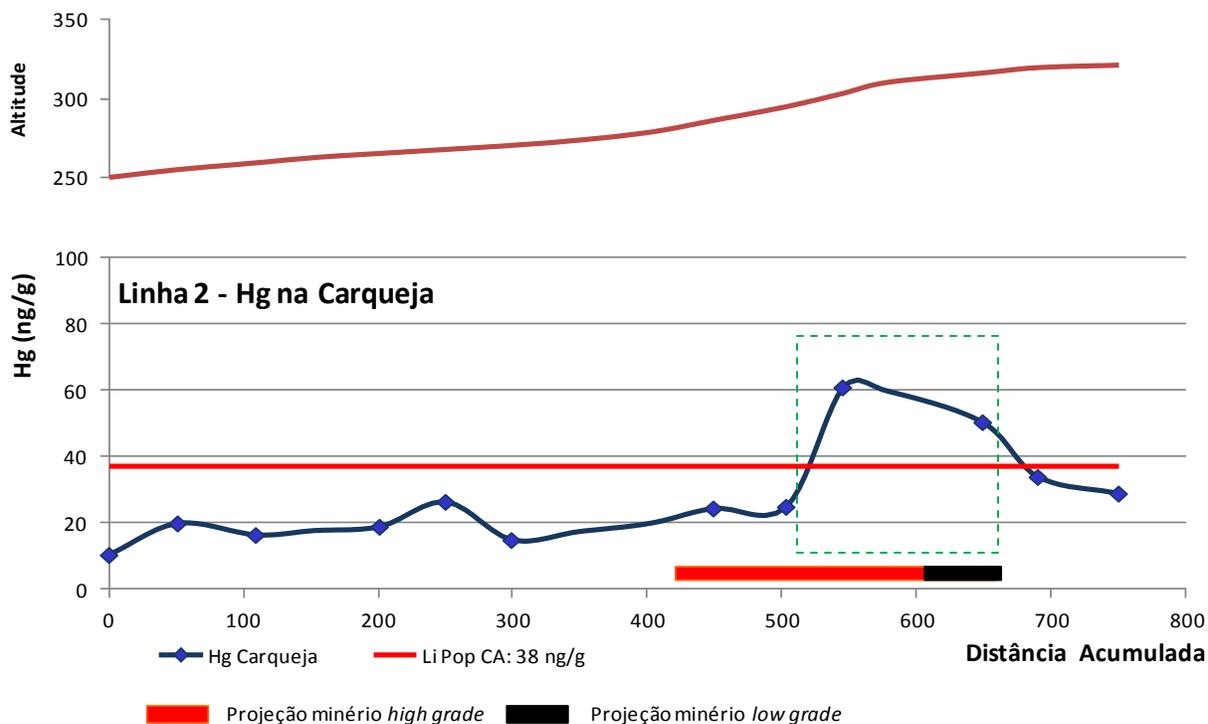


Figura 7.32 Perfil geoquímico da fração em massa de Hg nas amostras de carqueja na linha 2.

Na linha 3 de amostragem, apenas uma amostra de carqueja superou o valor de *background* (linha tracejada em verde), com fração em massa de 80 ng/g Hg, sendo o maior valor de Hg em carqueja observado na área de estudo (Figura 7.33).

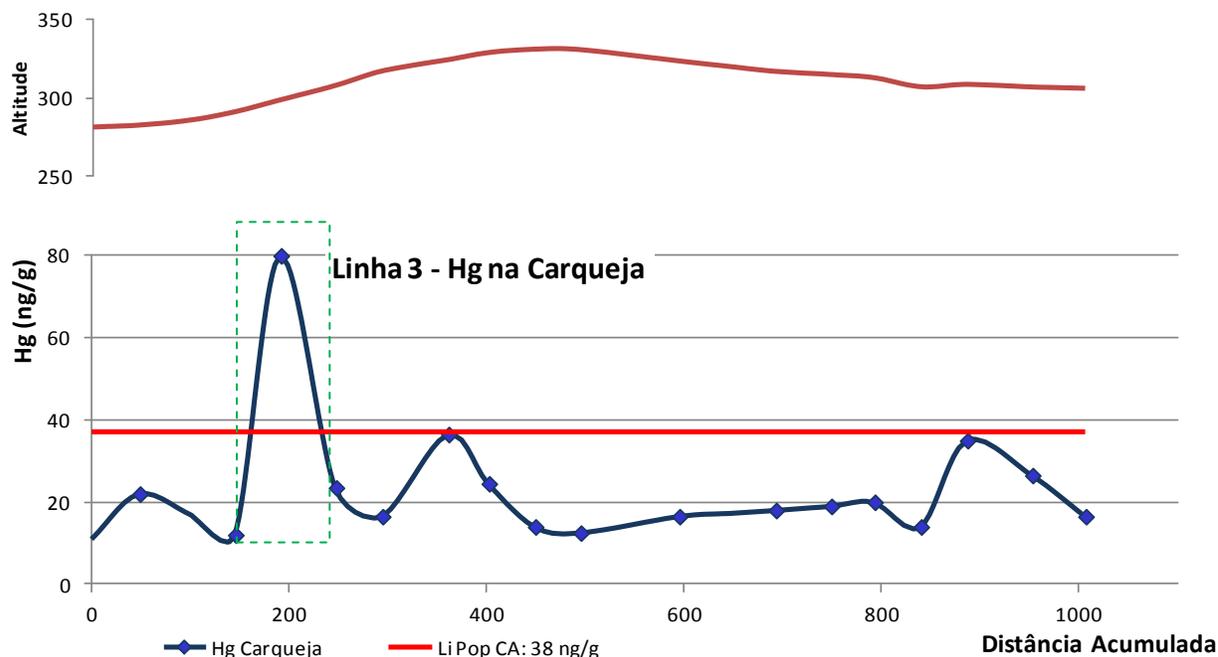


Figura 7.33 Perfil geoquímico da fração em massa de Hg nas amostras de carqueja na linha 3.

O *grid* geoquímico da Figura 7.34, gerado a partir da interpolação dos resultados da fração em massa de Hg nas amostras de carqueja, mostra que os maiores valores de Hg nas linhas 1 e 2 de amostragem ocorrem imediatamente acima da mineralização de Santa Maria. Na linha 3 (L3) as frações em massa de Hg na carqueja produziram um pico anômalo acima da Falha Três Figueiras.

A análise do *grid* geoquímico ajustado à topografia do terreno mostra que os maiores valores de Hg nas amostras de carqueja geram um *trend* geoquímico na direção NNW na encosta no do alto topográfico NS presente na área de estudo (Figura 7.35).

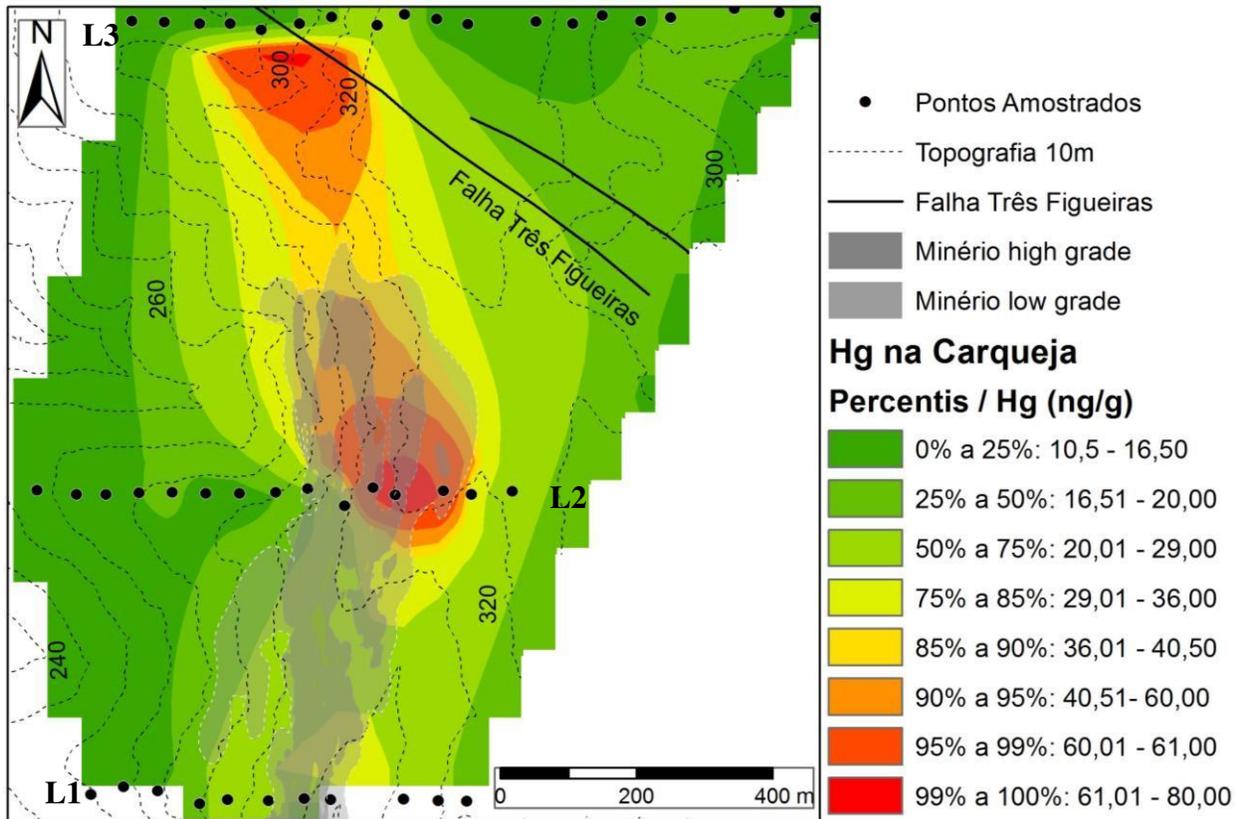


Figura 7.34 Grid geoquímico dos valores de Hg nas amostras de carqueja (L1: linha 1, L2: linha 2, L3: linha3).

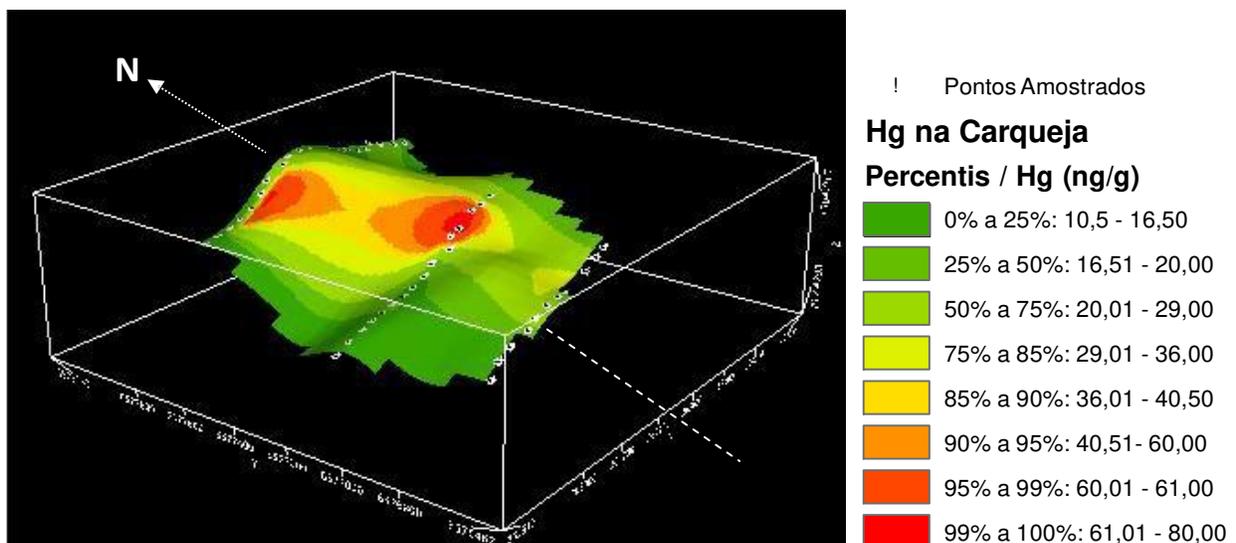


Figura 7.35 Modelo 3D com grid geoquímico dos valores de Hg na carqueja ajustado a topografia.

Os resultados da fração em massa de Hg nas amostras de vassourinha apresentaram distribuição polimodal com complicada sobreposição e interferência entre as diferentes populações, o que dificultou o particionamento das mesmas (Figura 7.36).

A avaliação estatística dos dados sugere a presença, de pelo menos, quatro populações, no entanto, a definição de qual dentre estas populações está associada ao *background* regional de Hg em vassourinha, foi difícil de ser determinado. De modo que, achou-se por bem, a não utilização desses resultados biogeoquímicos.

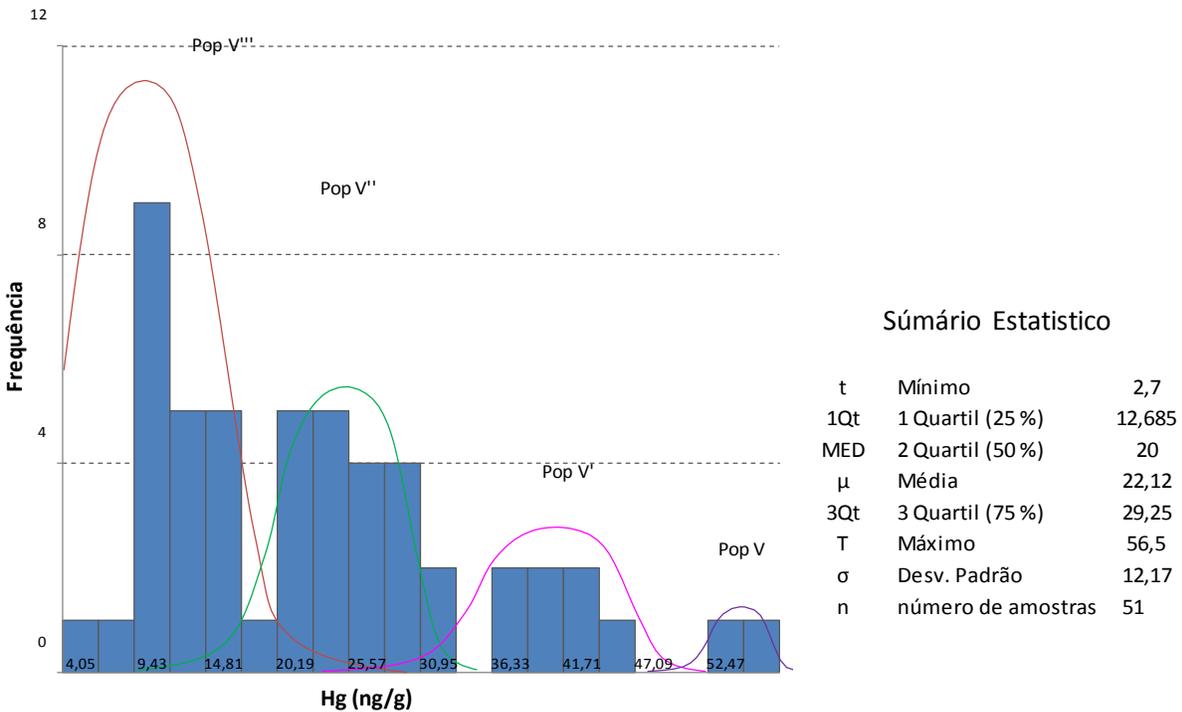


Figura 7.36 Histograma das frações em massa de Hg nas amostras de vassourinha.

8. DISCUSSÃO

As determinações de Hg gasoso presente nos solo e de Hg nas amostras de solo e carqueja apresentaram distribuição bimodal, o que possibilitou a partição dos conjuntos de dados em duas populações e a definição dos limiares estatísticos através do Método de Sinclair. O *background* de Hg para os diferentes meios amostrais com distribuição bimodal, foi definido, de forma simples e prática, como o limiar inferior das populações caracterizadas pelos altos valores de Hg (Populações B_{atm}, A, B, C e CA), conforme indicado na Tabela 8.1.

Tabela 8.1 *Background* de Hg definido para os diferentes meios amostrais

Amostras	Background	Partição de Populações	Limiares	
			LI-LS	LI'-LS'
Hg atmosférico	6 ng/m ³	2 Populações de Amostras	Aatm: 1 a 6 ng/m ³	Batm: 6 a 10 ng/m ³
Hg gasoso em 30 cm	6 ng/m ³		A: 0,5 a 6 ng/m ³	A': 6 a 18 ng/m ³
Hg gasoso em 50 cm	9 ng/m ³		B: 0,5 a 9 ng/m ³	B': 9 a 22 ng/m ³
Hg no solo	28 ng/g		C: 3,85 a 28 ng/g	C': 28 a 41,5 ng/g
Hg na carqueja	38 ng/g		CA: 10,5 a 38 ng/g	CA': 38 a 80 ng/g
Hg na vassourinha	ND*	Mais de 2 populações	ND*	

* ND - não definido, LI: limiar inferior, LS: limiar superior

O *background* Hg atmosférico para a região das Minas do Camaquã, que varia de 1 a 6 ng/m³, é mais elevado em relação ao *background* global apresentado por Fitzgerald & Lamborg (2004), medido em áreas remotas sem agentes contaminantes (ação humana, mineralização ou atividade vulcânica), que varia de 1 a 2 ng/m³. De acordo com Schluter (2000) a taxa de evaporação de mercúrio na camada superficial de solos sem fontes vulcânicas, mineralização ou contaminação antrópica, é menor do que em áreas onde estes agentes estejam presentes. Portanto, o incremento nas concentrações de Hg atmosférico local, que atingiu até 10 ng/m³ próximo a barragem de rejeitos da Mina Uruguai e São Luiz, provavelmente é influenciado pelas emanções de Hg provenientes do rejeito de minério das atividades de mineração pretéritas.

O *background* de Hg gasoso no solo na profundidade de 30 cm, que variou de 0,5 a 6 ng/m³, é equivalente ao *background* de Hg atmosférico local. As maiores concentrações de Hg gasoso no solo foram medidas nos quinze primeiros segundos após a escavação do buraco, o que sugere que neste intervalo de tempo o Hg gasoso que estava aprisionado nos interstícios do solo entra em equilíbrio com Hg atmosférico.

As concentrações anômalas de Hg gasoso no solo, na profundidade de 30 cm, atingiram 18 ng/m³ imediatamente acima da projeção do minério *high grade* de Zn-Pb de Santa Maria e 7 ng/m³ acima da Falha Três Figueiras. Tanto na linha 1 quanto na linha 2 de amostragem, o Hg gasoso coletado em 30 cm no solo, gerou uma resposta anômala acima da projeção da mineralização em superfície. A interpolação dos resultados da concentração de Hg gasoso nesta profundidade gerou um *trend* geoquímico na mesma direção da projeção da mineralização.

O *background* de Hg gasoso coletado da profundidade de 50 cm, variou de 0,5 a 9 ng/m³, ou seja, é mais elevado em relação ao *background* de Hg atmosférico local e Hg gasoso na profundidade de 30 cm. Provavelmente o maior *background* na profundidade de 50 cm deve-se tanto pela proximidade com a mineralização como pela taxa de difusão mais lenta nesta

profundidade, o que demanda um maior tempo após a escavação do buraco, para que o Hg atmosférico ocupe o espaço vazio e entre em equilíbrio com os gases de Hg dos solos.

Na linha 1 de amostragem a concentração máxima de Hg gasoso acima da projeção do minério *high grade* foi 19 ng/m^3 , e na linha 2 os valores máximos foram de 13 ng/m^3 , porém deslocados para oeste em relação a projeção da mineralização. Na linha 3 de amostragem, concentrações de Hg gasoso de até 15 ng/m^3 foram observadas a leste da Falha Três Figueiras, no cume do alto topográfico presente na área de estudo. Embora em valores absolutos as concentrações de Hg gasoso no solo na profundidade de 50 cm sejam maiores do que em 30 cm, a resposta em relação à localização da mineralização foi imprecisa, isto é, apresentou *trend* geoquímico com mesma de direção da mineralização, porém deslocado para oeste em relação à sua projeção em superfície.

As principais anomalias de Hg gasoso no solo, que atingiram 18 e 19 ng/m^3 , nas profundidades de 30 e 50 cm, respectivamente, estão imediatamente acima do minério *high grade* de Santa Maria ($\text{Zn}+\text{Pb} \geq 3\%$). Não foi gerada resposta anômala para o minério *low grade* ($\text{Zn}+\text{Pb}$ entre 0,5 a 3 %). De acordo com Govett (1983), as variações nas concentrações de Hg gasoso no solo dependem de diversos fatores de enriquecimento, sendo que o conteúdo de Hg no minério de cada depósito é o fator chave no seu grau de dispersão.

Cook *et al.* (2009) mostraram que a temperatura de formação da mineralização é um fator determinante na presença de determinados elementos-traço, dentre eles o Hg. Estes autores também advertiram sobre a predileção do Hg por depósitos de zinco de baixa temperatura, sendo mais comumente observado nos depósitos do tipo epitermal e *stratabounds* (incluindo nesta classe os depósitos do tipo MVT e VMS).

O depósito de Santa Maria, que segundo Lima & Almeida (1996), Lima *et al.* (1997), Laux & Lindenmayer (1998) e Ronchi *et al.* (2000) é do tipo epitermal, apresenta até 7 mg/kg Hg associado ao nível de minério constituído essencialmente por galena e esfalerita. Dentre os sulfetos comuns, o Hg apresenta predileção pela esfalerita, como apresentado por Petruk & Schnarr (1981), que ao estudarem os depósitos do distrito de Bathrust Mining Camp determinaram que as maiores frações em massa de Hg estavam associadas aos sulfetos a base de Zn e Pb, sendo que 35% do Hg total estavam em esfalerita. Os valores intermediários de Hg estavam associados aos depósitos com sulfetos a base de Cu e os menores valores de Hg associavam-se aos depósitos com sulfetos a base de Fe (pirita).

As concentrações de Hg gasoso nos solos acima da mineralização de Santa Maria foram significativamente menores do que as obtidas acima dos depósitos Cu-pórfiros de Cerro Colorado, Pampa Norte e Quebrada M apresentados por Hale (2010) e Arias *et al.* (1982), nos quais as concentrações de Hg gasoso atingiram 1000 ng/m³, 770 ng/m³ e 1000 ng/m³, respectivamente. No entanto, com base na literatura, as concentrações de Hg gasoso associado aos depósitos Cu-pórfiro deveriam ser menores dos que as obtidos para o depósito de Santa Maria, onde a temperatura de formação do minério, composto essencialmente por galena e esfalerita, varia entre 210 a 300 °C (Remus *et al.*, 2000). Segundo Gustafson & Hunt (1975) e Olade (1977), a temperatura de formação do minério dos depósitos Cu-pórfiros utilizados como estudo de caso, varia de 350 a 600°C.

O único depósito apresentado por Hale (2010) e Arias *et al.* (1982) com concentrações similares às medidas em Santa Maria foi o depósito de Quebrada Blanca, onde as concentrações dos gases de Hg acima da mineralização variaram de 10 a 40 ng/m³.

Os resultados reportados por Arias *et al.* (1982) e Hale (2010) foram obtidos por medida direta com um espectrômetro portátil conhecido como Scintrex HGG3, cujo manual menciona limites de detecção de 40 pg Hg em uma célula de 250 ml, o que equivale a 160 ng/m³ Hg. No entanto, Arias *et al.* (1982) mencionam que o limite de detecção do equipamento é 20 ng/m³. Esses detalhes mostram a dificuldade de comparar resultados de trabalhos históricos em depósitos de localidades distintas e com métodos diferentes.

A amostragem de fases gasosas de Hg apresenta aspectos delicados que exigem cuidados. Um deles seria a não reprodutibilidade da coleta, por exemplo, a perturbação do solo induz a liberação do Hg aprisionado nas imediações do furo, logo a amostragem em duplicata não gera a mesma resposta, pois parte do Hg gasoso pode ter sido liberado durante a primeira escavação. Além disso, as variações laterais do meio, como a presença de matéria orgânica, porosidade, umidade influenciam no tempo de residência do Hg gasoso.

A rápida diluição do Hg gasoso presente nos poros do solo após a escavação sugere a necessidade de aprimorar o método de coleta. Um aperfeiçoamento seria selar o furo imediatamente após a sua escavação, evitando assim perdas do Hg gasoso dos solos para a atmosfera, o que resultaria no aumento do contraste entre os valores anômalos e o *background*.

O *background* de Hg nas amostras de solo, que variou de 3,8 a 28 ng/g, é compatível com o *background* de mercúrio em solos apresentado por Xin & Gustin (2007), cujo valor é 19,11 ng/g.

Segundo Gabriel & Williamson (2004) a mais notória reação de Hg nos solos é a de redução do Hg^{2+} para o Hg^0 . Esta reação ocorre mais frequentemente em solos arenosos do que solos argilosos ou orgânicos, devido à capacidade de adsorção relativamente menor dos sedimentos arenosos. Depois de formado, o Hg^0 possui forte tendência de ser volatilizado.

Schluter (2000) afirma que reação de redução de Hg^{2+} para Hg^0 ocorre geralmente em horizontes redutores do solo ou em solos saturados, podendo ter ou não contribuição da atividade biótica. Solos com grandes quantidades de matéria orgânica inibem a redução biótica do Hg, possivelmente, devido à adsorção do Hg^{2+} pela matéria orgânica, diminuindo sua disponibilidade.

Os resultados anômalos da concentração de Hg nos solos na área de estudo, que chegaram a atingir 42 ng/g Hg, estão associadas a duas principais anomalias presentes na linha 3 de amostragem, ou seja, a norte do corpo de minério do depósito. Uma anomalia está imediatamente acima da Falha três Figueiras e outra está a leste desta estrutura, em uma área caracterizada por um solo rico em matéria orgânica, redutor e saturado, classificado como B glei, em concordância com os dados apresentados por Schluter (2000) e Gabriel & Williamson (2004) em relação à adsorção do Hg pela matéria orgânica, o que acarretaria em uma menor taxa redução deste elemento e decréscimo da perda de Hg por volatilização.

Nos demais solos analisados, classificados como B incipiente e C (litossolo), constituídos essencialmente por sedimentos arenosos, as concentrações de Hg se mantiveram abaixo ou próximas do valor de *background*, o que pode estar associado à perda de Hg^0 por volatilização.

Acima da mineralização de Santa Maria, as anomalias de Hg nos solos foram pontuais sem nenhum *trend* geoquímico.

A concentração de Hg nas amostras de carqueja, cujo *background* variou de 10,5 a 38 ng/g Hg, alcançou valores de até 61 ng/g acima da mineralização de Santa Maria. No entanto, a concentração máxima de Hg neste meio amostral, com valor de 80 ng/g, foi observado imediatamente acima da Falha Três Figueiras, na linha 3 de amostragem. A interpolação dos resultados de Hg nas amostras de carqueja gerou um *trend* geoquímico com direção NNW na encosta do alto topográfico presente na área de estudo.

Nas amostras de vassourinha os resultados da concentração de Hg geraram uma distribuição polimodal, que impossibilitou a partição das diferentes populações, devido à complicada sobreposição e interferência entre elas.

Segundo Lima e Cunha (2007) a vegetação como meio de amostragem para prospecção mineral ainda é pouco empregada, seja por desconhecimento da sua potencialidade, seja pela crença de que os métodos botânicos demandam conhecimentos adicionais que dificultam sua utilização prática em larga escala. A amostragem representativa e eficaz de vegetais requer que:

- as espécies amostradas tenham alta frequência e sejam facilmente reconhecidas na área de estudo, de modo que sejam coletadas com um espaçamento máximo de 80 a 100 m no perfil ou malha de amostragem;

- as plantas amostradas sejam de porte herbáceo, subarbustivo ou no máximo arbustivo;

- o mesmo órgão seja coletado, dando preferência para as folhas por possuírem mais biomassa e exibirem teores mais uniformes e proporcionais aos teores do solo, embora cada planta tenha capacidade diferente de estocar os elementos químicos;

- a coleta seja em indivíduos do mesmo porte a aparência (vigor) e em uma única etapa, porque mesmo as plantas perenes variam em composição ao longo do ano;

- sejam evitadas rodovias, pavimentadas ou não, onde o risco de contaminação é maior.

Com base no exposto acima, é possível dizer que praticamente todos os quesitos listados foram atendidos na amostragem da carqueja e da vassourinha. As duas espécies de plantas ocorrem com frequência e ampla distribuição na área de estudo e são facilmente reconhecidas, sua coleta foi realizada com espaçamento de 50 m, o órgão escolhido para amostragem foram às folhas sempre em indivíduos do mesmo porte e vigor em uma única etapa de campo.

A carqueja é um tipo de vegetação do tipo arbustiva, de altura variável, podendo atingir até 80 cm de altura, com ramos trialados, folhas bastante reduzidas e ovais de coloração verde clara (EMBRAPA: <http://www.campinas.snt.embrapa.br/images/plantas/carqueja>).

A vassourinha é uma árvore de médio porte, de 2 a 8 m de altura, cujas folhas são viscosas, devido à abundante resina, apresentando grande variação quanto à forma, sendo muitas vezes alongadas e estreitas (Schneider *et al.*, 1999). Ou seja, não atende o quesito de Lima e Cunha (2007) em relação ao tamanho ideal de espécies de vegetação a serem amostradas. Este fato pode ter influenciado nos confusos resultados de Hg obtidos para este tipo de vegetação, já que o movimento de translocação do Hg das raízes para as partes aéreas é menor.

Segundo Beauford *et al.* (1977) e Godbold & Huttermann (1986) 95 a 99% do Hg absorvido pelas plantas a partir dos solos possui mobilidade bastante limitada, tendendo a ficar imobilizado

na raiz, não atingindo as porções aéreas das plantas. De acordo com Ferrara *et al.* (1991) o complexo mecanismo de absorção de Hg pelas plantas envolve tanto a raiz como o sistema de folhas, sendo que a acumulação do Hg nas folhas dar-se-ia, principalmente, pela interação com o Hg na fase gasosa.

Folhas próximas ao solo tendem a absorver mais Hg gasoso emanado de corpos de minério profundos. Ao se afastar do solo o Hg gasoso associado à mineralização tende a ser diluído no Hg atmosférico e entrar em equilíbrio.

9. CONCLUSÕES

Os valores de *background* local e o padrão de anomalia gerado nos diferentes tipos de amostras demonstram que o Hg atmosférico, o Hg gasoso (especialmente em 30 cm) e a carqueja foram os meios amostrais com maior eficiência em detectar a reposta geoquímica da mineralização de Santa Maria através da utilização do mercúrio. As amostras de solo e vassourinha geraram uma fraca resposta geoquímica da mineralização.

Os valores de 1 a 6 ng/m³ Hg definidos como *background* de Hg atmosférico local são mais elevados do que os valores de *background* de Hg atmosférico global medido em áreas remotas.

Com base nos resultados apresentados é possível concluir que os gases de Hg em solo podem ser utilizados como um guia prospectivo para depósitos sulfetados profundos de Zn-Pb-Cu similares ao de Santa Maria. A resposta geoquímica da mineralização gerada pelo Hg gasoso em superfície, especificamente para o minério *high grade*, foi fidedigna com a orientação e geometria do corpo de minério, marcando um *trend* NNW, especialmente na profundidade de 30 cm no solo.

Acima da mineralização de Santa Maria foram observados valores até três vezes mais elevados que o *background* de Hg atmosférico local.

Os valores de Hg obtidos nas amostras de solo foram comparáveis ao *background* mundial de Hg em solos e não conclusivos no rastreamento do depósito mineral.

Das duas espécies de vegetação utilizadas, a carqueja foi a que gerou a melhor resposta de mineralização, especialmente por ser uma planta de porte arbustivo e com maiores chances de captação de Hg gasoso emanado da mineralização.

A localização e a dimensão das anomalias observadas nos diferentes meios amostrais analisados evidenciam a associação do Hg a três principais condicionantes: a mineralização sulfetada de Zn-Pb-Cu de Santa Maria, o sistema de Falha Três Figueiras e as atividades antrópicas na área.

Recomenda-se o aprimoramento do método de captação de gases de mercúrio *in situ* em futuros trabalhos de medição de gases aplicados à prospecção de depósitos sulfetados de Zn-Pb.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almeida F.F.M., Hasui Y., Brito Neves B.B. 1976. The upper Precambrian of South America. *Boletim do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo*, **7**: 45– 80.
- Almeida F.F.M., HASUI Y., Brito Neves B.B., Fuck R.A. 1981. Brazilian structural provinces: an introduction. *Earth Sciences Reviews*, **17**:1-29.
- Almeida F.F.M., Paim P.S.G., Viera Jr N. 1993. Caracterização petrográfica e geoquímica do vulcanismo eo-paleozóico das bacias de Camaquã e Santa Bárbara (RS). In: Workshop sobre as Bacias Molássicas Brasileiras, *Acta geológica Leopoldensia*, **16**: 145-185.
- Almeida D.P.M., Zerkass H., Basei M.A., Mello K.S. 1997. Caracterização geoquímica da sucessão vulcânica dos Cerros do Bugio e Perau (Bacia do Camaquã, Sub-Bacia Santa Bárbara), Caçapava do Sul, RS. In: Congresso Brasileiro de Geoquímica, SBGq, Salvador, *Anais*, **2**: 698–702.
- Almeida D.P.M., Zerkass H., Basei M.A. (1996) Mineralogia, geoquímica e novas idades para o vulcanismo Bcido da Bacia do Camaquã. In: XXXIX Congresso Brasileiro de Geologia, SBG, Salvador, *Anais*, **2**: 19-21.
- Araujo P.C. & Castilhos Z.C. 2007. Técnicas Analíticas para Determinação de Mercúrio Orgânico e Inorgânico e em Amostras Ambientais e Biológicas no LEMA/CETEM. Jornada do Programa de Capacitação Interna, CETEM, 9p.
- Arias J.A., Hale M., Webb J.S. 1979. Vapour dispersion of mercury and radon at Cachinal, Northern Chile. *Revista Geologica de Chile*, **8**: 3-12.
- Arias J.A., Lovell J.S., Hale M. 1982. Development and application of vapour geochemistry techniques to mineral exploration in overburden covered areas of northern Chile. *Revista Geologica de Chile*, **16**: 23-80.
- Badi W.R.S. 1983. Mineralização de chumbo e zinco em arenitos do Distrito de Camaquã, RS. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós Graduação em Geociências, Universidade do Rio Grande do Sul, 154 p.
- Badi W.R.S. & Gonzalez A.P. 1980. Jazida Santa Maria - Pb e Zn no Membro Vargas, Rio Grande do Sul. In: XXXI Congresso Brasileiro de Geologia, SBG, *Anais*, **3**: 1360-1372.
- Badi W.R.S. & Gonzalez A.P. 1988. Jazida de metais básicos de Santa Maria, Caçapava do Sul, RGS. In Schobbenhaus C. & Silva Coelho, C.E. (eds) *Principais depósitos Minerais do Brasil - Metais básicos não ferrosos e Al*. DNPM, **3**, p.:157-170.
- Beauford W., Barber J., Barringer A.R. 1977. Uptake and distribution of mercury within higher plants. *Physiologia Plantarum*, **39**: 195-206.

- Beckel J. 1990. Metalogenia del Cu, Pb y Zn en la Cuenca de Camaquã durante el ciclo orogénico Brasileiro, RS (Brasil). Tese de Doutorado, Universidade de Salamanca, Espanha, 275 p.
- Beckel J., Arribas A., Almeida D.P.M. 1991. Estudio isotopico del azufre de las Minas de Cu-Pb-Zn de Camaquã, Rio Grande do Sul, Brasil. In: VI Congresso Geológico Chileno, *Resumenes Expandidos*, p.: 440-444.
- Bentzen A., Sinclair A.J. 2000. P-RES a computer program to aid in the investigation of polymetallic ore reserves Version 2. Technical Report MT-9 Mineral Deposit Research Unit, Department of Geological Sciences, University of British Columbia, Vancouver, 55 p.
- Bettencourt J.S. 1972. A Mina de cobre de Camaquã, Rio Grande do Sul. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 175 p.
- Bettencourt J. S. 1976. Mineralogie, inclusions fluides et isotopes stables d'oxygène et soufre de la mine de cuivre de Camaquã- RS (un étude preliminaire). In: XXIX Congresso Brasileiro de Geologia, SBG, *Anais*, **2**: 409-423.
- Boening D.W. 2000. Ecological effects, transport, and fate of mercury: A general review. *Chemosphere*, 12, Oxford, **40**: 1335-1351.
- Brito Neves B.B. & Cordani U.G. 1991. Tectonic evolution of South America during the Late Proterozoic. *Precambrian Research*, 53: 34-40.
- Cargnelutti D., Tabaldi L.A., Spanevello R.M. 2006. Mercury toxicity induces oxidative stress in growing cucumber seedlings. *Chemosphere*, 6, Oxford, **65**: 999-1006.
- Carpi A. & Lindberg S.E. 1998. Application of a Teflon dynamic flux chamber for quantifying soil mercury flux: test and results over background soil. *Atmospheric Environment*, 32, **5**: 873-882.
- Carr G.R., Wilmschurst R.R., Ryall W.R. 1986. Evaluation of mercury pathfinder techniques: base metal and uranium deposits. *Journal Geochemical Exploration*, **26**: 1-117.
- Carr G.R. & Wilmschurst J.R. 2000. Mercury. In: Hale M. (ed.) *Handbook of Exploration Geochemistry*. Geochemical Remote Sensing of the Subsurface, Elsevier, **7**: 395-437.
- Castilhos Z.C. e Rodrigues A.P.C. 2008. *Avaliação da Potencial Acumulação de Mercúrio em Peixes dos Reservatórios (previstos) de Jirau e de Santo Antônio, Rio Madeira, RO*. Série estudos e documentos, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 104 pp.
- Chaoui A., Mazhoudi S., Ghorbal M.H., El Ferjani E. 1997. Cadmium and zinc induction of lipid peroxidation and effects on antioxidant enzyme activities in bean (*Phaseolus vulgaris* L). *Plant Science*. **127**:139-147.
- Chemale Jr., F. 1993. Bacias Molássicas Brasileiras. In: Workshop sobre as Bacias Molássicas Brasileiras, *Acta geológica Leopoldensia*, **37**: 109-118.
- Chemale Jr., F. 1997. Tectonic Evolution of Southern Brazil and Southern Africa during the Neoproterozoic and Early Paleozoic. In: 14th International Conference on Basement Tectonics, Ouro Preto, *Anais*, 10-11.
- Chemale Jr., F. , Wildner, W. , Lima, E. F. , Van Schmus, W. R. 1999. Isotopic studies of Brasileiro retroarc magmatism in Southern Brazil. In: I Simpósio sobre Vulcanismo e Ambientes Associados, *Boletim de Resumos*, p.: 57.
- Cho U. & Park J. 2000. Mercury-induced oxidative stress in tomato seedlings. *Plant Science*, **156**: 1-9.
- Cook N.G., Ciobanu C.L., Pring A., Skinner W., Shimizu M., Danyushevsky L., Saini-eidukat B., Melcher F. 2009. Trace and minor elements in sphalerite: a LA-ICPMS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**: 4761-4791.
- Costa Filho J.H. 1944. Prospecção da mina de cobre de Camaquã no RGS. In: Divisão de Fomento da Produção Mineral, *Boletim* 59, 11-85.

- Cordani U.G., Halpern M., Berenholc M. 1974. Comentários sobre as determinações geocronológicas da Folha de Porto Alegre. In: Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo, DNPM, Folha Porto Alegre (SH. 22) e Folha Lagoa Mirim (SI. 22), *Texto Explicativo*, 70-84.
- Daughney C.J., Siciliano S.D., Rencz A.N. 2002. Hg (II) absorption by bacteria: a surface complexation model and its application to shallow acidic lakes and wetlands in Kejimbujic National Park, Nova Escócia, Canadá. *Environmental Science and Technology*, **36**: 1546 – 1553.
- De Ros L.F., Morad S., Paim P.S.G. 1994. The role of detrital composition and climate on the diagenetic evolution of continental molasses: evidence from the Cambro-Ordovician Guaritas Sequence, southern Brazil. *Sedimentary Geology*, **92**: 197-228.
- Dorneles, N.T. 1996. Jazida Santa Maria. Unpublished Report, CBC, Porto Alegre, Brazil, 10 p.
- EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. 2011. Carqueja. Disponível em: <http://www.campinas.snt.embrapa.br/images/plantas/carqueja>. Acessado em 30 de maio de 2011.
- Farrell R.E., Germida J.J., Huang P.M. 1990. Biototoxicity of mercury as influenced by mercury (II) speciation. *Applied and Environmental Microbiology*, **56**: 3006 – 3016.
- Ferrara R., Maserti B., Breder R. 1991. Mercury in abiotic and biotic compartments of an area affected by a geochemical anomaly (Mt. Amiata, Italy). *Water, Air & Soil Pollution*, **56**: 219-233.
- Fitzgerald V.F., Lamborg C.H. 2004. Geochemistry of mercury in the environment. In: Lollar B.S. (ed.) *Treatise on Geochemistry, Environmental Geochemistry*, Elsevier, **9**: 107–148.
- Fragoso-Cesar A.R.S. 1980. O Cráton do Rio de La Plata e cinturão Dom Feliciano no Escudo Uruguaio-sul-riograndense. In: XXXI Congresso Brasileiro de Geologia, SBG, Balneário de Camburiú, *Anais*, **5**: 2879 – 2892.
- Fragoso-Cesar A.R.S., Faccini U.F., Paim P.S., Lavina E.L., Altamirando J.A.F. 1985. Revisão da Estratigrafia das Molassas do Ciclo Brasileiro no Rio Grande do Sul. In: II Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia, SBG, Florianópolis, *Anais*, 477-491.
- Fragoso-César A.R.S., Machado R., Sayeg H.S., Fambrini G.L. 1992. Bacias orogênicas do Ciclo Brasileiro no Rio Grande do Sul e Uruguai. In: Workshop sobre as Bacias Molássicas Brasileiras, *Boletim de resumos expandidos*, 47-53.
- Frear D.E.H. & Dills L.E. 1967. Mechanism of the insecticidal action of mercury and mercury salts. *Journal of Economic Entomology*, Annapolis, **60**: 970-974.
- Friedrich G.H. & Hawkes H.E. 1966. Mercury dispersion halos as ore guides for massive sulphides deposits, West Shasta district, California. *Mineralium Deposita*, **2**: 77-88.
- Friedrich G.H. & Hawkes H.E. 1966. Mercury as an ore guide in the Pachuca-Real del Monte district, Hidalgo, Mexico. *Economic Geology*, **61**: 744-753.
- Fursov V.Z. 1958. Halos of dispersed mercury as prospecting guides at Achisai lead-zinc deposits. *Geokhímica*, **3**: 338-344.
- Gabriel M.C. & Williamson D.G. 2004. Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment. *Environmental Geochemistry and Health*, **26**: 421-434.
- Garcia A.J.V. 1997. Diagenetic and isotopic approach to study of ancient fluid flow within sedimentary ore deposits in tardi to post-orogenic molassic basin. In: South-American Symposium on Isotope Geology, *Boletim de Resumos*, 121-122.
- GERM - GEOCHEMICAL EARTH REFERENCE MODEL. 2011. Reservoir Database. Disponível em: <http://earthref.org/GERM/>. Acessado em 02 de junho de 2011.

- Godbold D.L., Huttermann A. 1986. The uptake and toxicity of mercury and lead to spruce seedlings. *Water Air Soil Pollution*, **31**: 509–515.
- Goodfellow W.D. & Mccutcheon S.R. 2003. Geologic and genetic attributes of volcanic sediment-hosted massive sulfide deposits of de Bathurst Mining Camp, northern New Brunswick – A synthesis. In: Goodfellow W.D., Mccutcheon S.R., and Peter J. (eds.) *Massive Sulphide Deposits in Bathurst Mining Camp: New Brunswick and Northern Maine*. Economic Geology Monograph, **11**: 303-326.
- Govett G.J.S. 1983. *Rock geochemistry in Mineral Exploration. Handbook of Exploration Geochemistry*. Elsevier, 461 pp.
- Grammatikopoulos T.A., Valeyev O., Roth T. 2006. Compositional variation in Hg-bearing sphalerite from the polymetallic Eskay Creek deposit, British Columbia, Canada. *Chemie der Erde - Geochemistry*, **66**: 307-314.
- Gresse P.G., Chemale Jr. F., Silva L.C., Walraven F., Hartmann L.A. 1996. Late- to post-orogenic basins of the Pan-African- Brasileiro collision orogen in southern Africa and southern Brazil. *Basin Research*, **8**: 157-171.
- Gustin MS, Biester H, Kim, CS. 2002 Investigation of lightenhanced emission of mercury from naturally enriched substrates. *Atmospheric Environment*, **36**: 3241–3254.
- Hale M. 2010. Gas geochemistry and deeply buried mineral deposits: the contribution of the Applied Geochemistry Research Group, Imperial College of Science and Technology, London. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **10**: 261-267.
- Hall J.L. 2002. Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance. *Journal of Experimental Botany*, **53**: 1–11.
- Hartmann L.A., Silva L.C., Remus M.V.D., Leite J.A., Philipp R.P. 1998. Evoluho geotecthica do Sul do Brasil e Uruguai entre 3,3 Ga e 470 Ma. In: Congreso Uruguayo de Geologia, Punta Del Este, *Actas*, **2**: 277-284.
- Hawkes H.E & Williston S.H. 1962. Mercury vapour as a guide to lead-zinc-silver deposits. *Mining Congress Journal*, **48**: 30-32.
- Israr M., Sahi S., Datta R., Sarkar D. 2006. Bioaccumulation and physiological effects of mercury in *Sesbania drummondii*. *Chemosphere*, **65**: 591-598.
- Israr M. & Sahi S. 2006. Antioxidative responses to mercury in the cell cultures of *Sesbania drummondii*. *Plant Physiology and Biochemistry*, **44**: 590–595.
- Issler R.S. 1985. Bacia periférica Camaquã-Itajaí: Elemento tectônico desenvolvido pela tectônica de placas. In: II Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia, SBG, Florianópolis, *Atas*, 184-198.
- Jaffe E.K, Kervinen J., Dunbrack R.L., Litwin S., Martins J., Scarrow R.C., Volin M., Yeung A.T., Yoon E. 2000. Porphobilinogen synthase from pea: expression from an artificial gene, kinetic characterization, and novel implications for subunit interactions. *Biochemistry*, **39**: 9018–9029.
- James C.H. 1962. *A review of the geochemistry of mercury and its application to geochemical prospecting*. Geochemical Prospecting Research Centre-Imperial College Science Technology, London, 42 pp.
- James C.H. 1964. The potential role of mercury in modem geochemical prospecting. *Mining Magazine*, 23-32.
- Jonasson I.R. & Sangster D.F. 1974. Variations in the mercury content of sphalerite from some Canadian suphide deposits. *Geochemical Exploration*, **2**: 313-332.
- Klusman R.W. 2009. Transport of ultratrace reduced gases and particulate, near-surface oxidation, metal deposition and adsorption. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **9**: 203-213.
- Landim P.M.B. 2000. *Introdução aos métodos de estimação espacial para confecção de mapas*. Laboratório de Geomatématica, DGA, IGCE, Universidade Estadual Paulista, Texto Didático 02, 20pp.

- Laux J.H., Lindenmayer Z.G. 1998 Caracterização da mineralização Cu (Au) de um setor da Mina Uruguai, Minas do Camaquã, Brasil: Geotermometria da clorita. In: VI Congresso Latino Americano de Geologia, Buenos Aires, *Actas*, **3**: 124-129.
- Laux J.H. & Lindenmayer Z.G. 2000. As Minas do Camaquã: um século de evolução de hipóteses genéticas. In Ronchi L.H. & Lobato A. O. C. (ed.) *As Minas do Camaquã*. São Leopoldo, Editora UNISINOS, 133-164.
- Laux J.H., Lindenmayer Z.G., Teixeira J. B. G., Neto A.B. 2005. Ore genesis at the Camaquã copper mine, a neoproterozoic sediment-hosted deposit in Southern Brazil. *Ore Geology Reviews*, **26**: 71-89.
- Leites S.R., Lopes R.C., Wildner W., Porcher C.A., Sander A. 1990. Divisão litofaciológica da Bacia do Camaquã na Folha Passo do Salsinho, Caçapava do Sul-RS, e sua interpretação paleoambiental. In: XXXVI Congresso Brasileiro de Geologia, *Anais*, **1**: 300-312.
- Leiz V. & Almeida S.C. 1941. Gênese da jazida de cobre "Camaquam", Município de Caçapava do Sul - Rio Grande do Sul. Secretaria dos negócios de agricultura, indústria e Comércio do Estado do Rio Grande do Sul/DNPM, Boletim 88, 56 p.
- Licht O. 1980. A descoberta da Jazida Santa Maria (Zn, Pb, Cu), Rio Grande do Sul - Brasil: Um caso histórico de prospecção geoquímica. In: XXXI Congresso Brasileiro de Geologia, SBG, Balneário de Camboriú, *Anais*, **1**: 141-153.
- Lima L. & Almeida D.P.M. 1996. O jazimento epitermal de Minas do Camaquã e Jazida Santa Maria (RS): Contribuição à petrografia e geotermometria. In: XXXIX Congresso Brasileiro de Geologia, SBG, *Resumos*, **3**: 280-283.
- Lima E.F. & Nardi, L.V.S. 1992. O magmatismo shoshonítico no estado do Rio Grande do Sul. *Uma revisão. Pesquisas em Geociências*, **2**, **19**: 190-194.
- Lima L., Almeida D.P.M., Collao S. 1997. La Mina Uruguai, Distrito Minero de Camaquã: Geologia e características químicas de los minerales de alteración y metálicos (RS) - Brasil. In: VIII Congreso Geológico Chileno, *Resumenes Expandidos*, **2**: 925-929.
- Lima e Cunha M.C. 2007. Métodos Biológicos de Prospecção Mineral – Biogeoquímica e Geobotânica. In: Licht O.A.B., Mello C.S.B., Silva C.R. (eds.) *Prospecção Geoquímica Depósitos Minerais Metálicos, Não-Metálicos, Óleo e Gás*. Rio de Janeiro, 333-344.
- Loss E.L. & Roissenberg A. 1972. Contribuição à caracterização geotectônica da sequencia sedimentar eo-paleozóica do Rio Grande do Sul. *Pesquisas*, **1**: 7-12.
- Krupa Z. & Baszynski T. 1995. Some aspects of heavy metals toxicity towards photosynthetic apparatus: direct and indirect effects on light and dark reactions. *Acta Physiologiae Plantarum*, **2**, **17**: 177-190.
- Machado R. & Fragoso-Cesar A. R. S. 1987. Deformações brasileiras do cinturão Dom Feliciano no Uruguai. In: III Simpósio Sul-brasileiro de Geologia, *Atas*, **2**: 911-919.
- Machado R. & Sayeg H.S. 1992. Aplicação da análise geométrica e cinemática nos falhamentos que condicionam a bacia molássica do Arroio Boicé, RS. In: Workshop sobre as Bacias Molássicas Brasileiras, *Resumos Expandidos*, 73-76.
- Mccarthy J.H. 1972. Mercury vapour and other volatile components in the air as guides to ore deposits. *Geochemical Exploration*, **1**: 143-162.
- Melcher C. & Mau H. 1960. Novas observações geológicas na região de Caçapava do Sul, Rio Grande do Sul. *Anais Academia Brasileira de Ciências*, **32(2)**: 43-50.
- Messer R.L., Lockwood P.E., Tseng W.Y. 2005. Mercury (II) alters mitochondrial activity of monocytes at sublethal doses via oxidative stress mechanisms. *Journal of Biomedical Materials Research Part B -Applied Biomaterials*, **75**: 257-263.

- Miretzki P., Bisinoti M., Jardim W.F. 2005. Sorption of mercury (II) in Amazon soils from column studies. *Chemosphere*, 11, Oxford, **60**: 1583-1589.
- Oliveira J.M.M.T. & Fernandes L.A.D. 1991. Estágios finais da deformação do Cinturão Dom Feliciano: Tectônica e sedimentação da Formação Arroio dos Nobres. In: III Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos, *Resumos*, 1-4.
- Paim, P.S.G., Chemale Jr. F., Lopes R.C. 1999. A Bacia do Camaquã. In: Holz, M. & De Ros, L.F. (ed.) *Geologia do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre, p.: 231-274.
- Paim P.S.G., Chemale Jr. F., Lopes R.C. 2000a. A Bacia do Camaquã. In M. Holz & L. F. De Ros (eds.) *Geologia do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre, Editora UFGRS.
- Paim, P. S. G.; Lopes, R. C. 2000b. Geologia da Região das Minas do Camaquã. In L. H. Ronchi & A. O. C. Lobato (eds.) *As Minas do Camaquã*. São Leopoldo, Editora UNISINOS, 111- 132.
- Paim P.S.G. 2002. Minas do Camaquã, RS: Marco da história da mineração de cobre no Brasil. In: Schobbenhaus C., Campos D.A., Queiroz E.T., Winge M., Berbert-Born M.L.C. (Eds.). *Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil*. Brasília: DNPM/CPRM - Comissão Brasileira de Sítios Geológicos e Paleobiológicos (SIGEP), p.: 501-510.
- Patra M., Bhowmik N., Bandopadhyay B., Sharma A. 2004. Comparison of mercury, lead and arsenic with respect to genotoxic effects on plant systems and the development of genectolerance. *Environmental and Experimental Botany*, **52**: 199–223.
- Patra M. & Sharma A. 2000. Mercury toxicity in plants. *The Botanical Review*, 3, **66**: 379–422.
- Petruk W. & Schnarr J.R. 1981. An evaluation of the recovery of free and unliberated mineral grains, metals and trace elements in the concentrator of Brunswick Mining and Smelting Corp. Ltd. *Canadian Institute of Mining and Metallurgy Bulletin*, **74 (833)**: 132-159.
- Remus M.V.D., Hartmann L.A., McNaughton N.J., Groves D.I., Reischl J.L., Dorneles N.T. 1999. The Camaquã Cu (Au, Ag) and Santa Maria Pb-Zn (Cu, Ag) Mines of Rio Grande do Sul, Southern Brazil - Is their mineralization syngenetic, diagenetic or magmatic hydrothermal? In: Silva, M.G., Misi, A. (Eds.). *Base Metal Deposits of Brazil*. MME/CPRM/DNPM, p.: 54-63.
- Remus M.V.D., Hartmann L.A., Mcnaughton N.J., Groves D.I., Reisch J.L. 2000. Distal Magmatic-Hydrothermal Origin for the Camaquã Cu(Au-Ag) and Santa Maria Pb-Zn(Cu-Ag) Deposits, Southern Brazil. *Gondwana Research*, **3 (2)**: 155-174.
- Ribeiro M., Bocchi P.R., Figueiredo Filho P.M., Tessari R.I. 1966. *Geologia da Quadrícula de Caçapava do Sul, RS, Brasil*. DNPM, Boletim da divisão de Geologia e Mineralogia 127, 232p.
- Ribeiro, M. & Fantinel, L. M. 1978. Associações petrotectônicas do Escudo Sul-Riograndense: tabulação e distribuição das associações petrotectônicas do Escudo do Rio Grande do Sul. Iberingia, *Série Geológica*, **5**: 19-54.
- Ribeiro M.J., Badi W.S., Gonzalez A.P., Gonzalez M., Licht O.A., Teixeira G. 1980. Jazida Santa Maria - Chumbo e Zinco estratiformes no Grupo Bom Jardim, Rio Grande do Sul. In: XXXI Congresso Brasileiro de Geologia, SBG, *Anais*, **3**: 1725-1742.
- Ribeiro M.J., Badi W.S., Gonzales A.P., Gonzales M.A., Teixeira G. 1983. Zonação de cobre, chumbo, zinco e prata associados a seqüências deltaicas regressivas e implicações para a prospecção. *Ciências da Terra*, **8**: 19-21.
- Ribeiro, M. J. 1991. Sulfetos em sedimentos detríticos Cambrianos do Rio Grande do Sul, Brasil. Unpublished, Ph. D. thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 416 p.
- Robertson, J. F. 1966. Revision of the stratigraphy and nomenclature of the rock units in Caçapava - Lavras region, State of Rio Grande do Sul, Brazil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, *Notas e Estudos*, **1 (2)**: 41-54.

- Ronchi L.H., Lindenmayer Z.G., Neto A.B., Murta C.R. 2000. O stockwork e a zonação do minério sulfetado no arenito inferior da mina Uruguai, RS. In L. H. Ronchi & A. O. C. Lobato (eds.) *As Minas do Camaquã*. São Leopoldo, Editora UNISINOS, p.:165-190.
- Salt D.E., Blayieck M., Bakuma N.P., Dushenkov V., Ensley B.D., Chet H., Raskin, H. 1995. Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants. *Biotechnology*, **13**: 468 – 474.
- Sartori, P. L. P. & Kawashita, K. 1985. Petrologia e geocronologia do Batólito Granítico de Caçapava do Sul, RS. In: II Simpósio Sul-brasileiro de Geologia, SBG. Florianópolis, *Atas*, 102–115.
- Saukov A.A. 1946. Geochemistry of mercury. *Akad. Nauk. URSS, Institute Geology Nauk*, 17 (78): 129p.
- Schluter K. 2007. Review: evaporation of mercury from soils. An integration and synthesis of current knowledge. *Environmental Geology*, **39 (3-4)**: 249-271.
- Schneider P.R., Finger C.A.G., Schneider P.S.P. 1999. Implantação de povoamentos de *Dodonaea viscosa* (L.) Jacq. com mudas e sementeira direta. *Ciência Florestal*, Santa Maria, **9**: 29-33.
- Schwartz M.O. 1997. Mercury in Zinc Deposits: Economic Geology of a Polluting Element. *International Geology Review*, **39**: 905-923.
- Schützendübel A. & Polle A. 2002. Plant responses to abiotic stresses: heavy metal-induced oxidative stress and protection by mycorrhization. *Journal of Experimental Botany*, **53**: 1351–1365.
- Sucszynski E. 1975. Os recursos minerais e potenciais do Brasil e a sua metalogenia. Rio de Janeiro, Interciências.
- Suszeysky E.M., Shann J.R. 1995. Phytotoxicity and accumulation of mercury in tobacco subjected to different exposure routes. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **14**: 61–6.
- Teixeira G. 1937. *Cobre no Rio Grande do Sul*. Rio de Janeiro, DNPM, Divisão de Fomento da Produção Mineral, 29 p.
- Teixeira G., Gonzales A.P., Gonzales M.A., Licht O.A.B. 1978. Contribuição ao estudo de mineralizações cupríferas disseminadas no Distrito Minas do Camaquã. In: XXX Congresso Brasileiro de Geologia, SBG, *Anais*, **4**: 1644–1654.
- Teixeira G. & Gonzáles A.P. 1988. Minas do Camaquã, município de Caçapava do Sul, RS. In: Schobbenhaus & Coelho (eds.) *Principais depósitos minerais do Brasil*. DNPM, 3, p.: 33-41.
- Troian G.C. 2009. A cloritização na Mina Uruguai, Minas do Camaquã, RS – Brasil. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 86p.
- Van Assche F. & Clijsters H. 1990. Effects of metals on enzyme activity in plants. *Plant Cell and Environment*, Oxford, **13**: 195–206.
- Veigel, R., 1989. Evolução Diagenética e Mineralização Cu-Pb-Zn dos “Red-Beds” do Distrito de Camaquã - RS. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília. 185 pp.
- Veigel, R. 1992. Diagenese de rochas siliciclásticas: o exemplo do Membro Vargas, Eopaleozóico da Bacia do Camaquã. *Acta Geologica Leopoldensia*, **15(35)**: 27-154.
- Veigel, R. & Dardena, M. A.1990. Paragênese e sucessão mineral nas diferentes etapas da evolução da mineralização Cu-Pb-Zn do Distrito de Camaquã, RS. *Revista Brasileira de Geociências*, **20(1-4)**: 55-67
- Verma S. & Dubey R.S. 2003. Lead toxicity induces lipid peroxidation and alters the activities of antioxidant enzymes in growing rice plants. *Plant Science*, **164**: 645–655
- Wang Y. & Greger M. 2004. Clonal differences in mercury tolerance, accumulation and distribution in willow. *Journal of Environmental Quality*, **33**: 1779-1785.
- WEBMINERAL - MINERALOGY DATABASE. 2001. Minerals by Chemical Composition. Disponível em: <http://webmineral.com/chem/Chem-Hg.shtml>. Acessado em 10 de agosto de 2011.

- Wernich E., Hasui Y., Brito Neves B.B. 1978. As regiões de dobramentos nordeste e sudeste. IN: XXX CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, *Anais*, **6**: 2493-2506.
- Widner, W., Lima, E. V., Camazzato, E. & Lopes, R. C. 1997. Vulcânismo neoproterozóico-cambriano no Rio Grande do Sul: Estratigrafia e aspectos texturais. *A terra em revista*, CPRM, **3**: 19-27.
- Xin M. and Gustin M.S. 2007. Gaseous elemental mercury exchange with low mercury containing soils: Investigation of controlling factors. *Applied Geochemistry*, **22**: 1451-1466.
- Zhou Z.S, Wang S.J., Yang Z.M. 2008. Biological detection and analysis of mercury toxicity to alfalfa (*Medicago sativa*) plants. *Chemosphere*, **70**: 1500–1509.

Anexo 1. Análises Químicas

Tempo (s)	1 s	2 s	3 s	4 s	5 s	6 s	7 s	8 s	9 s	10 s	11 s	12 s	13 s	14 s	15 s	16 s	17 s	18 s	19 s	20 s	21 s	22 s	23 s	24 s	25 s	26 s	27 s	28 s	29 s	30 s	31 s	32 s	33 s	34 s	
Linha 1 de Amostragem																																			
Pto_3130 cm	0	2	0	1	1	1	4	3	3	4	4	4	1	3	1	3	4	3	3	2	2	2	5	0	2	2	3	2	3	2	3	3	1	1	
Pto_3150 cm	3	2	5	7	7	9	8	7	8	5	7	8	8	7	8	6	8	9	9	9	7	6	5	7	7	5	5	6	5	5	7	5	5	5	
Pto_3030 cm	1	0	2	1	1	0	2	0	3	0	0	3	1	1	2	0	2	1	4	1	1	1	0	0	0	1	2	1	0	0	2	3	1	1	
Pto_3050 cm	5	2	3	3	3	6	4	5	6	5	5	5	6	3	2	4	4	3	5	1	2	0	3	3	2	1	2	2	4	2	3	5	2	3	
Pto_2930 cm	3	3	3	1	3	4	2	2	2	4	3	7	6	6	4	3	3	6	1	2	7	4	1	3	2	3	3	2	3	0	3	3	6	1	
Pto_2950 cm	3	1	4	10	11	15	13	10	11	9	10	8	8	7	5	5	7	6	5	7	7	3	5	3	2	3	4	3	2	2	4	1	3	2	
Pto_2830 cm	0	3	6	8	5	4	2	2	5	1	3	2	3	1	2	0	5	3	1	2	2	0	2	2	2	3	4	5	5	2	0	2	0	2	
Pto_2730 cm	4	2	6	9	6	8	3	3	3	7	0	4	1	0	0	4	2	0	3	4	4	2	3	5	2	0	2	3	3	4	0	2	1	3	
Pto_2630 cm	2	0	5	1	4	4	1	1	4	2	3	0	5	4	4	1	2	2	3	0	0	3	3	3	2	2	1	2	0	0	3	5	3	0	
Pto_2650 cm	0	1	0	4	2	6	6	7	7	4	6	5	2	4	4	2	5	4	7	3	2	2	3	2	2	2	4	2	0	2	2	1	3	2	
Pto_2530 cm	1	4	3	5	4	7	7	4	5	5	4	3	2	1	3	4	4	4	3	0	0	3	2	1	2	3	3	0	0	1	1	3	1	0	
Pto_2550 cm	1	0	0	9	13	18	19	13	11	16	14	11	14	16	10	8	7	9	8	6	10	5	6	5	3	7	6	8	2	7	4	3	9	9	
Pto_2430 cm	1	0	2	0	7	7	4	7	8	9	4	4	6	8	9	6	10	18	9	14	9	13	8	0	13	6	10	13	11	0	7	13	10	13	
Pto_2450 cm	1	0	6	4	3	6	5	3	3	6	3	8	6	5	4	3	2	1	0	0	1	1	2	4	3	4	2	3	3	4	0	1	0	1	
Pto_2330 cm	2	0	1	3	2	4	3	2	1	2	2	1	1	2	1	1	2	2	2	1	1	2	3	0	2	1	1	1	1	2	2	2	2	0	
Pto_2350 cm	2	4	6	9	7	6	4	5	4	3	5	3	3	6	3	2	2	3	2	1	2	2	1	2	0	2	1	1	2	2	1	2	0	2	
Pto_2230 cm	1	1	1	1	2	1	2	2	1	1	2	1	0	3	2	1	0	2	1	1	1	1	2	2	1	1	0	2	1	1	1	1	1	0	
Pto_2250 cm	1	2	2	3	4	3	3	2	2	3	2	1	2	0	1	1	0	1	2	1	1	2	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	
Pto_2130 cm	1	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	2	1	1	0	0	0	0	0	1	0	1	1	1	0	1	1	0	0	0	0	1	1	
Pto_2150 cm	1	1	0	2	2	2	1	1	0	0	0	1	0	0	0	1	0	1	1	1	1	0	1	0	1	1	1	0	2	1	0	0	1	0	1

Linha 1 de Amostragem								
Pontos	Hg gas 30 cm (ng/m ³)		Hg gas 50 cm (ng/m ³)		Hg Solo (ng/g)	Solos	Hg Carqueja (ng/g)	Hg Vassourinha (ng/g)
	Média	Máximo	Média	Máximo				
Pto_31	2,136	5	5,254	9	18	B incipiente	23,5	19
Pto_30	1,056	4	3,200	6	38	B incipiente	8,25	10,5
Pto_29	2,738	7	4,750	15	26	B incipiente	9,75	19
Pto_28	2,489	8	3,750	12,5	13	B incipiente	14,5	24
Pto_27	2,642	9	3,000	9,5	15,5	B incipiente	12,3	29
Pto_26	2,191	5	2,750	7	8,95	B incipiente	10	40,5
Pto_25	2,633	7	6,065	19	14,5	C	24	34,5
Pto_24	5,148	18	2,540	8	12,5	B incipiente	38	36
Pto_23	1,489	5	2,705	9	16	B incipiente	25	37,5
Pto_22	1,206	3	0,964	4	14	B incipiente	12,5	19
Pto_21	0,542	2	0,765	2	8,7	C	6,25	22

Tempo (s)	1s	2s	3s	4s	5s	6s	7s	8s	9s	10s	11s	12s	13s	14s	15s	16s	17s	18s	19s	20s	21s	22s	23s	24s	25s	26s	27s	28s	29s	30s	31s	32s	33s	34s	
Linha 2 de Amostragem																																			
Pto_2030 cm	5	3	4	2	2	3	3	3	1	4	3	0	0	2	3	3	1	2	4	2	1	2	2	3	1	3	2	2	0	0	3	2	3	2	
Pto_2050 cm	5	2	1	3	3	2	4	3	4	5	1	2	2	2	1	1	3	1	3	3	2	1	0	2	3	0	0	2	0	0	1	1	0	0	
Pto_1930 cm	2	5	3	2	3	0	2	0	1	0	0	2	3	2	0	1	3	3	2	1	1	4	5	6	5	3	3	3	3	1	3	0	3	3	
Pto_1950 cm	2	1	4	4	6	5	6	11	6	7	6	5	4	5	6	2	2	6	4	2	3	4	2	5	3	1	5	5	3	3	5	2	4	1	
Pto_1830 cm	3	3	4	4	3	6	1	3	1	3	3	1	6	3	4	3	3	2	1	1	4	0	3	3	2	1	2	2	3	0	0	2	0	3	
Pto_1730 cm	2	1	2	1	0	1	2	1	3	0	0	0	0	2	0	1	2	2	4	0	0	1	0	0	0	3	1	0	0	0	0	0	2	0	
Pto_1630 cm	1	2	6	2	4	2	3	3	2	5	2	2	3	4	0	3	3	1	0	1	7	4	0	1	1	3	0	1	0	3	0	0	2	1	
Pto_1650 cm	3	1	6	4	3	5	5	4	5	4	2	3	3	4	5	1	2	1	1	3	1	0	2	0	2	2	1	0	1	1	1	2	0	0	
Pto_1530 cm	2	1	1	3	0	1	1	2	2	3	3	2	1	5	4	1	3	2	1	1	1	1	1	1	3	2	2	2	3	1	0	1	2	2	1
Pto_1550 cm	1	0	2	2	4	7	7	5	5	5	6	4	8	7	6	6	3	5	4	6	2	4	6	6	5	3	4	3	2	2	3	4	2	3	
Pto_1430 cm	4	3	3	1	1	3	6	5	5	6	6	6	4	4	6	6	6	6	4	3	6	2	1	3	1	1	3	4	2	4	2	2	2	6	3
Pto_1450 cm	4	8	10	9	7	7	9	11	9	9	6	6	6	8	7	6	8	6	6	6	7	6	6	5	4	4	3	2	6	3	4	3	3	5	
Pto_1330 cm	2	2	2	4	7	5	8	6	7	7	6	7	6	6	7	5	5	6	5	4	5	3	6	6	6	6	5	5	5	5	5	4	3	4	
Pto_1350 cm	7	9	13	12	13	12	12	10	13	10	9	10	12	11	10	9	9	10	9	6	8	9	10	6	9	10	9	9	9	8	11	8	6	9	
Pto_1230 cm	3	5	6	5	7	4	3	3	7	5	5	1	4	4	2	2	5	5	3	1	1	2	1	4	2	5	6	6	6	2	1	4	3	2	
Pto_1250 cm	3	7	4	12	7	4	4	3	4	3	5	4	7	7	1	0	5	1	2	3	3	4	3	3	4	4	3	2	2	1	0	5	1	2	
Pto_1130 cm	3	4	4	4	5	7	5	5	5	5	5	6	5	8	9	5	6	6	5	2	8	11	4	5	5	7	4	6	6	8	3	3	3	6	
Pto_1150 cm	0	1	2	5	6	5	5	7	5	6	7	7	8	9	9	7	6	7	6	5	7	5	5	4	2	2	5	4	3	1	2	4	3	1	
Pto_1030 cm	5	2	3	3	2	4	1	5	4	3	3	2	1	0	2	1	0	3	1	4	3	0	2	1	2	2	0	1	3	4	2	1	2	1	
Pto_1050 cm	3	2	3	3	4	3	0	4	2	3	2	5	4	2	2	1	2	0	3	3	2	0	3	2	3	1	2	1	0	4	2	2	4	0	
Pto_930 cm	0	2	3	4	6	10	10	5	3	7	5	7	7	3	4	5	1	2	4	0	4	5	6	6	6	8	5	7	4	4	5	6	3	5	
Pto_830 cm	2	3	3	6	5	7	6	9	6	6	6	5	4	5	3	4	3	4	2	3	4	5	2	4	5	3	7	3	4						
Pto_730 cm	2	5	2	1	2	2	1	3	1	5	3	1	2	1	2	4	1	0	1	2	1	3	4	1	2	1	4	1	4	3	0	2	5	4	
Pto_750 cm	6	3	4	3	7	5	3	5	3	3	2	4	2	3	3	1	3	4	5	3	2	3	1	3	2	4	2	5	2	1	5	3	0	5	
Pto_630 cm	3	4	3	2	1	2	2	1	3	3	2	2	2	3	2	3	2	3	2	2	3	1	0	1	4	2	3	0	1	3	2	4	0	3	
Pto_530 cm	0	1	3	2	3	2	1	2	1	1	2	1	1	1	0	1	0	1	1	0	1	1	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0
Pto_550 cm	0	1	2	3	4	5	4	5	3	4	2	1	3	2	1	0	1	2	1	0	1	0	1	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1

Linha 2 de Amostragem								
Pontos	Hg gas 30 cm (ng/m ³)		Hg gas 50 cm (ng/m ³)		Hg Solo (ng/g)	Solos	Hg Carqueja (ng/g)	Hg Vassourinha (ng/g)
	Média	Máximo	Média	Máximo				
Pto_20	2,000	5	1,468	5	23,5	B incipiente	2,7	10,5
Pto_19	1,865	6	3,810	11	24	B incipiente	13	20
Pto_18	2,278	6	3,500	9	4,9	B incipiente	19	16,5
Pto_17	1,018	4	2,500	7	23	B incipiente	17,3	17,8
Pto_16	1,919	7	1,806	6	35,5	B incipiente	15,5	19
Pto_15	1,689	5	3,655	8	14,5	B incipiente	41,5	26,5
Pto_14	3,193	6	4,797	11	11,5	B incipiente	36	15
Pto_13	4,880	8	9,400	13	14,5	B glei	31	17,5
Pto_12	3,310	7	3,308	12	22	B glei	25	20
Pto_11	4,825	11	4,021	9	24,5	B glei	21	24,5
Pto_10	2,136	5	2,000	5	23,5	B glei	15	25
Pto_9	4,413	10	2,450	5,25	35	B incipiente	9,85	61
Pto_8	4,448	9	2,900	5,75	20	B incipiente	8,9	60
Pto_7	2,111	5	3,353	7	3,85	B incipiente	51,5	50,5
Pto_6	2,154	5	2,750	6,5	9,65	B incipiente	25,75	34
Pto_5	0,769	3	1,351	5	17	B incipiente	12,87	29

Tempo (s)	1 s	2 s	3 s	4 s	5 s	6 s	7 s	8 s	9 s	10 s	11 s	12 s	13 s	14 s	15 s	16 s	17 s	18 s	19 s	20 s	21 s	22 s	23 s	24 s	25 s	26 s	27 s	28 s	29 s	30 s	31 s	32 s	33 s	34 s
<i>Linha 3 de Amostragem</i>																																		
Pto_41 30 cm	2	4	1	5	0	4	1	1	1	0	2	2	1	2	7	7	4	3	1	4	0	0	0	2	5	6	0	6	4	4	0	3	3	3
Pto_41 50 cm	2	2	3	10	10	5	7	6	6	10	5	7	7	4	9	6	6	6	6	2	2	3	4	5	3	3	2	5	4	3	0	0	5	3
Pto_42 30 cm	3	4	2	1	2	4	6	6	4	3	5	5	5	3	7	4	4	3	4	3	2	3	0	3	5	5	4	1	1	4	5	3	4	4
Pto_42 50 cm	3	2	7	6	7	10	10	7	9	12	5	8	9	7	6	8	6	5	3	3	7	3	7	6	4	6	5	4	4	5	2	2	2	4
Pto_42 75 cm	1	4	9	10	15	16	14	12	17	14	12	13	11	13	10	11	8	9	8	9	9	8	5	7	5	8	3	8	5	7	6	8	5	4
Pto_43 30 cm	2	3	1	4	2	7	6	5	6	4	6	4	7	3	2	4	7	4	5	5	3	1	3	4	3	4	4	7	5	3	1	3	1	1
Pto_43 50 cm	1	2	4	6	4	4	7	4	7	3	5	3	6	4	6	1	3	5	6	4	3	2	4	2	4	4	3	6	7	6	6	4	4	1
Pto_44 30 cm	0	1	4	4	1	3	2	7	1	2	2	2	2	3	1	3	1	1	0	1	2	0	2	1	3	0	0	4	0	1	0	2	2	3
Pto_45 30 cm	1	2	3	4	6	4	4	4	1	0	4	0	1	4	2	6	3	4	3	1	1	1	1	2	2	4	1	2	3	1	0	2	3	2
Pto_52 30 cm	0	2	0	0	0	0	4	0	1	0	0	1	1	0	0	1	0	1	0	1	0	0	4	1	1	0	0	0	1	1	1	2	0	0
Pto_52 50 cm	0	1	2	2	2	0	2	3	0	1	1	4	1	0	1	3	2	1	1	2	3	2	1	1	0	3	2	0	3	0	0	2	0	2
Pto_51 30 cm	0	3	4	5	5	2	3	3	3	6	3	3	2	4	5	1	1	2	1	1	2	2	2	3	5	1	0	1	0	0	2	3	2	
Pto_51 50 cm	0	0	7	8	5	5	6	5	6	5	3	3	5	3	6	3	1	1	3	2	4	6	1	4	4	2	0	3	4	0	3	3	2	0
Pto_50 30 cm	2	1	3	4	1	1	3	3	1	1	1	4	4	1	2	5	1	1	1	1	0	1	3	2	4	1	0	0	0	3	1	1	0	1
Pto_50 50 cm	0	2	0	2	1	2	2	0	2	0	1	2	3	1	1	3	0	1	1	1	1	0	1	2	0	2	1	3	2	1	2	0	0	1
Pto_50 75 cm	1	0	3	4	6	6	4	6	6	2	4	1	4	2	0	0	5	4	3	2	0	4	0	1	2	2	0	0	2	3	0	5	5	1
Pto_49 30 cm	1	1	4	3	1	4	2	4	4	1	1	0	1	3	2	0	0	1	2	2	0	1	1	0	0	3	1	2	2	0	0	0	1	1
Pto_49 50 cm	3	2	3	4	4	1	5	2	0	3	2	2	3	0	2	1	4	1	3	3	2	2	3	1	2	2	3	3	0	3	0	0	0	1
Pto_48 30 cm	0	2	4	3	2	4	3	4	0	2	3	4	3	3	1	1	5	3	3	2	2	0	3	2	4	3	1	1	5	2	3	0	2	
Pto_48 50 cm	4	4	8	11	13	11	8	8	9	8	6	5	7	5	6	7	2	5	6	5	7	7	2	6	7	2	5	4	4	5	2	5	3	7
Pto_47 30 cm	2	1	3	4	4	2	6	3	2	4	4	7	3	4	6	4	0	5	3	3	3	0	3	3	4	6	7	6	5	6	5	5	6	3
Pto_47 50 cm	3	4	4	5	5	6	7	10	5	5	6	4	7	6	6	5	7	4	5	4	4	5	5	3	5	4	8	2	6	6	5	6	4	2
Pto_32 30 cm	3	0	3	2	5	3	3	4	3	4	3	3	4	4	5	2	4	3	4	3	0	2	3	5	2	4	3	5	2	2	4	4	3	2
Pto_32 50 cm	1	4	6	13	15	11	12	8	8	7	9	9	8	6	5	6	7	4	5	6	4	3	6	5	6	6	5	5	9	4	5	4	3	4
Pto_33 30 cm	2	0	2	3	5	2	4	3	4	3	4	3	6	4	3	3	4	4	3	1	4	3	4	5	1	0	4	1	1	2	0	2	1	1
Pto_33 50 cm	1	0	0	2	2	0	4	2	1	1	2	0	0	1	3	5	2	0	4	2	2	3	0	0	2	2	0	1	3	4	0	1	2	1
Pto_34 30 cm	0	1	2	3	2	4	4	5	1	3	4	3	3	3	4	5	3	2	1	3	3	2	4	2	2	0	0	4	3	2	4	3	1	2
Pto_34 50 cm	3	0	5	3	4	4	6	2	5	2	3	3	1	2	2	0	0	2	3	5	1	3	2	0	0	2	0	1	1	3	0	0	2	1
Pto_40 30 cm	0	3	4	0	3	4	0	2	2	1	5	1	3	4	2	2	1	4	6	1	3	1	2	1	1	3	2	0	0	2	2	1	0	1
Pto_40 50 cm	0	3	3	0	5	2	1	0	2	2	1	1	2	0	2	2	4	0	2	0	2	1	0	1	0	0	2	2	1	0	0	1	1	0
Pto_39 30 cm	1	4	0	1	1	8	9	6	6	6	6	7	7	2	7	4	4	8	4	5	3	0	6	2	0	7	5	4	4	2	4	4	5	4
Pto_39 50 cm	4	0	4	4	6	5	6	5	3	7	6	2	0	4	4	3	2	0	6	4	4	5	4	4	6	0	6	5	2	3	1	3	1	6
Pto_38 30 cm	4	1	3	2	4	0	3	3	4	3	2	3	2	3	3	2	5	1	4	3	2	5	5	4	9	4	5	3	4	2	4	4	4	2
Pto_38 50 cm	1	4	3	2	6	2	2	1	3	6	3	1	4	2	2	3	5	6	2	1	3	4	5	1	5	4	2	3	1	2	1	2	1	2
Pto_37 30 cm	0	1	5	4	4	5	5	5	4	3	0	0	3	3	0	1	2	5	2	4	5	2	3	3	5	3	0	1	1	0	2	2	2	6
Pto_37 50 cm	0	1	3	8	4	4	3	9	5	4	5	6	5	3	4	5	1	4	5	1	5	4	2	1	5	2	1	3	2	4	0	2	4	2
Pto_36 30 cm	1	2	2	3	2	5	5	6	3	4	5	3	1	1	2	6	2	1	1	3	3	2	0	3	1	5	2	2	4	2	5	2	4	1
Pto_35 30 cm	2	2	1	2	0	1	0	0	4	2	0	2	3	3	3	1	3	0	1	1	0	2	2	1	0	0	2	0	0	3	0	2	0	1

Linha 3 de Amostragem								
Pontos	Hg gas 30 cm (ng/m ³)		Hg gas 50 cm (ng/m ³)		Hg Solo (ng/g)	Solos	Hg Carqueja (ng/g)	Hg Vassourinha (ng/g)
	Média	Máximo	Média	Máximo				
Pto_41	2,226	7	3,441	10	27	B incipiente	13	11
Pto_42	2,842	7	4,712	12	28,5	B incipiente	20	22
Pto_43	3,193	7	3,735	7	18	B glei	30	17
Pto_44	1,660	7	3,000	5,9	15,5	C	39,5	12
Pto_45	2,212	6	1,900	4,9	34,5	C	29,5	80
Pto_52	0,621	4	1,094	4	10	C	24,3	23,5
Pto_51	2,118	6	2,830	8	16,5	C	19	16,5
Pto_50	1,592	5	1,146	3	20	C	10,5	36,5
Pto_49	1,351	4	1,818	5	21,5	C	16	24,5
Pto_48	2,364	5	5,103	13	23	C	24	14
Pto_47	3,685	7	4,696	10	21	B incipiente	28	12,5
Pto_32	3,064	5	5,977	15	17,5	B incipiente	8,95	16,5
Pto_33	2,396	6	1,395	5	21	B incipiente	41	17,3
Pto_34	2,137	5	2,000	6	21	B glei	56,5	18
Pto_40	1,691	6	1,213	5	31	B glei	45	19
Pto_39	3,982	9	3,250	7	35	B glei	35	20
Pto_38	2,930	9	2,714	6	20	B incipiente	23	14
Pto_37	2,633	6	3,039	9	41,5	B glei	29,5	35
Pto_36	2,625	6	2,625	6	6,9	B glei	20	26,5
Pto_35	1,260	4	1,260	4	27	B glei	10,45	16,5

Tempo (s)	1 s	2 s	3 s	4 s	5 s	6 s	7 s	8 s	9 s	10 s	11 s	12 s	13 s	14 s	15 s	16 s	17 s	18 s	19 s	20 s	21 s	22 s	23 s	24 s	25 s	26 s	27 s	28 s	29 s	30 s	31 s	32 s	33 s	34 s			
<i>Pontos de Controle</i>																																					
Pto_1 Mina Uruguai	3	2	3	2	2	3	3	1	2	2	0	2	3	1	2	2	2	2	1	2	1	3	2	3	2	3	0	2	2	2	2	2	2	2	2		
Pto_2 Mina Uruguai	5	2	2	2	2	3	1	4	3	3	2	3	2	3	3	5	5	3	2	3	3	3	3	3	2	3	3	2	3	3	2	3	4	2	3	2	4
Pto_3 Mina Uruguai	1	1	3	3	3	4	3	3	3	3	2	4	4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4	4	3	3									
Pto_4 Mina Uruguai	4	5	5	5	5	4	4	4	3	5	4	3	3	2	2	3	3	2	3	2	3	3	3	2	3	2											
Pto_53 30 cm Mina São Luiz	5	2	11	11	10	8	6	7	5	4	3	4	4	3	2	3	4	3	4	4	3	3	1	4	3	3	1	2	3	4	3	2	2	3	2	2	3
Pto_53 50 cm Mina São Luiz	2	3	10	18	22	17	19	18	17	19	14	12	10	12	8	9	7	6	3	4	5	3	5	3	4	3	3	4	2	5	3	3	3	6	6		
Pto_54 30 cm Mina São Luiz	4	2	2	3	5	0	1	1	4	1	2	1	2	1	0	0	1	1	0	0	2	2	1	2	4	3	1	1	2	3	2	1	1	1	0		
Pto_55 30 cm Mina São Luiz	2	0	3	2	3	3	3	5	3	7	2	3	3	2	2	0	3	3	0	4	3	2	1	1	3	3	2	1	1	3	1	3	1	3	1	2	

Anexo 2. Manuscrito

EMANAÇÕES GASOSAS DE MERCÚRIO ASSOCIADAS COM MINERALIZAÇÕES SULFETADAS DE ZINCO

Fernanda Cecília Dias BARROS¹; Jacinta ENZWEILER¹, Otavio A. B. LICHT²; Zuleica CASTILHOS⁴, Patricia Correia ARAUJO⁵.

- (1) Universidade Estadual de Campinas / UNICAMP. Rua João Pandiá Calógeras, 51. CEP: 1383-870. Campinas, SP. Endereços eletrônicos: feldsgeologia@yahoo.com.br; jacinta@ige.unicamp.br
- (2) Serviço Geológico do Paraná / MINEROPAR. Rua Máximo João Kopp, 274, Bloco 3. CEP: 82630 – 900. Curitiba, PR. Endereço eletrônico: otavio@mineropar.pr.gov.br
- (3) Centro de Tecnologia Mineral / CETEM. Av. Pedro Calmon, 900. CEP: 21941-908. Rio de Janeiro, RJ. Endereços eletrônicos: zcastilhos@cetem.gov.br; paraujo@cetem.gov.br

RESUMO - A emanometria é um método com grande potencial em prospecção mineral de depósitos não aflorantes encobertos por rochas não-mineralizadas. A temperatura de formação da mineralização é determinante à presença de alguns elementos-traço, dentre eles o Hg, o qual possui uma predileção por depósitos de zinco de baixa temperatura do tipo epitermal e *stratabound*. O depósito de Santa Maria, localizado na Bacia do Camaquã (RS), foi escolhido para testes de emanometria por conter Hg associado à mineralização. O objetivo desta pesquisa foi medir a concentração de Hg gasoso no ar e nos poros do solo *in situ*, com um espectrômetro portátil de absorção atômica, e avaliar a sua potencialidade na prospecção de depósitos sulfetados de zinco. As concentrações de Hg atmosférico, definidas pela medição de Hg gasoso no ar ao longo de um percurso de 11 km, variaram de 2 a 10 ng/m³. O Hg gasoso no solo foi medido em buracos escavados em profundidades de 30 e 50 cm e a sucção do ar para o interior do espectrômetro, atingindo valor máximo de 19 ng/m³ acima da mineralização. A localização e a dimensão das anomalias de Hg puderam ser associadas à mineralização sulfetada de Zn-Pb de Santa Maria, ao sistema de Falha Três Figueiras e atividades antrópicas na área.

ABSTRACT – The emanometry is a method with great potential in mineral prospecting of deep ore deposits covered by non-mineralized rocks. The temperature of the mineralization is determinant for the presence of certain trace elements, including Hg, which has an affinity for low temperature zinc deposits, especially epithermal and stratabounds type deposits. The Zn-Pb deposit of Santa Maria, located in Camaquã Basin (RS) contains Hg associated to the mineralization and was chosen to test emanometry. The objective of this research was to measure gaseous Hg *in situ* and to evaluate the potentiality of its use in prospection of zinc sulfide deposits. The atmospheric Hg concentration was obtained by measurement of the air Hg gas along a trajectory of 11 km with a portable atomic absorption spectrometer, resulting in concentrations that varied between 2 to 10 ng/m³. The Hg gas in soil was measured in holes excavated at depths of 30 and 50 cm by air suction into the spectrometer, attaining 19 ng/m³ over de mineralization. The location and the dimension of Hg anomalies could be associated to the Santa Maria deposit, to the Três Figueiras fault system and to anthropogenic activities in the area.

Keywords: emanometry, mercury, mineral prospecting, Zn-Pb sulphide deposit.

INTRODUÇÃO

A prospecção de novos depósitos minerais requer a utilização de métodos diversos e inovadores. A razão para utilizar Hg como uma ferramenta em exploração mineral está relacionada com sua alta volatilidade, e a sua presumível predileção em formar halos geoquímicos em sistemas mineralizados profundos, sendo sua ampla dispersão resultante tanto da distribuição das fases de vapor como pelo transporte de soluções contendo Hg (Carr & Wilmshurst, 2000).

À temperatura ambiente, o Hg possui pressão de vapor e propriedades redox distintas dos demais metais, e em consequência disto, ocorre na forma elementar (líquida e gasosa) sob condições naturais. O estudo dos gases/vapores de Hg deve-se à sua associação com depósitos minerais (Klusman, 2009), especialmente os do tipo sulfetado de zinco e chumbo. Jonasson & Sangester (1974), Schwartz (1997) e Goodfellow & McCutcheon (2003) notaram que o Hg possui forte correlação positiva com a quantidade de esfalerita dos depósitos minerais estudados e associa-se em menor quantidade com os demais sulfetos.

Petruk & Schnarr (1981) ao caracterizar o minério dos depósitos do distrito de Bathurst Mining Camp, notaram que 35 % do Hg total contido no nível mineralizado estava incluso em esfalerita. No mesmo trabalho, foi observado que os depósitos de sulfeto maciço enriquecidos em sulfetos de Cu apresentavam valores intermediários de Hg, enquanto os menores valores foram obtidos nos depósitos onde a pirita é o principal mineral sulfetado.

Cook et al. (2009) mostraram que a temperatura de formação da mineralização é um fator determinante na presença de determinados elementos-traço, dentre eles o Hg. Este elemento possui uma predileção por depósitos de zinco de baixa temperatura, sendo mais comumente observado nos depósitos do tipo epitermal e *stratabounds*, incluindo nesta classe os depósitos do tipo Mississippi Valley (MVT) e Vulcanogênico de Sulfeto Maciço (VMS).

Após a disponibilidade do Hg no ambiente secundário, solo e atmosfera, o transporte do Hg se dá principalmente adsorvido a material particulado fino (nano e micro-partículas de óxi-hidróxidos de Fe e argilominerais) e subordinadamente, na forma de gases. Existem muitas reações que afetam a especiação do Hg nos solos, no entanto, a mais notória e frequente é a de redução do Hg^{2+} para o Hg^0 , e posterior volatilização do Hg^0 (Gabriel & Williamson, 2004). Esta reação geralmente ocorre em horizontes redutores do solo ou em solos saturados, e pode ter ou

não contribuição biótica. Solos com grandes quantidades de matéria orgânica inibem a redução biótica do Hg, possivelmente devido à adsorção do Hg^{2+} pela matéria orgânica e consequente diminuição da sua disponibilidade (Schluter, 2000).

A redução abiótica do Hg ocorre com a ajuda de espécies reduzidas como o Fe^{2+} ou pela interação com compostos húmicos e fúlvicos (Gabriel & Williamson, 2004). A reação abiótica do Hg^{2+} para Hg^0 pode ser incrementada pela presença de luz sola, porém é restrita aos primeiros milímetros do topo do solo, onde a luz consegue penetrar (Carpi & Lindberg, 1998; Schluter, 2000; Gustin et al., 2002). Solos arenosos possuem taxa de reação de redução de Hg mais elevada do que em solos argilosos ou orgânicos devido à capacidade de adsorção relativamente menor dos sedimentos arenosos (Gabriel & Williamson, 2004).

O valor médio de mercúrio obtido por Xin e Gustin (2007) após analisar 33 amostras de solos de diferentes tipos e localidades foi 19,11 ng/kg.

O destino do mercúrio na atmosfera e a sua deposição estão fortemente ligados às espécies de mercúrio disponíveis no meio. Pode-se dizer que o mercúrio Hg^0 é mais inerte, podendo ser transportado por longas distâncias, enquanto o Hg^{2+} é mais reativo, tendendo a ser imobilizado mais rapidamente (Castilhos & Rodrigues, 2008). O mercúrio presente na atmosfera ocorre na forma gasosa (95%) e particulada (5%). O Hg^0 é espécie gasosa predominante, mas há evidências de que o Hg^{2+} , conhecido como mercúrio gasoso reativo, também exista na forma de gás (Fitzgerald & Lamborg, 2004).

A transformação química entre estes dois estados de oxidação e a sorção das espécies gasosas ao material particulado afeta diretamente a meia vida do mercúrio na atmosfera. A oxidação do Hg^0 para Hg^{2+} aumenta a deposição, enquanto a redução do Hg^{2+} para Hg^0 tem o efeito oposto. A concentração total de Hg gasoso, incluindo o Hg elementar, Hg reativo e outras espécies de gases de Hg no ar em áreas remotas varia de 1 a 2 ng/m^3 . A meia-vida do Hg na atmosfera, com base no modelo de reação de oxi-redução, transporte e deposição é de aproximadamente 1,7 anos (Fitzgerald & Lamborg, 2004).

O uso da emanometria, que consiste na medição de emissões de gases associados ou não a uma fonte natural, aplicada à prospecção geoquímica, é bastante testado em países de clima temperado e apresenta bons resultados (Arias et al., 1982; Carr & Wilmshurst, 2000; Hale, 2010). No entanto, não consta ter sido utilizada no Brasil, especialmente aplicada à detecção de emissões de Hg para a prospecção de depósitos minerais.

O objetivo desta pesquisa foi medir a concentração de Hg gasoso no ar e nos solos *in situ*, e avaliar a potencialidade da aplicação dos gases/vapores de Hg na prospecção de depósitos sulfetados de Zn-Pb não aflorantes. Neste contexto, o depósito de Santa Maria, localizado na Bacia do Camaquã no Rio Grande do Sul, foi escolhido como área piloto de testes de emanometria devido a comprovada associação do Hg, com teores de até 7,5 mg/kg com o nível de minério do depósito, o qual é composto essencialmente por esfalerita e galena.

CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo localiza-se no município de Caçapava do Sul, na porção centro-sul do Estado do Rio Grande do Sul nas adjacências do vilarejo Minas do Camaquã, onde está localizado o depósito de Santa Maria e duas minas de cobre atualmente desativadas, Mina Uruguai e Mina São Luiz (Figura 1).

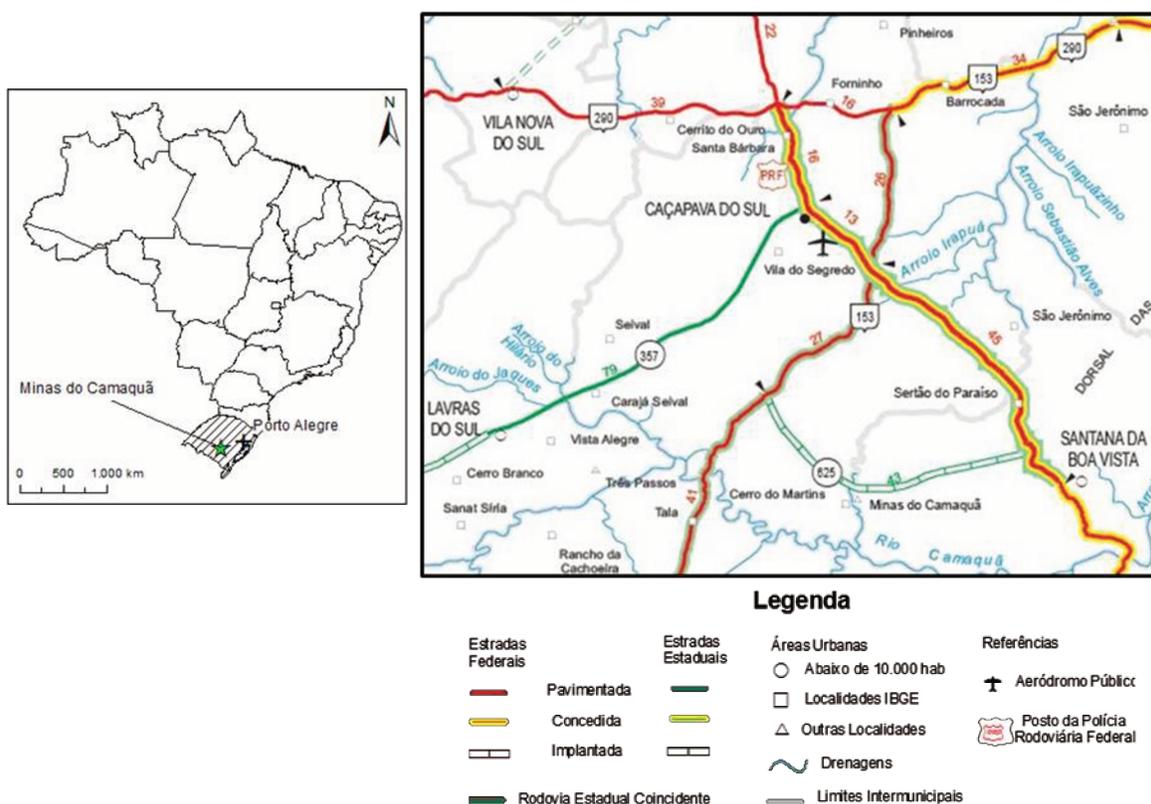


Figura 37 Mapa de localização da área de estudo, com as principais vias de acesso

As minas do Camaquã inserem-se no contexto evolutivo da Bacia do Camaquã (BC) a qual é representada por uma sequência de sedimentos siliciclásticos imaturos intercalados com

rochas vulcânicas intermediárias a ácidas, que bordejam o cinturão móvel Dom Feliciano e recobrem parcialmente rochas mais antigas, pertencentes ao Craton Rio de La Plata (Ribeiro & Fantinel, 1978; Fragoso-César, 1980). Esta sedimentação, com idade de deposição do Neoproterozóico ao Ordoviciano, é conhecida como Supergrupo Camaquã e se estende desde o Uruguai (Formação Barriga Verde), ao sul; e, até o Vale do Itajaí em Santa Catarina, a norte (Cordani et al., 1974; Sartori & Kawashita, 1985).

A estratigrafia da Bacia de Camaquã já foi tema de diversos trabalhos, dentre eles Melcher & Mau (1960), Robertson (1966), Ribeiro & Fantinel (1978), Fragoso-César et al. (1985), Leites et al. (1990), Almeida et al. (1993), até chegar a uma proposta baseada em conceitos da estratigrafia moderna (estratigrafia de sequências) apresentada nos trabalhos de Paim et al. (1999; 2000 a,b).

Paim et al. (1999, 2000a) utilizam do termo Bacia do Camaquã para descrever uma série de sub-bacias parcialmente conectadas, denominadas de sub-bacias Santa Bárbara, Guaritas, Piquiri, Ramada, Taquarembó e Arroio Boici.

De acordo com Paim et al. (2000a, b) existe uma sucessão de unidades aloestratigráficas relativamente mais deformadas caracterizada pelos alogrupos Bom Jardim, Cerro do Bugio e Santa Bárbara, os quais são afetados por dobras abertas e falhas gravitacionais e direcionais, e são sobrepostos por uma unidade predominantemente horizontal, denominado de Alogrupo Guaritas, o qual é afetado por apenas uma deformação rúptil de caráter direcional e gravitacional.

As Minas do Camaquã são formadas por dois setores principais: o setor Uruguai (lavra a céu aberto e subterrânea) e o setor São Luiz (lavra subterrânea), e por outra importante área mineralizada, o Depósito de Santa Maria ocupa a parte central de um graben com direção geral nordeste, que constitui o núcleo da chamada Janela Estrutural Bom Jardim (Teixeira & Gonzales, 1988). Segundo Laux et al. (2005), dois sistemas de falhas principais ocorrem na área: um representado por falhas regionais com direção N20°-30°E, responsável pelos limites e pela compartimentação longitudinal do graben, e outro com direção N50°-70°W representado pelas principais estruturas mineralizadas (Figura 2 e 3).

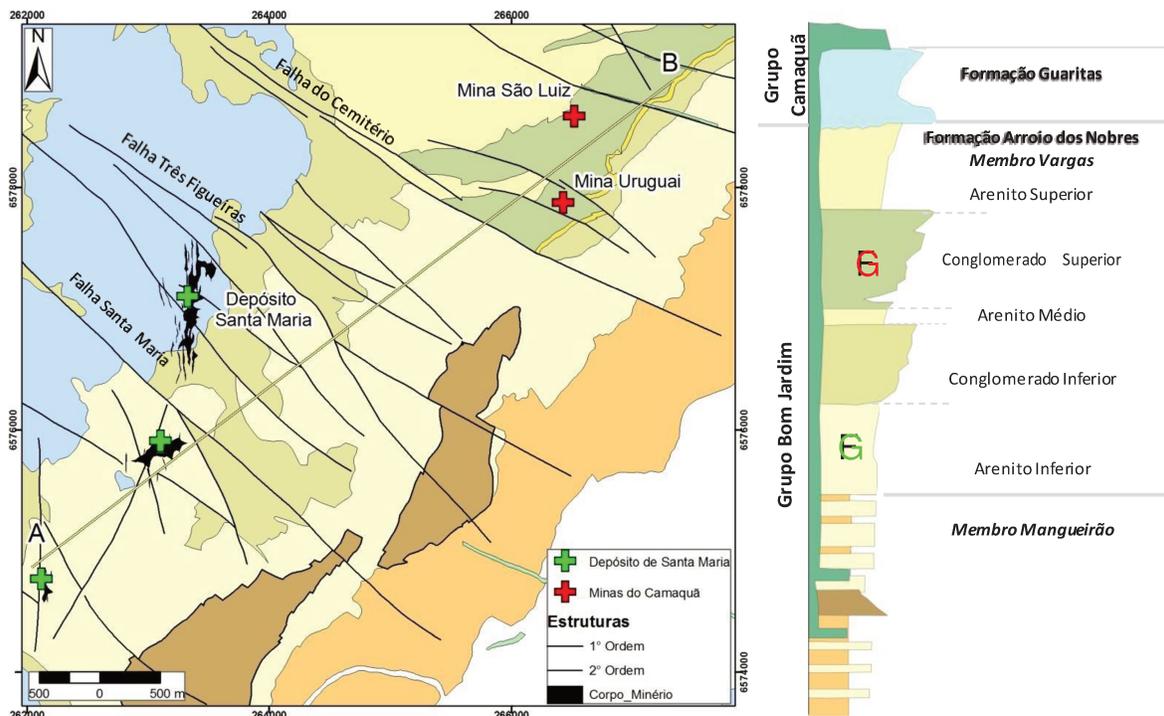


Figura 2 Mapa geológico da Janela Estrutural Bom Jardim e coluna estratigráfica (legenda) local (Fonte: Votorantim Metais).

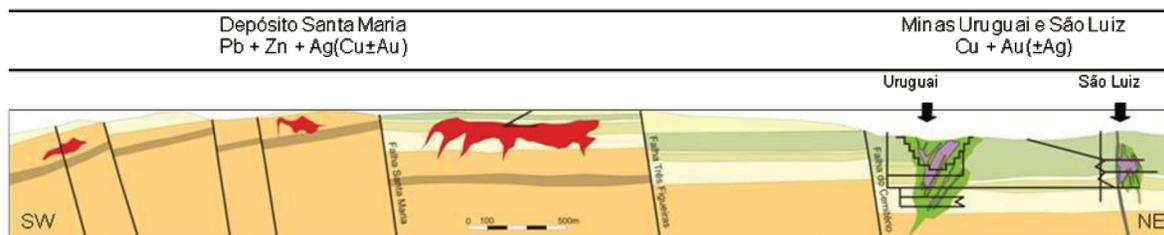


Figura 3 Seção Longitudinal AB esquemática dos corpos de minério das Minas de Camaquã e do Depósito Santa Maria, com mesma legenda da figura anterior (Fonte: Remus et al., 2000).

Segundo Teixeira & Gonzales (1988) as rochas aflorantes na Mina Uruguai são representadas pela Formação Arroio dos Nobres, a qual foi dividida em dois membros: Membro Mangueirão e Membro Vargas, sendo as rochas deste último as hospedeiras das mineralizações descritas na região.

Teixeira & Gonzales (1988) subdividiram o Membro Vargas na área da mina Uruguai em cinco unidades litológicas, da base para o topo: Arenito Inferior, Conglomerado Inferior, Arenito intermediário, Conglomerado superior e Arenito superior.

MINERALIZAÇÃO

A mineralização Santa Maria está a aproximadamente 90 m de profundidade e hospeda-se em arenitos finos a médios com intercalações centimétricas de siltitos e arenitos conglomerático, correlacionáveis ao Arenito Inferior de Teixeira & Gonzales (1988).

Os sulfetos de Pb e Zn, galena (PbS) e esfalerita (ZnS), respectivamente, constituem os principais minerais de minério, ocorrendo subordinadamente sulfetos de Cu (calcopirita, bornita e calcocita) e Ag como subprodutos (Badi & Gonzalez, 1988; Veigel & Dardenne, 1990; Beckel et al., 1991; Ribeiro, 1991; Veigel, 1992; Dorneles, 1996; Remus et al., 2000). A esfalerita ocorre como um mineral de cores variadas, porém predominantemente de cor amarelo claro a incolor, de brilho vítreo a resinoso, localmente bem formado (especialmente no minério do tipo *stringer* e maciço). Enquanto a galena é caracterizada por um mineral cinza, de brilho metálico, hábito cúbico e denso.

O minério é de caráter disseminado, estratiforme e zonado, ocorrendo como lentes ou controladas pela geometria e faciologia dos corpos sedimentares ou como veios de galena e esfalerita bem cristalizada subverticais de orientação N10-30W, caracterizando o minério do tipo *stringer*. Localmente ocorrem níveis de minério maciço, onde a rocha hospedeira já foi totalmente substituída por sulfeto (Remus et al., 2000).

A origem dos metais, bem como a gênese e o „*timing*“ das mineralizações, são questões ainda controversas. Os modelos propostos para explicar a gênese das mineralizações de Cu, Pb e Zn ocorrentes na Bacia do Camaquã, de modo geral, e nas Minas do Camaquã, de forma mais específica, podem ser agrupados em três vertentes principais: a) origem hidrotermal magmática; b) origem sedimentar; e, c) origem epitermal (Laux & Lyndenmayer, 2000).

As primeiras concepções acerca da origem das mineralizações das Minas do Camaquã creditaram sua gênese a fluidos hidrotermais magmáticos vinculados a atividade vulcânica e/ou plutônica contemporânea a deposição do Alogrupo Bom Jardim (Teixeira, 1937; Leinz & Almeida, 1941; Costa Filho, 1944; Melcher & Mau, 1960; Ribeiro et al., 1966; Bettencourt, 1972, 1976; Beckel, 1990; Remus et al., 1999). No entanto, a descoberta de sulfetos disseminados nas Minas Uruguai e São Luiz concordantes com a estruturação sedimentar de corpos de arenito e conglomerado, levou a proposição de modelos alternativos à hipótese hidrotermal magmática, os quais vincularam as mineralizações a contextos genéticos

sedimentares, inicialmente sugerindo uma origem singenética que posteriormente evoluiu para concepções de caráter diagenético (Suszcynsky, 1975; Teixeira et al., 1978; Licht, 1980; Badi & Gonzales, 1980, 1988; Ribeiro et al., 1980, 1983; Badi, 1983; Teixeira & Gonzalez, 1988; Ribeiro, 1991; Veigel, 1989, 1992; Veigel & Dardene, 1990; Garcia, 1997).

Quando as reservas das Minas do Camaquã encontravam-se próximas da exaustão, a percepção de que o controle do minério em profundidade era predominantemente estrutural, levou ao questionamento do modelo sedimentar e à proposição de um modelo de origem epitermal para as mineralizações (Lima & Almeida, 1996; Lima et al., 1997; Laux & Lindenmayer, 2000; Ronchi et al., 2000).

Dados isotópicos de enxofre em minerais sulfetados relacionados a paragênese mineral do minério da Mina Uruguai e São Luiz (pirita, calcopirita e bornita) e do depósito de Santa Maria (galena e esfalerita) indicam uma fonte hidrotermal-magmática externa, enquanto a composição isotópica de chumbo dos sulfetos indica fonte crustal para os metais, com chumbo primitivo relacionado ao fim do ciclo Brasileiro (Remus et al., 2000). Desta forma, a mineralização estaria relacionada a eventos magmáticos do fim do Brasileiro, tais como o plutonismo do Granito Lavras e/ou sistemas magmáticos similares, cujos processos de ascensão magmática teriam facilitado o transporte do chumbo e de outros metais provenientes do embasamento e derivados das rochas sedimentares (Grupo Bom Jardim). A temperatura de deposição da mineralização é estimada entre 210 a 300 °C (Remus et al., 2000).

MATERIAIS E MÉTODOS

O principal desafio do presente trabalho foi desenvolver uma metodologia prática, de baixo custo e alta reprodutibilidade, de coleta e medição de mercúrio gasoso presente no ar e nos solos, em uma única etapa de campo utilizando um espectrômetro portátil de absorção atômica de vapor frio, comercialmente conhecido como Portable Zeeman Mercury Analyser, da marca Ohio Lumex (Ohio Lumex, Rússia). A espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CVAAS) é o método mais comum para a análise de Hg. O termo “vapor frio” provém da ausência de chama por causa da volatilidade do mercúrio elementar.

MÉTODOS DE CAMPO

A fim de testar e propor uma metodologia de medições de gases de Hg associados à mineralização do depósito Santa Maria foi realizado um levantamento do Hg atmosférico local, de carro, ao longo um percurso de 11 km a uma velocidade constante de 15 km/h com o espectrômetro ligado e efetuando as medidas da concentração média do Hg gasoso no ar. A medida da concentração média de Hg é calculada automaticamente pelo espectrômetro após 10 leituras, uma a cada segundo. No total foram obtidas 257 medidas da concentração média de Hg atmosférico (Figura 5).

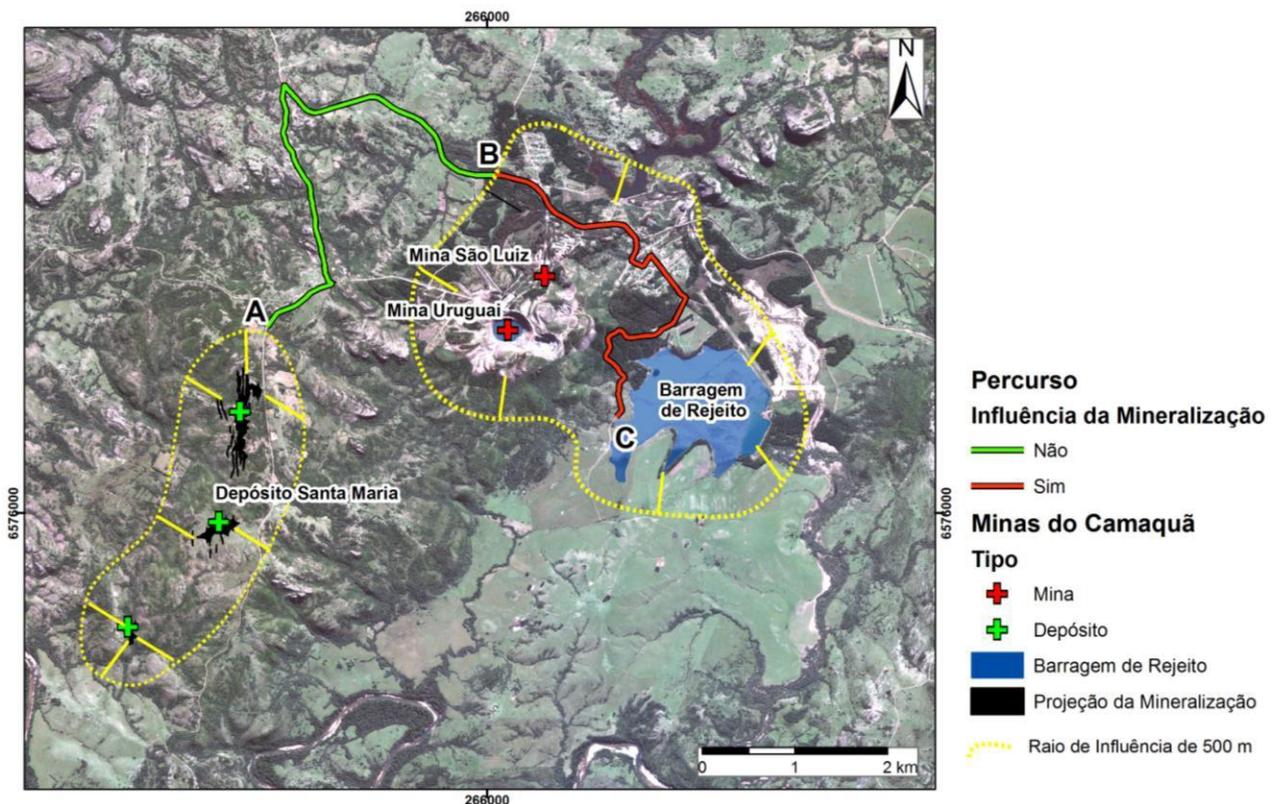


Figura 5 Imagem área de estudo ilustrando o percurso de levantamento do Hg atmosférico.

O percurso partiu de uma área não afetada pelas mineralizações de Zn-Pb-Cu das Minas do Camaquã ou pela atividade de mineração desta região (trecho A ao B), e seguiu para uma área onde as concentrações de Hg atmosférico estão dentro do raio de influência da mineralização/mineração (trecho B ao C). A delimitação do raio de influência a partir dos corpos de minério conhecidos e das áreas mais afetadas pela atividade de mineração (Minas Uruguai e

São Luiz, e a barragem de rejeitos), que gira em torno de 500 metros, foi inferida com base na avaliação dos resultados de Hg atmosférico coletado ao longo de todo percurso.

O Hg gasoso aprisionado nos poros do solo foi medido em 55 pontos de coleta distribuídos em três linhas de amostragem: duas linhas localizadas sobre o corpo de minério mais espesso e rico do depósito (linhas 1 e 2); e uma linha imediatamente a norte deste corpo de minério (linha 3), onde as sondagens já não interceptam a mineralização (Figura 6).

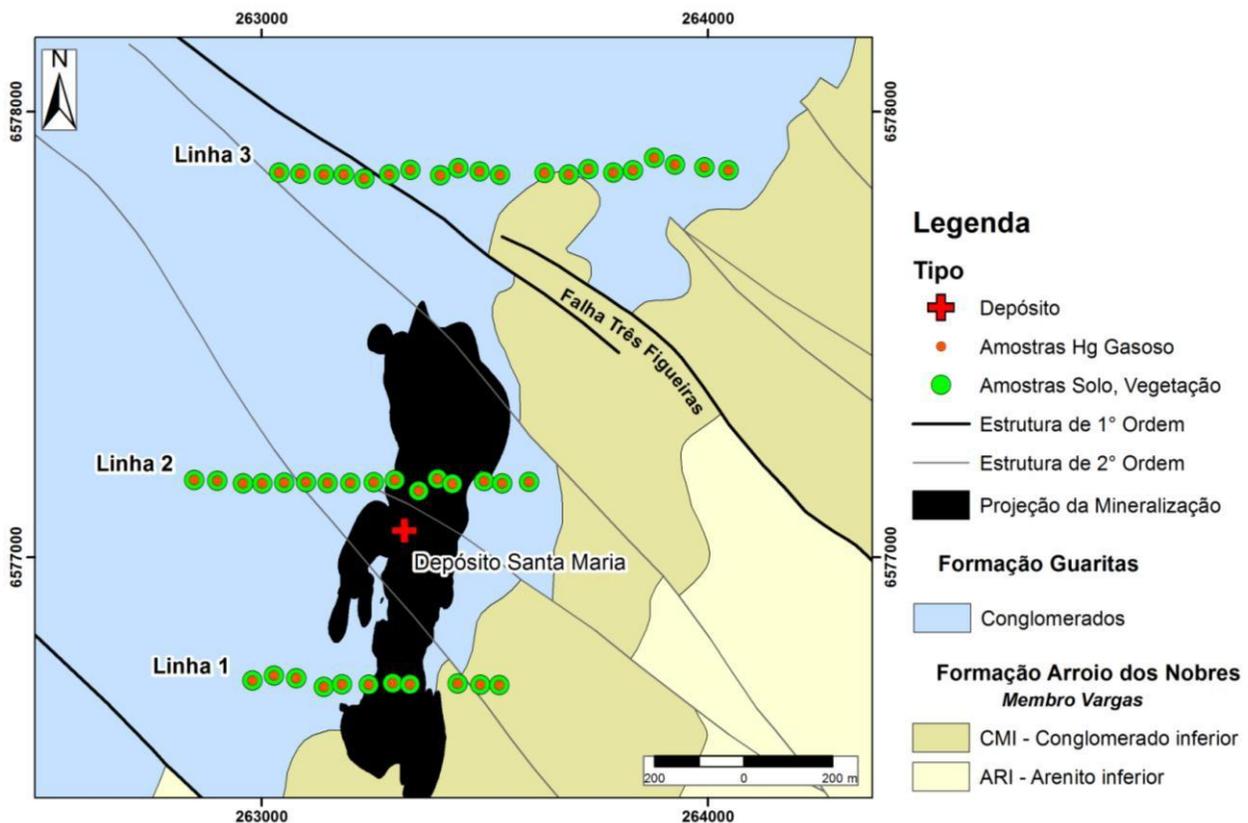


Figura 6 Mapa geológico com a localização das linhas e pontos de amostragem de Hg gasoso no solo. (Fonte do Mapa Geológico: Votorantim Metais, Projeto Santa Maria).

As amostras foram espaçadas de 50 m e em cada ponto de coleta foi realizada a medição de Hg gasoso no solo durante 34 segundos após a perfuração de um buraco no solo, com uma cavadeira boca-de-lobo, totalizando 34 leituras nas profundidades de 30 cm e 50 cm. Esse tempo de medição com o espectrômetro foi definido com base em testes realizados em pontos de controle na área de estudo, nos quais se observou que durante os 15 primeiros segundos, ou seja, entre a primeira e a décima quinta medição após a escavação, eram obtidas as maiores concentrações de Hg gasoso no solo. Após esse intervalo de tempo, as concentrações de Hg

gasoso no solo estabilizavam e permaneciam constantes e próximas ao background de Hg atmosférico.

TRATAMENTO DOS DADOS

Os resultados das medições de Hg gasoso no ar e nos solos foram organizados em planilhas Microsoft Office Excel 2007, e expressos na forma histogramas e diagramas de frequência acumulada, este último caracterizado por uma curva prob-normal, com escala logarítmica na ordenada e aritmética na abscissa, utilizado para identificar e separar populações amostrais dos diferentes conjuntos de determinações.

A individualização das populações amostrais também foi realizada pelo programa P-RES 2.0 desenvolvido por Bentzen & Sinclair (2000), com base no Método de Sinclair, que se utiliza do traçado da curva de frequência acumulada inversa, identificando os chamados “pontos de inflexão”, onde ocorre uma mudança na tendência da curvatura, para separar seções da curva que originam retas após o recálculo das respectivas frequências.

A fim de predizer o valor da concentração de Hg em um ponto não amostrado e identificar alguma tendência no comportamento dos dados geoquímicos, mapas e *grids* geoquímicos foram confeccionados com os programas ARCGIS 9.2 e GEOSOFT 7.2, os quais funcionam através da vetorização de dados espacialmente referenciados associados a um conjunto de informações carregadas na forma de banco de dados. O método de interpolação escolhido para a confecção dos *grids* geoquímicos foi o de Triangulação de Vizinhos Naturais, no qual as amostras espacialmente referenciadas (com coordenadas XY) constituem os vértices de triângulos que se conectam com as amostras mais próximas, este método difere dos demais por não extrapolar os valores das amostras, resolvendo a interpolação somente para o interior do domínio dos dados.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A distribuição da concentração média de Hg atmosférico ao longo do percurso de 11 km mostra um aumento constante na concentração média de Hg gasoso à medida que se caminha de uma área sem influência da mineralização/mineração, denominada de trecho A ao B, para uma área sob influência da mineralização/mineração, denominada de trecho B ao C (Figura 7).

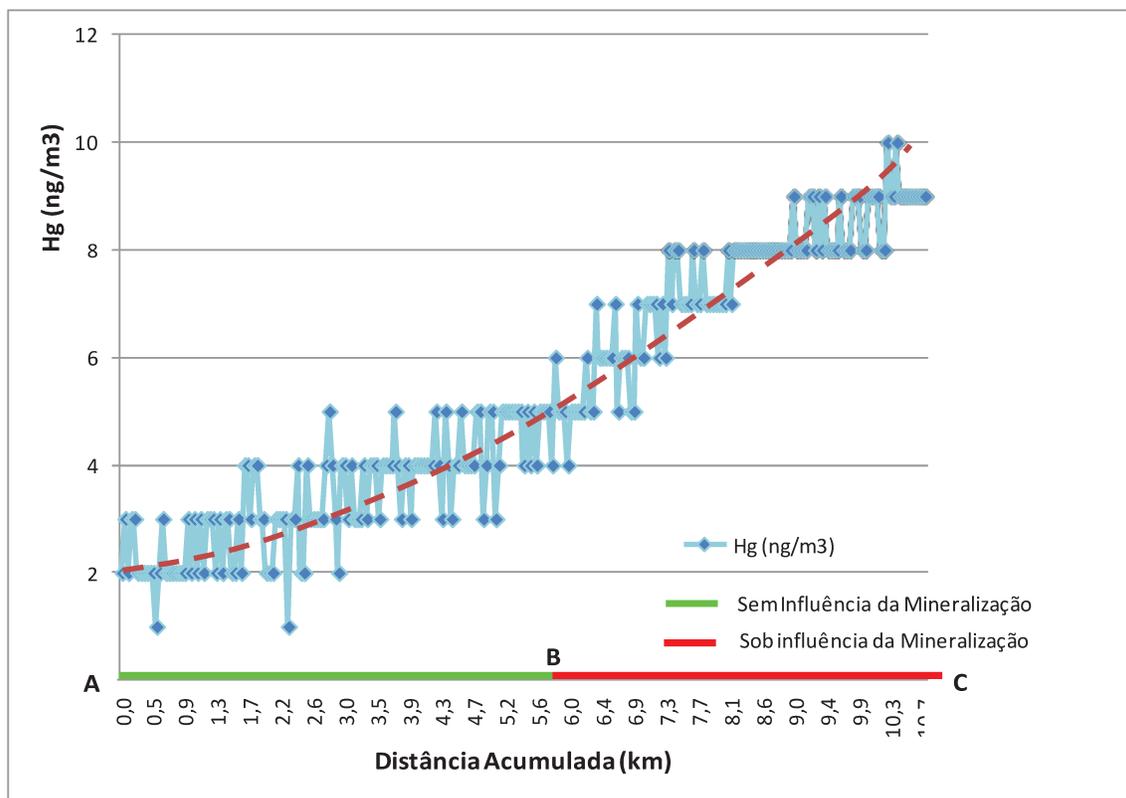


Figura 7 Distribuição da concentração média de Hg atmosférico ao longo do percurso.

Os resultados de Hg atmosférico possuem distribuição bimodal, o que confirma a existência de duas populações de amostras. A população denominada de A_{atm} , com moda 4 ng/m^3 , exibe baixas concentrações de Hg gasoso e a população B_{atm} , com moda 8 ng/m^3 , exibe concentrações intermediárias a alta. Os limites entre as populações identificadas no histograma são definidos com base no cálculo dos limiares estatísticos, obtidos através da média (μ) e do desvio padrão (σ) de cada população. O limiar inferior (LI) de uma população é igual a média da concentração de Hg desta população (μ) subtraída de duas vezes o desvio padrão (σ) da população. E o limiar superior (LS), é a média da concentração de Hg mais duas vezes o desvio padrão (Figura 8).

A área em vermelho do histograma representa a zona de sobreposição/interferência entre uma população e outra, e a linha tracejada em preto o valor mediano entre o limiar inferior (LI) da população de altas a moderadas concentrações de Hg gasoso (População B_{atm}) e o limiar superior (LS) da população de baixa concentração de Hg gasoso (População A_{atm}), tido como o limite entre as duas populações (Figura 8).

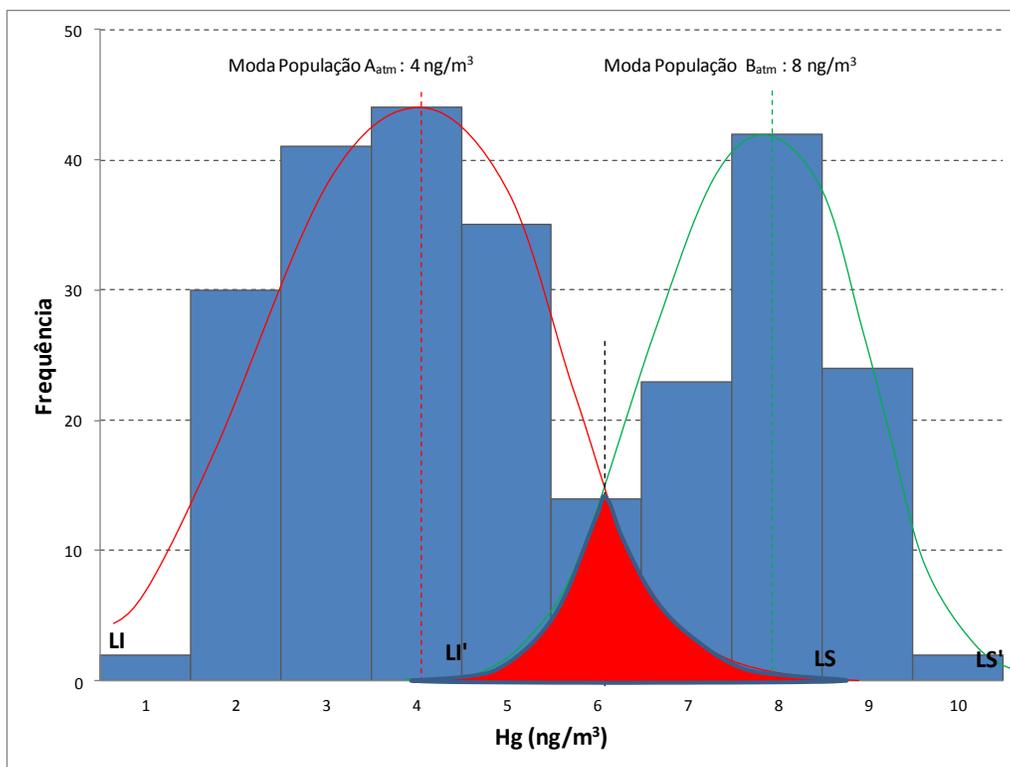


Figura 8 Distribuição da concentração média de Hg atmosférico ao longo do percurso.

O *background* Hg atmosférico para a região das Minas do Camaquã, caracterizado pelos resultados da concentração de Hg da População A_{atm} medidas em uma área sem influência da mineralização/mineração, varia de 1 a 6 ng/m^3 , enquanto o *background* de Hg atmosférico global apresentado por Fitzgerald & Lamborg (2004), medido em áreas remotas sem agentes contaminantes (ação humana, mineralização ou atividade vulcânica), varia de 1 a 2 ng/m^3 . O incremento nas concentrações de Hg atmosférico local, que atingiu até 10 ng/m^3 próximo a barragem de rejeitos da Mina Uruguai e São Luiz, provavelmente é influenciado pelas emissões de Hg geradas a partir do rejeito de minério gerado por atividades de mineração pretéritas.

As concentrações Hg gasoso no solo, na profundidade de 30 cm, também apresentam uma distribuição bimodal, indicando a existência de duas populações amostrais distintas. A população denominada de População A', na qual são observadas as maiores frequências amostrais, é caracterizada por baixas concentrações de Hg gasoso, e a população denominada de Pop A, é caracterizada por valores medianos a altos de Hg gasoso no solo (Figura 9).

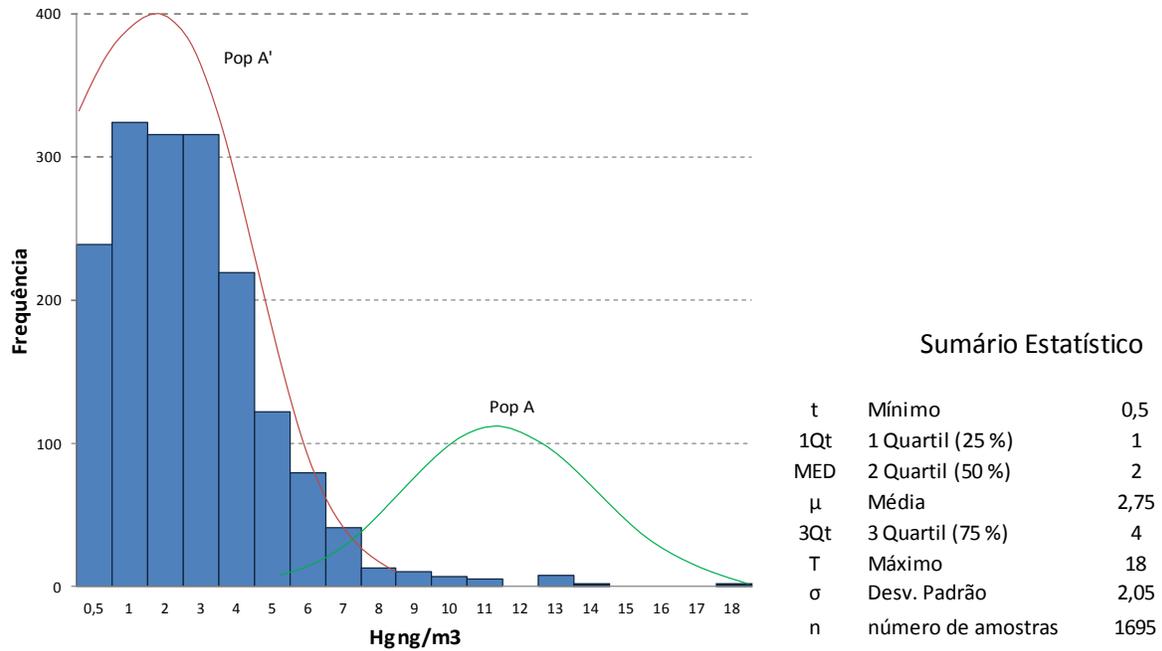


Figura 9 Histograma das medidas da concentração de Hg gasoso no solo em 30 cm.

O ponto de inflexão (linha tracejada vermelha indicada na Figura 10 da curva de frequência acumulada indica que o valor de 6 ng/m^3 é o limite entre as populações A' e A. A população amostral A' é composta por 1615 amostras representando 95% de todo o conjunto de determinações de Hg gasoso no solo na profundidade de 30 cm, e possui concentrações que variam $0,5 \text{ ng/m}^3$ a 6 ng/m^3 , e concentração média (μ) e $2,5 \text{ ng/m}^3$. A população amostral A é composta por 80 amostras representando 5% de todo o conjunto de determinações de Hg gasoso no solo na profundidade de 30 cm, e apresenta concentrações que variam 6 ng/m^3 a 18 ng/m^3 , com concentração média (μ) de $8,4 \text{ ng/m}^3$.

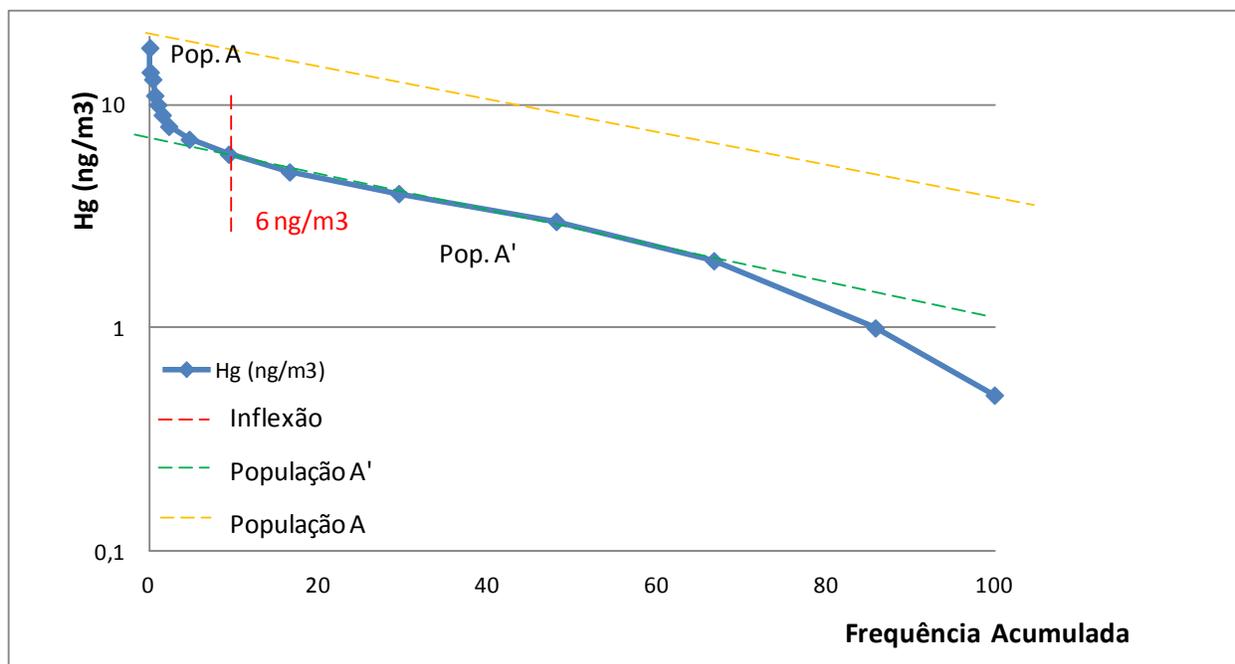


Figura 10 Gráfico de frequência acumulada das concentrações em log de Hg gasoso no solo em 30 cm.

O *background* de Hg gasoso no solo na profundidade de 30 cm, representado pelas concentrações de Hg associados a população A', variou de 0,5 a 6 ng/m³, sendo portanto, equivalente ao *background* de Hg atmosférico local. As maiores concentrações de Hg gasoso no solo foram medidas nos quinze primeiros segundos após a escavação do buraco, o que sugere que neste intervalo de tempo, o Hg gasoso que estava aprisionado nos interstícios do solo entrou em equilíbrio com Hg atmosférico.

Os dados interpolados da concentração máxima de Hg gasoso no solo na profundidade de 30 cm, classificados por intervalos percentílicos, evidenciaram um *trend* geoquímico na direção NNW. Pelo *grid* nota-se que as maiores concentrações de Hg gasoso em 30 cm foram observadas imediatamente acima da mineralização de Santa Maria, com concentrações de até 18 ng/m, e acima da Falha Três Figueiras, com concentrações de até 7 ng/m³ (Figura 11).

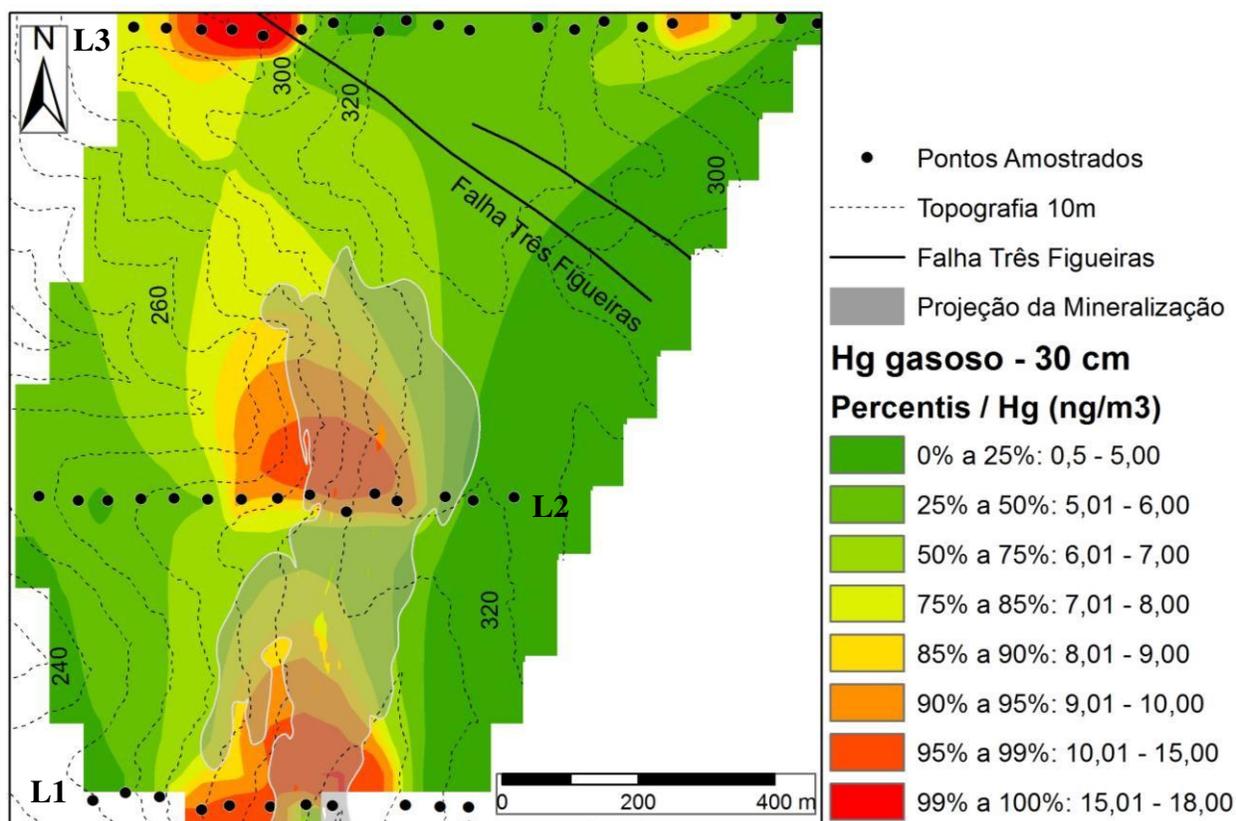


Figura 11 *Grid* geoquímico da concentração de Hg gasoso no solo na profundidade de 30 cm (L1: linha 1, L2: linha 2, L3: linha 3).

A distribuição dos resultados geoquímicos das amostras de Hg gasoso no solo, na profundidade de 50 cm, possui uma distribuição bimodal, indicando que este conjunto amostral também contém duas populações de amostras. A população amostral B', composta por 1157 amostras representando 92% de todo o conjunto de determinações de Hg gasoso em 50 cm, possui concentrações que variam $0,5 \text{ ng/m}^3$ a 9 ng/m^3 e concentração média (μ) de $3,6 \text{ ng/m}^3$. Enquanto a população amostral B, composta por 101 amostras representando 8% do conjunto de determinações de Hg gasoso no solo, possui concentrações que variam 9 ng/m^3 a 19 ng/m^3 e concentração média (μ) de $11,3 \text{ ng/m}^3$ (Figura 12).

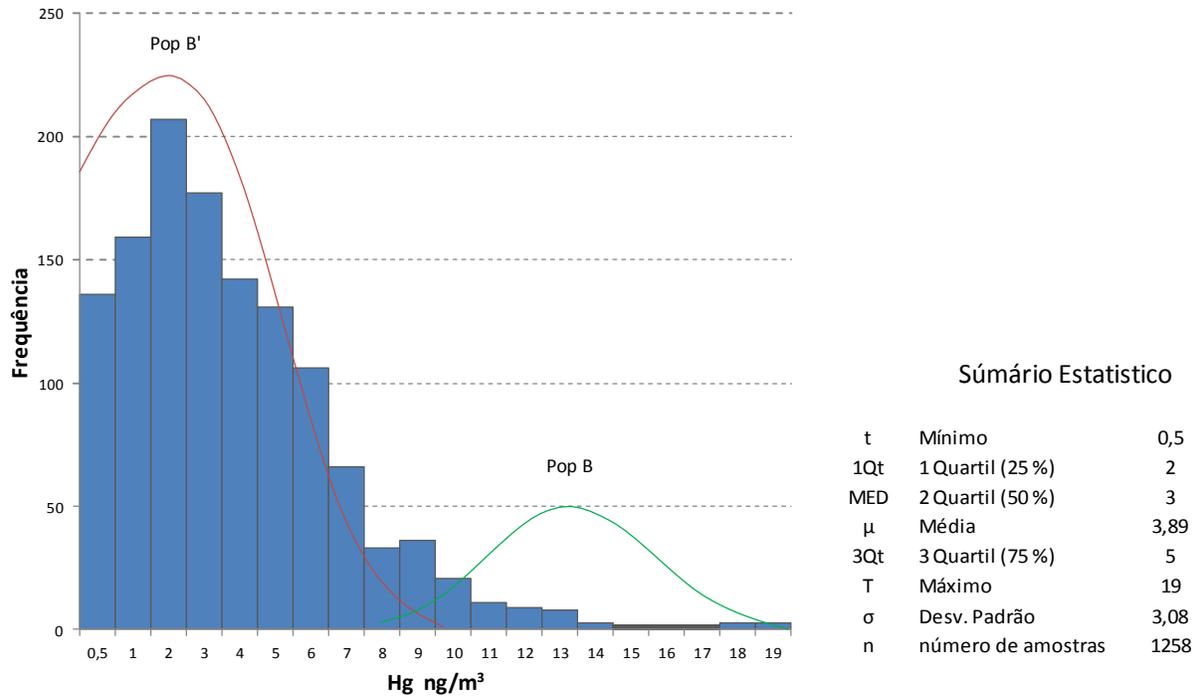


Figura 38 Histograma das medidas da concentração de Hg gasoso no solo em 50 cm.

O *background* de Hg gasoso coletado da profundidade de 50 cm, variou de 0,5 a 9 ng/m³, ou seja, é mais elevado em relação ao *background* de Hg atmosférico local e Hg gasoso na profundidade de 30 cm. Provavelmente o maior *background* nesta profundidade deve-se tanto pela proximidade com a mineralização como pela taxa de difusão mais lenta nesta profundidade (Figura 13).

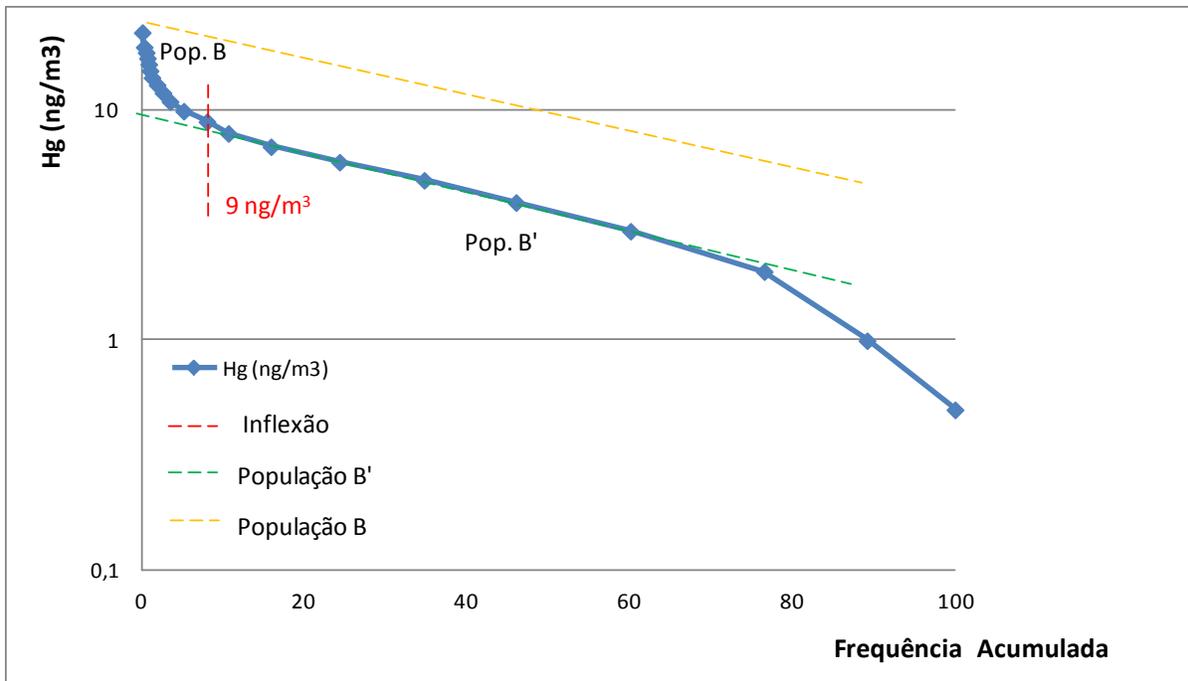


Figura 13 Gráfico de frequência acumulada das concentrações em log de Hg gasoso no solo em 50 cm.

A interpolação dos resultados de Hg gasoso na profundidade de 50 cm, assim como os resultados para Hg gasoso na profundidade de 30 cm, gerou um *trend* geoquímico na direção NNW (Figura 38). As maiores concentrações de Hg estão deslocadas para oeste em relação à projeção do corpo de minério de Santa Maria nas linhas 1 e 2 de amostragem, nas quais as concentrações de Hg gasoso atingiram 19 ng/m^3 e 13 ng/m^3 , respectivamente. Na linha 3 (L3) foram observados dois picos anômalos: um acima da Falha Três Figueiras, com concentração máxima de 9 ng/m^3 , de e outro acima do alto topográfico que ocorre na porção central da área de estudo, com concentrações que de 15 ng/m^3 (Figura 14).

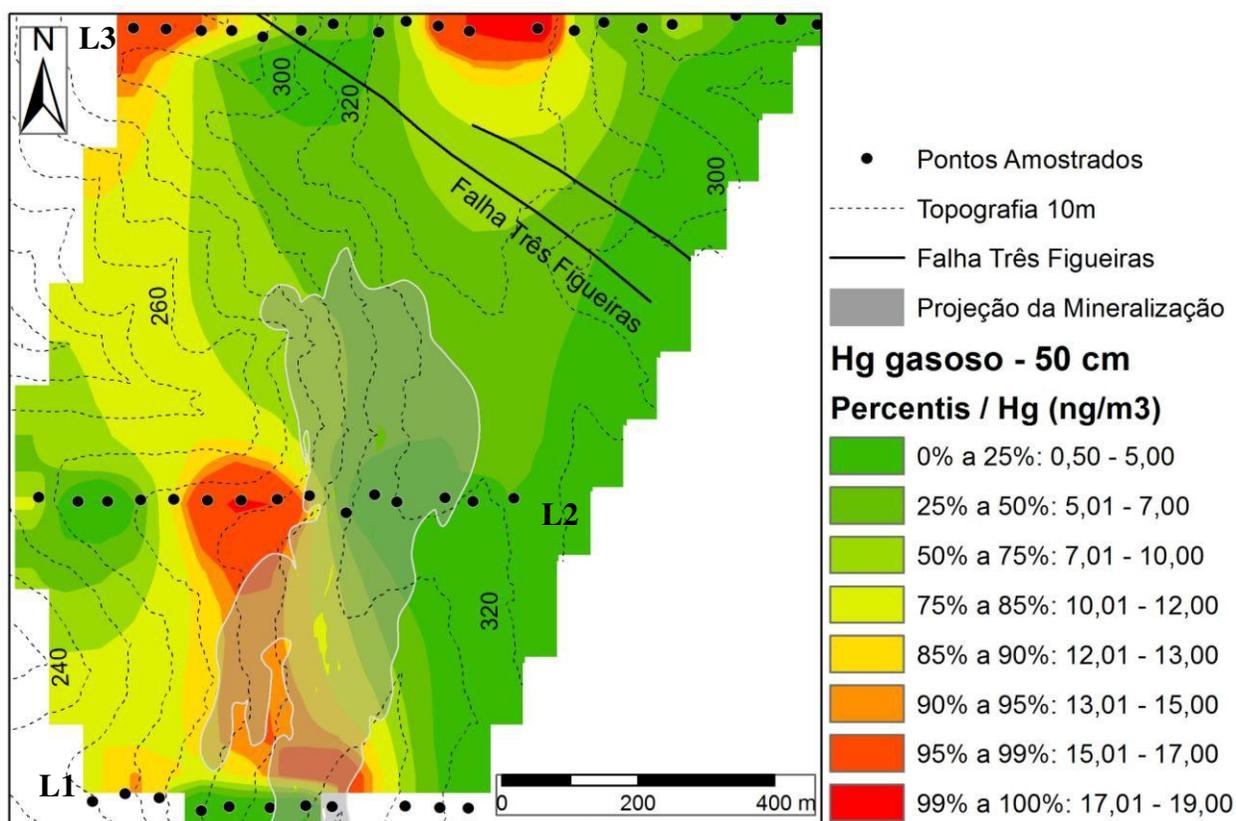


Figura 14 Grid geoquímico da concentração de Hg gasoso no solo na profundidade de 50 cm (L1: linha 1, L2: linha 2, L3: linha 3).

Embora em valores absolutos as concentrações de Hg gasoso no solo na profundidade de 50 cm sejam maiores do que em 30 cm, a resposta em relação à localização da mineralização foi imprecisa, isto é, apresentou *trend* geoquímico com mesma de direção da mineralização, porém deslocado em relação à sua projeção em superfície.

A amostragem de fases gasosas de Hg apresenta aspectos delicados que exigem cuidados. Um deles seria a não reprodutibilidade da coleta, por exemplo, a perturbação do solo induz a liberação do Hg gasoso aprisionado nas imediações do furo, logo a amostragem em duplicata não gera a mesma resposta, pois parte dos gases de Hg pode ter sido liberado durante a primeira escavação. Além disso, as variações laterais do meio, como a presença de matéria orgânica, porosidade, umidade influenciam no tempo de residência do Hg gasoso. A rápida diluição do Hg gasoso presente nos poros do solo após a escavação sugere a necessidade de aprimorar o método de coleta, um aperfeiçoamento seria selar o furo imediatamente após a sua escavação, evitando assim perdas dos gases aprisionados nos solos para a atmosfera, o que resultaria no aumento do contraste entre os valores anômalos e o *background*.

CONCLUSÕES

Os valores de background local e o padrão de anomalia gerado evidenciam que os gases de Hg foram eficientes em detectar a reposta geoquímica da mineralização, e podem, portanto, ser utilizados como um guia prospectivo para depósitos sulfetados profundos de Zn-Pb similares ao de Santa Maria.

Os valores de 1 a 6 ng/m³ Hg definidos como background de Hg atmosférico local são mais elevados do que os valores de background de Hg atmosférico global medido em áreas remotas.

Os gases de Hg no solo, acima da mineralização de Santa Maria, exibiram concentrações três vezes mais elevadas que o background de Hg atmosférico local.

A localização e a dimensão das anomalias evidenciam a associação do Hg a três principais condicionantes: a mineralização sulfetada de Zn-Pb de Santa Maria, o sistema de Falha Três Figueiras e as atividades antrópicas na área.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARIAS J.A., LOVELL J.S., HALE M. Development and application of vapour geochemistry techniques to mineral exploration in overburden covered areas of northern Chile. **Revista Geologica de Chile**, v. 16, p. 23-80, 1982.
2. BADI W.R.S. **Mineralização de chumbo e zinco em arenitos do Distrito de Camaquã, RS**. Rio Grande do Sul, 1983. 154 p. Dissertação de Mestrado - Curso de Pós Graduação em Geociências, Universidade do Rio Grande do Sul.
3. BADI W.R.S. & GONZALEZ A.P. Jazida Santa Maria - Pb e Zn no Membro Vargas, Rio Grande do Sul. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 31, 1980. **Anais...** Sociedade Brasileira de Geologia, v.3, p. 1360-1372.
4. BADI W.R.S. & GONZALEZ A.P. Jazida de metais básicos de Santa Maria, Caçapava do Sul, RGS. In SCHOBENHAUS C. & SILVA COELHO, C.E. (eds), **Principais depósitos Mineraiis do Brasil - Metais básicos não ferrosos e Al**. DNPM, v. 3, p. 157-170, 1988.
5. BECKEL J. **Metalogenia del Cu, Pb y Zn en la Cuenca de Camaquã durante el ciclo orogénico Brasileiro, RS (Brasil)**. Espanha, 1990. 275 p. Tese de Doutorado, Universidade de Salamanca.
6. BECKEL J., ARRIBAS A., ALMEIDA D.P.M. Estudio isotopico del azufre de las Minas de Cu-Pb-Zn de Camaquã, Rio Grande do Sul, Brasil. In: CONGRESSO GEOLÓGICO CHILENO, 6, 1991. **Resumenes Expandidos...** p. 440-444.

7. BENTZEN A. & SINCLAIR A.J. **P-RES a computer program to aid in the investigation of polymetallic ore reserves Version 2**. Technical Report MT-9 Mineral Deposit Research Unit, Department of Geological Sciences, University of British Columbia, 55 p., 2000.
8. BETTENCOURT J.S. **A Mina de cobre de Camaquã, Rio Grande do Sul**. São Paulo, 1972. 175 p. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo.
9. BETTENCOURT J. S. Mineralogie, inclusions fluides et isotopes stables d'oxygène et soufre de la mine de cuivre de Camaquã- RS (un étude préliminaire). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 29, 1976. **Anais...** Sociedade Brasileira de Geologia, v. 2, p. 409-423.
10. CARPI A. & LINDBERG S.E. Application of a Teflon dynamic flux chamber for quantifying soil mercury flux: test and results over background soil. **Atmospheric Environment**, v. 5, n. 32, p. 873-882, 1998.
11. CARR G.R., WILMSHURST R.R., RYALL W.R. Evaluation of mercury pathfinder techniques: base metal and uranium deposits. **Journal Geochemical Exploration**, v. 26, p. 1-117, 1986.
12. COOK N.G., CIOBANU C.L., PRING A., SKINNER W., SHIMIZU M., DANYUSHEVSKY L., SAINI-EIDUKAT B., MELCHER F. Trace and minor elements in sphalerite: a LA-ICPMS study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 73, p. 4761-4791, 2009.
13. CORDANI U.G., HALPERN M., BERENCHOLC M. Comentários sobre as determinações geocronológicas da Folha de Porto Alegre. In: **Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo, Folha Porto Alegre (SH. 22) e Folha Lagoa Mirim (SI. 22)**. DNPM, Texto Explicativo, p. 70-84, 1974.
14. COSTA FILHO J.H. Prospecção da mina de cobre de Camaquã no RGS. **Divisão de Fomento da Produção Mineral**, Boletim 59, p. 11-85, 1944.
15. DORNELES, N.T. **Jazida Santa Maria**. Porto Alegre: Companhia Brasileira de Cobre, 10 p, 1996.
16. FITZGERALD V.F. & LAMBORG C.H. Geochemistry of mercury in the environment. In: Lollar B.S. (ed.) **Treatise on Geochemistry, Environmental Geochemistry**. Elsevier, v. 9, p. 107-148, 2004.
17. FRAGOSO-CESAR A.R.S. O Cráton do Rio de La Plata e cinturão Dom Feliciano no Escudo Uruguaio-sul-riograndense. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, SBG, 31, 1980, Balneário De Camburiú. **Anais...** Sociedade Brasileira de Geologia, v. 5, p. 2879 – 2892,
18. GABRIEL M.C. & WILLIAMSON D.G. Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment. **Environmental Geochemistry and Health**, v.26, p. 421-434, 2004.
19. GARCIA A.J.V. Diagenetic and isotopic approach to study of ancient fluid flow within sedimentary ore deposits in tardi to post-orogenic molassic basin. In: SOUTH-AMERICAN SYMPOSIUM ON ISOTOPE GEOLOGY, 1997. **Boletim de Resumos**, p. 121-122.

20. GOODFELLOW W.D. & MCCUTCHEON S.R. Geologic and genetic attributes of volcanic sediment-hosted massive sulfide deposits of de Bathurst Mining Camp, northern New Brunswick – A synthesis. In: Goodfellow W.D., Mccutcheon S.R., and Peter J. (eds.) **Massive Sulphide Deposits in Bathurst Mining Camp: New Brunswick and Northern Maine**. Economic Geology Monograph, v.11, p. 303-326, 2003.
21. GUSTIN M.S., BIESTER H., KIM C.S. Investigation of lightenhanced emission of mercury from naturally enriched substrates. **Atmospheric Environment**, v.36, p. 3241–3254, 2002.
22. HALE M. Gas geochemistry and deeply buried mineral deposits: the contribution of the Applied Geochemistry Research Group, Imperial College of Science and Technology, London. **Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis**, v. 10, p. 261-267, 2010.
23. JONASSON I.R. & SANGSTER D.F. Variations in the mercury content of sphalerite from some Canadian sulphide deposits. **Geochemical Exploration**, v.2, p. 313-332, 1974
24. KLUSMAN R.W. Transport of ultratrace reduced gases and particulate, near-surface oxidation, metal deposition and adsorption. **Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis**, v. 9, p. 203-213, 2009.
25. LAUX J.H. & LINDENMAYER Z.G. As Minas do Camaquã: um século de evolução de hipóteses genéticas. In L. H. Ronchi & A. O. C. Lobato (ed.) **As Minas do Camaquã**. São Leopoldo, Editora Unisinos, p. 133-164, 2000.
26. LAUX J.H., LINDENMAYER Z.G., TEIXEIRA J. B. G., NETO A.B. Ore genesis at the Camaquã copper mine, a neoproterozoic sediment-hosted deposit in Southern Brazil. **Ore Geology Reviews**, v.26, p. 71-89, 2005.
27. LEINZ V. & ALMEIDA S.C. Gênese da jazida de cobre “Camaquam”, Município de Caçapava do Sul – Rio Grande do Sul. Secretaria dos negócios de agricultura, indústria e Comércio do Estado do Rio Grande do Sul/DNPM, **Boletim 88**, 56 p, 1941.
28. LICHT O. A descoberta da Jazida Santa Maria (Zn, Pb, Cu), Rio Grande do Sul - Brasil: Um caso histórico de prospecção geoquímica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 31, 1980, Balneário de Camboriú. **Anais...Sociedade Brasileira de Geologia**, v.1, p. 141-153, 1980.
29. LIMA L. & ALMEIDA D.P.M. O jazimento epitermal de Minas do Camaquã e Jazida Santa Maria (RS): Contribuição à petrografia e geotermometria. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 39, 1996. **Resumos... Sociedade Brasileira de Geologia**, v.3, p. 280-283.
30. LIMA L., ALMEIDA D.P.M., COLLAO S. La Mina Uruguai, Distrito Minero de Camaquã: Geologia e características químicas de los minerales de alteración y metálicos (RS) - Brasil. In: CONGRESO GEOLOGICO CHILENO, 8, 1997. **Resumenes Expandidos**, v.2, 925-929.

31. MELCHER C. & MAU H.. Novas observações geológicas na região de Caçapava do Sul, Rio Grande do Sul. 1960. **Anais...** Academia Brasileira de Ciências, n. 2, v.32, p. 43-50.
32. PAIM P.S.G., CHEMALE JR. F., LOPES R.C. A Bacia do Camaquã. In: Holz, M. & De Ros, L.F. (ed.) **Geologia do Rio Grande do Sul. Porto Alegre**, p. 231-274, 1999.
33. PAIM P.S.G., CHEMALE JR. F., LOPES R.C. A Bacia do Camaquã. In: M. Holz & L. F. De Ros (eds.) **Geologia do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre, Editora UFGRS, 2000 a.
34. PAIM P. S. G.; LOPES R. C. Geologia da Região das Minas do Camaquã. In L. H. Ronchi & A. O. C. Lobato (eds.) **As Minas do Camaquã**. São Leopoldo, Editora UNISINOS, p. 111- 132, 2000 b.
35. PETRUK W. & SCHNARR J.R. An evaluation of the recovery of free and unliberated mineral grains, metals and trace elements in the concentrator of Brunswick Mining and Smelting Corp. Ltd. **Canadian Institute of Mining and Metallurgy Bulletin**, n. 833, v. 74, p. 132-159, 1981.
36. REMUS M.V.D., HARTMANN L.A., MCNAUGHTON N.J., GROVES D.I., REISCHL J.L., DORNELES N.T. The Camaquã Cu (Au, Ag) and Santa Maria Pb-Zn (Cu, Ag) Mines of Rio Grande do Sul, Southern Brazil - Is their mineralization syngenetic, diagenetic or magmatic hydrothermal? In: Silva, M.G., Misi, A. (Eds.). **Base Metal Deposits of Brazil**. MME/CPRM/DNPM, p.: 54-63, 1999.
37. REMUS M.V.D., HARTMANN L.A., MCNAUGHTON N.J., GROVES D.I., REISCH J.L. Distal Magmatic-Hydrothermal Origin for the Camaquã Cu(Au-Ag) and Santa Maria Pb-Zn(Cu-Ag) Deposits, Southern Brazil. **Gondwana Research**, n. 2, v. 3, p. 155-174, 2000.
38. RIBEIRO M., BOCCHI P.R., FIGUEIREDO FILHO P.M., TESSARI R.I. Geologia da Quadrícula de Caçapava do Sul, RS, Brasil. **Boletim da divisão de Geologia e Mineralogia**, DNPM, v. 127, 232p, 1966.
39. RIBEIRO M. & FANTINEL L. M. Associações petrotectônicas do Escudo Sul-Riograndense: tabulação e distribuição das associações petrotectônicas do Escudo do Rio Grande do Sul. **Série Geológica**, Iberingia, v. 5, p. 19-54, 1978.
40. RIBEIRO M.J., BADI W.S., GONZALEZ A.P., GONZALEZ M., LICHT O.A., TEIXEIRA G. Jazida Santa Maria - Chumbo e Zinco estratiformes no Grupo Bom Jardim, Rio Grande do Sul. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 31, 1980. **Anais...** Sociedade Brasileira de Geologia, v. 3, p. 1725-1742.
41. RIBEIRO M.J., BADI W.S., GONZALES A.P., GONZALES M.A., TEIXEIRA G. Zonação de cobre, chumbo, zinco e prata associados a seqüências deltaicas regressivas e implicações para a prospecção. **Ciências da Terra**, v. 8, p. 19-21, 1983.
42. RIBEIRO M. J. Sulfetos em sedimentos detríticos Cambrianos do Rio Grande do Sul, Brasil. Porto Alegre, 1991. 416 p. Ph. D. thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

43. RONCHI L.H., LINDENMAYER Z.G., NETO A.B., MURTA C.R. O stockwork e a zanação do minério sulfetado no arenito inferior da mina Uruguai, RS. In L. H. Ronchi & A. O. C. Lobato (eds.) **As Minas do Camaquã**. São Leopoldo, Editora Unisinos, p.165-190, 2000.
44. SARTORI P. L. P. & KAWASHITA K. Petrologia e geocronologia do Batólito Granítico de Caçapava do Sul, RS. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 2, Florianópolis, 1985. **Atas...** Sociedade Brasileira de Geologia. p.. 102–115.
45. SCHLUTER K. Review: evaporation of mercury from soils. An integration and synthesis of current knowledge. **Environmental Geology**, n. 3-4, v. 39, p.249-271, 2007.
46. SCHWARTZ M.O. Mercury in Zinc Deposits: Economic Geology of a Polluting Element. **International Geology Review**, v. 39, p. 905-923, 1997.
47. SUCSZYNSKI E. **Os recursos minerais e potenciais do Brasil e a sua metalogenia**. Interciências, Rio de Janeiro, 1975.
48. TEIXEIRA G. **Cobre no Rio Grande do Sul**. Divisão de Fomento da Produção Mineral, DNPM, Rio de Janeiro, 29 p., 1937.
49. TEIXEIRA G., GONZALES A.P., GONZALES M.A., LICHT O.A.B. Contribuição ao estudo de mineralizações cupríferas disseminadas no Distrito Minas do Camaquã. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 30, 1978. **Anais...**Sociedade Brasileira Geologia, v. 4, p. 1644–1654.
50. TEIXEIRA G. & GONZÁLES A.P. Minas do Camaquã, município de Caçapava do Sul, RS. In: Schobbenhaus & Coelho (eds.) **Principais depósitos minerais do Brasil**. DNPM, v. 3, p. 33-41, 1988.
51. VEIGEL, R. **Evolução Diagenética e Mineralização Cu-Pb-Zn dos “Red-Beds” do Distrito de Camaquã - RS**. Brasília, 1989. 185 p. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília.
52. VEIGEL, R. Diagênese de rochas siliciclásticas: o exemplo do Membro Vargas, Eopaleozóico da Bacia do Camaquã. **Acta Geologica Leopoldensia**, n. 35, v. 15, p.27-154. 1992.
53. VEIGEL, R. & DARDENA, M. A. Paragênese e sucessão mineral nas diferentes etapas da evolução da mineralização Cu-Pb-Zn do Distrito de Camaquã, RS. **Revista Brasileira de Geociências**, n. 1-4, v. 20, p. 55-67, 1990.
54. Xin M. and Gustin M.S. Gaseous elemental mercury exchange with low mercury containing soils: Investigation of controlling factors. **Applied Geochemistry**, v. 22, p. 1451-1466, 2007.