

*empl.
ocat.*

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. *U t.*
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS. *△*

DEPARTAMENTO DE ADMINISTRAÇÃO E POLÍTICA DE RECURSOS MINERAIS

ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO POR MERCÚRIO E METAIS PESADOS EM GARIMPO DE
OURO PRIMÁRIO. O ESTUDO DE CASO DA REGIÃO DE PILAR DE GOIÁS E
GUARINOS, GOIÁS

PAULO VALLADARES SOARES *n. t.*

*Este exemplar corresponde
a redação final da Tese
defendida por Paulo Valladares
Soares e aprovada pela
Comissão Julgadora em 17.12.90*

Dissertação apresentada ao
Instituto Geociências da
Universidade Estadual de Campinas.

Asit Choudhuri

Orientador: Prof. Dr. Asit Choudhuri *t.*

Choudhuri, Asit.

241

So11e

13461/BC

Campinas, SP

1990

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

"Não acrediteis em coisa alguma,
Pelo fato de vós mostrarem o
testemunho escrito,
De algum sábio antigo;
Não acrediteis em coisa alguma,
Com base na autoridade de mestres e
sacerdotes;
Aquilo, porém, que se enquadrar na
vossa razão,
E depois de minucioso estudo
For confirmado pela vossa
experiência;
Conduzindo ao vosso próprio bem
E ao de todas as outras coisas
vivas;
A isso aceitai como verdade;
Por isso, pautai vossa conduta!
Sakya-Muni (BUDA)

Se não houver frutos,
Valeu a beleza das flores.
Se não houver flores,
Valeu a sombra das folhas.
Se não houver folhas,
Valeu a intenção da semente.
(Henfil)

A memória de meus pais e a
Gisele, Maíra e Diego

AGRADECIMENTOS

Tive muita ajuda para concluir este trabalho.

Cada um com a sua forma de colaboração possibilitou a conclusão desta etapa acadêmica e acrescentou seu valor existencial em mim.

Agradeço a todos com reconhecimento e gratidão e desejo particularizar alguns nomes

- O Prof. Newton Muller Pereira do I.G.UNICAMP pelas sugestões e orientação no início da pesquisa.
- Aos Profs. Drs. João Carlos de Andrade, Wilson Jardim e a Profa. Dra. Maria Izabel Bueno do I.Q.UNICAMP - pelas discussões e aclaramento de dúvidas sobre o tema.
- O Prof. Dr. Arsênio O. Sevá - pelas observações abalizadas e oportunas durante as exposições feitas pelo autor na disciplina Seminários.
- Aos colegas de pós graduação do I.G.UNICAMP - Antonio Carlos Lemos, Omar Yazbek Bitar e Mauro Silva Ruiz - pelas discussões realizadas durante o curso e as contribuições advindas.
- Aos Profs. Drs. do I.G.UNICAMP - Asit Choudhuri; Job de Jesus Batista e Luis Augusto Milani Martins - pelas críticas e sugestões apresentadas ao examinarem a dissertação e terem aceito o encargo.
- Ao colega e Diretor do Instituto Geológico - SMA - Julian Garcia A. de Almeida - pela liberação para a realização deste projeto de pesquisa e por proporcionar a infraestrutura necessária a conclusão da tese.
- A Família Sakamoto, Akira, Nora e filhos - pela amizade, incentivo constante, apoio material mas sobretudo o espiritual durante todos estes anos.
- A Solange - pela compreensão, paciência ao decifrar os meus rabiscos e digitar o texto, mas sobretudo o incentivo fundamental nestes momentos.
- Os colegas do Instituto Geológico - SMA - Sandra, Mara, Seiju, Silvana, Paulo, Márcia, Artemisia, Lídia, Sônia, Jair, Marcos, Candeias, Cecília, Lindalva, Anelise, Cristina, Amélia, Neusa - pelo companheirismo.

- Ao Ricardo e Sueli - pela leitura atenta, observações sempre pertinentes e sugestões ao texto.
- Os colegas do I.G.UNICAMP - Valdenir, Tânia, Cristina, Marcia, Cássia, Dailto, Roberta, Carmen, Neide, Rosangela, Adriana, Amaury, Crispim, Cida, Floripes, Dora, Juarez - pela atenção e carinho ao longo deste tempo.
- Ao Wanderlino T. de Carvalho - pelo apoio quando da minha estada em Goiânia.
- Ao Waldemar e José Barreto dos Anjos - do VI Distrito do DNPM - pelas discussões sobre o trabalho.
- Ao Iranildo Rodrigues Valença, Diretor técnico da METAGO - pelo apoio financeiro e técnico.
- Ao Walter H. Schmautz - do VI Distrito do DNPM - pelo apoio ao deslocamento e estadia na área.
- Ao Olavo Caramori Borges, geoquímico da METAGO - pelas sugestões e discussões produtivas sobre o tema de tese.
- Aos técnicos do DNPM - VI Distrito - que me ajudaram na coleta das amostras - Luis Araujo, Zico e Crésio.
- A Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - pela bolsa de incentivo acadêmico em 1985 e 1986, processo nº 3049/85.
- A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP - pelo auxílio financeiro para a realização desta tese, através do processo nº 86/2740-2.
- Aos meus irmãos Odilon e Rosangela pelo carinho.
- O título aos amigos que cooperaram comigo e a DEUS a oportunidade da VIDA e do aprendizado.

RESUMO

Este estudo coloca os principais conceitos da química aquática do mercúrio e caracteriza a contaminação antropogênica deste metal, proveniente do processo de beneficiamento das minerações de ouro primário em garimpos na região de Pilar de Goiás e Guarinos (GO). De forma complementar, são analisados os metais pesados de origem litogênica (Cd, Zn, Cu, As, Pb,) que são liberados para o sistema hídrico após o processo de extração e beneficiamento. Procurou-se verificar a influência de todos os metais analisados em áreas onde não havia a ocupação humana, para o estabelecimento de background. Neste contexto, são abordadas as alterações ambientais e as interações possíveis dos metais analisados no meio físico e a toxicidade.

O mercúrio foi analisado em duas campanhas de amostragem de sedimento de corrente e água em drenagens e córregos locais, procurando quantificar e compreender o seu comportamento. Os demais metais foram analisados somente na primeira campanha.

O mercúrio deposita-se nos sedimentos em pontos específicos em torno de 100 mts a partir do ponto de colocação do rejeito na drenagem. O nível de mercúrio dissolvido nas águas independe do conteúdo de mercúrio nos sedimentos e está na faixa de 1,85 a 4,45 ng/ml. Foram detectados altos valores principalmente de As nos sedimentos.

De acordo com as considerações teóricas desenvolvidas sobre a geoquímica dos elementos analisados, o principal e iminente problema, ainda que não analisados, é a liberação do vapor de mercúrio durante o processo de queima de pasta, tanto em seu componente ocupacional como ambiental. Potencialmente, os metais pesados imobilizados nos sedimentos de fundo dos rios constituem um perigo a qualidade da água e a vida aquática, podendo ser liberado como resultado de mudanças físico-químicas.

ABSTRACT

The main concepts of mercury water chemistry and the environmental contamination by this metal as a by product of mining of primary gold at "Pilar de Goiás" and "Guarinos" regions, state of Goiás, Brazil, are here discussed. The heavy metals of lithogenic origin (Cd, Zn, Cu, As, Pb) liberated into the water by the extraction and processing of gold are also dealt with here. The influence of these metals and their toxicities with respect to background areas free from human contamination have also been verified.

The mercury contents both in sediment samples and in water from streams and from the general drainage system were quantitatively analyzed in samples collected on two field trips. The other metals were analyzed only in samples collected during the first trip.

Mercury was found in sediments up to a distance of around 100 m from the point that the contaminated waste was introduced into the drainage basin. The content of mercury dissolved in the water (1,85 to 4,45 ng/ml) is independent of its concentration in the sediments.

High concentrations of As, were noted in the sediments. The heavy metals in the river sediments are potentially dangerous both to water quality and to water life when eventually liberated through physical-chemical and environmental changes. According to theoretical considerations drawn from the geochemistry of the analyzed elements the main occupational and environmental problem (not studied here) is the liberation mercury vapors during the burning of the Hg-Au pasta.

SIGLAS

CETEM	-	Centro de Tecnologia Mineral.
CMP	-	Companhia Mineira de Participações.
CNPq	-	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.
CONAMA	-	Conselho Nacional de Meio Ambiente.
DNPM	-	Departamento Nacional de Produção Mineral
EPA	-	Environmental Protection Agency - E.U.A.
INCO	-	International Nickel Company
Metago	-	Metais de Goiás S/A.
O.M.S.	-	Organização Mundial de Saúde.
PGBC	-	Projeto Geofísico Brasil-Canadá.
SANEAGO	-	Companhia de Saneamento de Goiás.
Scope-UNEP	-	Scientific Committe on Problems of the Environmental vinculado ao United Nation Environment Programme.
SEMA	-	Secretaria Especial do Meio Ambiente.
W.M.C.	-	Western Mining Company

INDICE

LISTA DE TABELAS.....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	iii
1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Considerações gerais.....	1
1.2 Objetivos.....	2
2 - OS METAIS PESADOS NO AMBIENTE E NOS SERES HUMANOS.....	4
2.1 Geoquímica dos metais pesados.....	6
2.2 Geoquímica do mercúrio.....	9
2.2.1 Comportamento do mercúrio nos sistemas naturais....	10
2.3 Aspectos gerais sobre a geoquímica dos metais pesados analisados.....	16
3 - AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA DRENAGEM POR METAIS PESADOS: O ESTUDO DE CASO DE PILAR DE GOIAS E GUARINOS.....	21
3.1 Histórico da mineração de ouro em Goiás.....	21
3.2 Aspectos sócio-econômicos.....	24
3.3 Aspectos fisioclimatológicos.....	27
3.4 Geologia regional.....	29
3.5 Geologia local.....	32
4 - MATERIAIS E METODOS.....	35
4.1 Procedimentos de amostragem.....	35
4.1.1 Amostras de sedimento	41
4.1.2 Amostras de água.....	43
4.2 Procedimentos analíticos.....	43
5 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	45
5.1 Alterações e impacto no meio físico por atividade garimpeira.....	45
5.2 Mercúrio.....	46
5.3 Quantificação do mercúrio lançado no ambiente.....	62
5.4 A contribuição litogênica.....	66
6 - CONCLUSÕES.....	70
7 - BIBLIOGRAFIA.....	72

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Comparação do conteúdo de mercúrio total em sedimento e água em garimpos de Pilar de Goiás e Guarinos (Goiás) (segunda campanha).....	40
TABELA 2 - Teores de mercúrio em água e sedimento (primeira campanha).....	48
TABELA 3 - Concentração de mercúrio total em sedimentos contaminados ou não em comparação com os resultados encontrados neste estudo.....	49
TABELA 4 - Concentração de mercúrio total em águas naturais e contaminadas em comparação com os resultados encontrados neste estudo.....	50
TABELA 5 - Valores de mercúrio total em água e sedimento no correjo Frio ponto 3 (segunda campanha).....	53
TABELA 6 - Valores de mercúrio total em água e sedimento no correjo do Amâncio ponto 13 (segunda campanha).....	57
TABELA 7 - Valores de mercúrio total em água e sedimento no correjo Dois Irmãos e Rio Vermelho ponto 7 - (segunda campanha).....	59
TABELA 8 - Nível de concentração natural (background) de mercúrio em áreas sem atividade de garimpo.....	61
TABELA 9 - Teores de metais pesados em sedimentos de corrente da primeira campanha (valores em ppm).....	67

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Interconversão de compostos mercuriais.....	11
FIGURA 2 - Localização da área de estudos.....	25
FIGURA 3 - Mapa geológico da área.....	30
FIGURA 4 - Localização dos garimpos e dos pontos de amostragem da primeira campanha.....	36
FIGURA 5 - Localização dos pontos de amostragem e dos garimpos da segunda campanha.....	39
FIGURA 6 - Eficiência da adsorção do mercúrio metálico em sedimento em função do tamanho do grão.....	42
FIGURA 7 - Perfil da concentração de mercúrio no córrego Frio.....	54
FIGURA 8 - Perfil da concentração de mercúrio no córrego Amâncio.....	55
FIGURA 9 - Perfil da concentração de mercúrio no córrego Dois Irmãos e no Rio Vermelho.....	56
FIGURA 10- Fluxograma do processo de extração de ouro por garimpagem.....	63
FIGURA 11- Produção de ouro através da amalgamação por mercúrio e estimativas mínimas de perda de mercúrio para o ambiente.....	65

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

A atividade extrativo-mineral, face às suas peculiaridades, implica em alteração das condições ambientais, com uma intensidade e diversidade de efeitos, cujos reflexos nem sempre se circunscrevem aos limites da área de trabalho. Esta abrangência faz com que a atividade mineral seja alvo de críticas que a responsabilizam pela introdução de vetores no ambiente, causadores de desequilíbrio a nível local e regional. Estas críticas são mais acentuadas e preocupantes pela significância da alteração ambiental quando a atividade extrativa mineral se insere em áreas povoadas, com atividades agropastoris, próximas a fontes de captação de água para abastecimento.

O minério sendo parte integrante do meio físico as alterações ambientais são inerentes a atividade uma vez, que os métodos de extração e beneficiamento empregados causam algum tipo de distúrbio ao ambiente. Nestes termos, medidas preventivas, corretivas, de controle de recuperação e reabilitação servirão para minimizar, controlar/monitorar as alterações geradas ao meio físico, biológico e sócio-econômico. Uma das formas mais nocivas de poluição ambiental é por metais pesados pois nem todos são degradáveis, possuem um tempo de residência nos organismos e nos seres humanos muito grande quando analisada a sua eliminação.

Naturalmente dispersos em concentrações mínimas através da atmosfera, litosfera, hidrosfera e biosfera, os metais pesados funcionam, em alguns casos como micronutrientes no solo, por exemplo, o molibdênio atua no crescimento das plantas ou na manutenção de suas principais atividades metabólicas. Atuam também como elementos indispensáveis na composição das enzimas (ferro, cobre, zinco, cobalto e molibdênio); existindo outros que são tóxicos tanto em suas concentrações naturais (cádmio, chumbo), como o são aqueles que tiveram sua concentração natural aumentada pela atividade antrópica (mercúrio).

Existe assim, um ténue equilíbrio entre a utilização de metais pesados para importantes processos catalíticos que ocorrem nas células dos organismos superiores e a bioacumulação de metais a nível tóxico, bem como, uma complexa interação entre metais pesados e o ambiente. Este equilíbrio não é afetado somente pela disponibilidade e abundância desses metais na crosta terrestre, mas também por interconversões de seu número de coordenação e formação de complexos organometálicos no ambiente.

O presente trabalho aplica a metodologia de amostragem usada em estudos ambientais, utiliza para análise os procedimentos laboratoriais de BUENO (1990) e da Geosol, no intuito de avaliar quantitativamente a contaminação das drenagens por metais pesados de origem antropogênica (mercúrio) e litogênica (arsênio, cádmio, chumbo, zinco, cobre).

O intuito é aplicar pioneiramente um planejamento de amostragem de sedimentos de corrente e águas em áreas de garimpo de rocha para avaliar não só a contaminação externa ao sistema, mas também a proveniente da liberação do material da paragénesse do minério aurífero.

O termo "poluição" é usado neste trabalho para expressar qualquer aumento na concentração, acima do *background* natural, devido a emissão antropogênica ou litogênica; e "contaminação" para as substâncias ou formas de energia que ao serem introduzidas no ambiente poderão causar efeitos adversos ao homem e a outros organismos.

1.2 OBJETIVOS

Os objetivos desta pesquisa são:

- avaliação das contribuições antropogênica (mercúrio) e litogênica (mercúrio, arsênio, cádmio, cobre, chumbo e zinco) oriundos dos processos de concentração e beneficiamento do minério, respectivamente, para o sistema hídrico, em Pilar de Goiás e Guarinos.

- caracterizar o nível de contaminação de mercúrio nas águas e sedimentos, das drenagens da região, analisando sua distribuição e comportamento através de um plano de coleta à intervalos regulares a partir do ponto de colocação do rejeito de garimpo no sistema hídrico.

Seguindo estes objetivos, o estudo procura estabelecer o padrão de dispersão de mercúrio nas drenagens que formam as bacias do rios Crixás-Açú e das Almas, um levantamento dos principais conceitos da química aquática do elemento, a interação com a ciclagem de nutrientes e a complexação e transporte do mercúrio no sistema hídrico. São apresentados de forma complementar o quadro ambiental da área e a química aquática dos outros elementos analisados.

2. OS METAIS PESADOS NO AMBIENTE E NOS SERES HUMANOS

A nível químico, a existência da humanidade e de todas as formas de vida no planeta Terra estão relacionadas a estabilidade do equilíbrio dinâmico entre o mundo orgânico e o inorgânico. Esta estabilidade se baseia em fluxos contínuos de energia e de substâncias nutrientes, em condições e proporções "a priori" adequadas tanto à sobrevivência como a certos níveis de qualidade de vida.

As sociedades pré-industriais foram pouco destrutivas, pelo pequeno número de indivíduos e a limitação física, fazendo com que as agressões ao ambiente permanecessem limitadas espacialmente, em geral, passíveis de recuperação pelos processos naturais.

A partir da Revolução Industrial, o crescimento exponencial da população do planeta, o aumento das necessidades de energia, da produção de alimentos, da industrialização e da urbanização acentuaram o grau de intervenção no ambiente. Dentro deste ciclo antropocêntrico, alimentado pela superpopulação sobressaem, como sinal de baixa eficiência do sistema, o aumento da pobreza e a perda da qualidade de vida do ser humano.

As origens deste desequilíbrio estão ligadas à expansão das atividades humanas historicamente aceitas como "naturais" e a manutenção deste *status quo*; e a introdução na hidrosfera, na pedosfera e na atmosfera, de elementos e compostos químicos, como pesticidas, fluorcarbonetos, isótopos radioativos e metais pesados, sintetizados para usos específicos e dificilmente reciclados pelos ecossistemas.

A poluição por metais pesados tem sido considerada como uma das formas mais nocivas de poluição ambiental, uma vez que tais metais nem sempre são degradáveis, têm um tempo de residência no organismo ou no ecossistema muito grande em função de sua reduzida eliminação e acumulam-se em sedimentos de fundo de lagos, rios ou oceanos. Ao serem remobilizados podem mudar de forma química tendendo a acumular-se em organismos vivos cujas conseqüências poderão produzir a dizimação da biota, ou caso ocorra o processo de adaptação, apresentar concentração milhares de vezes maior que as presente no sistema aquático. Esta é a causa mais freqüente de intoxicação e envenenamento em seres humanos.

Segundo CROUNSE et al. (1983), podemos agrupar os metais pesados de acordo com as seguintes categorias:

- i. micronutrientes essenciais (<0,01% por dia) - Cromo (Cr), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Molibdênio (Mo), Selênio (Se), Zinco (Zn);
- ii. micronutrientes que podem ser essenciais - Níquel (Ni), Estanho (Sn), Vanádio (V);
- iii. contaminantes traços - Arsênio (As), Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Mercúrio (Hg);
- iv. outros - Berílio (Be), Prata (Ag), Titânio (Ti), Nióbio (Nb).

A toxicidade é uma correlação direta com altas concentrações (caráter quantitativo) e função da forma física ou química (ion, composto ou elemento) para cada metal (caráter qualitativo).

Em seu caráter qualitativo algumas formas físicas e químicas de um dado metal são muito mais tóxicas que outras - o complexo metil-mercúrio (CH_3Hg^+) comparado ao mercúrio metálico (GARRELS et al. 1975). A toxicidade do arsênio e do cromo está ligada fundamentalmente à forma química e valência, sendo que as espécies mais tóxicas são o arsênio inorgânico trivalente e o cromo hexavalente. As formas quelatadas de cobre, cádmio, mercúrio são menos tóxicas que os íons livres (MOORE & RAMAMOORTHY 1984).

Concentrações elevadas de alguns elementos podem ser altamente perniciosas aos seres humanos assim o berílio, arsênio, cromo, níquel e talvez o cádmio têm propriedades cancerígenas; e tanto o berílio como o cádmio podem causar distúrbios crônicos no aparelho respiratório. O chumbo e o mercúrio, causam perturbações neurológicas e reprodutivas, enquanto que desordens nas vias urinárias podem ser causadas por chumbo e cádmio. No Japão, por exemplo, aconteceram duas grandes catástrofes por envenenamento com metil-mercúrio na Baía de Minamata e com cádmio no Rio Jintsu. Outros casos registrados tiveram lugar no Iraque, Paquistão e Guatemala e envolveram compostos orgânicos mercuriais (THORNTON 1983).

Alguns elementos são tóxicos e até mesmo letais em baixas concentrações ou nos mesmos níveis em que outros são benéficos (Pb, As, Hg e Cd em relação a Fe e Zn). O selênio tem uma estreita faixa entre o aspecto benéfico e o tóxico; e há ainda aqueles cuja toxicidade não está relacionada com seu caráter específico, mas sim, devido a sua interferência na função de outros elementos (Mo inibe absorção de Cu, produzindo deficiência deste metal). (GARRELS et al. 1975)

E há o caso de metais pesados, identificados como nutrientes - em quantidades que variam desde alguns mg/dia até 100mg/dia - na manutenção das principais atividades metabólicas e atuando também como elementos indispensáveis na composição das enzimas como o Cu, Co, Zn e Mn; o Fe como componente da hemoglobina; F, Mo e possivelmente V, Br, Sr, Ba, Li, Ti e Al podendo ajudar na estabilidade da estrutura dentária. (GARRELS et al. 1975)

2.1 Geoquímica dos metais pesados

Segundo MOORE & RAMAMOORTHY (1984), a disposição de metais pesados trazem efeitos físicos, químicos e biológicos no ambiente aquático que resulta no aumento de concentração (background) do metal na água, no sedimentos e na biota; aumento da exposição de seres humanos a substâncias nocivas. Estes efeitos podem ser separados em duas grandes categorias:

- i. efeitos do ambiente sobre o metal
- ii. efeitos do metal sobre o ambiente

O primeiro item destaca que as condições do meio receptor podem levar a mudanças na especiação e toxicidade dos metais. Tais condições estão ligadas: a forma de ingresso (*input*) do material no meio, se antropogênico ou litogênico; à diferenciação das formas metálicas, visto que os efeitos tóxicos de certos metais em microorganismos estão relacionados com a fração iônica dos mesmos e com a concentração de quelatos e sólidos em suspensão, sem entretanto se relacionar com a concentração total.

No segundo item, as respostas do meio são predominantemente biológicas, podendo haver mudanças na densidade, diversidade, estrutura e composição das espécies populacionais. A natureza e extensão das mudanças dependem em grande parte da concentração e das espécies de metais pesados em água e sedimentos.

Em geral, é possível distinguir, dentre outras, cinco fontes que podem originar a poluição e/ou contaminação por metais no ambiente (FORSTNER & WITTMANN 1985):

- i . intemperismo geológico;
- ii . efluentes de mineração;
- iii. efluentes do processamento industrial;
- iv . efluentes urbanos (esgotos);
- v . fontes atmosféricas.

Partes substanciais dos metais, originados nos vários estágios dos processos naturais (intemperismo químico da rocha, atividade vulcânica e hidrotermal, combustão natural, etc.) e antropogênicos (perda nos vários estágios do processo produtivo, pela queima de combustíveis fósseis e pelo uso em aditivos para gasolina e defensivos químicos (fungicidas, herbicidas), chegam à biosfera, aumentando a concentração natural background dos metais pesados na água, solo e ar.

Ao se verificar a entrada de metais pesados no ambiente aquático, os caminhos físicos e as transformações químicas que governam em detalhe os riscos para a população humana são complexos e muitas vezes mal entendidos. A química aquática da maioria dos metais ainda é bastante obscura devido a fatores como:

- i . falta de caracterização dos metalo-complexos;
- ii. competição entre os metais pelo mesmo ligante;

No entanto, quando um metal entra no sistema aquático a principal preocupação é saber se o mesmo precipitará ou se permanecerá na forma solúvel. Tal fator é regido por parâmetros tais como pH, alcalinidade, teor de matéria orgânica dissolvida, sólido em suspensão (principalmente MnO_2 , Fe_2O_3 e SiO_2), oxigênio dissolvido e temperatura (JARDIM 1988).

Determinados ambientes aquáticos, devido a sua composição química poderão suportar uma carga maior de metais pesados sem que ocorra apreciável deterioração da biota. Ou seja, são ambientes que possuem uma capacidade de "*tamponação metálica*" maior.

Esta "*tamponação metálica*" reduziria a fração iônica do metal, pelo alto teor de ligantes orgânicos e inorgânicos. Em regiões onde as estações do ano são bem demarcadas, o teor de matéria orgânica nos ambientes aquáticos aumenta consideravelmente durante o período de baixas precipitações pluviométricas. Tal fato se deve à entrada de folhas e galhos, em um sistema aquático com menor volume de água, que sofrendo um processo de decomposição, irá aumentar o teor de material húmico. A "*tamponação metálica*" teria uma faixa de operacionalidade que precisa ser estudada em conjunto com outros fatores próprios de cada sistema (JARDIM 1988).

Os ligantes inorgânicos estão representados pelos hidróxidos e óxidos de Ferro e Manganês que funcionam como capturadores de metais pesados no sistema aquático. Também têm essa função os argilo minerais, processos de adsorção e absorção, trocas catiônicas realizadas particularmente em substâncias de granulometria fina com grande área superficial.

A formação dos complexos metálicos levariam os mesmos a se depositarem no sedimentos de fundo, e metais pesados imobilizados e estes sedimentos constituem um perigo potencial à qualidade da água e à vida aquática, desde que tais metais possam ser liberados como resultado de mudanças químicas e físicas no ambiente.

Sob o ponto de vista biológico, a população planctônica frente a uma alta concentração de metais pesados, pode se adaptar, tornando-se então tolerante ao metal, ou será dizimada. Como o último processo é o que mais comumente ocorre, o resultado é o desaparecimento de um dos primeiros elos da cadeia alimentar e, conseqüentemente, de toda a população restante. Caso ocorra o processo de adaptação aos novos teores do poluente, certos organismos, que tendem a acumular metais pesados (moluscos), podem apresentar uma concentração 10.000 vezes maior do que a presente no sistema aquático. (JARDIM 1988).

2.2 A geoquímica do mercúrio

O primeiro desastre ambiental de repercursão mundial causado por contaminação de mercúrio aconteceu em 1953, no Japão onde algumas dezenas de pessoas das vilas de Minamata e Niigata, na Ilha de Kyushu, morreram e centenas adquiriram deficiências físicas permanentes. Esta doença ficou conhecida como "Doença de Minamata" e somente em 1959, após muitos estudos, verificou-se que a causa está na ingestão (consumo) de peixes e crustáceos contaminados com metilmercúrio proveniente do mercúrio liberado nas lagoas locais pela indústria química Chisso Co., onde era utilizado como catalizador num processo de obtenção de acetaldeído a partir de acetileno.

Outros registros de envenenamento por composto deste metal constam da literatura. Em 1972, dezenas de casos fatais ocorreram no Iraque quando sementes para plantio, tratadas com produtos mercuriais (sais), foram usadas como alimento. No Brasil (Bahia), há cerca de 20 anos, foram relatados casos de contaminação humana, na enseada dos Tainheiros, contaminada pelo lançamento de mercúrio por uma indústria de cloro-álcalis.

Por outro lado, apesar das evidências do perigo de assimilação de composto de mercúrio, as formas inorgânicas são comprovadamente muito menos tóxicas. O mercúrio metálico ou elementar, por exemplo, era utilizado pelos mineiros da região de Almadem, na Espanha, em casos de constipação intestinal. Da mesma forma o mercúrio é empregado na fabricação de amálgamas para uso odontológico. O calomelano, um sal inorgânico de mercúrio, já foi muito utilizado como agente anti-helmíntico e soluções de Hg^{2+} são usadas na conservação de lentes de contato gelatinosa, susceptíveis a ataques de fungos.

No caso dos garimpos de ouro no Brasil, tanto de aluvião como de rocha, fica claro que existem dois aspectos a serem considerados: os riscos ocupacionais com intoxicação dos garimpeiros diretamente por mercúrio metálico, seja por inalação ou por absorção através da pele e os ambientes com a contaminação dos rios, da atmosfera, solos e biota.

As conversões entre compostos mercuriais podem ser melhor visualizados na FIGURA 01. Observa-se que as principais formas químicas envolvidas são: o HgO com uma relativa alta pressão de vapor e baixa solubilidade em água; o Hg^{2+} que possui grande afinidade por ligantes inorgânicos (Cl^-) e orgânicos (especialmente aqueles ricos em enxofre) e o monometilmercúrio CH_3Hg^+ de alta solubilidade em água, resistente à degradação ambiental e rapidamente acumulada e distribuído em tecidos biológicos.

2.2.1 Comportamento do mercúrio nos sistemas naturais

Dentre os diversos metais potencialmente danosos ao ambiente destaca-se por algumas características ímpares o mercúrio. Ele é quimicamente distinto e, por formar fortes ligações, particularmente com grupos SH^- de proteínas, seu comportamento em sistemas biológicos também é distinto. As propriedades biogeoquímicas do mercúrio resultam em larga dispersão e em elevada exposição ambiental, mesmo sob condições naturais. Portanto, perturbações mesmo que pequenas em passos chave de seu ciclo biogeoquímico (taxa de deposição atmosférica, acumulação por peixes), poderá resultar em aumentos significativos na exposição/incorporação do mercúrio por populações humanas críticas e componentes de nível trófico elevado de cadeias alimentares (LINDBERG et al. 1985).

Segundo LACERDA et al (1990) a principal via de acesso do mercúrio a populações humanas é através da ingestão de organismos aquáticos, particularmente peixes. O mercúrio é o único metal que comprovadamente sofre biomagnificação ao longo da cadeia alimentar. Além disso, é eficientemente organificado à sua forma mais tóxica (metil mercúrio) no ambiente aquático. Estes fatos sugerem que a exposição ao mercúrio pode ser potencialmente muito danosa, difícil de detectar e potencialmente muito ampla.

O mercúrio pode existir no ambiente sob inúmeras formas física e químicas que controlam seu comportamento.

A definição de reatividade dos compostos mercuriais é um artifício analítico proposto por LINDQVIST et al (1984) para estudar a especiação do mercúrio em várias fases do seu ciclo biogeoquímico.

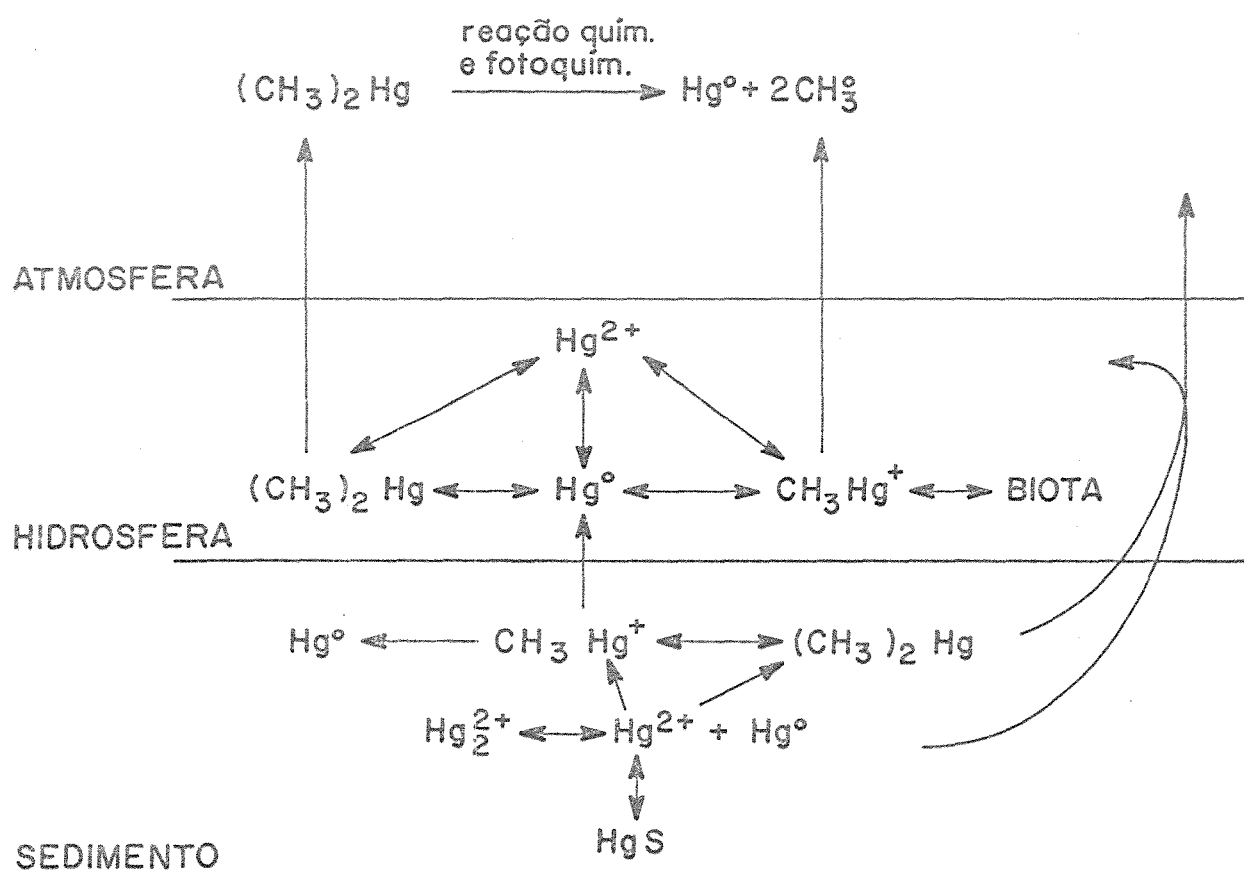


FIGURA I - INTERCONVERSÃO DE COMPOSTOS MERCURIAIS.

Fonte : Kaiser e Tölg , 1980.

De uma maneira geral os compostos mercuriais, de acordo com LINDQVIST et al (1984), podem ser assim discriminados:

Voláteis: Hg^0 , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$

Reativos: Hg^{2+} , HgX_2 , HgX_3 e HgX_4^{2-} onde $\text{X} = \text{OH}^-$, Cl^- , Br^-
 HgO em aerosol. Hg^{2+} complexado com ácidos orgânicos.

Não-Reativos: CH_3Hg^+ , CH_3HgCl , CH_3HgOH e outros organomercuriais,
 $\text{Hg}(\text{CN})_2$, HgS e Hg^{2+} ligado ao enxofre em materiais húmicos.

Existe uma interação entre os diversos compostos de mercúrio apresentados e com diferentes parâmetros característicos de um dado ambiente. Estas interações vão, em última análise, controlar os principais passos dos ciclos ambientais seja global e/ou regional. A eventual disponibilidade e distribuição do mercúrio lançado no meio ambiente é feita por dois ciclos: o ciclo atmosférico e o hidrogeoquímico.

A maior parte do conhecimento existente sobre entradas, fluxos e amplitude global, regional ou local do impacto antropogênico do mercúrio no ambiente está baseada em estimativas do tempo de residência do mercúrio na atmosfera, solos e corpos d'água. O tempo de residência do mercúrio na atmosfera é relativo e varia desde alguns dias até 3 meses CNPq/CETEM (1989). Já LACERDA (1990) coloca que o tempo de residência do mercúrio na atmosfera é de cerca de um ano, e de dez a cem anos em solos. A maior parte destas estimativas entretanto está baseada no comportamento da forma (Hg_2^{2+} , Hg^0) e não consideram complexos orgânicos de mercúrio, além disso, mesmo considerando-se somente as formas inorgânicas, as reações de oxiredução na atmosfera e seus fatores controladores ainda são pouco conhecidos (MACKENZIE 1989). Evidências obtidas na Escandinávia sugerem tempo de residência na atmosfera bem menor, da ordem de dias, resultando em impactos mais regionais e locais do que propriamente globais (LODENIUS 1987; BROSSET 1987).

Na atmosfera, o vapor de água ácido de nuvens e neblina em contato com o ar, contendo Hg^0 e O_3 , incorpora Hg_2^{2+} . A concentração e velocidade de incorporação Hg_2^{2+} , dependerá das concentrações de Hg^0 e O_3 no ar, do pH da água e da concentração de agentes complexantes (Cl^-) (LACERDA 1990). Estes parâmetros não são dependentes da localização geográfica, portanto não devem necessariamente ocorrer uma

correlação entre a concentração de Hg_2^+ na precipitação e o local da emissão ou amostragem (BROSSET 1987).

No ciclo atmosférico, o mercúrio ocorre majoritariamente sob forma de mercúrio elementar Hg^0 , embora o dimetilmercúrio possa também estar presente (SLMER 1981), atingindo concentrações médias globais em torno de 2ng/m^3 , sobre áreas de depósitos de minerais contendo mercúrio, vulcões e fontes industriais, esta concentração pode atingir valores entre 3 e 1600 ng/m^3 (MITRA 1986). Embora o tempo de residência do mercúrio na atmosfera seja da ordem de meses, cerca de 40% do total emitido deposita-se rapidamente próximo a fonte em raios variando de poucos quilômetros (LACERDA 1990).

O transporte atmosférico parece claramente ser o processo dominante para longas distâncias; contudo sua importância maior reside a nível regional (MILLER 1970). As formas solúveis de mercúrio são "arrastadas" pela chuva (mantendo o equilíbrio de mercúrio chuva-ar) o mesmo ocorre para o material particulado, contribuindo na concentração de mercúrio nas precipitações atmosféricas, onde os teores de Hg situam-se na faixa de 1 a 80ng/l (LINDQVIST et al 1984).

Segundo dados da O.M.S., a ingestão de mercúrio elementar acarreta baixo risco de envenenamento, algo em torno de 0,01%; no entanto, a eficiência da assimilação pulmonar do vapor de mercúrio é da ordem de 80%. Acredita-se que nos alvéolos pulmonares o mercúrio metálico é oxidado a Hg_2^+ pelo oxigênio do ar. Curiosamente, o álcool é um forte inibidor desse processo. Embora a metilação do mercúrio por bactérias e fungos ainda não esteja totalmente esclarecida, acredita-se que todo microorganismo capaz de utilizar a vitamina B_{12} sintetize o metilmercúrio. A metilação depende da população bacteriana, da biodisponibilidade de íons Hg_2^+ sendo favorecida por condições aeróbicas ($E_h > 0$), embora possa ocorrer em condições anaeróbicas (JARDIM 1988).

Uma vez depositado, as condições hidrogeoquímicas locais controlarão a dinâmica do mercúrio. Analogamente aos demais metais pesados, a absorção de mercúrio presente nos solos por plantas superiores é reduzida, com exceção de componentes de vegetação metalófila específica (LACERDA 1990).

Uma fração do mercúrio depositado poderá ser reduzido ou organificado a dimetil-mercúrio, vaporizando-se para a atmosfera.

O transporte de mercúrio nos compartimentos terrestres está basicamente condicionado ao ambiente aquático, onde os carreadores do metal são os sedimentos e a própria água.

A complexação do mercúrio, retido nos sedimentos por sulfetos, tem o potencial de diminuir significativamente a biodisponibilidade do Hg em condições anaeróbicas, pois a dependência de fatores que criam condições propícias para a forma oxidada do metal (Hg^{2+}) é desfavorecida pelas condições predominantes no ambiente e pelo predomínio da espécie de mercúrio elementar (Hg^0).

Embora possa ser oxidado pelo oxigênio dissolvido na água o íon mercúrio tende a ser reduzido a sua forma elementar após a precipitação e incorporação ao sedimento. As condições anaeróbicas não propiciam o processo, e na ausência de oxigênio, o enxofre, presente na sua forma reduzida como sulfeto, precipita não só o mercúrio, formando o HgS , mas também o sulfeto de metilmercúrio, o mais insolúvel dos compostos conhecidos.

A produção de metilmercúrio por diferentes espécies de bactérias capazes desta função pode ser controlada por diferentes variáveis ambientais. Entre elas destacam-se o potencial redox, a concentração de mercúrio inorgânico, a temperatura, a atividade microbiológica e a concentração de sulfetos, de tal maneira que: o monometilmercúrio é o produto predominante da metilação sob condições de pH levemente ácido a neutro SALOMONS & FORSTNER (1984); a taxa de metilação é maior sob condições aeróbicas do que sob condições anaeróbicas, provavelmente como um reflexo de maior eficiência do metabolismo aeróbico em relação ao anaeróbico HOWARTH (1983); um aumento de 10 vezes na concentração de mercúrio inorgânico no substrato resulta em um aumento de duas vezes na produção de metilmercúrio; a temperatura afeta a produção de metilmercúrio, pois acelera a atividade microbiana, uma vez que aumentos na taxa de crescimento microbiano resultam em aumentos proporcionais da taxa de metilação (CNPq/CETEM 1989).

Transalquilação envolvendo a transferência de grupos metil para o mercúrio a partir de compostos metilados de chumbo, estanho e alguns ácidos húmicos pode ocorrer sem a intervenção bacteriana. É possível que este processo ocorra em solos ricos em húmus e em águas pretas, alagados de várzea e pântanos, embora a metilação bacteriana deva ser muito mais importante (LACERDA 1990).

Algumas possibilidades são descritas por FLETCHER (1981) para o transporte de mercúrio, bem como outros metais pesados, pelo material particulado, através de mecanismos de incorporação à fase sólida carreadora. São elas:

- (a) como elemento traço na rede cristalina de minerais primários.
- (b) como elemento traço na estrutura de minerais secundários.
- (c) como elemento traço adsorvido às superfícies de argilominerais, óxidos hidratados de ferro e compostos orgânicos.
- (d) como elemento traço associado com matéria orgânica, resultado de ligação pelos organismos vivos ou por complexação e quelação.
- (e) como constituinte maior de certos minerais.
- (f) como constituinte maior de minerais secundários, resultado da alteração de certos minerais.

Os itens a, e e f restringem-se à contribuição litogênica, os demais admitem a incorporação de mercúrio tanto litogênico quanto antropogênico.

No caso específico do mercúrio, poderíamos admitir outros dois mecanismos de transporte viáveis de ocorrência:

- (g) mercúrio metálico em micropartículas sendo arrastado mecanicamente em regime de relativa turbulência.
- (h) mercúrio amalgamado em partículas metálicas ou formando compostos com sulfetos.

As formas de transporte mais relatadas na literatura dizem respeito aos carreadores do tipo matéria orgânica e óxidos hidratados de Fe e Mn. No primeiro caso, os complexos estáveis de mercúrio da água formam muitos compostos organometálicos principalmente com os agrupamentos tióis das proteínas e com material húmico (JENNE 1970). Quanto aos óxidos hidratados de ferro e manganês, sua importância geoquímica na adsorção e/ou co-precipitação de íons de metais pesados é reconhecida por vários autores (VEIGA 1984; CHAO & THEOBALD 1976; DAVIS & LECKIE 1978; HERM 1977).

KRAUSKOPF (1956) realizou estudos de adsorção do íon Hg_2^+ pelos OHFM sintéticos chegando a valores de adsorção superiores a 95 para uma concentração inicial de mercúrio de 200 ppb (12 dias).

O reconhecimento da espécie carreadora predominante requer estudos de especiação química que, classicamente, são executados através de métodos de extração química seletiva.

As transformações químicas do mercúrio e seus compostos adsorvidos em matéria orgânica e óxidos hidratados de ferro e manganês são pouco retratadas na literatura.

Segundo a O.M.S., a concentração média de mercúrio no ar é de 20 ng/m^3 , variando entre 0,5 e 50 ng/m^3 ; em zonas altamente contaminadas varia entre 0,018 mg/m^3 e 0,8 mg/m^3 . Em águas naturais deve ser de 0,2 mg/l e em água potável de 1 mg/l .

2.3 Aspectos gerais sobre a geoquímica dos metais pesados.

Dos elementos analisados neste estudo (1ª campanha) selecionou-se aqueles de interesse: Hg, Zn, Cu, Pb, Cd, As. A escolha levou em consideração que até em concentrações muito baixas alguns destes metais são letais se regularmente ingeridos. Estes elementos, em ampla ocorrência em áreas de mineração possuem registros, a nível mundial, de envenenamento a população humana.

É bem conhecido desde muitas décadas que quantidades traços de certos elementos exercem influências positivas ou negativas em plantas, animais e seres vivos. No entanto, recentemente tem havido grande interesse com respeito ao específico papel destes elementos.

Como não são biodegradáveis, os traços permanecem no meio ambiente por muitos anos e quando apresentam concentrações iônicas superiores às permitidas pela O.M.S., são nocivos à saúde dos seres vivos, ainda mais quando sofrem bioacumulação.

O termo "metal pesado", já incorporado à bibliografia científica é usado para designar os elementos os que ocorrem em pequenas quantidades - micronutrientes em quantidade relativa < 0,01% - em sistemas naturais. Outros termos tais como "metais traços", "inorgânicos traços", "microelementos" e "micronutrientes" são encontrados.

Os efeitos fisiológicos e a geoquímica do Cd, Zn, Cu, Pb, As, são sumarizados a seguir.

ARSENIO

O arsênio é obtido como subproduto do refino do minério de chumbo, cobre, prata e ouro. Devido a mobilidade em ambiente superficial é usado nas pesquisas geoquímicas em solos, rios, água subterrânea e flora como indicador de ouro, prata, cobre, chumbo e cobalto (KORANDA et al. 1981).

Devido a variação das propriedades físico químicas e dos diferentes estados de valência existe uma diversidade de compostos orgânicos e inorgânicos de diferentes toxicidades no ambiente aquático.

O ciclo de arsênio em ambiente aquático é dominado por processos de adsorção e absorção em sedimentos, com uma correlação bem evidenciada do aumento na concentração com o decréscimo do tamanho da partícula. Os sedimentos podem metilar o arsênio e produzir compostos metilados voláteis e/ou não voláteis. Os fatores que controlam a metilação do arsênio neste ambiente não são completamente entendidos (MOORE & RAMAMOORTHY 1984).

A microflora, microorganismos (fungos, bactérias) e o ambiente têm a habilidade para transformar arsênio e seus derivados em arsina na forma de gás, que é extremamente tóxico, e na forma de dimetil e trimetil. O comportamento do arsênio em água é controlado por complexos orgânicos, os quais, reduzem a superfície de interação com os componentes da fase sólida da coluna d'água (MOORE & RAMAMOORTHY 1984).

Tanto os arsenietos como arseniotos formados são rapidamente absorvidos pelo trato digestivo, cavidade abdominal e tecido dos músculos. Os arseniotos são menos tóxicos que o arsenietos e não inibem o sistema enzimático.

O valor máximo permissível em água potável é de 0,05 mg/l (BRASIL 1990).

CADMIO

É frequentemente associado ao chumbo, cobre, zinco, prata, ouro, bário, arsênio e manganês. Em pesquisas geoquímicas é encontrado em solos, sedimentos, águas superficiais e vegetação (KORANDA et al. 1981).

Em águas naturais, o cádmio pode ser encontrado em uma série de formas químicas: íons hidratados simples, metalo complexos orgânicos e inorgânicos. A solubilidade do cádmio decresce com o aumento do pH (>8) devido a formação do $\text{Cd}(\text{OH})_2$ que é sólido. Sob condições redutoras, em sedimentos com a presença de enxofre o cádmio pode reagir para formar sulfetos insolúveis e a sua solubilidade pode ser controlada pela formação de CdS (KORANDA et al 1981).

A presença de outros metais no ambiente aquático provavelmente resulta em competição com o cádmio nos processos de adsorção e absorção, embora poucos dados existam para confirmar este ponto. Sabe-se, no entanto, que ferro e manganês inibem estes processos, enquanto zinco e cobalto podem não ter nenhum efeito (MOORE & RAMAMOORTHY 1984).

Cádmio acumula-se primariamente em tecidos dos órgãos dos peixes em maior proporção que nos músculos. Acumulam-se preferencialmente no fígado, rim e intestinos e menos pelas guelras e no restante do corpo (KORANDA et al. 1981).

Existem poucos registros de envenenamento por cádmio pelo consumo de peixes e águas contaminadas. O exemplo mais significativo de intoxicação foi diagnosticado pela prefeitura de Toyama no Rio Jintsu (Japão), com a descarga na drenagem dos resíduos não tratados de uma mina de zinco de propriedade da Makioko Co. e situada a aproximadamente 50 km a montante da vila. (FÖRSTNER & WITTMANN 1983). A ingestão de pequenas quantidades de peixes e águas contaminados durante um longo período, agravado pela longa residência no organismo do metal (10 a 30 anos), levou os habitantes do povoado a sofrerem de um doença conhecida como Itai-Itai que mostra sinais de degeneração nos ossos, e problemas renais (MOORE & RAMAMOORTHY 1984).

O Ministério da Saúde pela portaria no. 36 de 19/11/1990 estabeleceu que o valor máximo permissível para água de consumo humano é de 0,005 mg/l.

CHUMBO

Metal tóxico que tende a se acumular nos tecidos dos seres humanos e de animais, ocorrendo sua absorção pelo organismo humano através da digestão, variando consideravelmente com a idade. É o único dentre os metais pesados que pode ser absorvido em fase sólida. Crianças absorvem até 50% enquanto adultos retêm apenas 10% (EPA 1976). O chumbo não possui efeitos benéficos ou nutritivos.

A tendência do chumbo em formar complexos com material orgânico de ocorrência natural (ácidos húmicos e fúlvicos) aumenta a sua capacidade de adsorção por argilas e outras superfícies minerais. Outra característica do chumbo é a formação de complexos de baixa solubilidade com hidróxidos, carbonatos, sulfetos e raramente sulfato.

A distribuição do chumbo no ecossistema tem indicado que ele não sofre bioacumulação nos níveis tróficos mais elevados (DEMAYO et al 1980).

O limite com relação ao sedimento é de 40 ug/g, segundo PRATER & ANDERSON (1977). A O.M.S. recomenda não mais que 0,1 mg/l e o Ministério da Saúde 0,05 mg/l.

COBRE

O cobre tem sido usado pelo homem desde os tempos pré-históricos. Atualmente, óxidos e sulfatos de cobre são usados em pesticidas, algicidas e fungicidas. É um metal que ocorre naturalmente sob várias formas em minerais como, por exemplo, a malaquita, calcopirita (EPA 1976).

Elemento essencial para as plantas, sua presença se faz necessária em várias enzimas para a realização de funções vitais, além de exercer importante papel na síntese da clorofila. Também no metabolismo animal, por exemplo, na síntese de hemoglobina. Sua ingestão, em altas concentrações, pode provocar vômitos. O cobre se introduz no organismo humano via dieta alimentar, estando presente tanto em alimentos sólidos quanto em bebidas. De 40% a 70% do cobre ingerido por via oral fica retido no organismo, sendo o restante eliminado através de bile, fezes e urina (EPA 1976).

O limite mais restritivo para a presença do cobre na água para abastecimento e do **CONAMA-BRASIL (1986)** com 20 mg/l, para sedimento segundo **PRATER & ANDERSON (1977)** o limite máximo recomendado é de 25 mg/g.

ZINCO

Geralmente encontrado na natureza como sulfeto, em muita das vezes associados a sulfetos de outros metais, principalmente o chumbo, cádmio, cobre e ferro (**OSSANI 1979**). Muito raramente encontrado nas águas naturais.

Elemento essencial e útil ao metabolismo humano **EPA (1976)**, no entanto desconhece-se o seu papel exato no organismo, tendo sido associado a funções enzimáticas, síntese de proteínas e metabolismo de carboidratos. A ingestão diária para crianças é de 0,3 mg/kg e, para adultos de 0 a 15 mg/kg. Deficiências deste elemento em crianças podem ocasionar atraso no crescimento (**EPA 1976**). Grande é a diferença entre os níveis essenciais e tóxicos do zinco. Os sais são muito tóxicos quando atingem teores em torno de 45 mg/l provocando cansaço e náuseas.

A bioacumulação do zinco em organismos aquáticos depende dos níveis tróficos: é maior nos organismos bentônicos que em peixes, e nestes é maior que nas espécies carnívoras. A temperatura influi na absorção do zinco, sendo maior em climas quentes.

O limite mais restritivo para água de abastecimento é de 180 mg/l e foi estabelecido pelo **CONAMA-BRASIL (1986)**. Com relação ao sedimento, o critério de **PRATER & ANDERSON (1977)** é de 90 mg/g, já para a **SEMA (1980)** é de 20 mg/g.

O limite para o consumo é de 5 mg/l tanto pela **O.M.S.**, como **SEMA** e **EPA**.

3. AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA DRENAGEM POR METAIS PESADOS: O ESTUDO DE CASO DE PILAR DE GOIAS E GUARINOS.

Suportou a escolha da área de estudo fatores como: contaminação histórica, garimpos em diferentes estágios de atividades (em funcionamento, intermitente e paralisados), contribuição proveniente das perdas do processo de beneficiamento, das litologias, da paragénese do ouro e a antrópica. Outro ponto importante na escolha da área é a contribuição dos rejeitos da mineração destas drenagens na dispersão de metais pesados nas bacias dos rios Crixás- Açú e das Almas e que são afluentes do Araguaia e Tocantins, respectivamente.

Os rios não são simplesmente um agente modelador da paisagem, um meio de transporte do material dissolvido e em suspensão (produtos do intemperismo) e que são carregados em direção ao mar. Mas propriamente, sedimentos em suspensão provenientes de atividade mineiro-metalúrgicas podem ser depositados nos vales como aluviões. As conseqüências advindas são as alterações das formas das planícies de inundação, cuja sucessivas sedimentações durante o período chuvoso ou por deposição na calha do rio alteram a forma e o avanço dos meandros. A conseqüência é o comprometimento da fertilidade e do valor dos produtos agricultáveis nestes solos.

Em resumo, ainda que não seja possível determinar precisamente todas as formas de contribuição seja antropogênica (mercúrio) ou litogênica (metais pesados) na área, é possível tomá-la como objeto adequado de avaliação da poluição por estes metais produzidos a partir pela atividade garimpeira.

3.1 Histórico da mineração de ouro em Goiás

Ainda que o território goiano tivesse sido palmilhado por Anhanguera e tantos outros sertanistas, desde 1613, interessados na apreensão de índios e na descoberta dos depósitos aluvionares de ouro. A descoberta do metal na região da atual cidade de Goiás, antiga Vila Boa, (bacia do rio Vermelho), só ocorre na primeira metade do século XVIII. A descoberta deve-se a uma bandeira, mais precisamente a que foi denominada de "Bandeira do Anhanguera", chefiada por Bartolomeu Bueno da Silva, filho de Anhanguera. Tal expedição deixa São Paulo em 30 de junho de 1722 e retorna em 21 de outubro de 1725, com a notícia

da descoberta de ouro em Goiás, após a quase total extinção dos seus membros por doenças, fome e escaramuça com os índios.

A fundação dos primeiros arraiais é concomitante com o aproveitamento do ouro goiano e são datados do retorno de Bartolomeu Bueno da Silva a Goiás, já em 1726, com a fundação do Arraial de Sant'Ana, futura Vila Boa, hoje cidade de Goiás. Ao redor de Sant'Ana, rapidamente, multiplicam-se as atividades de lavra sendo os principais centros aqueles de Capela da Barra, Arraial do Ferreiro, Ouro Fino (PALACIN & SANT'ANA MORAES 1975).

As descobertas continuam até os primeiros anos da década de 40, sendo mais relevantes as de Natividade (1734), São Félix (1736), Jaraguá (1737), Cavalcante (1740), único núcleo com Casa de Fundição, Guarinos (1741) de expressiva exploração com cerca de 3.000 escravos, Conceição (1741), Pilar (1741), Santa Luzia (1746), Pilões (1746), Cocal (1749), Lavrinhas e Piedade com data ignorada, Pontal e Carmo de 1738 a 1746 respectivamente, embora apresentando bom rendimento foram despovoadas pelo ataque dos índios Acroás (PALACIN & SANT'ANA MORAES 1975).

A mineração de ouro em Goiás, no geral, predominou sobre depósitos aluvionares, com métodos bastante rudimentares, e um conteúdo tecnológico inferior aquele adotado na época em Minas Gerais. A peculiar distribuição geográfica das minas de Goiás, que se disseminavam por uma vastíssima área entre as redes hidrográficas do Araguaia, Tocantins e Paraná, encontrando-se a maioria das minas e dos arraiais a longas distâncias entre si conferem-lhes uma descentralização administrativa que não existia em Minas Gerais e Mato Grosso. Por este capricho da geografia, foram nulos os esforços das autoridades da região para refrear o intenso descaminho do metal efetuado pela permanente comunicação entre Goiás e os sertões da Bahia. Incentivava este intercâmbio a precária situação da economia baiana, afetada pela crise açucareira (MARTINS 1984).

Esta questão é bem captada por PINTO (1979), quando se refere a colonização da região: "Se nas Gerais e, com menor intensidade, no Mato Grosso, instalam-se pólos urbanos e administrativos que centralizam e controlam as atividades mineiras circunvizinhas, em Goiás verifica-se uma descentralização quase que total, conseqüência da própria geografia das suas minas. A profunda erosão sofrida pelo Planalto Central e a resultante deslocação dos

resíduos auríferos, para depósitos semeados pelos vales dos rios, proporcionam uma riqueza sem par das lavras assim que descobertas, porém de escassa duração, provocando um nomadismo constante na busca de novos depósitos. Essa dispersão manteve nos Guaiases o clima psicológico de um constante rush , impedindo em grande parte uma consolidação urbana e a conseqüente sedimentação administrativa" .

De 1725 a 1778, a produção legal registrada, considerando o quinto, foi cerca de 50 t. Embora a avaliação mais correta seja o quinto, estima-se que o descaminho pudesse chegar até 50% da produção ou mais. Nestas condições, considerando todo o período do ciclo do ouro goiano, pelo menos uma centena de toneladas deve ter sido produzida em Goiás.

Em janeiro de 1752 começa a funcionar a Casa de Fundição de Vila Boa, com dois anos de atraso já que o sistema de captação e censo fora extinto e restabelecido o imposto de 20%, cobrado através das casas de fundição.

Mais uma vez o desconhecimento da realidade brasileira, pela administração metropolitana cria condições que explicam a sonegação fiscal sistemática, justificada agora pela dificuldade em se cumprir o novo esquema. A nova casa de fundição estabelece o problema da distância entre aquele centro e as minas do norte, o ouro teria que ser conduzido daquela região por centena de quilômetros, quintado e transformado em barra para daí retornar aos seus proprietários.

Em reconhecimento a esta situação, cria a Metrópole em 1754 a Casa da Fundição do Norte, e que foi instalada em São Félix.

No entanto, bem antes em 1749, inicia-se a decadência da produção de ouro, daquela que das regiões auríferas brasileiras foi a existência mais brilhante e fugaz, muito mais pela baixa produtividade apresentada, que começa a ser alarmante em 1778. A partir daí, a produção entra em queda acelerada, para em 1820, próximo a independência, a mineração em ouro, em Goiás, praticamente desaparece.

Somente no início do século XX, entre 1918 e 1922, com os serviços de implantação e exploração da mina do Chapéu do Sol, verifica-se uma retomada da atividade mineira. Entretanto, essa atividade é efêmera e novamente a extração de ouro em Crixás é mais uma vez interrompida.

Nas décadas de 70 a METAGO e mineradoras subsidiárias das empresas multinacionais INCO e SHELL, hoje Inco e Morro Velho, a partir de seus trabalhos de prospecção regional, requerem e detém alvarás de pesquisa sobre um conjunto litológico, que no decorrer dos trabalhos desenvolvidos pela METAGO, possibilitaram a SABOIA (1979), identificar e definir uma faixa vulcano-sedimentar de idade Arqueana denominada de *greenstone belt* de Crixás - Faixa Crixás.

A área onde foi desenvolvido o trabalho de tese foi objeto de trabalhos de prospecção regional pela Mineração Colorado (Grupo UTAH), hoje grupo formado pelas Mineradora Montita, Coopersucar e Colorado.

O segundo ciclo do ouro é marcado no Brasil no final da década de 60 com o fim dos acordos de Bretton-Woods (1944), que fixou por longo tempo a onça-troy de ouro em US\$35. O preço do ouro foi gradativamente crescente durante a década de 70, conduzindo a uma retomada da mineração de jazidas até agora consideradas de baixo teor de ouro. (CNPq/CETEM 1989).

No início da década de 80 é retomada a extração de ouro por garimpagem no estado de Goiás e que tem seu auge no final de 1983 e 1984 com as principais regiões produtoras nos municípios de Crixás, Guarino, Pilar de Goiás, Jaraguá, Goianésia, Ceres, Pirenópolis, São Domingos, Monte Alegre, dentre outras.

3.2 Aspectos sócio-econômicos

Pilar de Goiás e Guarinos são cidades de aproximadamente 10.000 habitantes cada uma, e estão situadas na região centro-oeste do Estado de Goiás, à 270 km à norte da cidade de Goiania.

O acesso à área, a partir de Goiania, é feito pela rodovia BR - 153 (Belém - Brasília) e estrada secundária de ligação (GO - 154, Itapaci- Santa Terezinha). Da distância total, 90 km são percorridos em estrada de terra (FIGURA 2)

A principal atividade econômica dos municípios é a agropecuária destacando-se o cultivo de milho, arroz de sequeiro e feijão, que representa juntamente com a pecuária, grande expressão econômica da região e de forma secundária, o extrativismo mineral e vegetal.

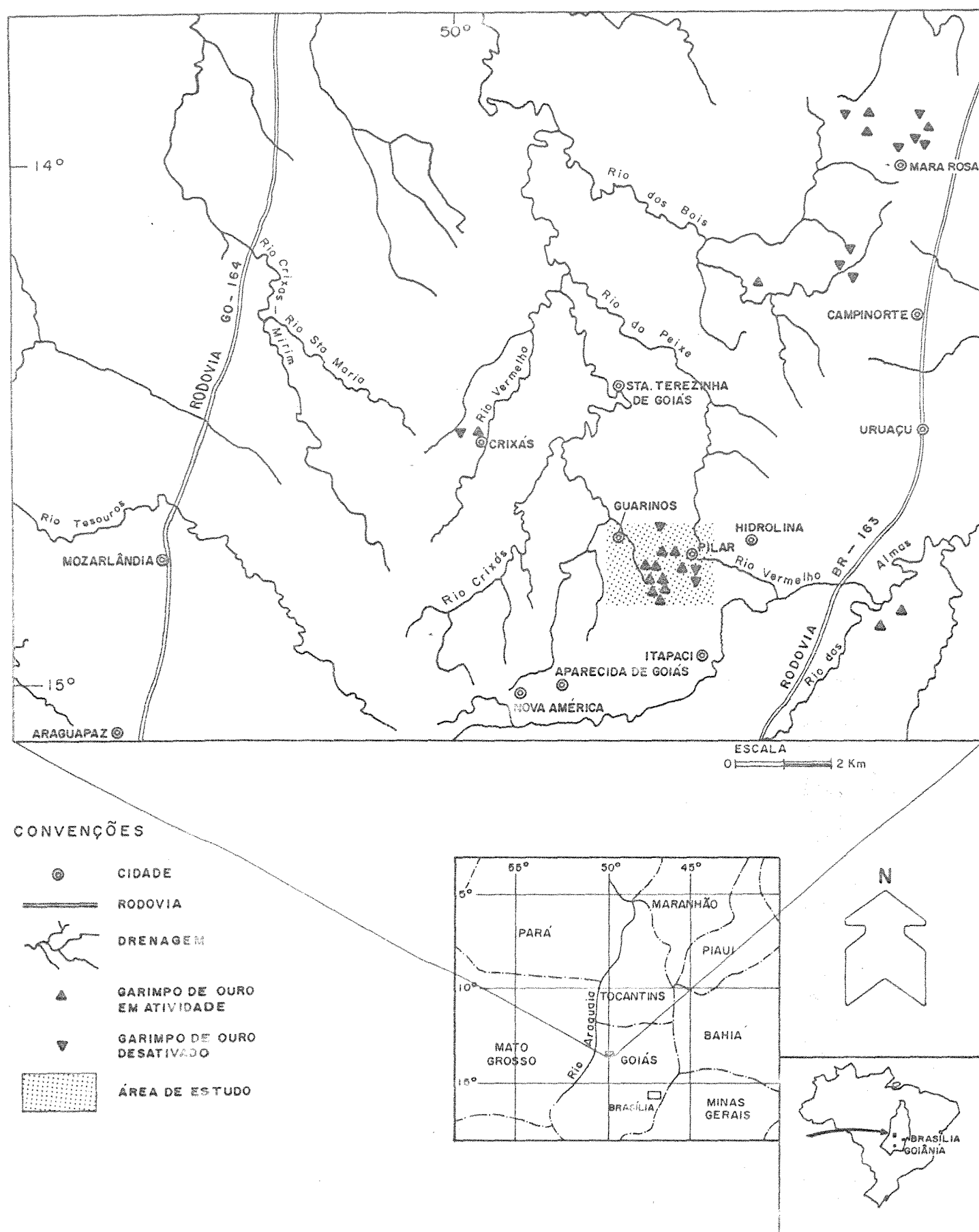


FIGURA 2 - LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDOS (OBTIDO A PARTIR DO MAPA DO PROJETO OURO-GOIÁS-DNPM-VI DISTRITO).

A partir do começo dos anos 80, o incremento da atividade de garimpagem na região trouxe em seu bojo, dentre outro fatores: a utilização de mão-de-obra disponível ou empregada em trabalhos menos rendosos, a migração de outros garimpeiros, o aumento do consumo de bens intermediados pelo comércio local, a implantação de vilas destituídas das mínimas condições infraestruturais (escolas, rede de água e esgoto, hospital, etc.), provocando com isto mudanças sensíveis tanto econômico, político e social nos municípios, cuja tradicional atividade agropecuária era base do sistema econômico.

O abastecimento de água para uso doméstico mostra um quadro preocupante devido a precariedade das alternativas de captação, do alarmante crescimento populacional e da disseminação de garimpos.

Em Pilar de Goiás, além de só existir um manancial para atender toda uma comunidade, a montante da Cachoeira do Ogó, desenvolve-se uma intensa atividade garimpeira junto a barragem e na parede da queda d'água, onde são abertas galerias ou "bocas" sob o reservatório e o minério é lavrado com uso de explosivos. A água deste reservatório tanto é captada pela SANEAGO como é utilizada pelos garimpeiros em suas atividades. E para agravar o quadro, a montante do eixo da barragem, foram identificados desmatamentos aleatórios, construção de casas de garimpeiros junto a nascente e ao reservatório e pontos de queima do amálgama.

A atividade mineira sob organização empresarial na região, apresenta-se desta forma (TOFANETO 1989):

1. em Crixás a Mina III (Anglo American 50% - INCO 50%) sob a direção da Anglo American, cujos investimentos em 1989, no total de US\$ 100 milhões, deverão possibilitar o aumento da produção até 3,5 t em 1991. A unidade terá uma capacidade de processar 1.200 t/dia de minério, com um teor de 12g Au/t e 85% de recuperação. Esta mina tem potencial para se tornar a principal produtora do setor no País, com reservas atuais de 70 t de ouro. A mineração é conhecida até 560m, mas indicações geológicas mostram que as reservas economicamente viáveis se manterão a maiores profundidades. A expansão futura depende do desenvolvimento dessas reservas.

- ii. em Crixás foram feitas associações (CMP, Metago, Pan Continental, Degussa), para continuar o processo de perfuração na extensão geológica de propriedade do grupo Anglo/INCO. Cerca de 3.000 m de perfuração foram completadas em 1988 e outros 3.000 m em 1989,
- iii. em Mara Rosa - Mineração Marex (W.M.C. Mineração 51% - BHP 49%), a produção da operação de lixiviação em pilha alcançou 144,5 kg em 1988, aproximadamente 200 kg em 1989 e é possível que em 1991 contribua com 1t/ano.
- iv. em Pilar de Goiás e Guarinos (Mineradora Montita, Coopersucar, Colorado), foram feitos trabalhos de litogeoquímica, sondagens, trincheiras, sem que tenham sido desenvolvidos projetos de implantação e produção de ouro. Possivelmente porque a partir de 1984 a área foi invadida por garimpeiros. Parcialmente a área de tese sobrepõe-se a propriedade deste grupo.

O ouro produzido na região de estudo Pilar de Goiás-Guarinos é em sua grande maioria de rocha. A parte de dados oficiais sobre a comercialização de ouro na região e de dados sobre a evolução da atividade garimpeira na área (CAMPOS et al 1985), estima-se uma produção de 3.300 kg de ouro para o período de 1980 a 1984, obtida por uma população garimpeira de 2.000 a 3.000 indivíduos.

Segundo dados do Projeto Ouro Goiás - VI Distrito DNPM - Goiás teve uma diminuição da produção em 1988 para 515 kg de ouro, só nas áreas garimpeiras. Somando empresas e garimpos, chegou-se à 528 kg. Do total das áreas garimpeiras 27 kg foram produzidos em Pilar de Goiás e Crixás. Estima-se que o número total seja apenas 20% da produção real, segundo a previsão do próprio DNPM.

3.3 Aspectos fisioclimatológicos

A área de estudo encontra-se numa elevação topográfica que divide para oeste o Ribeirão do Cabaçal, afluente do Crixás-Açú e este do Araguaia, e para leste o Rio Vermelho, afluente do Tocantins. Localizada nos domínios do Planalto Central Goiano possui altitude média de 550 m. O relevo muito fragmentado, é constituído predominantemente por formas dissecadas agrupadas, originando um

conjunto de serras, além de algumas elevações isoladas (testemunhos), e, uma pequena percentagem de corpos tabulares e convexos.

De acordo com a classificação empírica de K PPEN, o clima é do tipo "tropical chuvoso de verões úmidos e invernos secos" (AW).

O regime climático caracteriza-se por apresentar duas estações (seca e chuvosa) bem marcadas. O período seco, de 4 a 5 meses, inicia-se em maio, indo até setembro. As precipitações anuais são da ordem de 1200 a 1800 mm sendo o início das chuvas em setembro/outubro e se prolongando até abril/maio. Em torno de 80% da precipitação da estação chuvosa cai de novembro a março. A temperatura média anual varia de 20 a 25°C, sendo que a média do mês mais frio (junho/julho) oscila entre 20 e 22°C, e a do mês mais quente (setembro/outubro) entre 24 e 26°C, com umidade relativa em torno de 70%, podendo chegar até menos de 50% nos meses de maio à setembro.

Em função disto, a maioria dos mananciais que cortam a região é sazonal, apresentando água em seus leitos no período compreendido entre novembro e março, com exceção para o sistema de drenagem principal que corta a área, e é representado pelos rios Crixás-Açú, Muquem e Rio Vermelho.

Os solos são muito diversificados, sendo em sua grande maioria de baixa fertilidade natural, e ocorrem em vários tipos de relevo desde o plano ao montanhoso. Na região de Crixás, Guarinos, Pilar de Goiás, Hidrolina e adjacências onde ocorre o *greenstone belt* encontram-se solos eutróficos (Podzólico Vermelho - Amarelo) de fertilidade média a alta.

A cobertura vegetal dominante é a savana arbórea aberta (cerrado) com suas gradações correlacionadas diretamente aos tipos litológicos dos solos desenvolvidos ou pela posição do nível freático (nos vales essa vegetação torna-se mais densa, devido principalmente ao fator umidade). Predomina, entretanto, a ação antrópica evidenciada pelo intensivo uso de solo para agropecuária e pastagens.

3.4 Geologia regional

As extensas ocorrências de rochas vulcânicas básicas e ultrabásicas foram identificadas nos primeiros estudos sistemáticos da proposta de evolução geológica do centro-oeste brasileiro de **BARBOSA et al. (1969)** e **HASUI & ALMEIDA (1970)**. Estas unidades de ocorrência na região de Itapaci, Pilar de Goiás e Crixás compreendem uma seqüência de micaxistos com intercalações de dolomitos, quartzitos ferríferos e anfibolitos reunidos como integrante da unidade basal do Grupo Araxá, de idade Proterozóico Médio a Superior.

Com os trabalhos de **DANNI & RIBEIRO (1978)** e **RIBEIRO FILHO et al. (1978)** essa seqüência foi descrita como vulcano-sedimentar e aparecem propostas de nova conceituação sobre o ambiente geológico. Os primeiros identificam na região de Pilar de Goiás e Guarinos seqüências vulcano-sedimentares de características lito-estratigráficas com grande semelhança às de *greenstone belt*, denominando-as de Grupo Pilar de Goiás. **RIBEIRO FILHO et al. (1978)** reconhecem na região de Pilar e Mara Rosa, uma associação vulcano-sedimentar de idade pré-cambriana inferior a média, assentada discordantemente sobre rochas granito-gnáissicas e sobreposta também por discordância pelo Grupo Araxá.

SABOIA (1979), ao identificar as texturas *spinifex* em derrames intramáficos no cinturão de Crixás e correlacionar com outras regiões possibilitou a definição do *greenstone belt* de Crixás. Em suas propostas, denominou os compartimentos vulcano-sedimentares do *greenstone belt* de Crixás de: Faixa Crixás, Faixa Guarinos e Faixa Pilar. Os terrenos granito-gnáissicos denominou de : Bloco da Anta e do Caiamar. (FIGURA 3)

As faixas Guarinos e Pilar de Goiás, onde se insere a área objeto de estudo, descritas e denominadas por **DANNI & RIBEIRO (1978)** de Grupo Pilar Goiás e revista por **DANNI (1988)**, litologicamente iniciam-se com rochas vulcânicas ultramáficas (talco-xistos e anfibolitos) e intrusões de peridotitos serpentinizados. Sobrepostos a essas rochas ocorrem quartzitos ferruginosos que gradam verticalmente para mármore, metasilexito e calcossilicatadas. Sobre esses sedimentos ocorre um conjunto de rochas descritas como metavulcânicas máficas e félsicas, associadas a quartzitos detríticos e micaxistos. No topo ocorrem metapelitos com intercalações delgadas de filitos

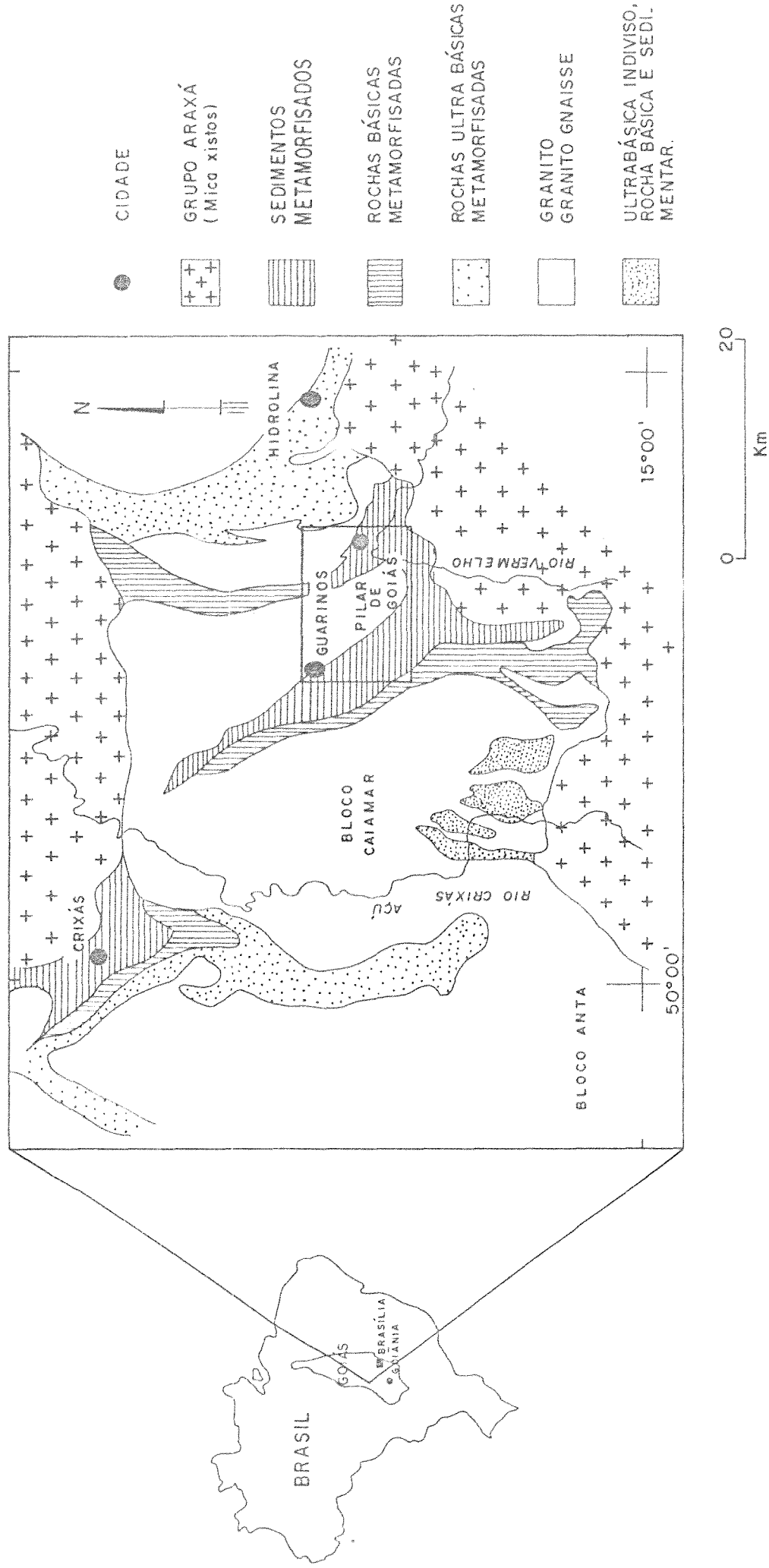


FIGURA 3 - MAPA GEOLÓGICO DA ÁREA (MODIFICADO DE THOMPSON 1986).

grafitosos, quartzitos ferromanganesíferos e lentes de talco-xisto. Toda a seqüência é controlada pelos domos siálicos do Caiamar, do Muquém, de Cedrolina e de Hidrolina.

A Faixa Crixás, correlacionada ao Grupo Pilar de Goiás, foi dividida por **SABOIA (1979)** e revista por **DANNI (1988)** em três unidades, da base para o topo:

- (a) Formação Córrego Alagadinho: constituída predominantemente de ultramáficas extrusivas, serpentinitos e xistos magnesianos com intercalações de metassedimentos, além de intrusões na forma de sills de piroxenitos e metagabros;
- (b) Formação Rio Vermelho: composta por lavas máficas almofadadas com intercalações de derrames ultramáficos e metassedimentos;
- (c) Formação Ribeirão das Antas: constituída por grafita-xistos, clorita-xistos e estratos químicos com intercalações de extrusivas ultramáficas, máficas e tufos intermediários e ácidos. Esta faixa está limitada pelos domos do Caiamar a leste e a sul e pelo Domo da Anta a noroeste, oeste e sudoeste. A nordeste tem-se uma seqüência de metassedimentos correlacionados ao Grupo Araxá.

O metamorfismo regional que afetou a seqüência é de baixo grau, caracterizado como fácies xisto-verde e, muito raramente, podendo atingir a fácies anfibolito, como é observado na região de Pilar de Goiás.

Estruturalmente as faixas Guarinos e Pilar de Goiás, **DANNI & RIBEIRO (1978)**, encontram-se encravadas em rochas gnáissicas, dispondo-se segundo faixas alongadas nas direções N20-40W. Apresentam-se sob a forma de calhas comportando dobras isoclinais apertadas com eixos subparalelos às margens das faixas e com vergência tectônica para leste.

As ocorrências e jazidas auríferas situam-se ao longo de uma faixa que corresponde a unidade grafitosa carbonatada associada a arsenopirita, pirita, calcopirita e pirrotita. A localização dos garimpos se restringe ao ambiente dessas unidades.

3.5 Geologia local

A área objeto deste estudo insere-se na faixa de Pilar de Goiás-Guarinos no *greenstone belt* de Crixás.

As mineralizações auríferas estão associadas a rochas metassedimentares com contribuição vulcânica, pertencentes à Formação Ribeirão das Antas, unidade superior ao Grupo Pilar de Goiás de idade arqueana (DANNI & RIBEIRO 1978, SABOIA 1979, DANNI 1988). Esta unidade constitui-se, basicamente de um diversificado conjunto de rochas vulcânicas associado a inúmeras e importantes intercalações de rochas metassedimentares (metacherts, formações ferríferas, metapelitos e metawackes). Particularmente importantes são as camadas ricas em material carbonoso (filitos grafitosos) que se tornam progressivamente mais abundantes no topo da unidade e onde as faces sulfetadas (pirita, arsenopirita) detêm as mineralizações auríferas, *singenéticas* e *epigenéticas* (na região da Cachoeira do Ogó, a oeste da cidade de Pilar de Goiás) (DANNI 1988).

KUYUMJIAN & DARDENNE (1982), ao analisar por espectometria de absorção atômica os principais tipos litológicos do *greenstone belt* de Crixás para Ni, Cu, Pb, Zr, As e Au, constataram altos valores de Ni e Cu (375 ppm e 310 ppm) em grafita xisto. Os metacherts e grafita xisto mostram valores elevados de Zn (350 ppm e 260 ppm). Formações ferríferas, grafita xisto e metacherts apresentam altas concentrações de As (793 ppm, 420 ppm e 2.100 ppm). Para os outros tipos litológicos (granito, ultramáficas, máficas e rochas metassedimentares sem grafita) o conteúdo dos elementos analisados era normal.

O ouro analisado por absorção atômica revela valores maiores que o limite inferior de sensibilidade do método analítico (0,10 ppm): formações ferríferas de 0,15 a 0,77 ppm, xistos magnésíferos e metachert intercalados, 0,19 ppm.

Valores anômalos de ouro e arsênio ocorrem nas formações ferríferas da unidade metassedimentar química, na porção inferior e nos metacherts intercalados de xistos magnesianos desta mesma unidade. Mas em sua porção superior, geralmente na zona axial das dobras anticlinais isoclinais, as remobilizações de ouro são observadas. Arsênio e ouro tem nestas zonas axiais de dobras de 15 a 28.420 ppm e < 0,10 a 240 ppm, respectivamente.

Tanto THOMPSON (1986), como KUYUMJIAN & DARDENNE (1982) são favoráveis em afirmar que as principais concentrações auríferas estão associadas a arsenopirita, pirrotita e calcopirita em grafita xistos, formações ferríferas e metacherts grafitosos da unidade inferior da sequência metassedimentar. Propondo o primeiro que existe uma ligação genética entre as mineralizações auríferas e os litotipos acima.

BORGES et al (1990) ao caracterizar e definir, com o auxílio de estatística simples, a correlação e coerência dos dados geoquímicos do PGBC com a geologia disponível, mostrou que, dentre as faixas mapeadas como greenstone de Pilar e Crixás pode-se visualizar perfeito relacionamento dos elementos Sc, Cu e Zn com a unidade básica intermediária e de Cr, Ni e Co com a unidade ultramáfica basalta. Bem como, as ocorrências significativas de ouro que existem em Pilar e Guarinos são sobrepostas pelos valores de boro, os valores de chumbo que evidenciam anomalias estão sobre a unidade sedimentar de topo dos greenstones caracterizando zonas de importantes ocorrências de ouro (Cachoeira do Ogó, oeste de Pilar) e os valores mais elevados de ouro estão associados a níveis de galena.

As associações descritas e a inserção dos horizontes mineralizados em porções litológicas com altas concentrações em Ni, Cu, Pb, Zn, As, B, Cr, podem contribuir com expressivas quantidades destes metais pesados para o sistema hídrico, a partir do processo de beneficiamento.

Com base em dados complementares sobre a geologia das mineralizações na região de estudo, pode-se dizer que as ocorrências dividem-se em: mineralização secundária, quando o ouro ocorre em elúvio ou aluvião; e primária, quando ocorre no *bedrock*.

A paralização da grande maioria dos garimpos estudados pode ser creditado à exaustão do minério, no caso dos minerações eluvionares, quando os garimpos foram abandonados ao atingirem o *bedrock*. No caso das mineralizações primárias, o abandono dos garimpos

pode ser devido à profundidade das escavações, com o conseqüente aumento do custo operacional e da freqüência de desmoronamento, bem como à crescente dificuldade na cominuição do minério na granulometria adequada à liberação do ouro. Outro fator que pode ser considerado é a ação de processos supérgenos sobre as mineralizações primárias. Estes processos fazem com que, na zona oxidada, seja promovido a liberação do ouro contido nos sulfetos e o aumento de sua granulometria na zona de oxidação, podendo também ter ocorrido devido a tais processo enriquecimento supergênico do metal (BOYLE 1979). Sugere-se estas possibilidades pela presença de pirita aurífera, existência de enriquecimento surpergênico de cobre sulfetado e pelo fato da maioria dos garimpos terem sido abandonados uma vez atingida a mineralização não oxidada.

4. MATERIAIS E METODOS

4.1 Procedimentos de amostragem

Foram realizadas duas campanhas de amostragem de água e sedimento de corrente nos rios e córregos, que formam a bacia hidrográfica dos rios Crixás-Açú e das Almas, tributários do Araguaia e Tocantins, respectivamente e que em função dos objetivos, assim se dividiram:

- i. a primeira campanha, os pontos foram planejados com o intuito do reconhecimento da contribuição antropogênica (mercúrio) e litogênica (mercúrio e metais pesados);
- i.i a segunda campanha procura explicitar o comportamento do mercúrio através de um plano de coleta de amostras à intervalos regulares a partir do ponto de colocação do rejeito do garimpo na drenagem até aproximadamente 1.500 m rio abaixo.

As pesquisas na área de geoquímica ambiental pressupõem o estabelecimento de um nível de referência, que exprima a concentração natural de um dado elemento no ambiente, comumente denominado de *background*. Para se estabelecer esse padrão regional são necessários determinações analíticas em locais previamente selecionados isentos de contaminação antropogênica, e que objetivam a detecção de metais pesados exclusivamente de origens litogênicas, encontrados nas diferentes litologias da região de estudo.

Reconhecidas as principais litologias (metabásicas, filitos grafitosos, metacherts, grafita pirita xisto, formações ferríferas), procedeu-se a uma campanha de amostragem em locais representativos destas litologias na região de Pilar de Goiás (Cachoeira do Ogó) e de Guarinos.

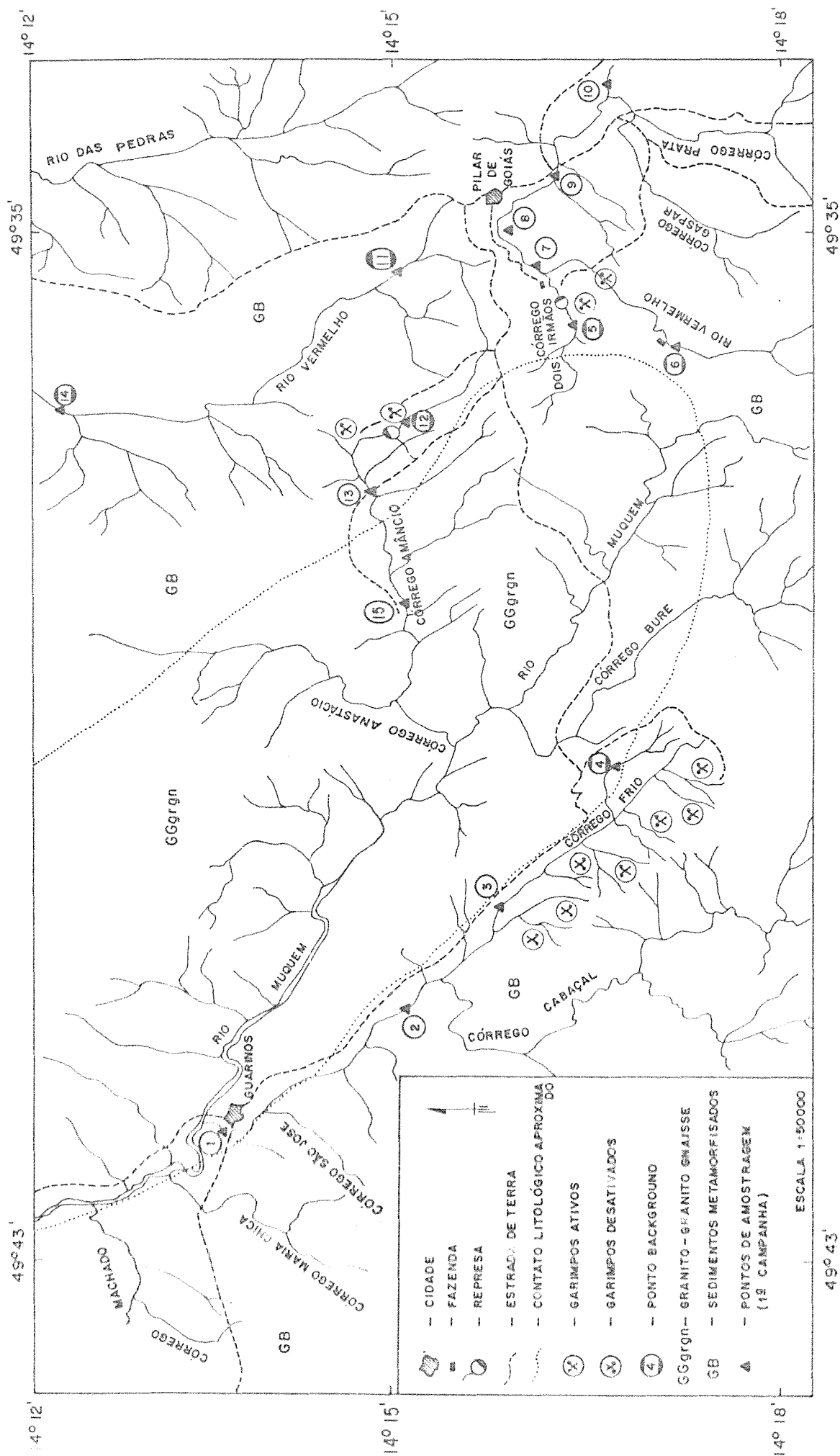


FIGURA 4 - LOCALIZAÇÃO DOS GARIMPOS E DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM DA PRIMEIRA CAMPANHA.

Na primeira campanha por tratar-se de uma análise geral da contribuição antropogênica (Hg) e litogênica (As, Zn, Cu, Pb, Cd), foram escolhidos 15 pontos de amostragem na área de estudo (FIGURA 4) assim distribuídos: 10 amostras em área de garimpo (01,02,03,07,08,09,,10,13,14,15) e 05 amostras em área sem atividade garimpeira - *background* (04,05,06,11,12,14). Esta campanha foi realizada no período, ainda considerado chuvoso, de abril/maio de 1987.

Procurou-se evitar a interferência do Hg proveniente de emissões antropogênicas (queima de amálgama) na seleção de áreas distantes das áreas de garimpo.

Na segunda campanha, realizada em junho de 1987, no período seco, foram coletadas 28 amostras de sedimentos de corrente e 04 de água assim distribuídos: .córrego Frio - área com garimpos em atividade, em declínio e paralisados - 07 amostras de sedimentos de corrente e 01 de água.; .córrego do Amâncio - área com garimpos em atividade e em declínio - 10 amostras de sedimentos de corrente e 01 de água; .córrego Dois Irmãos - área com garimpo em atividade - 04 amostras de sedimento de corrente e 01 de água e no rio Vermelho - área com garimpos em atividade - 06 amostras de sedimento de corrente e 01 de água (FIGURA 5 e TABELA 1). Nesta etapa, a distância entre os pontos de amostragem estão em progressão geométrica a partir da descarga do rejeito na drenagem e foram selecionados trechos planos desta, procurando evitar-se pontos de turbilhonamento, a montante ou juzante de quedas d'água e meandros, no intuito de ter-se um quadro mais real da dispersão do mercúrio.

As análises em sedimentos apresentam um quadro acumulativo e real da dimensão da contaminação. Já as águas fornecem a época da análise a quantidade de mercúrio solúvel mas, devido às flutuações das emissões e do fluxo da drenagem apresentam um panorama nem sempre definido. Os metais pesados se ligam predominantemente ao material em suspensão e se acumulam finalmente nos sedimentos. As características biológicas e físico-químicas dos sedimentos provocam, não somente a mineralização e acumulação dos metais pesados, processos de trocas químicas na interface água-sedimento, como também podem provocar a remobilização destes metais, tornando-o disponível para a cadeia alimentar (PADBERG & STOEPLER 1988 citado em CNPq/CETEM 1989).

O transporte, distribuição e possível incorporação biológica de metais pesados depende, não só das concentrações dos metais, como também das variáveis ambientais responsáveis pelo transporte (vazão de drenagem), pela modificação de formas químicas dos metais (pH, Eh, condutividade de águas) e por alterações de sua biodisponibilidade (taxa de metilação - Hg e As).

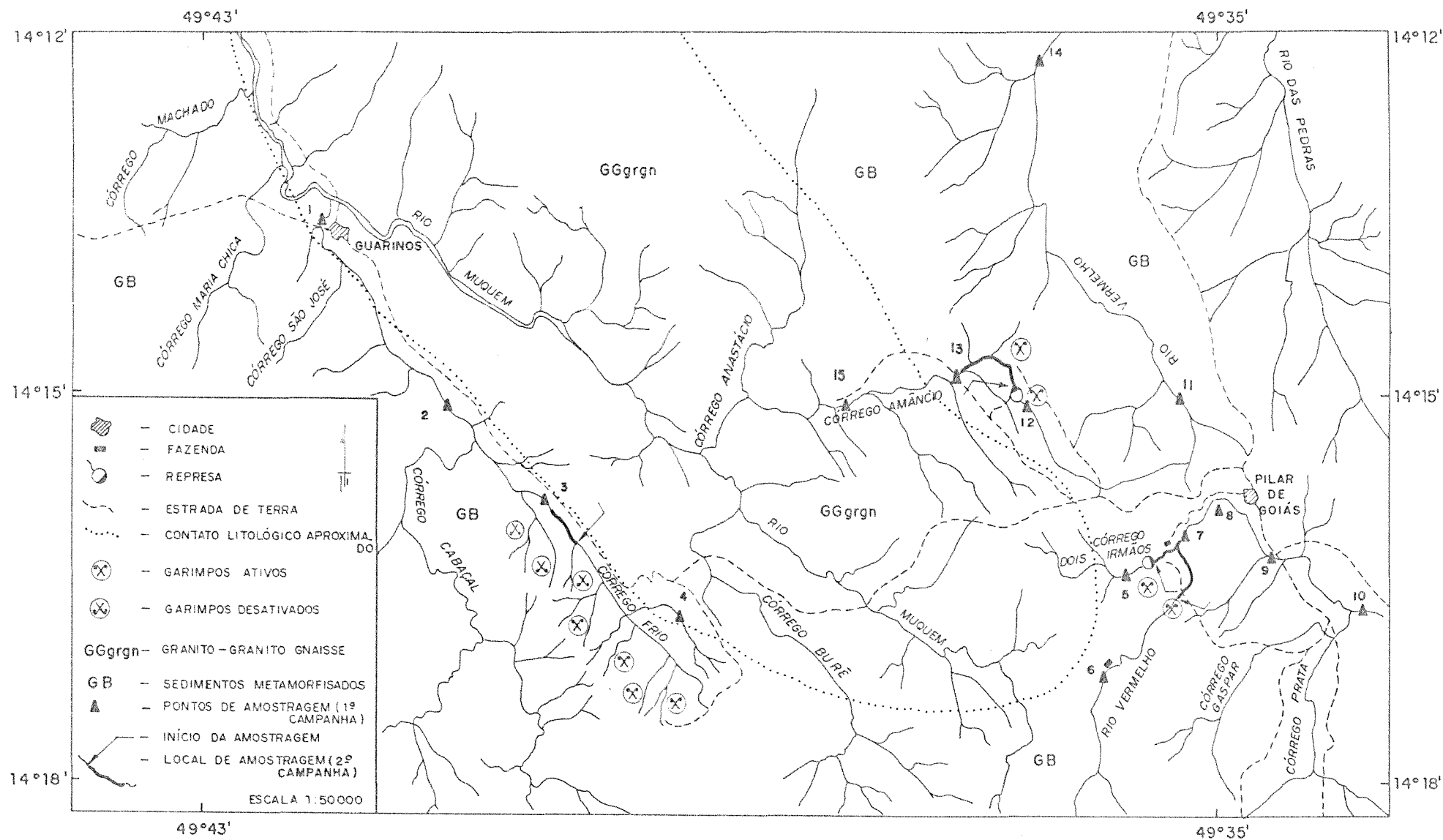


FIGURA 5 - LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM E DOS GARIMPOS DA SEGUNDA CAMPANHA.

TABELA 1 - Comparacao do conteudo Mercurio Total em sedimento e agua em garimpos de
Pilar de Goias e Guarinos (Goias) - segunda campanha.

Drenagem Situacao dos Garimpos	Numero de Amostra de Sedimentos	Numero de Amostra de Agua	CONCENTRACAO DE MERCURIO		OBSERVACAO
			SEDIMENTO (ppm)	AGUA (ppb)	
CORREGO FRIO Garimpo desativado	07	01	0,25 - 3,60	4,45	- 03 amostras estao com valores abaixo do limite de deteccao (0,01ppm). - A amostra de agua foi coletada a 40 mts do ponto inicial de amostragem. - As amostras de sedimentos foram coletadas a intervalos que sao multiplos de 2 a partir do primeiro ponto de descarga na drenagem.
CORREGO DO AMANCIO garimpo em declinio	10	01	0,25 - 26,30	4,35	- 01 amostra esta com o valor abaixo do limite de deteccao (0,01ppm). - A amostra de agua foi coletada a 80 mts do ponto inicial de amostragem. - As amostras de sedimentos foram coletadas a intervalos que sao multiplos de 2 a partir do primeiro ponto de descarga na drenagem.
CORREGO DOIS IRMAOS garimpo em atividade	05	01	0,76 - 15,30	1,05	- 01 amostra esta com o valor abaixo do limite de deteccao (0,01ppm). - A amostra de agua foi coletada a 20 mts do ponto inicial de amostragem. - As amostras de sedimentos foram coletadas a intervalos que sao multiplos de 2 a partir do primeiro ponto de descarga na drenagem.
RIO VERMELHO garimpo em atividade	06	01	0,02 - 12,75	1,97	- 01 amostra esta com valor abaixo do limite de deteccao (0,01 ppm). - A amostra de agua foi coletada a 80 mts do ponto inicial de amostragem. - As amostras de sedimentos foram coletadas a intervalos que sao multiplos de 2 a partir do primeiro ponto de descarga na drenagem.

Em todos os pontos de amostragem da segunda campanha, que foi feita em um, período seco, foram obtidos dados de temperatura, pH, condutividade da água, medidos "*in situ*".

4.1.1 Amostras de sedimento

Nas duas campanhas as amostras foram compostas - na porção central do leito do rio/córrego e em ambas as margens segundo uma linha transversal imaginária que corta a linha d'água a época das coletas, nos pontos de corrente moderada. A profundidade de coleta das amostras era em torno de 15 cm, porque o conteúdo de mercúrio em sedimentos decresce exponencialmente abaixo deste nível (BOTHNER et al. 1980). A quantidade coletada em cada ponto foi de 3 kg, que após ser condicionada em sacos duplos de polietileno era embalada e conservada em temperatura abaixo de zero em caixas de isopor lacradas até o processamento da amostra (EPA).

As amostras foram coletadas em duplicata na primeira campanha - uma amostra para o laboratório do Instituto de Química da Unicamp em Campinas, para determinação de mercúrio e a outra para análise dos seguintes metais: Cd, As, Zn, Pb, Cu no laboratório da Geosol em Belo Horizonte.

Para a determinação de mercúrio, as amostras foram quarteadas em laboratório e secas a temperaturas ambiente devido as controvérsias existentes quanto a perdas do mercúrio por secagem em estufas e/ou liofilização (MALM et al. 1989; LITMAN et al. 1975). Estudos comparativos analisando o mercúrio nas diferentes frações previamente selecionadas (-80#, +150#-80# e -150#) objetivaram identificar a fração que reteve maior quantidade de mercúrio e utilizá-la como fração a ser analisada em todas as amostras de sedimento. A fração identificada foi X<150# (FIGURA 6).

O Cd, As, Pb, Zn e Cu, foram analisados nas mesmas frações que o mercúrio, para efeito de estudos comparativos. A fração que reteve a maior quantidade destes metais também foi X<150#.

A escolha destes metais deve-se a registro histórico de contaminação por estes metais em alguma parte do mundo e que o arsênico pode ser biometilado e bioacumulado bem como o Cd.

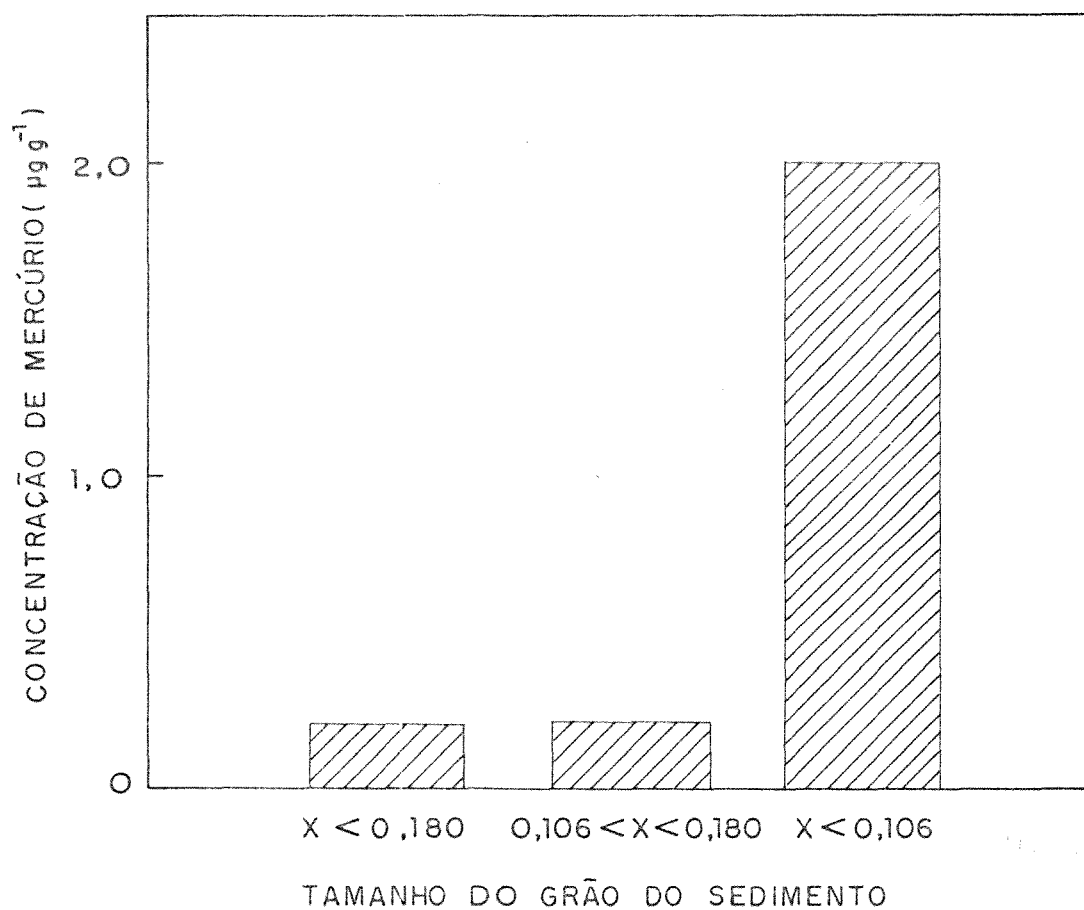


FIGURA 6 - EFICIÊNCIA DA ADSORÇÃO DO MERCÚRIO METÁLICO EM SEDIMENTO EM FUNÇÃO DO TAMANHO DO GRÃO.

4.1.2 Amostras de água

Foram coletadas na porção média da drenagem poucos centímetros abaixo da lâmina d'água. O fato da amostra de água ter sido coletada poucos centímetros abaixo da superfície e não próximo ao fundo (ponto de maior acúmulo), deve-se a época da coleta (período de estiagem) estes dois pontos serem praticamente idênticos nestas condições.

As amostras foram filtradas *in situ*, usando-se filtros de papel Whatman 41 para remoção dos grãos maiores e partículas, armazenadas em frascos de polietileno, previamente lavados e mantidos por 48 horas em solução HCl, preservada a pH 2 (HNO₃, padrão Merck) e resfriadas. Antes das determinações para mercúrio, as amostras foram filtradas em uma membrana de celulose 0,45 micron (Millipore Type HA) de acordo com o procedimento da USEPA para preservação e análise de água (ANDRADE et al. 1987).

As medições de parâmetros físico-químicos da água fornecem importantes subsídios para a compreensão da dinâmica do mercúrio no ambiente. Por exemplo, é conhecido que sob condições ligeiramente ácidas e baixa condutividade elétrica o fenômeno da mono-metilação é acelerado, enquanto que sob condições básicas e alta condutividade o produto principal da metilação é o dimetilmercúrio, que é volátil e bem menos estável que a forma monometilada (SALOMONS & FORSTNER 1984). Ambientes oxidantes e de temperatura elevada fornecem a atividade microbiológica responsável pela metilação do mercúrio em comparação a ambientes redutores e baixas temperaturas (LINDQVIST et al. 1984). Finalmente, as formas químicas do mercúrio serão controladas em última análise pelo pH e Eh da solução (JARDIM 1988).

4.2 Procedimentos analíticos

A metodologia de análise das amostras de sedimento de superfície e água, tanto na primeira quanto na segunda campanha, visando a medição de mercúrio total, foi aquela empregada no laboratório de Química Analítica do Instituto de Química da Unicamp - Campinas, a partir do trabalho de BUENO (1990) após vários meses de experimentação com a técnica.

As amostras de água e sedimentos foram analisados para mercúrio total por emissão atômica usando plasma de Hélio d.c. de baixa potência, acoplado a um sistema de análise por injeção de fluxo FIA operando numa configuração reversa FIA (r-FIA) em linha de emissão de mercúrio de 253,7 nm (de ANDRADE et al. 1987).

Para as análises de água os agentes redutores utilizados foram o SnCl_2 (para mercúrio inorgânico) e NaHB_4 (para mercúrio total). Após as determinações para mercúrio, os resultados foram convertidos para concentração, considerando o peso da amostra tomada para análise.

Nas análises de sedimentos e para os demais metais pesados (primeira campanha) feitas nos laboratórios da Geolab - Divisão de Laboratórios da Geosol - em Belo Horizonte a determinação de Cd, As, Cu, Zn, Pb, foi por espectrofotometria de absorção atômica.

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.

5.1 Alterações no meio físico por atividade garimpeira.

Ao lado de um padrão "moderno" de exploração mineral, desenvolve-se a mineração dos garimpos. Esta, mais extensiva, descontrolada e predatória, utiliza desde técnicas rudimentares até equipamentos modernos de grande porte, operando nos aluviões dos rios e igarapés das bacias hidrográficas e em depósitos primários.

De um modo geral, a degradação dos ambientes circunvizinhos pela atividade de mineração de ouro primário não implicam desmatamento de grandes extensões. Entretanto, o processo de regeneração e/ou recuperação da área afetada vai depender do tipo de ecossistema envolvido e da disponibilidade de áreas adjacentes, mantidas em estado natural, que poderão fornecer os materiais biológicos necessários à regeneração da área.

Os efeitos mais imediatos e desastrosos da exploração descontrolada do ouro ocorrem sobre o sistema hídrico sob a forma de uma poluição física: .alteração nos níveis e regimes de escoamento das águas de superfície e de subsuperfície, em decorrência do represamento de cursos d'água para captação, utilizada no beneficiamento primário/concentração comprometendo inclusive mananciais de abastecimento público; modificação do sistema natural de várzea; .assoreamento de corpos e cursos d'água, como resultado do despejo dos rejeitos do beneficiamento, com tendência de ampliação da área assoreada durante os períodos de chuvas e interrupção de cursos d'água, outrora perenes ou intermitentes, durante os períodos de seca; .alteração nas características físicas da água de superfície pelo aumento nos limites padrões de partículas sólidas em suspensão (turbidez), como decorrência do despejo direto das frações finas dos rejeitos do beneficiamento/concentração ou da erosão nas pilhas de rejeito.

No sistema hídrico, a poluição química provocando alterações nas características das águas de superfície e, provavelmente, de subsuperfície, pelo aumento nos limites padrões de mercúrio e demais metais pesados em meio aquoso, decorrente do carreamento destes metais

juntamente com as frações mais finas dos rejeitos de bateia/concentração.

No meio físico as conseqüências são alteração da paisagem causando poluição visual, a instabilização dos túneis e galerias escavados de forma rudimentar e com uso de explosivos durante o processo de lavra e instabilização e erosão em sulcos de taludes nas pilhas de rejeito.

Alteração nas características do ar pela presença de vapor de mercúrio como resultado da volatilização a partir do mercúrio metálico vaporizado ao maçarico durante a separação do ouro do amálgama. Na região amazônica, no centro de Porto Velho, **MALM et al (1990)**, registram altas concentrações de mercúrio próximo a área de queima $292,0 \text{ ng/m}^3$, no entanto, em ruas próximas cai para $3,20 \text{ ng/m}^3$ e a concentração média, segundo a O.M.S. é de 20 ng/m^3 , variando entre $0,5$ e 50 ng/m^3 . Em zonas altamente contaminadas varia entre $0,8 \text{ mg/m}^3$ e $0,018 \text{ mg/m}^3$.

5.2 Mercúrio

A TABELA 2 apresenta as concentrações de mercúrio em sedimentos e água, da primeira campanha (29.04.87 a 01.05.87) nas drenagens sob influência dos pontos de atividade garimpeira ou não.

Os dados mostram que, tanto nas águas como nos sedimentos das áreas investigadas existe a poluição. Os níveis encontrados são em geral baixos quando comparamos os resultados disponíveis em água e sedimento das pesquisas com poluição de mercúrio em áreas de garimpo no Brasil (TABELAS 3 e 4) e os resultados destes estudos; os valores estão em uma faixa inferior aos observados para áreas sob influência de garimpo ($0,21$ a $19,8 \text{ ppm}$) em rios amazônicos poluídos.

Os valores de mercúrio total mais elevados, em sedimentos (amostras 3 - $1,91 \text{ ppm}$ e 13 - $1,79 \text{ ppm}$), deve-se a proximidade dos pontos de amostragem dos locais de descarga dos rejeitos do garimpo na drenagem, indicando uma rápida deposição nos sedimentos em função de sua baixa mobilidade.

Vários estudos confirmam que a remoção do mercúrio elementar e dos íons Hg^{2+} pelo material particulado é extremamente rápida (**JARDIM 1988**). Duas situações favorecem a incorporação do mercúrio aos sedimentos; as condições físico-químicas (caráter básico e alta

condutividade do ambiente) vigentes nas drenagens estudadas, uma vez

TABELA 2 - Teores de Mercurio em Agua e Sedimento - primeira campanha.

	AGUA	SEDIMENTO
AMOSTRA	Hg (ppb)	Hg (ppm)
1	2,04	0,79
2	2,01	0,16
3	1,91	1,20
4 ▲	1,38	1,13
5 ▲	1,00	1,71
6 ▲	1,00	1,23
7	1,77	0,60
8	1,72	○
9	1,71	○
10	1,71	0,75
11 ▲	1,13	○
12 ▲	1,00	0,56
13	1,79	2,67
14 ▲	1,74	0,52
15	1,77	0,64
PADRAO-CONAMA/1986	2	---

▲ - PONTOS BACKGROUND

○ - VALOR ABAIXO DO LIMITE DETECCAO (<0,01 ppm)

TABELA 3 - Concentracao de Mercurio Total em Sedimentos Contaminado ou nao em comparacao com os resultados encontrados neste estudo.
(adaptado de FERNANDES et al. 1990)

AREA	TIPO DE JAZIDA	Hg (ppm)	AUTOR
Rios Europeus Naturais	-----	0,01 - 0,55	NITRA 1986
Rios Europeus Contaminados	-----	3,0 - 46,8	NITRA 1986
Rios Amazonicos nao Contaminados	-----	0,05 - 0,28	LACERDA et al. 1989
Rio Madeira (RO)	Aluviao	0,03 - 0,35	MALM et al.1990
Rio Tapajos - Itaituba - (PA)	Aluviao	0,002 - 0,14	PADBERG 1990
Carajas (PA)	Aluviao	< 0,04 - 3,37	FERNANDES et al. 1990
Pilar de Goias/Guarinos (GO)	Primario	ND - 2,67	este estudo
Drenagens nao contaminadas em Pilar de Goias e Guarinos	-----	0,52 - 1,71	este estudo
Pacone (MT)	Eluvionar	0,05 - 0,51	CETEM/CNPq 1989
Rio Mutum - Parana (RO)	Aluviao	0,21 - 19,8	PFEIFFER et al.1989
Padroes	-----	0,19	USGS

TABELA 4 - Concentrac o de Mercurio Total em  guas Naturais e Contaminadas em comparac o com os resultados encontrados neste estudo
(adaptado de FERNANDES et al. 1990)

AREA	TIPO DE JAZIDA	Hg (ppb)	AUTOR
�guas Naturais, valores globais	-----	0,01 - 0,10	SALOMONS & FORSTNER 1984
Rios Europeus Contaminados	-----	0,05 - 13	NRIAGO 1979
Rios Amazonicos não Contaminados	-----	0,04 - 0,46	LACERDA et al. 1989
Rio Madeira (RO) - �guas em área garimpo	Aluvial	0,20 - 8,60	MALM et al.1990
Rio Tapajos - (Itaituba - PA)	Aluvial	1,00 - 6,70	PADBERG 1990
Carajas (PA)	Aluvial	0,04 - 0,74	FERNANDES et al. 1990
Pilar de Goias/Guarinos (GO)	Primario	1,70 - 2,04	este estudo
Drenagens não contaminadas em Pilar de Goias e Guarinos	-----	1,00 - 1,74	este estudo
Pacone (MT)	Eluvionar	< 0,04 - 0,20	CETEM/CNPq 1989
Padroes	-----	2	CONAMA 1986

que a forma mais estável de mercúrio, nestas condições, seria $H^0(aq)$, cuja constante de solubilização é extremamente baixa, e o favorecimento da precipitação e incorporação do mercúrio nos sedimentos através de processos de adsorção diminuindo assim a disponibilidade do metal.

Os resultados confirmam que a saída de mercúrio das áreas de garimpo não é suficiente para provocar anomalias de concentração nos sedimentos a jusante destas áreas. A exceção a esse comportamento possivelmente ocorre durante o período de alta pluviosidade.

Os níveis de concentração de mercúrio total nas águas dos rios e córregos da região não ultrapassaram 5 ppb, enquanto que o nível médio de fundo *background* em águas da área, longe dos sítios atuais de prospecção, é menor que 2 ppb. Estes níveis, apesar de relativamente altos quando comparados com águas naturais comprovadamente livres de contaminação antropogênica por mercúrio (TABELA 4), são bastante baixos se forem consideradas que o início das atividades de prospecção de ouro em Goiás, data do início do século XVI. Alguns pontos de amostragem, como por exemplo, Cachoeira do Ogó (amostra 7) foram objetos de atividade intermitentes desde esta época até os dias atuais.

Para as concentrações de mercúrio na água, nenhuma anomalia consistente foi observada na área. Como foi visto na caracterização hidroquímica do mercúrio, a espécie química dominante nas condições determinadas é HgO -aquoso, que possui baixas solubilidades, portanto, não é de se esperar altas concentrações nas águas (JARDIM 1988).

Pode-se inferir que o transporte de Hg para fora da área de estudo está associada ao material particulado em suspensão. É imprevisível e, provavelmente, controlado pelo fluxo hídrico da área influenciada por variáveis climatológicas. Este comportamento é típico do transporte de metais associados ao material particulado em suspensão (LACERDA 1983; LACERDA et al. 1988) e reforça a necessidade de monitoramento do transporte de material particulado como principal carreador de Hg na área.

Os maiores valores foram encontrados na segunda campanha (TABELAS 1) e estão relacionadas a um detalhamento da dispersão do mercúrio em áreas com garimpos ativos (córrego Dois Irmãos/rio Vermelho), garimpos paralisados (córrego Frio) e o (córrego do Amâncio) que a época da amostragem estava em declínio.

A comparação dos dados obtidos nestas áreas observa-se que as amostras do córrego Frio (TABELA 5 e FIGURA 7) apresentam valores muito baixos de concentração do mercúrio quando comparados aos outros, no entanto, no ponto 640m (em relação ao ponto inicial) apresenta um valor alto. Este alto valor em um sítio com garimpos paralisados, possivelmente se deva ao retrabalhamento dos sedimentos de fundo do córrego por dois garimpos, 40 mts a montante do ponto de amostragem. O beneficiamento do sedimento de fundo possibilita o acúmulo de mercúrio a jusante por dois aspectos: a remobilização do mercúrio que estava nos sedimentos através do "beneficiamento" e o adicionado a calha riflada durante a concentração do material.

A distribuição de mercúrio nos sedimentos das outras duas áreas mostra claramente que o mercúrio metálico é retido nos sedimentos em torno de 100m em relação ao local de descarga na drenagem (FIGURAS 8 e 9). Estes dados confirmam os valores da primeira campanha: a conspícua baixa mobilidade do mercúrio associado ao material particulado em suspensão e que esta situação pode ser modificada com o tempo devido a alteração nos parâmetros hidrológicos, tais como fluxo e volume d'água, influenciado por variáveis climatológicas (estação chuvosa e estação seca), ou, mesmo por retrabalhamento do leito destas drenagens.

De acordo com o perfil da distribuição do mercúrio em sedimentos no correço do Amâncio (TABELA 6 e FIGURA 9) o alto valor encontrado na primeira amostra deve-se ao ponto de coleta estar em extenso leque deposicional dos rejeitos da atividade no correço. Este ponto foi necessário para se obter a ordem de grandeza do conteúdo de mercúrio nestes locais e comparar o seu comportamento com os pontos seguintes. Isto é verificado nos próximos pontos onde os valores estão próximos ao valor *background*. O incremento observado nos pontos seguintes (em torno de 300 mts do ponto inicial) deve-se ao entulhamento da drenagem por galhos, troncos neste local o que favorece a concentração de mercúrio. Nos pontos seguintes parece existir para o nível de mercúrio um perfil semelhante a uma curva

TABELA 5 - Valores de Mercurio Total em agua e sedimento no CORREGO FRIO
- ponto 3 - segunda campanha.

AMOSTRA	SEDIMENTO (ppm)	AGUA (ppb)	CONDUTIVIDADE	pH
Fr - 10	1,99		93	7
Fr - 20	o		94	7
Fr - 40	0,27	4,45	87	7
Fr - 80	o		85	7
Fr - 160	o		105	7
Fr - 320	0,21		108	7
Fr - 640	3,60		108	7

o - VALORES ABAIXO DO LIMITE DE DETECCAO (< 0,01 ppm).

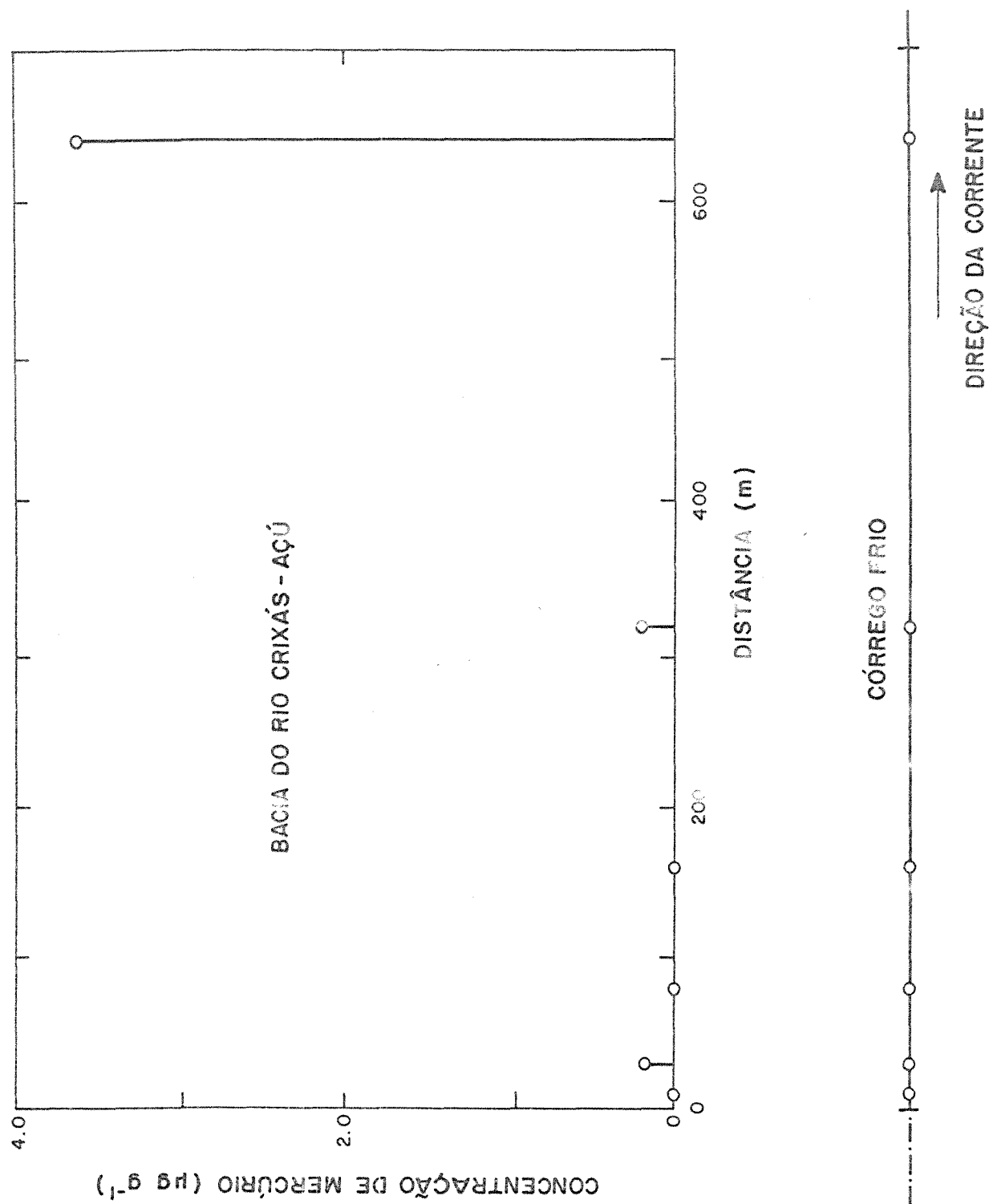


FIGURA 7 - PERFIL DA CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO NO CÓRREGO FRIO.

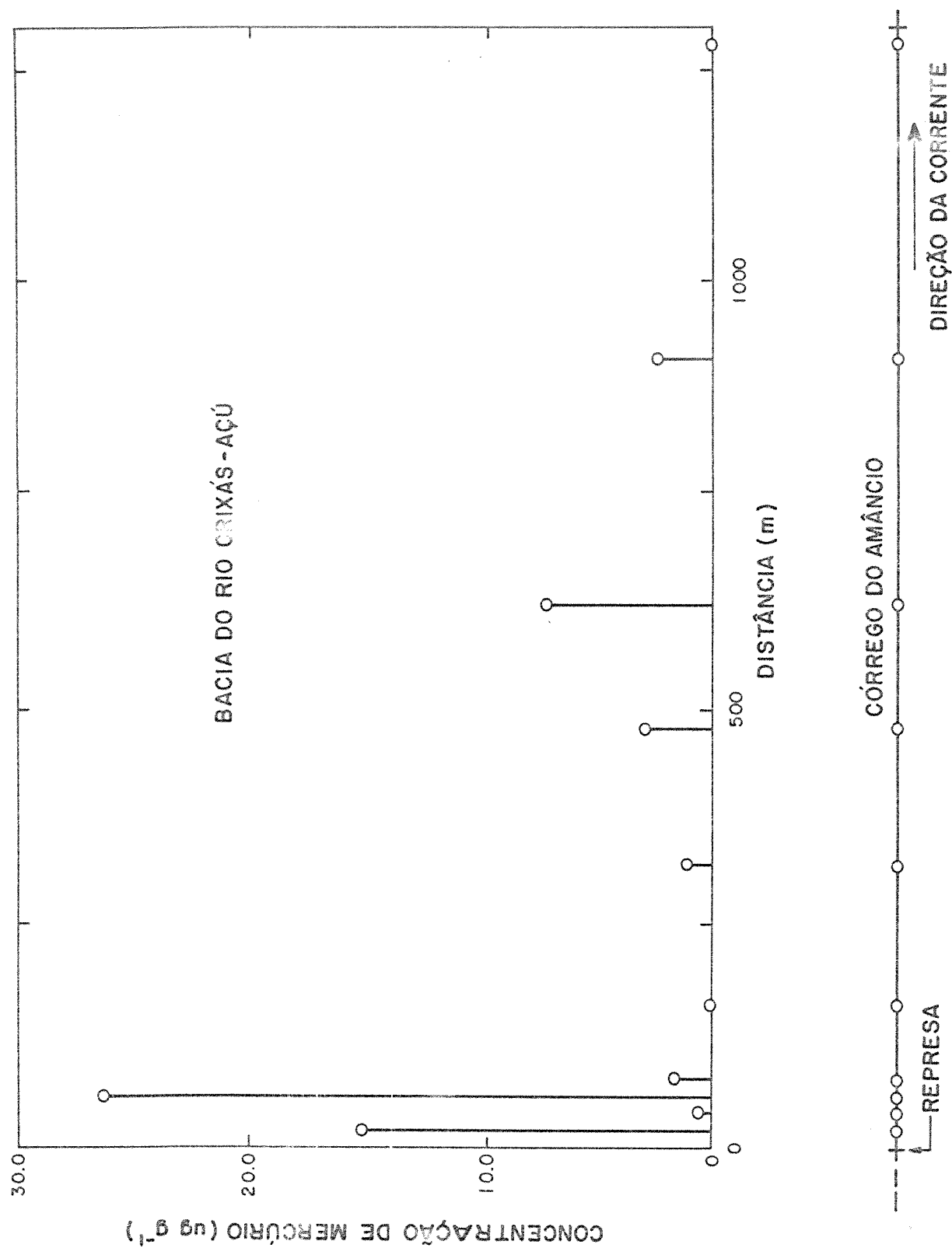


FIGURA 8 - PERFIL DA CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO NO CÓRREGO DO AMÂNCIO.

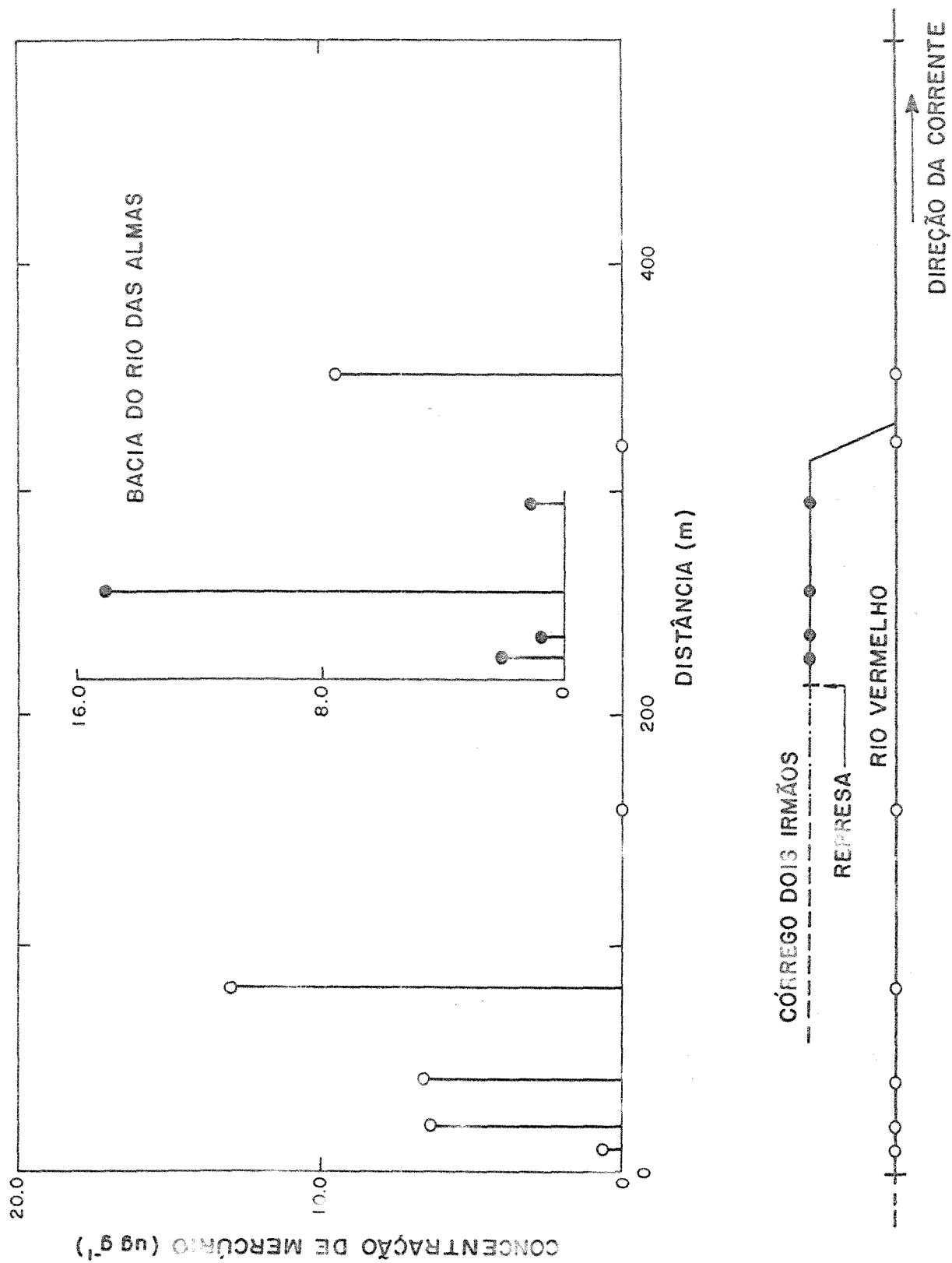


FIGURA 9 - PERFIL DA CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO NO CÓRREGO DOIS IRMÃOS E NO RIO VERMELHO.

TABELA 6 - Valores de Mercurio Total em agua e sedimento no CORREGO DO AMANCIO
- ponto 13 - segunda campanha.

AMOSTRA	SEDIMENTO (ppm)	AGUA (ppb)	CONDUTIVIDADE	pH
A - 10	15,01		162	7
A - 20	0,59		147	7
A - 40	1,82		155	7
A - 80	26,29	4,35	154	6
A - 160	0,25		175	6
A - 320	1,22		150	6
A - 480	3,03		123	6
A - 640	7,46		133	6
A - 9600	2,45		139	7
A - 1280	—		120	7

gaussiana, indicando que isto pode ser tanto atribuído a contribuição oriunda de áreas de garimpos em atividade ao longo da drenagem principal ou de afluentes os quais liberam material para a drenagem, como pode estar ligada a grande quantidade de matéria orgânica e húmus encontrada nos sedimentos de fundo dos sítios de amostragem desta drenagem. Os compostos orgânicos de baixo peso molecular (amino ácidos, amino açúcares e alguns ácidos húmicos) são provavelmente os principais carreadores de mercúrio em suspensão, podendo transportá-lo a grandes distâncias da fonte (LACERDA 1990). Depois do ponto 1000 mts o conteúdo de mercúrio nos sedimentos do córrego decresce até o nível *background*.

Comportamento similar é observado para os primeiros 100 mts do sistema hídrico - córrego Dois Irmãos/rio Vermelho - (TABELA 7 e FIGURA 9). O mercúrio parece depositar-se preferencialmente em um específico ponto no córrego Dois Irmãos, próximo a região de pequenas corredeiras. Já no rio Vermelho, região de intensa atividade garimpeira, a amostra coletada a 80 mts apresenta uma alta concentração de mercúrio, o que pode ser explicado pela sua localização, abaixo de uma pequena represa que recebe a drenagem de um local de beneficiamento. Além deste ponto, com alto valor, o nível de mercúrio cai para o valor médio do *background*, exceto para o ponto localizado a 340 mts do local inicial de amostragem, que pela proximidade ao ponto de confluência das duas drenagens é uma região meandante havendo uma mudança no fluxo da drenagem possibilitando a deposição do mercúrio.

A contribuição predominante para este valor parece ser a do córrego Dois Irmãos, visto que não se encontrou valores de acumulação de mercúrio no rio Vermelho acima do ponto de confluência (FIGURA 8).

Parece existir uma forte correlação oriunda da interpretação das análises feitas nos sedimentos sugerindo que barreiras artificiais e/ou naturais, tais como corredeiras, quedas d'água; a hidrodinâmica do rio/córrego e os depósitos (rejeitos, plantas) como potencialmente favoráveis para acumulação de mercúrio.

O nível de mercúrio na água é notadamente mais baixo quando comparado ao sedimento e parece ser independente do conteúdo deste (TABELA 4). Ainda que esteja em um nível alto quando comparado a faixa de concentração de mercúrio dissolvido em águas não poluídas (0,02 a 0,10 ppb) (MOORE & RAMAMOORTHY 1984). No entanto, os valores

TABELA 7 - Valores de Mercurio Total em agua e sedimento no CORREGO DOIS IRMAOS e RIO VERMELHO - ponto 7 - segunda campanha.

AMOSTRA	SEDIMENTO (ppm)	AGUA (ppb)	CONDUTIVIDADE (microns/cm)	pH
2 Ir - 10	2,18		75	6
2 Ir - 20	0,76	1,85	87	7
2 Ir - 40	15,28		94	7
2 Ir - 80	1,58		95	7
2 Ir - Confluencia das 2 drenagens.	9,38		80	7
VR - 10	0,27		48	7
VR - 20	6,31		96	7
VR - 40	6,59		100	7
VR - 80	12,75	1,97	95	7
VR - 160	—		61	7
VR - 320	0,02		75	7

encontrados não diferem significativamente do nível médio observado para a área de estudo (TABELA 8).

Apesar das considerações feitas até aqui, é necessário uma investigação mais completa, pois a situação que foi descrita é estática, uma fotografia de alguns sítios de garimpagem com uma determinada geologia, topografia, clima e hidrologia. Ainda ressaltam-se que as amostras foram coletadas no final do período chuvoso e começo do período seco (1a. campanha) e num período seco (2a. campanha), quando o volume de água dos rios/córregos é menor.

Principalmente nos dados da 2a. campanha é de se esperar altas concentrações de mercúrio tanto na água quanto no sedimento e uma menor mobilidade do mercúrio. Em contraste, durante a estação chuvosa, um transporte e remobilização mais eficiente do sedimento poluído do local e de outros sítios pode ocorrer. O sedimento transportado pode diluir o contaminante, decrescendo a concentração de mercúrio, a menos que um efeito reverso como o causado pela contínua deposição de grandes quantidades de mercúrio no sistema fluvial tenha lugar. Logo a diluição do poluente, naturalmente, é diretamente dependente, do volume de fluxo da drenagem. Por exemplo, o nível de mercúrio encontrado em sedimentos do rio Madeira (Rondônia) varia de 35 a 1675 ng/g, não obstante a liberação em torno de 105t de mercúrio no rio entre 1975 e 1985 (LACERDA et al. 1987).

Em qualquer situação, a atividade de garimpagem usando amalgamação continuará a incorporar mercúrio de origem antropogênica à bacia hidrográfica, aumentando o risco potencial de problemas ambientais, particularmente se os processos de bioacumulação forem favorecidos em qualquer um dos sítios de acumulação ao longo da drenagem.

As cheias periódicas dos rios da região poderão provocar a exportação do mercúrio transportado para lagoas, várzeas, onde as características dominantes das águas, baixa condutividade, pH e elevada concentração de matéria orgânica facilitarão as reações de metilação (LACERDA et al. 1989).

TABELA 8 - Nivel de concentracao natural (background) de mercurio em areas sem atividade de garimpo.

	SEDIMENTO (ppm)	AGUA (ppb)
Faixa	0,02 - 2,67	0,99 - 2,04
Media	0,77	1,58

FONTE: ANDRADE et al. 1987.

5.3 Quantificação do mercúrio lançado no ambiente

A obtenção do ouro inicia-se com uma pré-concentração do minério por processos gravimétricos. O material pré-concentrado é misturado com mercúrio, ocorrendo amalgamação com as partículas de ouro. Este amálgama é, então, aquecido com tochas de gás propano, com a liberação de mercúrio vapor diretamente para a atmosfera; o excesso, na forma de mercúrio metálico, é lançado nos cursos d'água indo se depositar nos sedimentos de fundo (FIGURA 10).

O processo de produção do ouro com a utilização de mercúrio engendra, desta maneira, três vetores principais que podem afetar a saúde pública:

- (i) a contaminação com mercúrio vapor, diretamente sobre os trabalhadores dos garimpos, e o ar dos arredores durante a fase de amalgamação e queima;
- (ii) a poluição das águas e sedimentos com possibilidade de metilação do mercúrio e sua absorção pelos peixes, entrando na cadeia alimentar da população local;
- (iii) a contaminação com mercúrio vapor nos numerosos pontos de comercialização do ouro, onde, mais uma vez ele é queimado.

Um dos grandes perigos para a população e para o ecossistema reside no intensivo uso de mercúrio na extração de ouro.

Perdas de mercúrio durante a amalgamação ocorrem em bateias e calhas rifladas ao longo das margens dos rios. Na bateia, a perda pode atingir cerca de 5 à 10% da quantidade inicial utilizada enquanto que, nas esteiras, pode chegar até 10 à 20%. Estas perdas entram diretamente no rio sob forma de Hg metálico (PFEIFFER et al. 1990).

O amálgama de ouro formado é separado do rejeito gravimetricamente. O excesso de Hg é recuperado, e o amálgama é então queimado para separação do complexo Au-Hg. Todo o Hg presente no amálgama é então vaporizado e liberado na atmosfera. A quantidade perdida atinge cerca de 20% da concentração inicial usada pelo garimpeiro (MALLAS & BENEDITO 1986; PFEIFFER & LACERDA 1988).

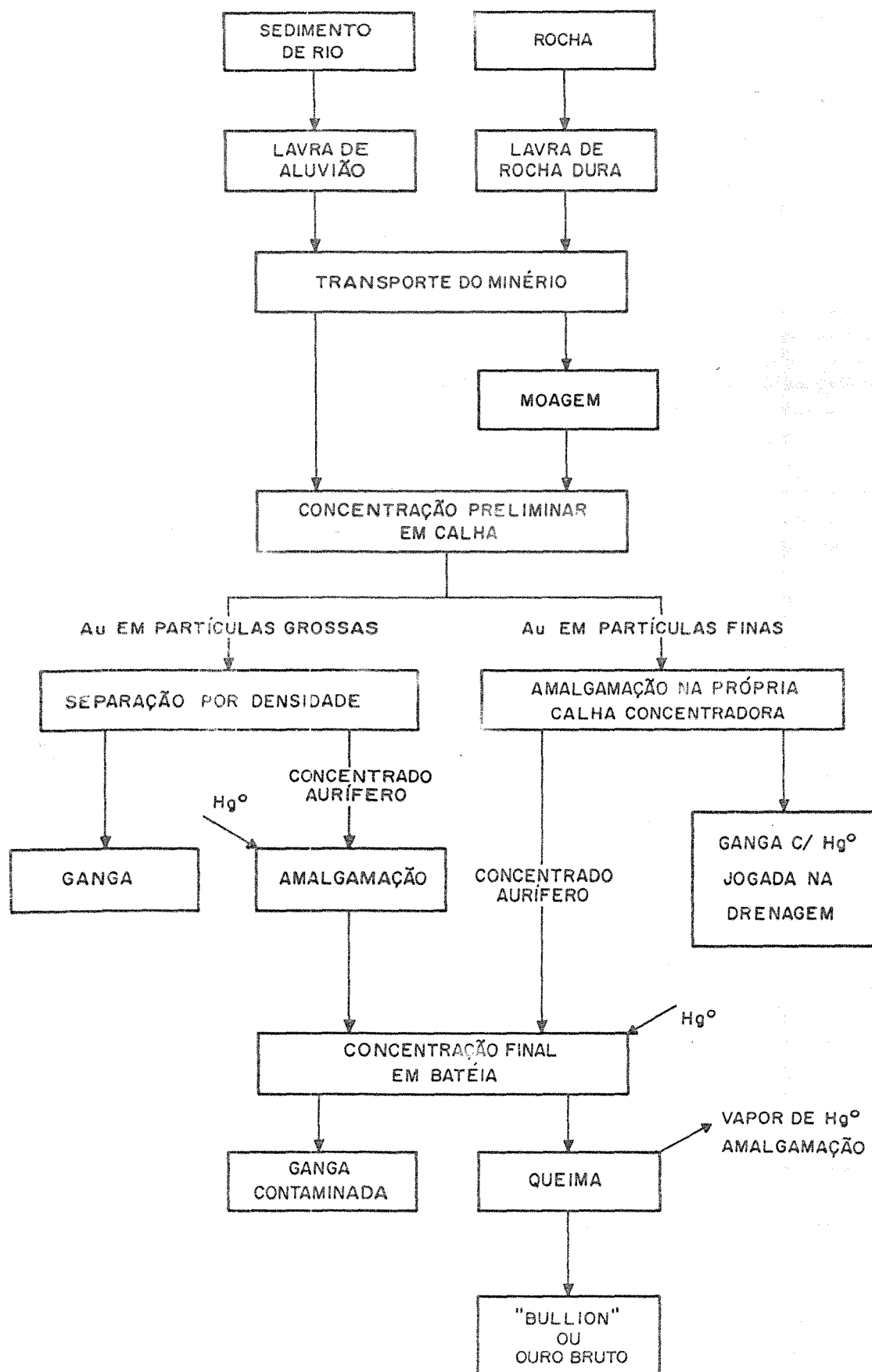


FIGURA 10-FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE OURO POR GARIMPAGEM (ADAPTADO DE MADDOCK E MARINS 1985)

A relação da quantidade de mercúrio utilizado no processo de amalgamação com o ouro contido no sedimento é da ordem de 1:1, ou seja, para cada quilograma do ouro produzido é gasto (e não recuperado) 1 kg de mercúrio (PFEIFFER & LACERDA 1988). Os principais países fornecedores de mercúrio são pela ordem, os Países Baixos, a Republica Federal Alemã, o Reino Unido e o México.

Outras perdas de Hg para o ambiente ocorrem devido às condições de operação dos garimpeiros, pouco cuidado no manuseio e altas temperaturas ambientais (40°C). Tais perdas podem somar até a 5% da quantidade inicial de mercúrio utilizada (PFEIFFER & LACERDA 1988).

A FIGURA 11 apresenta um fluxograma da produção de ouro nos garimpos da Amazônia e as respectivas estimativas de perda de Hg segundo (PFEIFFER & LACERDA 1988). Guardadas as devidas proporções pode-se admitir as perdas como semelhantes para os garimpos da região estudada, pois em 1985 o Governo de Goiás, realizando teste de recuperação de mercúrio em pastas amalgamadas, encontrou o valor de 1,42 kg de perda total de Hg/kg Au produzido.

Utilizando o fator de emissão de 1,32 kg do Hg total perdido para o ambiente por 1 kg de ouro produzido, sendo que algo em torno de 55% deste mercúrio entra na atmosfera como vapor de mercúrio elemental. Estimativas recentes sugerem que cerca de 900 a 1.200 t de Hg foram lançadas na Amazônia, Mato Grosso e Goiás na ultima década, a uma taxa anual média variando de 96 a 130t. Pode-se portanto concluir que são liberados para a atmosfera algo na faixa de 52 a 87 t/Hg por ano. Não deve ser esquecido nesta estimativa que a discrepância entre o dado real e o oficial é algo em torno de 3 a 5 vezes o valor do oficial.

Comparando os valores de 52 a 87t com as fontes naturais e antropogênicas, ainda que com imprecisões, podemos supor que a quantidade anual de Hg liberado na região amazônica é de 4 a 8% do total de emissão de fontes antropogênicas. Segundo dados da Scope-UNEP variam de 630 a 2.000t. E das fontes naturais algo em torno de 1% da emissão global de mercúrio (PFEIFFER et al. 1990).

Ainda que estas estimativas possam ser feitas, elas devem ser vistas com cautela, pois é difícil estabelecer com algum grau de precisão a quantidade total de Hg emitido ao ambiente. Existem as seguintes razões para isto:

PERDAS DE Hg

FASES DO PROCESSO

PRÉ-CONCENTRAÇÃO GRAVIMÉTRICA DE Au

CONCENTRADO

Perda para Rios (0,4 Kg)

Adição de Hg em batéias
e/ou esteiras razão Au:Hg
= 1:4 (4 Kg de Hg)

Au-Hg

AMALGAMA

Vaporização para
Atmosfera (0,72 Kg)

Recuperação do excesso

Queima do amalgama

Evaporação por condições
locais e requeima (0,20 Kg)

Hg recuperado = 70%

PERDA TOTAL 1,32 Kg de Hg por Kg de Au produzido

FIGURA II - PRODUÇÃO DE OURO ATRAVÉS DA AMALGAMAÇÃO POR MERCÚRIO E ESTIMATIVAS MÍNIMAS DE PERDA DE MERCÚRIO PARA O AMBIENTE (PFEIFFER et al. 1990).

- i. dificuldade em saber o método de extração de ouro empregado, isto porque, a quantidade de Hg usada nos garimpos aumenta substancialmente em função das técnicas de extração - manual ou mecânica - empregadas;
- ii. não existe um controle a nível governamental sobre o fluxo de Hg nas áreas de garimpo;
- iii. a estimativa de Hg usado nos garimpos é baseada nos dados de produção de ouro;
- iv. as estimativas de produção de ouro são variadas.

E de forma mais geral pode-se concluir:

- i. a extensão da contaminação ambiental não é conhecida;
- ii. a exposição ocupacional ao vapor de mercúrio não é suficientemente conhecido cientificamente como agem fatores como mal nutrição, doenças endêmicas (malária), péssimas condições sanitárias e abuso de álcool devem ser considerados na avaliação da toxicidade do Hg.

5.4 A contribuição litogênica.

Na TABELA 9 destaca-se os altos valores de As, Zn, Pb e Cu para o ponto número 7, localizado à oeste de Pilar (Cachoeira do Ogó), área de intensa atividade garimpeira, onde estes metais são liberados para a drenagem a partir dos processos de beneficiamento do minério. Um aspecto interessante que se destaca na tabela é a pouca mobilidade destes elementos que fica evidente quando se compara os pontos 7,8,9,10. Outro aspecto é que as áreas escolhidas como *background* apresentaram valores relativamente altos de arsênio (ponto 4 e 14).

Constata-se que além da contribuição do mercúrio (antropogênico) tem-se de forma mais expressiva a contribuição litogênica de metais pesados para os sedimentos de fundo da drenagem. Esta liberação, não é só associada ao intemperismo físico-químico, mas sobretudo, ao grande volume do minério trabalhado e aos processos de cominuição que liberam partes substanciais destes metais para o sistema hídrico.

TABELA 9 - Teores de metais pesados em sedimento - primeira campanha - (valores em ppm*)

Ponto de Coleta	Hg	Cd	As	Pb	Zn	Cu	Características do Ponto de Coleta
1	0,79	< 1	10	25	105	75	Proximo a cidade de Guarinos
2	0,16	< 1	°	15	85	45	Corrego Frio
3	1,20	< 1	1150	25	90	80	Corrego Frio
4	1,13	< 1	1370	30	40	30	Background - Afluente do Corrego Frio
5	1,71	< 1	270	30	70	60	Background - a montante da Cachoeira do Ogo
6	1,23	< 1	71	35	100	80	Background - Rio Vermelho
7	0,60	11	21800	2465	1620	330	Ponto a jusante da Cachoeira do Ogo (Pilar) intensa atividade garimpeira.
8	°	7	7800	645	870	185	A jusante do ponto numero 7 - Rio Vermelho
9	°	9	6400	485	520	135	Rio Vermelho
10	0,75	6	4090	170	295	105	Rio Vermelho
11	°	1	81	30	45	40	Background - Rio Vermelho
12	0,56	2	270	135	95	70	Ponto background - Corrego do Amancio
13	2,67	10	20400	320	95	285	A jusante do garimpo do Napoleao
14	0,52	1	1150	20	55	300	Background
15	0,64	4	9600	170	100	125	Corrego do Amancio

* - Fracao analisada - 150#

° - Valores abaixo do limite de detecção (<0,01 ppm)

O cádmio é o que apresenta os menores valores, mas mesmo assim no ponto 7 apresenta um valor alto confirmando a sua liberação a partir do minério.

Portanto, deste princípio pode-se acreditar que os horizontes mineralizados são os fornecedores de metais pesados e que o beneficiamento por não prever a retenção do rejeito em locais de decantação, propicia a dispersão de expressiva quantidades de metais pesados na drenagem.

Os maiores valores de arsênio confirmam a liberação do metal da paragénese do minério aurífero onde está presente como arsenopirita, ou o chumbo como galena confirmando um dos objetivos deste estudo, que é a quantificação das disposições dos metais pesados na drenagem. Os níveis dos metais estão centenas de vezes acima do permitido pela OMS, CONAMA, e do valor *background* para a área.

Assim como o mercúrio os metais pesados serão "imobilizados" nos sedimentos de fundo dos rios e constituirão um perigo potencial a qualidade da água e da vida aquática na medida que podem ser liberados a partir de mudanças físico-químicas no ambiente ou serem exportados para outros lugares onde a mudança no ambiente poderá colocar disponível estes elementos.

Outro elemento que é disperso em grandes quantidades pela drenagem, funcionando como sequestrador destes metais para o sedimento, é o ferro e o manganês. Principalmente pelas formações ferríferas citada na geologia.

Estes metais participarão dos processo de adsorção junto aos metais pesados também liberados pelo processo de beneficiamento.

Ainda que não tenha sido objeto desta pesquisa, em função de que na época da análise (1987), pouco conhecimento existia sobre esta interface, um dos problemas mais imediatos é a contaminação atmosférica tanto no seu aspecto ocupacional como ambiental.

LACERDA et al. (1987) e PFEIFFER et al. (1989) propõem que a maior parte do mercúrio que atinge as águas amazônicas provém da atmosfera pela queima do amálgama durante o processo de extração de ouro. Estes autores estimam que 55% a 65% do fluxo total de mercúrio origina-se neste processo, embora alguns experimentos realizados, sugerem que este percentual pode atingir até cerca de 83% (LACERDA 1990).

Entretanto, a disposição do mercúrio e seu tempo de residência na atmosfera amazônica é desconhecida. Todavia, se a umidade relativa do ar pode afetar seu tempo de residência, via aceleração das reações de oxidação, assim como a frequência de chuvas acelera a lixiviação e deposição do mercúrio atmosféricos, é de se esperar que pelo menos sob certas condições sazonais, o tempo de residência do Hg seja relativamente curto, da ordem de dias ou semanas, resultando em uma dispersão próxima a fonte (LACERDA 1990).

Uma vez depositado, o mercúrio se distribuirá entre o solo, a vegetação e as águas. No entanto, pouco se conhece sobre a química do mercúrio em solos tropicais florestados.

6. CONCLUSOES

O estudo do comportamento dos metais pesados na área requer, primeiramente, o conhecimento da geologia e mineralogia do depósito e da área.

O método empregado revelou-se válido no processo de avaliação quantitativa da contaminação por metais pesados nas drenagens da área de estudos.

A contaminação mercurial dos rejeitos de mineração na área de Pilar de Goiás/Guarinos restringiu-se a pontos em torno de 100 mts do ponto de deposição na drenagem.

O mercúrio e os metais analisados encontram-se nestes pontos sob a forma metálica, sendo sua mobilidade restrita, condicionada a regimes de enxurrada onde o atrito com o sedimento arrasta-o junto com o material particulado.

Os baixos valores determinados nas águas e sedimentos se devem à rápida absorção do mercúrio pelo material em suspensão e sua deposição.

Os indícios de metilação do mercúrio são ainda meramente inferidos, necessitando maiores estudos no que diz respeito à caracterização das transformações biogeoquímicas deste elemento no ambiente de Pilar de Goiás/Guarinos. A química aquática do mercúrio permite inferir que o risco de intoxicação da população pela ingestão de água potável é mínima, embora o consumo de peixes provenientes de águas contaminadas deva ser evitado a todo custo.

As estimativas ao longo da última década, de algumas centenas de toneladas de mercúrio lançadas em Goiás, coloca a progressiva contaminação dos sedimentos, embora uma parte tenha sido liberada para a atmosfera, considerável parte deste total encontra-se depositada em rejeitos da atividade concentrados próximos a áreas garimpeiras. Este material, mesmo estando num contexto de total paralisação das fontes atuais continuará sendo uma fonte não só de Hg, mas também de metais pesados para o ambiente. Existem registros a nível mundial de contaminação, mesmo em áreas onde as fontes não eram mais ativas.

Nos garimpos analisados, dois são os problemas ambientais: físico e o químico.

O primeiro através do assoreamento e por conseguinte a destruição do rio que produz efeitos a curto e longo prazo, alguns de forma irrecuperáveis na flora, fauna e população.

O segundo pode-se dividi-lo em ambiental e ocupacional. No aspecto ambiental ainda que o aporte de mercúrio não implique o risco de contaminação a curto prazo por ingestão de água potável, o risco potencial é o mesmo, uma vez que o sedimento contaminado torna-se uma fonte inesgotável de mercúrio e de metais pesados.

Mas o principal dano está relacionado com o mercúrio liberado para a atmosfera, durante o processo de queima do amálgama. Este vapor de mercúrio além do sério risco ocupacional pode ser facilmente oxidado pelo oxigênio do ar e tem chances reais de ser levado a participar da cadeia alimentar.

Existe plena ciência de que o mercúrio não é o único componente de degradação ambiental pelo garimpo. O que pretende este estudo é substituir acusações por um conhecimento preciso da atividade garimpeira no que diz respeito a contaminação aquática e assim, por uma avaliação, segundo parâmetros bem definidos, dos impactos ambientais que causa. Só com determinações deste tipo, é que se poderão embasar políticas efetivas de transformação e incorporação da atividade garimpeira às exigências da sociedade brasileira sobre o setor mineral.

Desta forma o uso de argumentação simplistas e tendenciosas em questões ambientais geram a desinformação e por conseguinte o alarmismo. Os fenômenos naturais tem uma dinâmica complexa e necessitam estudá-los corretamente para também poder avaliar corretamente os riscos ao ambiente. Estes estudos científicos multidisciplinares por um lado seriam respaldo para as autoridades no equacionamento, monitoramento e atuação; e por outro serviriam de esclarecimento para os diferentes segmentos da população envolvidos ou não com a atividade em questão.

7. BIBLIOGRAFIA

sem símbolo - citado no texto
 * - consultado.

AGRICOLA, G. De Re metallica, translated from the first edition of 1556 by H.C. Hoover e L.H. Hoover, Dover Publications Inc. New York, 1950.*

ALLAN, R.J. 1979 Heavy Metals in Botton Sediments of Great Slave Lake (Canadá): A Reconnaissance. Environmental Geology, 3(1): 49-58.*

AMARAL e SILVA, C.C.; TOMASI, L.R.; BOLDRINI, C.V.; PEREIRA, D.N. 1983. Níveis de Mercúrio na Baixada Santista. Ciência e Cultura, 35(6): 771-773.*

ANDRADE, J.C.; BUENO, M.I.M.S.; SOARES, P.V.; CHOUDHURI, A. 1988 The fate of mercury disposal from prospecting areas ("garimpos") near Guarinos and Pilar de Goiás (Brazil). Anais Acad. Bras. Cien. 60(3).

BARBOSA, O.; BAPTISTA, M.B.; DYER, R.C.; BRAUN, O.P.G.; COTTA, J.C. 1969 Geologia e inventário dos recursos minerais da região central de Goiás (Projeto Brasília). Rio de Janeiro. DNPM/PROSPEC S/A, Rel. Ined. 255 p.

BIDONE, E.D.; LIMA, S.C. 1984 A utilização de parâmetros geoquímicos no monitoramento ambiental da Central Nuclear de Angra I, Bafa da Ribeira, R.J. In: CONGR. BRAS. GEOL., 33, Rio de Janeiro, 1984. Anais... Rio de Janeiro, SBG v.2, p.204-211.*

BORGES, O.C. 1986 Relatório SEMA/METAGO, inédito.

- BORGES, O.C.; BARBOSA, P.A.R.; COSTA, H.F. 1990 Imagens geoquímicas da região dos "greenstones belts" Pilar/Crixás. In: CONGR. BRAS. GEOL., 36. Natal 1990. Anais... R.G.Norte, SBG, V.2, p.931-951.
- BOTHNER, M.H.; JAHNKE, R.A.; PETERSON, M.L.; CARPENTER, R., 1980 Rate of Mercury Loss from Contaminated Estuarine Sediments. Geoch. Cosmoch. Acta., 44: 273-285.
- BOUST, D.; JOUANNEAU, J.M.; LATOUCHE, C. 1981 Methodologies d'interpretation des teneurs totales en metaux traces conteneus dans les sediments estuariens et littoraux. Bull. Inst. Geol. Bassin. d'Aquitaine, Bordeaux. No.30. p. 71-86.*
- BOYLE, R.W. 1979 The geochemistry of gold and its deposits. Can.Geol. Surv. Bull., 280, 534p.
- BRASIL, M.M.E. 1981 Secretaria Geral. Projeto Radam Brasil. Levantamento de Recursos Naturais. V.25. Folha SD. 22. Goiás. R.J.
- BRASIL. 1986 Leis, decretos etc. Resolução no 20. 18/06/1986. Diário Oficial da União, 30/06/1986, p. 11.356.
- BRASIL. 1990 Leis, decretos etc. Portaria no 36, de 19 de janeiro de 1990 Diário Oficial da União, 23 janeiro de 1990 p. 1652.
- BROOKS, R.R.; FERGUNSSON, J.E.; HOLZBECHER, J.; RYAN, D.E.; ZHANG, H.F.; DALE, J.M.; FREEDMAN, B. 1982 Pollution by arsenic in a gold mining destrict of Nova Scotia. Environ. Polutt. Series.4(2): 109-117.*
- BROSSET, C. 1987 The behaviour of mercury in the physical environmental water. Air. Soil. Pollut., v.34, p.145-66.

- BUENO, M.I.M.S. 1990 Determinações de traços de mercúrio em fluxo contínuo por emissão atômica em plasma de hélio de baixa potência. Tese de Doutorado, Inst. de Química - UNICAMP - Campinas.
- BUENO, M.I.M.S.; de ANDRADE, J.C.; BACCAN, N., 1987 O Uso da Técnica de Injeção de Reagente para a Determinação de Ultra-Traços de Mercúrio por Emissão em Plasma de Hélio de Baixa Potência. In: IV ENCONTRO NACIONAL DE QUIMICA ANALITICA, São Paulo, Resumo C-06.*
- CAMPOS, E.C.; LACERDA FO, J.V.; BARRETO FO, J.V.; COSTA, S.A.G. 1985 Projeto Ouro - Goiás. Relato das atividades desenvolvidas. 1984. Goiania. MME/DNPM - V1 D. 175p.
- CARR, G.R.; WILMSHURST, J.R.; RIAL, W.R. 1986 Evaluation of mercury pathfinder techniques: Base metal and uranium deposits. Jour Geoch. Explo. 26(1): 1-117.*
- CARRICO, L.C. 1985 Mercury. In: MINERALS FACTS AND PROBLEMS. U.S. Bureau of Mines. Bulletin 675. United States Department of the Interior. p. 499-508.
- CHAO, T.T. THEOBALD JR. P.R. 1976 The significance of secondary iron and manganese oxides in geochemical exploration. Econ. Geol. v. 71 p.1560-9.
- CHAVES, A.P. 1985 Métodos de Concentração e Extração de Ouro. Brasil Mineral, 14: 26-35.*
- CNPq/CETEM. 1989 Desenvolvimento de Tecnologia Ambiental. Relatório Anual 1989, 210 p., 5 mapas, inédito.
- COATES, D.R. 1981 Environmental geology. New York. Wiley & Sons. p. 701.*
- COLACIOPPO, S. 1976 Avaliação do Risco de Intoxicação Profissional por Vapores de Mercúrio. Dissertação de

- Mestrado apresentado ao Departamento de Saúde Ambiental da Faculdade de Saúde Pública - USP. 71 p.*
- CONAMA - (Conselho Nacional do Meio Ambiente). 1986. Resolução nº 20. Brasília.
- CROUNSE, R.G.; PORIES, W.J.; BRAY, J.T.; MAUGER, R.L. 1983. Geochemistry and Man: Health and Disease. Essential Elements. In: THORNTON, I. (ed). Applied environmental geochemistry. Academic Press. London. p.267.
- DALL'AGLIO, M. 1970 Comparison between hydrogeochemical and stream - sediment methods in prospecting for Mercury. In: International Geochemical Exploration Symposium. Toronto. CIM Special Volume no 11 p. 126-131.
- DANNI, J.C.M. 1988 Os Greenstone Belts da Província Tocantins no estado de Goiás, Brasil. REV.BRAS.GEOL., São Paulo, 18(4): 381-390.
- DANNI, J.C.M.; RIBEIRO, C.C. 1978 Concentração Estratigráfica da Sequência Vulcano-Sedimentar de Pilar de Goiás e de Guarinos, Goiás. In: CONGR. BRAS. GEOL., 30. Recife 1978. Anais... Recife, SBG. v. 2, p. 582-596.
- DAVEY, H.A.; VAN MOORT, J.C. 1986 Current mercury deposition at Ngawha Springs, New Zealand. Appl. Geoch. 1(1): 75-93.*
- DAVIS, J.A.; LECKE, J. 1978 Effects of absorbed complexing ligands of trace metal uptake by hydrous oxides. Environ. Sci. Technol. 12(12):1309-15.
- DEMAYO, A. & TAYLOR, M.C.C. 1980 Guidelines for surface water quality: inorganic chemical substances. Ottawa, Environmental Canada, v.1, 55p.
- DOWN, C.G.; STOCKS, J. 1977 Environmental impact of mining. John Wiley & Sons. New York p.367.*

- E.P.A. 1976 Quality criteria for water, Washington, 256p.
- E.P.A., 1974 Manual of Methods for Chemical Analysis for Water and Wastes. 2. ed. Washington,D.C., U.S. Environmetal Protection Agency, p. 118-138.
- ESCHWECE, W.L., 1944 Pluto Brasilienses, Vol. 1, Tradução do original alemão por D.F. Murta. Brasiliana Série 5a da Biblioteca Pedagógica Brasileira, São Paulo, Cia. Editora Nacional, p. 53-66.*
- EWING, R.E. 1984 Environmental aspects of mercury. Environmental Anality Departament. Utah International Inc. Mimeo. p. 10.*
- FERNANDES, R.S.; GUIMARAES, A.F.; BIDONE, E.D. 1990 Monitoramento do mercúrio na área do Projeto Carajás. Saneamento Ambiental., 6:34-41
- FIGUEREDO, E.M. 1990 Concentrações anômalas de metais pesados nas águas de alguns poços de Natal. In: CONGR. BRAS. GEO., 36. Natal. 1990. Anais... R.G.Norte, SBG. V.2, p. 807-815.
- FLETCHER, W.K. 1981 Analytical methods in geochemical. Amsterdam, Elsevier, V.1. 255p.
- FONSECA, F.A. 1984 Os recursos naturais e a economia. Brasil Mineral, v.8: 68-70.*
- FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G.T.W. 1983 Metal Pollution in the Aquatic Environment. 2. ed., Berlin, Springer-Verlag, p. 3-70.
- FRANCA, E.P.; PFEIFFER, W.C.; FISZMAN, M.; LACERDA, L.D. 1984 Aplicabilidade da análise pelos parâmetros críticos, usualmente empregada para instalações nucleares, no controle da poluição do ambiente marinho por metais pesados. Ciência e Cultura 36(2): 215-219.*

- FYFE, W.S. 1981 O meio ambiente em crise. Quantificação das interações da Geosfera. Science, 213: 105-110. Traduzido por José Epitácio Passos Guimarães.*
- FYFE, W.S.; KERRICH, R. 1982 Gold: natural concentration process. In: FOSTER, R.P. ed. Proceedings of the Symposium Gold'82: The geology geochemistry and Genesis of Gold Deposits. Zimbabwe. p. 99-127.
- GARRELS, R.M.; MACKENZIE, F.T.; HUNT, C. 1975 Chemical cycles and the global environmental assessing human influences. California. Willian Kanfmann, Inc. p. 206.
- GRDENIC, D.; TUNELL, G. 1969 Mercury. In: WEDEPOHL, Handbook of Geochemistry. K.H. ed. Berlin, Springer - Verlag.*
- HACON, S. 1990 Mercury contamination in Brazil with emphases on human exposure to mercury in the Amazonia region. MARC/UNEP/WHO 69p. 17 tabelas, 3 mapas. A Technical Report. (inédito).*
- HARVEY, B.; HALLETT, J.D. 1977 Environment and Society: an Introductory Analysis. The MIT Press Cambridge, Massachusetts. p. 160.*
- HASSUI, Y. & ALMEIDA, F.F.M. 1970 Geocronologia do Centro-Oeste Brasileiro. São Paulo, Bol. Soc. Bras. Geol., 19:5-26
- HEM, J.D. 1977 Reactions of metals ions at surfaces of hydrous iron oxide. Geoch. Cosmoch. Acta. v.41 p.527-38.
- HOWART, R.W. 1983 Pyrite in saltmarsh ecosystem. Biogeochemistry, v.1. p.5-27.
- JAIN, R.K.; URBAN, L.V.; STACEY, G.S. 1977 Environmental Impact Analysis. A New Dimension in Decision Making. New York. Ed. Van Nostrand Rein hold Company. p.325.

- JARDIM, W.F. 1983 Metais Pesados, um dano irreparável. Rev. Bras. Tecnol. 14(2): 41-45.
- JARDIM, W.F. 1988 Contaminação por mercúrio: fatos e fantasias. Ciência Hoje. 7(41) p. 78-9
- JENNE, E. A. 1970 Atmospheric and fluvial transport of mercury. In: Mercury in the environment. U. S. Geological Survey Professional Paper 713. Washington, p.40-5
- JOHNSON, K.S.; PETTY, R.S., 1982 Determination of Phosphate in Seawater by Flow Injection Analysis with Injection of Reagent. Anal. Chem., 54: 1185-1187.*
- JONASSON, I.R. 1970 Mercury in the natural environment: A review of recent work. Geological Survey of Canada, paper 70-57 p.39.*
- JONASSON, I.R.; BOYLE, R.W. 1972 Geochemistry of Mercury and origins of Natural contamination of the environment. The Canad. Min. Met. Bull. p. 1-8.*
- KAISER, G.; TOLG, G. 1980 Mercury. In: Antropogenic Compounds, Berlin, Springer - Verlag, p.1-58.
- KORANDA, J.J.; COHEN, J.J.; SMITH, C.F.; CIMINESI, F.J. 1981 Geotoxic materials in the Surface Environment. Lawrence Livermore Laboratory. California. 60p.
- KRAUSKOPF, K.B. 1956 Factores controlling the concentrations of trirteen rare metals un sea water. Geoch. Cosmoch. Acta, v.9. p.1-32B.
- KUYUMJAM, R.M., 1981 Geologia e Mineralização Auríferas do Greenstone Belt da Faixa de Crixás - GO. Brasília. 72p. Tese de Mestrado, Universidade de Brasília.

- KUYUMJIAN, R.M. & DARDENNE, M.A. 1982 Geochemical characteristics of the Crixás Greenstone Belt, Goiás, Brazil. *Rev. Bras. Geoc.*, 12(1-3):324-330.
- LACERDA, L.D. 1990 DISTRIBUIÇÃO E COMPORTAMENTO DO MERCÚRIO NO AMBIENTE AMAZONICO. In: *Riscos e Conseqüências do uso do mercúrio*. Brasília, FINEP/CNPq. (no prelo).
- LACERDA, L.D. et al. 1989 Mercúrio no meio ambiente. Risco potencial das áreas garimpeiras. *Acta. Limnol. Brasil* 3.
- LACERDA, L.D. et al. 1990 CICLO BIOGEOQUIMICO DO MERCÚRIO NO AMAZONICO - Proposta de estudo prioritários. In: *Riscos e conseqüências do uso do mercúrio*. Brasília; FINEP/CNPq. (no prelo).
- LACERDA, L.D.; PFEIFFER, W.C.; MALM, O.; SOUZA, C.M.M.; BASTOS, W.R.; SILVEIRA, E.G. 1987 Contaminação por Mercúrio na Amazônia: Avaliação Preliminar do Rio Madeira, Rondônia. In: *Anais do I CONGR. BRAS. GEOQ.*, 1. Porto Alegre, 1987 *Anais...Porto Alegre, SBGq. Vol. 2*, p. 165-169.
- LEVI, F. 1981 Efeitos reguladores da evolução ambiental. *Jornal. Bras. Ciências*. 1(3):57-58.*
- LIMA, A. 1985 A poluição do mercúrio nos garimpos de ouro. *Brasil Mineral*. 23:52-53.*
- LINDBERG, S. et al. 1985. *Mercury*. Toronto, SCOPE, 16p
- LINDQVIST, O.; JERNELOV, A.; JOHANSSON, K. ROHDE, H. 1984 Mercury in the swedish environmental: global and local sources (s.1) National Swedish Enviromental Protection Board, 105p.
- LINS, F.A.F.; DA SILVA, L.A. 1986 Técnicas de Beneficiamento de Ouro Aluvionar. *Brasil Mineral*, 26: 46-53.*

- LITMAN, R.; WILLIAMS, E.T.; FINSTON, H.L. 1975 Evaluation of Sample pretreatments for mercury determination. Anal. Chem., v.47, p. 2364-69
- LODENIUS, M. 1987 Leaching of mercury from peat sove. Chemosphere v.16, p.1215-20.
- MACHADO, E.C. 1981 Novas considerações e integração geológica da região de Pilar - Crixás - Mara Rosa - Porangatu. In: SIMPOSIO DE GEOLOGIA DO CENTRO OESTE, GEOLOGIA DO PRE-CAMBRIANO, 1. Goiânia, 1981. Atas... Goiânia, SBG, p. 300-318.
- MACHADO, E.C.; SOUZA, C.J.M.; SILVA, M.A.; BERBERT, C.O. 1981 Projeto Porangatu, Etapa II. Goiânia, DNPM/CPRM. Rel. inédito, v.1:253.
- MACKENZIE, F.T. et al. 1989 Mercury. SCOPE, Toronto, Canadá, 13p.
- MADDOCK, J.E.L.; MARINS, R.V. 1985 Poluição Ambiental pela Produção de ouro - efeitos e medição. In: CONG. BRAS. MIN., 1 Brasília, 1985. Anais... Brasília. IBRAM. v.4, p.141-155.
- MALLAS, J.; BENEDICTO, N. 1986 Ambio 15:248-249.
- MALM, O.; PFEIFFER, W.C.; BASTOS, W.R.; SOUZA, C.M.M. 1989 Utilização do acessório de geração de vapor frio: análise de mercúrio em investigações ambientais por espectrofotometria de absorção atômica. Ciência e Cultura, v.41, p. 88-92.
- MALM, O.; PFEIFFER, W.C.; SOUZA, C.M.M.; REUTHER, R. 1990 Mercury pollution dive to gold mining in the Madeira River basin, Brazil. Ambio 19(1), 11-15.
- MARON, M.A.C. 1989 Perfil do ouro. Brasil Mineral. v.63, p. 38-61.*

- MARON, M.A.C., 1987 Situação Atual e Perspectiva do Mercado do Ouro no Brasil, D.N.P.M. Technical Report, Brasília, Ministério das Minas e Energia.*
- MARTINS, A.L. 1984 Breve história dos garimpos de ouro do Brasil. In: Em busca do ouro. Garimpos e garimpeiros no Brasil. org. por Gerônimo A.Rocha. CONAGE/Marco Zero, Rio de Janeiro. 222p.
- McAULIFFE, C.A. (ed). 1977 The Chemistry of Mercury. London. The Macmillan Press Ltd. p.285.*
- MILLER, D.R. 1970 Mercury transport in the environment. In: Mercury in the environment, U.S. Geological Survey Professional Paper 713 p 76-83
- MITRA, S. 1986 Mercury in the ecosystem. Transtech Publ. Switzerland. 297p.
- MOORE, J.W.; RAMAMOORTHY, S. 1984 Heavy Metal in Natural Waters: Applied Monitoring and Impact Assessment, New York, Springer-Verlag, p. 125-160.
- OEHME, F.W. (ed) 1979 Toxicity of Heavy Metals in the Environmental. Part. 2. New York. Marcel Dekker, Inc. p. 953.*
- OSSANI, J. 1979 Efeito dos metais pesados na saúde. In: SEMINARIO SOBRE POLUIÇÃO POR METAIS PESADOS, 1. Brasília, D.F., SEMA, SALT, 184 p.
- PALACIN, L. & SANT'ANNA MORAES, M.A. 1975 História de Goiás (1722-1972) Imprensa da U.F.GO. Goiânia.
- PALACIN. 1979 O século do ouro em Goiás - 3a Ed. Editora Oriente, 176p. Goiânia.
- PFEIFFER, W.C. et al. 1989 A mercury in the madeira river ecosystem, Rondonia, Brasil. P.Forest. Ecol. Mangt. J.

- PFEIFFER, W.C.; LACERDA, L.D. 1988 Mercury input into the amazon region, Brazil. Environ. Technol. Lett. 99:325-330.
- PFEIFFER, W.C.; MALM, O.; SOUZA, C.M.M.; LACERDA, L.D.; SILVEIRA, E.G. 1990 Ameaça do mercúrio nos garimpos. Ciência Hoje 11(61)10-12.
- PINTO, V.N. 1979 O ouro brasileiro e o comércio Anglo-Português: uma contribuição aos estudos da economia atlântica no século XVIII. Companhia Editora Nacional/MEC, Coleção Brasileira. São Paulo.
- PLANT, J.A.; RAISWELL, R. 1983 Principles of Environmental Geochemistry. In: THORNTON, I. (ed). Applied Environmental Geochemistry. Academic Press. London. p. 1-6.
- PRATER, B.L. & ANDERSON, M.A. 1977 A 96-hour bioassay of Other Creek. J. Water Pollution Control Federation. 49:2090-106.
- REEDER, S.W.; DEMAYO, A.; TAYLOR, M.C. 1979 Mercury. Guidelines for Surface Water Quality. Inorganic Chemical Substances. In land Waters Directorate, Water Quality Branch, v.1. Canadá.*
- RIBEIRO FILHO, W. 1981 Reavaliação da geologia da região de Pilar - Mara Rosa. In: SIMPOSIO DE GEOLOGIA DO CENTRO-OESTE, GEOLOGIA DO PRE-CAMBRIANO, 1. Goiânia, 1981. Atas... Goiânia, SBG, p.281-296.
- RIBEIRO FILHO, W. et al. 1978 Projeto Goiânia da Região de Pilar - Mara Rosa; relatório final. Goiânia, DNPM/CPRM, 1978. 9v. (Relatório do Arquivo Técnico da DGM, 2784).
- SABOIA et al. 1981 Geologia do Greenstone Belt de Crixás (GO) e suas implicações tectônicas. In: SIMPOSIO SOBRE O

- CRATON DO SAO FRANCISCO E SUAS FAIXAS MARGINAIS, 1981. Anais... Salvador, SBG, p. 39-50.
- SABOIA, L.A. 1979 Os greenstones belts de Crixás e de Goiás, GO. SBG - Núcleo Centro-Oeste, Bol. Inf. 9:44-72.
- SABOIA, L.A.; TEIXEIRA, N.A. 1980 Lavas ultrabásicas da unidade basal do "Greenstone Belt" de Crixás (GO): uma nova classe de rochas ultrabásicas no estado de Goiás. REV. BRAS. GEOL., São Paulo, 10(1):28-42.
- SALOMONS, W.; F RSTNER, U. 1984 Metals in the Hydrocyde. Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg, p.333.
- SEMA 1977 Legislação Básica. Brasília, Ministério do Interior. 30p.
- SEMA. 1980 Avaliação dos projetos de metais pesados. Coordenadoria de Controle da Poluição do Solo. SEMA, MINTER. Brasília.
- SLMER, F.; SEILER, W.; SCHUSTER, G. 1981 Latitude distribution of mercury over the Atlantic Ocean. J. Geophys. Res. v.86, p 1159-66.
- SMITH, R.; JAMES, G.V. 1981 The Sampling of bulk materials. The Royal Society of Chemistry, London. p. 18.*
- SMITH, R.; JAMES, G.V. 1981 The Sampling of Bulk Materials, London, The Royal Society of Chemistry, p. 18.*
- SOBRAL, L.G.S. 1987 Amalgamacet. In: Protótipos de Instrumentos, Brasília, Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), p. 19.*
- STOLZENBURG, T.R.; STANFORTH, R.R.; NICHOLS, D.G., 1986 Potential Health Effects of Mercury in Water Supply Wells. J. Am. Water Works Assoc., 78: 45-48.*

- STUMM, W.; MORGAN, J.J. Some Concepts on Water Pollution and its Control; an Ecological Perspective. In: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibrio in Natural Waters. Ed. John Wiley & Sons, 2a ed. p. 685-756.*
- TANK, R.W. 1983 Environmental Geology. London. Oxford Univ. Press. *
- THOMPSON, J.H. 1979 Arsenic and Fluoride in the Upper Madison Ruer System: Firehde and Gibbon River and their Tributaries, Yellowstone National Park, Wyoming, and Southeast Montana. Environmental Geology and Water Sciences 1(3): 1^o
- THOMPSON, M.L. 1986 Petrology of the Crixás Gold Deposit, Brazil: Evidence of Gold Associated with Hydrothermal Alteration, Subsequent to metamorphism. Proceeding of Gold'86 Symposium, Toronto. p. 284-296.
- THOMPSON, M.L. 1986 Petrology of the Crixás Gold Deposit, Brazil: Evidente of Gold Associated with Hydrothermal ASlteration, Subsequent to Metamorphism. In: Proceeding of Gold '86 Symposium, Toronto, p. 284-296.
- THORNTON, I. (ed) 1987 Applied environmental geochemistry. Academic Press London. p. 528.
- TOFANETO, A. 1989 Ouro consolida-se como investimento no Brasil. Minérios. Extração e Processamento. p. 24-33.
- U.S. Environmental Protection Agency. Manual of Methods for Chemical Analysis for Water and Wastes. 2nd Edition. Washington, D.C. 1974, p. 118-138.
- VEIGA, M.M. 1983 Propriedades Geoquímicas da Ligação cobre-óxidos hidratados de ferro: um estudo do minério do Salobo 3a Carajás, PA. Rio de Janeiro, UFF, 182p. (Tese de mestrado).

W.H.O., 1977 Critères d'hygiène de l'Environnement I:
Mercure. Geneve, Organisation Mondiale de la Santé, p.
1-150.