



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

ÁREA DE METALOGÊNESE

REGLA TOUJAGUE DE LA ROSA

**ARSÊNIO E METAIS ASSOCIADOS NA REGIÃO AURÍFERA DO PIRIRICA, VALE
DO RIBEIRA, SÃO PAULO, BRASIL**

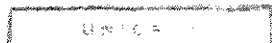
Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências como
parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em
Geociências, Área de Metalogênese.

Orientador: Professor Doutor Bernardino Ribeiro de Figueiredo

CAMPINAS - SÃO PAULO

SETEMBRO - 1999

Esta dissertação corresponde ao
trabalho de conclusão de curso
por Regla Toujague de La Rosa
em 30/09/1999
[Assinatura]
ORIENTADOR



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	UNICAMP
	0438
V.	
TOMADO DE	39266
PROG.	229/99
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	28/10/99
N.º CPD	

CM-00136476-4

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA do LG. - UNICAMP**

T643a Toujague de la Rosa, Regla
Arsênio e metais associados na região aurífera do Piririca,
Vale do Ribeira, São Paulo, Brasil / Regla Toujague de La
Rosa - Campinas, SP : [s.n.], 1999.

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

1. Arsênio. 2. Depósito do Piririca. 3. Vale do Ribeira
(SP). 4. Geoquímica Ambiental. 5. Ouro. I. Figueiredo,
Bernardino Ribeiro. II. Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Geociências. III. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

ÁREA DE METALOGÊNESE

AUTORA: Regla Toujague de la Rosa

**ARSÊNIO E METAIS ASSOCIADOS NA REGIÃO AURÍFERA DO PIRIRICA, VALE
DO RIBEIRA, SÃO PAULO, BRASIL**

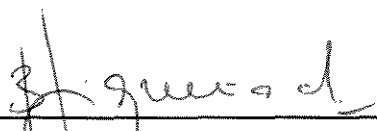
ORIENTADOR: Professor Doutor Bernardino Ribeiro de Figueiredo

Aprovada em: 30/09/1999

PRESIDENTE: Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo

EXAMINADORES:


Prof. Dr. Bernardino R. de Figueiredo

 _____ **Presidente**

Prof. Dr. Edison Bidone

 _____

Prof. Dr. Job de Jesus Batista

 _____

Campinas, 30 de setembro de 1999.

*Ao meu irmão e o meu pai (in memoriam) e a
minha mãe pela força e presença constantes.*

AGRADECIMENTOS

Foram diversas as pessoas e instituições que colaboraram de diversas formas na realização desta dissertação, e por isto, é que eu gostaria de agradecer sinceramente:

Ao Instituto de Geofísica e Astronomía (IGA) e a Cuba, por permitir a minha liberação para realizar esta pesquisa.

A todos os colegas do meu Dpto. em Cuba e do Centro de Estudos Aplicados ao Desenvolvimento Nuclear (CEADEN), pelo apoio e pela força na vinda para o mestrado, especialmente ao Dr. Laureano Orbera, Estela, pelo apoio com a minha mãe, a Freya (obrigada pela comunicação).

Ao Prof. Dr. Bernardino Ribeiro Figueiredo, por possibilitar a realização de um sonho de muitos anos, conhecer o gigante latinoamericano, o Brasil, maravilhoso país de gente tão alegre - e por ter possibilitado meu ingresso no interessante mundo da geoquímica ambiental, no qual gostaria de continuar trabalhando; e especialmente por me mostrar, com humildade e diplomacia, que nada é absoluto neste mundo, e desta forma, precisamos trabalhar com dedicação para atingir os nossos objetivos. Com ele comecei a entender aquela frase “fala divagar mas pensa rápido”.

Ao CNPq (Processo nº.136345/96-4) pela bolsa de estudos oferecida para a realização da pesquisa.

À CPRM – Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais do Estado de São Paulo pela gentileza e disponibilização de parte do material primário dos trabalhos realizados na região de Piririca, e especialmente ao gerente, Dr. Garcia e ao geólogo Claudemir Severiano assim como aos funcionários da companhia, especialmente João os quais dedicaram com carinho parte do seu tempo para nos guiar no campo e ajudar na reamostragem dos furos de sonda de Piririca.

À Profa. Dra. Jacinta Enzweiler pelas sugestões e apoio no decorrer da pesquisa. À Química Aparecida pela ajuda na realização das análises e ao Fábio pela realização das análises de Arsênio no Gerador de Hidretos e por ser sempre “... só alegría!”.

À Dailto pela sua disposição e sugestões sempre valiosas, especialmente nos estudos petrográficos e pelas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV-Processo Fapesp nº.95/6401-7).

Aos professores Drs. Job Batista e Asit Chuduri pelas sugestões e críticas durante a qualificação, sempre com a intenção de valorizar o trabalho.

Ao coletivo de professores com os quais cursei disciplinas, sempre preocupados e atenciosos.

Aos meus vizinhos e amigos em Cuba pelo apoio com a minha mãe e pela amizade.

Aos meus amigos brasileiros Cleiri e Tom que me acolheram na sua casa sem me conhecer, Sol, amiga especial, grandes sonhos, Marcia, Carlinha, Silvia, Jane. A Silvania e Ana Luiza agradeço as críticas e sugestões feitas ao trabalho, obrigada pelo tempo dedicado a mim.

A todos os meus amigos do IG, Rigo, Jorge, Mery, Mercy, Mireya, Blau-Blau, Márcio, Elena, Cesar, Rosy, Adoniram, Wagner (*in memoriam*), Perobelli, Robson, Fernanda, Cesinha, Clarete, Irian, Marcelus, Sorvetão, Zulu, Taty, Carrera, Ana Luisa, Tapia, Alexandre (carioca e baiano), pela solidariedade, companherismo e convivência inolvidáveis.

À Valdirene por ser uma pessoa especial, amiga, disposta, sempre solidária e humana.

À Juarez primeira pessoa que conheci no Brasil, obrigada pela sua gentileza e disposição em todo momento.

À Dorinha pelo seu agradável atendimento, a Marcia e Cásia pela atenção dispensada.

À minha família e especialmente a minha mãe adorada pela sua dedicação, amor e confiança, e por me permitir a vida.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
SUMÁRIO	iii
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
<hr/>	
I – INTRODUÇÃO	1
II – ASPECTOS REGIONAIS DO VALE DO RIO RIBEIRA DE IGUAPE	4
III – ASPECTOS LOCAIS	11
IV – O ARSÊNIO NO AMBIENTE	17
V – MATERIAIS E MÉTODOS	23
VI – CARACTERIZAÇÃO DOS MINÉRIOS	30
VII – DISTRIBUIÇÃO DE ARSÊNIO EM ÁGUAS E SEDIMENTOS	39
VIII – CONCLUSÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES	52
IX – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: <i>Localização da área de pesquisa no Vale do rio Ribeira de Iguape, PR – SP.</i>	3
Figura 2.1: <i>Mapa geológico do Vale do Ribeira segundo Moraes (1997), modificado de Chiodi (1984) e Campanha (1991).</i>	5
Figura 2.2: <i>Concentrações de As, Pb, Cu e Zn em sedimentos da Bacia do rio Ribeira de Iguape (CETESB, 1991). As estações de amostragem estão indicadas na Figura 2.1. As letras A, B, C e D se referem as campanhas de amostragem de Fev. 90, Ago. 90, Nov. 90 e Maio 91, respectivamente. As amostras RB, 5a, 7a, 8a, 10 e 10a correspondem à campanha de Silva (1997) nos mesmos locais. A área de pesquisa, região de Piririca, está indicada</i>	9
Figura 3.1: <i>Mapa geológico simplificado da região do Piririca. Fonte: Nogueira (1992), modificado de CPRM (1982).</i>	12
Figura 5.1. <i>Localização das estações de amostragem Iporanga (1), Fazenda Vovó Julia (2), Córregos Piririca I, II e III (3, 4 e 5), Córrego Fininho (6), Córrego Tiatã (7), Ribeirão São Pedro (8), Rio Ivaporunduva (9), Córrego Água Limpa (10), Cidade de Itapeúma (11), Porto Areia (12), Cidade do Eldorado (13).</i>	24
Figura 6.1. <i>Fotomicrografia (LN) da amostra RT/P-M-18 da faixa mineralizada S-1, alvo Piririca, mostrando grão de pirita euhedral (Py) com inclusão de arsenopirita (Apy) contendo ouro (Au)</i>	32
Figura 6.2. <i>Fotomicrografia (LN) da amostra RT/P-F-9-110.70 da faixa mineralizada P-2, alvo Piririca, mostrando megagrãos de pirita recristalizada (Py) cortados por finas vênulas de calcopirita (Ccp) contendo esfalerita (Sp) e prováveis sulfossais (Ss)</i>	32
Figura 6.3. <i>Fotomicrografia (LN) da amostra RT/P-F-9-110.70 da faixa mineralizada P-2, alvo Piririca, de pirrotita (Po) e calcopirita (Ccp) e sulfossais (Ss), à direita de pirita (Py)</i>	32
Figura 6.4. <i>Imagem do MEV, amostra RT/P-M-18 da faixa S-1, alvo Piririca, mostrando alteração da arsenopirita (Apy) à escorodita (Esc) na zona de transição</i>	34
Figura 6.5. <i>Fotomicrografia da amostra RT-P-M-15, faixa mineralizada S-5, alvo Piririca, mostrando arsenopirita (Apy) euhedral alterando-se nas bordas e fraturas ao sulfato de Pb e Fe, possível beudantita (Bdt). No grão da direita um estado mais avançado de alteração da Apy, quase totalmente oxidada à Bdt</i>	34

Figura 6.6: Imagem do MEV, amostra RT-P-M-15, faixa mineralizada S-5, alvo Piririca, mostrando na zona de transição a alteração da arsenopirita (Apy) para sulfato de cobre enriquecido em Fe e As (Sulf). Pequenos cristais de beudantita (Bdt) imersos no material esbranquiçado mostram espectro semelhante ao desses cristais	34
Figura 6.7: Fotomicrografia da amostra RT-P-M-15 mostrando arsenopirita (Apy) e sulfeto de Cu alterando-se nas bordas e dando origem a minerais da família alunita-jarosita	34
Figura 6.8: Imagem do MEV, amostra M-1 (trincheira T-1) do minério oxidado, alvo São Pedro, mostrando oxihidróxidos de Fe com As associado, cristais euhedrais de beudantita (Bdt) e sulfoarsenato da família alunita-jarosita (Aln-Jar).....	36
Figura 7.1. Diagrama pH-Eh para o sistema As-S-O-H (Brookins, 1988).O quadro assinalado corresponde ao campo das águas da região do Piririca, no vale do rio Ribeira de Iguape, SP-PR.....	41
Figura 7.2. Concentração dos íons em água superficial, região de Piririca, Nov.98	41
<hr/>	
Figura 7.3. Teores de chumbo em sedimento de corrente na região de Piririca. A linha tracejada corresponde ao limite recomendado pela CETESB (1991) de 40 $\mu\text{g.g}^{-1}$	45
Figura 7.4. Teores de cobre em sedimento de corrente na região de Piririca. A linha tracejada corresponde ao limite recomendado pela CETESB (1991) de 45 $\mu\text{g.g}^{-1}$	46
Figura 7.5. Teores de zinco em sedimento de corrente na região de Piririca. A linha tracejada corresponde ao limite estabelecido pela CETESB (1991), 118 $\mu\text{g.g}^{-1}$	47
Figura 7.6. Teores de arsênio em sedimento de corrente na região de Piririca. A linha tracejada corresponde ao limite estabelecido pela CETESB (1991), 8 $\mu\text{g.g}^{-1}$	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1. <i>Parâmetros instrumentais utilizados em HG-AAS</i>	28
Tabela 5.2. <i>Relação de amostras de referência de águas e sedimentos utilizadas na determinação de arsênio total (HG-AAS). As incertezas associadas com os resultados obtidos referem-se a um desvio padrão, obtida na repetição da leitura (n)</i>	29
Tabela 6.1. <i>Composição mineralógica estimada do minério primário</i>	30
Tabela 7.1. <i>Concentrações de arsênio total em águas (HG-AAS)</i>	39
Tabela 7.2. <i>Parâmetros físico-químicos e análises químicas das águas da região de Piririca via ICP-OES (mg/L) (Nov.98).</i>	40
Tabela 7.3. <i>Resultados das análises químicas em sedimentos de corrente (ICP-OES) da região do Piririca</i>	44
Tabela 7.4. <i>Coeficientes de correlação de As com Pb, Cd, Cu, Fe e Zn em sedimentos de corrente de Piririca (ICP-OES)</i>	48
Tabela 7.5. <i>Concentrações de As em sedimentos via (HG-AAS) e (ICP-OES)</i>	49



UNICAMP

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

**ARSÊNIO E METAIS ASSOCIADOS NA REGIÃO AURÍFERA DO PIRIRICA, VALE DO
RIBEIRA, SÃO PAULO, BRASIL**

RESUMO

A atividade de mineração de Pb e Zn na parte alta do Vale do Ribeira (PR e SP) tem sido considerada como a principal fonte de contaminação por metais pesados das drenagens nessa região. No seu meio curso, entre as cidades de Iporanga e Eldorado, o rio Ribeira de Iguape corta a região do Piririca, onde localizam-se mineralizações auríferas associadas a veios de quartzo e sulfetos, hospedados em rochas metabásicas, com teores de até 9% de arsênio (As) no minério.

Caracterizar as fontes de As na região do Piririca, o provável aporte desse elemento ao rio Ribeira de Iguape, e suas repercussões no meio ambiente, constituíram os principais objetivos desta pesquisa.

Em Setembro/97, Março/98 e Novembro/98, coincidentes com os períodos de estiagem e chuvoso, foram coletadas um total de 25 amostras de sedimentos de corrente e 24 amostras de água nas drenagens da área. Paralelamente, foram coletadas amostras de rochas mineralizadas e de seus produtos de alteração supergênica.

Análises de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura revelaram que o minério primário consiste principalmente de quartzo, arsenopirita, pirita, calcopirita, galena, sulfossais, marcasita, sericita e clorita. Os produtos de alteração do minério, por efeito do intemperismo, estão representados por agregados minerais contendo óxidos-hidróxidos de ferro e alumínio bem como arsenatos e sulfoarsenatos de ferro e de chumbo (escorodita, beudantita e outros), estes descritos pela primeira vez na região, além de covelita e carbonato.

As concentrações de As em sedimentos de corrente (ICP-OES e HG-AAS, fração granulométrica <63 µm) situaram-se, em todos os casos, acima do limite recomendado de 8 µg/g, obtendo-se valores de até 217 µg/g no córrego Piririca I e 355 µg/g no Piririca II. Esses altos teores de As nos sedimentos são acompanhados de altas concentrações de Pb. As concentrações de As em água (HG-AAS) foram, em todos os casos, inferiores aos limites estabelecidos pelo CONAMA (50 µg/L) para a preservação da vida aquática e pela WHO (10 µg/L) para água potável.

A região do Piririca constitui uma anomalia geoquímica de As e fonte natural de contaminação de As e metais pesados dos sedimentos do rio Ribeira de Iguape, à jusante da cidade de Iporanga, fato registrado em campanhas anteriores da CETESB embora ainda não suficientemente entendido. Contudo, os resultados do presente estudo revelam que o As está sendo retido na sua forma oxidada e menos móvel (As⁵⁺) tanto na zona de oxidação dos depósitos auríferos como nos sedimentos fluviais, na forma de arsenato ou adsorvido em óxi/hidróxidos de Fe e minerais de argila, o que explica as baixas concentrações de As nas águas superficiais da região.

Como parte do planejamento de futuras atividades de mineração que venham a ser realizadas na região do Piririca deve ser considerado que a exposição de rejeitos finos de minério e a introdução de mudanças significativas nas condições físico-químicas das águas superficiais poderão favorecer a biodisponibilidade do elemento ao meio ambiente na sua forma reduzida e mais tóxica (As³⁺).



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

ARSENIC AND ASSOCIATED METALS IN THE PIRIRICA REGION, RIBEIRA VALLEY,
SÃO PAULO STATE, BRAZIL

ABSTRACT

The Pb-Zn mining activity in the Upper Ribeira Valley (Paraná and São Paulo States, Brazil) has ever been considered as the main pollution source for heavy metals in the region. However, in its medium course, between the Iporanga and Eldorado towns, the Ribeira de Iguape river drains the Piririca ore district where several gold-bearing quartz and base-sulfide veins may contain up to 9% As in the ore. These veins are hosted in metabasic volcanic rock.

Since there has never been any ore production in the Piririca region, the present study was aimed to characterize the natural arsenic sources in the area and to access the probable input of As and associated metals into the environment. This study included investigation of arsenic and metals concentrations in surface water as well as in stream-sediments sampled along the tributaries of the Ribeira de Iguape river (sampling campaigns in Sept./97, Mar./98 and Nov./98). Additionally, the primary sulfide ores and their oxidation products were examined in samples collected from outcrops, trenches and drill-cores.

Combined petrographic and SEM analyses of the ores revealed that primary ore consists of quartz, arsenopyrite, pyrite, chalcopyrite, galena, marcasite, sulphosalts, sericite and chlorite. Weathered ore contains a mixture of iron and aluminum oxide-hydroxides, subordinate covellite and carbonate, and iron and lead arsenate and sulfoarsenate (e.g. skorodite, beudantite and others), the latter described for the first time in the region.

Arsenic contents in stream sediments (ICP-OES and HG-AAS, grain-size < 63 μm) exceeded in all cases the internationally recommended value of 8 $\mu\text{g/g}$ and reached concentrations of 217 $\mu\text{g/g}$ and 355 $\mu\text{g/g}$ in the Piririca I and Piririca II creeks, respectively. These high As-concentrations go with elevated Pb-contents in the sediments. Arsenic concentrations in surface water (HG-AAS) fall systematically below the current accepted limits for aquatic life preservation (Brazil, CONAMA, 50 $\mu\text{g/L}$) and for potable water (WHO, 10 $\mu\text{g/L}$).

The Piririca region is an important geochemical anomaly for arsenic and acts as a natural source of As and heavy metals for the sediments of the Ribeira de Iguape river, especially during flooding periods. This fact explains the unexpected increase in metal concentrations in stream sediments sampled downstream the Iporanga town which was recorded twice by CETESB in the past.

Nevertheless, the present results point to a circumstance in which arsenic is being retained in its oxidized and less mobile As^{5+} bond to insoluble phases in the oxidation zone of the ore deposits and as adsorbed phase in iron oxide-hydroxides and clay minerals in the stream-sediments. Both processes may be responsible for the low As-concentrations found in surface water.

In case of some mining activity takes place in the Piririca region in the future, an inadequate exposure of fine particulate of ores and a significant change of the surface water physical-chemical conditions must be avoided in order to prevent the environmental bioavailability of arsenic in its reduced and more toxic As^{3+} state.

LINTRODUÇÃO

A interrelação entre mineração e contaminação de águas e sedimentos por metais, tais como As, Pb, Cu e Zn entre outros, tem sido tema de diversas pesquisas geoquímico-ambientais nos últimos anos, tanto em escala regional quanto local.

A contaminação das águas devido a existência de elevadas concentrações desses metais, pode causar sua indisponibilidade para o consumo humano, uma vez que, a utilização sob essas condições pode ocasionar doenças graves e até a morte.

Os sedimentos, por outro lado, podem também ser atingidos por esta contaminação, ao atuarem como eficazes captadores desses metais e, ao mesmo tempo, como indicadores da extensão da poluição em uma determinada área (Salomons & Forstner, 1984). Este mesmo efeito contaminante causado por agentes antropogênicos como a mineração pode ser observado também por fontes naturais, como rochas e minerais, enriquecidos nos citados metais.

No Brasil, no limite sul do estado de São Paulo, e leste do Paraná, encontra-se a bacia do rio Ribeira de Iguape (Fig. 1.1). Após percorrer uma área de aproximadamente 25 000 km² o rio Ribeira de Iguape desemboca no mar, onde encontra-se o estuário Lagunar-Cananéia, dedicado à cria de frutos do mar.

A parte alta desta área, acolheu durante décadas e até meados dos anos 90, uma intensa atividade mineira de Cu, Pb, Zn com Au e Ag associados. Tanto neste local quanto ao longo do rio Ribeira de Iguape, diversos trabalhos foram realizados por vários autores, tais como, Tessler, *et al.* (1987), Eysink, *et al* (1988), Moraes (1997) e Silva (1997) evidenciando a contaminação por metais pesados Cu, Pb, Zn em águas, sedimentos e espécies marinhas.

Moraes (1997), utilizando análises de isótopos estáveis de Pb em sedimentos identificou as jazidas do tipo Panelas, as minas Panelas, Rocha e Furnas fornecedoras de minério para a usina Plumbum, como as principais fontes de contaminação e, ainda, que a principal forma de transporte dos metais no rio Ribeira de Iguape é como material em suspensão.

Por outro lado, estudos da CETESB realizados ao longo do rio Ribeira de Iguape nos anos de 1990-1991, indicam uma diminuição da contaminação com a distância da fonte. No médio curso do rio, entre as cidades Iporanga e Eldorado, observou-se um incremento nas concentrações de Pb, Cu, Zn e As, em sedimentos. Nesse local encontra-se a região aurífera de Piririca (Fig.1.1), a qual atravessa o rio Ribeira de Iguape formando uma estreita faixa mineralizada composta por

veios de quartzo com diversos sulfetos contendo As, Au, Cu, Pb, Zn. Esta faixa, considerada de alta potencialidade para mineralização aurífera (Moura, 1997 e Perrota, 1996), com concentrações de até 9 % de As em rochas, foi considerada como sendo uma anomalia natural de arsênio para a CPRM (1982). No entanto, um estudo que evidencie se a faixa Piririca pode se constituir num aporte de metais pesados e responsável por parte da contaminação constatada no rio Ribeira de Iguape e no estuário Lagunar-Cananéia não foi ainda efetuado.

O presente trabalho tem por objetivo caracterizar a anomalia natural de arsênio da região aurífera do Piririca, Vale do Ribeira, através de estudos do minério primário e produtos da alteração supergênica, e sua provável influência nas águas e sedimentos de corrente das drenagens da região.

II. ASPECTOS REGIONAIS DO VALE DO RIO RIBEIRA DE IGUAPE

A região do Vale do Ribeira, reconhecida como um dos pontos de colonização mais antigos do país, se caracteriza economicamente como uma região agrícola e mineira. Com extensas terras cultiváveis, o vale produz fundamentalmente banana, feijão, milho, mandioca, chá assim como também palmito, eucalipto e madeira. A pesca, por outro lado, bem desenvolvida na região constitui outra importante fonte econômica para a região.

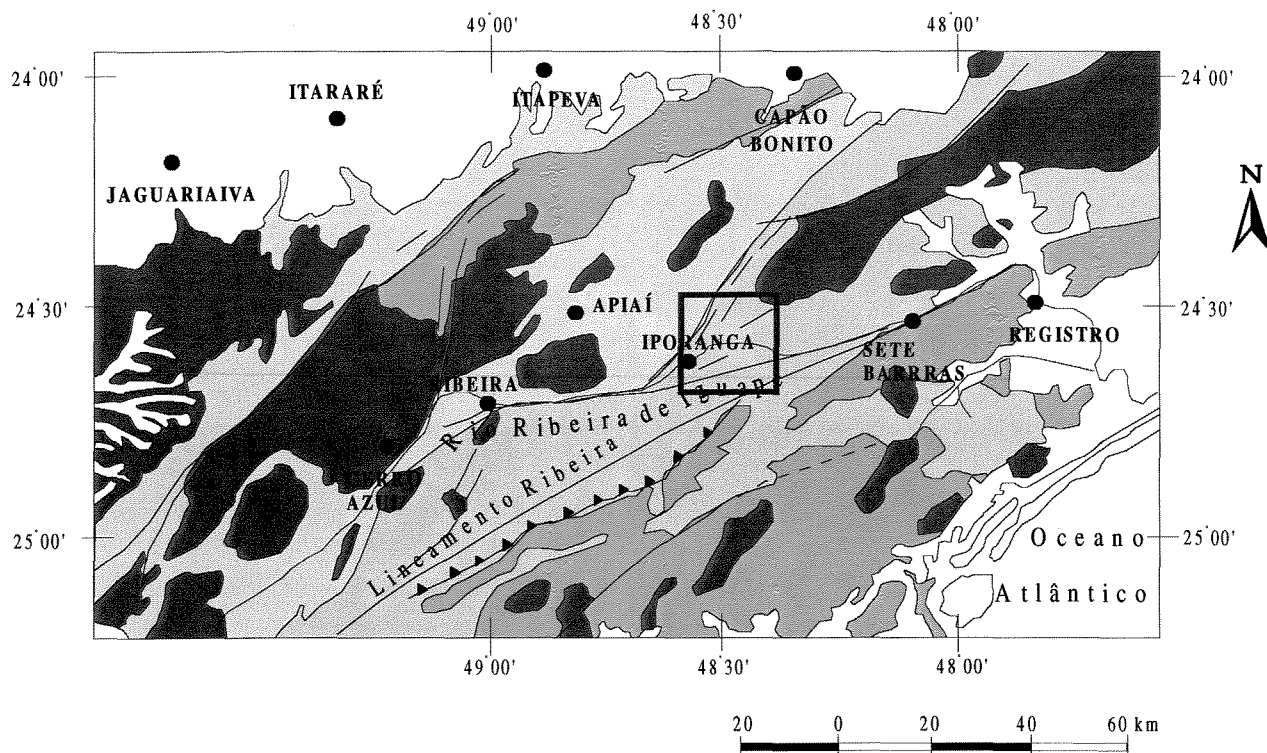
A atividade mineira, no século passado, foi destacada fundamentalmente para Au, sendo a cidade de Registro o local destinado à exportação do metal. Na atualidade, com o fechamento das minas do alto vale esta atividade tem passado a ocupar um lugar menos proeminente.

Do ponto de vista fisiográfico, até a cidade de Itapeúnas o rio Ribeira de Iguape e seus afluentes drenam áreas elevadas entre 900 e 1100 m de altitude, profundamente entalhadas pela rede de drenagem, formando serras alongadas. Entre as cidades Itapeúnas e Registro o relevo é constituído por morrotes, na forma de média laranja, com presença local de serras. A presença de meandros é também característica, formando uma planície de depósitos aluvionares fundamentalmente a partir da cidade de Sete Barras (Fig. 1.1).

A bacia do rio Ribeira de Iguape apresenta, segundo a classificação de Koppen, uma área equivalente a 52% com clima sub-tropical úmido e com verão, 44% com clima sub-tropical úmido com verão fresco e 4% da área com características climáticas do tipo tropical úmida sem estação seca. Essa característica predominantemente subtropical-úmida propicia um intenso período chuvoso propiciando grandes enchentes na região. Estas, por sua vez, associadas ao uso indiscriminado de agrotóxicos na agricultura ocasionam tanto um aumento no número de casos de intoxicação por alimentos, como por exemplo, no cultivo de tomate (CREA-SP, 1998) assim como também interferem no desenvolvimento econômico da região.

Geología regional

A bacia do rio Ribeira de Iguape localiza-se nos limites dos estados São Paulo e Paraná no domínio de duas unidades geotectônicas precambrianas: Faixa de Dobramentos Apiaí e Maciço de Joinville (Hasui *et al.*; 1980) (Fig.2.1).



LEGENDA

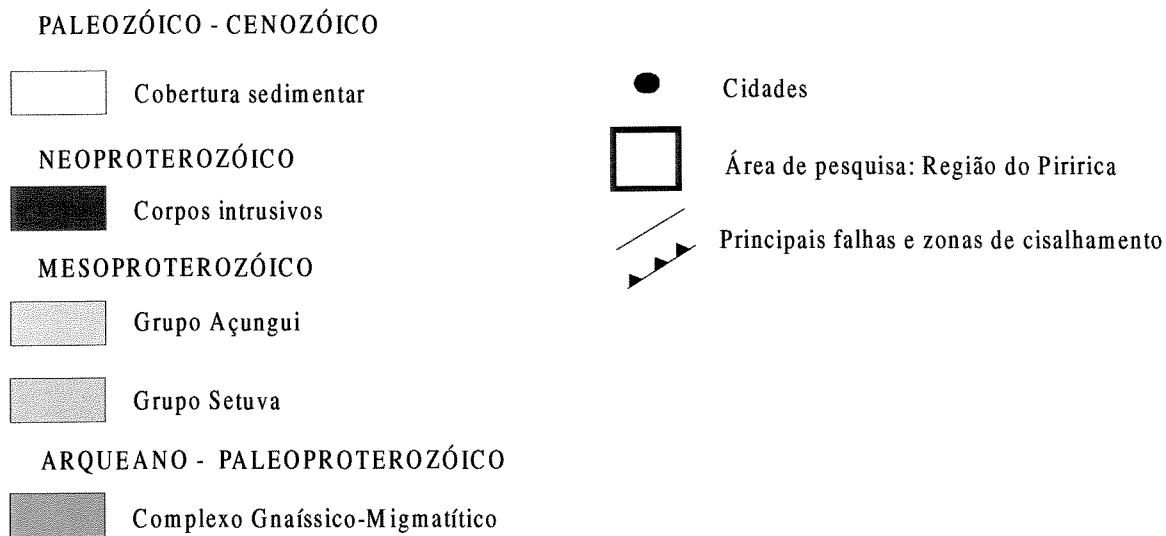


Figura 2.1 Mapa geológico do Vale do Ribeira segundo Moraes (1997), modificado de Chiodi (1984) e Campanha (1991).

Na Faixa de Dobramentos Apiaí, o rio Ribeira de Iguape, nas suas cabeceiras drena regiões da província mineral de Cu, Pb, Zn e Ag de igual nome (minas Panelas, Perau, Rochas, Canoas) percorrendo litologias correspondentes ao Grupo Açungui. Entre as cidades de Iporanga e Eldorado o rio Ribeira de Iguape drena rochas do Supergrupo Açungui, adentrando-se posteriormente nos linhamentos Ribeira e Cubatão, encontrando-se com o rio Juquiá, após a localidade de Sete Barras, cortando então uma estreita faixa de rochas do Complexo Costeiro. Finalmente, o rio Ribeira de Iguape atravessa uma vasta planície de sedimentos quaternários (IPT, 1981a).

A faixa de dobramentos Apiaí é composta por rochas metamórficas supracrustais de baixo grau e, mais raramente, de médio grau, formando extensas faixas alternadas que seguem uma estruturação NE/SW. Todo este conjunto rochoso encontra-se intrudido por numerosos corpos granitóides, conformando finalmente um complexo mosaico de blocos litológicos afetados por um denso sistema de cisalhamento anastomosado.

Apesar de existirem diversos nomes e posicionamento estratigráfico das sequências supracrustais de baixo e médio grau metamórfico na região do vale do Ribeira, existe um consenso entre os autores que tem realizado trabalhos de síntese e integração geológica em escala regional como Chiodi Filho (1984) e Campanha (1991), os quais dividem o quadro estratigráfico da região nas seguintes unidades precambrianas.

Complexo gnáissico-migmatítico

É composto por rochas quartzo-feldespáticas bandadas e estromatíticas. O paleossoma possui uma natureza variada com predominância de biotita e/ou hornblenda gnáisses. Secundariamente contêm anfibolitos, quartzitos, micaxistos, mármore e rochas calciosilicáticas. O neossoma é predominantemente de natureza granitóide e raramente pegmatóide. Ocorrem também neste complexo núcleos charnockíticos, uma sequência vulcano-sedimentar e rochas básica e ultrabásica (Campanha, 1991).

Grupo Setuva

Composto pelas formações Perau, Setuva e Capiçu (Campanha, 1991). Perau compõe-se predominantemente de quartzitos, rochas carbonáticas impuras e quartzo micaxistos com intercalações subordinadas de anfibolitos.

Setuva contém todas as seqüências metassedimentares aflorantes no Anticlinal do Setuva, subjacentes à formação Capiçu constituído por uma seqüência de micaxisto, xistos aluminosos, paragneisses, quartzo xistos, mármore, além de quartzitos, carbonato xistos e filitos.

Grupo Açungui

Contém as formações Iporanga, Águas Claras, Itaiacoca e o subgrupo Lajeado e correlatos (Campanha, 1991). Itaiacoca compõe-se de espessos pacotes de rochas carbonáticas e pelíticas, metamorfizadas em grau baixo a incipiente. A formação Águas Claras é uma seqüência carbonática constituída por rocha carbonática impura, calciossilicática alternada com metapelitos. Iporanga compõe-se de níveis e lentes de metabrechas e metaconglomerados polimíticos dispostos em uma matriz lamítica com predominância de metapelitos. O sub-grupo Lajeado ao qual estão associadas as jazidas Panelas, Rocha, Furnas e Barrinha, está composto por pacotes de composição carbonática e psamopelítica.

Rochas intrusivas

São ocorrências de corpos pós-tectônicos principalmente e de complexos granitóides de composição variada. No mapa geológico (Fig. 2.1) as rochas intrusivas mais jovens foram também incluídas nesta unidade.

Cobertura sedimentar

Composta por sedimentos de idade paleozóica, correspondentes à bacia sedimentar do Paraná, e a sedimentos cenozóicos.

A bacia do Paraná, localizada na porção norte da Fig.2.1 contém as rochas sedimentares das formações Furnas e Itararé IPT (1981a). Os sedimentos cenozóicos aflorantes na área englobam as formações Pariquera-açu, Cananéia e sedimentos recentes de ambientes de transição entre marinho litorâneo, estuarino a estuarino-lagunar e aluvionares continentais.

As mineralizações e o meio ambiente

A CETESB (Eysink *et al.*; 1988), na tentativa de caracterizar a fonte de metais como Cu, Pb e Zn, com elevadas concentrações em diversas estações localizadas ao longo do rio Ribeira de

Iguape, e verificar se esses metais estavam sendo transportados pelo rio até a desembocadura, realizaram um estudo nesta área e concluíram que o rio Ribeira de Iguape era realmente um contribuinte de metais, em especial Pb, para o estuário, fato este já observado anteriormente por Tessler *et al.* (1987)

Eysink *et al.*; (1988) detectaram teores de Pb no ribeirão das Rochas em níveis de até 730 vezes acima do limite máximo recomendado para a preservação da vida aquática e, no sedimento, foi registrado um teor de até $2\,560\mu\text{g.g}^{-1}$, superando em cerca de 64 vezes o limite para sedimentos e recomendam a continuação de estudos na região para detectar novas fontes de metais pontuais, ou não. Na zona sob influência de mineração, p.ex. as atividades das Mineradoras Rocha, Plumbum e Furnas (ribeirão Betari), as concentrações de Pb decrescem até o rio Ribeira de Iguape desembocar no mar.

Posteriormente, no período Fevereiro-Maio (90-91) a CETESB em quatro campanhas de amostragem constatou altos teores de As, Pb, Cu e Zn em sedimentos ao longo do rio Ribeira de Iguape (Fig. 2.2 A-C). Se considerarmos a mineração como única fonte de metais conhecida até o momento na região, e a área de abrangência da mesma sendo até a estação 4, (cidade de Iporanga) onde o rio Ribeira de Iguape recebe ainda a influência do ribeirão Betari, seria evidente após este local, uma diminuição na concentração dos citados metais com a distância da fonte. De ser assim, como poderiam ser explicados os aumentos nas concentrações de As e/ou Pb dados entre as estações 5 e 6 na 1ª e 4ª campanhas da CETESB?

Na Figura 2.2 D p.ex, após uma brusca diminuição nas concentrações de As, Pb e Zn entre as estações 3 e 4 de 216 para $20\mu\text{g.g}^{-1}$, de 424 para $85\mu\text{g.g}^{-1}$ e de 148 para $68\mu\text{g.g}^{-1}$ respectivamente, na estação 5 (Itapeúna) o As e o Pb se incrementam em mais de três vezes atingindo valores de 126 e $319\mu\text{g.g}^{-1}$, enquanto o Zn duplica o seu valor chegando a alcançar $171\mu\text{g.g}^{-1}$. Ainda na estação 6 (Eldorado) as concentrações de Pb e Zn continuam altas com valores de 317 e $139\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente (CETESB, 1990 e 1991). Como poderiam ser justificados esses incrementos nas concentrações de metais em sedimentos em locais tão distantes da região atingida pelas atividades de mineração?. Estes aspectos serão retomados no capítulo de discussão.

Por outro lado, em águas, a CETESB obteve que entre 1986 e 1992, nas estações de monitoramento de qualidade das águas situadas em Itaoca e Registro, as concentrações de Pb superavam entre 3 e 13 vezes o limite estabelecido pela CONAMA de $30\mu\text{g.L}^{-1}$ atingindo valores entre 100 e $400\mu\text{g.L}^{-1}$ (Moraes, 1997).

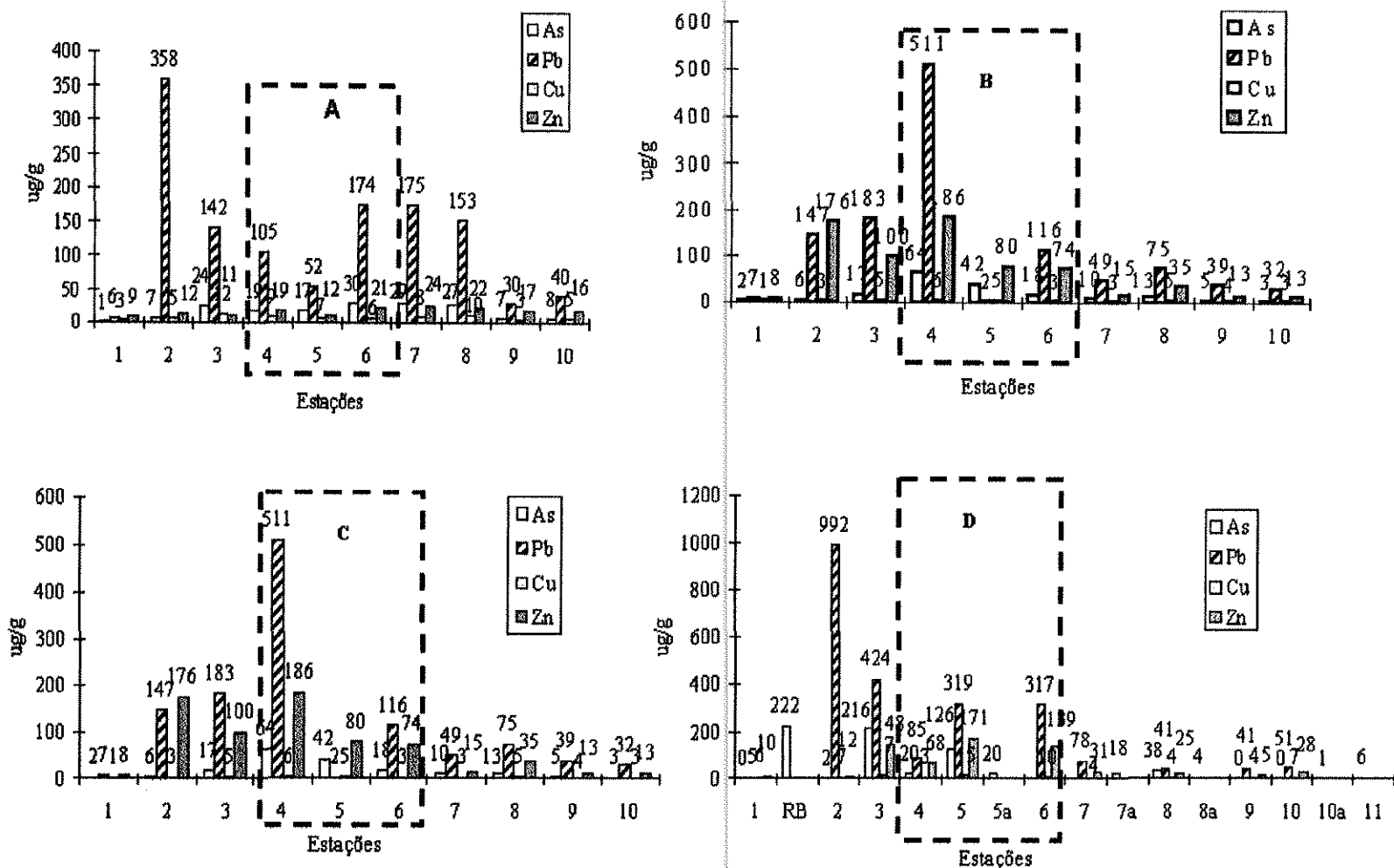


Figura 2.2. Concentrações de As, Pb, Cu e Zn em sedimentos da bacia do rio Ribeira de Iguape (CETESB, 1991). As estações de amostragem estão indicadas na Figura 2.1. As letras A, B, C e D se referem às campanhas de amostragem de Feb. 90, Agosto 90, Nov. 90 e Maio 91, respectivamente. As amostras RB, 5a, 7a, 8a, 10 e 10a correspondem à campanha de Silva (1997) nos mesmos locais. A área de pesquisa, região de Piririca, está indicada.

Análises de Pb, Zn e Cu de amostras de colunas de sedimentos das lagoas Nova e Laranjeiras, localidades Registro e Sete Barras, podem ser considerados como níveis basais (background) para os citados metais nesse local, sendo estes valores para Pb $33 \mu\text{g g}^{-1}$, para Zn $116 \mu\text{g.g}^{-1}$ e para Cu $43 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Moraes, 1997). Esses níveis, segundo Moraes (1997) são superiores aos considerados pela CPRM (1974) como níveis basais regionais, Pb $16 \mu\text{g.g}^{-1}$, Zn $47 \mu\text{g.g}^{-1}$ e Cu $18 \mu\text{g.g}^{-1}$, obtidos a partir da média geométrica regional das análises desses metais em 1292 amostras de sedimentos de corrente coletados numa área de $11\,200 \text{ km}^2$ no interior do vale do Ribeira. Para os fins da presente pesquisa serão utilizados os níveis basais utilizados por Moraes (1997). Para As os limites utilizados em água e sedimento serão os considerados pela CONAMA, $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $8 \mu\text{g.g}^{-1}$ respectivamente. O limite de $10 \mu\text{g/L}$ dado pela WHO para água potável será também considerado.

III. ASPECTOS LOCAIS

Geologia da área do Piririca

De acordo com o mapeamento geológico efetuado pela CPRM (1982) o depósito do Piririca encontra-se posicionado estratigraficamente no Grupo Açungui do proterozóico superior. Ocorrem também na área, de maneira restrita, intrusivas ácidas (batólito granítico Agudos Grandes) e básicas, rochas cataclásticas, aluviões e sedimentos coluviais (Fig.3.1). Este conjunto de rochas foi profundamente modificado por metamorfismo dinâmico, traduzindo-se em toda uma gama de rochas cataclásticas, desde brechas até ultramilonitos.

Os metapelitos são as rochas mais frequentes mapeados na área e compreendem variações de ardósias e filitos, que ocupam as posições topográficas mais elevadas. De cores cinza-clara a esverdeadas, granulação fina e clivagem proeminente (ardosiana) estas rochas possuem uma composição mineralógica filossilicática (sericita, clorita) além de cristais de quartzo, sendo a turmalina, leucoxênio, zircão, rutilo e opacos os acessórios mais comuns. Incluem-se também, entre os metapelitos, variedades de ardósia e/ou filitos carbonosos, os quais refletem um ambiente redutor e são especialmente ricos em pirita idiomórfica. A alteração de cores dos metapelitos variando de cores cinza e esverdeada para tons rosáceos e vermelhos está relacionada a impregnação por óxidos de ferro.

Os metapelitos carbonáticos possuem sericita como mineral dominante além de clorita, quartzo e manchas escuras de carbonatos em pequeníssimos grãos. Como minerais acessórios encontram-se, minerais argilosos, opacos, leucoxênio e epidoto-zoizita. Neste grupo são também incluídos epicalcário, dolomito argiloso e mármore. Tratam-se de rochas de granulação muito fina geralmente impuras, onde os grãos de carbonato aparecem freqüentemente entremeadas por material pelítico.

Concomitantemente à Orogenia Açungui, admite-se uma manifestação básica a intermediária que afetou a região sendo representada por sills alongados de direção NE, geralmente de pequena espessura, genericamente classificados como metabasitos. São corpos compactos, de cor cinza esverdeada escura constituída por uma matriz que transformam totalmente a rocha original. Neste caso, a porcentagem em carbonato é bastante elevada e a granulometria extremamente fina, sendo facilmente confundidos com dolomitos impuros no campo.

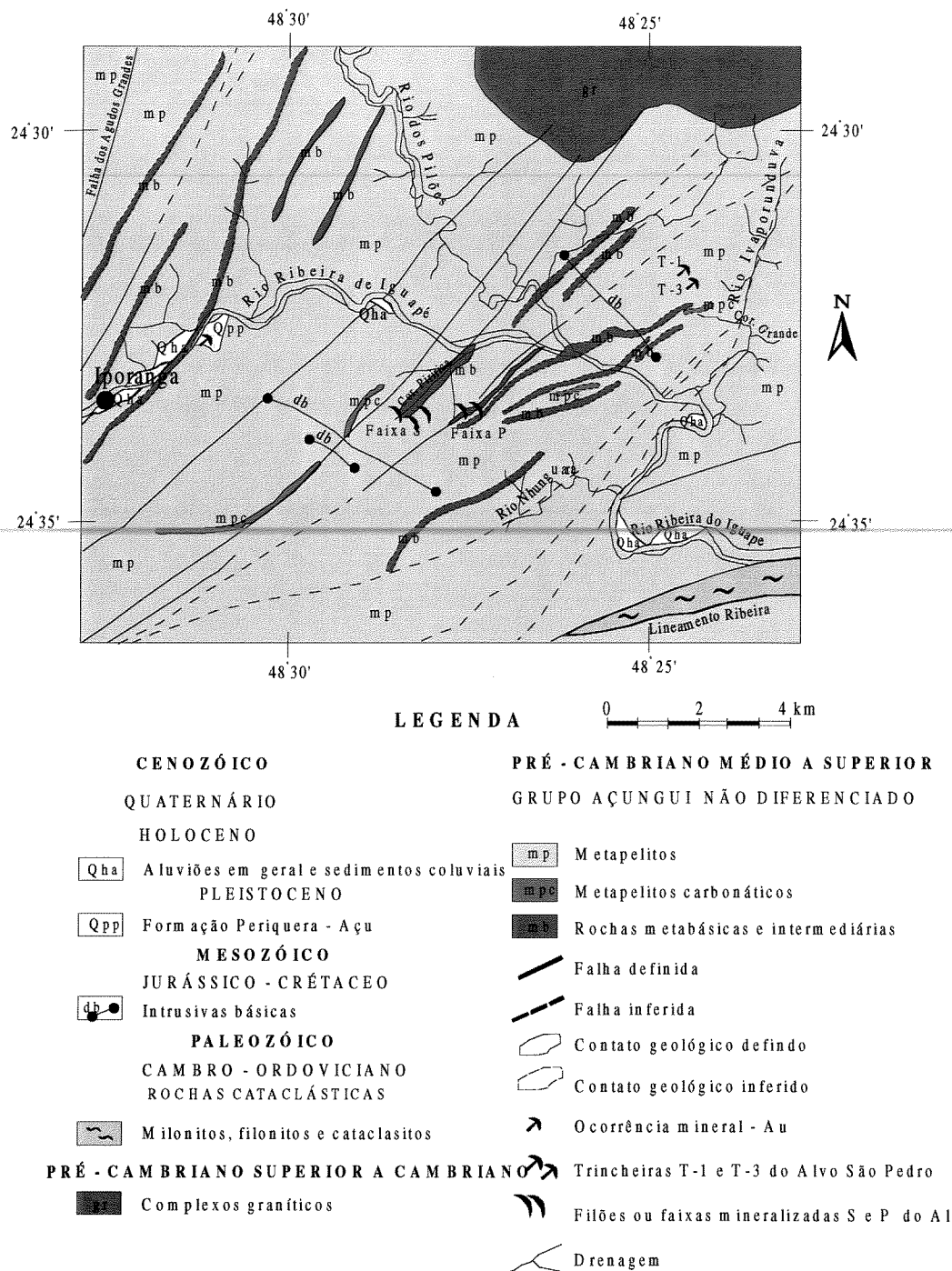


Figura 3: Mapa geológico simplificado da região do Piririca.
 Fonte: Nogueira (1992), modificado de CPRM (1982).

A alta compactação dessas rochas faculta a formação de fendas abertas através de tectonismo, receptivas à penetração de quartzo mineralizado e/ou estéreis. Os metabasitos constituem corpos alongados com espessamentos e estreitamentos locais.

Os contatos entre metabasitos e metapelitos são concordantes e, em geral, marcados por brechações com silicificação devido provavelmente ao comportamento diferencial dos metapelitos (plástico) e metabasitos (rígido) que sob ação de tectonismo (falhamentos e dobramentos) formam brechas na região de contato. Quando alterados, os metabasitos resultam em um solo vermelho e argiloso com fragmentos de rocha do substrato, enquanto que os metapelitos formam solo de cor creme e/ ou rósea.

A área das mineralizações localiza-se em termos estruturais entre duas faixas de cisalhamento transcorrente dextral de alto *strain*, conformando uma lente sigmoidal, denominada Unidade Piririca (Perrotta, 1996). Nesta lente encontra-se impressa uma foliação milonítica, anastomosada, de direção média N30°-55°E, que se verticaliza em direção às transcorrências. As zonas de cisalhamento definem duas direções de controle das mineralizações, representadas por filões de quartzo e carbonatos concordantes com a estruturação regional da área (N30-20E) ou discordantes desta, seguindo a direção N0-20E, possivelmente de fraturas P ou T rotacionadas.

Os filões apresentam ganga quartzo-carbonatada onde os sulfetos como pirita, arsenopirita e calcopirita principalmente encontram-se distribuídos de maneira heterogênea, com porções praticamente estéreis e outras com sulfeto maciço (Borin Jr. *et al.*, 1980 *apud* Schrank e Câmara, 1992).

A paragénese apresentada pelos metapelitos: clorita + sericita + quartzo, evidencia um metamorfismo de baixo grau. Nas rochas metabásicas a associação representada por actinolita + epidoto + albita + clorita corrobora este tipo de metamorfismo. Em alguns casos as rochas metabásicas apresentam relictos de hornblenda marrom e piroxênio cálcico incolor em cristais de actinolita, o que pode refletir as reações que afetaram as rochas básicas originais. Os piroxênios originais devem ter passado para hornblenda e esta para actinolita em reação retrometamórfica (no campo de grau fraco) na fácies anfibolito baixo (Nogueira, 1992).

Estudos sobre a mineralização aurífera na área.

Em 1982, a partir dos resultados das análises de metais em furos de sonda e amostras de canal, a CPRM revela a existência de uma íntima associação entre As-Au e entre Pb-Ag no depósito de Piririca. Este fato, segundo CPRM (1982), indicava uma associação preferencial do Au por minerais de minério de As, embora a possibilidade de uma associação com pirita e/ou outros sulfetos não fosse descartada. A existência de Au livre em forma de palhetas foi constatada em amostras de concentrados de batéia em aluviões do córrego Piririca II, que drena os filões P₂ e K, e em associação com a galena e/ou minerais da série proustita-pirargirita e tetraedrita, minerais detectados em calcografia. Verificou-se ainda, que a relação Ag/Au era $\geq 10:1$. Os teores de As determinados por colorimetria para as 28 amostras dos filões concordantes (P,S,H e L) variam de 0,25 a 7,2 % (CPRM, 1982).

Nogueira (1992) constatou uma associação entre o Au e sulfetos como a pirita e arsenopirita, colocando alguns aspectos relacionados com estes e suas associações com outros elementos como indicadores da temperatura das soluções mineralizantes. A relação de sulfetos (pirita e arsenopirita) com o ouro, assim como a natureza dos elementos relacionados Sb, As, juntamente com a baixa salinidade e o alto teor de CO₂ dos fluidos das inclusões sugerem que, de forma geral, as soluções mineralizantes poderiam ter-se formado em temperaturas entre 200 e 400°C podendo ser redutoras (alta razão $\Sigma\text{H}_2\text{S}/\Sigma\text{SO}_4^{2-}$) a levemente alcalinas. Sob essas condições, o Au poderia ser transportado na forma de tio-complexos do tipo $\text{Au}(\text{HS})_2^-$, $\text{HAu}(\text{HS})_2^-$ ou $\text{HAu}(\text{HS})_2\text{S}^{2-}$, os quais apresentariam alta solubilidade sob as condições acima citadas (Nogueira, 1992). Groves *et al* (1984) consideram que a precipitação de ouro sob essas condições pode ter acontecido devido a mudanças em f_s , f_{O_2} e pH provocadas pelas reações fluido-rocha encaixante. Entretanto, Perrota (1996) considera que, a gênese da mineralização é a devolatilização metamórfica da pilha vulcano-sedimentar, causada por um gradiente geotérmico anômalo elevado o qual possibilitou a extração de fluidos com ouro em solução. A percolação e deposição do Au foi facilitada por estruturas planares associadas a zonas de cisalhamento de orientação NE, tardias ao metamorfismo regional e precontemporâneas ao plutonismo granítico que deu origem ao Granitóide Agudos Grandes.

Perrota (1996) utilizando do sistema geográfico de informação (SIG) identificou, como principais parâmetros associados à mineralização aurífera, litotipos específicos como

metaultrabásicas e calciofilitos, anomalias geoquímicas de Ag, As, Pb, Cu, Cr e Ni e fraturas de direção NS entre outros. A correlação entre estes parâmetros permitiu definir a Unidade Piririca e dentro dela outros alvos prioritários como de alta probabilidade para a ocorrência de depósitos de Au. Moura (1997), através de estudos baseados também em SIG concorda com Perrotta (1996) quanto à potencialidade aurífera da região e considera, como litotipos favoráveis para a mineralização aurífera, aqueles associados a bacias anômalas com as seguintes associações: Cu-Pb-Zn-As, Cu-Pb-Zn-Co e Ni-Cu-Co e ainda sugere que a grande parte das áreas potenciais para ocorrência aurífera na região estão dispostas ao redor do batólito granítico Agudos Grandes e próximas a zonas de cisalhamento.

Estudos anteriores sobre metais em sedimentos no Piririca

A CPRM (1982) como resultado dos trabalhos de prospeção geoquímica para Au e metais associados como Cu, Pb e Zn, realizados na região indicou entre outros, como alvos mais prospectivos Piririca, correspondente à parte da faixa homônima localizada na margem direita do rio Ribeira de Iguape (Fig 1.1) e São Pedro que é a continuação da faixa na margem esquerda. Nesses alvos, a CPRM e o IPT realizaram trabalhos de prospeção geoquímica a partir de análises de metais em sedimentos de corrente entre outros, objetivando a busca de novas áreas potenciais para mineralização aurífera na região.

A partir da análise da fração inferior a 80 mesh, 104 amostras de sedimentos de corrente coletadas nas drenagens do alvo São Pedro, a CPRM (1982) obteve concentrações de até 240, 770 e 400 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de Cu, Pb e Zn respectivamente. No alvo Piririca, a partir de 160 amostras analisadas foram encontrados valores de até 230, 420 e 520 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de Cu, Pb e Zn respectivamente. Posteriormente, no período 1987-1993, a CPRM realizou outras determinações desses metais em sedimentos no alvo São Pedro, especificamente nas localidades São Pedro e Fazenda Vargens, nas bacias de captação dos rios Ivaporunduva e São Pedro (Lopes Jr. *et al.*, 1994). Neste caso foram utilizadas as mesmas condições analíticas de 1982 e uma granulometria de 32 mesh. Foram encontrados os seguintes teores $\text{Cu} > 109 \mu\text{g.g}^{-1}$, $\text{Pb} > 97 \mu\text{g.g}^{-1}$, $\text{Zn} > 191 \mu\text{g.g}^{-1}$ e $\text{As} > 100 \mu\text{g.g}^{-1}$. No alvo Piririca, o As foi também encontrado em sedimentos com concentrações elevadas IPT (1985), que variavam entre 33 e 550 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Devido à potencialidade aurífera da região do Piririca, os estudos de metais em sedimentos realizados até o momento na área visaram, essencialmente, a prospeção de Au. A área do

Piririca encontra-se no momento em licitação para futuros trabalhos de mineração aurífera mas não existem trabalhos que mostrem a influência dessas elevadas concentrações de metais em sedimentos sobre as drenagens locais ainda em período pre-mineração. Será que elementos tóxicos como As e Pb podem estar sendo levados ao rio Ribeira de Iguape pelas drenagens que cortam as mineralizações do Piririca?, Assim, se houver mineração na área sob quais condições estes metais tóxicos poderiam causar danos ao meio ambiente aquático da região? Estas perguntas constituíram a base da presente pesquisa.

IV. O ARSÊNIO NO AMBIENTE

Considerado um metalóide do grupo VA da tabela periódica, o arsênio, ocorre com relativamente baixa abundância na crosta (1,8 mg/kg), ocupando o 51º lugar na lista de elementos que ocorrem naturalmente (Williams, 1997).

Com quatro estados de oxidação entre (-3 e +5), o arsênio pode estar presente nos diversos ambientes naturais, rochas, solos, águas, atmosfera, plantas, organismos vivos e homem, formando geralmente compostos inorgânicos ao combinar-se com oxigênio, cloro e enxofre e compostos orgânicos quando combinado com átomos de carbono e outros elementos.

Antigamente considerado o rei dos venenos, o As era utilizado também em remédios para tratamentos de sífilis. Hoje, o arsênio é amplamente utilizado, p.ex. em compostos organoarsênicos para elaboração de pesticidas, assim como na preservação de madeiras (Cox, 1995).

A concentração de arsênio na maioria das rochas pode variar entre 0,5 e 2,5 mg.kg⁻¹ (Thornton *et al*, 1997), embora em sedimentos argilosos e fosforitas estes valores possam ser superiores, assim como, em alguns sedimentos marinhos de ambientes redutores, onde o As tende a concentrar-se, chegando a alcançar valores superiores a 3000 mg.kg⁻¹.

As concentrações médias de As decrescem de rochas sedimentares para rochas ígneas. Dentre as rochas sedimentares as maiores concentrações correspondem ao carvão e ao petróleo que lideram os maiores valores com 25 mg.kg⁻¹, seguidas pelos xistos argilosos com 13 mg/kg (Gonzalez & Monhemius, 1988). Nestas rochas o As pode coprecipitar com oxihidróxidos de ferro e sulfetos, como a pirita (FeS₂), entre outros. Talvez, esta possa ser a razão pela qual os depósitos de ferro, assim como os minérios de ferro sedimentar sejam ricos em arsênio.

O As por ser fortemente calcófilo pode aparecer formando fases próprias em sulfetos como realgar (As₄S₄) e ouro-pigmento (As₂S₃), consideradas as principais fases minerais primárias mono metálicas estáveis na maioria das condições de pH-Eh. O mais comum portador de As é a arsenopirita (FeAsS), a qual aparece com frequência associada a depósitos de Au, Cu, Sn, W, Ag, Zn e Pb (Williams, 1997).

O As pode também associar-se a metais do grupo da platina, mas fundamentalmente aparece vinculado a depósitos que contêm sulfetos. Embora a arsenopirita seja considerada o mais comum portador de As, a pirita (FeS₂) é denominada o principal portador deste metal na

maioria dos depósitos de sulfetos, podendo conter mais de 0,5 % de As por substituição do S na rede cristalina. Sulfossais como enargita, $(\text{Cu}_3\text{AsS}_4)$ e tennantita $[(\text{CuFe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}]$ e arsenitos como a trippkeite CuAs_2O_4 , são consideradas também fases minerais primárias de arsênio (Thornton & Farago 1997).

A alteração de sulfetos, a baixas temperaturas, como arsenopirita e realgar origina a formação de diversas fases minerais secundárias de As, entre elas os arsenatos que são consideradas os mais abundantes totalizando 60% do total de minerais de As conhecidos (mais de 200) (Thornton & Farago, 1997).

Outra fase secundária de As é a vanadinita, $[\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}]$, a qual pode conter mais de 13% de As, através da substituição em pequenas quantidades do VO_4^{3-} pelo AsO_4^{3-} ou PO_4^{3-} (Dana, 1969). A arsenolita (AsO_3), óxido já detectado na superfície dos grãos de arsenopirita em depósitos de sulfetos, constitui-se também num mineral secundário de As (Williams, 1997).

O arsênio pode estar presente no meio natural sob diferentes estados de oxidação (Gonzales and Monhemius, 1988). O As^{3+} aparece em arsenetos tais como, allemontita (AsSb), nicolita (NiAs) e domeykita (Cu_3As) entre outros, ou ainda em compostos gasosos como a arsina (AsH_3). O arsênio nativo (0) aparece associado a arsenetos de Ag-Ni-Co nativos.

O As^{3+} aparece formando compostos simples tais como: óxidos, sulfetos, arsenitos e sulfossais. Os sulfossais constituem a mais importante fonte de As, sendo a enargita e tennantita os mais comuns, embora a arsenopirita seja conhecida como o mais comum mineral de arsênio, sendo um dos primeiros a se formar.

O As^{5+} é o estado de oxidação mais comum em que aparece o metal no meio natural, dado que sob este estado ele aparece nos arsenatos.

Os arsenetos e o arsênio nativo são próprios de depósitos endógenos enquanto que os arsenitos e arsenatos são próprios de depósitos supergênicos. Os arsenitos possuem um estreito intervalo de estabilidade termodinâmica e são menos abundantes do que os arsenatos.

Os arsenatos ocorrem usualmente ao longo de falhas, fraturas e filões, e podem ocorrer também em depósitos hidrotermais como é o caso de alguns depósitos de escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

A origem dos arsenatos não tem sido bem definida; alguns autores Gonzales & Monhemius (1988) consideram que eles podem ter-se formado *in situ* como um produto da oxidação dos arsenetos e sulfoarsenetos p.ex. arsenosiderita $[\text{Ca}_3\text{Fe}_4(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, mas também podem

ter-se originado como resultado da decomposição destes, seguida pela dissolução e transporte de As com eventual reprecipitação em outro lugar como um arsenato como a guerinita $[\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$. Arsenatos hidratados como scorodita $(\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ e sulfoarsenatos como beudantita $[\text{PbFe}(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6]$ são considerados os mais comuns minerais secundários de As (Williams, 1997).

No meio natural têm sido relatados arsenatos de Al, Bi, Be, Ca, Cu, Co, Fe, Hg, Mn, Mg, Ni, Pb, Zn e U, mas os mais abundantes são os de Ca, Fe, Mn e Pb, destacando-se entre os mais comuns a scorodita $(\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, annabergita $[\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$, e erytrita $[\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ (Gonzales & Monhemius, 1988).

A annabergita é um produto de oxidação de arsenetos de níquel, enquanto que a scorodita é o produto de oxidação da arsenopirita, loellingita, realgar, etc. As reações de oxidação envolvidas na formação de scorodita são complexas e não inteiramente compreendidas. Ela é estável sob condições ácidas e decompõe-se em hidróxido férrico a $\text{pH} > 3$.

A erytrita é o produto de oxidação da cobaltita e de arsenetos de cobalto e sulfossais, contém geralmente Ni e Mg como impurezas e ocorre em forma de massas terrosas de material cristalino fino, em pó e constituem-se um indicador na exploração para mineralização de cobalto.

Muitos arsenatos têm sido reportados somente em certos depósitos minerais, p.ex. os arsenatos de manganês descritos em Langban (Sweden), Franklin and Sterling Hill, (New Jersey) (Gonzales & Monhemius, 1988).

Em águas frescas a concentração de As pode variar entre $1\text{-}10 \mu\text{g L}^{-1}$, mas em áreas de mineralização de sulfetos e mineração, os valores podem ser superiores, oscilando entre $100\text{-}5000 \mu\text{g L}^{-1}$ (Thornton & Farago, 1997).

Sob condições de potenciais redox (Eh) moderados ou altos, o As pode ser estável em uma série de oxianions pentavalentes (arsenatos) os quais podem ser transportados principalmente como material dissolvido ou sedimento em suspensão p.ex: H_3AsO_4 ($\text{pH} < 3$ Eh $> 500\text{mV}$), H_2AsO_4^- ($\text{pH} 3\text{-}7$ Eh $> 250\text{ mV}$), HAsO_4^{2-} ($\text{pH} 7\text{-}12$, Eh $> -300\text{ mV}$) e AsO_4^{3-} ($\text{pH} > 12$ Eh $> -600\text{ mV}$). Porém, sob condições redutoras (ácidas e medianamente alcalinas) predominará a espécie trivalente de arsenito (H_3AsO_3) (Williams, 1997).

Devido ao metabolismo microbial de espécies inorgânicas, diversos compostos orgânicos de As podem também ter lugar nas águas, porém o aporte de As deles às águas é usualmente

pequeno (<10%). Estes compostos constituem espécies metiladas entre as que se destacam os ácidos metilarsênico ($\text{CH}_3\text{H}_2\text{AsO}_3$) e dimetilarsênico [$(\text{CH}_3)_2\text{HAsO}_2$] (Williams, 1997).

A retenção de As em solução é controlada pela coprecipitação com elementos como Fe, Ba, Co, Ni, Pb e Zn, sendo o ferro e o bário particularmente importantes devido à sua baixa solubilidade em produtos de arsenato. Algumas reações coloidais podem estar envolvidas na precipitação de escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a qual é muito utilizada em gel captadores de As em detritos ricos em arsenopirita (FeAsS) (Williams, 1997).

Em ambientes aquáticos a relativa eficiência com a qual as espécies individuais de As são adsorvidas por óxidos amorfos é dependente do pH, mas de forma geral decresce de arsenatos, para espécies organoarsênicos e arsenitos (Williams, 1997).

A concentração normal de arsênio em solos pode variar entre 1-40 mg kg^{-1} (Williams, 1997). Sua principal fonte são os materiais parentais dos quais estes são derivados. Em regiões próximas a depósitos minerais com presença de sulfeto, a concentração de As no solo pode ser superior a 8 000 mg kg^{-1} (Thornton & Farago, 1997). Além destes fatores, o vento, ao transportar e depositar resíduos de processos industriais, assim como também a ação de pesticidas a base de arsênio, colaboram com um aporte antropogênico no aumento da concentração de arsênio no solo.

Outros fatores como a queima não controlada de minérios (sulfeto e carvão contendo arsênio) durante os processos de beneficiamento mineral destaca-se entre os processos industriais que mais poluentes emitem à atmosfera e posteriormente ao solo. Na execução destes processos, é liberado à atmosfera trióxido arsênio, o qual pode reagir no ar com óxidos básicos, p.ex. óxidos de metais alcalino terrosos, para formar arsenatos que posteriormente podem ser depositados no solo. Um exemplo de poluição do solo, como resultado da queima descontrolada de minérios, constituem as áreas mineralizadas de Cornwall onde as concentrações de arsênio nas superfícies dos solos superam as 2 500 mg.kg^{-1} . Nas regiões vizinhas a locais de antigas queimas de minério e de pilhas já queimadas (*smelter stacks*) a concentração de As oscila entre 0,1 e 1,0 %, podendo ser superiores (Thornton, 1997).

A estabilidade das espécies de arsênio no solo depende de fatores como: potencial de oxidação (Eh), acidez (pH), e tipo e disponibilidade de componentes adsorventes presentes no solo (Nriagu, 1994). Sob condições oxidantes as espécies mais estáveis de As em solo serão os arsenatos (AsO_4^{3-}) amplamente adsorvidos por argilas e óxidos férricos.

Galba & Polacek (1973) mostraram uma correlação positiva entre o incremento da adsorção de arsenatos em solos com o incremento de partículas de argilas, especialmente nas de diâmetro $< 0,001$ mm, sendo a montmorillonita a que mostrou uma maior adsorção de ânions AsO_4^{3-} e AsO_3^{3-} , com um pico de adsorção a valores de pH próximo de 5. Essa relação entre as argilas e os arsenatos no solo, influi negativamente no desenvolvimento de diversas espécies biológicas. É por isto que a existência e composição das argilas no solo são considerados os fatores principais que influem na toxicidade biológica de metais pesados no solo (Huang, 1994).

Sob condições redutoras são os arsenitos (AsO_3^{3-}) os compostos de arsênio predominantes (Thornton, 1997) porém, podem existir também em menor proporção arsenatos, uma vez que o processo de redução de arsenato para arsenito é lento e os sistemas do solo podem não estar em equilíbrio, possibilitando a existência de ambas espécies. Por outro lado, também espécies metiladas de As poderão ter lugar no solo, graças a ação de micro-organismos, os quais através do processo de metilação podem alterar o estado de oxidação do As no solo formando novos compostos, em função de predominantes condições de oxidação ou redução.

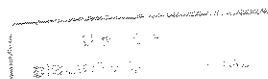
A ação dos agentes do intemperismo sobre as fontes de arsênio favorece a liberação deste metal para as águas. Seu uso inconsciente, seja para irrigação de solos ou como água potável, pode entrar na cadeia alimentar humana e provocar riscos significativos à saúde. Em escala internacional, os limites permissíveis de metais pesados em águas potáveis, têm diminuído ao longo dos anos, dada a evidência de impactos crônicos a baixas exposições. No caso do arsênio, países como Brasil, Canadá e EU possuem um limite permissível de As em águas potáveis de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$, mas a Organização Mundial da Saúde (WHO) estabeleceu recentemente esse limite em $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Williams, 1997). Em diversas regiões do mundo, a ingestão de águas com doses elevadas de As, tem manifestado distúrbios na saúde das populações locais, como p.ex. diversos tipos de câncer, fundamentalmente de pele, afecções nas mucosas, no sistema nervoso, medula e coração.

Estudos realizados em localidades destas regiões, têm mostrado uma associação direta entre as áreas afetadas e a existência no substrato de rochas e minerais enriquecidas em arsênio. A seguir alguns exemplos de Thornton *et al.* (1997).

- No sudeste da Taiwan nos anos 60 foi demonstrada uma relação direta entre altas concentrações de As em amostras de águas de poços artesianos e câncer de pele, ceratoses e um tipo de gangrena chamada *blackfoot*. Trabalhos posteriores mostraram novamente uma

relação entre a alta exposição de As e o câncer de bexiga e de outros órgãos. A fonte de As foi atribuída ao material piritoso ou xistos pretos que ocorrem nos estratos da área.

- No nordeste do Chile, na região de Aracamenan, perto de Calama foi reportado arsenismo crônico em populações expostas a elevadas concentrações de As ($100\text{--}800\ \mu\text{g.L}^{-1}$) em águas superficiais (rios e riachos) utilizados como água potável e para irrigação. As fontes do As foram consideradas os sedimentos vulcânicos, minerais e rochas da região. A maioria do As presente estava em forma de arsenato, e em menor proporção como arsenito. Amostras de cultivos (batata e couve) apresentaram valores superiores a $0,9\ \mu\text{g.g}^{-1}$ de As.
- Na região conhecida como a Pampa hundida na província de Córdoba, Argentina, os conteúdos de As em águas variam entre $100\text{--}316\ \mu\text{g.L}^{-1}$, com valores máximos de $3\ 810\ \mu\text{g.L}^{-1}$ As. Nestas águas, caracterizadas como alcalinas, os valores mais elevados de As correspondem-se também com os valores mais elevados de Na e K. A contaminação destas águas se atribui às rochas da região, cuja concentração de As varia entre $5,5$ e $37,3\ \text{mg.kg}^{-1}$ e a vidro vulcânico riolítico com valores entre $6,8\text{--}10,4\ \text{mg.kg}^{-1}$ de As.



V. MATERIAIS E MÉTODOS

De caráter local, o estudo geoquímico-ambiental de caracterização das fontes e distribuição do arsênio na área, foi realizado a partir da coleta de três materiais: amostras dos minérios primário e oxidado e rochas encaixantes, águas e sedimentos de corrente.

O reconhecimento geológico da área foi efetuado em três campanhas de trabalho de campo, realizadas ,alternativamente, em épocas de chuva e estiagem nos seguintes períodos: Setembro 97, Março 98 e Novembro 98. As estações e locais de amostragem podem ser observados na Fig.5.1.

Para o estudo dos minérios primário e oxidado foram coletadas 13 amostras de afloramentos das faixas mineralizadas S e P do alvo Piririca e nas trincheiras T-1 e T-3 do Alvo São Pedro (Fig. 5.1). Na amostragem do minério primário foram também utilizadas 18 amostras das faixas mineralizadas obtidas de furos de sonda realizados pelo projeto Eldorado (CPRM ,1982).

Para a amostragem de águas e sedimentos de corrente foram escolhidas 13 estações distribuídas entre as cidades de Iporanga e Eldorado da seguinte maneira (Fig. 5.1): no rio Ribeira de Iguape, na cidade de Iporanga (1) , na fazenda Vovó Julia (2), na cidade de Itapeúna (11), no local Porto de Areia (12) e na cidade de Eldorado (13). No alvo Piririca, nos córregos Piririca I (3), II (4) e III (5). No alvo São Pedro, nos rios São Pedro e nos seus afluentes os córregos Fininho (6) e Tiatã (7) e no ribeirão São Pedro (8) e rio Ivaporunduva em dois locais, no seu próprio curso (9) e no seu afluente o córrego Água Limpa (10). Exceto as estações 1, 11 e 13 que foram amostradas só para águas, em cada estação foram coletadas uma amostra de água e uma de sedimento. No total, 26 amostras de água (8, 10 e 8) e 19 de sedimento (9 e 10 nas duas primeira campanhas) foram coletadas na área de estudos.

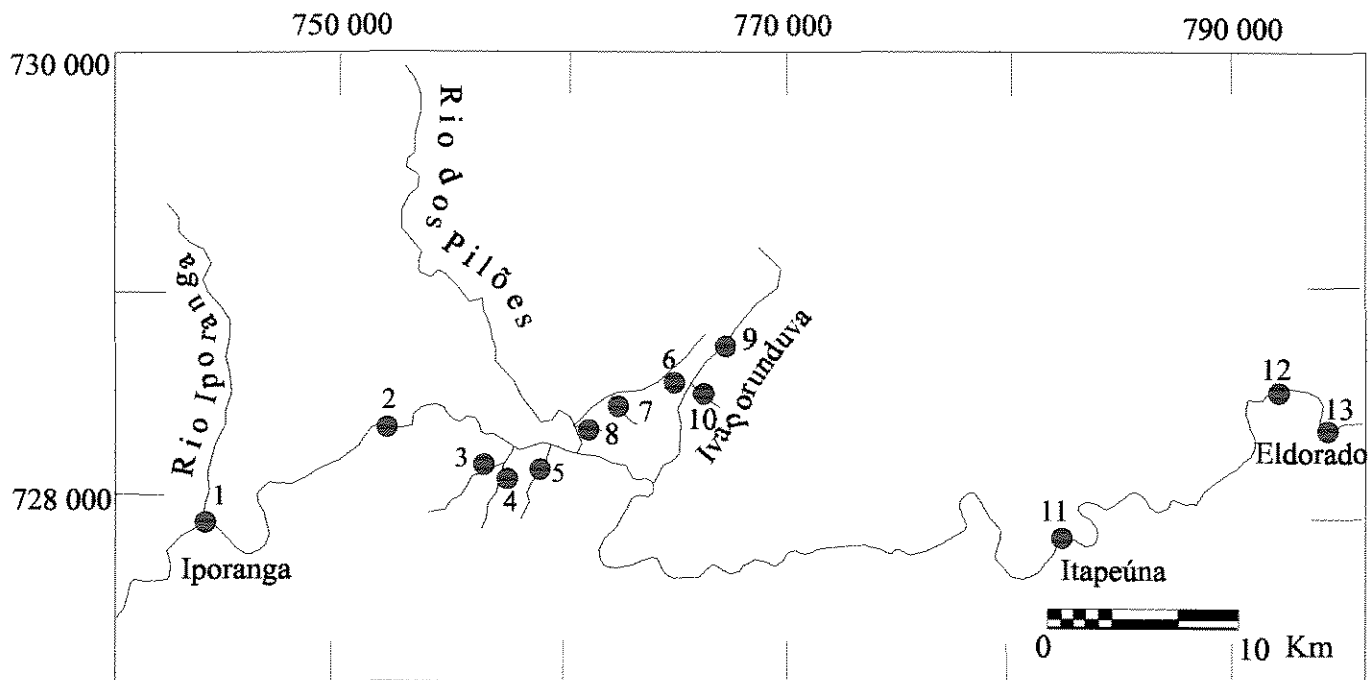


Figura 5.1: Localização das estações de amostragem Iporanga (1), Fazenda Vovó Julia (2), Córregos Piririca I, II e III (3, 4 e 5), Córrego Fininho (6), Córrego Tiatã (7), Ribeirão São Pedro (8), Rio Ivaporunduva (9), Córrego Água Limpa (10), Cidade de Itapeúna (11), Porto Areia (12), Cidade do Eldorado (13).

Materiais

• Minérios

O estudo dos minérios foi orientado para a determinação de fases portadoras de As nas assembleias de sulfetos e nos produtos oxidados. A existência destas fases juntamente com os processos de alteração sofridos pelas mesmas durante a oxidação poderiam constituir verdadeiras fontes de aporte de metais para o meio ambiente aquático da região de estudo.

• Água

A importância do estudo de águas deve-se ao fato de que as águas do rio Ribeira do Iguape são utilizadas não só para irrigação de solos, mas também para uso doméstico. Além disto, a população da região inclui na sua dieta alimentar peixes de diversas espécies provenientes desse rio.

Estudar a concentração de As nas drenagens que cortam os alvos mineralizados, assim como no rio Ribeira de Iguape, permitiria caracterizar, através de estudos comparativos com trabalhos anteriores, a existência de aporte de As da região do Piririca ao rio Ribeira de Iguape. Os valores obtidos poderiam ser comparados não só com limites permissíveis estabelecidos nacionalmente pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) para As em águas (50 µg/l), mas também com limites internacionais dados pela Organização Mundial da Saúde (WHO) (10 µg/l) para água potável.

A medição dos parâmetros físicos e químicos nas águas permitiriam caracterizar a qualidade das águas da região para a conservação da vida aquática. Desta forma, as amostras de água foram coletadas em todos os casos, nos primeiros 20 cm a partir da superfície do rio. A coleta foi feita em garrafas de 1500 mL de polietileno tereftalato (PET) e polipropileno (PP). Previamente às coletas, as garrafas foram limpas com HCl, HNO₃ e água destilada (Moody, 1977), sendo posteriormente conservadas em sacos plásticos de polietileno selados até o momento da amostragem.

As amostras não filtradas foram acidificadas logo após a coleta com uma solução de HNO₃ (1:10) até pH<3, com o objetivo de solubilizar todo o As presente tanto na água como no material em suspensão, para determinação de As total. As amostras filtradas foram coletadas com ajuda de uma seringa descartável plástica sem agulha 25 mL, sendo o conteúdo seguidamente transferido através de filtro também descartável com diâmetro de poro 0,45 µm, para um cadinho

de politetrafluoretileno (PTFE) de 50 mL. Estes foram tampados, identificados e estocados em isopor com gelo até chegada ao Laboratório Geoquímico do IG, onde as amostras foram conservadas em geladeira até o momento das análises. Este tipo de amostragem possibilita a conservação da amostra até por 30 dias. Foram utilizados brancos com água deionizada para controle. Todo o material utilizado foi previamente limpo segundo metodologia do fornecedor (IBRAS-CBO).

Os parâmetros temperatura, pH, condutividade, OD (oxigênio dissolvido) e turbidez foram medidos (HORIBA, modelo U-10) no momento da coleta das amostras (Novembro/98).

• Sedimentos de corrente

Os sedimentos de corrente, por serem captadores e transportadores de metais tornam-se fonte potencial de contaminação em sistemas aquosos, portanto, foram considerados também materiais de interesse na presente pesquisa. Foram coletadas amostras desse tipo de material com o objetivo de estudar a concentração de As e a presença de espécies minerais primárias ou secundárias, cuja comparação com o minério primário permitiria inferir sobre a existência de aporte de As dado pela região do Piririca aos cursos de água da região.

Para a coleta de amostras de sedimentos de corrente foram utilizadas pá e bandeja plásticas, sendo escolhidos para a amostragem os locais com predominância de processo de sedimentação que permitisse coletar a porção mais fina dos sedimentos. Essa fração (silte e argila) é referida na literatura (Huang, 1994), como a de maior capacidade de adsorção de íons de arsênio e metais. As amostras foram conservadas em frascos de polietileno de 1L que seguiram a mesma metodologia de limpeza das garrafas de água. Na coleta, o volume da amostra era completado com água do rio, com o objetivo de manter a amostra por mais tempo com as condições físico-químicas do local de amostragem. Finalmente, as garrafas eram seladas, identificadas e estocadas.

Métodos analíticos

Petrografia, MEV e DRX

Através da microscopia óptica convencional e com a ajuda do microscópio óptico marca JENAPOL do Laboratório de Microscopia do IG/UNICAMP, um total de 21 lâminas foram descritas para o estudo das assembléias minerais dos minérios. Um detalhamento das fases

minerais de interesse foi realizado através da microscopia eletrônica de varredura em 7 amostras selecionadas. Este estudo foi realizado utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo LEO -430i do IG/UNICAMP. Esse estudo complementou o anterior e permitiu a identificação de novas fases portadoras de As, especialmente no minério oxidado.

A técnica da MEV foi também utilizada com sucesso para a análise de As em grãos de titanita, leucoxênio e oxihidróxidos de ferro entre outros minerais, selecionados da fração pesada não magnética das amostras de sedimentos SS-2 e SS-4.

Objetivando determinar os tipos de argilas e oxihidróxidos de ferro possíveis captadores de As nos sedimentos foi utilizada a análise de DRX. Para este fim, foi utilizado aproximadamente 1g da fração < 63 µm de 3 amostras selecionadas (SS-3, SS-7 e SS-8) entre aquelas que apresentaram as concentrações mais elevadas de As, a partir de resultados de ICP-OES. Para a análise, as amostras foram levadas à granulometria de pó fino com ajuda do almofariz de ágata. Os materiais em pó foram então montados manualmente em porta amostras de aço inox para a análise. A metodologia seguida na preparação das amostras e realização das análises é a utilizada no Laboratório Geoquímico do IG/UNICAMP. Foi utilizado um Difratorômetro de raios X modelo URD 6.

Espectrometria de Emissão Atômica (ICP-OES) e Cromatografia

Nas amostras de sedimentos de corrente, um grupo de elementos (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sc, Sn, Sr, Ti, V, W, Y, Zn e Zr) foi determinado por ICP-OES, com o objetivo de estudar o comportamento do arsênio em relação aos elementos maiores e traços. As análises foram realizadas pela GEOSOL utilizando-se água régia para dissolução das amostras. Também, através desta técnica e cromatografia de íons, uma série de metais Ba, Ca, Pb, Sr, Fe, Mg, Mn e Si e de ânions F⁻, Cl⁻, B³⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ foram determinados nas amostras de água coletadas em Novembro /98 nos laboratórios da CPRM-RJ.

Espectrofotometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos (HG -AAS)

Os teores de As total em águas e sedimentos foram determinados no Laboratório de Geoquímica do IG/UNICAP utilizando-se um gerador de hidretos modelo VGA 77-(VARIAN) acoplado ao Espectrofotômetro de Absorção Atômica modelo AA12/1475 (VARIAN), de acordo com o procedimento proposto por Zambello *et al.* (1999). Os parâmetros de otimização para o

instrumento, são mostrados na Tabela 5.1. O limite de detecção do Gerador de Hidretos para água foi $0,7 \text{ ng.mL}^{-1}$ e para sedimento $0,2 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$

Tabela 5.1. Parâmetros instrumentais utilizados em HG-AAS

Espectrofotometria de Absorção Atômica		Gerador de Hidretos	
Comprimento de onda	193,7 nm	Fluxo argônio	100 mL min^{-1}
Corrente da lâmpada	10 mA	Pressão de argônio	50 psi
Fenda	0,5 nm	Tempo de espera	35 s
Gás suporte	Ar	Tempo de leitura	3 s
Gás combustível	Acetileno	Tempo de limpeza	50 s
Correção Background	-	Vazão- NaBH_4	1 mL min^{-1}
		Vazão HCl	1 mL min^{-1}
		Vazão amostra	9 mL min^{-1}

Ainda segundo Zambello *et al.* (1999), para a preparação da curva de calibração do equipamento foram utilizados como reagentes soluções de As com concentração de $1\,000 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$, preparadas a partir de ampolas Titrisol (Merck), soluções de HCl (10 mol.L^{-1}) e de NaBH_4 (0,6 %). Materiais de referência internacionais de águas e sedimentos foram também utilizados entre as leituras, com o objetivo de comprovar a precisão do método e a qualidade das análises. Uma relação das amostras de referência utilizadas nas análises pode ser observada na Tabela 5.2.

Determinação de perda ao fogo (%PF).

O procedimento adotado foi o de rotina seguido pelo Laboratório de Geoquímica do IG/UNICAMP. Aproximadamente 2g de sedimento foram pesados, secos e calcinados por 1h e meia para posteriormente ser determinada a percentagem de perda ao fogo.

Tabela 5.2. Relação de amostras de referência de águas e sedimentos utilizadas na determinação de arsênio total (HG-AAS). As incertezas associadas com os resultados obtidos referem-se a um desvio padrão, obtida na repetição da leitura (n).

Amostra	Digestão total	
	Encontrado($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Recomendado($\mu\text{g.g}^{-1}$)
STSD-1	$23,4 \pm 0,10$ (n=5)	23
	$23,5 \pm 1,15$ (n=5)	
STSD-2	$34,5 \pm 0,46$ (n=10)	42
	$36,9 \pm 0,32$ (n=10)	
STSD-3	$28,3 \pm 1,39$ (n=5)	28
STSD-4	$27,4 \pm 1,26$ (n=5)	15
	$12,4 \pm 0,19$ (n=10)	
	$12,7 \pm 0,11$ (n=10)	
SRM 1646 a	$6,20 \pm 0,18$ (n=5)	$6,23 \pm 0,21$
	$6,38 \pm 0,24$ (n=5)	

VI. CARACTERIZAÇÃO DOS MINÉRIOS

Serão apresentados neste capítulo os resultados dos estudos petrográficos (microscopia ótica e MEV) e químicos (análises por MEV-EDS) das amostras do minério primário e seus produtos de alteração supergênica.

Esses estudos tiveram por objetivo analisar os sulfetos, suas associações, e as transformações minerais sofridas pelos mesmos durante o processo de oxidação, buscando identificar as fases minerais portadoras de As. A seguir na Tabela 6.1 são listados os minerais identificados nas amostras de minérios bem como descritas as fases minerais principais.

MINÉRIO PRIMÁRIO

O minério primário é constituído principalmente por pirita, arsenopirita, calcopirita, galena e esfalerita distribuídos numa matriz quartzo-micácea-carbonática com clorita. A composição mineralógica estimada desse minério pode ser vista na Tab. 6.1.

Tabela 6.1 : Composição mineralógica estimada do minério primário.

MINÉRIO PRIMÁRIO (N=11)	
Minerais (%)	
Quartzo	0-40
Mica (biotita e sericita)	0-15
Clorita	0-10
Pirita	0-10
Arsenopirita	0-8
Calcopirita	0-5
Pirrotita	0-5
Esfalerita	0-3
Galena	0-2
Marcassita	0-1
Sulfossais de As,Sb,Pb e Bi	0-1
Ilmenita	0-1
Covelita	0-1
Calcosita	0-1
Turmalina	Tr
Ouro	Tr
Zircão	Tr
Monazita	Tr
Titanita	Tr

Associação pirita (Py)-arsenopirita (Apy)-ouro (Au)- galena (Gn)

A pirita apresenta-se geralmente formando grãos subhedrais de tamanho variável (10-300 μm) , usualmente cortados por Apy na matriz quartzo-micácea carbonática. Localmente, observa-se também a pirita recristalizada.

A arsenopirita ocorre em forma de cristais geralmente euhedrais a subhedrais que variam entre 25-70 μm , mostrando-se às vezes recristalizada, formando finíssimas trilhas nos veios de quartzo. Já a galena (Gn) aparece geralmente preenchendo cavidades fundamentalmente na arsenopirita e na pirita. Associada à arsenopirita, a galena pode aparecer também como finíssimas vênulas ou preenchendo interstícios entre os cristais . O ouro (Au), por sua parte, foi identificado somente como inclusão na arsenopirita e na pirita (Fig. 6.1).

Associação Pirita (Py)-calcopirita (Ccp)-sulfossais (Ss)-esfalerita (Sp)

Associada a megagrãos de pirita recristalizada, a calcopirita ocorre como finas vênulas de dimensões entre 5-30 μm . Nessas vênulas foi identificada, através do MEV-EDS, esfalerita, com diferentes tons de cinza, provavelmente decorrentes das diferentes concentrações de Fe identificadas neste mineral, além de microgrãos de sulfossais (10-20 μm), de cor verde claro, provavelmente do grupo tennantita-tetrahedrita (S, Pb, Sb, Fe, Ni ,Cu, Bi e Ag), freibergita [(Cu, Ag, Fe)₁₂Sb₄S₁₃] e annivita, dada a presença de Bi (Figura 6.2).

Associação pirrotita (Po) – calcopirita (Ccp)- sulfossais (Ss)

A pirrotita e a calcopirita constituem uma associação bastante comum no minério primário. Ambos minerais formam grãos anedrais orientados, de tamanhos variáveis, entre 10-100 μm a Ccp e entre 10-200 μm a Po. Associada à calcopirita foram também identificados, através do MEV-EDS, sulfossal de As, provavelmente tennantita (Cu, Fe)₁₂As₄S₁₃ (Fig. 6.3).

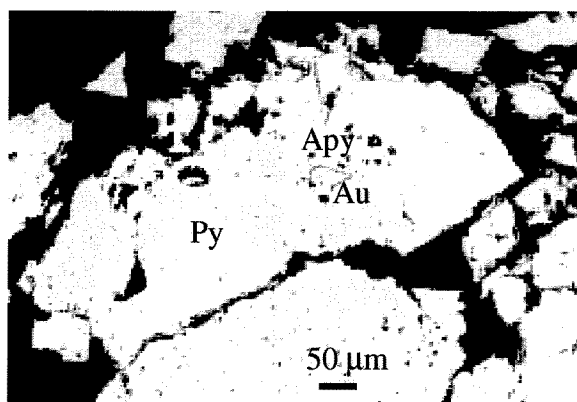


Figura 6.1. Fotomicrografia (LN) da amostra RT/P-M-18 da faixa mineralizada S-1, alvo Piririca, mostrando grão de pirita euhedral (Py) com inclusão de arsenopirita (Apy e ouro (Au).

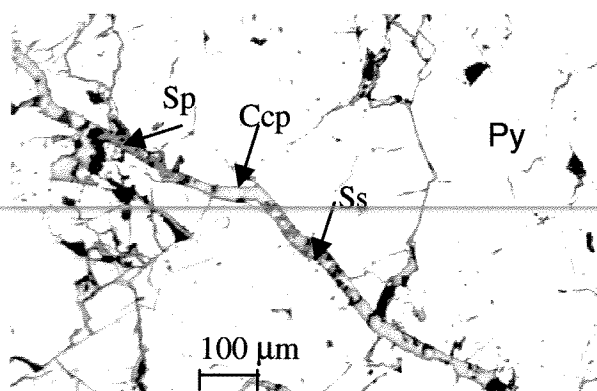


Figura 6.2. Fotomicrografia (LN) da amostra RT/P-F.9-110.70 da faixa mineralizada P-2, alvo Piririca, mostrando megagrãos de pirita recristalizada (Py) cortados por finas vênulas de calcopirita (Ccp) contendo esfalerita (Sp) e prováveis sulfossais (Ss).

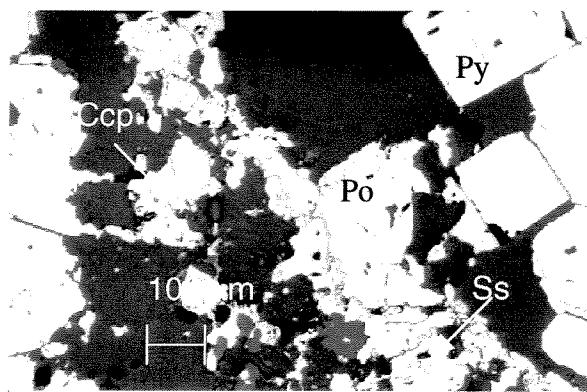


Figura 6.3. Fotomicrografia (LN) da amostra RT/P-F.9-110.70 da faixa P-2, alvo Piririca, mostrando pirrotita (Po) associada a calcopirita (Ccp) e sulfossais (Ss), à direita cristais de pirita (Py) .

MINÉRIO DE TRANSIÇÃO

O estudo do processo de transformação do minério primário em minério oxidado na região de Piririca esteve centrado na Apy por ser este o principal mineral de As do minério primário. Essa transformação da Apy acontece através de diferentes estágios de alteração do mineral, sendo regida pela passagem gradual de As^{3-} a As^{5+} , este originado graças à oxidação parcial ou quase total das bordas do mineral, dando lugar à formação de novos minerais. Os principais exemplos destas transformações são mostrados a seguir.

Transição arsenopirita (Apy) – escorodita (Esc)

Essa passagem foi observada em pouca proporção e mostra-se em grãos euhedrais de arsenopirita (30-240 μm) que ao se oxidarem são alterados a um mineral de cor cinza claro. Essa oxidação ocorre tanto na superfície dos grãos quanto ao longo das fraturas dos mesmos. Os elementos químicos presentes nesse material oxidado são O, As e Fe (Fig. 6.4) podendo tratar-se, possivelmente do arsenato de Fe escorodita $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Transição arsenopirita (Apy)- minerais da família alunita-jarosita (grupo da beudantita, Bdt).

Constitui a alteração mais comum observada na arsenopirita, dando-se em diversas proporções das bordas em direção ao núcleo do mineral e seguindo as fraturas (Figura 6.5). A composição química desse material de alteração é dada por O, S, As, Pb e Fe, o que sugere a provável presença de um mineral da família alunita-jarosita, e dentro dela, do grupo da beudantita (Bdt) ou woodhouseita. Através da cartografia de elementos como S, Fe, Pb e As (MEV-EDS), foi comprovada uma marcada associação de Pb e O nos locais da Bdt e dentro desta nos de coloração mais clara (Figura 6.5), enquanto os demais elementos ocorrem em maior proporção em direção à parte mais interna do grão de Apy. Foi constatado também um enriquecimento de As e Pb em direção às bordas da Bdt. Como resultado da alteração mais avançada da Apy, durante o processo de transição à Bdt, notou-se que este mineral (Bdt) neoformado pode ocorrer substituindo quase totalmente a arsenopirita, restando apenas um núcleo do mineral primário (Figura 6.5 extremo superior direito).

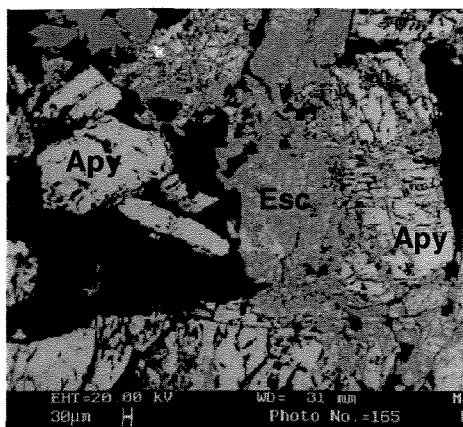


Figura 6.4 Imagem do MEV, amostra RT/P-M-18 da faixa S-1, alvo Piririca, mostrando alteração da arsenopirita (Apy) à escorodita (Esc) na zona de transição.

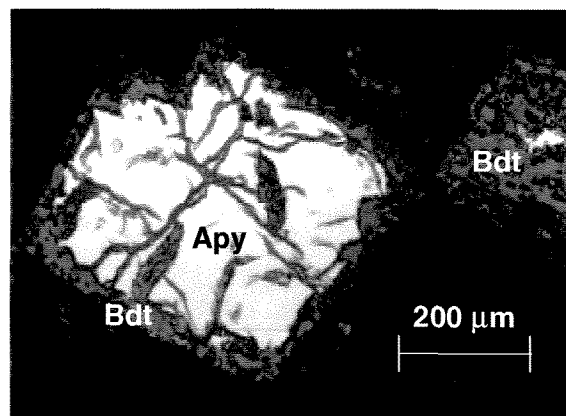


Figura 6.5. Fotomicrografia da amostra RT-P-M-15, faixa mineralizada S-5, alvo Piririca, mostrando arsenopirita (Apy) euhedral alterando-se nas bordas e fraturas ao sulfato de Pb e Fe, possível beudantita (Bdt). No grão da direita um estado mais avançado de alteração da Apy, quase totalmente oxidada à Bdt.

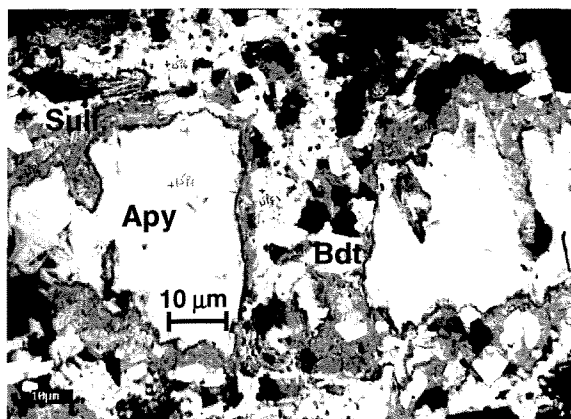


Figura 6.6. Imagem do MEV, amostra RT-P-M-15, faixa mineralizada S-5, alvo Piririca, mostrando na zona de transição a alteração da arsenopirita (Apy) para sulfato de cobre enriquecido em Fe e As (Sulf). Pequenos cristais de beudantita (Bdt) imersos no material esbranquiçado mostram espectro semelhante ao desses cristais

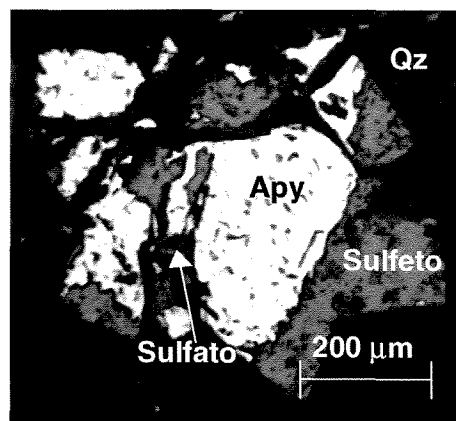


Figura 6.7. Fotomicrografia da amostra RT-P-M-15 mostrando arsenopirita (Apy) e sulfeto de Cu alterando-se nas bordas e dando origem a minerais da família alunita-jarosita

Nesse caso, o enriquecimento de As e Pb mostrou o mesmo comportamento que no caso anterior, e em ambos os casos a forma euhedral do mineral ainda é conservada.

Por outro lado, uma transição mais agressiva da Apy para minerais da família da alunita-jarosita pode também acontecer sem a conservação da forma original dos grãos.

A Apy pode ser quase totalmente destruída e alterada primeiramente a um sulfato de Cu (Fe e As) e, posteriormente, a um arsenato, provavelmente Bdt (Fig.6.6). A arsenopirita é corroída por um material composto por Cu, O, S, As e Fe indicando a provável presença de minerais da família alunita-jarosita. Envolvendo esse mineral, outro material composto de O, Pb, Al, As, Cu indicou a possível presença de minerais do grupo da beudantita.

Em cartografia de elementos para As, S, Fe e Al (MEV-EDS) obteve-se uma associação de As e S aos locais da Apy e do mineral da família alunita-jarosita, enquanto Fe e As, em menor proporção, revelam os locais da Bdt. Foi identificado também Al e O na borda mais externa do antigo grão de Apy, provavelmente derivados da Bdt pré-existente.

Uma transformação diferente foi observada na Apy, antes de ser alterada ao mineral da família alunita-jarosita. A Apy chega a ser quase totalmente substituída por outro sulfeto de Cu e Fe de coloração verde azulado, provavelmente covelita (Fig. 6.7), e, finalmente ambos sulfetos são então corroídos e alterados nas bordas por um mineral, cuja composição química é similar à apresentada pelo mineral acima citado da família alunita-jarosita.

MINÉRIO OXIDADO

Está constituído fundamentalmente por bandas de aproximadamente 60 μm de oxihidróxidos de Fe, em alguns casos com As associado, e micas. Em vários pontos, através do MEV-EDS, foram identificados cristais euhedrais com composição similar à dos minerais do grupo da beudantita, descritos anteriormente. Já outros pontos, constituídos de S, Fe, O, K, Al, P, As e Pb poderiam estar indicando a permanência ainda nesse minério de sulfofosfatos, e sulfoarsenatos da família alunita-jarosita e também de beudantita, identificados anteriormente no minério de transição (Fig. 6.8).

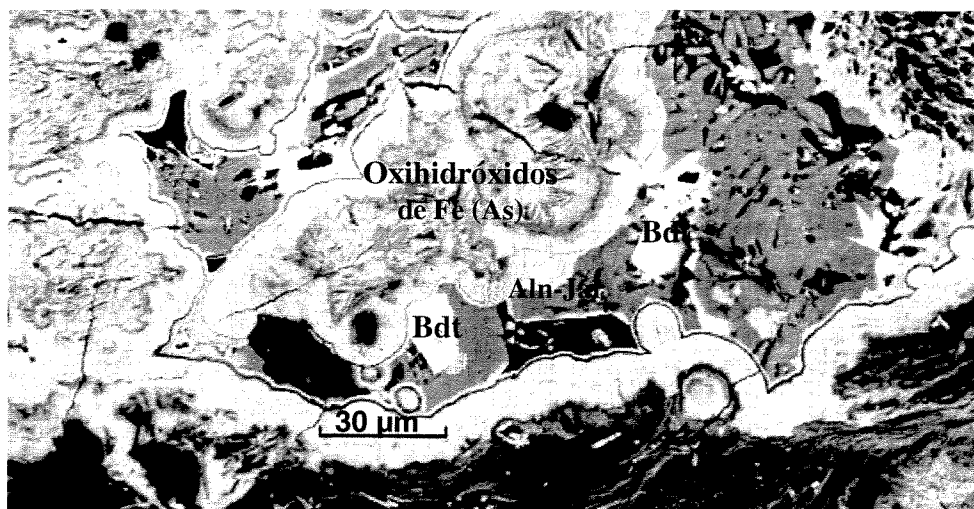


Figura 6.8: Imagem do MEV, amostra M-1 (trincheira T-1) do minério oxidado, alvo São Pedro, mostrando oxihidróxidos de Fe com As associado, cristais euhedrais de beudantita (Bdt) e sulfoarsenato da família alunita-jarosita (Aln-Jar).

DISCUSSÃO

A ocorrência de ouro, com teores de prata, associado à pirita e à arsenopirita no minério primário está de acordo com descrições anteriores de CPRM (1982) acerca da filiação genética desses minerais no minério primário, sendo a pirita o primeiro a se formar. A arsenopirita e o ouro parecem constituir fases tardias da mineralização primária, aquela ocorre com frequência cortando os grãos de pirita, e o ouro ocorre sempre preenchendo interstícios ou na borda da pirita ou da arsenopirita.

O exame detalhado da assembléia de sulfetos como pirita, marcassita, calcopirita, arsenopirita e pirrotita, com o objetivo de identificar as fases portadoras de As, demonstrou que esse elemento ocorre em concentrações detectáveis somente na arsenopirita e na tennantita. A presença de sulfossais do grupo tetrahedrita-tennantita já havia sido indicada anteriormente por Nogueira (1992) assim como a marcassita pelo projeto Eldorado da CPRM (1982).

Os minérios de transição e oxidado contêm arsenatos e sulfoarsenatos, como escorodita e os minerais da família alunita-jarosita, especificamente os do grupo da beudantita ou woodhouseíta, os quais foram aqui identificados pela primeira vez na região de Piririca. Oliveira *et. al.*(1996) identificaram nos *gossans* do minério de Pb e Zn da jazida de Canoas, Paraná, alguns minerais, especialmente sulfatos, pertencentes à família da alunita-jarosita, como a jarosita e a plumbojarosita. Esses minerais também foram descritos minerais em *gossans* ricos em Pb, Zn, As e Ag na região de Irecê-Lapão, Bahia. Outros autores, como Scott (1987), também identificaram e classificaram os minerais dessa família em estudos realizados no nordeste da Austrália.

No caso de Piririca tanto a escorodita, como os minerais da família alunita-jarosita e do grupo da beudantita, são minerais neoformados que tiveram como fontes de As, S e Fe a arsenopirita, a pirita e a tennantita fundamentalmente. Associada a esses minerais, a galena representa a principal fonte de Pb para os sulfoarsenatos. Outros elementos como K, Al e P presentes nesses neominerais provieram de outros minerais de ganga atacados quimicamente pelas soluções oxidantes.

No caso da arsenopirita, foi possível observar a sua progresiva alteração e a consequente formação de sulfoarsenatos e arsenatos acompanhando as transformações sofridas pelo As no seu passo do minério primário ao oxidado. No minério de transição o As está presente como As^{3-} na arsenopirita e sulfossais (tennantita) e como As^{5+} nos neominerais acima citados que começaram a se formar como resultado da oxidação da arsenopirita. Assim no minério de transição coexistem em condição de desequilíbrio a arsenopirita, os sulfossais e demais sulfetos com os neominerais (sulfofosfatos e sulfoarsenatos). No minério intensamente oxidado os sulfatos são lixiviados restando apenas uma mixtura de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio com algum teor de As e arsenatos remanescentes do grupo da beudantita ou woodhouseíta.

A diferença do minério oxidado da mina Canoas, onde aconteceu a oxidação total dos neominerais jarosita e plumbojarosita, aparecendo finalmente o Pb somente na goethita, em Piririca, tanto o chumbo como o ferro ainda permanecem na forma de arsenatos, que, aparentemente, precisaram de mais tempo e de maior percolação de águas meteóricas para que aconteça a desestabilização total destes minerais quedando então disponíveis ambos metais para a sua readsorção em oxihidróxidos de Fe.

CONCLUSÕES PARCIAIS

As fontes de As no minério primário de Piririca são a arsenopirita e a tennantita, sendo incorporadas novas fontes nos minérios de transição e oxidado, como são os neominerais sulfofosfatos e sulfoarsenatos da família alunita-jarosita e do grupo da beudantita, formados como resultado da oxidação da arsenopirita e a galena. Estes novos minerais possuem uma alta estabilidade ainda no minério oxidado, embora uma certa desestabilização dos mesmos seja já evidente, ao ser identificado As em oxihidróxidos de Fe. Assim, mesmo em condições de desestabilização total desses neominerais, captadores temporários dos metais As e Pb entre outros na área, a disponibilidade de ambos acontecerá apenas para dar lugar a sua readsorção nos seus captadores finais, os oxihidróxidos de Fe, os quais funcionam como uma barreira, impedindo a sua liberação no ambiente, sempre que perdurem as condições oxidantes do meio.

VII. DISTRIBUIÇÃO DE ARSÊNIO EM ÁGUAS E SEDIMENTOS

- Águas

Os resultados obtidos na determinação de arsênio total em águas são mostrados na Tabela 7.1. Vários pontos de análise apresentaram valores abaixo do limite de detecção experimental ($0,7 \mu\text{g.L}^{-1}$) e, dentre os demais, a faixa de variação é de 1 a $8 \mu\text{g.L}^{-1}$. Em todos os casos, os valores obtidos são inferiores aos limites permissíveis de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ estabelecidos pelo CONAMA (1986) para a conservação da vida aquática e inferiores também ao limite estipulado pela Organização Mundial da Saúde para água potável de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Williams, 1997).

Tabela 7.1. *Concentrações de arsênio total em águas (HG-AAS).*

Estações	Setembro/97 $\mu\text{g.L}^{-1}$	Março/98 $\mu\text{g.L}^{-1}$	Novembro/98 $\mu\text{g.L}^{-1}$
1	-	-	<0,7
2	1,47	0,86	-
3	7,04	3,79	3,55
4	7,45	8,11	5,20
5	6,56	-	2,29
6	1,44	1,21	-
7	0,94	1,17	<0,7
8	-	2,59	<0,7
9	2,29	2,06	-
10	3,44	1,15	-
11	-	-	1,47
12	-	3,30	-
13	-	-	1,33

Observando-se o comportamento do As, nota-se, de modo geral, que as maiores concentrações de As foram obtidas nas águas coletadas no período Setembro/97 enquanto os mais baixos teores correspondem às águas amostradas em Novembro/98. Os teores mais elevados estão nas drenagens da margem direita do rio Ribeira de Iguape, enquanto no próprio

rio as concentrações de As total são muito baixas, embora no Porto de Areia (estação 12) tenha havido uma variação importante entre as diferentes campanhas.

Na Tabela 7.2, além dos parâmetros de pH, condutividade, temperatura, turbidez e demanda de oxigênio (OD) como índices de qualidade das águas (IQA) foram considerados os resultados das análises químicas.

Tabela 7.2. *Parâmetros físico-químicos e análises químicas das águas da região de Piririca via ICP-OES (mg/L) (Nov.98).*

Parâmetros	*Limites permissíveis	Estações							
		1	3	4	5	7	8	11	13
PH	6 a 9	7,72	7,07	7,38	7,24	6,7	6,40	7,53	7,51
Condutividade	200 μ S.cm ⁻¹	93	68	75	96	53	33	87	85
Temperatura	-	21,9	20,5	20,8	22,5	20,3	20,4	22,7	22,4
Turbidez.	100 UNT	64	10	20	28	11	14	70	60
OD	≥ 5	6,50	9,20	6,56	8,70	9,23	9,50	5,85	5,75
íons	mg.L ⁻¹								
Cl ⁻	250	0,84	3,14	4,14	3,25	3,09	3,29	1,00	1,13
SO ₄ ²⁻	250	1,08	1,95	1,98	1,90	1,50	1,09	1,10	1,09
NO ₃ ⁻	10	0,95	1,30	1,15	0,87	1,43	1,49	0,94	0,94
F ⁻	1,4	0,09	0,08	0,12	0,11	0,06	0,05	0,09	0,09
Br ⁻	0,75	<0,02	0,04	<0,02	0,04	0,04	0,03	0,03	<0,02
Si ⁴⁺	-	7,85	8,79	8,73	10,82	7,75	5,70	7,60	7,56
Ca ²⁺	-	9,88	4,12	5,01	6,95	3,09	1,27	9,40	9,02
Mg ²⁺	-	4,08	3,82	4,15	5,56	2,68	1,27	3,82	3,65
Fe ³⁺	0,3	0,11	0,03	0,02	0,03	0,03	0,06	0,12	0,11
Mn ²⁺	0,1	0,004	0,005	0,01	0,03	0,03	0,02	0,01	0,01
Ba ²⁺	1	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,03
Pb ²⁺	0,03**	<0,00	0,05	0,01	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
		5							

* CONAMA (1986), **Limite da WHO para Pb de 10 μ g.L⁻¹.

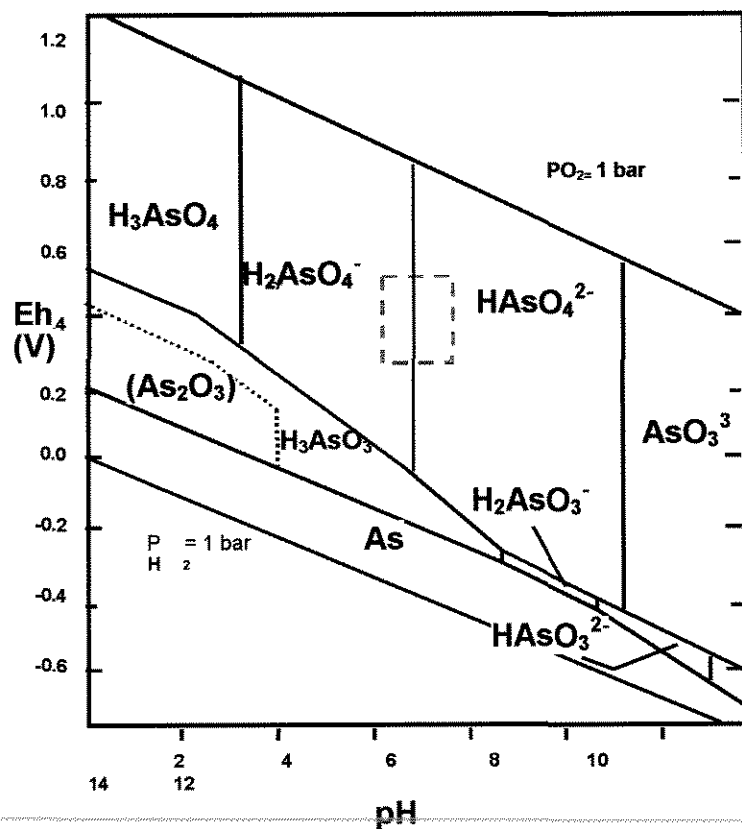


Figura 7.1. Diagrama pH-Eh para o sistema As-S-O-H (Brookins, 1988). O quadro assinalado corresponde ao campo das águas da região do Piririca, no vale do rio Ribeira de Iguape, SP-PR

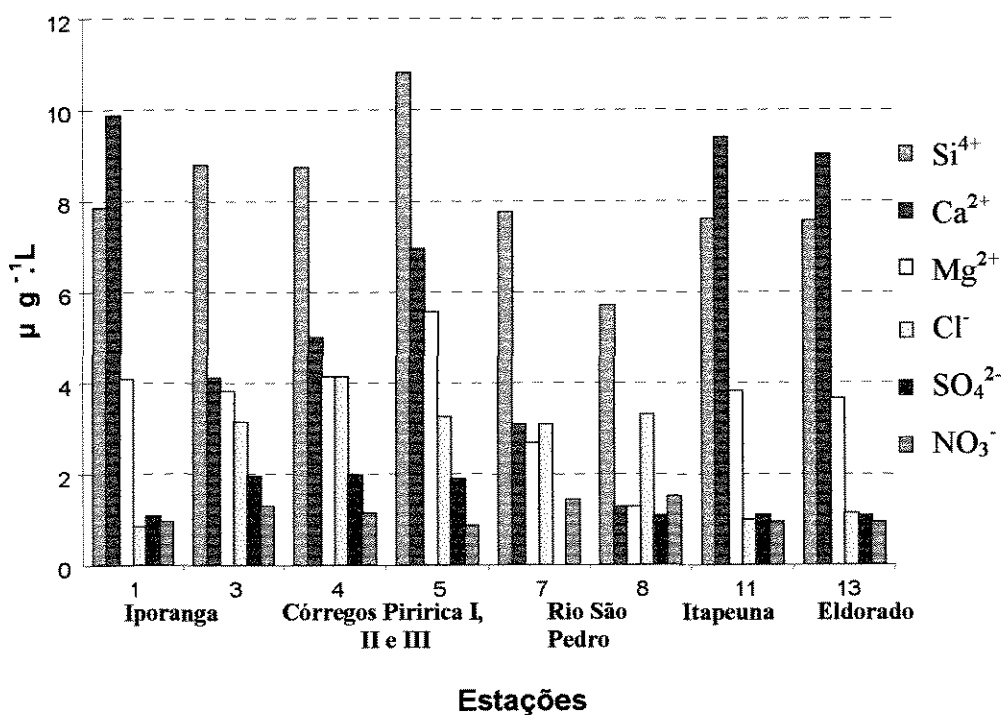


Figura 7.2: Concentração dos íons em água superficial, região de Piririca, Nov.98.

Os valores de pH medidos variam entre 6,40 e 7,72 e indicam condições de neutralidade a levemente alcalinas. Estes valores são compatíveis com os parâmetros estabelecidos pelo CONAMA (1986) para a conservação da vida aquática na bacia do rio Ribeira de Iguape, assim como a classificação dada pela citada entidade para este rio (água de classe 2), podendo ser destinada ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado. Os valores mais baixos de pH corresponderam as estações 8 e 7 respectivamente, ambas do alvo São Pedro (Fig.5.1) e o valor mais elevado de pH foi obtido no rio Ribeira de Iguape, na cidade de Iporanga.

Na Fig. 7.1 é mostrado o diagrama Eh-pH proposto por Brookins (1988) para o sistema As-S-O-H e As-O-H, sob condições de pressão específicas, onde estão representados os campos de estabilidade das espécies aquosas de As. Na presente pesquisa não foram obtidos dados de Eh nas estações de coleta de amostras água. Utilizando-se porém os valores de pH (Nov/98) e assumindo valores de Eh semelhantes aos medidos anteriormente por Moraes (1997) em estudos regionais realizados na bacia do rio Ribeira de Iguape (Eh 0,3-0,44 V), observa-se que essas condições definem um campo para as prováveis espécies de As dominantes nas águas da região de Piririca, sendo as mesmas H_2AsO_4^- e HAsO_4^{2-} . Esta informação é apenas indicativa uma vez que os valores de Eh são aproximados e o diagrama de Brookins (1988) é válido apenas para sistemas fechados e puros, muito diferentes das águas naturais, onde múltiplos íons interagem influenciando na estabilidade das diferentes espécies aquosas de As.

Os valores de condutividade, em todas as estações, foram inferiores ao limite estabelecido para amostras ambientais (Reeve, 1994) variando entre 33 e 96 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Os valores mais baixos são encontrados nas estações com menores valores de pH. Os valores mais altos estão na faixa mineralizada do Piririca e na confluência dos rios Ribeira de Iguape e Iporanga. Os resultados de temperatura, turbidez e demanda de oxigênio, em todos os casos, indicam concordância com os parâmetros estabelecidos pela CONAMA (1986) para a conservação da vida aquática neste tipo de águas.

No que se refere ao comportamento dos íons, com exceção do Pb no córrego Piririca I, todos mostraram concentrações inferiores aos limites CONAMA (1986). A relação entre as maiores concentrações de Si^{4+} e SO_4^{2-} , com os córregos Piririca, e de Pb^{2+} com o córrego Piririca I responde provavelmente a que estes córregos drenam os filões de quartzo mineralizados com sulfetos como galena, assim como os minérios de transição e oxidado que contêm minerais do grupo da beudantita portadores de Pb^{2+} . O incremento de Mg^{2+} entre as estações de Iporanga e os

córregos Piririca, poderia estar relacionado também com os filosilicatos e aluminosilicatos dos minérios e com os minerais argilosos. O Cl^- , por outra parte, com maiores concentrações nos alvos Piririca e São Pedro do que no rio Ribeira de Iguape, deve guardar relação também com a lixiviação dos minerais associados à faixa Piririca, fundamentalmente dos arsenatos da família alunita-jarosita (Fig.7.2).

Finalmente, no caso do Ca^{2+} , o incremento mostrado pelas estações do rio Ribeira de Iguape (1, 11 e 13) pode estar relacionado com as rochas carbonatadas dos grupos Setuva e Açungui as quais são drenadas pelo rio desde o alto vale.

Sedimentos de corrente

Os sedimentos de corrente foram analisados através de ICP-OES e seus resultados são apresentados na Tabela 7.3. Pode-se observar que as concentrações de Pb, Cu, Zn e As total foram elevadas em todas as estações. Para analisar o nível da contaminação por estes metais nos sedimentos da região, os resultados em todos os casos serão comparados com os níveis basais regionais estabelecidos pela CETESB (1991) e que posteriormente foram utilizados por Moraes (1997), Pb: $40 \mu\text{g.g}^{-1}$, Zn: $118 \mu\text{g.g}^{-1}$, Cu: $45 \mu\text{g.g}^{-1}$ e As: $8 \mu\text{g.g}^{-1}$.

Os teores de Pb na região (Fig. 7.3) variam entre 32 e $333 \mu\text{g.g}^{-1}$. O valor mais baixo correspondeu ao córrego Piririca III no período de estiagem, enquanto que o mais elevado correspondeu à Fazenda Vovó Julia no rio Ribeira de Iguape, também em período de estiagem. Esta estação localiza-se antes da faixa mineralizada do Piririca. Pode-se observar que exceto a estação 5, o resto das estações ultrapassaram o limite da CETESB.

Tabela 7.3. Resultados das análises químicas em sedimentos de corrente (ICP-OES) da região do Piririca.

Set/97		Elementos (µg)																		
Estações	Nº.de	Rios e afluentes	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Sc	Sr	V	Y	Zn	
3	amostra	R.Ribeira																		
	SS-3	Fz.V.Julia	17000	24	329	3,4	15	36	46	33000	8,8	800	19	333	4,6	28	56	11	235	
		Corrgs.Piririca																		
	4	SS-4	PiriricaI	18000	217	66	5,7	23	78	66	55000	8,3	2000	30	88	13	6,8	119	7,0	111
	5	SS-5	PiriricaII	17000	355	100	5,5	27	71	128	55000	6,5	2400	45	132	12	5,9	131	9,3	145
	6	SS-6	PiriricaIII	17000	76	69	4,3	15	55	48	47000	4,0	1400	19	32	8,6	4,4	78	3,8	55
		R.S.Pedro																		
	7	SS-7	C.Fininho	24000	69	87	6,3	29	226	70	54000	18	1000	87	118	16	12	115	9,2	161
	8	SS-8	C.Tiatã	20000	63	98	9,5	37	38	98	73000	12	3200	27	104	19	5,5	205	7,6	143
	9	SS-9	Rib.S.P	15000	19	77	3,2	23	29	28	36000	9,6	1700	19	40	4,6	5,4	59	7,3	79
		R.Ivaporunduva																		
10	SS-10	R.Ivapordva	24000	91	179	5,5	31	61	91	50000	19	2800	42	69	8,6	10	85	14	126	
11	SS-11	C.A.Limpa	18000	197	112	5,2	24	32	81	52000	7,4	2900	40	98	4,1	9,4	46	7,5	111	
Mar/98																				
		R.Ribeira																		
2	SM-2	B.Caracol	15000	45	617	4,1	11	55	36	43000	5,1	500	15	1063	3,6	27	85	11	166	
3	SM-3	Fz.V.Julia	16000	19	435	3,1	12	38	29	33000	5,8	600	14	237	3,2	29	64	11	124	
		Crrgs.Piririca																		
4	SM-4	PiriricaI	17000	213	62	5,7	27	67	73	58000	9,2	1800	27	83	12	5,5	132	7	108	
5	SM-5	PiriricaII	18000	321	82	4,8	24	82	117	52000	5,8	1700	44	126	11	5,4	114	7,1	121	
6	SM-6	PiriricaIII	24000	42	73	7,1	39	74	115	62000	8,9	1800	39	40	19	9,9	189	11	106	
		R.S.Pedro																		
7	SM-7	C.Fininho	24000	57	73	5,4	26	206	63	47000	19	900	79	100	15	9,7	96	8,2	141	
8	SM-8	C.Tiatã	24000	66	66	11	41	35	112	84000	8,7	2500	25	111	24	4,3	259	8,2	128	
9	SM-9	Rib.S.P	17000	19	93	4,4	31	40	44	49000	12	1400	21	58	6,8	5,1	89	9,8	109	
		R.Ivaporunduva																		
10	SM-10	R.Ivapord	19000	204	140	5,1	22	32	85	48000	8,2	3100	54	95	3,2	12	45	9,2	140	
11	SM-11	C.Á.Limp	27000	82	172	6,3	31	63	105	51000	22	2500	42	68	9,6	10	97	17	123	
		R.Ribeira																		
13	SM-13	P.Areia	20000	9,8	237	2,9	15	34	36	31000	8,2	1000	19	132	5,5	24	54	11	118	

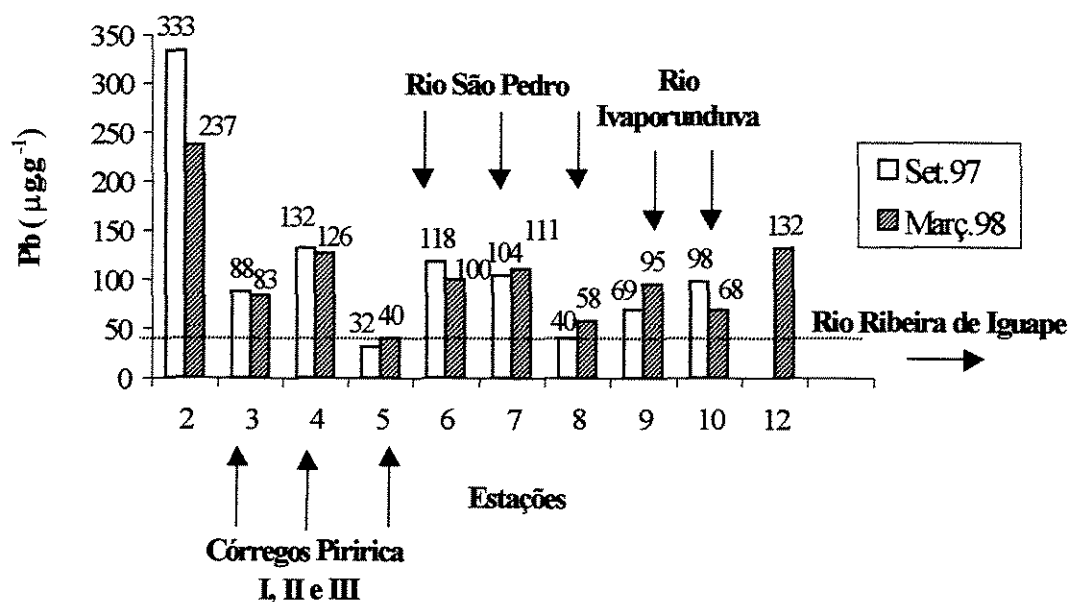


Figura 7.3. Teores de chumbo em sedimento de corrente na região de Piririca. A linha tracejada corresponde ao limite recomendado pela CETESB (1991) de $40 \mu\text{g.g}^{-1}$.

Os teores de Cu (Fig. 7.4) variaram entre 28 e $128 \mu\text{g/g}$. O teor mais baixo foi obtido no Ribeirão São Pedro, localizado após a junção dos rios São Pedro e Pilões, período de estiagem, e o mais elevado correspondeu ao Córrego Piririca II no mesmo período. Exceto as estações 8 e 12, as demais ultrapassaram o limite da CETESB, sendo as drenagens das margens direita e esquerda do rio Ribeira de Iguape as que apresentaram as maiores concentrações.

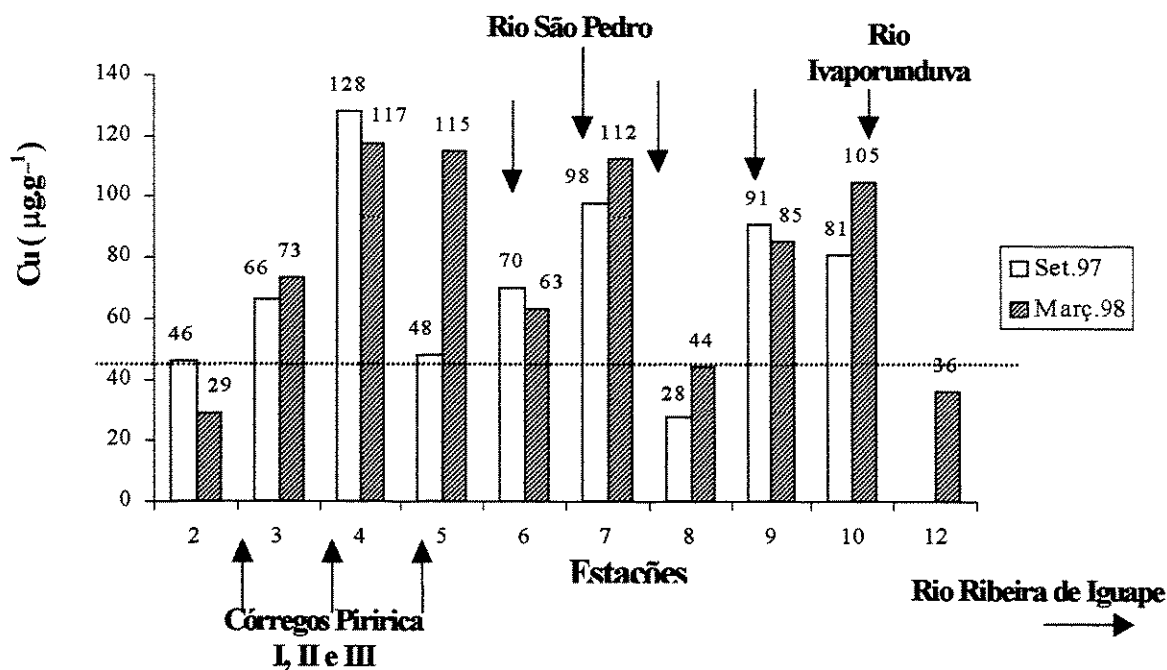


Figura 7.4. Teores de cobre em sedimento de corrente na região de Piririca. A linha tracejada corresponde ao limite recomendado pela CETESB (1991) de 45 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

As concentrações de Zn (Fig. 7.5) variaram entre 55 e 235 $\mu\text{g.g}^{-1}$, correspondendo o valor mais baixo ao Córrego Piririca III e o teor mais elevado à Fazenda Vovó Julia no rio Ribeira de Iguape. Ambos valores correspondem ao período de estiagem.

Os valores obtidos para As total variaram entre 9,8 e 355 $\mu\text{g.g}^{-1}$, superando em todas as estações o limite permissível recomendado pela CETESB (1991) de 8 $\mu\text{g.g}^{-1}$, chegando, no Piririca II, durante o período de estiagem (Setembro, 1997), a ultrapassar este limite em até 40 vezes. O valor mais baixo correspondeu ao Porto de Areia no rio Ribeira de Iguape, em período chuvoso (Março, 1998) (Fig.7.6). Dentre as estações amostradas em ambos períodos, chuvoso e de estiagem, observou-se que exceto para o rio São Pedro, Córrego Tiatã e a parte alta do rio Ivaporunduva (estação 9) os teores de As foram mais elevados no período de estiagem.

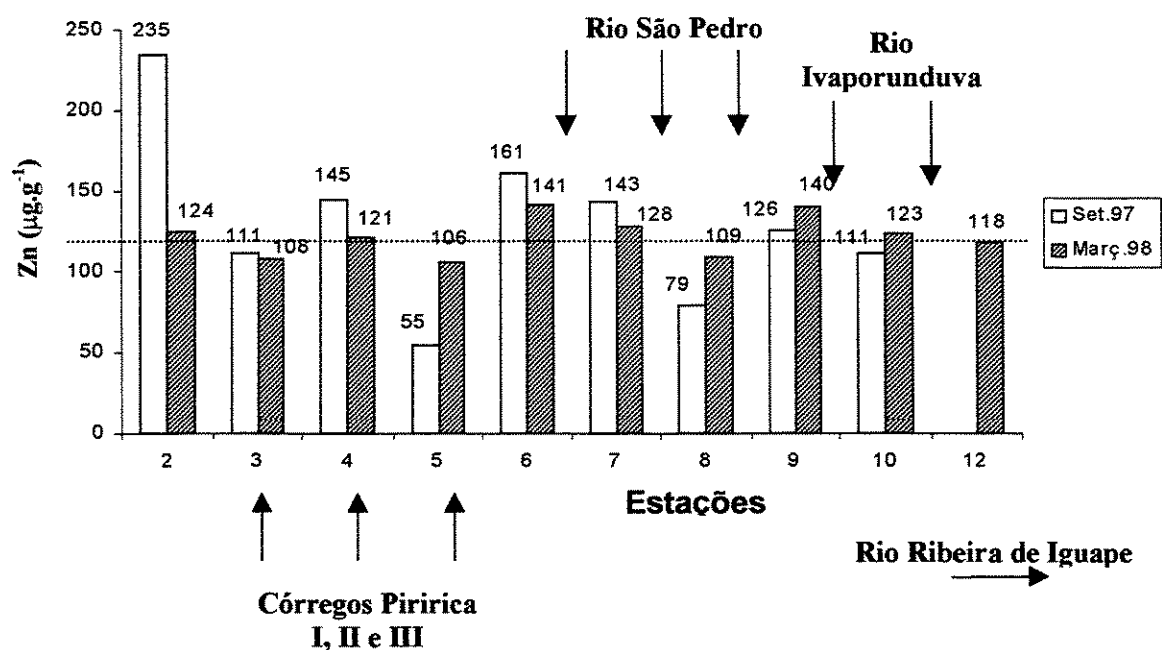


Figura 7.5. Teores de zinco em sedimento de corrente na região de Piririca. A linha tracejada corresponde ao limite estabelecido pela CETESB (1991), $118 \mu\text{g.g}^{-1}$.

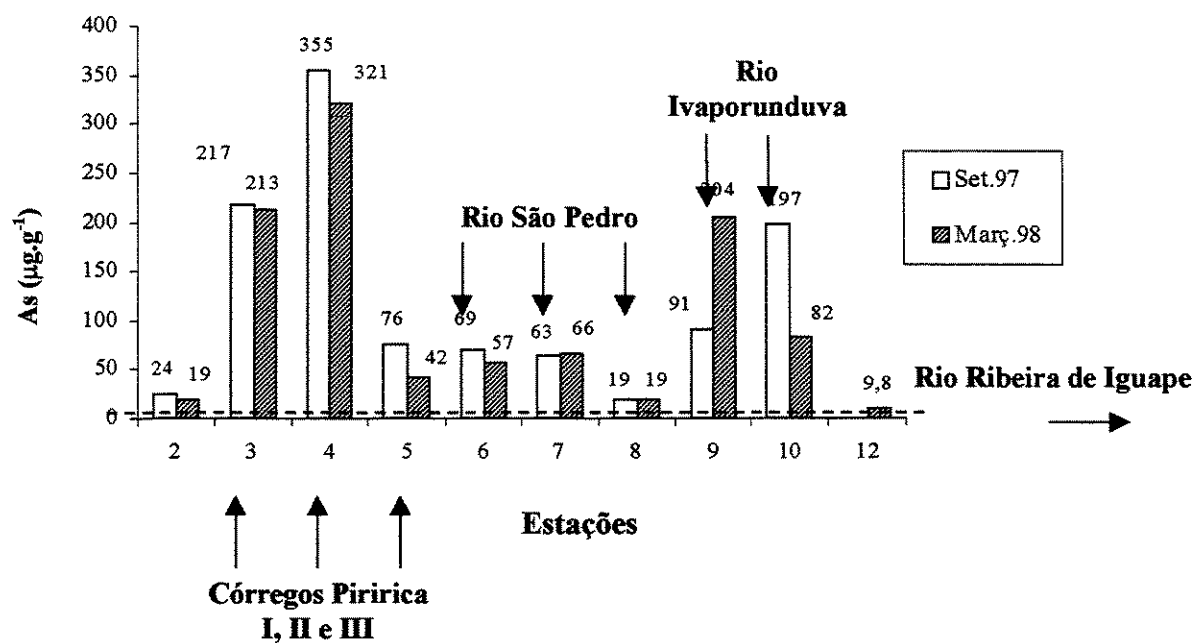


Figura 7.6. Teores de arsênio em sedimento de corrente na região de Piririca. A linha tracejada corresponde ao limite estabelecido pela CETESB (1991), $8 \mu\text{g.g}^{-1}$.

Os valores de concentração de metais em sedimentos (ICP-OES) foram utilizados para um teste de correlação entre elementos (Tab. 7.4) utilizando-se um aplicativo do Excel/Microsoft.

Tabela 7.4: *Coeficientes de correlação de As com Pb, Cd, Cu, Fe e Zn em sedimentos de corrente de Piririca (ICP-OES).*

Elementos	Piririca	São Pedro	Ivaporunduva	Ribeira de Iguape
As/Pb	0,987	0,981	0,992	0,989
As/Cd	-0,304	0,755	-0,830	0,959
As/Cu	0,47	0,830	-0,845	0,440
As/Fe	-0,13	0,674	-0,223	0,937
As/Zn	0,766	0,882	-0,097	0,797

Com o objetivo de testar a técnica de a técnica de Geração de Hidretos acoplada à AAS para a análise de sedimentos com altos teores de As, as mesmas amostras analisadas por ICP-OES (campanhas Set.97 e Março 98) foram utilizadas para determinação de As total pela técnica HG-AAS. Os resultados obtidos por ambas técnicas foram comparados observando-se uma concordância satisfatória entre as mesmas (Tab. 7.5).

Com o objetivo de estimar indiretamente a quantidade de matéria orgânica nos sedimentos foram realizados testes de perda ao fogo em todas as amostras das campanhas de Set/97 e Mar/98 (Tab. 7.5). Os valores obtidos variaram entre 3,27 e 10,45 %, ambos obtidos em período chuvoso, respectivamente na estação 12 e na estação 9. Estes resultados foram comparados com as concentrações de As total nos sedimentos. Aparentemente, as variações nas concentrações de As nos sedimentos da região independem das variações de PF e, indiretamente, da percentagem de matéria orgânica presente nesses sedimentos.

A partir destes resultados e com o objetivo então de encontrar alguma fase mineral nos sedimentos onde o As estivesse presente, foi então investigada a composição dos mesmos através de análise de Difração de Raios X. Para isso, uma alíquota da fração argila de amostras selecionadas (SS-3, SS-7, SS-8) foi analisada e sua composição determinada. Os resultados mostraram que esses sedimentos contêm quartzo (SiO_2), illita $(\text{Na,K})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$,

montmorillonita $\text{AlSi}_2\text{O}_6(\text{OH})_2$, kaolinita $(\text{Al},\text{Si})_2\text{Si}_2(\text{O},\text{OH})_9$, e óxidos de Fe e Mn como hematita Fe_2O_3 , goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), manganossutita $\text{Mn}_{1,60}\text{Mn}_{0,32}\text{O}_{3,10}(\text{OH})_{0,90}$ e hausmannita Mn_3O_4 . Tanto as argilas como as misturas de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn constituem fases potencialmente propícias à adsorção de metais pesados e de arsênio.

Tabela 7.5. Concentrações de As em sedimentos via (HG-AAS) e (ICP-OES).

Estações	As ($\mu\text{g.g}^{-1}$)				PF (%)	
	HG-AAS		ICP-OES		Set/97	Mar/98
	Set/97	Mar/98	Set/97	Mar/98		
2	23,15±0,53	17,04±0,75	24	19	5,07	3,48
3	255,02±8,91	211,45±4,58	217	213	9,05	6,45
4	390,01±4,60	295,33±3,63	355	321	8,21	6,3
5	66,35±1,45	45,96±1,43	76	42	8,27	8,42
6	70,94±1,91	63,68±0,30	69	57	9,06	7,87
7	73,11±1,23	78,67±0,94	63	66	8,92	8,84
8	18,90±0,58	20,17±0,21	19	19	3,41	6
9	110,06±0,86	206,94±5,16	91	204	7,44	10,45
10	223,69±4,34	80,13±3,73	197	82	8,93	9,44
12	nd	42,84±0,53	nd	45	nd	3,27

nd = valores não determinados

Finalmente, dada a relação do As com os oxihidróxidos de Fe no minério oxidado, e a identificação de hematita e goethita nos sedimentos de corrente, foram realizados estudos da fração pesada, não magnética, de duas outras amostras (SS-2 e SS-4) de sedimentos. Foram escolhidos grãos de oxihidróxidos de Fe, dentre outros minerais, ao microscópio, e analisados por MEV-EDS. Como resultado obteve-se um espectro constituído por Fe, O e As, indicando que o As nos sedimentos de Piririca, entre outras formas, pode ocorrer adsorvido em oxihidróxidos de Fe.

Discussão

As baixas concentrações de As e Pb em água das drenagens da faixa de Piririca e, contrariamente, os altos teores desses metais em sedimentos sugerem a inexistência de condições físico-químicas que propiciem a solubilização desses metais em água. A existência de condições de pH amenas variando de neutro a levemente alcalino constitui um dos fatores. Outro aspecto é a condutividade, cujo comportamento poderia indicar neste caso uma baixa estabilidade de íons em solução. A pesar disso o córrego Piririca I deve ser considerado contaminado por Pb segundo limites nacionais do CONAMA (1986) e internacionais WHO (Williams; 1997).

Do ponto de vista analítico, o baixo limite de detecção da técnica HG-AAS permitiu analisar o As em águas mesmo em concentrações tão baixas ($1-8 \mu\text{g.L}^{-1}$) o que possibilitou uma maior precisão na caracterização das águas da região. Essa situação representa um avanço dado que o limite de detecção utilizado em trabalhos anteriores no Vale do rio Ribeira era de $30 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Portanto, exceto o córrego Piririca I, as águas da região de Piririca podem ser consideradas aptas para o seu uso de acordo com os parâmetros aqui analisados.

Os sedimentos, por outro lado, encontram-se altamente contaminados em As, Pb, Cu e Zn, constituindo fontes potenciais desses metais para o rio Ribeira de Iguape. Esta fonte no momento encontra-se controlada graças à presença de minerais de argila e oxihidróxidos de Fe os quais constituem excelentes captadores naturais de metais, o que impede nas condições atuais de pH, a solubilização destes metais em água.

A existência de uma anomalia natural de As e metais pesados na região do Piririca, entre as cidades de Iporanga e Eldorado, responde à pergunta feita no capítulo II acerca das altas concentrações desses metais obtidas pela CETESB (1991) nos sedimentos da área.

As concentrações de metais em sedimentos em Piririca demonstram que, além da fonte de metais de Pb-Zn e As constituída pelas mineralizações de Pb e Zn no Alto Vale do Ribeira, (Moraes; 1997, Silva; 1997), no seu médio curso, a região do Piririca pode responder por uma parte significativa de As Cu, Pb e Zn hoje presente nos sedimentos do rio Ribeira de Iguape.

Conclusões parciais

Nas condições atuais as águas superficiais da região do Piririca não representam risco para vida aquática e estão aptas para uso humano no que se refere ao conteúdo de metais e

arsênio. A técnica HG-AAS mostrou-se indicada para análise de As em água devido ao baixo nível de detecção utilizado.

Nas drenagens da região de Piririca, os sedimentos de corrente estão altamente contaminados por metais como As, Cu, Pb e Zn constituindo uma fonte potencial desses metais para o rio Ribeira de Iguape no trecho localizado entre as cidades de Iporanga e Eldorado.

VIII. CONCLUSÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES

1. O objetivo de caracterizar a anomalia natural de arsênio da região do Piririca foi atingido através dos resultados aqui apresentados. Essa anomalia deve-se à presença de As em diversas concentrações em rochas, solos e drenagens da região.
2. A técnica de geração de hidretos acoplada a AAS, pelo seu baixo limite de detecção experimental ($0,7 \mu\text{g.L}^{-1}$) mostrou ser muito eficaz na determinação de As total em águas em um nível compatível com os padrões internacionais atuais. A técnica de MEV-EDS possibilitou também fazer uma melhor identificação dos minérios, fundamentalmente dos minerais de alteração das zonas de transição e oxidação.
3. No minério primário de Piririca as fases portadoras de arsênio são a arsenopirita e a tennantita, minerais que ocorrem associados à galena, fase principal do chumbo. No minério de transição e oxidado essas fases passam por transformações dando lugar a minerais da família alunita-jarositá assim como também do grupo da beudantita, contendo na maioria dos casos As e/ou Pb associado.
4. Os minérios tanto o primário como o oxidado do alvo Pirica, à margem direita do rio Ribeira de Iguape, são mais ricos em arsênio do que os do alvo São Pedro, situado à margem esquerda.
5. Nas drenagens da região, o sedimento em suspensão constitui a principal forma de transporte de metais como As, Pb, Cu e Zn, fato demonstrado pela alta concentração desses elementos na fração mais fina dos sedimentos de corrente.
6. As águas do Piririca cumprem com os requisitos estabelecidos pela CONAMA (1986) para águas limpas, porém para Pb, as águas do córrego Piririca I não devem ser recomendadas como potáveis dada a sua concentração ($50 \mu\text{g/L}^{-1}$) idêntica ao limite nacional (CONAMA) porém acima do limite internacional para águas potáveis ($10 \mu\text{g/L}^{-1}$) (WHO).
7. As baixas concentrações de As em águas na região de Piririca respondem em boa medida à retenção do elemento nas coberturas de alteração supergênica e nos sedimentos de corrente, nos quais encontram-se, provavelmente, adsorvidos em minerais de argila e em oxihidóxidos de Fe.
8. Nas drenagens da região de Piririca, os sedimentos de corrente estão altamente contaminados por metais como As, Cu, Pb e Zn constituindo uma fonte potencial desses metais para o rio Ribeira de Iguape no trecho localizado entre as cidades de Iporanga e Eldorado.

9. Finalmente pode-se dizer que mantidas as condições atuais não existe possibilidade de contaminação de As e metais associados como Pb, Cu e Zn, que possam comprometer o meio ambiente da região.

10. No caso de implantação de atividades de mineração na região de Piririca no futuro, recomenda-se além do monitoramento cuidadoso dos efluentes de minas, a disposição de resíduos arseníferos em condições favoráveis à retenção de As na forma de arsenatos ou adsorvido em oxihidróxidos de Fe. Com respeito aos metais pesados (Pb, Zn e Cu) são recomendadas ações que previnam a formação de drenagens ácidas que propiciem a disponibilidade dos mesmos ao meio ambiente aquático da região.

11. Um estudo mineralógico e geoquímico mais detalhado dos minérios de transição e oxidado, os quais contêm os minerais identificados como da família alunita-jarosita e do grupo da beudantita, permitiria caracterizar melhor a composição química destas fases captadoras transitórias dos metais As e Pb no seu caminho até os oxihidróxidos de Fe os seus captadores finais.

IX.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- Borin Jr, T.; Pinto, G.G.; Silva, A. A. G. P.; Morgental, A.; Castro, V.H.S. 1980. Mineralizações filoneanas polimetálicas contendo ouro e prata associadas a metais básicos descobertas pelo projeto Eldorado, Vale do Ribeira, SP. In: XXXI Congresso Brasileiro de Geologia, Balneario de Camburiú, Santa Catarina, *Anais* 3: 1444-1458.
- Brasil. 1986. Resolução CONAMA n.20, de 18 de junho de 1986, Brasília, publ. D.O.U de 30/06/86, p. 72-89.
- Brookins D. G. 1988. Eh-pH Diagrams for Geochemistry. Springer Verlag, 176 p.
- CETESB. 1986 a. Avaliação dos níveis de contaminação por metais e pesticidas organoclorados na água, ictiofauna e outros organismos aquáticos do complexo estuarino-lagunar Iguape-Cananéia, Relatório Final, São Paulo, 68 p.
- CETESB. Qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo. Relatórios Cetesb, (volumes editados anualmente entre 1978 e 1995), São Paulo.
- Chiodi F^o C. 1984. Contribuição a geologia das regiões sul paulista e leste paranaense – Grupos Açungui e Setuva. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 33, 1983, Rio de Janeiro, 1983, *Anais* p:2394-2406.
- Campanha, G. A..C. 1991. *Tectônica proterozoica no alto e médio vale do Ribeira, Estados de São Paulo e Paraná*. São Paulo. Inst. de Geociências, da Universidade de São Paulo, São Paulo, . Tese de Doutorado, 296 p.
- Cox, P. A. 1995. *The Elements on Earth-Inorganic Chemistry in the Environment*. Oxford University Press, 287 p.
- CONAMA 1986. Resolução n^o.20, de 18 de Junho de 1986, Brasília, publ. D.O.U de 30/06/86, p. 72-89.
- CPRM. 1982. Companhia de Pesquisas e Recursos Minerais. *Projeto Eldorado. Relatório Integrado Final de Pesquisa*. São Paulo. Superintendência Regional, 1, 220 p.
- CPRM.. Relatório técnico : Projeto Geoquímica no Vale do Ribeira – relatório final. 1978, São Paulo, 326p.
- CREA. 1998. Jornal do Conselho Regional de Engenharia, Arquitetura e Agronomia do Estado de São Paulo, Abril, ano 6, No. 53, p 11.
- Dana, J.D. 1969. *Manual de Mineralogia*. Rio de Janeiro, 1 ed. Brasil, Ao livro técnico S.A, 354 p.
- DeMayo, A.; Taylor, M.; Reeder, S. 1980. Inorganic Chemical Substances - Lead. *Guideline for surface water quality*. Ottawa: Environmental Canada, 36 p.
- Eysink, G.G.J.; et al. 1988. Metais pesados no Vale do Ribeira e em Iguape -Cananéia . *Revista Ambiente.*, 2: 7-13.
- Folha de São Paulo, 3 de Março de 1998, *Agrofolha*, p 5-1 a 5-5.

- Galba & Polacek. 1973. In: Nriagu, J. O. *Arsenic in the Environment*, Part I: Cycling and Characterization, New York. John Wiley & Sons. p. 34-35.
- Gonzales, V. L. E & Monhemius, A. J. 1988. The mineralogy of arsenates relating to arsenic impurity control In: Reddy R. G.; Hendrix, J. L.; Queneau P. B (ed.) *Arsenic Metallurgy Fundamentals and Applications*, The Metallurgical Society, Inc., 405-453.
- Hasui, Y., Carneiro, C.D.R., Bistrichi, C. A..1980. Estruturas e tectônica do Pré Cambriano de São Paulo e Paraná. *An. Acad. Bras. Ci.*, V 52 (1), p. 61-76.
- Huang, Y. C. 1994. Arsenic distribution in soils. In: Nriagu, J. O. *Arsenic in the Environment*, Part I: Cycling and Characterization, New York. John Wiley & Sons, p. 17-49.
- IPT. 1981a. Instituto de pesquisas Tecnológicas. Mapa geológico do Estado de São Paulo. São Paulo. 2 mapas: color. Escala: 1:500 000. Material cartográfico. v 1 e 2.
- IPT. 1985. Instituto de Pesquisas Tecnológicas. Projeto Pró Minério. Mapa de localização de pontos de amostragem de Sedimentos Ativos de Corrente-Folha Gruta do Diabo (SG22-X-VI-1) 1:50 000. Estado de São Paulo. Relatório 22.352.
- Moody, J. R. 1977. Selection and Cleaning of Plastic Containers for Storage of Trace Element Samples. *Analytical Chemistry*, **49**: 2264-2267
-
- Moraes, R.P. 1997. *Transporte de chumbo e metais associados no rio Ribeira de Iguape, São Paulo*. Inst. de Geociências, Universidade de Campinas, São Paulo, Dissertação de Mestrado, 94 p.
- Moura, P.A. 1997. *Potencialidade Mineral da Porção Média do Vale do Ribeira (SP) para mineralizações auríferas, obtida de um sistema de informação geográfica-SIG*. Inst. de Geociências, Universidade de Campinas, São Paulo, Dissertação de Mestrado, 110 p.
- Nogueira, S .A. A. 1990. *Estudo das Mineralizações Filonianas Auríferas do Depósito de Piririca, Vale do Ribeira, SP*. Inst. de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 91 p.
- Nriagu, J. O. 1994. *Arsenic in the Environment*, Part I: Cycling and Characterization. New York. John Wiley & Sons, 430 p
- Oliveira, S. M. B. De; Magat, P.; Blot, A. 1993. O gossan de Irecê-Lapão (BA). *Geoch. Brasl.*, 7 (2):131-149.
- Oliveira, S. M. B. de; Blot, A. ; Imbernon, R. A. L & Magat, P. 1996. Jarosita e plumbojarosita nos gossans do distrito mineiro de Canoas (PR). *Revista Brasileira de Geociências.*, **26**:3-12.
- Perrota, M. M. 1996. *Potencial aurífero de uma região no Vale do Ribeira, São Paulo, estimado por modelagem de dados Geológicos, Geoquímicos, Geofísicos e de Sensores Remotos num Sistema de Informações Geográficas*. Inst. de Geociências, Universidade de São Paulo, Tese de Doutorado, 149 p.
- Prater, B.L.; Anderson, M.A.A. 1977. 96 hour bioassays of Otter Creek. *Water Pollution Control Federation*, **49**: 2099-2106.
- Salomons. W & Förstner, U.1984. *Metals in the Hydrocycle*. Berlin: Springer-Verlag, 1ed. 350 p.

- Schrank, A.; Câmara, M. M. 1992. Depósitos de ouro e zonas de alteração hidrotermal em *sills* básicos da região do Piririca, Vale do Ribeira, SP. In: 37º Congresso Brasileiro de Geologia - SBG/SP, São Paulo, *Resumos Expandidos*, 238-239.
- Scott, K.M. 1987. Solid solution in, and classificatio of, gossan-derived members of the alunite-jarosite family, northwest Queensland, Australia. *Am. Mineral.*, 72: 178-187.
- Silva, R.H.P. 1997. *Geoquímica e Impacto Ambiental do Arsênio no Vale do Ribeira (SP-PR)*. Inst. de Geociências, Universidade de Campinas, São Paulo, Dissertação de Mestrado, 100 p.
- Tessler, G. M.; Suguio, K.; Robilotta, P. R. 1987. Teores de alguns elementos traços metálicos em sedimentos pelíticos da superfície de fundo da região Lagunar Cananéia Iguape. In: Simpósio sobre Ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira. Cananéia, ACIESP, São Paulo, *Anais*, 2:255-263
- Thornton, I .; Farago, M. 1997. The Geochemistry of arsenic. In Albernathy, C. O.; Calderon, R.L.; Chappell, W. R (eds.) *Arsenic exposure and health effects*. Chapman & Hall, London, p 1-16
- Thornton, I. 1983. *Applied Environmental Geochemistry*. Academic Press Geology Series. 501 p.
- Williamns, M. 1997. Mining - related srsenic hazards: Thailand case-study Summary Report. Keyworth, Nottingham, UK. British Geological Survey, 36 p.
- Zambello, F. R.; Enzweiler, J.; Figueiredo, B. R. 1999. Determinação de arsênio em sedimentos e águas por HG-AAS para aplicação ambiental. *Química Nova* (in press).