

SALOMÃO SANTANA FILHO

DISTRIBUIÇÃO DE ARSÊNIO E OXIDAÇÃO DE MATERIAIS SULFETADOS
DE ÁREAS DE MINERAÇÃO DE OURO NO ESTADO DE MINAS GERAIS

Tese apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das
exigências do Programa de Pós-
Graduação em Solos e Nutrição de
Plantas, para obtenção do título de
Doctor Scientiae.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2005

SALOMÃO SANTANA FILHO

DISTRIBUIÇÃO DE ARSÊNIO E OXIDAÇÃO DE MATERIAIS SULFETADOS
DE ÁREAS DE MINERAÇÃO DE OURO NO ESTADO DE MINAS GERAIS

Tese apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das
exigências do Programa de Pós-
Graduação em Solos e Nutrição de
Plantas, para obtenção do título de
Doctor Scientiae.

APROVADA: 7 de julho de 2005.

Prof. Bernardino Ribeiro de Figueiredo
(Conselheiro)

Prof^a Tânia Mara Dussin
(Conselheira)

Prof. Walter Antônio Pereira Abrahão

Prof. Liovando Marciano da Costa

Prof. Jaime Wilson Vargas de Mello
(Orientador)

A Deus, criador do Universo.
Aos meus pais Salomão e Glória.
Aos meus demais familiares.
Aos meus amigos.

DEDICO

AGRADECIMENTO

A realização deste trabalho demandou esforço e dedicação, tendo como resultado o aprendizado e amadurecimento profissional. Entretanto, não poderia ter sido realizado sem a contribuição de algumas pessoas e instituições, que merecem o meu reconhecimento e agradecimento especial.

À Universidade Federal de Viçosa, por intermédio do Departamento de Solos, pela oportunidade concedida para a realização do Doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) e ao Conselho Nacional de Pesquisa Científica (CNPq), pelo apoio financeiro.

Ao Professor Jaime Wilson Vargas de Mello, pela orientação, pela dedicação, pela amizade e pelo estímulo, o que muito contribuiu para a elaboração deste trabalho.

Aos Professores Bernardino Ribeiro de Figueiredo, Tânia Mara Dussin e Cláudio Pereira Jordão, pelas críticas e sugestões.

Ao meu amigo Alan Carlos Costa, pela hospitalidade, amizade, paciência e pelo estímulo.

Aos meus amigos Reinaldo e Dalva Caixeta Machado, pela amizade e pelo estímulo durante a fase final do trabalho.

Aos Professores Irene Maria Cardoso e Walter Antônio Pereira Abrahão, pela oportunidade de ingressar no Departamento de Solos e pela confiança,

pelos conselhos e estímulos desde os tempos da monitoria de SOL 114 até os dias de hoje.

Aos meus amigos da nossa empresa Água e Terra Planejamento Ambiental, nas pessoas de Luciana, Ana Valverde, Elisa e Rodrigo, Regina, Sirlene, Emídio, Sérgio, dentre outros, pela amizade, paciência e confiança.

Aos Professores Carlos Ernesto Schaefer, Luiz Eduardo Dias, Maurício Paulo Ferreira Fontes e Liovando Marciano da Costa, pelo incentivo, pela amizade e pelos ensinamentos.

À Companhia Vale do Rio Doce S.A., nas pessoas de Otoniel Vilela e Camilo da Silva; à Mineração São Bento S.A., nas pessoas de Sérgio Martins e Geraldo Magela, e à Rio Paracatu Mineração S.A., nas pessoas de Mauro Lima, pela colaboração na realização deste trabalho.

Aos meus amigos Renato Pereira Andrade, Walcrisley Luz e Aloízio Couto, pela amizade e ajuda durante a fase de coleta das amostras e análises em laboratório.

Aos meus colegas da Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, em especial Alfredo, Deise, Ecila, Mauro, Meubles e tantos outros, pela amizade e pelo incentivo.

Aos funcionários do Departamento de Solos, em especial Luciana, Dorinha, Carlos, Carlos Henriques (*in memoriam*), Ciro, Cláudio, Geraldo, Júnia, Sônia e Zélia, pela amizade e atenção.

A todos os meus amigos e companheiros André, Álvaro, Carlos Alberto, Carlos, Fernando Marcos, Heleno, Juliana, Laís, Lorena, Marlei, Rodrigo, Túlio e tantos outros, pela amizade e pelo incentivo.

Aos meus familiares, por sempre terem me dado estímulo e força para prosseguir.

Finalmente, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

SALOMÃO SANTANA FILHO, filho de Salomão Santana e Maria da Glória Sant'Ana, nasceu na cidade de Governador Valadares, Estado de Minas Gerais, em 10 de agosto de 1973.

Em abril de 1992, iniciou o Curso de Agronomia na Universidade Federal de Viçosa (UFV), em Viçosa, MG, graduando-se em fevereiro de 1997.

Durante a graduação, foi Monitor I das seguintes disciplinas do Departamento de Solos: SOL-114 – Geologia e Mineralogia, SOL-210 – Geologia Aplicada à Pedologia e SOL-215 – Elementos da Ciência do Solo I. No Departamento de Engenharia Agrícola, foi monitor de ENG-210 – Meteorologia e Climatologia.

De julho de 1994 a agosto de 1996, foi bolsista de iniciação científica pelo Convênio PIBIC-CNPq-UFV.

Em fevereiro e março de 1996, realizou estágio na Universidade de Valência – Espanha, com uma bolsa do Convênio UFV-INTERCAMPUS.AL.E – Embaixada da Espanha.

Em março de 1997, iniciou o Curso de Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas, durante o qual foi Monitor II da disciplina SOL-210 – Geologia Aplicada à Pedologia, no Departamento de Solos da UFV, concluindo-o em julho de 1999.

Em agosto de 1999, iniciou o Curso de Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas na UFV.

Em outubro de 2002, foi contratado pela empresa Água e Terra Planejamento Ambiental Ltda., com sede em Patos de Minas, para trabalhar como Consultor Ambiental.

Em agosto de 2003, juntamente com seus sócios Emídio e Sérgio, fundou a Santana, Costa e Vita Ltda., com sede em Patrocínio, MG. Nesse mesmo mês, foi contratado pelas Faculdades Integradas de Patrocínio (FIP), hoje UNICERP – Centro Universitário do Cerrado –, em Patrocínio, como professor do Curso de Ciências Biológicas e Geografia.

Em julho de 2005, concluiu o Doutorado, submetendo-se à defesa de tese em julho de 2005.

CONTEÚDO

	Página
RESUMO	x
ABSTRACT	xii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1. Distribuição de arsênio no ambiente e problemas ambientais.....	3
2.2. Contaminação por arsênio no Mundo	6
2.3. Contaminação por arsênio no Brasil	7
2.4. Distribuição Geoquímica do As.....	8
2.5. Processo de drenagem ácida e a liberação de arsênio	9
2.6. O arsênio em solos e sedimentos.....	11
2.7. A determinação do arsênio em amostras	13
2.8. Geologia das áreas em estudo	16
2.8.1. Geologia do depósito aurífero de Riacho dos Machados	16
2.8.1.1. Geologia regional	17
2.8.1.2. Geologia local	18
2.8.1.2.1. Compartimentação litológica.....	18
2.8.1.2.2. Seqüência Metavulcanossedimentar Riacho dos Machados.....	18
2.8.1.2.3. Mineralização aurífera.....	19
2.8.2. Geologia do depósito aurífero de São Bento	21

	Página
2.8.2.1. Geologia regional	22
2.8.2.2. Geologia local	23
2.8.2.3. Mineralização aurífera.....	23
2.8.3. Geologia do depósito aurífero de Morro do Ouro.....	24
2.8.3.1. Geologia regional	24
2.8.3.2. Geologia local	25
2.8.3.3. Mineralização aurífera.....	28
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	30
3.1. Coleta e caracterização das amostras de solos, sedimentos e materiais sulfetados	30
3.1.1. Amostras coletadas em Riacho dos Machados	31
3.1.1.1. Amostras de solos.....	32
3.1.1.2. Amostras de sedimentos.....	34
3.1.1.3. Amostras de materiais sulfetados	34
3.1.2. Amostras coletadas em Santa Bárbara	34
3.1.2.1. Amostras de solos.....	36
3.1.2.2. Amostras de sedimentos.....	38
3.1.2.3. Amostras de materiais sulfetados	38
3.1.3. Amostras coletadas em Paracatu	39
3.1.3.1. Amostras de solos.....	40
3.1.3.2. Amostras de sedimentos.....	43
3.1.3.3. Amostras de materiais sulfetados	43
3.2. Análises físicas	44
3.2.1. Densidade de partículas	44
3.2.2. Análise textural.....	44
3.3. Análises físico-químicas e químicas de amostras de solos e sedimentos.....	44
3.3.1. Determinação do pH em água	44
3.3.2. Determinação do teor de matéria orgânica.....	44
3.3.3. Determinação de arsênio	45
3.3.3.1. Determinação de arsênio parcial.....	45
3.3.3.2. Determinação de arsênio total	46
3.3.3.3. Análise sequencial	46
3.3.3.4. Determinação de arsênio nos extratos.....	48

	Página
3.4. Análises físico-químicas e químicas de amostras de materiais sulfetados.....	49
3.4.1. Determinação do potencial de geração de águas ácidas	49
3.4.1.1. Determinação do potencial de acidificação (P.A.).....	49
3.4.1.2. Determinação do potencial de neutralização (P.N.).....	50
3.4.1.3. Determinação do balanço ácido – base	50
3.4.2. Determinação de arsênio e enxofre em materiais sulfetados	50
3.4.3. Testes de lixiviação de materiais sulfetados	51
3.5. Análises estatísticas.....	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1. Amostras de solo	54
4.1.1. Análises físicas	54
4.1.2. Análises físico-químicas e químicas	59
4.1.2.1. Potencial hidrogeniônico (pH)	59
4.1.2.2. Percentual de matéria orgânica	61
4.1.2.3. Teores de Arsênio parcial e total	63
4.1.2.4. Análise seqüencial	72
4.2. Amostras de sedimentos.....	97
4.2.1 Análises físicas	97
4.2.2. Análises físico-químicas e químicas	101
4.2.2.1. Potencial hidrogeniônico (pH) e Matéria Orgânica.....	101
4.2.2.2. Arsênio parcial e total.....	105
4.2.2.3. Análise seqüencial de As	111
4.3. Amostras de materiais sulfetados	123
4.3.1. Análises físicas	123
4.3.2. Balanço ácido base (BAB) e pH.....	125
4.3.3. Determinação dos teores de As e S e relação As/S	128
4.3.4. Testes de lixiviação das amostras de materiais sulfetados ...	131
5. RESUMO E CONCLUSÕES	156
REFERÊNCIAS.....	158
ANEXOS	172

RESUMO

SANTANA FILHO, Salomão, D. S., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2005. **Distribuição de arsênio e oxidação de materiais sulfetados de áreas de mineração de ouro no Estado de Minas Gerais.** Orientador: Jaime Wilson Vargas de Mello. Conselheiros: Bernardino Ribeiro de Figueiredo e Tânia Mara Dussin.

O presente trabalho buscou avaliar a distribuição de arsênio em solos e sedimentos, bem como a potencialidade de geração de águas ácidas e a mobilidade do arsênio em amostras de materiais sulfetados de áreas de mineração de ouro localizadas em Riacho dos Machados, Santa Bárbara e Paracatu, no Estado de Minas Gerais. Foram coletadas amostras de estéril, rejeito e minério e também amostras de solos e sedimentos a montante, dentro e a jusante das áreas mineradas. As amostras de perfís de solos e sedimentos foram previamente preparadas e caracterizadas quanto a granulometria, densidade de partículas, teor de matéria orgânica, pH, As parcial, As total e análises seqüenciais, determinando-se as frações de As solúvel, trocável, ligado a óxidos de Al, ligado a óxidos de Fe amorfos, ligado a carbonatos, ligado a matéria orgânica, ligado a óxidos de Fe cristalinos e fração residual. As amostras de materiais sulfetados foram, também, previamente preparadas e caracterizadas quanto à granulometria, densidade de partículas, determinação do potencial de neutralização, potencial de acidificação, balanço ácido-base,

teores de As e S e relação As/S. Nessas amostras, também foram realizados testes de lixiviação, sendo coletado o lixiviado a cada semana por um período de 70 dias. Nas soluções lixiviadas foram determinados os teores de As, S e Fe e pH. Os resultados obtidos nas análises de solos permitem concluir que todas as áreas estudadas apresentam teores elevados de As. De modo geral, as camadas superficiais de solo tendem a apresentar teores mais elevados de As, o que foi atribuído à ciclagem biogeoquímica e à deposição de particulados ricos em As. Não obstante, em todas as camadas dos solos estudados as frações solúvel e trocável exibiram valores abaixo do limite de detecção por Espectrofotometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido (ICP-OES) e a fração residual apresentou valor muito elevado, confirmando, assim, a baixa disponibilidade do As para o ambiente. De maneira geral, os sedimentos coletados a jusante e dentro das áreas mineradas apresentaram maiores valores de As em relação às amostras coletadas a montante. Também, com relação a sedimentos, verificou-se o mesmo comportamento das amostras de solos, ou seja, de maneira geral a disponibilidade do As para o ambiente é baixa, apesar dos altos teores de As total. As análises de materiais sulfetados também revelaram teores elevados de As. A determinação do balanço ácido-base permitiu separar grupos de amostras com maior potencialidade de geração de águas ácidas. De acordo com os resultados dos testes de lixiviação e outras características dos materiais sulfetados, conclui-se que a tendência de geração de drenagem ácida e liberação de As para o ambiente foi maior nas amostras provenientes de Riacho dos Machados, seguidas pelas de Paracatu e, por último, pelas de Santa Bárbara. Apesar de as regiões serem naturalmente anômalas com respeito aos teores de As em solos e sedimentos, conclui-se que a atividade minerária apresenta potencialidade de dispersão do As no ambiente. O conhecimento das características dos materiais sulfetados e da sua dinâmica em relação à geração de drenagem ácida e liberação de As constitui importante ferramenta para minimizar os impactos ambientais ocasionados.

ABSTRACT

SANTANA FILHO, Salomão, D. S., Universidade Federal de Viçosa, July, 2005.
Arsenic distribution and oxidation of sulfide materials from gold mining areas in Minas Gerais state, Brazil. Adviser: Jaime Wilson Vargas de Mello. Committee Members: Bernardino Ribeiro de Figueiredo and Tânia Mara Dussin.

This work aimed to evaluate the arsenic distribution in soil and sediments as well as the potential for acid water generation and arsenic mobility in sulfide material samples from gold mining areas located at Riacho dos Machados, Santa Bárbara and Paracatu in Minas Gerais state. Samples of overburdens, tailings and ores, and also samples of soils profiles and sediments upstream, downstream and within the mining areas were collected. Samples of soils and sediments were prepared and characterized by determining texture, particle density, organic matter content, pH, partial and total As contents, and a sequential extraction including soluble As, exchangeable As, Al – As, amorphous iron oxides – As, carbonate – As, organic matter – As, crystalline iron oxides – As and residual As. Samples of sulfide materials were also prepared and analyzed to determine: texture, particle density, neutralization potential (NP), acidification potential (AP), acid - base accounting (ABA), As and S contents and As/S ratio. Leaching essays were also performed in these samples, during 70 days. The pH and contents of As, S and Fe were analyzed in the leached solutions every week. Results showed high As contents in soil

samples from the three sites investigated. In general, the surface layers of the soils tended to present higher contents of As, which has been ascribed to the biogeochemical cycling as well as to the deposition of As rich particulate. Notwithstanding the soluble and exchangeable fractions were below the ICP-OES detection limit and the residual fraction was higher regardless of the depth the soil profiles. In general, the sediments collected downstream and inside of the mining areas presented higher As contents than the upstream samples. The sediments also presented the same behavior as the soil samples, that is, in general the availability of As to the environment was low, despite the high contents of total As. The analyses of sulfide material also revealed high contents of As. The acid base accounting identified samples with higher potential for acid water generations. Results from leaching essay and other characteristics of sulfite material allowed to conclude that the trends for acid drainage generation and As release were higher in Riacho dos Machados, followed by Paracatu and finally Santa Bárbara samples. In spite of natural anomalies of As in soils and sediments of these regions, it was concluded that the mining activities potentially contribute to the As dispersion in the environment. To learn more about the characteristics of the sulfite materials and its dynamics relative to the acid drainage generation and As release is important to minimize environmental impacts.

1. INTRODUÇÃO

A atividade minerária é reconhecida como uma ação antrópica impactante, sendo que a degradação das áreas sob influência direta ou indireta da mineração varia em intensidade e depende de fatores como volume, tipo de mineração, rejeitos produzidos e medidas mitigadoras adotadas. Um dos processos desencadeado por algumas minerações e que tem como consequências a contaminação dos recursos hídricos e outros impactos sobre o meio ambiente, é a drenagem ácida.

O processo de geração de drenagem ácida de minas pode ser descrito como um conjunto de reações químicas, eletroquímicas e microbiológicas, em decorrência da exposição de corpos geológicos sulfetados ao oxigênio e à umidade. Em consequência, verifica-se uma série de reações, que levam à produção de ácido sulfúrico e aumento da solubilidade e do risco de lixiviação de elementos tóxicos tais como o arsênio.

O arsênio é um elemento químico encontrado, naturalmente, em alguns minerais presentes em rochas, os quais são freqüentemente associados às mineralizações auríferas. Pela atividade de mineração, os minerais contendo arsênio são trazidos à superfície e expostos a processos intempéricos como lixiviação e oxidação podendo contaminar o meio ambiente.

A ingestão de água ou alimentos contendo arsênio inorgânico pode causar doenças como conjuntivite, hiperpigmentação, doenças cardiovasculares, distúrbios vasculares periféricos e do sistema nervoso,

câncer de pele e gangrena nos membros. Estudos recentes indicam que há alto risco da ocorrência de câncer por ingestão de arsênio. Em concentrações altas, o arsênio também é prejudicial a plantas e animais, sendo que historicamente foi usado como biocida para ambos. Há pouca informação sobre a geoquímica do arsênio e seu comportamento em solos e sedimentos de regiões tropicais.

Em vista do exposto, o presente trabalho teve como objetivos:

- Caracterizar amostras de solos e sedimentos coletadas a montante, a jusante e dentro de áreas mineradas localizadas em três regiões auríferas do Estado de Minas Gerais;
- Verificar a distribuição de As em perfis de solos e seqüências de sedimentos, posicionados a montante, jusante e dentro da área minerada;
- Obter informações sobre a disponibilidade e o comportamento do arsênio em amostras de solos e sedimentos através de análises seqüenciais;
- Determinar a potencialidade de geração de águas ácidas por meio do balanço ácido-base de materiais sulfetados; e
- Estimar a potencialidade de liberação de arsênio para o ambiente por meio de teste de lixiviação de minérios, rejeitos e estéril.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Distribuição de arsênio no ambiente e problemas ambientais

De acordo com EVANGELOU (1995) a drenagem ácida produzida em áreas mineradas é atribuída à oxidação de materiais piríticos. A drenagem ácida de mina ocorre pela exposição à atmosfera de minerais sulfetados, os quais são oxidados (CARUCCIO & GEIDEL, 1996). Dentre os vários elementos tóxicos que podem ser solubilizados e lixiviados pelo processo de drenagem ácida, destaca-se o arsênio, pela sua alta toxicidade mesmo em baixas concentrações.

Segundo estimativas feitas em 1980, no ciclo global do arsênio, cerca de 60% provém dos processos naturais como o intemperismo, atividade biológica e vulcânica (CULLEN & REIMER, 1989). A contribuição antropogênica é oriunda da queima de combustíveis fósseis, de atividades de mineração e metalurgia e do uso de compostos de arsênio para diversos fins principalmente para a agricultura (biocidas) e na indústria (conservantes de madeira, dessecante de algodão, tintas, etc.). (NRIAGU & PACYNA, 1988; BLASIER et al., 2000; RUOKOLAINEN et al., 2000).

O uso do arsênio como pesticida, no passado, contaminou várias áreas, sendo que os impactos perduram até hoje, como é o caso de uma área em Denver, Colorado, EUA (FOLKES et al., 2000). Conforme LÉONARD (1991), a

liberação antropogênica de arsênio no mundo pela mineração, indústrias e pela queima de combustíveis fósseis é em torno de 124.000 t por ano.

As principais fontes de emissão de arsênio via atmosfera são a mineração, metalurgia, queima de carvão uso de pesticidas e atividades vulcânicas (ALLOWAY & AYRES, 1994). Além da atividade mineração, a atividade de metalurgia é uma das principais fontes de emissão atmosférica de As além de Cu, Cd, Sb, Zn, Cr, Pb, Se e Ni (DUDKA & ADRIANO, 1997).

No ar, o arsênio está presente também como particulado na forma de trióxido de arsênio, com níveis de $1-10 \text{ ng.m}^{-3}$ em áreas rurais e 20 ng.m^{-3} em áreas urbanas. Em emissões metalúrgicas e em queimas de combustíveis fósseis, os níveis de arsênio podem ser superiores a 1.000 ng.m^{-3} (LÉONARD, 1991).

O conteúdo de arsênio em águas doces varia de $0,15$ a $0,45 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, mas em alguns casos os níveis podem atingir $1.000 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. Concentrações acima de $3.000 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ são encontradas em áreas de mineração contaminadas. Em áreas agrícolas foi registrado nível de $500 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ em águas, devido ao uso intenso de agrotóxicos (arsenato de sódio) nos Estados Unidos. Nos oceanos a concentração de arsênio varia de $0,09$ a $24 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ (MOORE & RAMAMOORTHY, 1984).

O arsênio é móvel no ambiente ocorrendo em várias formas na atmosfera, água e solo chegando finalmente nos sedimentos (CAUSSY, 2003). O arsênio pode combinar-se com outros elementos formando diferentes espécies, tanto orgânicas como inorgânicas, que, por sua vez, apresentam diferentes graus de toxicidade nos seres vivos (BAIRD, 1995).

Arsenitos e arsenatos são as principais formas de intoxicação por arsênio, sendo facilmente absorvidos pelas plantas (SCHMOGER et al., 2000).

O arsênio não é um elemento essencial para plantas, pois não está envolvido em nenhuma reação metabólica específica (STREIT & STUMM, 1993). Em altas concentrações, o arsênio pode interferir em processos metabólicos, inibindo o crescimento da planta, podendo levá-la à morte (SCHMIDT et al., 2000). A acumulação de arsênio na planta depende da espécie, da concentração de arsênio presente e da presença de outros íons (MARIN et al., 1993).

A absorção e toxicidade de espécies de arsênio variam muito. Compostos orgânicos e inorgânicos de arsênio contidos em pesticidas, desfolhantes e herbicidas podem ser acumulados em solos agrícolas e plantas. Arseniato de chumbo, arseniato de cálcio, acetoarseniato de cobre, arseniato de magnésio, arsenito de sódio, metilarsenito de sódio (MSMA) metilarseniato dissódico (DSMA) e ácido cacodílico (CA) são usados especialmente nas culturas de algodão, fumo e outras. Entretanto, a textura do solo e a competição por fosfatos (ex. por fertirrigação) podem influenciar na absorção de arsênio pela planta (O'NEILL, 1993).

A solubilidade, mobilidade, biodisponibilidade e fitotoxicidade do arsênio depende de seu estado de oxidação e os estudos de absorção de formas inorgânicas (arsenito – As (III) e arseniato – As (V)) e orgânicas (MMAA – ácido monometilarsônico e DMAA – ácido dimetilarsínico) pelas plantas e seus efeitos no crescimento e nutrição são essenciais no entendimento da ação do arsênio no ambiente solo-planta.

O arsênio tem a capacidade de induzir aberrações cromossômicas em células animais “in vitro”. MOORE *et al.* (1993), testando duas formas de arsênio em linfomas de ratos descreveram aberrações cromossômicas visíveis ao microscópio ótico, bem como uma mutação específica afetando o locus da timidina quinase. LEE *et al.* (1985) observaram um aumento na frequência de poliploidia em células embrionárias de hamster. Aumento de quebra de cromátides em cromossomos de linfócitos humanos em cultura, também foi observado por NORDENSON *et al.* (1981). WAN *et al.* (1982) observaram alterações em metáfases de células do ovário de hamster, com um aumento de aberrações face ao aumento dos teores de arsênio.

Existem dados que apontam o arsênio como um agente capaz de causar alterações genéticas, que poderiam contribuir para a ocorrência de câncer. O arsênio inibe as enzimas DNA ligases I e II, enzimas estas envolvidas no sistema de reparo da molécula de DNA, o que poderia resultar em mutação (RUDEL *et al.*, 1996).

O arsênio é bem conhecido pela sua toxicidade. Dose desse elemento acima de 100 mg por pessoa induz uma intoxicação aguda resultando na morte do indivíduo (LEONARD, 1991).

Uma fonte potencial de intoxicação por arsênio é através da ingestão de água. Em razão disto, o órgão ambiental americano (EPA) diminuiu o nível de contaminante máximo (NCM) de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ para $10 \mu\text{g.L}^{-1}$. Longos períodos de ingestão de água contendo arsênio inorgânico podem causar doenças como conjuntivite, hiperpigmentação, doenças cardiovasculares, distúrbios vasculares periféricos e do sistema nervoso, câncer de pele e gangrena nos membros (CHATTERJEE et al. , 1995). Recentes estudos indicam que há um alto risco da ocorrência de câncer por ingestão de arsênio (OPRESKO, 1992).

2.2. Contaminação por arsênio no Mundo

Muitos trabalhos relatam problemas de intoxicação humana causada por contaminação com arsênio. Os casos mais notáveis foram as contaminações ocorridas em Bangladesh (NICKSON et al., 1998; TONDEL et al. ,1999), Taiwan (CHEN et al., 1994; SMITH et al., 1995) e no Chile (HOPENHAYN-RICH et al., 1996).

Com relação a impactos por atividades industriais e de mineração, citam-se as contaminações de águas subterrâneas ocorrida em Tacoma, Washington, EUA (MARINER et al., 1996), de solos aluviais, próximos ao Rio Mississippi, EUA (COOPER & GILLESPIE JR., 2001), de sedimentos e águas superficiais no estuário do Rio Tinto, Espanha (ELBAZ-POULICHET et al., 2000), de solos em Bocholt, província de Limburg, Bélgica (DUTRÉ et al., 1998), de solos e águas superficiais na Província de Salamanca, Espanha (GARCIA-SANCHEZ & ALVAREZ-AYUSO, 2003) de solos alagados do Rio Mulde, no distrito industrial de Bitterfeld-Wolfen, Alemanha (KALBITZ & WENNRICH, 1999) e de solos urbanos na região de Alcalá de Henares, Comunidade Madrileña, Espanha (GRANERO & DOMINGO, 2002), dentre outras regiões no mundo.

Muitos trabalhos relacionam a contaminação ambiental por arsênio e outros elementos traço com a atividade de mineração, como é o caso da região de Rhodopes, sul da Bulgária (PANAYOTOVA, 1997), Parque Nacional de Doñana, Espanha (PAIN, 1998), sudoeste da província de Guizhou, China (DING et al, 2000), etc. LOSKA et al. (2004) observaram níveis elevados de

arsênio, cádmio, chumbo, antimônio e mercúrio em solos agrícolas na região do sul da Polônia, afetados por atividade industrial.

Muitos autores reportam valores elevados de arsênio em sedimentos como provenientes do Estuário de Pontevedra, Espanha (GONZÁLEZ SOTO et al., 1994), no Rio Tisa – Noroeste de Romênia e leste da Hungria (BIRD, et al., 2003), região de Antofagasta, norte do Chile (FLYNN, et al., 2002). Esses autores indicam que a atividade industrial e de mineração na área podem ser a causa dos elevados níveis de arsênio em águas e sedimentos.

Solos contaminados e impactos sobre a vegetação são relatados em vários trabalhos, como: áreas contaminadas no sul de Toscana, Itália (BARONI et al., 2004);

Quanto aos impactos sobre a fauna cita-se o trabalho de HERNÁNDEZ, et al. (1999), demonstrando a contaminação por arsênio de aves aquáticas em áreas próximas ao Parque Nacional de Doñana, Sevilha, Espanha, devido aos impactos da atividade minerária na região. Este Parque foi severamente contaminado pela liberação de 5 milhões de m³ de ácido proveniente da oxidação de minério pirítico (PAIN et. al., 1998). Também cita-se o trabalho de ERRY et al. (2000), demonstrando a contaminação de roedores, em áreas próximas a uma mina abandonada no sudoeste Britânico.

2.3. Contaminação por arsênio no Brasil

No Brasil, os estudos sobre os problemas ambientais ocasionados pela contaminação por arsênio ainda são incipientes, mas já é constatado o problema principalmente em regiões industriais e de mineração nos Estados de São Paulo e Minas Gerais.

SILVA (1997), estudando a geoquímica do arsênio no Vale do Ribeira (São Paulo e Paraná), evidenciou contaminação por arsênio nos sedimentos de corrente do rio Ribeira de Iguape cujas concentrações atingiram os níveis mais altos nas proximidades das áreas de mineração. LA ROSA (1999) observou também concentrações elevadas de arsênio e metais na região aurífera do Piririca, Vale do Ribeira, São Paulo.

CAMPOS & HYPOLITO (1999) observaram níveis elevados de arsênio em águas, devido a utilização de pesticidas e fertilizantes fosfatados na atividade agrícola da região de Jundiaí.

Também no sul do Brasil, MIRLEAN et al. (2003) observaram concentrações elevadas de As (acima de 50 mg.kg^{-1}) em sedimentos coletados na Lagoa dos Patos.

Uma das áreas problemáticas quanto à contaminação por arsênio no Estado de Minas Gerais é, sem dúvida, o Quadrilátero Ferrífero. Os locais de maior impacto são áreas próximas a minerações de ouro, como nos municípios de Nova Lima, Raposos, Mariana e Santa Bárbara (BORBA 2002; DESCHAMPS, 2003).

MATSCHULLAT et al. (2000) verificaram risco de contaminação ambiental por arsênio, em áreas próximas a minerações de ouro, nos municípios de Nova Lima e Santa Bárbara, no Quadrilátero Ferrífero. Foram observados valores de arsênio a ordem de $160 \mu\text{g.L}^{-1}$ na água de drenagem superficial, valor este 16 vezes maior que o limite estabelecido pela Organização Mundial da Saúde, com elevado conteúdo de As (III). BORBA et al. (1999) observaram concentrações de As acima de 2.830 mg.kg^{-1} em sedimentos nos municípios de Mariana e Nova Lima (MG).

SANTANA FILHO (2000) observou níveis de arsênio em água acima do limite estabelecido para águas de Classe II em locais próximos a minerações de ouro na Bacia do Rio das Velhas. DANIEL (2000) constatou a presença de arsenopirita em amostras provenientes do Quadrilátero Ferrífero e Bambuí, evidenciando o potencial de contaminação por arsênio.

2.4. Distribuição Geoquímica do As

O arsênio encontra-se disseminado em rochas, minérios, solos, sedimentos, águas e também em organismos vivos. A abundância crustal do arsênio é estimada em $1,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ (EMSLEY, 1992). Anomalmente sua concentração natural em rochas e solos pode ser muito maior.

A associação do arsênio com certos minérios fez deste elemento um importante indicador na prospecção geoquímica de depósitos minerais, em especial, de mineralizações auríferas (O'NEILL, 1993). Geralmente, em rochas

ígneas encontram-se valores médios de arsênio na faixa de 2 mg.kg^{-1} , sendo que em rochas sedimentares de textura fina (argilitos e siltitos) e rochas fosfáticas, os valores podem chegar a $10\text{-}15 \text{ mg.kg}^{-1}$ (O'NEILL, 1993).

Valores elevados de arsênio estão associados com a presença de minerais sulfetados, como as piritas (Boyle & Jonasson, 1973, citados por O'NEILL, 1993; BENZAAZOUA et al., 2004). O mineral mais comum é a arsenopirita (FeAsS) e o arsênio encontra-se associado com muitos minerais, especialmente em depósitos que incluem mineralizações de sulfetos. Há registros de mais de 200 minerais identificados que contêm arsênio, destes 60% são arsenatos, 20% sulfetos e sulfosais e o restante, 20% , incluem arsenetos, arsenitos, óxidos e arsênio elementar (ONISHI, 1969).

Pirita, pirrotita e arsenopirita são os mais importantes sulfetos que ocorrem em corpos de minério. Com o intemperismo, devido a exposição à atmosfera, ocorre a oxidação dos sulfetos e a liberação de arsênio para o meio ambiente. Uma parte do arsênio pode ser retida pelos óxidos e hidróxidos de Fe e Al, produtos do intemperismo das rochas (BORBA et al., 1999; BENZAAZOUA et al., 2004).

2.5. Processo de drenagem ácida e a liberação de arsênio

O processo de geração de drenagem ácida de minas decorre de um conjunto de reações químicas, eletroquímicas e microbiológicas, que são desencadeadas a partir da exposição de rochas sulfetadas ao oxigênio e à umidade (SENGUPTA, 1993). Como consequência, verifica-se uma série de reações que levam à produção de ácido sulfúrico, queda de pH e aumento da solubilidade e do risco de lixiviação de elementos tóxicos (SINGER & STUMM, 1970). Assim, aumenta também o risco de incorporação desses elementos tóxicos aos sistemas biológicos, podendo ocorrer processos de bioacumulação e biomagnificação na cadeia trófica. Portanto, o processo de drenagem ácida pode, em última análise, afetar de maneira direta e indireta a saúde humana.

A oxidação de sulfetos (exemplo pirita – FeS_2) é uma combinação de reações catalizadas por bactérias. A reação inicial, começa com o desenvolvimento de condições de acidez, sendo o íon ferroso formado relativamente estável. Na seqüência, bactérias como *Acidithiobacillus*

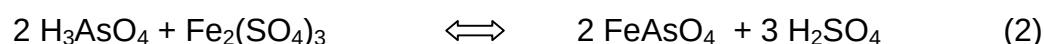
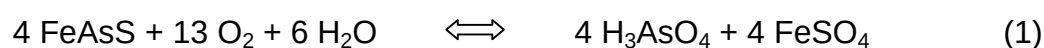
ferrooxidans podem acelerar o processo de oxidação de íons ferrosos a íons férricos. O íon férrico formado sob condições de acidez severa, torna-se solúvel, podendo reagir espontaneamente com mais pirita, oxidando-a e liberando mais ácido. A seqüência de reações envolvidas na oxidação microbiológica da pirita já é bem conhecida embora não se possa ter certeza das etapas abióticas em que ocorrem somente reações químicas. Não obstante, sabe-se que a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} , que ocorre em pH ácido, somente é possível pela presença das bactérias. A decomposição final de minerais piríticos e a formação de ácido sulfúrico e íons férricos fazem com que o pH atinja valores abaixo de 2,0. (BROCK et al., 1994).

A oxidação bacteriana de minerais sulfetados é um fato importante na formação de drenagem ácida de mina, sendo um problema ambiental comum em regiões de mineração de carvão (SOARES, 1995). Também são bem conhecidos processos tecnológicos de utilização de bactérias como *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Sulfolobus acidocaldarius* na lixiviação de elementos como ouro, cobre, etc., de pilhas de minérios contendo pirita e arsenopirita (NAGPAL et al., 1993; BROCK et al., 1994; FERNANDEZ et al., 1995; HALLBERG et al., 1996).

Dentre os vários elementos tóxicos que podem ser solubilizados e lixiviados pelo processo de drenagem ácida, destaca-se o arsênio, pela sua alta toxicidade mesmo em baixas concentrações.

No processo de oxidação da arsenopirita por bactérias *Acidithiobacillus ferrooxidans*, inicialmente as bactérias aderem fortemente à superfície do mineral, ocorrendo uma fraca solubilização de Fe (II), As (III) e As (V). O processo apresentando um típico começo de corrosão, que prossegue nas zonas de fraqueza e nas orientações cristalográficas (clivagem) dos minerais. Depois de um breve tempo, as bactérias se multiplicam e começam a se desprender, oxidando íons ferrosos presentes na solução.

Existem algumas explanações sobre as reações do processo de oxidação da arsenopirita. As reações abaixo foram descritas por Livesey-Goldblatt et al. (1983), citados por MANDL et al. (1992):



A equação 1 representa a oxidação bacteriana da arsenopirita, sendo que o Fe (II) é oxidado a Fe (III) em pH baixo. Na equação 2 o As (V) é transferido para o FeAsO₄, como precipitado. A oxidação da arsenopirita pode solubilizar o arsênio na forma de As (III) ou As (V), conforme descrito pelas equações abaixo (Collinet & Morin, 1990, citados por MANDL et al., 1992):



Pode-se supor que o As (III) é oxidado diretamente pelo oxigênio a As (V) (Pain et al., 1985, citados por MANDL et al., 1992) e o FeAsO₄ formado, remove o arsênio da solução.

É possível também a oxidação de As (III) a As (V) pelo Fe (III), de tal modo que a reação ocorre durante o intemperismo biológico promovido pelas bactérias (Barrett et al., 1990, citados por MANDL et al., 1992; MANDL & VYSKOVSKÝ, 1994).

2.6. O arsênio em solos e sedimentos

Um fator importante no que diz respeito aos níveis de arsênio encontrados em solos refere-se ao histórico de utilização das áreas. Áreas agrícolas que foram utilizados defensivos agrícolas (agrotóxicos) e insumos (adubos, fertilizantes e corretivos) tendem a apresentar valores maiores de arsênio no solo.

O nível normal de arsênio no solo está por volta de 7 mg.kg⁻¹, podendo ser elevado (acima de 1.000 mg.kg⁻¹) em solos de áreas mineradas e em solos agrícolas que receberam pesticidas a base de arsênio. (LÉORNARD, 1991).

A química do arsênio no solo tem sido estudada em vários trabalhos, sendo demonstrada uma alta capacidade de retenção (JACOBS et al., 1970; ELKHATIB et al., 1984, SAKATA, 1987; MASSCHELEYN et al., 1991a). O efeito da sorção do arsênio pelo solo e a diminuição do seu movimento, ou seja, sua mobilidade, depende das propriedades físicas e químicas do solo. A retenção do arsênio em solos está relacionada com o conteúdo de óxidos de Fe e Al, potencial redox, pH, tipo e conteúdo de argila do solo, teores de Ca

trocável e competição de oxiânions (WAUCHOPE & McDOWELL, 1984). A maior capacidade do solo em reter arsênio depende da adsorção por óxidos e hidróxidos de Fe e Al amorfos e criptocristalinos (JACOBS et al., 1970; PIERCE & MOORE, 1980; LIVESEY & HUANG, 1981; PIERCE & MOORE, 1982; ELKHATIB et al., 1984, SAKATA, 1987; FULLER et al., 1993; WILKIE & HERING, 1996, CORWIN, 1999).

SUN & DONER (1998), avaliando a adsorção e oxidação de arsenito na presença de goethita e óxido de manganês, observaram que em condições de baixo pH, a proporção As(V)/As(III) na fase sólida era maior que na solução. Esses autores sugerem que sistemas de adsorção-oxidação de arsênio compostos por goethita e óxido de manganês podem reduzir significativamente a toxidez do arsênio em ambientes terrestres.

WAUCHOPE & McDOWELL (1984), trabalhando com adsorção de fosfato e arsenato em sedimentos de corrente e solos, concluíram que a adsorção do arsênio apresentou forte correlação com o teor de argila e óxidos de Fe.

Sabe-se que o arsênio é imobilizado em solos por reações de sorção envolvendo óxi-hidróxidos de metais como Fe e Al, sendo bem caracterizados em sistemas aeróbicos (ONKEN & ADRIANO, 1997). A capacidade de sorção de As em solos submetidos a ciclos de umedecimento e secagem pode aumentar pela coprecipitação do As pelos óxidos de Fe durante os ciclos que alteram as condições de oxidação e redução (McGEEHAN et al, 1998).

Segundo JAIN & LOEPPERT (1999), Os ânions de arsênio apresentam comportamento semelhante aos ânions fosfato, quando em contato com materiais que apresentam óxidos de ferro amorfos. Esses autores reportam que a presença de fosfato reduz a adsorção de arsenato em uma série de matrizes como óxidos de Fe amorfos. O fosfato também reduz a adsorção de arsenato em goethita e gibbsita (MANNING & GOLDBERG, 1996a), caulinta, montmorilonita e ilita (MANNING & GOLDBERG, 1996b).

Os ânions sulfato e molibdato também diminuem a adsorção de arsenato e arsenito, porém o efeito desses ânions é bem menor do que o fosfato (JAIN & LOEPPERT, 1999; MANNING & GOLDBERG, 1996a).

TU & MA (2003), trabalhando com *Pteris vittata* L. (plantas capazes de hiperacumular As) reportam que é importante o controle de pH e níveis de P

para propiciar um desenvolvimento adequado das plantas e conseqüentemente, uma maior remoção de As. Níveis elevados de P em solução podem diminuir a absorção de As, por plantas acumuladoras.

2.7. A determinação do arsênio em amostras

A determinação de arsênio, tanto em amostras sólidas como em águas pode ser feita na forma de arsênio total ou na forma das espécies presentes. A especiação de arsênio requer métodos sofisticados e os resultados em geral são mais difíceis de serem reproduzidos. Considerando esse aspecto e a dinâmica dos processos naturais, as instituições reguladoras especificam somente a concentração máxima de arsênio total permitida em água potável. No Brasil este valor é de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$, (CONAMA, 1996). Em diversos países, há uma tendência para a redução da concentração máxima permitida de arsênio em água potável para $10 \mu\text{g.L}^{-1}$, conforme recomendação da Organização Mundial da Saúde (W.H.O., 1993).

As duas formas mais comuns de arsênio em sistemas naturais são o As (V) como H_3AsO_4 (arsenato) e As (III) como H_3AsO_3 (arsenito). A forma mais oxidada, arsenato é a forma dominante em ambientes aerados, mas sob condições de redução este é convertido a arsenito. Bactérias podem usar o arsenato comoceptor final de elétrons, reduzindo-o a arsenito (MARINER et al., 1996; SMITH & JAFFÉ, 1998).

A especiação do arsênio é muito importante, pois as diferentes espécies exibem ampla variação quanto ao nível de toxicidade para vários organismos. Sob condições aeróbicas em água, sedimentos e solos, o arsênio predominante está na forma inorgânica (principalmente As (V)), enquanto na biota ocorrem principalmente formas orgânicas (formas metiladas). Em geral as formas inorgânicas As (III) são mais tóxicas, principalmente para mamíferos e para invertebrados. Sob condições anaeróbicas, como em áreas alagadas, as bactérias são capazes de reduzir As (V) a As (III), aumentando a toxidez e a mobilidade do arsênio presente. Bactérias também podem formar arsênio inorgânico metilado pela redução de formas orgânicas (ácido monometilarsônico, ácido dimetilarsínico) e volatilizar arsina do solo, gás este extremamente tóxico (RUOKOLAINEN, et. al. 2000).

Entre os trabalhos de monitoramento ambiental de áreas impactadas por arsênio destaca-se o de HUNT & HOWARD (1994). Estes autores estudaram a especiação e distribuição do arsênio no Estuário de Carnon (Inglaterra) após descarga de efluente de mineração contaminado.

Em razão das concentrações críticas para efeitos tóxicos de alguns elementos (ex. arsênio) serem bastante baixas, houve a necessidade de dispor de métodos analíticos altamente sensíveis e precisos. Métodos analíticos estabelecidos para arsênio em água têm limites de detecção atualmente na faixa de $1-5 \mu\text{g.L}^{-1}$. Por causa da redução antecipada do nível crítico máximo (NCM), o órgão ambiental americano (EPA) e agências de água esperam novos métodos para arsênio com limite de detecção na faixa de $0,02 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Uma das primeiras metodologias para a determinação de arsênio em amostras, de melhor sensibilidade, foi pela conversão do arsênio a arsina e posterior determinação no espectrofotômetro de absorção atômica (HOLAK, 1969; CHU et al., 1972). A determinação de arsênio em amostras geológicas em geral requer a utilização de técnicas analíticas de elevada sensibilidade. Dentre elas, uma das mais simples e eficientes é a espectrofotometria de absorção atômica com gerador de hidretos (HG-AAS), atualmente muito utilizada, que permite limites de detecção pela ordem de $1 \mu\text{g.kg}^{-1}$. (BROOKS et al., 1981, WELZ & MELCHER, 1981; MASSCHELEYN et al., 1991b).

Para análise por HG-AAS, amostras sólidas devem ser previamente solubilizadas, total ou parcialmente, mediante digestão ácida a quente. Os ácidos minerais (HCl , HF , H_2SO_4 , HClO_4 e HNO_3) são os mais comumente utilizados e são combinados em função da composição da matriz (rocha, solo, sedimentos e material orgânico) a ser analisada e do objetivo analítico. A combinação destes ácidos pode ser HCl e HNO_3 (CARAVAJAL et al, 1983; RÄISÄNEN et al., 1992; HALL et al., 1997); HNO_3 , HClO_4 e H_2SO_4 (CROCK & LICHTER, 1982; CHAN & SADANA, 1992); HNO_3 , HCl e HF (ELWAER & BELZILE, 1995). Misturas e procedimentos mais complexos como HCl , HF , H_2SO_4 e HClO_4 (CROCK & LICHTER, 1982; IVANOVA et al., 1994; HALL et al., 1997) também podem ser adotados. Além do uso de uma chapa elétrica para aquecimento da mistura ácida, alguns autores sugerem a combinação de ultrassom com aquecimento para acelerar a digestão da amostra (SIKA et al.,

1998) ou forno de microondas (ELWAER & BELZILE, 1995; CELKOVÁ et al., 1996; DEMESMAY & OLLÉ, 1997; BARRA et al., 2000; GÜRLEYÜK et al., 2000), que também diminui a possibilidade de contaminação da amostra. SIAKA et al. (1998) compararam o efeito de diferentes misturas ácidas ($\text{HCl}+\text{HNO}_3$, 1:3 e 3:1; $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$, 1:1; $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}$, 1:1 e $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4$, 1:1) e técnicas de digestão (chapa de aquecimento, microondas e ultrassom), na determinação de metais pesados (Pb, Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Fe, Co e Zn) em sedimentos. A digestão com água-régia reversa ($\text{HCl}+\text{HNO}_3$, 1:3) com auxílio de ultrassom, foi sugerido como o método de digestão rápido e eficiente na determinação de metais pesados em sedimentos (ZAMBELLO et al., 1999).

AGGETT & ASPELL (1976) determinaram arsênio (III) em amostras de água e de plantas contendo misturas de As (III) e As (V) pela adição de borohidreto de sódio, mantendo o pH entre 4 e 5. BARRA et al. (2000) utilizaram a fluorescência atômica após o uso do forno de microondas (na digestão da amostra) para determinação de arsênio inorgânico em solos. O procedimento adotado por esses autores foi reduzir o As (V) ao estado trivalente As (III) com iodeto de potássio; o arsênio inorgânico foi destilado a AsCl_3 e depois determinado por fluorescência atômica e por gerador de hidretos com NaBH_4 em meio ácido (HCl).

De acordo com THOMAS et al. (1993), a determinação de teores totais de contaminantes em sedimentos não representa uma informação suficiente sobre a mobilidade do elemento avaliado, entre outras características. Métodos de extração seqüencial constituem de importantes ferramentas para o entendimento das formas que o elemento em questão ocorre. Os processos pelos quais metais são liberados dos minerais do solo pelo intemperismo ainda requerem estudos. A disponibilidade dos elementos para as plantas e como eles são ligados ao solo não são ainda completamente conhecidos. Uma técnica para estudar espécies de metais no solo é o uso do método de extração seqüencial (VOIGT et al., 1996).

De acordo com SPOSITO et al. (1982), o método de extração seqüencial refere-se a submeter uma mesma amostra a uma série de extrações contínuas em frações previamente definidas onde o poder de extração aumenta a cada fração. O extrator atua influenciando a interação do

elemento estudado e a fase sólida, promovendo a solubilização das diversas fases para posteriormente ser dosado por um método analítico conveniente.

2.8. Geologia das áreas em estudo

A presença de solos e sedimentos naturalmente ricos em As está relacionada com regiões auríferas do Estado de Minas Gerais. Destas, três regiões foram selecionadas para estudo: Riacho dos Machados (Norte do Estado), Santa Bárbara (Quadrilátero Ferrífero) e Paracatu (Nordeste do Estado).

Essas três regiões apresentam geologias distintas, sendo Riacho dos Machados pertencente a Seqüência Metavulcanossedimentar Riacho dos Machados representada principalmente por xistos para-derivados e anfibolitos subordinados; Santa Bárbara pertencente ao Grupo Nova Lima - Formação Ferrífera São Bento constituída essencialmente por formação ferrífera bandada (BIF) fácies óxido, carbonato, silicato e sulfeto; e Paracatu pertencente ao Grupo Bambuí – Formação Paracatu representada por filitos carbonosos com leitos de quartzo boudinados apresentando minerais sulfetados.

2.8.1. Geologia do depósito aurífero de Riacho dos Machados

A mina de Riacho dos Machados localiza-se a sudoeste do município de Riacho dos Machados, região norte do Estado de Minas Gerais, distanciando cerca de 560 km de Belo Horizonte. A área está limitada pelos paralelos 16° 01' 12" e 16° 03' 57" de latitude sul e meridianos 43°09'19" e 43°09'26" de longitude oeste.

Riacho dos Machados está incluso nas Bacias do Rio Jequitinhonha e Rio São Francisco. Suas características climáticas variam de semi-árido a úmido, com totais pluviométricos anuais compreendidos entre 600 e 1.600 mm, irregularmente distribuídos ao longo do ano. A temperatura média anual apresenta pouca variação, situando-se na faixa de 21 e 24°C. Este município possui um mosaico de formações vegetais onde predominam os cerrados e a caatinga.

O acesso, a partir da capital do Estado, pode ser feito via Montes Claros, percorrendo 440 km ao longo das BR-040 e BR-135. A partir daí, percorrem-se 116 km até a localidade de Caveiras e mais 36 km até a cidade de Riacho dos Machados. A mina dista 25 km desse município.

O depósito aurífero foi descoberto pela Rio Doce Geologia e Mineração e em 1985 foi explorado pela Companhia Vale do Rio Doce S.A. (CVRD) em mina a céu aberto. As reservas foram estimadas em cerca de 3 milhões de toneladas de minério com o teor médio de ouro de $2,2 \text{ g.t}^{-1}$. O ouro foi extraído pelo processo de lixiviação em pilhas (FONSECA,1993). O início das atividades de mineração foi em setembro de 1989 e o término foi em dezembro de 1997. Atualmente a mineração encontra-se desativada e em processo de descomissionamento.

2.8.1.1. Geologia regional

A área situa-se na Faixa de Dobramentos Araçuaí da Província da Mantiqueira, na borda sudoeste do Cráton São Francisco.

Segundo FONSECA (1993), na região de Riacho dos Machados, as rochas foram agrupadas na Associação Pré-Espinhaço, sob a denominação de Complexo Metamórfico, onde predominam mica xistos e anfibolitos, quartzitos finos cataclásticos subordinados e faixas de cataclasitos e milonitos, constituindo o embasamento dos metassedimentos do Grupo Macaúbas. Essas rochas seriam limitadas por metatexitos correspondentes a gnaisses de composição tonalítica, além de migmatitos heterogêneos, com bandas máficas (anfibolitos) e félsicas (granito-gnáissicas e pegmatóides).

DRUMMOND et al. (1980), em mapeamento geológico regional (escala 1:50.000), realizado pelo Projeto Porteirinha-Monte Azul (CPRM/DNPM), observaram que as rochas aflorantes na região de Riacho dos Machados referiam-se como “Unidade Metabasitos de Riacho dos Machados” dentro da denominada “Associação Gnáissico-Migmatítica (Pré Cambriano). Os tipos de rochas comuns a essa unidade seriam anfibolitos e anfibolitos xistificados, intimamente associados aos gnaisses e migmatitos, sugerindo contatos de transição.

2.8.1.2. Geologia local

2.8.1.2.1. Compartimentação litológica

Os trabalhos de pesquisa de ouro na região de Riacho dos Machados nas escalas de 1:50.000 e 1:25.000 (realizados respectivamente por Leal et al., 1989 e Docegeo, 1991, citados por FONSECA, 1993) e mapeamentos de semi-detelhe na escala 1:5.000 (Leal et al., 1989, citados por FONSECA, 1993), permitiram compartimentar a área nas seguintes unidades litoestratigráficas:

Complexo gnáissico

Seqüência Metavulcanossedimentar Riacho dos Machados

Suíte Intrusiva

Grupo Macaúbas

Coberturas Terciárias e Quaternárias

2.8.1.2.2. Seqüência Metavulcanossedimentar Riacho dos Machados

A seguir é apresentado um levantamento das principais rochas e minerais associados das unidades litoestratigráficas onde ocorre a mineralização de ouro, ou seja a Seqüência Metavulcanossedimentar Riacho dos Machados. Esta seqüência constitui-se principalmente por xistos paraderivados e anfibolitos subordinados. Segundo FONSECA (1993), mapeamentos feitos por Docegeo em 1991, subdividiram a seqüência em função de associações litológicas e padrões estruturais, nas Unidades de Ouro Fino e Córrego Rodeador.

Unidade Ouro Fino

Corresponde a uma pilha de xistos predominantemente meta-pelíticos, além de xistos quartzo feldspáticos subordinados, com níveis anfibolíticos nas porções inferiores.

O quartzo-muscovita xisto que constitui o minério propriamente dito é composto de quartzo e muscovita em proporções similares (40-45%), podendo predominar um ou outro mineral. Contém ainda sulfetos com percentagens

geralmente inferiores a 5%. Segundo Fonseca & Lobato (1991) citados por FONSECA (1993), essa rocha é resultante da alteração hidrotermal principalmente potássica em zona de cisalhamento, que atravessa indistintamente o biotita xisto e o xisto quartzo-feldspático.

Os xistos de transição englobam, quartzo-clorita/muscovita-plagioclásio-biotita xistos, cujas variações percentuais nos minerais definem níveis ora cloríticos, ora muscovíticos, onde os contatos são graduais.

Unidade Córrego Rodeador

Esta unidade distribui-se segundo uma faixa de direção geral N 20 ° E, na porção leste da Seqüência Metavulcanossedimentar Riacho dos Machados e está inserida tectonicamente entre a Unidade Ouro Fino e o Complexo Gnáissico. É caracterizada pela intercalação de diversos tipos petrográficos, de natureza ígnea e sedimentar. Estão reunidos titanita anfibolitos, biotita-muscovita-microclina-quartzo xistos, clorita-talco-tremolita xistos, granada-biotita-clorita xistos, carbonato-serpentina-clorita-tremolita xistos e feldspato xistos.

2.8.1.2.3. Mineralização aurífera

A mineralização aurífera relaciona-se à alteração hidrotermal dos xistos aluminosos e xistos quartzo feldspáticos da Unidade Ouro Fino, intimamente relacionada a cisalhamento de direção N20°E. O ouro ocorre associado principalmente ao quartzo-muscovita xisto, sendo encontrados alguns teores elevados nos produtos intermediários.

De acordo com o trabalho de FONSECA (1993), os estudos petrográficos envolveram observações em lâminas delgadas e polidas ao microscópio ótico, análises por difração de raios-X e análises semi-quantitativas e quantitativas em microsonda eletrônica de amostras extraídas por sondagem.

Os furos de sondagem interceptaram dois tipos litológicos (Xistos Aluminosos constituídos por quartzo-biotita-plagioclásio xistos com granada estauroлита e menos comumente cianita e Xistos Quartzo-Feldspáticos,

representados por quartzo-plagioclásio-flogopita xistos) relacionados à Unidade Ouro Fino da Sequência Riacho dos Machados.

A rocha de interesse econômico é representada pelo quartzo muscovita xisto presente no Xisto Aluminoso e no Xisto Quartzo-Feldspático.

Petrografia do Xisto Aluminoso

O Xisto Aluminoso foi dividido em quatro tipos petrográficos: biotita xisto, milonito clorítico, milonito muscovítico e quartzo-muscovita xisto. Esses xistos gradam para rochas enriquecidas em clorita e, ou, muscovita e estas para um quartzo-muscovita xisto, com sulfetos. Dentre todos os tipos petrográficos encontrados no Xisto Aluminoso o quartzo-muscovita xisto apresenta maior teor de ouro e sulfetos.

O quartzo-muscovita xisto é composto predominantemente de muscovita, quartzo e sulfetos, remanescentes de plagioclásio, clorita e biotita, além de acessórios como rutilo, turmalina, carbonato, epídoto, zircão e titanita.

O percentual de sulfetos nessas rochas aumenta consideravelmente predominando pirrotita e arsenopirita. A pirrotita mostra comportamento bastante plástico, ocorrendo em massas irregulares ao longo da foliação ou em filmes interfoliares, por vezes associadas à calcopirita. A arsenopirita ocorre como cristais subedrais a euedrais, sob a forma de romboedros alongados na foliação principal, por vezes fraturados.

As relações texturais observadas entre esses minerais e os transparentes parecem indicar que estão em equilíbrio. Subordinadamente ocorre pirita e ou marcassita em massas irregulares ou em filmes interfoliares. Cristais de ouro de granulometria muito fina (<400 mesh), ocorrem associados aos sulfetos, principalmente arsenopirita, ou nos contatos intergranulares de quartzo ou contatos entre quartzo e muscovita.

Petrografia do Xisto Quartzo-Feldspático

O xisto quartzo-feldspático foi alterado por deformações plásticas e alteração hidrotermal, gerando três tipos petrográficos: quartzo-plagioclásio-

flogopita xisto, quartzo-plagioclásio-muscovita milonito e quartzo-plagioclásio xisto.

O quartzo-muscovita xisto apresenta além de quartzo e muscovita, pequenos percentuais de sulfetos e cristais reliquiais de plagioclásio. O percentual de sulfetos é inferior ao do quartzo-muscovita xisto originado do Xisto Aluminoso. Predomina pirrotita, por vezes associada à calcopirita em massas irregulares ou em filmes interfoliares, intercrescidos principalmente com muscovita ao longo da foliação. Ocorrem cristais de arsenopirita e pirita.

Microestrutura dos minerais opacos

Nas rochas alteradas (estágio inicial) predominam pirrotita e ilmenita. No estágio intermediário clorítico o percentual de sulfetos é pequeno, sendo aumentado no milonito muscovítico, onde predomina pirrotita, além de pirita e arsenopirita. No estágio avançado (quartzo-muscovita xisto), os sulfetos são ainda mais abundantes e constituem-se principalmente de pirrotita e arsenopirita com pirita subordinada.

A pirita e a pirrotita se comportam plasticamente, exibindo filmes interfoliares eventualmente dobrados, enquanto a arsenopirita mostra comportamento mais rúptil, ocorrendo freqüentemente como cristais romboédricos fraturados, alongados na foliação.

2.8.2. Geologia do depósito aurífero de São Bento

A mina de São Bento situa-se no município de Santa Bárbara, Minas Gerais, sendo que os primeiros registros sobre exploração de ouro na região datam de 1860.

Santa Bárbara está a 102 km leste de Belo Horizonte, é a cidade mais próxima do Parque Natural do Caraça, apresentando altitudes variando de 732 a 2.070 m. A temperatura média anual é de 22°C variando de 15,9°C a 26°C com índice médio pluviométrico anual de 1372 mm. O clima pertence ao tipo Cwa pelo sistema de Köppen. A área do município está inserida na Bacia do Rio Doce, sendo que os principais recursos hídricos são o Rio Maquine e Córrego Lavras Velhas. É considerada uma área de transição importante, por

se localizar no contraforte ocidental da serra do Espinhaço, zona limítrofe entre a Mata Atlântica e o Cerrado.

A UNANGEM Mineração e Metalurgia S.A., a partir de 1980 reavaliou a antiga mina e definiu na ordem de sete milhões de toneladas de minério com um teor médio de ouro de 11 g.t^{-1} , voltando assim, a lavra, a partir de 1984 (ABREU, et al., 1988). Em 1996, a São Bento Mineração foi transferida para a Canadense Eldorado Corporation. Até então, a mineradora era controlada pela Gencor, que resolveu se associar à Junior Company canadense.

A mineração é subterrânea e está em atividade, produzindo atualmente cerca de 40.000 t de minério bruto por ano, o minério processado, inicialmente passa pelas etapas de britagem, moagem e flotação, daí o concentrado entra no sistema Biox. (bioxidação de sulfetos) e posteriormente é submetido à oxidação sob pressão (autoclaves), após este último o ouro já possui características químicas e hidrometalúrgicas para ser recuperado pelo processo convencional de CIL (carbon in leach) (AGUIAR, 1997).

2.8.2.1. Geologia regional

A mina de São Bento está localizada no Quadrilátero Ferrífero, composta por um conjunto de rochas arqueanas e proterozóicas. As rochas pré-cambrianas da região foram agrupadas em três unidades principais, da base para o topo: Supergrupo Rio das Velhas e Supergrupo Minas e Grupo Itacolomi (MALOUF, 1992; PEREIRA, 1992).

O Supergrupo Minas e Grupo Itacolomi são constituídos por seqüências essencialmente metassedimentares com quartzitos, metaconglomerados, filitos, dolomitos e formação ferrífera tipo Lago Superior.

O conjunto arqueano, englobando tanto as rochas graníticas quanto as seqüências vulcano-sedimentares compõem o Supergrupo Rio das Velhas o qual apresenta estrutura do tipo greenstone belt (SUSZCZYNSKI, 1975; RABELO, 1980; MARON & SILVA, 1984).

2.8.2.2. Geologia local

Segundo ABREU et al. (1988), as pesquisas realizadas na área permitiram individualizar quatro unidades litoestratigráficas principais, sendo da base para o topo: Formação Ferrífera Inferior (FFI), Formação Grafitosa Basal (FGB), Formação Ferrífera São Bento (FFSB) e Formação Carrapato (FC).

2.8.2.3. Mineralização aurífera

O horizonte principal da mineralização aurífera pode ser informalmente designado como Formação Ferrífera São Bento. Na sua porção superior é observado presença das fácies óxido (quartzo, magnetita), silicática (estilpnomelana, clorita) e carbonática (ankerita, siderita). Na porção basal, além destas, está presente a fácies sulfetada, constituída principalmente por arsenopirita, pirrotita, e pirita, somando mais de 95% dos sulfetos. O ouro está quase que inteiramente associado aos sulfetos, seja como inclusões ou nos interstícios dos mesmos. A proporção de ouro livre é de 3% (ABREU et al., 1988).

Sobre a gênese da mineralização, uma das controvérsias é se o ouro/sulfetos foram introduzidos singeneticamente, ou epigeneticamente. No caso da deposição singenética, segundo o modelo estabelecido por FRIPP (1976) é proposto que os sulfetos, carbonatos, cherts, e outros minerais ricos em ferro (óxidos), além do ouro, representariam acumulações primárias (sinsedimentares) no assoalho oceânico. Eles se precipitariam a partir de interações fluídos termais ascendentes e água do mar (salmouras). O ouro e os outros metais teriam sido transportados como espécies complexas com hidrogênio, enxofre e, possivelmente, arsênio. A profundidade da água do mar, temperatura e condições adequadas de pH e Eh controlariam o modo de ocorrência e conteúdo de ouro nas formações ferríferas. Já no modelo epigenético segundo GROVES et al. (1985), a fácies sulfeto da formação ferrífera bandada teria se desenvolvido numa fase posterior à sedimentação, isto é, através da substituição dos minerais de ferro do sedimento original (óxidos e, ou carbonatos) por sulfetos de ferro (pirrotita, pirita, arsenopirita) a partir de uma deformação e metamorfismo.

As espessuras dos horizontes mineralizados variam entre 0,3 e 0,8 metros, sendo em média 2,8 metros. O ouro contido é bastante regular, apesar dos resultados de amostras isoladas poderem variar de 0 (zero) até um pico de 70,0 g.t⁻¹. O teor médio da grande maioria das interseções varia entre 2 a 20 g.t⁻¹. O minério tem um percentual médio de 18% de sulfetos (dos quais aproximadamente 7% são de arseniatos), apresentando um teor médio de ouro de 11 g.t⁻¹. No minério está também presente a prata, numa proporção aproximadamente equivalente a 10% do teor do ouro, arsênio e enxofre com teores médios, respectivamente de 3,25 e 6,0%.

2.8.3. Geologia do depósito aurífero de Morro do Ouro

O município de Paracatu encontra-se na mesorregião do Noroeste de Minas Geras. Possui clima Tropical, enquadrando-se na categoria Aw Köppen, com temperatura média anual de 22°C, variando de 32,8°C a 11,6°C. Predomina a topografia plana ou levemente ondulada. Está inserido na Bacia do Rio São Francisco com o Rio Paracatu e seus afluentes e na Bacia do Rio Prata pelo Rio São Marcos e afluentes. Do ponto de vista fitogeográfico, esta região é formada por um mosaico de formações vegetais onde predominam os cerrados e os campos, apresentando como inclusões às formações florestais (matas ciliares, cerradões) e veredas.

Os depósitos de ouro primário da região de Paracatu encontram-se nos filitos carbonosos com leitos de quartzo boudinados da Sequência Paracatu. O intemperismo das rochas proporcionou a formação de depósitos eluvionares e principalmente aluvionares ao longo dos Córregos Rico, Neto e Santo Antônio, que têm suas nascentes no Morro do Ouro, ao norte da cidade de Paracatu (ALECRIM, 1982).

2.8.3.1. Geologia regional

Dentro de um contexto geológico amplo, predominam na região de Paracatu tipos litológicos pertencentes às formações Vazante e Paracatu (DARDENE, 1978).

Para estes 2 tipos litológicos, tidos como pertencentes à borda oeste do Grupo Bambuí, e sofreram as mais diversas propostas de distribuições estratigráficas desde BRAUN (1968) até os dias recentes.

A Formação Vazante distribui-se a leste da cidade de Paracatu, segundo uma faixa norte-sul com aproximadamente 10 a 15 km de largura, que se estende para sul até Coromandel, passando por Vazante, e ao norte até Unaí, uma extensão de mais de 200 km.

A Formação Paracatu distribui-se a norte e oeste de Paracatu, segundo uma direção aproximada norte-sul. Essa é essencialmente composta por uma espessa seqüência de filitos grafitosos com intercalações de camadas e lentes de arenitos quartzosos impuros, geralmente quartzíticos, que sobrepõem à seqüência de rochas da Formação Vazante, particularmente às litologias da Fácies Serra do Landim, seja por falhamentos inversos e escorregamentos ou através de contato normal e transicional.

Informalmente pode-se dividir a Formação Paracatu, na região, da base para o topo em:

Fácies Morro do Ouro (ambiente marinho restrito) e

Fácies Serra da Anta (ambiente marinho aberto)

Tectonicamente a Formação Paracatu exhibe deformações rígidas menos intensas que a Formação subjacente, podendo sua deposição ter ocorrido após deformações da mesma, com mudanças da polaridade de deposição de seus sedimentos. Esforços de oeste para leste e de leste para oeste, mais jovens, que afetaram a Formação Vazante e a Formação Paracatu, criando sistemas complexos de fraturamento e dobramentos longitudinais e transversais. Regionalmente as rochas seguem as mesmas direções da Formação Vazante, com mergulhos semelhantes.

2.8.3.2. Geologia local

Localmente as rochas da jazida do Morro do Ouro situam-se na base da Formação Paracatu, cuja seqüência informalmente foi determinada Fácies Morro do Ouro (SOUZA, 1978). De acordo com ZINI et al. (1988), esta seqüência apresenta as seguintes unidades litoestratigráficas da base para o topo:

-T1 – É a unidade de transição entre as Fácies Serra do Landim, da Formação Vazante e a Fácies Morro do Ouro, da Formação Paracatu. Aflora no sopé do Morro do Ouro ao norte, nordeste, leste e sudeste, e é constituída por ardósias e filitos grafitosos com intercalações de horizontes e lentes de arenitos quartzosos impuros e quartzíticos. Os sedimentos grosseiros geralmente descontínuos, mas persistentes, podem formar 3 ou mais horizontes, ou horizontes únicos e maciços com espessura de até 5 metros. São geralmente cortados por veios de quartzo grosseiro com pirita e pouco carbonato.

-A – é a unidade basal da Fácies Morro do Ouro propriamente dita, e que constitui a lapa do horizonte mineralizado. Ocorrem em todo o flanco norte, nordeste e sudeste da estrutura do Morro do Ouro e nos talwegues das drenagens que cortam a mesma no sul.

Igualmente à unidade anterior, é essencialmente constituída por filitos argilo-siltico, grafitoso, levemente carbonático com finas intercalações de arenitos quartzosos impuros, geralmente quartzíticos e, às vezes recristalizados.

A rocha pode apresentar boudins de quartzo concordantes com a foliação principal, sendo comum venulações de quartzo discordantes com o acamamento.

O Filito é constituído principalmente por muscovita, quartzo e clorita. O sulfeto comum, às vezes arranjado alternadamente, configurando um ritmito, é a pirita e raramente a arsenopirita.

Geoquimicamente, as fácies são levemente anômalas para arsênio e os teores de ouro são menores que $2,20 \text{ mg.kg}^{-1}$. Sua espessura é de cerca de 30 metros e a sua passagem para a unidade superior é mais brusca.

-B +C – são as unidades superiores que contém ouro. Originalmente foram separadas em mapeamentos, pensando tratar-se de unidades litológicas diferentes. A divisão foi mantida após corrigido o engano, por ser útil na classificação tecnológica do material para planta de processamento.

Em área aflorante, são as unidades que dominam no Morro do Ouro, com a unidade B ocorrendo predominantemente nos flancos norte, nordeste, e sudeste, ocupando sempre posições mais elevadas.

Na verdade trata-se de um filito grafitoso argilo-silto-arenoso, com aspecto rítmico pela alternância de lâminas silto-arenosas claras e argilo-grafitosas escuras com boudins de quartzo. Em superfície ou quando pouco intemperizado, sua cor é cinza-escuro com lâminas claras (unidade B); porém quando intemperizado, é de cor cinza amarelado/lilás, sericítico e oxidado (unidade C). Na sua parte superior, ocorre um nível de arenito quartzoso persistente, que tem sido tomado como horizonte guia, composto por quartzo (97%), sericita (3%), opacos (menor que 1%) e traços de leucoxênio, zirconita, apatita, turmalina e epídoto, podendo ser maciço e boudinado ou bandado a lenticular, em alternância com o filito. Quando maciço, apresenta camadas e lentes com até 2,8 metros de espessura; quando com intercalações de filito, pode abranger espessuras de até 5 metros, com camadas individuais de 1 a 35 centímetros.

É comum, quando maciço, ser recortado por veios de quartzo centimétricos. Concentrações de arsenopirita e, ou, pirita são comuns quando fresco.

O filito é constituído, principalmente, de muscovita (50%) e quartzo (45%); acessoriamente ocorrem carbonatos (2%), plagioclásio (1%), turmalina, leucoxênio e epídoto. Os opacos são representados por pirita, arsenopirita, pirrotita. Galena, blenda, calcopirita, ouro, magnetita, ilmenita e hematita.

Na porção intemperizada, os sulfetos e carbonatos são muito raros, sendo representados por *boxworks* ferruginoso preenchidos ou revestidos por óxidos hidratados de ferro.

Os boudins de quartzo distribuem-se globalmente de maneira irregular podendo, localmente, haver concentração; seu tamanho varia desde milimétrico a métrico. Geoquimicamente, a unidade B + C é portadora de ouro (0,20 a 24,00 mg.kg⁻¹).

A espessura das unidades B + C é de cerca de 200 metros no extremo nordeste da estrutura Morro do Ouro, podendo ser superior a 100 metros a sudeste do mesmo, apresentando como média, 70 metros.

A espessura da unidade C varia com a posição topográfica e intensidade de fraturamento, podendo atingir até 50 metros com uma média de 35 a 40 metros.

A passagem de B para C é feita transicionalmente havendo todas as gradações entre o material oxidado e o não oxidado. Daí, em escala maior, pode-se dividir o B em B1 e B2, sendo que o B1 é a parte de transição, mais oxidado, com espessura variando de 6 a 16 metros e teores médios de ouro de 0,496 g.t⁻¹. Já o B2 é a parte mais preservada, de espessura entre 24 e 40 metros e teor médio de Au de 0,482 g.t⁻¹ e o teor total dos sulfetos da ordem de 3% (BRITO, 1997, RPM, 1997).

Os sulfetos são representados predominantemente pela pirita, ocorrendo em bandas ou vênulas quartzosa subparalelas a xistosidade. A arsenopirita ocorre em veios de quartzo e dispersas pela rocha. Outros sulfetos como arsenopirita, galena, calcopirita e pirrotita ocorrem subordinadamente em veios (PINTO & NEPOMUCENO, 1998).

Metapelito Laterizado – Esta unidade ocorre na porção centro norte do Morro do Ouro, nas partes mais elevadas, caracterizando-se por uma capa de laterita concrecional. Apresenta-se com espessura variável, podendo atingir até um metro na porção NE do Morro do Ouro. Ocorre de forma descontínua, em função da remoção por atividades anteriores.

Sedimentos Aluviais – São constituídos predominantemente por areias, seixos e blocos de quartzo e arenitos com níveis argilosos, ocorrendo nas cabeceiras dos córregos Rico, Macacos, Espalhada e São Domingos. Via de regra, estes aluviões encontram-se revirados por atividade garimpeira.

2.8.3.3. Mineralização aurífera

Segundo ZINI et al. (1988), sobre a gênese do ouro, uma das hipóteses mais prováveis é que o ouro ingressou no ambiente sedimentar marinho através de fraturas geológicas profundas que teriam permitido manifestações de uma atividade magmática distal, tendo em vista o comportamento tectono-sedimentar de miogeossiclinas no qual se encaixa o Morro do Ouro. Sabe-se que no campo, este ocorre em três formas distintas:

- O ouro livre, em concentração de sílica, como em boudins de quartzo;

- O ouro residual, resultante de decomposição de sulfetos, principalmente pirita e arsenopirita; e
- Ouro em sulfetos, distribuídos nas estruturas ou microfraturas de sulfetos de ferro e arsênio.

Em resumo, a mineralização aurífera pode ter alguns fatores controladores tais como:

- Controle Paleogeográfico – Nas bordas das estruturas têm-se concentrações de minério de menor teor, crescendo na direção do eixo, e de nordeste para sudoeste;
- Controle Litoestratigráfico – Em decorrência do microambiente presente, tipos litológicos particulares, foram depositados juntamente com o ouro. Desta forma, a mineração de ouro encontra-se nas Unidades B + C, que refletem deposição tranqüila em águas pouco profundas com condições de Eh, pH favoráveis à precipitação singenética de complexos de ouro.

A tectônica não foi intensa o suficiente para provocar remobilização de ouro em grande escala. Em pequena escala, a tectônica provocou concentrações de ouro em boudins de quartzo e nas zonas deformadas.

Com o controle paleogeográfico notável, o ouro, sob a forma de complexos iônicos, teria encontrado condições físico/químicas favoráveis à precipitação, juntamente com o Cu, Pb, Zn, Fe, em sedimentos químicos/terrígenos. Assim sendo, o ouro teria se depositado singeneticamente com partículas submicroscópicas. Ainda na fase diagenética, esforços tectônicos de E para W teriam induzido a migração de soluções saturadas em sílica, resultando na formação de boudins silicosos. Nessa curta migração de soluções silicosas, Fe, As, Cu, Pb, Zn, carbonatos e Au teriam sido carregados e depositados com a sílica. Nessa fase teria ocorrido a primeira concentração de Au junto aos boudins de quartzo, e o primeiro crescimento de partículas submicroscópicas originais de Au. As deformações tectônicas que se seguiram não foram suficientes para remobilizar e concentrar ouro ao longo de fraturas ou zonas de cisalhamento (ZINI et al., 1988).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Coleta e caracterização das amostras de solos, sedimentos e materiais sulfetados

Foram coletadas amostras de solos e sedimentos em áreas de mineração de ouro localizadas nos municípios de Riacho dos Machados, Santa Bárbara e Paracatu, no Estado de Minas Gerais (Figura 1).

As amostras de solos foram coletadas em locais, sob vegetação natural, de evidência visual nas formas do terreno, selecionados a partir de mapas geológicos, geomorfológicos e hidrológicos detalhados das áreas. Foram selecionados pontos de coleta localizados a montante, a jusante e dentro da área minerada, sempre que possível, posicionados sobre a mesma unidade mineralizada. Os pontos escolhidos foram georreferenciados com o uso de aparelho GPS de navegação modelo GARMIN II.

Foram abertas trincheiras com mais de 150 cm de profundidade para coleta de amostras de solo nos perfis. Em cada perfil foram coletadas amostras nas profundidades de: 0 – 2 cm; 2 – 5 cm; 5 – 10 cm; 10 – 20 cm; 20 – 50 cm, 50 – 100 cm e 100 – 150 cm. Foram coletadas em torno de 2,5 kg de solo, em cada profundidade, sendo as amostras acondicionadas em sacolas plásticas, posteriormente lacradas e identificadas.

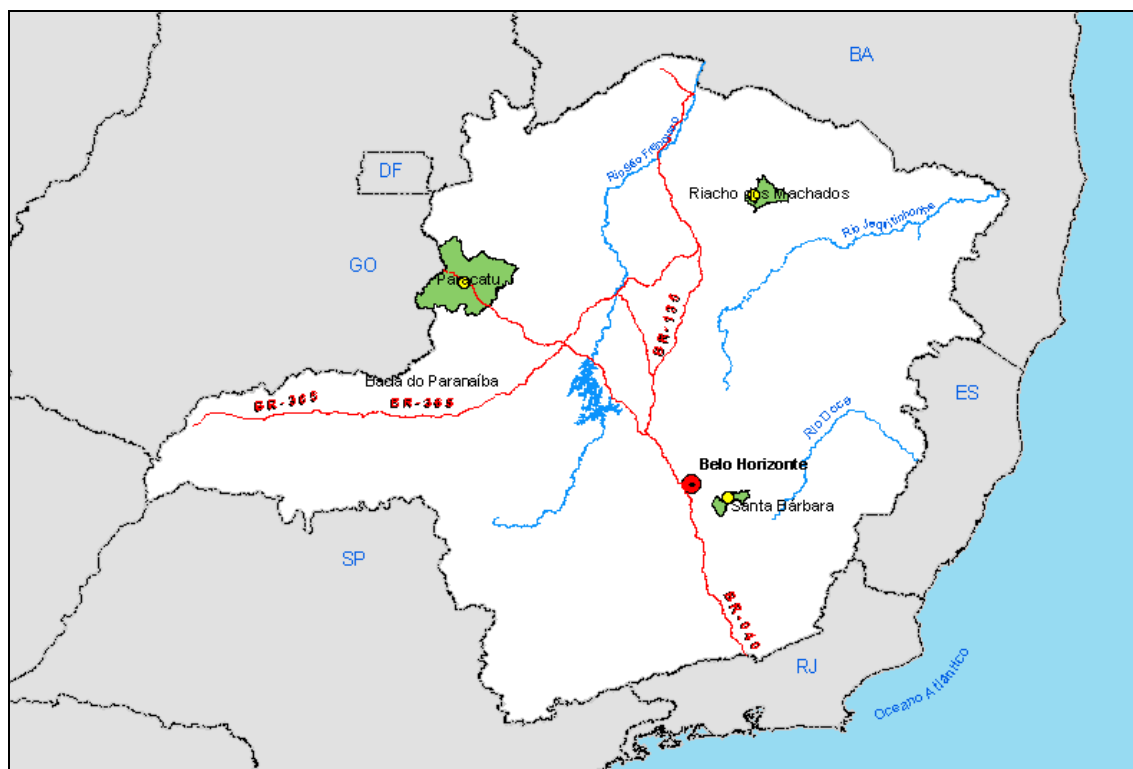


Figura 1 – Mapa do Estado de Minas Gerais mostrando os municípios onde foi realizada a coleta de amostras.

As amostras de sedimentos foram coletadas no leito dos cursos d'água; preferencialmente nos pontos de monitoramento de qualidade de água realizados periodicamente pelas mineradoras, localizados a montante, a jusante e dentro das áreas mineradas. Os sedimentos de corrente foram coletados, peneirados e acondicionados em sacolas plásticas com capacidade de 5 kg. O excesso de água foi drenado e, posteriormente, as sacolas foram lacradas e identificadas.

Também foram coletadas amostras de materiais sulfetados com cerca de 5 kg representadas por estéril, minério e rejeitos, acondicionadas em sacolas plásticas, lacradas e identificadas.

3.1.1. Amostras coletadas em Riacho dos Machados

A coleta de amostras em Riacho dos Machados foi realizada em uma mina de ouro atualmente desativada e em fase de descomissionamento.

Foram coletadas amostras de três perfis de solos em sete profundidades, totalizando vinte e uma amostras. As amostras de sedimentos totalizaram vinte e três e os materiais sulfetados totalizaram oito amostras.

3.1.1.1. Amostras de solos

A coleta foi realizada em uma área minerada, sendo todos os perfis localizados em área de anomalia geológica de ouro e arsênio. Atualmente a área apresenta lagoas de decantação, barramentos, pilha de lixiviação e “bota-foras” onde estão dispostos rejeito e estéril. Os pontos de coletas foram localizados sob vegetação natural de Campo Cerrado.

PERFIL 01

Amostras: RM 15 a RM 21

Classificação: Cambissolo

Coordenadas Geográficas: 16° 03' 36,39" S e 43° 08' 25,28" W

Material de Origem: Mica xisto

Descrição da Área: Ponto de coleta localizado entre depósitos de estéril, dentro da área minerada. Vegetação nativa de Campo Cerrado com predominância de gramíneas e poucas espécies arbustivas de menor porte. Relevo suave ondulado. Solo raso, muito pedregoso no horizonte superficial e siltoso (mica xisto alterado) nos horizontes mais profundos.

Quadro 1 – Descrição sucinta do perfil 01 coletado em Riacho dos Machados

Horizontes	Profundidade (cm)	Observações
A	0-10	Coloração escura, muito pedregoso, muitas raízes.
Bi	10-20	Pedregoso muito cascalho, com raízes.
C	20-50	Pedregoso, sem raízes. Coloração brunada.
CR	50-60	Saprolito de mica xisto, textura siltosa. Coloração brunada, pouco pedregoso.
R	+60	Mica xisto

PERFIL 02

Amostras: RM 36 a RM 42

Classificação: Cambissolo

Coordenadas Geográficas: 16° 03' 24,05" S e 43° 08' 11,05" W

Material de Origem: Mica xisto

Descrição da Área: Ponto de coleta localizado dentro da área minerada, entre um tanque de decantação de sedimentos e uma área de lixiviação de minério. Vegetação nativa de Cerrado com predominância de gramíneas e espécies arbustivas de menor porte e poucas de maior porte. Relevo ondulado. Solo raso, pedregoso no horizonte superficial e siltoso (mica xisto alterado) nos horizontes mais profundos (Quadro 2).

Quadro 2 – Descrição sucinta do perfil 02 coletado em Riacho dos Machados

Horizontes	Profundidade (cm)	Observações
A	0-30	Coloração escura, muitas raízes.
Bi	30-40	Coloração avermelhada, com raízes.
C	40-90	Coloração avermelhada, poucas raízes
CR	90-100	Coloração avermelhada Saprolito de mica xisto, textura siltosa
R	+100	Mica xisto

PERFIL 03

Amostras: RM 43 a RM 49

Classificação: Cambissolo

Coordenadas Geográficas: 16° 03' 35,41 S e 43° 08' 18,87" W

Material de Origem: Mica xisto

Descrição da Área: Ponto de coleta localizado dentro da área minerada, entre depósitos de estéril. Vegetação nativa de Campo Cerrado com predominância de gramíneas e poucas espécies arbustivas de menor porte. Relevo ondulado. Solo raso, muito pedregoso no horizonte superficial e siltoso (mica xisto alterada) nos horizontes mais profundos.

Quadro 3 – Descrição sucinta do perfil 03 coletado em Riacho dos Machados

Horizontes	Profundidade (cm)	Observações
A	0-10	Coloração escura, muito pedregoso, muitas raízes.
Bi	10-20	Pedregoso, muito cascalho, com raízes.
C	20-50	Pedregoso, sem raízes. Coloração brunada.
CR	50-100	Coloração brunada, pouco pedregoso. Saprolito de mica xisto, textura siltosa
R	+100	Mica xisto

3.1.1.2. Amostras de sedimentos

Foram coletadas 23 amostras de sedimentos, sendo os pontos de amostragem localizados à montante, à jusante e dentro da área minerada (Quadro 4). A profundidade de coleta foi de 0 – 20 cm.

3.1.1.3. Amostras de materiais sulfetados

Foram coletadas oito amostras de materiais sulfetados sendo três amostras de estéril, uma amostra de rejeito e quatro amostras de minério (Quadro 5).

Os pontos de coleta foram em bota-foras designados A, B, NW, em pilha de lixiviação e em antiga área pulmão da mina. Área pulmão refere-se ao local onde eram depositados provisoriamente minérios que abasteciam o britador. Nos britadores o minério era fragmentado e encaminhado para as pilhas de lixiviação.

3.1.2. Amostras coletadas em Santa Bárbara

A coleta de amostras em Santa Bárbara foi realizada em uma mina de ouro em plena atividade. Trata-se de uma mina subterrânea, sendo que o rejeito e o estéril produzidos são tratados e encaminhados para uma barragem de contenção.

Quadro 4 – Relação das amostras de sedimentos coletadas em Riacho dos Machados

Amostra	Ponto	Distância (km)	Local	Coordenadas Geográficas	Descrição do Local
57 RM	01	0,86	J	16° 04' 02,17" S 43° 08' 29,01" W	Pós tanque de Transbordamento – Área III
58 RM	02	0,83	J	16° 03' 56,82" S 43° 08' 26,83" W	Tanque de Transbordamento – Área III
59 RM	03	1,10	J	16° 03' 59,53" S 43° 08' 38,06" W	Barragem 02
60 RM	04	1,30	J	16° 03' 56,82" S 43° 08' 38,06" W	Barragem 02 B
61 RM	05	0,85	J	16° 04' 06,70" S 43° 08' 55,51" W	Barragem 05
62 RM	09 A	0,75	J	16° 03' 36,29" S 43° 08' 38,03" W	Entrada da Barragem 04
63 RM	09 B	0,78	J	16° 03' 35,72" S 43° 08' 41,30" W	Saída da Barragem 04
64 RM	12	0,90	J	16° 03' 04,48" S 43° 08' 21,17" W	Barragem 03
65 RM	14	0,90	J	16° 03' 04,90" S 43° 08' 05,61" W	Barragem 01-B
66 RM	15	0,20	D	16° 03' 27,77" S 43° 08' 18,59" W	Tanque da Área IV
67 RM	18	1,05	J	16° 03' 17,86" S 43° 07' 56,27" W	Barragem 06
68 RM	21	0,60	J	16° 03' 31,78" S 43° 07' 51,02" W	Cór. Olaria à 300 m do Dique de Segurança
69 RM	22	1,50	J	16° 02' 52,82" S 43° 08' 27,61" W	Córrego Mumbuca
70 RM	23	3,75	M	16° 04' 53,62" S 43° 08' 31,10" W	Ribeirão Piranga – Montante da Mina
71 RM	24	2,75	J	16° 03' 40,73" S 43° 09' 04,39" W	Ribeirão Piranga – Jusante da Mina
72 RM	25	2,80	J	16° 03' 41,55" S 43° 09' 09,45" W	Córrego antes de desaguar no Rib. Piranga
73 RM	26	3,75	M	16° 03' 43,06" S 43° 06' 59,12" W	Córrego Olaria
74 RM	11 A	0,50	D	16° 03' 20,07" S 43° 08' 21,16" W	Tanque Abaixo do Bota Fora NW
75 RM	11 B	0,51	D	16° 03' 20,07" S 43° 08' 21,16" W	Tanque Abaixo do Bota Fora NW
76 RM	13	0,45	D	16° 03' 15,15" S 43° 08' 14,01" W	Tanque da Área V
77 RM	20	0,30	D	16° 03' 30,28" S 43° 08' 06,04" W	Dique de Segurança
78 RM	19	0,20	D	16° 03' 28,60" S 43° 08' 07,03" W	Canal da Pilha Lixiviação
79 RM	08 A	0,30	D	16° 03' 32,10" S 43° 08' 20,81" W	Sedimento com Jarosita do Bota Fora 08 A

Ponto: Ponto de monitoramento. Distância (em km) do ponto de coleta à área central da mina. Local: Localização em relação à mineração. J: Jusante; M: Montante e D: Dentro da área minerada.

Quadro 5 – Relação de amostras de materiais sulfetados coletados em Riacho dos Machados

Amostra	Tipo de Material	Local de Coleta	Observações
80 RM	Estéril	Bota Fora 08 A	Coletado na sub superfície
82 RM	Estéril	Bota Fora 08 B	Coletado na sub superfície
85 RM	Estéril	Bota Fora NW	Coletado na superfície
88 RM	Rejeito	Pilha Lixiviação	Coletado na sub superfície
90 RM	Minério	Área Pulmão	Coletado na sub superfície
91 RM	Minério	Bota Fora 08 A	Material oxidado
92 RM	Minério	Bota Fora NW	Material oxidado
93 RM	Minério	Área Pulmão	Material oxidado

Foram coletadas amostras de três perfis de solos em sete profundidades, totalizando vinte e uma amostras. As amostras de sedimentos coletadas foram em número de oito e os materiais sulfetados totalizaram cinco amostras.

3.1.2.1. Amostras de solos

A amostragem foi realizada em área de afloramentos, no local denominado Pinta Bem, sendo todos os perfis localizados em área sob vegetação natural sobre anomalia geológica de ouro e arsênio. Esta área já foi explorada anteriormente na época do Ciclo do Ouro, por atividades de garimpo e atualmente representa área de proteção ambiental.

PERFIL 01

Amostras: SB 08 a SB 15

Coordenadas Geográficas: 19° 58' 26" S e 43° 28' 46" W

Classificação: Cambissolo

Material de Origem: Xistos grafitosos e carbonáticos

Descrição da Área: Ponto de coleta localizado à montante da mineração sob vegetação nativa de Transição de Biomas de Mata Atlântica e Cerrado com predominância de gramíneas e espécies arbustivas. Relevo acidentado. Solo raso, muito pedregoso (constituído de hematita associada

com fragmentos de quartzo) no horizonte superficial e siltoso nos horizontes sub superficiais.

Quadro 6 – Descrição sucinta do perfil 01 coletado em Santa Bárbara

Horizontes	Profundidade (cm)	Observações
A	0-10	Coloração escura, muito pedregoso, muitas raízes.
Bi	10-20	Pedregoso muito cascalho, poucas raízes.
C1	20-50	Pedregoso, sem raízes. Coloração brunada.
C2	50-100	Coloração brunada.
C3	+100	Saprolito.

PERFIL 02

Amostras: SB 29 a SB 35

Coordenadas Geográficas: 19° 58' 15" S e 43° 28' 33" W

Classificação: Cambissolo

Material de Origem: Xistos grafitosos e carbonáticos

Descrição da Área: Ponto de coleta localizado à montante da mineração sob vegetação nativa com predominância de gramíneas e espécies arbustivas. Relevo acidentado. Solo muito avermelhado, raso, muito pedregoso (constituído de hematita associada com fragmentos de quartzo) no horizonte superficial e siltoso nos horizontes subsuperficiais.

Quadro 7 – Descrição sucinta do perfil 02 coletado em Santa Bárbara

Horizontes	Profundidade (cm)	Observações
A	0-10	Coloração escura, muito pedregoso, muitas raízes.
Bi	10-15	Solo muito avermelhado, pedregoso, com raízes.
C1	20-50	Solo muito avermelhado, pedregoso, com raízes. Coloração brunada.
C2	50-80	Solo avermelhado.
C3	+80	Saprolito.

PERFIL 03

Amostras: SB 43 a SB 49

Coordenadas Geográficas: 19° 58' 16" S e 43° 28' 35" W

Classificação: Cambissolo

Material de Origem: Xistos grafitosos e carbonáticos

Descrição da Área: Ponto de coleta localizado à montante da mineração sob vegetação nativa. Relevo acidentado. Solo muito avermelhado, raso, muito pedregoso (constituído de hematita associada com fragmentos de quartzo) no horizonte superficial e siltoso nos horizontes sub superficiais.

Quadro 8 – Descrição sucinta do perfil 03 coletado em Santa Bárbara

Horizontes	Profundidade (cm)	Observações
A	0-10	Coloração escura, muito pedregoso, muitas raízes.
Bi	10-20	Pedregoso muito cascalho, poucas raízes.
C1	20-50	Pedregoso, poucas raízes. Coloração brunada.
C2	50-100	Coloração brunada, textura siltosa.
C3	+100	Saprolito.

3.1.2.2. Amostras de sedimentos

Foram coletadas oito amostras de sedimentos próximos à mina de ouro no município de Santa Bárbara, em pontos de monitoramento localizados à montante e à jusante da mina (Quadro 9).

3.1.2.3. Amostras de materiais sulfetados

Foram coletados cinco materiais sulfetados sendo uma amostra de estéril, três amostras de rejeito e uma amostra de minério (Quadro 10).

Quadro 9 – Relação das amostras de sedimentos coletadas em Santa Bárbara

Amostra	Distância (km)	Local	Coordenadas Geográficas	Observação
50 SB	1,40	J	19° 57' 44,06" S 43° 27' 50,59" W	PM 03A - Córrego Carrapato - Antes da confluência com o rio.
51 SB	1,45	J	19° 57' 43,41" S 43° 27' 49,91" W	PM 03B - Córrego do Carrapato - Antes da confluência com o rio
52 SB	1,80	M	19° 57' 30,45" S 43° 28' 26,22" W	PM 04 - Rio São João, acima do córrego da mina.
53 SB	2,10	J	19° 57' 36,61" S 43° 27' 49,94" W	PM 05 - Rio São João abaixo do córrego da mina .
54 SB	1,70	J	19° 59' 28,89" S 43° 28' 13,31" W	PM 06 - Rio Conceição, abaixo do canal de efluente.
55 SB	1,85	M	19° 59' 18,21" S 43° 28' 35,09" W	PM 08 - Rio Conceição, acima do canal de efluente.
56 SB	1,90	M	19° 59' 16,59" S 43° 28' 37,13" W	PM 09 - Ponto de referência do aquífero.
57 SB	1,60	J	19° 59' 14,62" S 43° 28' 22,94" W	PM 11 - Afloramento do lençol freático.

Distância (em km) do ponto de coleta à área central da mina. Local: Localização em relação à mineração. J: Jusante; M: Montante.

Quadro 10 – Relação de amostras de materiais sulfetados coletados em Santa Bárbara

Amostra	Tipo de Material	Local de coleta	Observações
58 SB	Rejeito	Barragem	Rejeito recente
59 SB	Rejeito	Barragem	Rejeito coletado superfície
60 SB	Rejeito	Barragem	Rejeito coletado sub superfície
61 SB	Estéril	Pilha de estéril	Material resultante de sondagem Corpo de prova
62 SB	Minério	Pilha pulmão	Entrada do britador

3.1.3. Amostras coletadas em Paracatu

A coleta de amostras em Paracatu foi realizada em uma mina de ouro em plena atividade. Foram coletadas amostras de quatro perfis de solos, totalizando vinte e três amostras. Os sedimentos foram coletados em pontos à montante, à jusante e dentro da área minerada, totalizando cinco amostras. Os materiais sulfetados foram coletados em vários pontos da mina, totalizando cinco amostras.

3.1.3.1. Amostras de solos

Foram coletadas amostras de quatro perfís de solos, sendo um perfil a montante, um perfil dentro da área minerada e dois perfis à jusante. Os pontos de coleta estão localizados em áreas sob vegetação natural de Cerrado e Campo Cerrado.

PERFIL 01

Amostras: PT 01 a PT 05

Coordenadas Geográficas: 17° 10' 39" S e 46° 53' 04" W

Classificação: Cambissolo

Material de Origem: Filito Carbonoso

Exploração Atual: Campo Cerrado

Descrição da Área: Ponto a montante da mina. Vegetação nativa de Campo Cerrado com predominância de gramíneas e espécies arbustivas de cerrado. Relevo ondulado. Solo raso, muito pedregoso (constituído de hematita associadas com fragmentos de quartzo) no horizonte superficial e siltoso nos horizontes subsuperficiais.

Quadro 11 – Descrição sucinta do perfil 01 coletado em Paracatu

Horizontes	Profundidade (cm)	Observações
A	0-15	Coloração escura, muito pedregoso
Bi	15-30	Pedregoso muito cascalho, canga e quartzo
C	30-45	Filito alterado
CR	+ 45	Filito alterado

PERFIL 02

Amostras: PT 06 a PT 11

Coordenadas Geográficas: 17° 11' 10" S e 46° 52' 40" W

Classificação: Cambissolo

Material de Origem: Filito Carbonoso

Exploração Atual: Pasto nativo de campo cerrado

Descrição da Área: Local próximo à portaria da mina. Solo remanescente próximo à área minerada, adjacente a estrada de trânsito local. Vegetação nativa de Campo Cerrado com predominância de gramíneas e espécies arbustivas de pequeno porte. Relevo plano, solo raso, muito pedregoso no horizonte superficial e horizontes subsuperficiais.

Quadro 12 – Descrição sucinta do perfil 02 coletado em Paracatu

Horizontes	Profundidade (cm)	Observações
A	0-20	Coloração escura, muito pedregoso, raízes abundantes
Bi	20-30	Pedregoso muito cascalho, canga e quartzo. Coloração bruno amarelado
C	30-60	Pedregoso muito cascalho, canga e quartzo. Coloração bruno amarelado
CR	+ 45	Pedregoso muito cascalho, canga e quartzo. Coloração bruno amarelado

PERFIL 03

Amostras: PT 12 a PT 16

Coordenadas Geográficas: 17° 12' 07" S e 46° 53' 30" W

Classificação: Neossolo Flúvico

Material de Origem: Sedimentos aluviais

Exploração Atual: Área de Preservação Permanente

Descrição da Área: Local às margens do córrego do Cigano, ponto a jusante da mina. Vegetação com predominância de gramíneas no sub bosque e espécies arbustivas de mata ciliar. O relevo do local é plano.

Quadro 13 – Descrição sucinta do perfil 03 coletado em Paracatu

Horizontes	Profundidade (cm)	Observações
A	0-20	Camadas sedimentares sobrepostas. Coloração mosqueada (avermelhadas amareladas cinza). Textura Siltosa.
C1	20-50	Coloração brunada. Textura Siltosa.
C2	+50	Coloração mais acinzentada indicativo de gleização.

PERFIL 04

Amostras: PT 21 a PT 26

Coordenadas Geográficas: 17° 11' 48" S e 46° 52' 59,7" W

Classificação: Cambissolo

Material de Origem: Filito Carbonoso

Descrição da Área: Local às margens do córrego Rico, ponto à jusante da mina. Vegetação de Campo Cerrado com predominância de gramíneas no sub bosque e espécies arbustivas de médio e pequeno porte. Relevo acidentado, com erosão laminar acentuada. Muitos pontos com sulcos de erosão, com exposição de rocha (filitos). Solo raso, com cascalho na superfície e filito alterado nos horizontes subsuperficiais.

Quadro 14 – Descrição sucinta do perfil 04 coletado em Paracatu

Horizontes	Profundidade (cm)	Observações
A	0-15	Indícios de estruturação pequena em blocos e fraca, raízes abundantes.
Bi	15-25	Coloração bruno amarelado
C1	25-60	Coloração brunada, presença de cascalho pouco abundante e raízes.
C2	+60	Coloração brunada com presença de material acinzentado de filito alterado, presença de raízes.

3.1.3.2. Amostras de sedimentos

Foram coletadas cinco amostras de sedimentos em locais próximos a mina de ouro no município de Paracatu, localizadas à montante, à jusante e dentro da área minerada. A relação das amostras de sedimentos é apresentada no Quadro 15.

Quadro 15 – Relação das amostras de sedimentos coletadas em Paracatu

Amostra	Distância (km)	Local	Coordenadas Geográficas	Observação
20 PT	0,20	D	17° 11' 35,7" S 46° 51' 41,7 W	Ponto dentro da área minerada. Coletado próximo ao tanque específico
27 PT	2,50	M	17° 11' 35,5" S 46° 51' 52,8" W	Sedimento fino – Córrego do Cigano
28 PT	2,50	M	17° 11' 35,7" S 46° 51' 41,7" W	Sedimento grosso – Córrego do Cigano
29 PT	2,20	J	17° 12' 06" S 46° 53' 29,4" W	Sedimento fino – Córrego Rico
30 PT	2,20	J	17° 12' 06,7" S 46° 53' 28,9" W	Sedimento grosso – Córrego Rico

Distância (em km) do ponto de coleta à área central da mina. Local: Localização em relação à mineração. J: Jusante; M: Montante.

3.1.3.3. Amostras de materiais sulfetados

Foram coletados cinco materiais sulfetados sendo duas amostras de estéril e três amostras de minério (Quadro 16).

Quadro 16 – Amostras de materiais sulfetados coletados em Paracatu

Amostra	Tipo de Material	Local de Coleta	Observações
18 PT	Estéril	Pilha de Estéril	Topsoil recente
19 PT	Estéril	Pilha de Estéril	Topsoil antigo
33 PT	Minério	Pilha pulmão	Minério B2 mais oxidado
34 PT	Minério	Pilha Pulmão	Minério B2 pouco oxidado
35 PT	Minério	Pilha Pulmão	Minério B2 denominado “calha”

3.2. Análises físicas

Foram realizadas análises de densidade de partículas e textural das amostras de solos, sedimentos e materiais sulfetados.

3.2.1. Densidade de partículas

A análise de densidade de partículas foi realizada pelo método do balão volumétrico e álcool etílico como líquido penetrante (EMBRAPA, 1997). As amostras utilizadas foram moídas, peneiradas (peneira malha de < 2 mm) e posteriormente homogeneizadas.

3.2.2. Análise textural

Foi utilizado o método da pipeta (EMBRAPA, 1997), sendo separadas as frações areia grossa (2,00-0,25 mm), areia fina (0,25-0,053 mm), silte (0,053-0,002 mm) e argila (< 0,002 mm).

3.3. Análises físico-químicas e químicas de amostras de solos e sedimentos

3.3.1. Determinação do pH em água

Foram preparadas suspensões aquosas de solo, sedimentos e materiais sulfetados na razão 1:2,5 (sólido:líquido), em água deionizada. As suspensões foram agitadas por 5 minutos e ficaram em repouso por uma hora, sendo em seguida feita a determinação potenciométrica do pH, de acordo com método proposto por EMBRAPA, (1997).

3.3.2. Determinação do teor de matéria orgânica

Amostras de 0,5 g foram colocadas em erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, foram adicionados 10 mL de solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,5 mol L⁻¹ e 20 mL de H_2SO_4 concentrado. A mistura foi agitada por um minuto, e, após repouso por 30 minutos, foram adicionados 200 mL de água deionizada, 10 mL de

H₃PO₄ concentrado, 0,2 g de NaF e 10 gotas de difenilamina a 1%. A titulação foi efetuada com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,5 mol.L⁻¹ (EMBRAPA, 1997).

3.3.3. Determinação de arsênio

A determinação de As nas amostras foi realizada com a utilização de dois métodos denominados por Arsênio parcial e Arsênio total. O método de As parcial consistiu na utilização do aparelho de banho ultrassônico e ataque ácido da amostras. O método de As total consistiu na abertura das amostras por ataque ácido em aparelho de microondas.

3.3.3.1. Determinação de arsênio parcial

Trata-se de um método simples, de fácil execução e de baixo custo, porém é mais recomendado para amostras de materiais mais oxidados e com teores desconhecidos, tendo em vista, uma avaliação preliminar de As.

A determinação do As parcial foi realizada mediante ataque ácido com água régia reversa (HNO₃ e HCl relação 3:1) e utilização de aparelho de ultrassom de acordo com método proposto por SIAKA et al. (1998). As análises foram realizadas em três repetições para cada amostra de solo de cada profundidade. As amostras de sedimento também foram analisadas com três repetições.

Procedimentos:

Foram pesados 500 mg de amostra de substrato em tubo de ensaio com capacidade para 50 mL, adicionando-se 5 mL de água régia reversa (HNO₃ e HCL relação 3:1). Posteriormente o tubo de ensaio foi colocado no aparelho de banho ultrassônico à 60 °C por 45 minutos. Depois deste período os tubos permaneceram em Banho Maria à 60 °C por mais 45 minutos. Após resfriar, o conteúdo do frasco foi filtrado em filtro lento para balão volumétrico de 50 mL; completou-se o volume com ácido clorídrico 1,5% v/v e o conteúdo do balão foi transferido para um frasco de polietileno de 100 mL para a leitura em

espectrofotômetro de absorção atômica (EAA) Varian AA 200 com gerador de hidretos (HG) Varian VGA 77.

3.3.3.2. Determinação de arsênio total

O uso do método de As total é importante para amostras que apresentam formas de arsênio de menor solubilidade, ligadas a formas silicatadas e formas sulfetadas. Porém trata-se de um método mais demorado e de maior custo.

A determinação de As total das amostras foi realizada de acordo com o método proposto por HUANG et al. (1988), As análises foram realizadas com 3 repetições para amostras de solo em cada profundidade. Cada amostra de sedimento também foi analisada em três repetições.

Procedimentos:

Foram pesados 500 mg de amostra em frasco de teflon com capacidade para 150 mL. Adicionaram-se 3,5 mL de ácido nítrico concentrado; o frasco foi fechado e colocado no aparelho de microondas por 2,5 minutos à 120 °C. Após resfriar foram adicionados 3,5 mL de ácido nítrico concentrado, 1,5 mL de ácido perclórico 70% p/v e 1,0 mL de ácido sulfúrico concentrado. O frasco foi novamente fechado, retornando ao aparelho de microondas por mais 7,5 minutos à 120°C com dois intervalos de 2 minutos. O conteúdo do frasco, após resfriamento e filtração em filtro lento, foi transferido para um balão volumétrico de 50 mL. Completou-se o volume com ácido clorídrico 1,5% v/v. e o conteúdo do balão foi transferido para um frasco plástico de 100 mL para leitura em EAA-HG.

3.3.3.3. Análise seqüencial

Foi adotado o método de CHUNGUO & ZIHUI (1988), modificado por DHOUM & EVANS (1997), sendo determinadas 7 frações: As solúvel (As-Sol); As trocável (As-Troc); As ligado ao Alumínio (As-Al); As ligado à Ferro Amorfo (As-FeA); As ligado à Carbonatos (As-Ca); As ligado à Ferro Cristalino (As-

FeC) e As ligado à Matéria Orgânica (As-MO) (Quadro 17). O arsênio residual (As-Res) foi determinado por diferença:

$$\text{As-Res} = \text{As total} - (\text{As-Sol} + \text{As-Troc.} + \text{As-Al} + \text{As-FeA} + \text{As-Ca} + \text{As-FeC} + \text{As-MO})$$

Quadro 17 – Soluções extratoras utilizadas na análise seqüencial

Fração	Extrator / Concentração em mol.L⁻¹
As solúvel	Água Destilada
As trocável	Nitrato de amônio (NH ₄ NO ₃) 1 mol.L ⁻¹
As ligado à Alumínio	Fluoreto de amônio (NH ₄ F) 0,5 mol.L ⁻¹
As ligado à Ferro Amorfo	Hidróxido de Sódio (NaOH) 0,1 mol.L ⁻¹
As ligado à Carbonatos	Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) 0,5 mol.L ⁻¹
As ligado à Ferro Cristalino	Citrato de Potássio (KCH ₃ COO) 0,3 mol.L ⁻¹
As ligado à Matéria Orgânica	Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂) 30% a 100 °C e Acetato de Amônio (NH ₄ OAc) 1 mol.L ⁻¹ (solução pH=2 com Ácido nítrico (HNO ₃))

Procedimentos:

Foram pesados 0,5 gramas de solo em tubo de centrifuga de PVC com capacidade para 50 mL. Adicionaram-se 25 mL de água destilada e os tubos foram vedados com filme de PVC e fechados. Após agitação em agitador horizontal, por 60 minutos, os tubos foram centrifugados por 15 minutos à 4.000 rpm. O sobrenadante foi filtrado em filtro lento e transferido para balão volumétrico de 50 mL. Após completar o volume com água deionizada a solução foi transferida para frasco de polietileno, identificado para posterior leitura.

Na seqüência, 25 mL do segundo extrator (NH₄NO₃ 1 mol.L⁻¹), foram adicionados no frasco proveniente da primeira extração. O frasco foi vedado com filme de PVC, tampado e agitado por 60 minutos em agitador horizontal. Após centrifugação a 4.000 rpm por 15 minutos o sobrenadante foi filtrado em filtro lento e transferido para balão volumétrico de 50 mL. Completou-se o

volume com NH_4NO_3 1 mol.L^{-1} , e a solução foi transferida para frasco de polietileno, identificado para posterior leitura.

Entre a adição dos demais extratores foi realizada a lavagem com água deionizada para retirar o excesso do extrator anterior. Para tanto, adicionaram-se 25 mL de água deionizada nos tubos contendo a amostra, os quais foram vedados com filme de PVC, tampados e agitados por 15 minutos. Depois foram centrifugados e o sobrenadante descartado.

Os seguintes extratores foram adicionados na seqüência apresentada (Tabela 17), O procedimento operacional foi o mesmo apresentado para as extrações anteriores, mudando apenas a solução extratora. Foram realizadas pesagens entre uma extração e outra para calcular o volume de solução extratora retida na amostra.

3.3.3.4. Determinação de arsênio nos extratos

A determinação de As nos diferentes extratos foi realizada em Espectrofotômetro de Absorção Atômica (EAA) Varian AA 200 acoplado com Gerador de Hidretos (HG) Varian VGA 77. Foi utilizada a solução padrão de arsênio Merck ($1000 \mu\text{g L}^{-1}$) para a preparação da curva de calibração.

As amostras que apresentam valores baixos de As, foram analisadas no EAA com HG acoplado. Este método possui maior sensibilidade de leitura em amostras com arsênio em baixos teores ($\mu\text{g L}^{-1}$). A solução redutora foi preparada com borohidreto de sódio e hidróxido de sódio. A curva de calibração utilizada foi preparada com concentrações de 0, 2, 5, 10, 20 e $30 \mu\text{g L}^{-1}$ de As.

As amostras com altos teores de arsênio foram diluídas com água deionizada e encaminhadas para leitura em EAA sem o HG acoplado. Neste caso, a curva de calibração foi preparada com concentrações de 0, 10, 20, 40, 60, 80 e 100 mg L^{-1} .

3.4. Análises físico-químicas e químicas de amostras de materiais sulfetados

As amostras de materiais sulfetados foram moídas, homogeneizadas e peneiradas em malhas de 100 mesh. Posteriormente, foram encaminhadas para as seguintes análises: determinação do potencial de geração de águas ácidas; determinação dos teores de As e S e testes de lixiviação. Foram realizadas três repetições de cada amostra para todas as análises. Os métodos utilizados são descritos a seguir.

3.4.1. Determinação do potencial de geração de águas ácidas

O potencial de geração de águas ácidas dos materiais sulfetados foi obtido pela determinação do balanço ácido - base, dado pela diferença entre o potencial de acidificação e o potencial de neutralização. O resultado desta diferença mostra a potencialidade de geração de águas ácidas caso determinado material seja submetido a condições oxidantes na presença de umidade.

3.4.1.1. Determinação do potencial de acidificação (P.A.)

A técnica utilizada foi proposta por O'SHAY et al. (1990) com adaptações de CÔRREA (2000). Foram pesados 2,0 g de amostra previamente moída, triturada e peneirada, em erlenmeyer de 250 mL, adicionando-se, lentamente, 100 mL de H_2O_2 30%. A suspensão foi levada à ebulição por 60 minutos em placa aquecedora, com condensador de refluxo nos erlenmeyers. Após este tempo, foram adicionados mais 50 mL de H_2O_2 30% e a suspensão foi novamente levada à ebulição por mais 60 minutos.

O conjunto foi resfriado à temperatura ambiente; e adicionou-se, lentamente, 1,0 mL de solução de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,0157 mol. L^{-1} . A suspensão foi submetida à ebulição por 15 minutos para garantir a decomposição da H_2O_2 e filtrada a vácuo após resfriamento à temperatura ambiente. A solução filtrada foi coletada em balão de 200 mL, completando-se o volume com CaCl_2 1,0 mol. L^{-1} .

Foram retiradas alíquotas de 50 mL de cada extrato e depois fervidas para eliminar o CO₂ dissolvido. Os erlenmeyers foram tampados com filme plástico e resfriados à temperatura ambiente. As alíquotas foram tituladas com solução de NaOH 0,01 mol.L⁻¹ padronizado e isento de CO₂, para determinar a acidez.

3.4.1.2. Determinação do potencial de neutralização (P.N.)

A determinação do potencial de neutralização foi baseada na técnica proposta pela EMBRAPA (1997) com adaptações de CÔRREA (2000). Em erlenmeyers de 250 mL, foram pesados 5,0 g de cada amostra, adicionando-se 50 mL de HCl 0,5 mol.L⁻¹. As amostras foram fervidas por 5 minutos em placa aquecedora e resfriadas à temperatura ambiente. Posteriormente a suspensão foi filtrada e as soluções obtidas foram novamente fervidas, tampadas com filme plástico e resfriadas à temperatura ambiente.

Por titulação potenciométrica, determinou-se o excesso de HCl com NaOH 0,5 mol.L⁻¹ padronizado e isento de CO₂.

3.4.1.3. Determinação do balanço ácido – base

O balanço ácido base foi obtido de acordo com a seguinte fórmula:

$$BAB = PA - PN$$

sendo:

BAB = balanço ácido – base;

PA = Potencial de acidificação, em mol kg⁻¹;

PN = Potencial de neutralização, em mol kg⁻¹.

3.4.2. Determinação de arsênio e enxofre em materiais sulfetados

Os teores de As e S nos materiais sulfetados foram determinados após digestão com Água Régia (mistura ácida na proporção de 1 HNO₃ : 3 HCl) à quente, utilizando placa aquecida acoplada a um condensador de refluxo;

conforme método descrito por SOARES (1995), com adaptações propostas por CÔRREA (2000).

As amostras foram moídas, peneiradas e passadas em peneira com malhas de 100 mm. Foi pesado 1g de cada amostra em balão de fundo chato de 500 mL, adicionando-se 50 mL de Água Régia ($1\text{HNO}_3:3\text{HCl}$, v/v). O balão foi acoplado a um condensador de refluxo e levado à fervura por 30 minutos em placa de aquecimento; e após resfriado adicionaram-se 50 mL de água destilada. A suspensão foi filtrada para balão volumétrico de 250 mL, completando-se o volume com água deionizada.

Para determinação, foram tomadas alíquotas de 20 mL e levadas para leituras no Espectrofotômetro de Emissão Atômica com Plasma Induzido (ICP-OES) modelo 3300 DV (Perkin Elmer, USA).

3.4.3. Testes de lixiviação de materiais sulfetados

Alguns materiais coletados nas minerações foram submetidos a um teste de lixiviação para a avaliação da velocidade de oxidação de sulfetos e solubilização de As. Foram utilizadas ao todo, dezoito amostras incluindo minério, estéril e rejeito.

As amostras previamente preparadas (moídas, passadas por peneira de malha de 2 mm e homogeneizadas) foram secas em estufas à 65 °C por 24 horas e depois foram transferidas para dessecador. Foram pesadas 150 g de amostra e misturadas com 150 g de areia de quartzo (previamente moída, peneirada e lavada) visando aumentar a porosidade do substrato. Logo após, foram acondicionadas em colunas de lixiviação. A coluna de lixiviação consistiu de um frasco de soro fisiológico de 500 mL que teve seu fundo retirado e foi colocado dentro de um tubo de PVC, com 15 cm de altura e 6 cm de diâmetro, para aumentar a resistência do sistema e diminuir efeitos de escoamentos pelas bordas.

O experimento foi montado em delineamento inteiramente casualizado, com três repetições para cada tratamento totalizando 57 unidades experimentais [(18 materiais sulfetados + 1 branco) x 3 repetições].

Cada unidade experimental representada por uma coluna de lixiviação, recebeu 250 mL água deionizada, equivalente a uma precipitação pluviométrica

de 88,46 mm a cada 14 dias. O volume do lixiviado foi medido após passagem em filtro lento. Para determinação, foram tomadas alíquotas de 20 mL do lixiviado, as quais foram imediatamente acidificadas com HCl 1 mol L⁻¹ até completar 25 mL para evitar precipitação. As determinações de As foram feitas em ICP-OES modelo 3300 DV (Perkin Elmer, USA). Foram realizadas sete lixiviações, totalizando 70 dias de duração do experimento.

3.5. Análises estatísticas

Os dados referentes aos teores de arsênio parcial (AsP), arsênio total (AsT), percentual de matéria orgânica (%MO) e pH das diferentes profundidades amostradas em cada perfil, foram submetidos aos testes de normalidade, homogeneidade das variâncias e análise de variância, sendo as médias comparadas entre si por meio do teste de Newman Keuls ao nível de 5% de probabilidade.

De mesmo modo, os dados referentes aos teores de AsP e AsT, %MO e o pH das amostras de sedimentos coletadas à montante, dentro e à jusante das áreas de mineração, foram submetidos aos testes de normalidade, homogeneidade de variâncias e análise de variância. Os dados das áreas de Santa Bárbara e Paracatu foram comparados por meio do teste de Newman Keuls ao nível de 5% de probabilidade. Como o teste de Newman Keuls é limitado a realizar comparações múltiplas de um número máximo de médias igual a 20, para a comparação das amostras estudadas de Riacho dos Machados foi utilizado o teste de Scotch Knott ao nível de 5% de probabilidade.

Os teores das frações de arsênio (análise seqüencial) em solos nas diferentes profundidades amostradas em cada perfil foram comparados por meio do teste de Newman Keuls, também ao nível de 5% de probabilidade e apresentados na forma de tabelas separadas por área de estudo. As médias ponderadas dos teores de cada fração de arsênio por perfil também foram calculadas e apresentadas na forma gráfica. A distribuição percentual das frações de As, tanto em solos quanto em sedimentos, foi calculada e também apresentada na forma gráfica.

O grau de associação das frações de As com o percentual de MO e o pH ao longo dos perfis foi avaliado mediante análise de correlação de Pearson.

As concentrações acumuladas de arsênio, enxofre e ferro, bem como a variação do pH em lixiviados de amostras de material sulfetado, foram ajustadas em função do tempo por meio de modelos de regressão. As amostras de material sulfetado das diferentes áreas de estudo, ainda foram comparadas entre si, por meio do teste de médias Newman Keuls, ao nível de 5% de probabilidade, quanto aos seus teores acumulados de arsênio, enxofre e ferro e ao valor de pH referente à última coleta do experimento, aos 70 dias. Nesse caso o interesse foi identificar aquelas amostras que apresentaram maior risco potencial de liberar arsênio para o ambiente por lixiviação.

Foi avaliado, ainda, o grau de associação entre pH e os teores de arsênio, enxofre e ferro nos lixiviados das amostras dos materiais sulfetados, por meio da análise de correlação de Pearson.

O software Sistema para Análises Estatísticas - SAEG, versão 8.1 (SAEG, 2004), foi utilizado em todos os procedimentos estatísticos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Amostras de solo

As amostras de solos relacionadas nos itens 3.1.1.1.; 3.1.2.1. e 3.1.3.1., foram submetidas a análises físicas, físico-químicas e químicas, sendo os resultados apresentados a seguir:

4.1.1. Análises físicas

De acordo com os resultados da análise textural das amostras de Riacho dos Machados (Quadro 18), observa-se que a maioria dos solos é franco-arenoso. De modo geral o teor de argila tende a aumentar até os 50 cm decrescendo a maiores profundidades. Este decréscimo do teor de argila em profundidade revela a proximidade da rocha matriz, sendo que os saprolitos tendem a apresentar textura arenosa a siltosa.

Quanto à densidade de partículas os três perfís apresentaram o mesmo comportamento, com valores menores nas camadas mais superficiais em relação às camadas mais profundas. Este comportamento pode ser atribuído à matéria orgânica (a ser apresentado posteriormente na Figura 03) que contribui para diminuição da densidade de partículas, nas camadas superficiais.

Quadro 18 – Resultados de análises físicas (granulometria em % e densidade de partícula em g.cm⁻³) de amostras de solos de Riacho dos Machados-MG

Perfil	Prof. cm	Areia Grossa %	Areia Fina %	Silte %	Argila %	Classe Textural	Densidade g.cm ⁻³
01 – Dentro da Área minerada	0-2	20	41	22	17	Franco-Arenosa	2,51
	2-5	19	43	24	14	Franco-Arenosa	2,53
	5-10	24	34	19	23	Franco-Argilo-Arenosa	2,68
	10-20	20	43	15	22	Franco-Argilo-Arenosa	2,66
	20-50	31	27	19	23	Franco-Argilo-Arenosa	2,61
	50-100	15	25	32	28	Franco-Arenosa	2,67
	100-150	24	25	38	13	Franco	2,71
02 – Dentro da Área minerada	0-2	26	36	21	17	Franco-Arenosa	2,43
	2-5	18	36	23	23	Franco-Argilo-Arenosa	2,50
	5-10	15	35	23	27	Franco-Argilo-Arenosa	2,51
	10-20	16	31	24	29	Franco-Argilo-Arenosa	2,50
	20-50	14	29	22	35	Franco-Argilosa	2,62
	50-100	14	31	24	31	Franco-Argilosa	2,57
	100-150	35	43	18	4	Areia-Franca	2,64
03 – Dentro da Área minerada	0-2	28	31	21	20	Franco-Arenosa	2,40
	2-5	24	30	22	24	Franco-Argilo-Arenosa	2,56
	5-10	26	29	20	25	Franco-Argilo-Arenosa	2,66
	10-20	21	40	18	21	Franco-Argilo-Arenosa	2,65
	20-50	24	40	20	16	Franco-Arenosa	2,63
	50-100	34	34	21	11	Franco-Arenosa	2,67
	100-150	57	28	13	2	Areia-Franca	2,69

Prof.: Profundidade de coleta (em cm).

As amostras coletadas em Riacho dos Machados apresentam uma certa homogeneidade quanto à classe textural e densidade de partículas, refletindo a homogeneidade dos Cambissolos no local, bem como a proximidade dos locais de coleta.

De modo geral, amostras de solos de Santa Bárbara apresentaram classe textural variando de franco a franco arenoso. (Quadro 19).

Quadro 19 – Resultados das análises físicas (granulometria em % e densidade de partícula em g.cm⁻³) de amostras de solos de Santa Bárbara-MG

Perfil	Prof. cm	Areia Grossa %	Areia Fina %	Silte %	Argila %	Classe Textural	Densidade g.cm ⁻³
01 – Montante da Área minerada	0-2	27	30	36	7	Franco-Arenosa	2,51
	2-5	33	27	32	8	Franco-Arenosa	2,52
	5-10	36	27	29	8	Franco-Arenosa	2,61
	10-20	29	33	36	2	Franco-Arenosa	2,65
	20-50	15	33	48	4	Franco-Arenosa	3,09
	50-100	24	18	35	23	Franco	2,78
	100-150	10	14	56	20	Franco-Siltosa	2,77
02 – Montante da Área minerada	0-2	31	13	39	17	Franco	2,94
	2-5	33	14	33	20	Franco	2,96
	5-10	31	17	33	19	Franco	3,04
	10-20	27	14	38	21	Franco	3,19
	20-50	22	12	41	25	Franco	3,23
	50-100	23	13	39	25	Franco	3,23
	100-150	49	22	26	3	Franco-Arenosa	3,27
03 – Montante da Área minerada	0-2	31	20	35	14	Franco	3,15
	2-5	28	20	37	15	Franco	3,20
	5-10	24	21	37	18	Franco	3,39
	10-20	24	19	38	19	Franco	3,34
	20-50	21	18	45	16	Franco	3,27
	50-100	18	20	39	23	Franco	3,29
	100-150	21	18	38	23	Franco	3,28

Prof.: Profundidade de coleta (em cm).

No perfil 01 os teores de argila mantiveram-se muito baixos até os 50 cm de profundidade com decréscimo acentuado na camada 10-50 cm, seguido de aumento abrupto a maiores profundidades. Esta variação nos teores de argila nas diferentes profundidades desse perfil pode estar relacionada com o processo de garimpo. No passado esta área foi intensamente minerada, ocasionando o revolvimento dos horizontes superficiais e subsuperficiais. Este fato pode ser a explicação para a heterogeneidade das frações em profundidade dos perfis amostrados.

O perfil 02 apresentou discreto aumento do teor de argila até a profundidade de 100 cm, seguido de uma diminuição abrupta na profundidade de 100 -150 cm. O perfil 03 apresentou um aumento gradual de teor de argila com a profundidade. Estes perfís estão localizados em relevo muito inclinado sendo que o efeito da erosão pode ter contribuído para a diminuição dos teores de argila, principalmente nos horizontes superficiais. Este processo pode ser importante principalmente como fator de dispersão de contaminantes no ambiente.

De acordo com os valores obtidos para densidade de partículas, os três perfís apresentaram valores menores de densidade nas camadas mais superficiais que nas camadas mais profundas, em função da variação do teor de matéria orgânica (Figura 03). É importante observar que as amostras dos perfís 02 e 03 apresentam valores elevados de densidade de partícula. Este fato pode ser atribuído à grande quantidade de óxidos de Fe nestes solos, função do material de origem: xistos grafitosos e carbonáticos ricos em óxidos de Fe.

Os resultados de granulometria e densidade de partículas das amostras de Paracatu (Quadro 20) mostraram variações consideráveis entre perfís e em diferentes profundidades. O perfil 01 apresenta classe textural franco, com uma certa homogeneidade dos percentuais das frações nas diferentes profundidades. O perfil 02 foi classificado como argiloso, sendo que houve um aumento gradual do teor de argila com a profundidade.

Para os valores encontrados no perfil 03 houve uma variação discreta nos percentuais das frações com a profundidade, sendo observado decréscimo dos teores de argila, silte e areia fina e o aumento do teor de areia grossa. O perfil 04 foi classificado silte a franco siltoso, com decréscimo nos teores de silte em profundidade.

De modo geral, verifica-se elevado teor de silte em praticamente todas as amostras de Paracatu. Isto se deve ao material de origem desses solos, os filitos, rochas de textura fina, originados do metamorfismo incipiente de argilitos e siltitos. A fração areia dos solos se deve à presença de boudins de quartzo no material de origem.

Quadro 20 – Resultados de Análises físicas (granulometria em % e densidade de partícula em g.cm⁻³) de amostras de solos de Paracatu-MG

Perfil	Prof. cm	Areia Grossa %	Areia Fina %	Silte %	Argila %	Classe Textural	Densidade gcm ⁻³
01 – Montante da Área minerada	0-2	27	4	47	22	Franco	2,42
	2-5	27	9	40	24	Franco	2,55
	5-10	27	6	39	28	Franco-Argilosa	2,50
	10-20	24	8	42	26	Franco	2,58
	20-50	22	6	49	23	Franco	2,63
02 – Dentro da Área minerada	0-2	26	12	30	32	Franco-Argilosa	2,45
	2-5	27	12	20	41	Argila	2,50
	5-10	27	12	19	42	Argila	2,52
	10-20	19	10	20	51	Argila	2,54
	20-50	15	8	18	59	Argila	2,67
	50-100	13	9	17	61	Muito Argilosa	2,83
03 – Jusante da Área minerada	0-2	23	16	41	20	Franco	2,63
	2-5	22	14	35	29	Franco-Argilosa	2,81
	5-10	28	12	33	27	Franco-Argilosa	2,75
	10-20	34	11	28	27	Franco-Argilosa	2,73
	20-50	44	7	28	21	Franco	2,87
04 – Jusante da Área minerada	0-2	1	4	87	8	Silte	2,64
	2-5	1	10	81	8	Silte	2,74
	5-10	1	10	80	9	Silte	2,70
	10-20	8	12	72	8	Franco-Siltosa	2,73
	20-50	1	10	79	10	Silte	2,79
	50-100	3	13	77	7	Franco-Siltosa	2,80

Prof.: Profundidade de coleta (em cm).

Os elevados teores de silte no perfil 04, seguido dos perfís 01 e 03, revelam o pequeno grau de desenvolvimento desses solos em relação ao perfil 02, mais intemperizado.

Quando à densidade de partículas verifica-se o mesmo comportamento já discutido para os perfís das outras áreas, ou seja, valores menores nos horizontes superficiais devido à presença de material orgânico e um ligeiro aumento de densidade com a profundidade.

A determinação da granulometria das amostras e a distribuição das frações em profundidades são importantes, pois podem ser relacionadas a processos de mobilização de contaminantes nos perfís, e, possivelmente, à

contaminação de lençóis freáticos. Solos que apresentam comportamento de iluviação de argila, podem apresentar teores mais elevados de contaminantes em camadas subsuperficiais.

4.1.2. Análises físico-químicas e químicas

4.1.2.1. Potencial hidrogeniônico (pH)

De acordo com os resultados apresentados, a maioria dos perfís amostrados apresentou menor pH nas zonas mais superficiais do solo (Figura 2). Isto pode ser creditado à presença de matéria orgânica e atividade biológica, principalmente de fungos que tendem a diminuir o pH. Também com a decomposição da matéria orgânica pode haver a liberação de ácidos orgânicos que tendem a tamponar o pH em valores mais baixos, entre 4,5 e 5,5 (KIEHL, 1985).

Nos solos de Paracatu, o perfil 04 aparece como exceção à regra, com maiores valores de pH na superfície, cerca de 7,4 na camada de 0-2 cm decrescendo até quase 5,0 na camada de 5-10 cm (Figura 2 A). Este fato pode estar relacionado com a deposição de material sedimentar rico em carbonatos, haja visto que o perfil 04 encontra-se à jusante da mina. Entretanto, o perfil 04 encontra-se em local com erosão laminar acentuada.

As variações de pH nos perfís da área do município de Santa Bárbara foram pequenas sendo que a maior variação verificada foi de apenas 0,66 unidades de pH correspondente ao perfil 03 (Figura 2 B).

Nos perfís de Riacho dos Machados a variação mais expressiva foi no perfil 03, com maior valor de 5,84 e menor valor de 4,40 (Figura 2 C).

O pH das amostras é importante porque reflete outras condições como a presença de bases trocáveis e a Capacidade de Troca Catiônica (CTC), além de outros atributos relacionados com a fertilidade e capacidade de adsorção. As propriedades adsorptivas de um solo, por sua vez, interferem na mobilidade de nutrientes e elementos nocivos. Porém esta análise não pode ser feita de forma isolada. Deve-se considerar outros fatores como percentual de matéria orgânica, quantidade e qualidade de argila, potencial redox, etc.

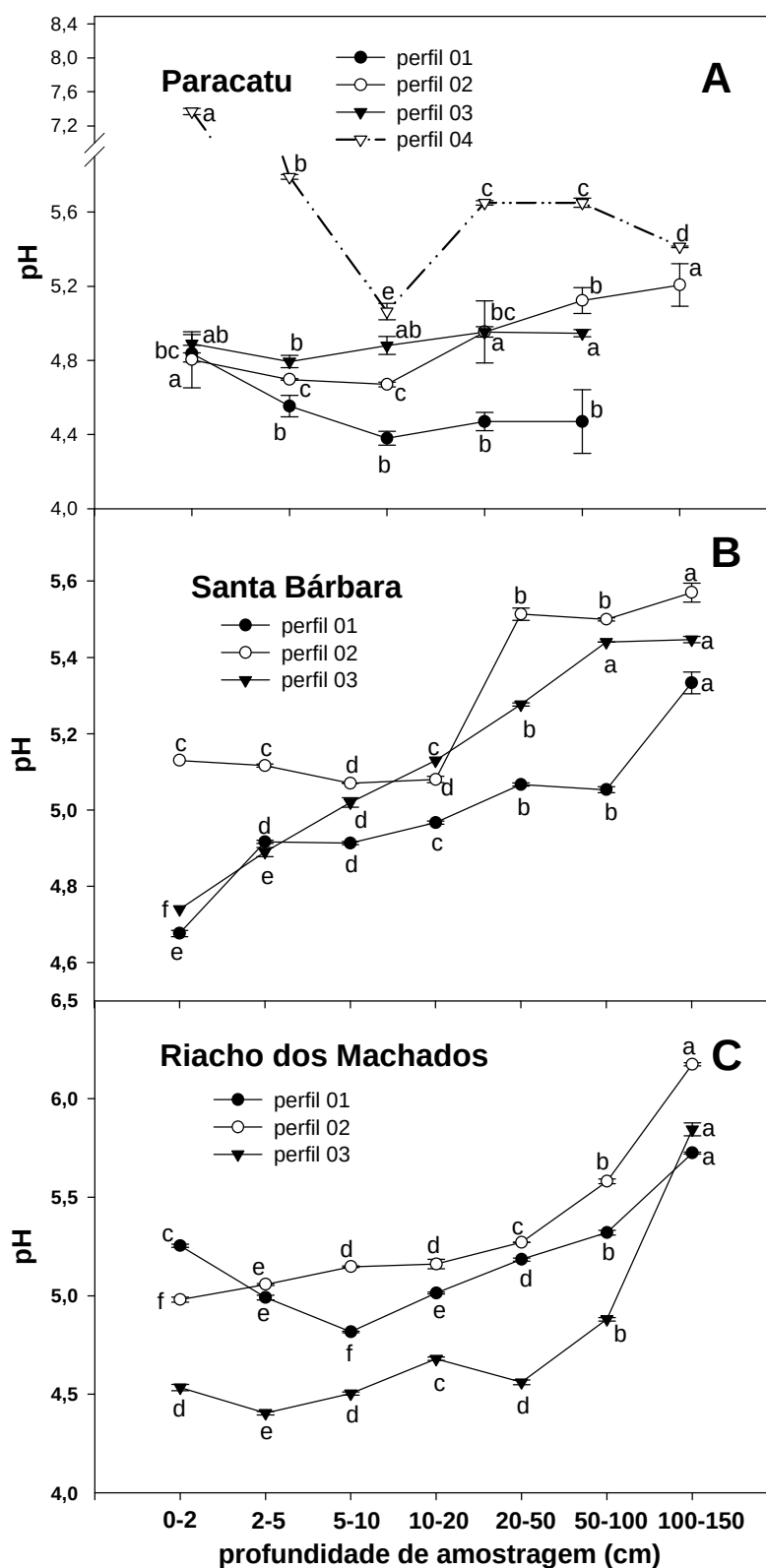


Figura 2 – Potencial hidrogeniônico (pH) em solos coletados a diferentes profundidades, em perfis amostrados em Paracatu (A), Santa Bárbara (B) e Riacho dos Machados (C). Médias seguidas de mesma letra, entre as profundidades de um mesmo perfil, não diferem entre si pelo teste de Newman Keuls, ao nível de 5% de probabilidade.

4.1.2.2. Percentual de matéria orgânica

Como era previsto, o maior teor de matéria orgânica (MO) foi verificado nas zonas mais superficiais dos perfis amostrados em função da deposição de resíduos orgânicos. Na grande maioria destes perfis houve diminuição acentuada do percentual de MO com a profundidade, destacando-se o perfil 02 em todas as três áreas amostradas (Figura 3). De modo geral os teores de MO foram mais altos para os solos de Paracatu, com menores valores para os perfis coletados em Riacho dos Machados.

Solos de regiões tropicais e que apresentam boa drenagem, de maneira geral, tendem a apresentar menores teores de MO devido a uma maior atividade biológica promovida pelos microorganismos de solo. Segundo RESENDE et al. (1995), a acumulação de MO em um solo ocorre quando produção de biomassa é muito alta e ou quando há restrições a decomposição (falta d'água, temperaturas baixas, deficiência de O₂ e carência de nutrientes). O acúmulo de MO nos solos estudados pode ser em função da deficiência de nutrientes ou excesso de As tóxico, limitando desta forma a atividade biológica. De todos os perfis estudados, somente o perfil 03 (solo aluvial), coletado em Paracatu, encontra-se em ambiente com limitações de drenagem, porém este processo ocorre de forma estacionária (época de chuvas).

A matéria orgânica, dentre outras propriedades, contribui de forma efetiva para aumentar a CTC dos solos tropicais (SÁNCHEZ, 1981). Particularmente, em áreas degradadas, com anomalias geoquímicas, o conhecimento do percentual de MO dos solos é importante devido à possibilidade de enriquecimento por contaminantes, como o arsênio, nos horizontes superficiais.

O processo que sucede a fase geoquímica (onde a planta absorve o elemento do solo) e a fase bioquímica (onde ocorre a mobilização do elemento dentro da planta) é conhecido como ciclo biogeoquímico. O ciclo biogeoquímico refere-se à ciclagem dos resíduos orgânicos depositados sobre o solo. Com a decomposição microbiológica dos resíduos orgânicos, ocorre uma liberação destes elementos que podem ser novamente absorvidos pelas plantas. Como consequência, com o passar do tempo, verifica-se que, nas camadas superficiais o teor dos elementos contaminantes tende a aumentar consideravelmente em relação a camadas mais profundas do solo.

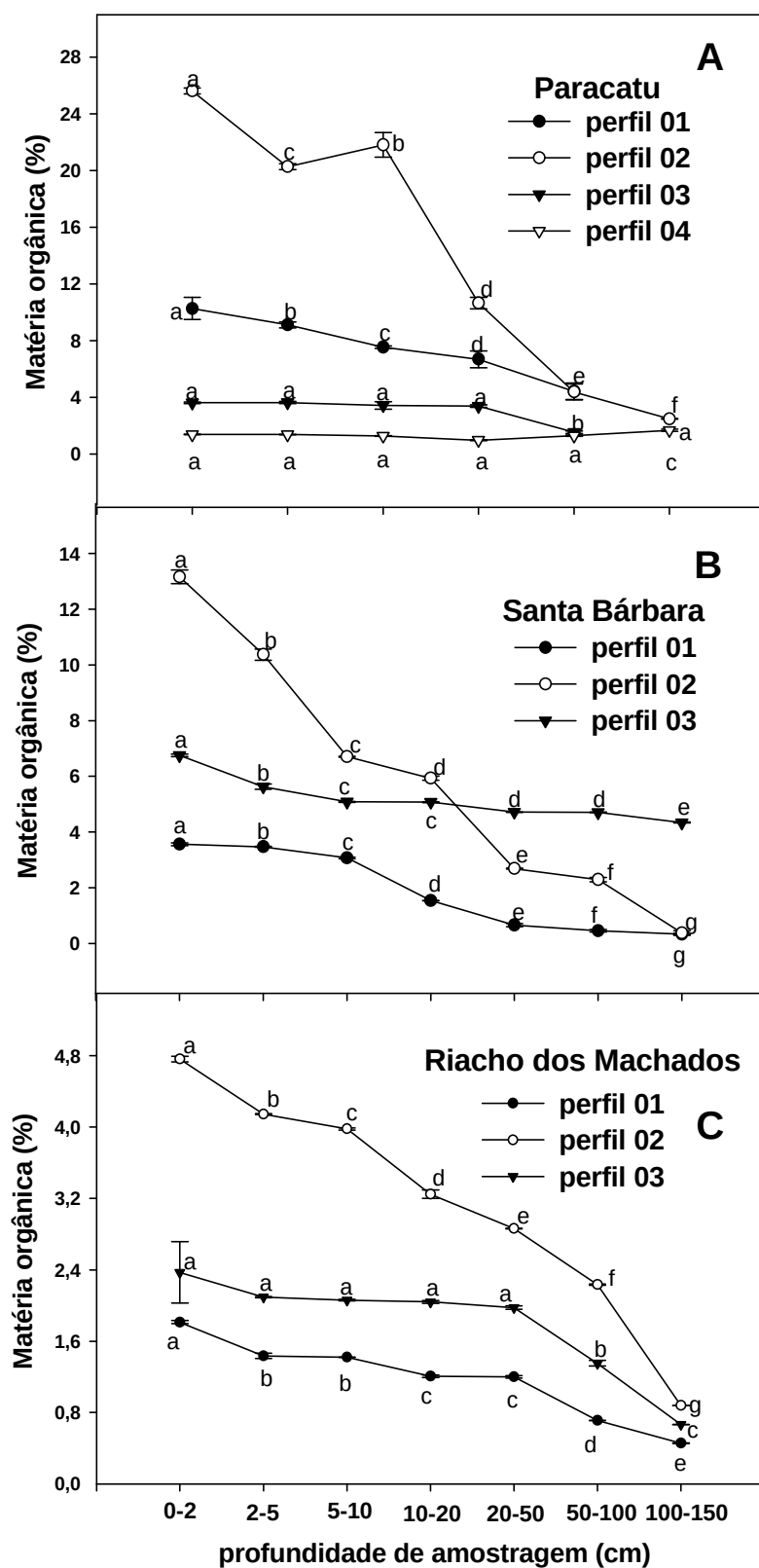


Figura 3 – Percentual de matéria orgânica em solos coletados em Paracatu (A), Santa Bárbara (B) e Riacho dos Machados (C). Médias seguidas de mesma letra, entre as profundidades de um mesmo perfil, não diferem entre si pelo teste de Newman Keuls, ao nível de 5% de probabilidade.

4.1.2.3. Teores de Arsênio parcial e total

Na área minerada de Riacho dos Machados verificou-se, para os três perfís analisados, um decréscimo significativo dos teores de arsênio, tanto parcial (AsP) (Figura 4A) quanto total (AsT) (Figura 4B), à medida que a profundidade de amostragem foi aumentada.

O perfil 03 tendeu a uma estabilização dos teores de As a partir dos 20 cm de profundidade, com tendência a aumentar os teores a profundidade superiores a 100 cm. O mesmo comportamento, no entanto, não foi observado nos perfís 01 e 02, que mantiveram o decréscimo, quase linear, nos teores de AsP e AsT até nas amostragens mais profundas (Figura 4).

Os teores de AsT encontrados na camada superficial dos perfís 01 e 02, foram em torno de 330 mg.kg^{-1} para ambos os perfís; e os menores valores de AsT, verificados na maior profundidade amostrada, foram $128,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ no perfil 03 e $46,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ no perfil 02 (Figura 4B). Os teores de AsP no perfil 02, embora mais elevados nas zonas superficiais do solo, apresentou níveis semelhantes aos do perfil 01 (Figura 4A). Estes solos apresentam valores de As nas camadas superficiais acima do limite de intervenção orientado pela Cetesb no Estado de São Paulo para solos de áreas industriais que é de 100 mg.kg^{-1} (CETESB, 2001).

Os perfís de solos amostrados em Riacho dos Machados estão localizados dentro da área minerada, em remanescentes sob vegetação natural de Campo Cerrado, próximos a depósitos de estéreis e área de lixiviação de minérios. Estes solos são da mesma classe e apresentam características comuns como perfís pouco profundos e horizontes superficiais com baixo teor de matéria orgânica.

Os teores de As mais elevados nas camadas superficiais podem ser consequência do efeito de deposição de materiais sobre os solos em função das atividades minerárias na área em questão. Provavelmente o trânsito de máquinas e transporte de minérios do local de extração até o britador aceleram o processo de dispersão de particulados, acarretando no enriquecimento dos níveis de As nos horizontes superficiais. Outro fator importante para o acúmulo de As nas camadas superficiais é a ciclagem biogeoquímica, já que segue o comportamento da matéria orgânica no perfil.

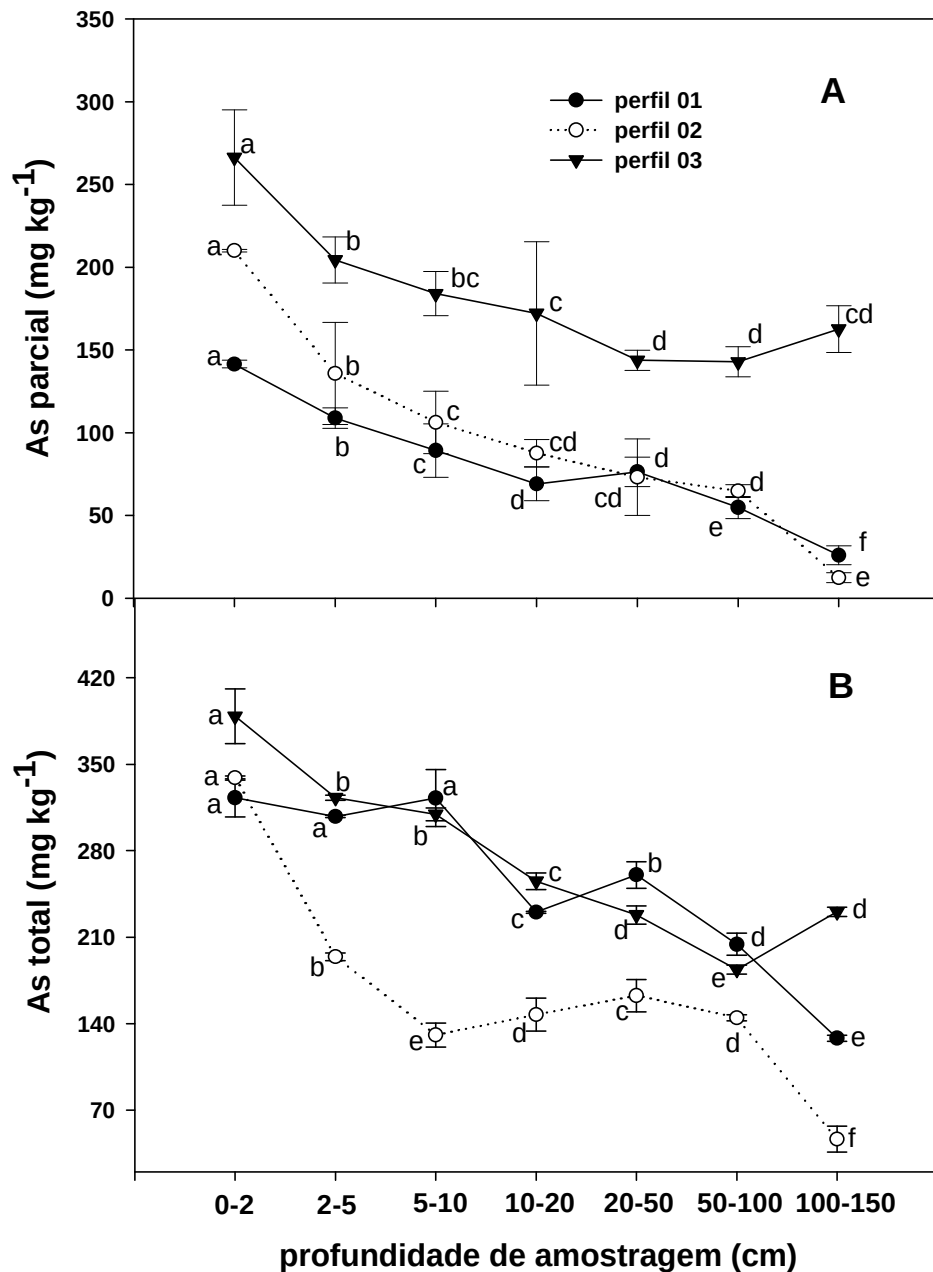


Figura 4 – Concentração parcial (A) e concentração total (B) de arsênio em solos coletados em Riacho dos Machados – MG. Médias seguidas de mesma letra, entre as profundidades de um mesmo perfil, não diferem entre si pelo teste de Newman Keuls, ao nível de 5% de probabilidade.

Quanto ao perfil 03, a proximidade da rocha matriz constatado pela diminuição dos teores de argila conseqüentemente aumento dos teores de silte e areia pode ser a principal explicação para o aumento dos teores de As em profundidade.

Os teores de AsP e AsT, na área de mineração do município de Santa Bárbara, também variaram em função do perfil e da profundidade de amostragem (Figura 5).

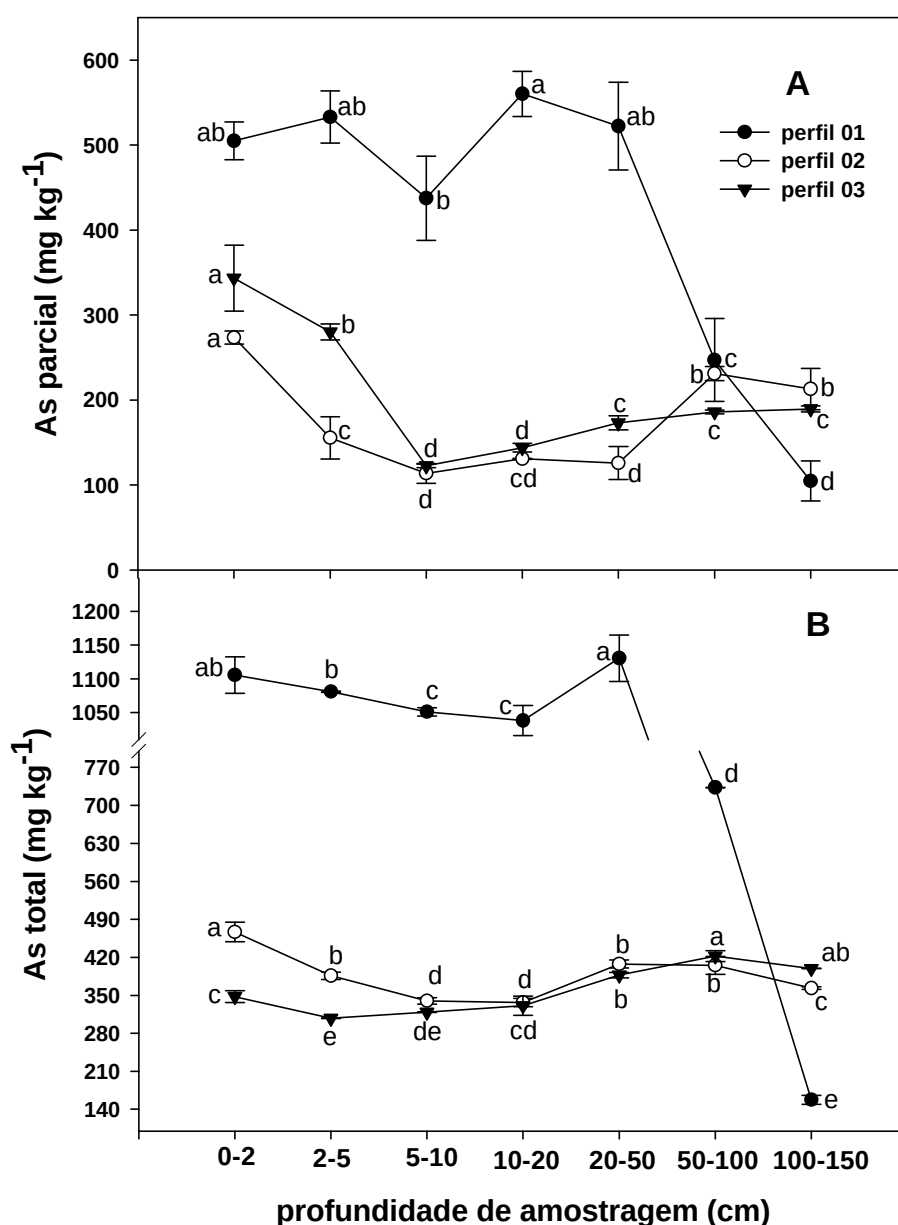


Figura 5 – Concentração parcial (A) e total (B) de arsênio em solos coletados a diferentes profundidades, em três perfis amostrados na área de mineração do município de Santa Bárbara – MG. Médias seguidas de mesma letra, entre as profundidades de um mesmo perfil, não diferem entre si pelo teste de Newman Keuls, ao nível de 5% de probabilidade.

No perfil 01, os teores de AsP variaram em torno de 500,0 mg.kg⁻¹ até a profundidade de 50 cm e houve um decréscimo substancial até aproximadamente 100,0 mg.kg⁻¹ para as camadas mais profundas. O mesmo comportamento foi verificado para os teores de AsT, porém com teores mais uniformes e decrescente até a profundidade de 10 a 20 cm seguidos de um aumento na profundidade de 20 a 50 cm. A partir de então, houve decréscimo abrupto a profundidades maiores que 50 cm. Os perfís 02 e 03 apresentaram teores mais elevados de As na camada mais superficial, com ligeira queda nos valores de AsT e AsP até a profundidade de 5 – 10 cm. Posteriormente verificou-se um ligeiro aumento com tendência de estabilização nas camadas mais profundas (Figuras 05A e B). Comparando com os valores orientados pela CETESB para solos no estado de São Paulo, observa-se que os teores de As encontrados nos solos estudados em Santa Bárbara estão acima do nível de intervenção para áreas industriais que é de 100,0 mg.kg⁻¹.

O comportamento observado para os perfís 02 e 03 pode estar relacionado com dois fatores: acúmulo de As nos horizontes superficiais biogeoquímica e aumento nos teores em profundidade devido à proximidade da rocha matriz, rica em As. Já o perfil 01, embora sendo um solo raso, não apresentou aumento do As nas camadas mais profundas, sendo possivelmente uma rocha matriz mais empobrecida de As. O acúmulo nos horizontes superficiais pode ser creditado à ciclagem biogeoquímica de As.

Os solos estudados em Santa Bárbara estão localizados à montante da barragem de rejeitos, e, além disso, a mina é subterrânea. Portanto, o efeito de contaminação pela atual atividade minerária na área é pouco provável. Não obstante, deve-se considerar que em toda a área de coleta houve revolvimento dos horizontes de solos por atividades de garimpo no passado, que datam de mais de um século.

Os perfís analisados na região de Paracatu, apresentaram comportamento distinto em relação aos teores de AsP e AsT nas diferentes profundidades amostradas (Figura 6). Não obstante, os teores de As foram também muito superiores ao nível de intervenção em solos de áreas industriais orientados pela CETESB no estado de São Paulo (CETESB, 2001).

O perfil 01, localizado à montante da mina, apresentou teores ligeiramente mais elevados de AsP e AsT na camada superficial do solo (Figura 6A e B). Este enriquecimento superficial observado no perfil 01 pode ser creditado a ciclagem biogeoquímica do As, já que segue o comportamento da matéria orgânica no perfil. A contaminação por atividades antrópicas é pouco provável pela localização do perfil. A contaminação por erosão hídrica pode ser descartada devido à cota mais elevada deste perfil em relação à área de mineração. A única possibilidade de contribuição antrópica seria a dispersão atmosférica do As.

O perfil 03 apresentou os maiores teores, além de apresentar aumentos significativos, tanto de AsP quanto AsT, nas amostragens feitas a partir de 5 cm de profundidade. Os teores atingiram valores em torno de 1.446 mg.kg^{-1} de AsP e 1.664 mg.kg^{-1} de AsT, na amostragem da zona de 20 a 50 cm de profundidade (Figuras 6A e B). O comportamento observado no perfil 03 pode ser em função da sua localização e tipo de formação. O perfil 03 está localizado à jusante da área minerada e trata-se de um solo aluvial formado por deposição de sedimentos ao longo do tempo. O enriquecimento de As em profundidade pode ser resultado de deposição no passado de sedimentos com teores mais elevados de As.

Os perfís 02 e 04 apresentaram menores teores de As em relação ao perfil 03, e esses teores diminuíram significativamente com a profundidade (Figura 06). No perfil 04, entretanto, os teores de As voltam a aumentar a partir dos 20 cm. Conforme já discutido, o enriquecimento superficial pode ser relacionado à ciclagem biogeoquímica, bem como à deposição de sedimentos por erosão hídrica de partes mais altas ou dispersão atmosférica de particulados ricos em As. A posição do perfil 04 à jusante da mina e em cota inferior à área minerada, o torna susceptível a tais processos de contaminação. Não obstante, o forte processo de erosão laminar observado “*in loco*” talvez explique pelo menos em parte, os menores teores superficiais de As em relação ao perfil 03. Por outro lado, o aumento dos teores nas camadas mais profundas pode ser explicado pela proximidade da rocha matriz, naturalmente rica em As.

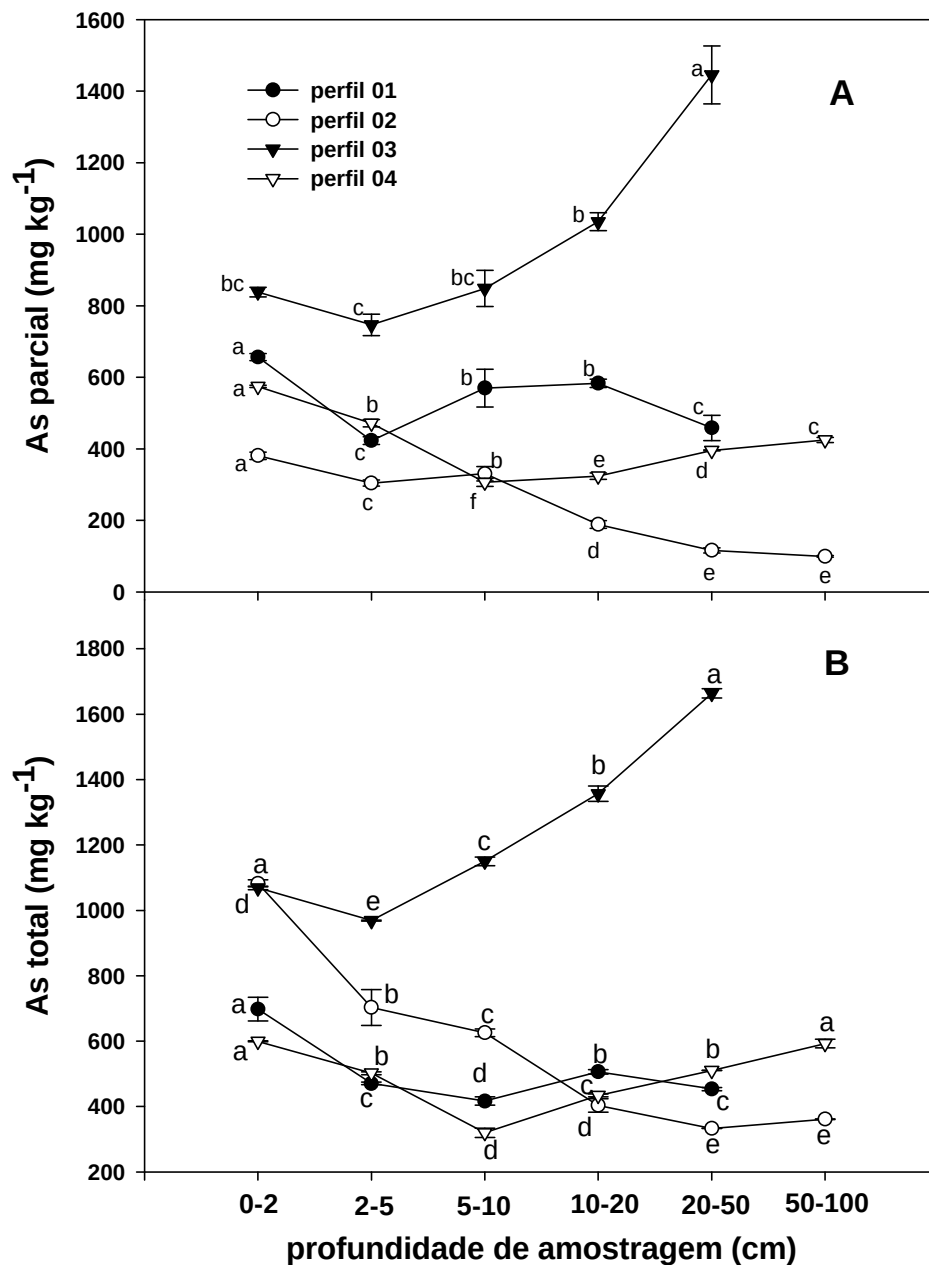


Figura 6 – Concentração parcial (A) e total (B) de arsênio em solos coletados a diferentes profundidades, em quatro perfis amostrados em Paracatu – MG. Médias seguidas de mesma letra, entre as profundidades de um mesmo perfil, não diferem entre si pelo teste de Newman Keuls, ao nível de 5% de probabilidade.

Quanto ao perfil 02, os teores mais elevados de As nos horizontes superficiais podem ser creditados à deposição de particulados e à ciclagem biogeoquímica de As. O perfil 02 está localizado em remanescente da camada laterítica, dentro da área minerada e próximo a estrada com grande fluxo de caminhões que transportam minério para o britador. Deve-se ainda considerar que o perfil 02 é o mais profundo entre os solos estudados na região de Paracatu, sendo que, possivelmente, a profundidade amostrada não foi suficiente para mostrar a influência da rocha matriz rica em As.

De maneira geral, os solos localizados à jusante e dentro da área minerada de Paracatu apresentaram, em média, teores mais elevados de As que o perfil coletado à montante da mina. Este fato denota possível contribuição da deposição de sedimentos e particulados sobre os solos. Não obstante, a contribuição antrópica do atual processo de mineração não pode ser afirmada a partir da distribuição do As nos perfis de solos analisados em Paracatu, a julgar pelo aumento dos teores com a profundidade no solo aluvial, perfil 03.

As amostras coletadas nas diversas áreas do estudo apresentaram níveis elevados de arsênio, tanto pelo método de extração parcial (banho ultrassônico) quanto pelo método de extração total (forno de microondas). De modo geral, a concentração de As destas amostras, nas diversas profundidades das diferentes áreas de mineração, variaram entre 100,0 e 1.000,0 mg.kg⁻¹. A concentração de arsênio em solos poluídos pode alcançar valores superiores a algumas centenas de mg.kg⁻¹. Este fato está relacionado com a rocha matriz naturalmente rica em As, sendo que as atividades de lavra, transporte e processamento de minérios, deposição de rejeitos e estéreis podem ter contribuído para elevar os níveis de As, principalmente nos horizontes superficiais de solos sob influência direta da mina. Teores elevados de arsênio em solos de áreas de mineração ou áreas sob influência de mineradoras são relatados em outros países como no Reino Unido (UK) (HALE, 1981), no Alaska (WILSON e HAWKINS, 1978), Espanha (GARCIA-SANCHES e ALVAREZ-AYUSO, 2003), e na Itália (BARONI et al., 2004).

Como verificado, os perfis amostrados apresentaram variações nos teores de arsênio, tanto dentro do perfil, como entre os perfis de uma mesma área de mineração. A grande maioria dos perfis apresentou teores de As

elevados nos horizontes mais superficiais, e redução nestes teores na medida em que a profundidade de amostragem foi aumentada. Todos os perfís amostrados na área de mineração de Riacho dos Machados, Figura 04 (A e B), e ainda o perfil 02 do município de Paracatu, Figura 06 (A e B), apresentaram este comportamento. Estes perfís estão localizados dentro da área de mineração sob forte influência de estradas internas, áreas de depósito de estéril, do tanque de decantação de sedimentos e da área de lixiviação de minérios. Desta forma, a deposição de particulados ricos em As promovem um aumento dos teores de As nos horizontes superficiais.

Segundo GARCIA-SANCHEZ e ALVAREZ-AYUSO (2003) solos no entorno de áreas de minas geralmente apresentam níveis elevados de arsênio devido ao alto grau de contaminação por produtos e processos da atividade minerária, como dispersão mecânica de sólidos de minerais primários de As e minerais secundários formados por intemperismo de resíduos e rejeitos. Diante deste cenário constata-se que a contribuição antrópica para o conteúdo de As em solos é importante, e em alguns casos a atividade minerária está diretamente envolvida na liberação de consideráveis estoques de As para o ambiente superficial.

Apesar da influência da ação antrópica nos níveis de arsênio nestas áreas, observa-se que mesmo as amostras coletadas em maior profundidade apresentam níveis elevados de As, embora significativamente mais baixos do que as amostras mais superficiais. Geralmente a contaminação de solos pela atividade minerária tende a ser localizada, mas não desprezível devido ao efeito tóxico do As, mas áreas no entorno da minas poderão apresentar solos com teores naturalmente altos de As. Nestas áreas a maioria dos casos de contaminação está mais em consequência do processo natural de intemperismo do que de atividades antrópicas (O'NEILL, 1993).

O As têm ocorrência ampla como constituinte traço de rochas, solos, água e organismos, podendo ser mobilizado naturalmente por intempéries e atividade microbiana. Ainda hoje, pouco se conhece sobre a potencialidade da contaminação natural de um solo por processos geoquímicos associados à disseminação também por processos naturais (GARCIA-SANCHES e ALVAREZ-AYUSO, 2003). Tendo um período de residência longo no solo entre 1.000 a 3.000 anos (BOWEN, 1979), o acúmulo de As nos horizontes mais

superficiais pode ocorrer por processos de ciclagem através da vegetação, por deposição atmosférica e ainda por complexação por metais ligados à matéria orgânica (ALLOWAY, 1990).

Como demonstrado na Figura 06, o perfil 03 da área de mineração do município de Paracatu, foi o que apresentou comportamento mais distinto de todos os perfis amostrados nas áreas em estudo. Embora o nível de arsênio neste perfil tenha sido alto em todas as profundidades amostradas, verificou-se que na maior profundidade houve um incremento em torno de 60% nestes teores em relação à amostragem do solo superficial. O aumento dos teores com a profundidade neste perfil de solo aluvial, localizado bem abaixo da atual área minerada, sugere que os processos erosivos de um passado remoto, possivelmente anterior a qualquer contribuição antrópica, depositaram sedimentos mais ricos em As do que os sedimentos depositados em épocas mais atuais. Portanto, embora a contribuição antrópica possa ser sugerida nestas áreas de mineração, ela não pode ser considerada maior do que a contribuição geogênica dos processos dispersivos naturais com a erosão hídrica de um passado remoto.

Alguns perfis (como os perfis 02 e 03 coletado em Santa Bárbara - Figura 05 e o perfil 04 coletado em Paracatu - Figura 06) apresentaram o seguinte comportamento: concentrações de As elevadas nas camadas mais superficiais e mais profundas, com teores significativamente menores, mas não baixos, nas camadas intermediárias. Isto pode ser consequência de processos de ciclagem natural por plantas (ciclo biogeoquímico) (ALLOWAY, 1990). A absorção de As pelas raízes das plantas de camadas mais profundas, com o passar do tempo, faz com que os teores de As aumentem consideravelmente as camadas superficiais. A rocha matriz por processo de intemperismo e solubilização dos minerais de arsênio presentes, contribui para o aumento dos níveis de As nas camadas mais profundas do solo (O'NEILL, 1993). Porém a localização do perfil em relação a mineração é também um fator importante que contribui para o aumento dos níveis de As nos horizontes superficiais. Possivelmente os valores elevados de As observados nas camadas superficiais do perfil 04 coletado em Paracatu pode estar relacionado com a sua localização (jusante) em relação à mina.

De modo geral a distribuição das frações em profundidades não foi influenciada pela granulometria das amostras. Fato este comprovado pelos teores mais elevados de As nos horizontes superficiais, mesmo em solos com comportamento de iluviação de argila, como o perfil 02 de Riacho dos Machados, o perfil 01 de Santa Bárbara e o perfil 02 de Paracatu. Estes perfis apresentaram teores mais elevados de argila nas camadas mais profundas, porém os teores de As foram maiores nas camadas superficiais.

De modo geral, os resultados indicam que a proximidade da rocha matriz naturalmente rica em As, localização do perfil em relação à mineração, processos erosivos, e relevo do local são os principais fatores que determinam o comportamento e a distribuição do As nos perfis estudados.

4.1.2.4. Análise seqüencial

Amostras coletadas em Riacho dos Machados - MG

A distribuição de As nas diferentes frações avaliadas por análise seqüencial, revela um comportamento bastante similar entre os perfis coletados em Riacho dos Machados. Os valores das frações mais lábeis representadas por As solúvel, As trocável, As-Al e As - Fe amorfo, são bastante baixos, próximos de zero. As frações de As - carbonatos (As-Ca) ($< 3,0 \text{ mg.kg}^{-1}$), As - Fe cristalino ($< 18,0 \text{ mg.kg}^{-1}$) e As - MO ($< 3,0 \text{ mg.kg}^{-1}$) são baixos. Apenas as frações mais estáveis representadas pelo As residual apresentam valores muito elevados em todos os perfis. (Figura 7, Quadro 21 e Figura 8).

O As ligado a óxidos de Fe amorfo (As-FeA) apresentou valores muito baixos nos três perfis amostrados (Figura 7). Além disso, esta fração está limitada a camada superficial dos perfis 01 e 02. Apenas no perfil 03 verifica-se As ligado a Fe amorfo em camadas mais profundas (100-150 cm), porém em valores baixos (Quadro 21 e Figura 08). Estes resultados provavelmente estão relacionados com a presença de Fe amorfo nas camadas superficiais

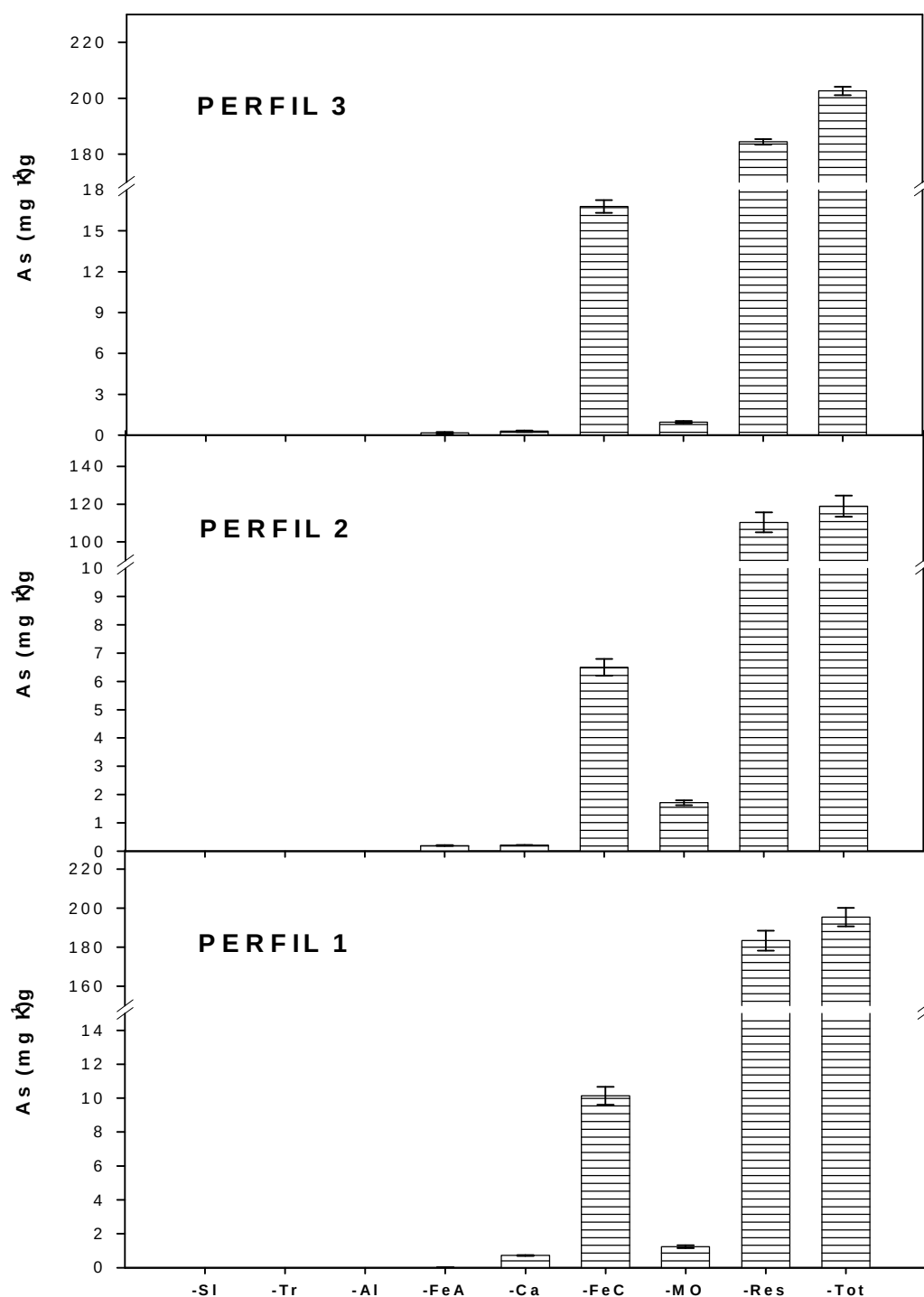


Figura 7 – Frações de As em solo de três perfis amostrados em Riacho dos Machados - MG. Os dados são médias ponderadas das frações de As de amostras de solo coletadas nas diferentes profundidades variando entre 0 e 150 cm, com três repetições. A barra indica o desvio padrão da média. Legenda: -SI – (As solúvel); -Tr – (As trocável); -Al – (As ligado ao Al); -FeA – (As ligado aos óxidos de Fe amorfo); -Ca – (As ligado a carbonatos); -MO – (As ligado à matéria orgânica); -FeC – (As ligado aos óxidos de Fe cristalino); -Res – (As residual) e -Tot (As total).

Quadro 21 – Concentração das frações de As e As total nas diferentes profundidades de amostragem de três perfís de solos coletados em área de mineração do município de Riacho dos Machados. Médias seguidas de mesma letra, dentro de uma mesma variável e entre as diferentes profundidades de amostragem de um mesmo perfil não diferem entre si pelo teste de Newnam Keuls ao nível de 5 % de probabilidade.

Perfil	Prof. cm	As-Sol	As-Troc	As-Al	As-FeA.	As-Ca	As-FeC	As-MO	As-Res.	As-Total
		----- mg.kg ⁻¹ -----								
1	0-2	< LID	< LID	< LID	1,23a	3,57a	20,97b	15,33a	281,69a	322,79a
	2-5	< LID	< LID	< LID	0,51b	1,80cd	14,50c	13,33a	277,58ab	307,72a
	5-10	< LID	< LID	< LID	< LID	2,80ab	7,21e	9,50b	303,03a	322,54a
	10-20	< LID	< LID	< LID	< LID	2,23bc	32,80a	0,80c	134,15d	169,99d
	20-50	< LID	< LID	< LID	< LID	1,43d	10,29d	0,73c	247,95b	260,41b
	50-100	< LID	< LID	< LID	< LID	0,31e	7,66de	0,43c	195,83c	204,24c
	100-150	< LID	< LID	< LID	< LID	< LID f	7,59de	0,30c	120,38d	128,27e
2	0-2	< LID	< LID	< LID	14,49a	0,63b	66,57a	12,16a	245,05a	338,91a
	2-5	< LID	< LID	< LID	0,12b	1,77a	29,11b	9,19b	153,99b	194,18b
	5-10	< LID	< LID	< LID	< LID	0,19c	16,02c	8,22b	106,38d	130,81d
	10-20	< LID	< LID	< LID	< LID	0,20c	16,16c	5,66c	125,27cd	147,29cd
	20-50	< LID	< LID	< LID	< LID	0,17c	5,18d	0,83de	156,61b	162,79c
	50-100	< LID	< LID	< LID	< LID	0,21c	6,92d	1,17d	136,46cd	144,76cd
	100-150	< LID	< LID	< LID	< LID	0,11c	0,23e	0,47e	45,71e	46,53e
3	0-2	< LID	< LID	< LID	< LID	0,35ab	30,30ab	8,19a	349,98a	388,82a
	2-5	< LID	< LID	< LID	< LID	0,35ab	32,39a	7,17ab	282,98b	322,88b
	5-10	< LID	< LID	< LID	< LID	0,47a	25,92b	6,20b	276,85b	309,44b
	10-20	< LID	< LID	< LID	< LID	0,35ab	6,95e	0,83c	179,17d	187,30d
	20-50	< LID	< LID	< LID	< LID	0,29b	20,04c	0,73c	206,91c	227,98c
	50-100	< LID	< LID	< LID	< LID	0,26b	12,81d	0,70c	123,35e	137,13e
	100-150	< LID	< LID	< LID	0,51a	0,29b	18,37c	0,17d	211,23c	230,57c

< LID : teor de As na amostra menor que 0,01 mg.L⁻¹ (limite inferior de detecção do ICP-OES). As-sol : As solúvel; As-Troc: As trocável; As-Al: As ligado ao Al; As-FeA : ligado à óxidos de Fe amorfo; As-Ca: As ligado a carbonatos; As-FeC: As ligado à óxidos de Ferro cristalino; As-MO: As ligado à Matéria orgânica.

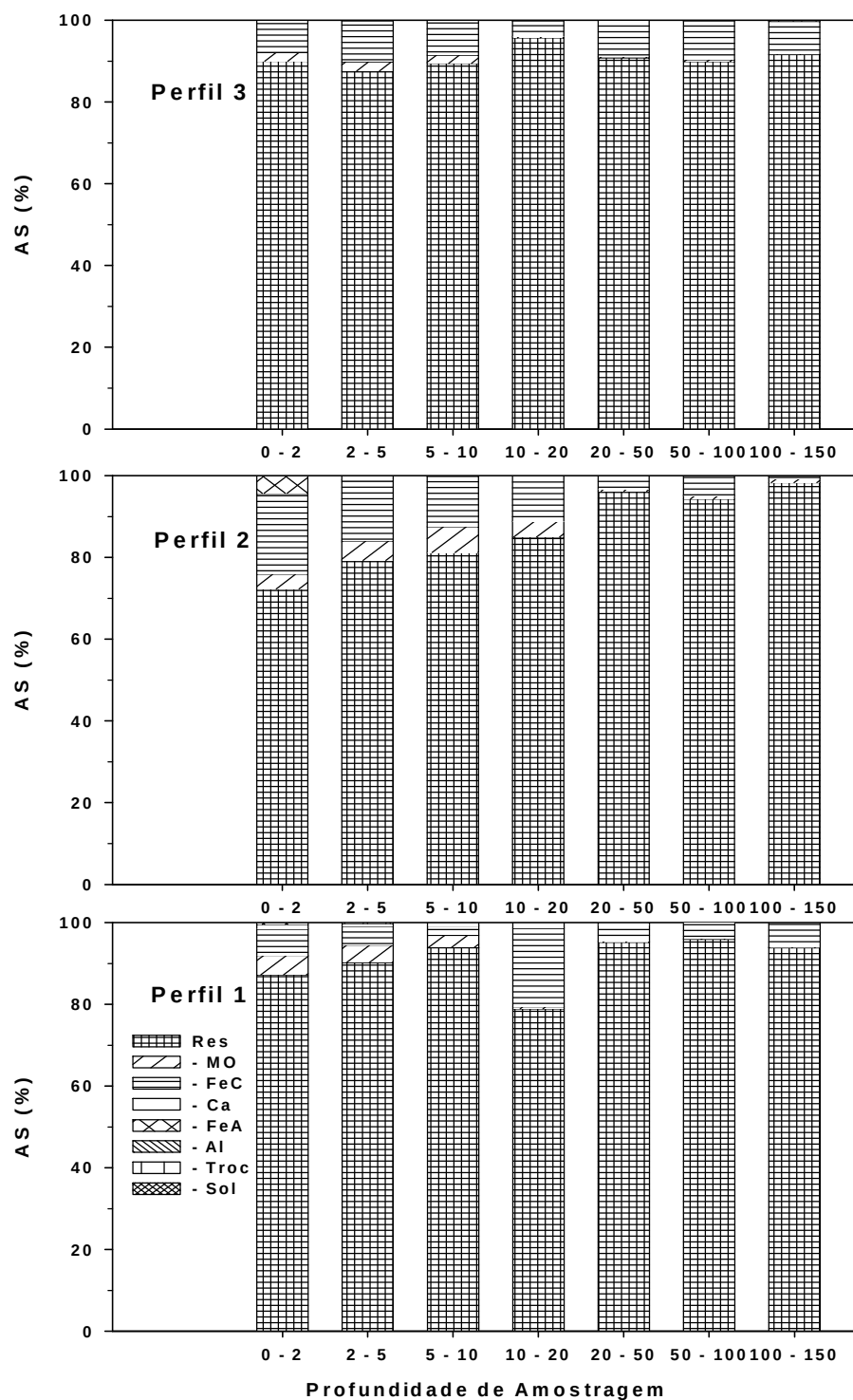


Figura 8 – Distribuição percentual horizontal das frações de arsênio nas diferentes profundidades de amostragem de três perfís da área de mineração do Município de Riacho dos Machados – MG. Legenda: - Sol - (arsênio solúvel); -Troc –(arsênio trocável); -Al – (arsênio ligado ao alumínio); -FeA –(arsênio ligado aos óxidos de ferro amorfo); -Ca –(arsênio ligado a carbonatos); -MO – (arsênio ligado à matéria orgânica); -FeC – (arsênio ligado aos óxidos de ferro cristalino); e - Res – (arsênio residual).

dos solos devido ao efeito da matéria orgânica interferindo negativamente na cristalização dos óxidos de Fe (KÄMPF & CURI, 2003). Reforça esta hipótese as correlações positivas e significativas entre o teor de MO e a fração de As-FeA para os perfís 01 e 02 ($r=0,69^{***}$ e $r= 0,54^*$, respectivamente) (Quadro 22). A correlação negativa para o perfil 03 obviamente reflete a ocorrência fortuita de As-FeA apenas em profundidade e portanto, carece de significado teórico. A presença de Fe amorfo em grande profundidade no perfil 03 pode ser devido à proximidade do lençol freático.

Quadro 22 – Coeficientes de Correlação de Pearson do percentual de matéria orgânica com as frações de arsênio de amostras de solo coletadas em três perfís em Riacho dos Machados – MG

Variável	Perfil 01	Perfil 02	Perfil 03
As-Sol	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}
As-Troc	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}
As-Al	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}
As-FeA	0,6932 ^{***}	0,5402 ^{**}	-0,7782 ^{***}
As-Ca	0,9313 ^{***}	0,5048 ^{**}	0,3884 [*]
As-FeC	0,4146 [*]	0,7937 ^{***}	0,3929 [*]
As-MO	0,8075 ^{***}	0,9006 ^{***}	0,6444 ^{***}
As-Res	0,7582 ^{***}	0,7669 ^{***}	0,5421 ^{**}
As-Total	0,8511 ^{***}	0,8105 ^{***}	0,5382 ^{**}

*** $p < 0,001$ ** $p < 0,01$ * $p < 0,05$ ^{ns} = não significativo

Legenda: Número de unidades experimentais: 21; As-Sol (arsênio solúvel); As-Troc (arsênio trocável); As-Al (arsênio ligado ao alumínio); As-FeA (arsênio ligado à óxidos de ferro amorfo); As-Ca (arsênio ligado a carbonatos); As-FeC (arsênio ligado à óxidos de ferro cristalino); MO (arsênio ligado à matéria orgânica); As-Res (arsênio residual) e As-Total (arsênio total).

Em relação ao As ligado à carbonatos são observados valores variando de 3,57 a 0,11 mg.kg⁻¹, apresentando um decréscimo, de forma discreta em profundidade nos perfís estudados. De modo geral, o teor de carbonatos aumenta com a profundidade em solos em que há o acúmulo de carbonatos no perfil. Como o teor de carbonatos no material de origem é muito baixo, possivelmente o extrator (0,5 M H₂SO₄), utilizado para determinar As ligado a carbonatos, pode estar extraíndo outras formas de As, como As ligado a MO. Este fato pode ser reforçado com as correlações positivas e significativas de

As-Ca com a MO. No perfil 01, a intensidade desta correlação foi de $r = 0,93^{***}$. No perfil 02, verificou-se uma correlação de $r = 0,50^*$. No perfil 03, no entanto, o coeficiente de correlação foi menor, mas significativo, sendo igual a $0,39^*$ (Quadro 22). As correlações de As-Ca com o pH nos perfis 01 e 02 foram negativas (Quadro 23); o que reforça a hipótese do H_2SO_4 0,5 M estar extraindo outras formas de arsênio que não carbonatos.

Quadro 23 – Coeficientes de Correlação de Pearson do pH com as frações de arsênio de amostras de solo coletadas em três perfis da área de mineração do município de Riacho dos Machados – MG

Variável	Perfil 01	Perfil 02	Perfil 03
As-Sol	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}
As-Troc	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}
As-Al	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}
As-FeA	-0,0171 ^{ns}	0,5402 ^{**}	-0,7782 ^{***}
As-Ca	-0,6466 ^{***}	-0,3823 [*]	0,8443 ^{***}
As-FeC	-0,2746 ^{ns}	-0,4359 [*]	-0,3573 ^{ns}
As-MO	-0,4181 [*]	-0,6464 ^{***}	-0,5222 ^{**}
As-Res	-0,6080 ^{**}	-0,7600 ^{***}	-0,6585 ^{***}
As-Total	-0,6510 ^{***}	-0,7488 ^{***}	-0,4415 [*]
*** p<0,001 ** p<0,01 * p<0,05 ns = não significativo			

Legenda: Número de unidades experimentais: 21; As-Sol (arsênio solúvel); As-Troc (arsênio trocável); As-Al (arsênio ligado ao alumínio); As-FeA (arsênio ligado à óxidos de ferro amorfo); As-Ca (arsênio ligado a carbonatos); As-FeC (arsênio ligado à óxidos de ferro cristalino); MO (arsênio ligado à matéria orgânica); As-Res (arsênio residual) e As-Total (arsênio total).

Conforme discutido anteriormente, a fração As ligado a óxidos de Fe cristalinos é relativamente baixa e há um decréscimo dos teores de As-FeC com a profundidade. Isto mostra que também para esta fração há influencia da matéria orgânica. MELLO et al. (2005b), sugerem que a matéria orgânica favorece a mobilidade do As em solos e sedimentos desta região. Talvez os compostos orgânicos interfiram diminuindo a energia de adsorção do As nos óxidos de Fe, facilitando a extração de As. Reforça também esta hipótese as correlações positivas entre o teor de matéria orgânica e a fração As-FeC, sendo que, no perfil 02, o coeficiente de correlação foi de $r = 0,7937^*$. Nos

perfís 01 e 03 os coeficientes foram menores, mas significativos, sendo $r = 0,4146^*$ e $r = 0,3929^*$, respectivamente, (Quadro 22).

De maneira geral os teores de arsênio ligado à matéria orgânica (As-MO) foram baixos em todos os perfís amostrados em Riacho dos Machados, médias de 0,94; 1,70 e 1,23 mg.kg⁻¹ nos perfís 01, 02 e 03, respectivamente. A distribuição vertical destes teores nos perfís foi bastante similar concentrando-se nas camadas superficiais com decréscimo em profundidade. Obviamente o comportamento desta fração nos perfís tem forte efeito da matéria orgânica presente, com coeficientes de correlação de $r = 0,8075^{***}$, $r = 0,9006^{***}$ e $r = 0,6444^{***}$ para os perfís 01, 02 e 03 respectivamente (Quadro 22).

De modo geral, formas orgânicas de As não são abundantes em ambientes terrestres (ALLOWAY, 1990). No entanto, a presença de As ligado à MO, mesmo que em baixas concentrações, pressupõe o metabolismo das formas inorgânicas possivelmente via assimilação por organismos vivos e incorporação à MO. De acordo com KO et al. (2004), a matéria orgânica é importante fator de controle por processos biogeoquímicos de As e de outros metais, que são responsáveis pelo aumento significativo desses nas camadas superficiais de solos.

Os valores de As residual foram elevados em todas as amostras dos três perfís analisados. Quando expresso os percentuais (Figura 08), entretanto, amostras coletadas nas camadas mais superficiais apresentaram, de maneira geral, menores valores de As residual do que as amostras coletadas a maior profundidade. Este fato pode estar relacionado com o efeito da matéria orgânica contribuindo para as formas mais lábeis do As. Outro fator a ser considerado é que o extrator utilizado para determinar As-FeC, provavelmente não extrai os óxidos de Fe cristalinos, posto que o idealizador do método não incluiu um agente redutor do Fe. Portanto, o citrato de K provavelmente não foi eficiente para extrair o As co-precipitado com os óxidos de Fe cristalinos.

Esta fração deve ter sido computada junto com a fração residual, sendo que o citrato de potássio 0,3 mol.L⁻¹ deve ter extraído apenas As adsorvido aos óxidos de Fe cristalino, susceptível, portanto ao supracitado efeito da matéria orgânica.

Amostras coletadas em Santa Bárbara - MG

O comportamento do As nos diferentes perfís de solos coletados em Santa Bárbara também foi bastante similar, com valores abaixo do limite de detecção para as frações mais lábeis (As solúvel, As trocável). Os valores para As-Al, As-FeA e As-Ca também foram baixos. Os valores de As-FeC e As-MO foram médios, ligeiramente superiores às frações anteriores ($< 41,0 \text{ mg.kg}^{-1}$) e ($< 79,0 \text{ mg.kg}^{-1}$), respectivamente. Novamente a maior parte do As encontra-se na forma residual, muito estável, pouco móvel e, possivelmente, não disponível para os organismos vivos (Figura 9, Quadro 24 e Figura 10).

De modo geral, fração As-Al apresentou níveis abaixo de limite de detecção, mas no perfil 01 esta fração foi detectada, com teores médios de $0,35 \text{ mg.kg}^{-1}$. O As-Al decresceu com a profundidade diminuindo drasticamente a partir de 2 cm de profundidade.

Conforme foi observado nos perfís amostrados em Riacho dos Machados, a fração As-FeA decresceu com a profundidade no perfil 02 de Santa Bárbara, sendo observado valores maiores nos horizontes superficiais. Para o perfil 01 de Santa Bárbara a distribuição da fração As-FeA foi errática, com tendência a decréscimo em profundidade. Conseqüentemente, para os perfís 01 e 02 foram verificadas correlações significativas dos percentuais de matéria orgânica com esta fração. As intensidades de correlação observadas foram de $r = 0,6780^{***}$ e $r = 0,6363^{***}$ para os perfís 01 e 02, respectivamente. No perfil 03 esta correlação não foi significativa (Quadro 25).

A fração As-Ca apresentou distribuição irregular com a profundidade, particularmente nos perfís 01 e 03 e decrescente no perfil 02. No entanto, tal distribuição não deve ser conseqüência da presença de carbonatos nestes perfís, já que as correlações da fração As-Ca com o pH foram negativas e não significativas (Quadro 26) nos perfís 01 e 02. A presença de carbonatos deveria levar a um aumento no pH do solo e conseqüentemente correlações positivas entre As-Ca e pH. Os valores de pH aumentaram em profundidade, no perfil 03, porém estes valores não são altos suficientes para sugerir a presença de carbonatos no solo (Figura 2).

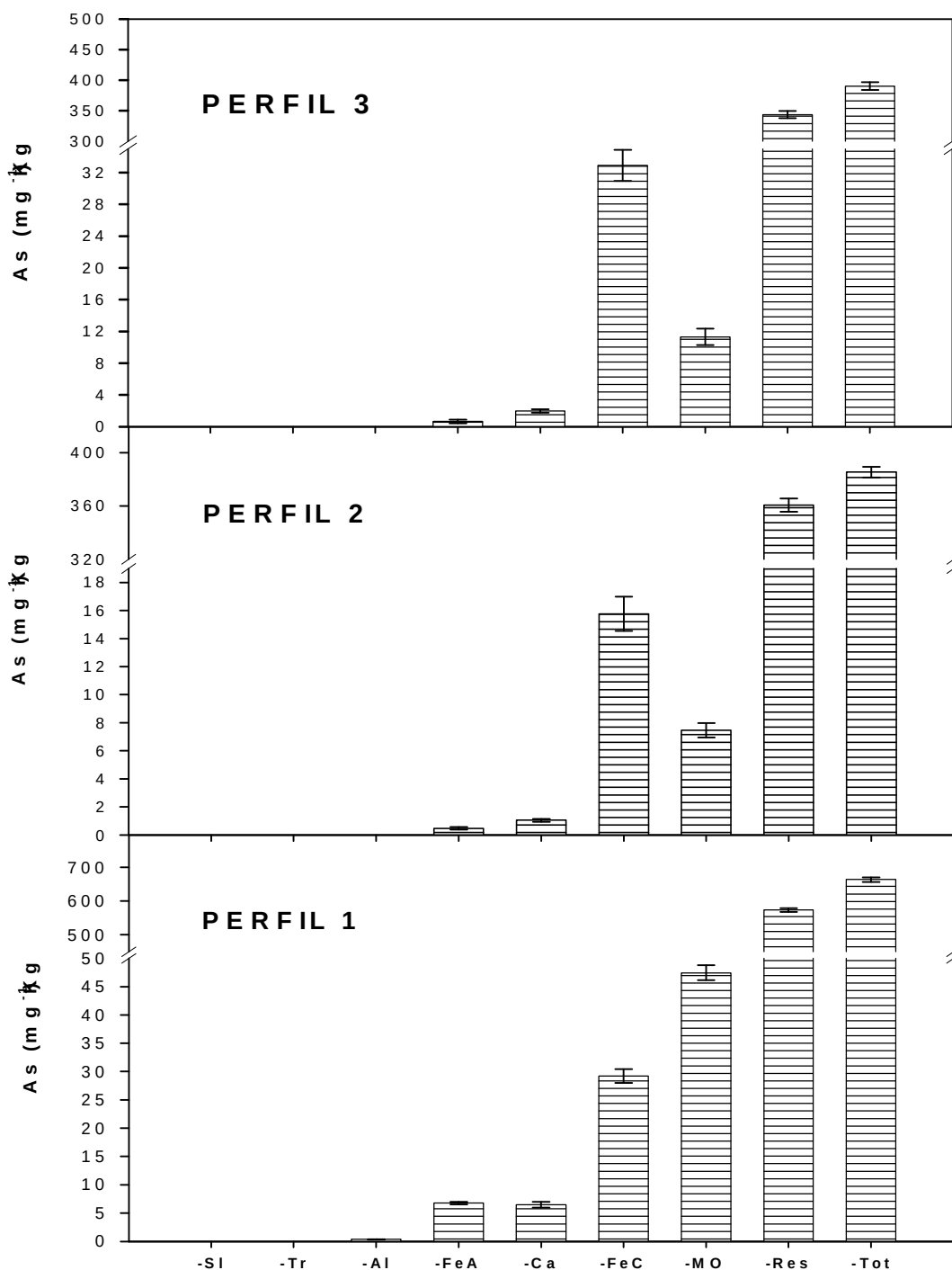


Figura 9 – Frações de As em solo de três perfis amostrados em Santa Bárbara - MG. Os dados são médias ponderadas das frações de As de amostras de solo coletadas em profundidades variando entre 0 e 150 cm, com três repetições. A barra indica o desvio padrão da média. Legenda: -Sl -(As solúvel); -Tr -(As trocável); -Al -(As ligado ao alumínio); -FeA (As ligado aos óxidos de ferro amorfo); -Ca (As ligado a carbonatos); -MO (As ligado à matéria orgânica); -FeC -(As ligado aos óxidos de ferro cristalino); -Res (As residual) e -Tot (As total).

Quadro 24 – Concentração das frações de As e As total nas diferentes profundidades de amostragem de três perfis de solos coletados em área de mineração do município de Santa Bárbara. Médias seguidas de mesma letra, dentro de uma mesma variável e entre as diferentes profundidades de amostragem de um mesmo perfil não diferem entre si pelo teste de Newnam Keuls ao nível de 5 % de probabilidade

Perfil	Prof. cm	As-Sol	As-Troc	As-Al	As-FeA	As-Ca	As-FeC	As-MO	As-Res	As-Total
mg.kg ⁻¹										
1	0-2	< LID	< LID	21,57a	15,08b	8,32a	69,94ab	135,15a	855,54c	1.105,61ab
	2-5	< LID	< LID	0,45bc	13,35c	1,30c	73,09a	122,55b	870,42bc	1.081,16bc
	5-10	< LID	< LID	0,66b	22,49a	1,13c	66,30b	107,46c	853,11c	1.051,15cd
	10-20	< LID	< LID	0,15c	04,26e	8,23a	27,55e	95,27d	902,57b	1.038,03d
	20-50	< LID	< LID	0,13c	14,08bc	6,36ab	43,22c	89,18d	977,63a	1.130,60a
	50-100	< LID	< LID	< LID	07,36d	8,09a	35,26d	33,29e	648,93d	732,93e
	100-150	< LID	< LID	< LID	< LID	5,39b	7,08f	12,99f	132,05e	157,51f
2	0-2	< LID	< LID	< LID	7,95a	7,35a	40,82a	51,57a	358,89ab	466,58a
	2-5	< LID	< LID	< LID	0,16c	1,00b	27,55b	30,62b	326,71bc	386,04bc
	5-10	< LID	< LID	< LID	< LID	1,13b	19,34c	18,98c	300,31c	339,76d
	10-20	< LID	< LID	< LID	< LID	1,00b	16,27c	10,65d	308,92c	336,84d
	20-50	< LID	< LID	< LID	< LID	1,26b	19,90c	7,99d	378,42a	407,58b
	50-100	< LID	< LID	< LID	< LID	1,03b	17,98c	5,33e	380,85a	405,19b
	100-150	< LID	< LID	< LID	1,12b	0,70c	8,88d	4,33e	348,05ab	363,08cd
3	0-2	< LID	< LID	< LID	1,22a	1,13b	32,46ab	78,57a	234,21c	347,59b
	2-5	< LID	< LID	< LID	< LID	1,43ab	29,19a	66,57b	210,43c	307,62c
	5-10	< LID	< LID	< LID	< LID	1,36ab	20,87c	30,29c	266,24b	318,76c
	10-20	< LID	< LID	< LID	< LID	1,63ab	23,00c	19,31d	286,83b	330,77bc
	20-50	< LID	< LID	< LID	0,85ab	2,10a	30,79ab	12,65de	340,71a	387,09a
	50-100	< LID	< LID	< LID	1,06ab	2,36a	34,77a	7,99ef	363,07a	409,25a
	100-150	< LID	< LID	< LID	0,35b	1,70ab	35,71a	4,33f	357,15a	399,24a

< LID : teor de As na amostra menor que 0,01 mg.L⁻¹ (limite inferior de detecção do ICP-OES). As-sol : As solúvel; As-Troc: As trocável; As-Al: As ligado ao Al; As-FeA : ligado a óxidos de Fe amorfo; As-Ca: As ligado a carbonatos; As-FeC: As ligado a óxidos de Ferro cristalino; As-MO As ligado a Matéria orgânica.

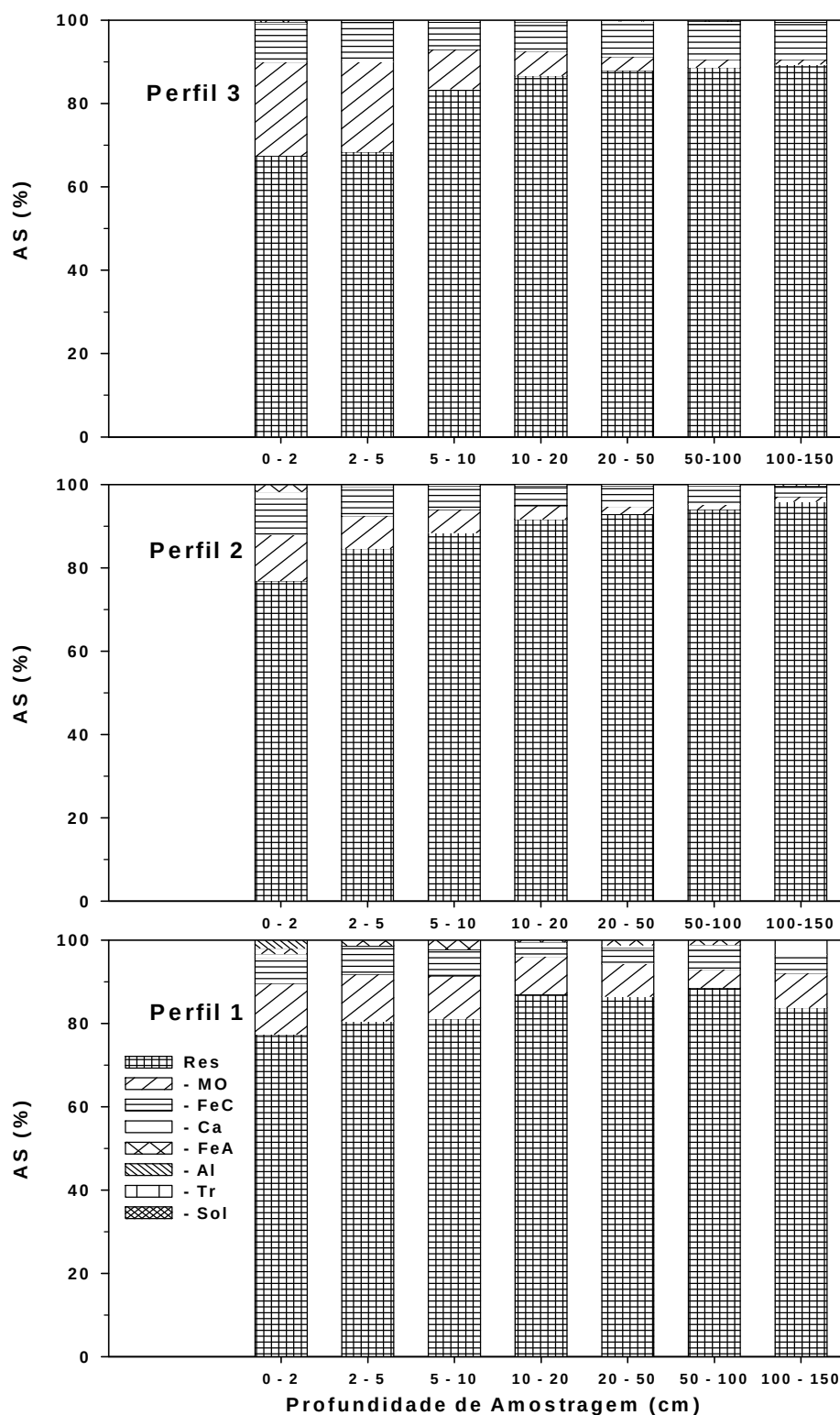


Figura 10 – Distribuição percentual horizontal das frações de arsênio nas diferentes profundidades de amostragem de três perfis coletados em Santa Bárbara – MG. Legenda: -Sol - (As solúvel); -Troc - (As trocável); -Al - (As ligado ao alumínio); -FeA - (As ligado aos óxidos de ferro amorfo); -Ca - (As ligado a carbonatos); -MO - (AS ligado à matéria orgânica); -FeC - (As ligado aos óxidos de ferro cristalino); e -Res - (AS residual).

Quadro 25 – Coeficientes de correlação de Pearson do percentual de matéria orgânica com as frações de arsênio de amostras de solo coletadas em três perfis em Santa Bárbara – MG

Variável	Perfil 01	Perfil 02	Perfil 03
As-Sol	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}
As-Troc	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}
As-Al	0,5343**	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}
As-FeA	0,6780***	0,6363***	0,3187 ^{ns}
As-Ca	-0,4443*	0,7029***	-0,5651***
As-FeC	0,8840***	0,8951***	-0,0813 ^{ns}
As-MO	0,8697***	0,9484***	0,8709***
As-Res	0,4966*	-0,2889 ^{ns}	-0,7081***
As-Total	0,6040**	0,4162*	-0,4393*
*** p<0,001 ** p<0,01 * p<0,05 ^{ns} = não significativo			

Legenda: Número de unidades experimentais: 21; As-Sol (arsênio solúvel); As-Troc (arsênio trocável); As-Al (arsênio ligado ao alumínio); As-FeA (arsênio ligado à óxidos de ferro amorfo); As-Ca (arsênio ligado a carbonatos); As-FeC (arsênio ligado à óxidos de ferro cristalino); MO (arsênio ligado à matéria orgânica); As-Res (arsênio residual) e As-Total (arsênio total).

Quadro 26 – Coeficientes de correlação de Pearson do pH com as frações de arsênio de amostras de solo coletadas em três perfis da área de mineração do município de Santa Bárbara – MG

Variável	Perfil 01	Perfil 02	Perfil 03
As-Sol	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}
As-Troc	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}
As-Al	-0,7067***	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}
As-FeA	-0,6567***	-0,0923 ^{ns}	0,0688 ^{ns}
As-Ca	-0,0293 ^{ns}	-0,1933 ^{ns}	0,6909***
As-FeC	-0,8366***	-0,3904*	0,3824*
As-MO	-0,8837***	-0,4197**	-0,9415***
As-Res	-0,7337***	0,5614**	0,9468***
As-Total	-0,8046***	0,1498 ^{ns}	0,7899***
*** p<0,001 ** p<0,01 * p<0,05 ^{ns} = não significativo			

Legenda: Número de unidades experimentais : 21; As-Sol (arsênio solúvel); As-Troc (arsênio trocável); As-Al (arsênio ligado ao alumínio); As-FeA (arsênio ligado à óxidos de ferro amorfo); As-Ca (arsênio ligado a carbonatos); As-FeC (arsênio ligado à óxidos de ferro cristalino); MO (arsênio ligado à matéria orgânica); As-Res (arsênio residual) e As-Total (arsênio total).

Diferente das frações de As-Al, As-FeA e As-Ca, a fração de As-FeC ocorreu com teores mais elevados nos perfís de Santa Bárbara. Teores médios de 29,19; 15,76 e 32,9 mg.kg⁻¹ foram verificados nos perfís 01, 02 e 03 respectivamente (Figura 9). Isto provavelmente está relacionado com a maior presença de óxidos de Fe nos perfís de Santa Bárbara em relação aos demais. Não obstante, os teores de As ligado a esta fração são relativamente baixos e com tendência de concentração nas camadas superficiais dos perfís (Figura 10) reforça a hipótese de que o Citrato de Potássio 0,3 mol.L⁻¹ extrai apenas parte do As adsorvido e que a presença de matéria orgânica pode influenciar nesta extração, diminuindo a energia de adsorção do As aos óxidos de Fe. Verifica-se que há correlação positiva entre o percentual de matéria orgânica e a fração As-FeC nos perfís 01 e 02, com coeficientes de $r = 0,8840^{***}$ e $r = 0,8951^{***}$, respectivamente. No perfil 03 não há correlação significativa (Quadro 25).

A fração As-MO decresce em profundidade nos perfís de Santa Bárbara similar à distribuição da matéria orgânica. A participação desta fração no As total é expressiva nestes solos (Figura 10) com teores superiores aos encontrados nos solos de Riacho dos Machados. Estes resultados reforçam a hipótese de metabolismo das formas inorgânicas de As por organismos vivos, embora a ocorrência de formas orgânicas de As não seja comum em ambientes terrestres (ALLOWAY, 1990). As correlações entre o percentual de matéria orgânica e a fração As-MO foram significativas com coeficientes de $r = 0,8697^{***}$, $r = 0,9484^{***}$ e $r = 0,8709^{***}$, para os perfís 01, 02 e 03, respectivamente (Quadro 25).

Os valores de As residual foram elevados em todas as amostras. As proporções do As residual em relação ao total são um pouco inferiores nas camadas superficiais e aumentam com a profundidade (Figura 10) o que provavelmente está relacionado com o efeito da matéria orgânica favorecendo formas mais lábeis de As, conforme discutido anteriormente. Estes resultados vão ao encontro dos resultados obtidos por REDMAN et al. (2002) e MELLO et al. (2005a). Não obstante, o predomínio de As residual sobre as demais formas surpreende, considerando os altos teores de óxidos de Fe nos solos do Quadrilátero Ferrífero (COSTA, 2003) já que o As geralmente ocorre associado aos óxidos de Fe (JACOBS et al., 1970; PIERCE & MOORE, 1980; LIVESEY & HUANG, 1981; PIERCE & MOORE, 1982; ELKHATIB et al., 1984, SAKATA,

1987; FULLER et al., 1993; WILKIE & HERING, 1996, CORWIN, 1999). Estes resultados, novamente revelam que, provavelmente, o extrator Citrato de Potássio $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ não foi eficiente para extrair todo o As associado aos óxidos de Fe cristalinos nestes solos. Provavelmente apenas parte da fração adsorvida foi retirada dos solos com este extrator, por complexação. A falta de um redutor certamente impediu a extração total dos óxidos de Fe e as formas de As coprecipitadas ou fortemente adsorvidas.

Amostras coletadas em Paracatu - MG

A exemplo do que ocorreu para as demais áreas, a fração de arsênio solúvel e trocável apresentaram teores abaixo de limite de detecção. A fração de As ligada a alumínio (As-Al) apresentou teores baixos em todos os perfís de Paracatu (Figura 12). Os valores para As-FeA, As-Ca, As-FeC e As-MO foram médios, em geral superiores às mesmas frações observadas para as outras áreas. Este fato pode estar relacionado principalmente com os teores totais mais elevados observados para as amostras coletadas em Paracatu. A fração residual representou os teores mais elevados, demonstrando, novamente, a baixa disponibilidade de As para o ambiente (Figura 9, Quadro 27 e Figura 10).

O maior teor de As-Al foi verificado no perfil 01, não sendo superior a $22,48 \text{ mg.kg}^{-1}$, concentradas principalmente na camada superficial de 0 a 5 cm de profundidade (Quadro 27). Nos demais perfís a fração de As-Al foi inferior a $11,68 \text{ mg.kg}^{-1}$.

As frações de arsênio ligado ao ferro amorfo (As-FeA) também variaram entre os perfís de Paracatu. Os perfís 01, 02 e 04 apresentaram o seguinte comportamento: teores maiores nos horizontes superficiais e profundos e teores menores nos horizontes intermediários. O perfil 03 apresentou teores menores nos horizontes superficiais e aumento dos teores em profundidade. Este comportamento difere das outras áreas estudadas. Observa-se para os perfís 01 e 02 uma correlação positiva e significativa e para os perfís 03 e 04 uma correlação não significativa entre o teor de MO e a fração As-FeA (Quadro 28). Esta diferença se deve principalmente aos teores mais elevados de MO observados nos perfís 01 e 02. Nos perfís 03 e 04 foram observados valores baixos de MO e com pequena variação em profundidade.

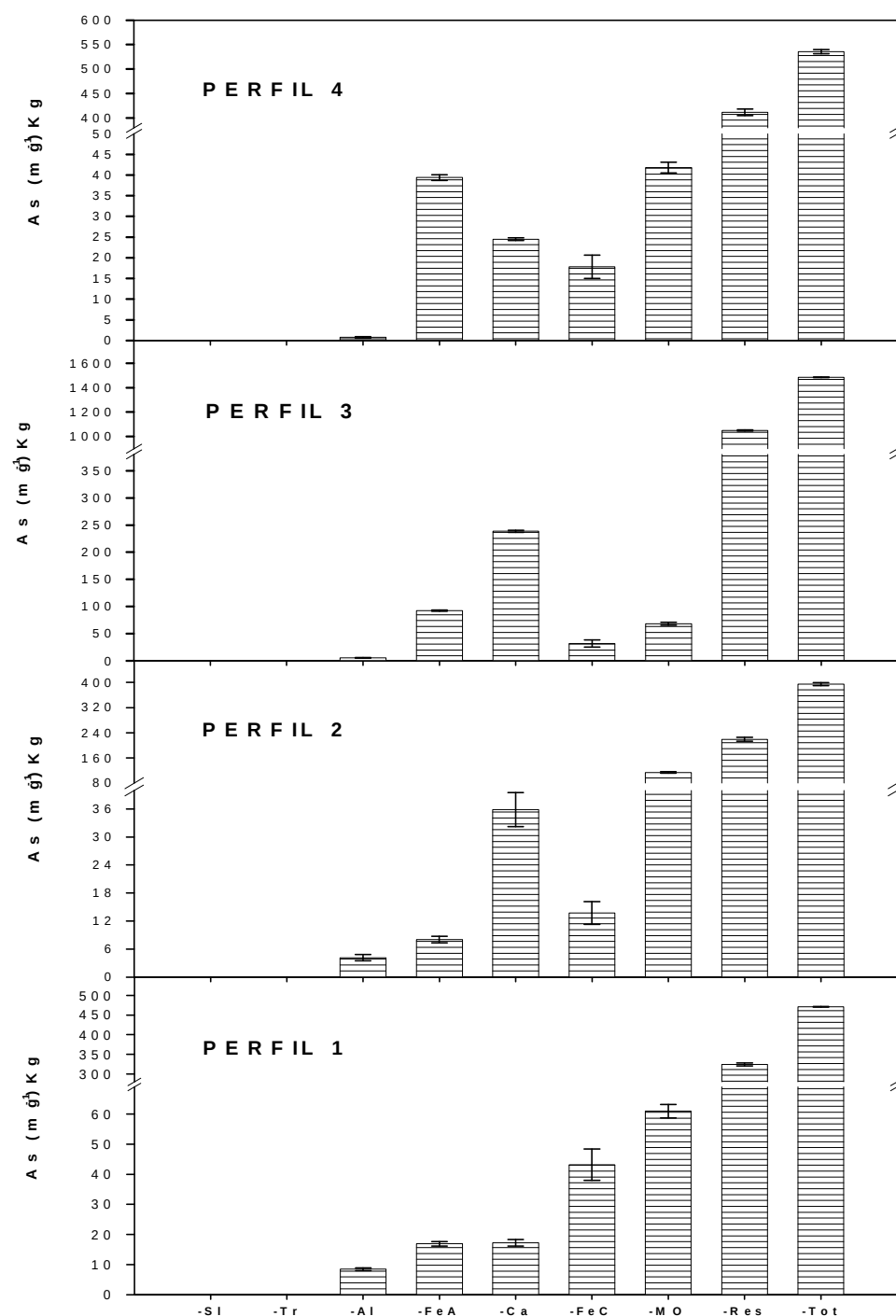


Figura 11 – Frações de As em solo de quatro perfís amostrados em Paracatu - MG. Os dados são referentes às médias ponderadas das frações de As de amostras de solo coletadas em profundidades variando entre 0 e 50 para os perfís 01 e 03 e de 0 e 100 cm para os perfís 02 e 04, com três repetições. A barra indica o desvio padrão da média. Legenda: -SI - (As solúvel); -Tr - (As trocável); -Al - (As ligado ao Al); -FeA - (As ligado aos óxidos de Fe amorfo); -Ca - (As ligado a carbonatos); -MO - (As ligado à matéria orgânica); -FeC - (As ligado aos óxidos de Fe cristalino); -Res - (As residual) e -Tot (As total).

Quadro 27 – Concentração das frações de As e As total nas diferentes profundidades de amostragem de quatro perfís de solos coletados em Paracatu - MG. Médias seguidas de mesma letra, dentro de uma mesma variável e entre as diferentes profundidades de amostragem de um mesmo perfil não diferem entre si pelo teste de Newnam Keuls ao nível de 5% de probabilidade

Perfil	Prof cm	As-Sol	As-Troc	As-Al	As-FeA	As-Ca mg.kg ⁻¹	As-FeC	As-MO	As-Res	As-Total
1	0-2	< LID	< LID	22,48a	24,15a	54,36a	121,91a	100,60a	374,34a	697,85
	2-5	< LID	< LID	20,75a	22,18a	21,02b	61,95b	92,92ab	251,60b	470,42
	5-10	< LID	< LID	9,41b	16,71bc	15,71c	66,24b	84,88b	223,54b	416,49
	10-20	< LID	< LID	6,22c	18,18b	15,68c	45,94bc	66,58c	353,58a	506,18
	20-50	< LID	< LID	6,91c	15,51c	15,25c	31,29c	49,28d	335,19a	453,43
	50-100	< LID	< LID	2,13c	11,95b	33,68bc	10,65c	82,20c	220,49c	361,11
2	0-2	< LID	< LID	3,38bc	29,42a	38,58ab	23,63ab	254,60a	733,03a	1.082,64
	2-5	< LID	< LID	9,10a	11,68b	29,71c	28,95a	250,24a	373,42b	703,11
	5-10	< LID	< LID	10,01a	7,54c	30,54bc	26,98a	203,83b	346,40b	625,30
	10-20	< LID	< LID	9,01a	4,49d	28,03c	18,31abc	175,10b	168,38d	403,32
	20-50	< LID	< LID	4,49b	0,97e	43,53a	12,98bc	107,48c	163,62d	333,06
	50-100	< LID	< LID	2,13c	11,95b	33,68bc	10,65c	82,20c	220,49c	361,11
3	0-2	< LID	< LID	2,42bc	24,32c	86,13d	20,29ab	81,84a	853,58c	1.068,58
	2-5	< LID	< LID	1,70c	66,13b	107,40c	22,94a	79,14a	691,26d	968,57
	5-10	< LID	< LID	1,19c	97,81a	92,76d	34,90a	76,80a	846,66c	1.150,12
	10-20	< LID	< LID	3,45b	96,04a	129,08b	31,93a	75,52a	1.020,70a	1.356,72
	20-50	< LID	< LID	7,49a	97,59a	322,32a	33,30a	62,27b	1.140,81b	1.663,78
	50-100	< LID	< LID	0,20c	28,33d	22,84c	17,64b	37,62c	485,89a	592,51
4	0-2	< LID	< LID	11,36a	80,80a	58,55a	45,32a	59,98a	343,29bc	599,29
	2-5	< LID	< LID	11,68a	50,58c	57,90a	34,27a	58,23a	289,24d	501,89
	5-10	< LID	< LID	1,17b	24,45e	30,88b	15,32b	53,30ab	194,48e	319,60
	10-20	< LID	< LID	< LID	20,99f	16,37d	11,74b	47,90abc	337,12c	434,12
	20-50	< LID	< LID	0,06c	62,58b	23,23c	16,98b	41,94bc	365,20b	509,98
	50-100	< LID	< LID	0,20c	28,33d	22,84c	17,64b	37,62c	485,89a	592,51

< LID : teor de As na amostra menor que 0,01 mg.L⁻¹ (limite inferior de detecção do ICP-OES). As-sol : As solúvel; As-Troc: As trocável; As-Al: As ligado ao Al; As-FeA : ligado a óxidos de Fe amorfo; As-Ca: As ligado a carbonatos; As-FeC: As ligado a óxidos de Ferro cristalino; As-MO As ligado a Matéria orgânica.

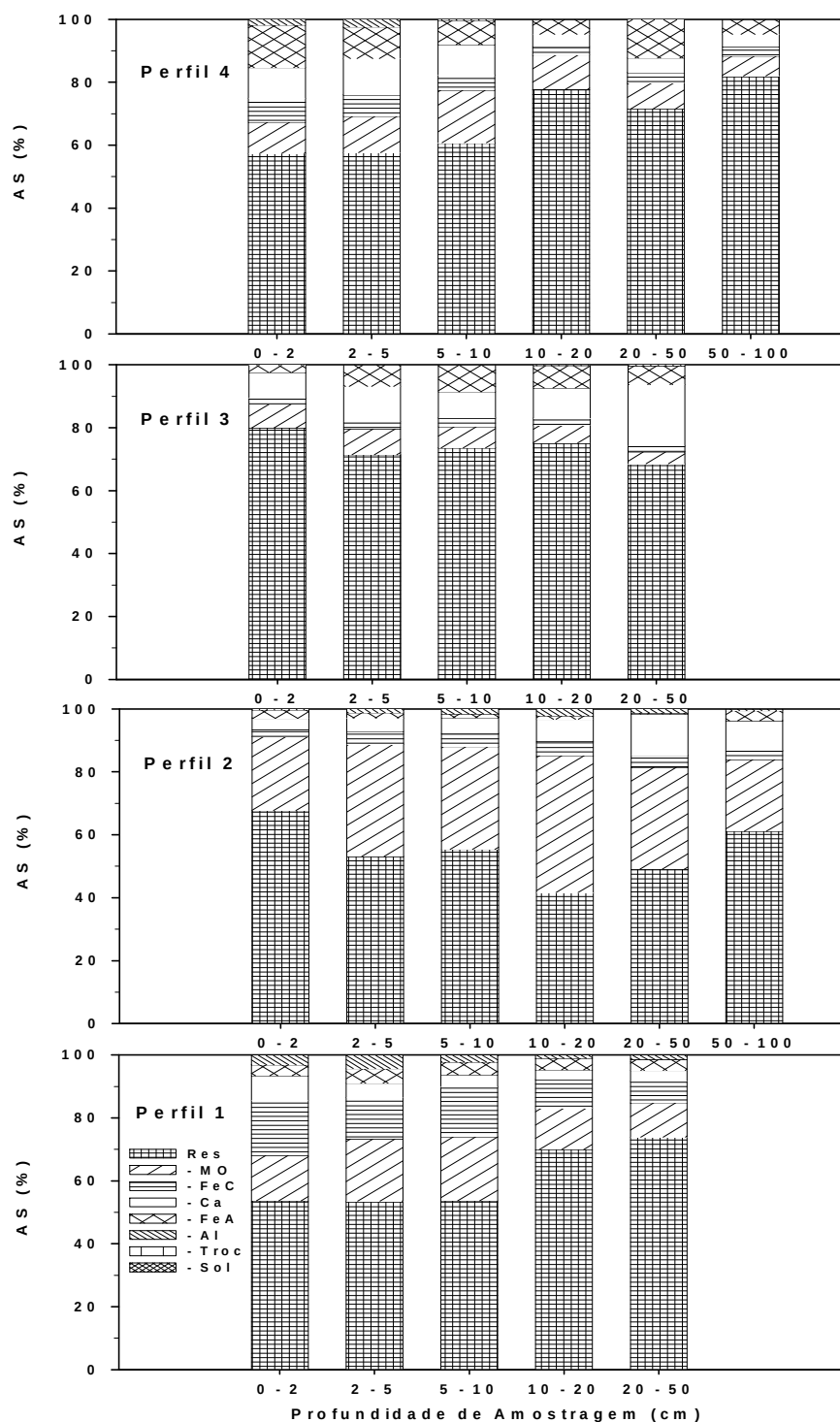


Figura 12 – Distribuição percentual das frações de arsênio nas diferentes profundidades de amostragem de quatro perfís da área de mineração do município de Paracatu – MG. Legenda: -Sol - (arsênio solúvel); -Troc - (arsênio trocável); -Al - (arsênio ligado ao alumínio); -FeA - (arsênio ligado aos óxidos de ferro amorfo); -Ca - (arsênio ligado a carbonatos); -MO - (arsênio ligado à matéria orgânica); -FeC - (arsênio ligado aos óxidos de ferro cristalino); e -Res - (arsênio residual).

Quadro 28 – Coeficientes de correlação de Pearson do percentual de matéria orgânica com as frações de arsênio de amostras de solo coletadas em quatro perfís em Paracatu – MG

Variável	Perfil 01	Perfil 02	Perfil 03	Perfil 04
As-Sol	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}
As-Troc	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}
As-Al	0,8699***	0,4095***	-0,9656***	0,1800 ^{ns}
As-FeA	0,8906***	0,6162**	0,3005 ^{ns}	0,2026 ^{ns}
As-Ca	0,7253**	-0,2171 ^{ns}	-0,1568 ^{ns}	0,2627 ^{ns}
As-FeC	0,8336***	0,7711***	0,3221 ^{ns}	0,2836 ^{ns}
As-MO	0,9649***	0,9345***	0,8627***	-0,2139 ^{ns}
As-Res	-0,0636 ^{ns}	0,8106***	0,4746*	0,5176**
As-Total	0,6126**	0,8929***	0,3880 ^{ns}	0,5912**
*** p<0,001 ** p<0,01 * p<0,05 ^{ns} = não significativo				

Legenda: Número de unidades experimentais: 22; As-Sol (arsênio solúvel); As-Troc (arsênio trocável); As-Al (arsênio ligado ao alumínio); As-FeA (arsênio ligado à óxidos de ferro amorfo); As-Ca (arsênio ligado a carbonatos); As-FeC (arsênio ligado à óxidos de ferro cristalino); MO (arsênio ligado à matéria orgânica); As-Res (arsênio residual) e As-Total (arsênio total).

O comportamento crescente em profundidade do teor de As-FeA ao longo do perfil 03 pode estar relacionado com a proximidade do lençol freático o que acarreta em maiores oscilações de potencial redox e conseqüentemente, maior proporção de óxidos de Fe mal cristalizados.

Diferente dos outros perfís, o perfil 03 apresentou maior teor da fração de arsênio ligado a carbonatos (média = 238,37 mg.kg⁻¹), enquanto que nos outros perfís este teor não foi superior a 36 mg.kg⁻¹ (Figura 13). O padrão de distribuição desta fração no perfil também foi diferente dos demais. Na Figura 14, verifica-se que a fração As-Ca no perfil 03 tem maior ocorrência percentual na maior profundidade amostrada, ou seja, de 20 a 50 cm de profundidade (Figura 14). Este fato pode estar relacionado com os elevados teores de As observado para este solo e, poderia ser creditado à presença de carbonatos em profundidade nos sedimentos que formaram este solo. No entanto, nem os valores de pH nesta camada nem as correlações entre pH e a fração As-Ca (Quadro 29) corroboram esta hipótese.

Quadro 29 – Coeficientes de correlação de Pearson do pH com as frações de arsênio de amostras de solo coletadas em quatro perfís da área de mineração do município de Paracatu – MG

Variável	Perfil 01	Perfil 02	Perfil 03	Perfil 04
As-Sol	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}
As-Troc	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}	0,0000 ^{ns}
As-Al	0,7449***	-0,6126**	0,5020*	0,7003***
As-FeA	0,7756***	-0,2550 ^{ns}	0,1202 ^{ns}	0,8164***
As-Ca	0,8890***	0,3314 ^{ns}	0,2896 ^{ns}	0,6573**
As-FeC	0,7340**	-0,8733***	0,0859 ^{ns}	0,8188***
As-MO	0,5362*	-0,7189***	-0,2723 ^{ns}	0,4953*
As-Res	0,5572*	-0,4888**	0,1625 ^{ns}	0,1395 ^{ns}
As-Total	0,8932***	-0,5866**	0,1728 ^{ns}	0,6233**
*** p<0,001 ** p<0,01 * p<0,05 ^{ns} = não significativo				

Legenda: Número de unidades experimentais: 22; As-Sol (arsênio solúvel); As-Troc (arsênio trocável); As-Al (arsênio ligado ao alumínio); As-FeA (arsênio ligado à óxidos de ferro amorfo); As-Ca (arsênio ligado a carbonatos); As-FeC (arsênio ligado à óxidos de ferro cristalino); MO (arsênio ligado à matéria orgânica); As-Res (arsênio residual) e As-Total (arsênio total).

Quanto à fração As-FeC observou-se um comportamento diferenciado entre os perfís, sendo que o perfil 03 apresenta um padrão de distribuição com tendência de aumento em profundidade, porém de maneira irregular (Quadro 27), Tal padrão, a exemplo do que foi verificado para As-FeA, pode ser atribuído às oscilações do lençol freático e a natureza aluvial deste solo.

Para os perfís 01 e 02 observa-se que o percentual de matéria orgânica correlaciona-se positivamente com a fração de As-FeC ($r = 0,8336^{***}$ e $r = 0,7711^{***}$, respectivamente) (Quadro 28). Novamente, estes resultados podem ser creditados ao efeito da matéria orgânica interferindo na energia de adsorção de As aos óxidos de Fe. Para os perfís 03 e 04 essa correlação não foi significativa; possivelmente pelo baixo teor de MO observado.

A ocorrência de As ligado à matéria orgânica também foi significativa em Paracatu, sendo esta a segunda fração mais abundante nos solos, com exceção do perfil 03. O envolvimento dos compostos orgânicos nas formas de As é confirmada pelas correlações significativas entre a fração As-MO e o teor de matéria orgânica nos perfís 01 ($r = 0,9649^{***}$), 02 ($r = 0,9345^{***}$) e 03 ($r = 0,8627^{***}$). No perfil 04, como os teores de matéria orgânica são baixos e com pequena variação ao longo perfil, este efeito não foi verificado

($r = -0,2139^{ns}$) (Quadro 28). Os teores mais elevados da fração As-MO foram observados para o perfil 02 em todas as profundidades. Este fato pode estar relacionado com os elevados teores de matéria orgânica observado nesse solo (Figura 03) que contribui para que grande parte do As presente esteja associada a compostos de natureza orgânica.

Novamente, a fração As residual foi elevada em todos os perfis estudados, porém os perfis 01 e 02 apresentaram menores valores percentuais em relação aos perfis 03 e 04. Este fato está relacionado principalmente ao teor de matéria orgânica que contribui para que as formas As-MO sejam maiores em solos mais ricos em matéria orgânica

MELLO et al. (2005b) sugerem a participação de organismos tal como algas e cianobactérias na metilação de formas inorgânicas de As ou a formação de complexos ternários de As com compostos orgânicos solúveis nesta área. Talvez isso explique não só a ocorrência pouco comum de espécies orgânicas de As, como também a relação das formas mais lábeis de As com a presença de matéria orgânica nestas áreas.

De modo geral, os resultados das análises sequenciais de As mostram que, dentre todos os fatores de formação de solos, o material de origem é o mais importante para explicar teores elevados de As nos solos estudados; fato este observado também por Tang (1985), citado por DESCHAMPS (2003)

Observando os perfis de solos das três regiões estudadas, têm-se praticamente o mesmo comportamento em relação às frações de As. No processo de formação de solos, o intemperismo desses minerais promove a liberação de As que conjuntamente com Fe formam precipitados contribuindo para a baixa solubilidade de As. Com o tempo, o As ligado às formas amorfas de Fe vão se cristalizando, diminuindo ainda mais a solubilidade de As. Desta forma, a perda de As por processos de lixiviação tende a diminuir e conseqüentemente aumenta a permanência do elemento nos solos.

A permanência do As em determinado solo está intimamente relacionado principalmente com os teores de óxidos de Fe. Em Santa Bárbara observa-se que tratam-se de solos ricos em óxidos de Fe, seja pela coloração dos solos, seja pelo tipo de material de origem. Este fator reforça ainda mais a hipótese da permanência e baixa lixiviação de As nestes ambientes.

De acordo com as análises seqüenciais de todos os perfís de solos avaliados, observou-se que as frações de As solúvel e trocável foram menores que o limite inferior de detecção. Este fato é importante, pois mostra que mesmo o solo seja naturalmente rico em As, a disponibilidade desse elemento é muito baixa.

Em solos, sob condições oxidantes e presença de umidade, o As liberado pela oxidação de sulfetos pode levar a formação de minerais de arsênio como escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), bukovskyita ($\text{Fe}_2\text{AsO}_4\text{SO}_4\text{OH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e kankita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$), contribuindo desta forma para diminuição de sua disponibilidade (BOWELL, 1994). Parte do As liberado via oxidação pode ser adsorvidos por oxi-hidróxidos de Fe e Al e minerais silicatados presentes nos solos (DZOMBAK & MOREL, 1990; MANNING & GOLDBERG, 1996, MANNING & GOLDBERG, 1997).

Segundo LIVESEY & HUANG (1981), o teor de argila apresenta estreita correlação com a capacidade máxima de adsorção de arsenatos. Observando os resultados obtidos nas análises granulométricas (Quadros 18 a 20), a maioria das amostras de solos foi classificada como franco a franco arenosa. O baixo teor de argila das amostras poderia influenciar na maior solubilidade do arsênio nos solos, porém mesmo com baixos teores de argila, esses solos apresentaram valores menores que o limite inferior de detecção para o As nas frações solúvel e trocável. Pode-se inferir que, durante o processo de gênese destes solos, apesar dos teores de argila relativamente baixos, o arsênio presente nos minerais, foi precipitado e adsorvido, contribuindo de forma efetiva na diminuição da sua disponibilidade.

Com relação ao estado de oxidação do As, o potencial redox e o pH do ambiente são fatores importantes a ser considerados. Em ambientes redutores, o As predomina no estado de oxidação As(III), como arsenito e em ambientes oxidantes, predomina no estado de oxidação As(V), como arsenato. Considerando o pH, ambientes oxidantes com pH abaixo de 6,9, a forma H_2AsO_4^- predomina; em condições de pH mais alcalino, predomina a forma HAsO_4^{2-} . A forma H_3AsO_4^0 é encontrada em ambientes extremamente ácidos e a forma AsO_4^0 em ambientes extremamente alcalinos. A maioria dos solos estudados está localizada em áreas bem drenadas (ambientes oxidantes) e pH 4,4 a 7,4, sendo que a forma iônica H_2AsO_4^- é predominante, o que

desfavorece a solubilização do As devido a maior facilidade de estabelecer ligações com as frações do solo. Em ambientes redutores com valores de pH abaixo de 9,2 predomina a forma H_3AsO_3^0 . As formas inorgânicas podem sofrer metilação biológica, e ocorrer a formação de ácidos monometilarsônico (MMA) ou dimetilarsínico (DMA) (SMEDLEY & KINNIBURGH, 2002). Arsenitos também podem ocorrer em águas de ambientes oxidantes pelo resultado de redução biológica de arsenatos (AURILLO et al., 1994) e também pelo lento processo de cinética da reação de oxidação direta pelo O_2 (Eary & Schramke, 1990, citados por CHIU & HERING, 2000).

Os perfís de solos estudados (com exceção do perfil 03 coletado em Paracatu) encontram-se em áreas bem drenadas, caracterizando, desta forma, um ambiente oxidante. Segundo SUN & DONER (1998) as condições de potencial redox podem influenciar na adsorção do arsênio em solos. Em solos bem drenados, como a maioria dos solos estudados, a predominância de óxidos de Fe cristalinos favorece em muito a adsorção de As e conseqüentemente a diminuição da sua disponibilidade.

A fração ligada a óxidos de alumínio, foi detectada apenas nas amostras coletadas em Paracatu e algumas amostras coletadas em Santa Bárbara e Riacho dos Machados, porém em valores muito baixos. A maior parte das amostras apresentou valores menores que o limite de detecção. Este fato pode ser relacionado com a baixa concentração de Al trocável, ausência de gibssita ou com a maior facilidade do As ser adsorvido pelos óxidos de Fe em relação aos óxidos de Al.

As frações de As ligado a Fe amorfo foram detectadas principalmente nas amostras coletadas em Paracatu. Nestas amostras observou-se valor variando de 0,97 a 97,81 mg.kg^{-1} . Nas amostras coletadas em Santa Bárbara e Riacho dos Machados somente algumas delas (principalmente nos horizontes superficiais) foram detectadas As ligado a Fe porém em valores baixos. De forma geral a fração de As ligado a Fe amorfo apresentou valores baixos. Este fato pode estar relacionado principalmente ao grau de intemperismo e drenagem dos solos estudados.

Os solos intemperizados tendem a apresentar maior percentual de óxidos de Fe cristalizados que amorfos. A maioria dos solos estudados foi classificada como Cambissolos. Os cambissolos são classificados como solos

mais jovens, pouco espessos, apresentando horizonte B incipiente. Porém estes solos apresentam características de boa drenagem, relacionadas principalmente com sua posição na paisagem: relevo suave a forte inclinado. Solos bem drenados, ou mais aerados tendem também a apresentar teores mais elevados de óxidos de Fe cristalizados (como a goethita e a hematita) mesmo sendo jovens.

Os óxidos de Fe amorfos nesses solos são em menor quantidade e sua formação pode estar relacionada com a complexação do Fe que ocorrem principalmente nos horizontes superficiais. Em horizontes superficiais a presença de matéria orgânica prejudica o processo de cristalização dos óxidos de Fe. A solubilização de óxidos de Fe pode ser intensificada com a diminuição do pH e do Eh da rizosfera promovido por microorganismos de solo. Desta forma, mesmo em solos intemperizados, a presença de óxidos de Fe amorfos é observada, sendo comum em horizontes superficiais devido a processos de dissolução e oxi-redução. Este fato explica a detecção de As ligada a Fe amorfo principalmente em amostras superficiais.

De acordo com os valores de As ligado à Fe amorfo encontrados para os solos de Paracatu, observa-se que o solo aluvial (perfil 03) apresentou valores elevados. Este fato indica que os solos aluviais por serem mais jovens e estarem localizados em ambiente mais redutor, mais próximos ao lençol freático, o teor de óxidos de Fe amorfos tende a ser mais elevados e conseqüentemente contribuem para valores maiores de As ligado à óxidos de Fe amorfos.

Quanto ao As ligado a carbonatos foi observado valores baixos em solos coletados em Riacho dos Machados e Santa Bárbara e valores médios em solos coletados em Paracatu. De acordo com os valores de pH do solo, grau de intemperismo e dados referentes à mineralogia do material de origem das áreas de estudo, não era esperado encontrar carbonatos nesses solos, conseqüentemente esperava-se que os valores da fração As ligado a carbonatos fossem próximos de zero. O extrator utilizado para determinar a fração de As ligado a carbonatos foi a solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido sulfúrico. Apesar de ser uma solução diluída o ácido sulfúrico pode ter proporcionado a solubilização de outros constituintes do solo e liberação de As, contribuindo

desta forma para superestimar os valores encontrados para a fração As ligada à carbonatos.

Segundo EGREJA FILHO (2000), citando Das et al., (1995), a baixa seletividade dos extratores utilizados em métodos de extração seqüencial, podem interferir nos equilíbrios das frações subseqüentes, podendo prejudicar seriamente as conclusões. Desta forma, mesmo na hipótese da virtual ausência de carbonatos nas amostras o extrator foi suficientemente eficiente para solubilizar parte de outras frações de As. Este mesmo problema foi observado por BORGES JÚNIOR (2002), trabalhando com análise seqüencial de amostras de solos proveniente de área de mineração de zinco e chumbo no município de Vazante – MG.

Em relação ao As ligado a Fe cristalinos, foram detectados valores médios em todas as amostras de solos avaliados. Os solos tropicais intemperizados, de modo geral apresentam a fração argila dominada por aluminossilicatos 1:1 (caulinita), óxidos de ferro (hematita e goethita) e óxido de alumínio (gibbsita). Os óxidos de Fe presentes nesses solos podem formar ligações estáveis com ânions como arsenatos, diminuindo a disponibilidade de As.

Os principais minerais presentes no solo capazes de adsorver As da solução são os óxidos e hidróxidos de Fe e Al (PIERCE & MOORE, 1982) e óxidos de Mn (OSCARSON et al., 1981). A capacidade de adsorção de As é fortemente influenciada pelo estado de oxidação do elemento, condições de pH e potencial redox e pelo grau de cristalinidade dos óxidos. (SUN & DONER, 1998). FORD (2002) reporta que arsenatos coprecipitados com óxidos de ferro amorfo, são posteriormente estabilizados e este processo ocorre durante a transformação de óxidos amorfo em óxidos cristalinos.

De acordo com as características dos solos estudados e sua natureza oxidica, esperavam-se valores mais elevados da fração de As ligado a Fe cristalino. Este fato não foi observado em função do extrator utilizado que possivelmente, retirou apenas o As adsorvido aos óxidos de Fe. As formas de As mais fortemente ligada e oclusas aos óxidos de Fe possivelmente não foram extraídas das amostras devido à ausência de um agente redutor. Assim sendo, a fração As ligada a óxidos de Fe cristalinos provavelmente foi subestimada, contribuindo grandemente para a obtenção de valores elevados de Fe residual.

Quanto à fração As ligada à matéria orgânica observa-se o mesmo comportamento das frações As-Ca e As-FeC, porém o decréscimo em profundidade ocorre de forma mais acentuada. Este comportamento é justificado pela variação dos teores de matéria orgânica no solo, ou seja, valores maiores nos horizontes superficiais (horizonte A) e valores tendendo a zero nos horizontes mais profundos do solo.

Os efeitos do teor de matéria orgânica do solo na absorção de metais pelas plantas são complexos e muitas vezes, indiretos. Entre as importantes inter-relações das características do solo que podem ser alteradas pela matéria orgânica cita-se: capacidade de retenção de água, atividade microbiológica, capacidade de troca aniônica e catiônica, suprimento de quelatos e ligantes (CARBONELL et al., 1998).

Substâncias orgânicas podem formar complexos com metais ou podem ser adsorvidos diretamente pela matriz mineral do solo. Estas propriedades das substâncias orgânicas podem afetar diretamente a mobilidade e adsorção do arsênio. Vários autores verificaram que substâncias orgânicas tendem a inibir a adsorção de As em matrizes (XU et al., 1988; KO et al., 2004) e também de formar complexos organo-metálicos solúveis, deslocando também arsenato e arsenito das superfícies da hematita (REDMAN et al. 2002).

De modo geral, nas três áreas estudadas, a fração residual foi maior, sendo este comportamento o mesmo em todos os perfís, independente da camada de solo estudada. Este fato é importante, pois mostra que a maior parte do As presente nos solos estudados apresenta baixa solubilidade e conseqüentemente, menor risco de contaminação da água e organismos vivos. A maior parte do As residual pode estar presente em minerais silicatados e também em óxidos de Fe bem cristalizados.

De modo geral, nas três áreas estudadas, a fração residual foi maior, sendo este comportamento o mesmo em todos os perfís, independente da camada de solo estudada. Este fato é importante, pois mostra que a maior parte do As presente nos solos estudados apresenta baixa solubilidade e conseqüentemente, menor risco de contaminação da água e organismos vivos. A maior parte do As residual pode estar presente em minerais silicatados e também em óxidos de Fe bem cristalizados.

4.2. Amostras de sedimentos

4.2.1 Análises físicas

De acordo com os resultados da análise granulométrica das amostras de sedimentos de Riacho dos Machados (Quadro 30), observa-se que a maior parte apresenta textura arenosa a franco-arenoso, apresentando baixo teor de argila. Este fato está em acordo com a textura dos solos estudados na região, que também apresentam textura variando de franco a franco arenoso.

Quadro 30 – Resultados de análises físicas (granulometria em % e densidade de partícula em g.cm^{-3}) de amostras de sedimentos coletados em Riacho dos Machados-MG

Amostra	Ponto	Areia Grossa %	Areia Fina %	Silte %	Argila %	Classe Textural	Densidade g.cm^{-3}
57 RM	J	60	28	9	3	Areia	2,84
58 RM	J	42	37	16	5	Areia-Franca	2,71
59 RM	J	52	32	11	5	Areia-Franca	2,64
60 RM	J	13	12	43	32	Franco-Argilosa	2,68
61 RM	J	34	26	20	20	Franco-Arenosa	2,89
62 RM	J	19	47	23	11	Franco-Arenosa	2,64
63 RM	J	19	28	26	27	Franco-Argilo-Arenosa	2,69
64 RM	J	11	32	24	33	Franco-Argilosa	3,19
65 RM	J	26	15	34	25	Franco	2,50
66 RM	D	32	48	17	3	Areia-Franca	2,53
67 RM	J	58	29	6	7	Areia-Franca	2,61
68 RM	J	87	10	1	2	Areia	2,50
69 RM	J	83	12	3	2	Areia	2,71
70 RM	M	81	15	3	1	Areia	2,53
71 RM	J	91	6	2	1	Areia	2,74
72 RM	J	64	26	5	5	Areia	2,64
73 RM	M	90	6	3	1	Areia	2,63
74 RM	D	20	42	24	14	Franco-Arenosa	2,70
75 RM	D	56	28	10	6	Areia-Franca	2,68
76 RM	D	48	37	11	4	Areia-Franca	2,57
77 RM	D	25	44	18	13	Franco Arenosa	2,57
78 RM	D	64	21	12	3	Areia-Franca	2,68
79 RM	D	49	33	15	3	Areia-Franca	2,56

Ponto:Localização da amostra em relação à área minerada. M: Montante; J: Jusante e D: Dentro da área minerada

Somente as amostras 60 RM e 64 RM apresentaram teores maiores de argila, em torno de 32%. De maneira geral as amostras apresentam teores mais elevados de areia grossa, sendo que a amostra 71 RM apresentou o maior valor, ou seja 91%. Esta diferença observada está associada diretamente com o local de coleta das amostras (Quadro 4). As amostras localizadas em barramentos como é o caso das amostras 60 RM e 64 RM apresentaram maiores teores de argila, devido a maior facilidade de deposição de sedimentos. Já a amostra 71 RM, localizada no Ribeirão Piranga, apresentou menor teor de argila em razão da maior capacidade de transporte do curso d'água, fazendo com que a fração mais fina (argila) seja transportada a maiores distâncias, podendo assim, contribuir para uma maior dispersão de contaminantes.

Quanto à densidade de partículas observa-se pouca variação entre as amostras de sedimentos. A amostra 64 RM apresentou o maior valor $3,19 \text{ g.cm}^{-3}$ e as amostras 65 RM e 68 RM apresentaram menor valor $2,50 \text{ g.cm}^{-3}$. O valor médio de densidade de partículas de todas as amostras é de $2,67 \text{ g.cm}^{-3}$ sendo o desvio padrão de 0,15. Os valores de densidade de partículas encontrados para as amostras de sedimentos, de maneira geral não diferiram muito dos valores encontrados para as amostras de solos (Quadro 18).

De maneira geral, os sedimentos coletados em Santa Bárbara apresentam classe textural variando de franco a franco argilo arenoso (Quadro 31), não diferindo muito da classe textural encontrada para os solos avaliados (Quadro 19). A amostra 51 SB apresentou o menor teor de argila (15 %) e a amostra 56 SB o maior teor de argila (36 %). Novamente, nota-se que o local de coleta das amostras pode favorecer ou não a deposição de sedimentos e conseqüentemente afeta na textura dos sedimentos. A amostra 51 SB está localizada no córrego do Carrapato, perto da confluência com o Rio São João. Este curso d'água apresenta um regime mais turbulento favorecendo o transporte de sedimentos. Locais como os que foram coletadas as amostras 56 SB e 57 SB apresentam características de áreas de deposição de sedimentos (área mais plana), o que desfavorece o transporte de sedimentos mais finos.

Quadro 31 – Resultados de análises físicas (granulometria em % e densidade de partícula em g.cm⁻³) de amostras de sedimentos coletados em Santa Bárbara-MG

Amostra	Ponto	Areia Grossa %	Areia Fina %	Silte %	Argila %	Classe Textural	Densidade g.cm ⁻³
50 SB	J	13	7	46	34	Franco-Argilo-Siltosa	2,51
51 SB	J	33	18	34	15	Franco	2,53
52 SB	M	24	14	34	28	Franco-Argilosa	2,71
53 SB	J	29	12	30	29	Franco-Argilosa	2,73
54 SB	J	39	10	25	26	Franco-Argilo-Arenosa	2,65
55 SB	M	45	7	25	23	Franco-Argilo-Arenosa	2,74
56 SB	M	26	12	26	36	Franco-Argilosa	2,64
57 SB	J	18	7	46	29	Franco-Argilosa	2,62

Ponto:Localização da amostra em relação à área minerada. M: Montante; J: Jusante e D: Dentro da área minerada

Com relação aos resultados de densidade de partículas observa-se pouca variação entre as amostras de sedimentos. A amostra 55 SB apresentou o maior valor (2,74 g.cm⁻³) e a amostra 51 SB apresentou menor valor (2,53 g.cm⁻³). O valor médio de densidade de partículas de todas as amostras é de 2,64 g.cm⁻³ sendo o desvio padrão de 0,086. Em função do tipo de material de origem da região (Xistos grafitosos e carbonáticos ricos em óxidos de Fe) eram esperados valores mais elevados de densidade de partículas dos sedimentos. Porém a grande capacidade dos óxidos de Fe presentes nos solos de formar agregados estáveis promove uma maior resistência à erosão. Outro fator importante que foi observado a campo foi a ausência de voçorocas e áreas sob solo exposto, sendo que as encostas e as áreas às margens dos cursos d'água estão sob vegetação nativa, contribuindo assim para uma menor taxa de sedimentos que são transportados pelos cursos d'água.

Em todas as amostras coletadas em Paracatu (Quadro 32) foram observados baixos percentuais de argila. Foram observados elevados percentuais de silte nas amostras 20 PT, 27 PT e 28 PT e valor elevado de areia grossa na amostra 30 PT. As amostras 27 PT e 29 PT, que apresentaram valores mais elevados de argila são representadas por sedimentos finos

coletados às margens dos córregos do Cigano e Rico, respectivamente. Todas as amostras, com exceção da amostra 20 PT, foram coletadas em cursos d'água com regime turbulento, configurando grande capacidade de transporte. Este fato, novamente indica que, sedimentos mais finos são transportados a maiores distâncias contribuindo para a dispersão de contaminantes.

Com relação aos resultados de densidade de partículas observa-se uma variação maior entre as amostras de sedimentos. O valor médio de densidade de partículas de todas as amostras é de $2,64 \text{ g.cm}^{-3}$ sendo o desvio padrão de 0,31. A amostra 30 PT apresentou o maior valor ($3,38 \text{ g.cm}^{-3}$) e a amostra 27 PT apresentou menor valor ($2,60 \text{ g.cm}^{-3}$).

Um fato importante que foi observado em campo é a grande quantidade de áreas com solo exposto, erosão laminar e voçorocas; o que contribui ainda mais para que grande quantidade de sedimentos e solos chegue aos cursos d'água. Fato este confirmado pela presença de sedimentos com teores elevados de silte na maioria dos sedimentos analisados (Quadro 32).

Quadro 32 – Resultados de análises físicas (granulometria em % e densidade de partícula em g.cm^{-3}) de amostras de solos coletados em Paracatu – MG

Amostra	Ponto	Areia Grossa %	Areia Fina %	Silte %	Argila %	Classe Textural	Densidade g.cm^{-3}
20 PT	D	33	15	50	2	Franco Siltosa	2,68
27 PT	M	23	21	47	9	Franco	2,60
28 PT	M	36	16	44	4	Franco Arenosa	2,75
29 PT	J	43	22	29	6	Franco Arenosa	2,80
30 PT	J	91	6	2	1	Areia	3,38

Ponto:Localização da amostra em relação à área minerada. M: Montante; J: Jusante e D: Dentro da área minerada

4.2.2. Análises físico-químicas e químicas

4.2.2.1. Potencial hidrogeniônico (pH) e Matéria Orgânica

De acordo com os resultados apresentados no Quadro 33 observa-se que a maior parte das amostras apresenta pH acima de 5,0. Somente as amostras 77 RM, 76 RM, 75 RM, 74 RM, localizadas dentro da área minerada, e a amostra 65 RM localizada à jusante da mina, apresentam valores menores que 5,0. Amostras localizadas dentro e jusante da mina são diretamente afetadas pela drenagem ácida, que contribui diretamente para a diminuição do pH em função do ácido produzido pela oxidação dos sulfetos.

Quadro 33 – Resultados de análises de pH e matéria orgânica (%) de amostras de sedimentos coletados em Riacho dos Machados - MG. Médias seguidas de pelo menos uma mesma letra não diferem entre si pelo teste de Scotch Knott, ao nível de 5% de probabilidade

Localização	Amostra	Distância (km)	pH	MO (%)
Montante	70 RM	3,75	6,66 d	0,87 i
	73 RM	3,75	6,70 d	4,02 a
Dentro da Área Minerada	78 RM	0,20	7,17 a	1,56 d
	66 RM	0,20	6,10 i	0,17 o
	77 RM	0,30	4,21 n	0,69 k
	79 RM	0,30	6,60 e	0,70 k
	76 RM	0,45	4,92 l	0,34 m
	74 RM	0,50	3,46 p	1,13 h
	75 RM	0,51	3,82 o	0,52 l
Jusante	68 RM	0,60	5,43 j	0,68 k
	62 RM	0,75	5,17 k	0,28 n
	63 RM	0,78	6,23 g	1,59 d
	58 RM	0,83	6,41 f	0,78 j
	61 RM	0,85	7,07 b	0,99 i
	57 RM	0,86	7,08 b	0,69 k
	64 RM	0,90	6,05 i	1,85 b
	65 RM	0,90	4,35 m	1,64 c
	67 RM	1,05	6,15 h	1,22 g
	59 RM	1,10	6,79 c	0,64 k
	60 RM	1,30	6,70 d	1,51 e
	69 RM	1,50	7,06 b	1,45 e
	71 RM	2,75	6,79 c	1,34 f
	72 RM	2,80	6,74 c	1,37 f

A distância do local de coleta em relação à área minerada parece não ter influência direta nos valores de pH das amostras (Quadro 33). Espera-se que quanto mais distante da área minerada, menores serão os efeitos da drenagem ácida sobre os sedimentos (SANTANA FILHO, 2000). Este fato não foi constatado para maioria das amostras localizadas à jusante em Riacho dos Machados, sendo que apenas a amostra 65 RM, localizada a 0,9 km da antiga mina, apresentou valores de pH abaixo de 5,0. Deve-se, contudo considerar a adição de neutralizantes, principalmente nos tanques e barragens de contenção, que propiciam a elevação do pH em amostras coletadas à jusante da mina.

Quanto ao percentual de matéria orgânica nos sedimentos de Riacho dos Machados, observa-se que houve uma variação muito grande entre as amostras. A amostra 73 RM, localizada à montante, apresentou o maior valor (4,02 % de MO) e a amostra 66 RM, localizada dentro da área minerada, apresentou menor valor (0,17 % de MO) (Quadro 33). As amostras que apresentaram teores elevados de matéria orgânica foram coletadas em áreas de deposição (barramentos), com regime hídrico menos turbulento. Ambientes com características redutoras, favorecem o acúmulo de matéria orgânica, pois a taxa de decomposição é reduzida. Sob condições ótimas para a atividade microbiana, o material orgânico é decomposto muito rapidamente e não há acumulação significativa (RESENDE et al., 1995).

Em relação ao pH das amostras coletadas em Santa Bárbara observa-se uma variação considerável, sendo os menores valores obtidos nas amostras à jusante da mina (Quadro 34). Apesar de algumas amostras à jusante (50 SB e 51 SB) apresentarem valores menores de pH, esta variação não foi tão acentuada como o que foi observada para as amostras coletadas em Riacho dos Machados.

A mina de Santa Bárbara é subterrânea, sendo que todo o rejeito produzido é tratado com neutralizantes e encaminhado para a barragem de contenção de rejeitos. Desta maneira o risco de dispersão de contaminantes por processos erosivos é reduzido, fazendo com que as características de sedimentos localizados à montante e à jusante do empreendimento sejam parecidas.

Outro fator importante que propicia valores mais elevados de pH observados para os sedimentos é o material de origem da região em questão: xistos grafitosos e carbonáticos. Mesmo com a presença de sulfetos nos rejeitos, a oxidação destes tende a não gerar águas ácidas devido às reações de neutralização promovidas pela presença de carbonatos tanto na rocha matriz como nos neutralizantes adicionados após extração do ouro no minério.

A amostra 57 SB que apresentou maior valor de pH, está localizada logo abaixo da barragem de rejeitos, mostrando que a adição de neutralizantes e os carbonatos presentes na rocha matriz são eficientes no controle das águas ácidas.

Houve variação nos percentuais de MO entre as amostras de sedimentos coletadas em Santa Bárbara, sendo que a amostra 57 SB apresentou o maior percentual (2,70 % de MO) e as amostras 55 SB e 54 SB apresentaram os menores percentuais (ambos 1,56 % de MO) (Quadro 34). Novamente essa variação pode ser explicada pelo regime do curso d'água. As amostras que apresentaram maiores teores de MO (57 SB, 59 SB, 50 SB e 51 SB) estão localizadas em cursos d'água com pouca turbulência, o que desfavorece a decomposição do material orgânico depositado.

Quadro 34 – Resultados de análises de pH e matéria orgânica (%) de amostras de sedimentos coletados em Santa Bárbara - MG. Médias seguidas de pelo menos uma mesma letra não diferem entre si pelo teste de Newman Keuls, ao nível de 5% de probabilidade

Localização	Amostra	Distância (km)	pH	MO (%)
Montante	52 SB	1,80	5,14 d	1,96 cd
	55 SB	1,85	5,18 d	1,56 e
	56 SB	1,90	5,75 b	2,14 b
Jusante	50 SB	1,40	4,75 e	2,04 bc
	51 SB	1,45	4,96 de	2,17 b
	57 SB	1,60	6,17 a	2,70 a
	54 SB	1,70	5,65 bc	1,56 e
	53 SB	2,10	5,47 c	1,88 d

Observa-se também que houve variação significativa nos valores de pH das amostras coletadas em Paracatu (Quadro 35). As amostras que apresentaram menores valores de pH (20 PT, 29 PT e 30 PT) estão localizadas dentro e à jusante da mineração. Este fato pode estar associado ao processo de drenagem ácida que afeta diretamente as amostras coletadas dentro e à jusante da área minerada.

Quadro 35 – Resultados de análises de pH e matéria orgânica (%) de amostras de sedimentos coletados em Paracatu - MG. Médias seguidas de pelo menos uma mesma letra não diferem entre si pelo teste de Newman Keuls, ao nível de 5% de probabilidade

Ponto	Amostra	Distância (km)	pH	MO (%)
Dentro da mina	20 PT	0,2	4,72 c	0,55 c
Montante	27 PT	2,5	5,41 a	1,75 a
	28 PT	2,5	5,16 b	1,33 b
Jusante	29 PT	2,2	4,76 c	1,60 a
	30 PT	2,2	4,83 c	1,65 a

Quanto aos resultados do percentual de MO das amostras de sedimentos coletados em Paracatu, observa-se que a amostra 20 PT localizada dentro da área minerada apresentou menor percentual de MO (0,6%). As outras amostras apresentaram valores variando de 1,75 a 1,33% sem diferenças significativas entre as posições à montante e à jusante. De certa forma, a baixa variação dos teores de MO das amostras coletadas à montante e jusante pode ser consequência da similaridade dos locais de coleta, cursos d'água com regime hídrico turbulento que favorece a decomposição do material orgânico depositado.

Em decorrência do processo de drenagem ácida eram esperados valores menores de pH nas amostras localizadas dentro e à jusante das áreas mineradas. Este efeito foi observado apenas para algumas amostras coletadas

dentro da área minerada de Riacho dos Machados e para as amostras de Paracatu.

Um fator importante que deve ser avaliado é a presença de carbonatos na rocha matriz. Com o processo de intemperismo, a dissolução dos carbonatos contribui para a elevação do pH. É importante ressaltar também que os materiais depositados nas barragens de rejeitos podem ser tratados com carbonatos no intuito de corrigir o pH e evitar o processo de drenagem ácida. Desta forma, amostras coletadas imediatamente à jusante das barragens de rejeito podem apresentar valores de pH mais elevados em função da presença de neutralizantes (carbonatos) adicionados durante o processo de tratamento e disposição dos rejeitos. Este fato foi observado em Santa Bárbara onde uma amostra coletada à jusante apresentou valor de pH superior às amostras coletadas à montante da barragem de rejeitos.

4.2.2.2. Arsênio parcial e total

Os valores encontrados de As parcial e As total das amostras de sedimentos mostraram que houve variação nos grupos de amostras coletadas à montante, à jusante e dentro da área minerada. De maneira geral, as amostras coletadas dentro e à jusante apresentaram em média, valores mais elevados de As parcial e total em relação às amostras coletadas à montante das áreas estudadas (Figuras 13 a 15).

Para os sedimentos coletados em Riacho dos Machados, os teores mais elevados de As foram encontrados nos sedimentos localizados dentro da área minerada, como verificado nas amostras 78 RM , 74 RM a 75 RM, e na amostra 65 RM, correspondente a um sedimento localizado à jusante da área (Figura 13). Isto pode ser relacionado ao processo de drenagem ácida. Com a oxidação de sulfetos e a liberação do As, este tende a formar compostos de baixa solubilidade. Desta forma, as amostras coletadas na área de influencia direta da mineração tendem a apresentar teores mais elevados de As.

De modo geral, as amostras que apresentaram teores mais elevados de As total e parcial são aquelas com menores valores de pH (Quadro 33). Este fato reforça ainda mais a influência da drenagem ácida e seus impactos diretos.

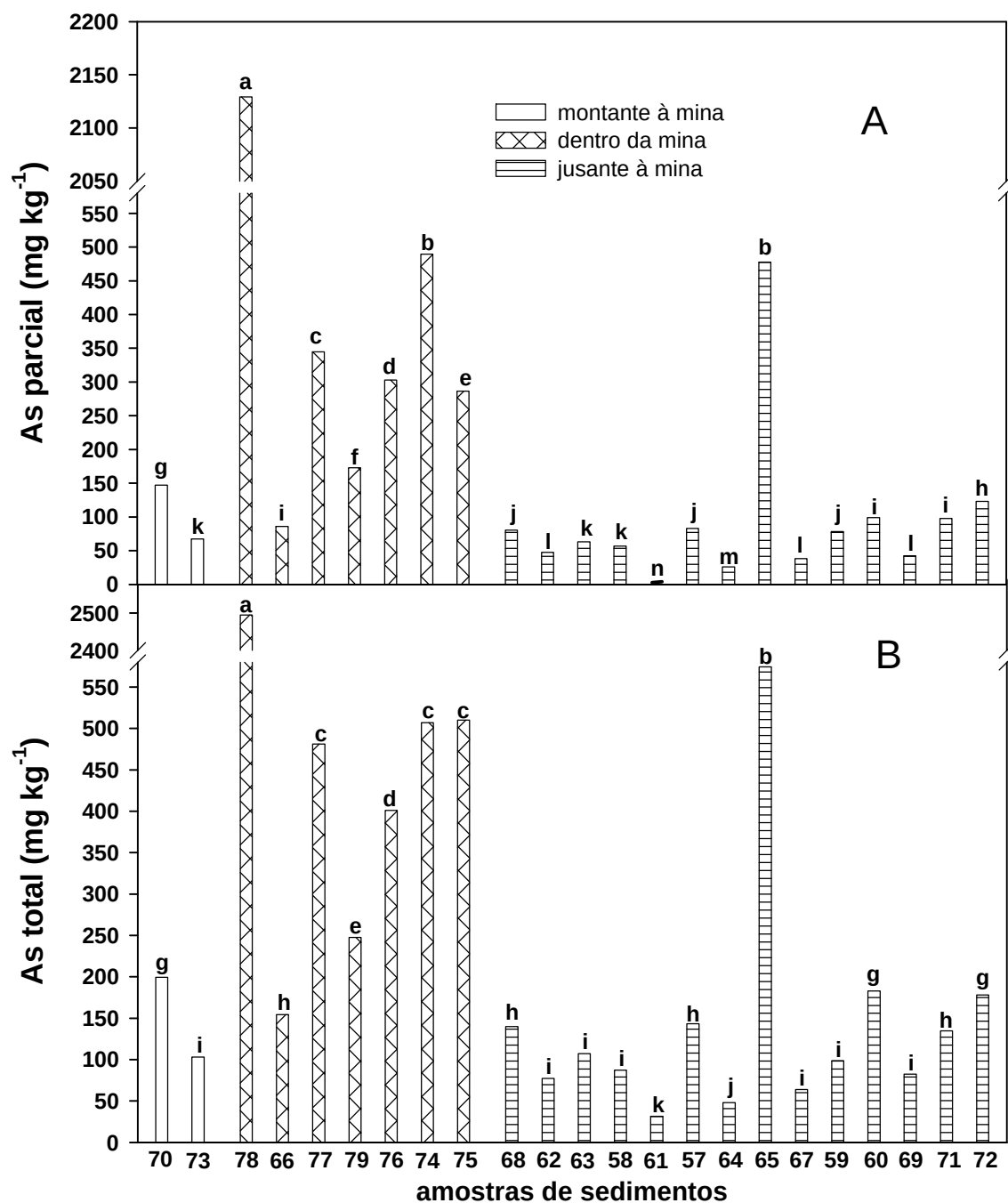


Figura 13 – Concentração As total em amostras de sedimentos coletadas à montante, dentro e à jusante da área de mineração de Riacho dos Machados - MG. Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Scott Knott ao nível de 5% de probabilidade.

Os teores de As nos sedimentos coletados à jusante da mina apresentaram ampla variação. Os menores teores de AsT foram verificados nas amostras 61 RM e 64 RM, sendo $31,33 \text{ mg kg}^{-1}$ e $47,80 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. Os teores mais elevados foram verificados, além da amostra 65 RM, com AsT na ordem de $574,44 \text{ mg kg}^{-1}$, nas amostras 60 e 72, cujos valores foram $182,69$ e $177,86 \text{ mg kg}^{-1}$ de AsT, respectivamente (Figura 13).

As amostras coletadas à jusante da mina foram organizadas na Figura 13 em ordem crescente de distância em relação à área central da mina. A distância do ponto de coleta de cada amostra em relação a área central da mina é apresentada no Quadro 33. Verifica-se que, de maneira geral, não há uma relação clara entre a distância do ponto de coleta e valores de As total e parcial. A amostra 65, no entanto, se destaca em relação às demais. Mesmo distante $0,90 \text{ km}$ da área central da mina, apresentaram teores elevados de As total e parcial. Isto pode ser atribuído à localização do ponto de coleta da amostra 65, referente à barragem 01B, localizada abaixo da antiga pilha de lixiviação de minério e depósito de rejeitos.

Mesmo nas amostras de sedimentos localizados à montante da área de mineração, foram verificados teores elevados de As, como observado na amostra 70 RM que apresentou $147,01 \text{ mg kg}^{-1}$ de AsP e $199,37 \text{ mg kg}^{-1}$ de AsT. Este fato é importante, pois indica que a anomalia geológica de As abrange toda a região onde está localizada a mineração, sendo que naturalmente os níveis de As são elevados.

Com relação aos sedimentos coletados em Santa Bárbara, algumas amostras coletadas à jusante da área de mineração, apresentaram baixos teores de As. Os teores de AsT nas amostras 53 SB, 54 SB e 57 SB foram inferiores a $5,14 \text{ mg.kg}^{-1}$. Por outro lado, as amostras 50 SB e 51 SB, apresentaram teores totais de $539,94$ e $502,42 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente (Figura 24). Considerando apenas estas duas últimas amostras, houve um aumento médio de $8.819,18\%$ nos teores de AsT em relação às amostras coletadas à montante.

As amostras 50 SB e 51 SB estão localizadas à jusante da mina, nos pontos de monitoramento 03A e 03B, córrego do Carrapato, antes da confluência do Rio São João. Este córrego drena as águas da região nordeste

da mineração, onde está localizado o aterro (depósito de estéril) da mina, contribuindo para elevação dos teores de As nesses sedimentos.

Os demais pontos de coleta de sedimentos apresentaram valores baixos de As total e parcial. Mesmo a amostra 57 SB que está localizada logo abaixo da barragem de rejeitos apresentou valores menores que amostras localizadas à montante da mina. Este fato é importante, pois indica que as medidas de tratamentos e contenção na barragem de rejeitos estão sendo eficientes no sentido de evitar a dispersão do As.

Os baixos teores de As total e parcial nos sedimentos coletados à montante (amostras 52 SB, 55 SB e 56 SB) e jusante (57 SB, 54 SB e 53 SB) (Figura 14) diferem muito dos valores de As encontrados para os solos desta região (Figura 5). Este fato pode ser função dos elevados teores de óxidos de Fe que conferem uma alta adsorção e, conseqüentemente, uma baixa mobilidade do As, fazendo que muito pouco As seja solubilizado e lixiviado para os sedimentos. Fatores como tipo de mina (subterrânea) e controle local da erosão são também importantes, contribuindo para os baixos teores de As nos sedimentos.

Os teores de As nos sedimentos coletados na área de mineração do município de Paracatu, apresentaram-se elevados à montante, à jusante e dentro da área de mineração. A concentração de AsT (mg kg^{-1}) foi de 475,84 e 297,81 nas amostras 27 PT e 28 PT respectivamente, coletadas à montante da mina; de 601,47 na amostra 20 PT, coletada dentro da área da mina e 3.525,30 e 3.112,51, nas amostras 30 PT e 29 PT, respectivamente, coletadas à jusante da área de mineração (Figura 15). O aumento nos teores de AsT, em relação às amostras coletadas à montante da área de mineração, foi de 55,5% e 763,15% para as amostras coletadas dentro e à jusante da mina, respectivamente. Este fato demonstra que a atividade minerária contribui de forma expressiva para a dispersão de As no ambiente, sendo necessária a adoção de medidas mitigadoras mais eficientes.

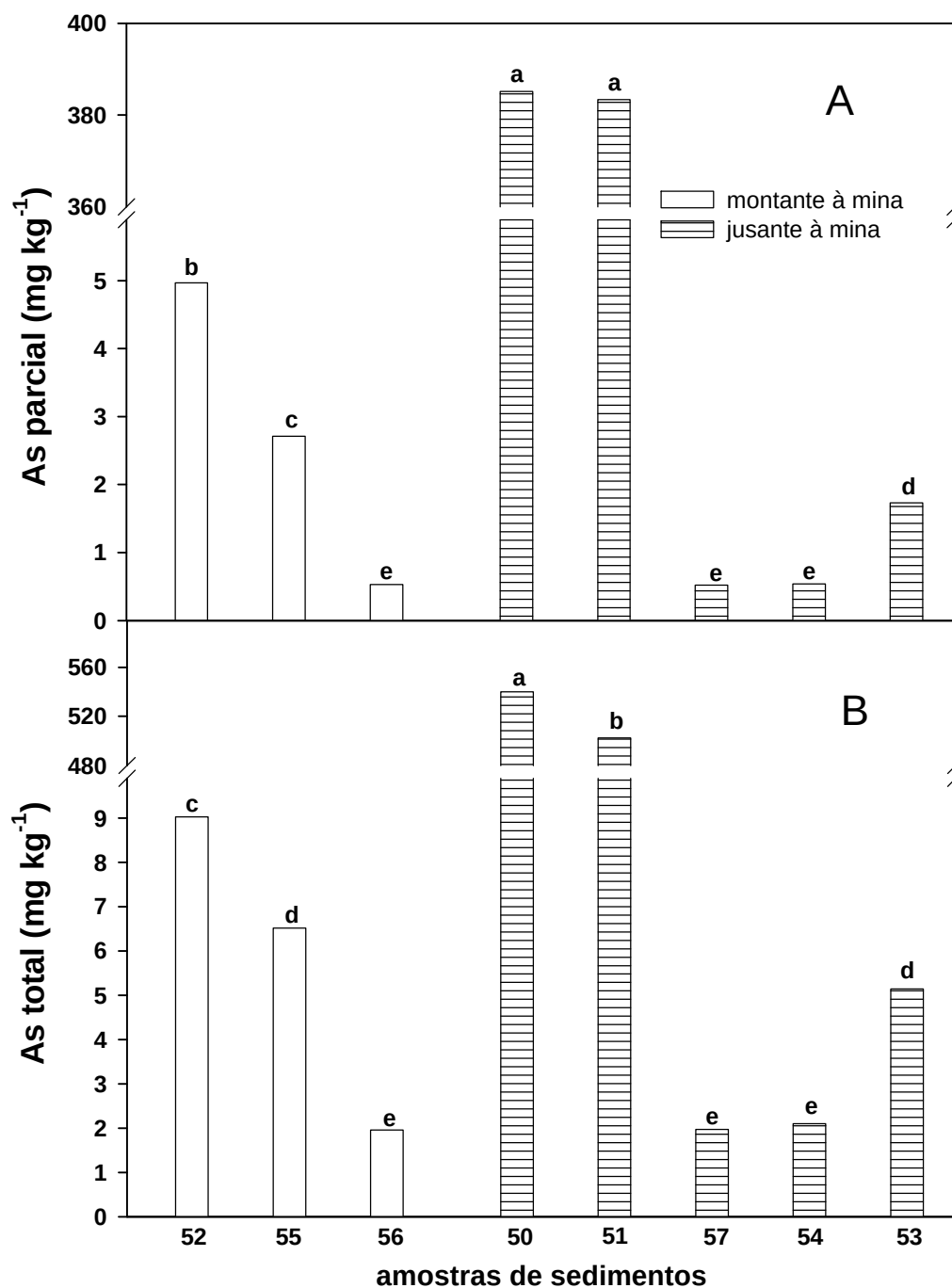


Figura 14 – Concentração parcial (A) e total (B) de As em amostras de sedimentos coletadas à montante e à jusante da área de mineração do município de Santa Bárbara - MG. Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Scott Knott ao nível de 5% de probabilidade.

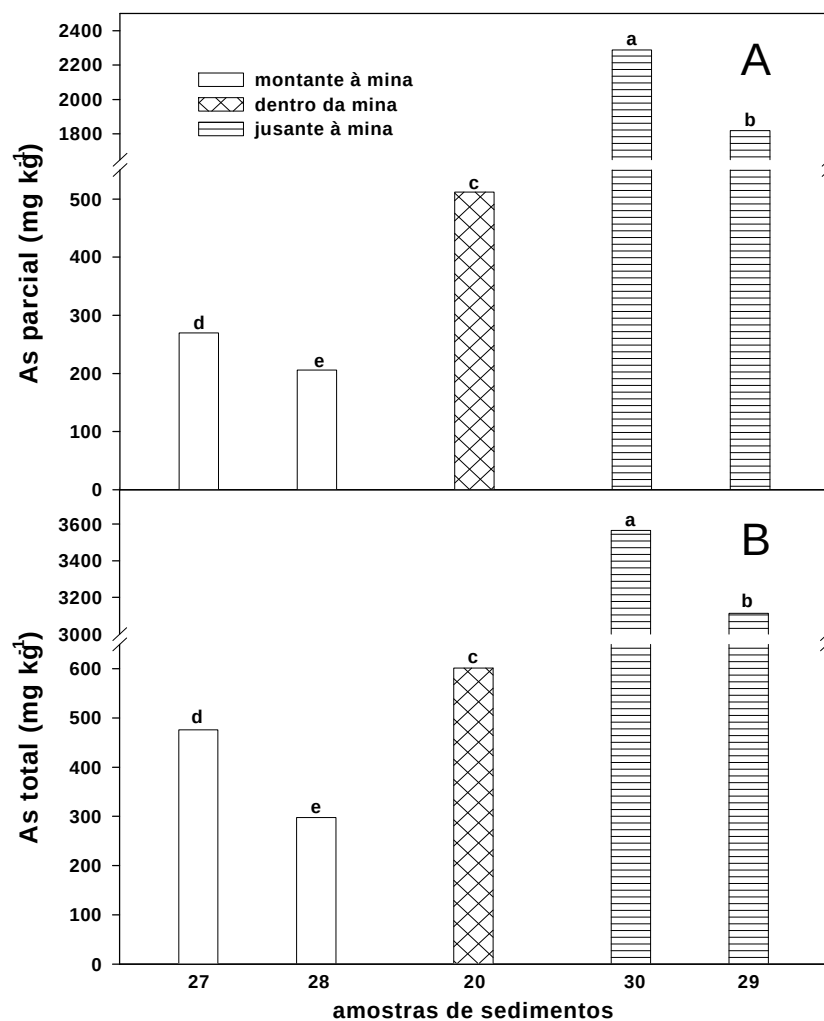


Figura 15 – Concentração parcial (A) e total (B) de As em amostras de sedimentos coletadas à montante, dentro e à jusante da área de mineração em Paracatu - MG. Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Scott Knott ao nível de 5% de probabilidade.

A diferença observada na dispersão de As entre as minas localizadas em Santa Bárbara e Paracatu, mais do que a eficiência das medidas adotadas, revela o efeito do tipo de mineração particular. Em Paracatu, a mineração se dá a céu aberto, ao passo que em Santa Bárbara a mina é subterrânea. Além da mineração a céu aberto, a atividade em Paracatu ocupa uma área muito extensa. Conseqüentemente, existem muitos pontos de erosão, o que favorece o transporte de grande quantidade de sedimentos ricos em As e a dispersão deste material ao longo dos cursos d'água.

As amostras 30 PT e 29 PT coletadas às margens do Córrego Rico, localizado à jusante da mina destacam-se pelos elevados teores de As. A mineração ocupa a margem esquerda desse curso d'água ocupando uma área de 5 km², o que corresponde a 1,1 % da área de drenagem desse córrego. O relevo da área ocupada pela mineração apresenta declividade superior a 20 %, apresentando ainda baixa capacidade de infiltração (RPM, 1997). A baixa capacidade de infiltração é conferida pelo tipo de rocha presente na área (filitos), que, juntamente com as características do relevo e a baixa cobertura vegetal, favorece o surgimento de muitos pontos de erosão. Desta forma, o transporte de materiais provenientes da área de mineração é facilitado, contribuindo para elevação dos teores de As em sedimentos coletados à jusante.

Os teores de As, relativamente altos, nas amostras coletadas à montante da mina refletem, novamente, a anomalia geológica na área. Isto significa que há uma contribuição natural para elevação dos níveis de As na região; independente da atividade de mineração local.

Com exceção das amostras de sedimentos coletadas à montante, e das amostras 53 SB, 54 SB e 57 SB coletadas à jusante da área de mineração do município de Santa Bárbara (Figura 14), todas as demais amostras, das três áreas de mineração analisadas, apresentaram níveis relativamente altos de As. Estes resultados sugerem que a atividade minerária contribui potencialmente para a dispersão do As no ambiente.

4.2.2.3. Análise seqüencial de As

Com base nos resultados obtidos das análises de As parcial e As total dos sedimentos coletadas nas três áreas de estudo, foram selecionadas as amostras que apresentaram teores mais elevados para a realização da análise seqüencial. Desta forma, somente as amostras de sedimentos 65 RM, 74 RM, 76 RM, 77 RM, 78 RM (coletadas em posições à jusante e dentro da mina de Riacho dos Machados); 50 SB e 51 SB (coletadas à jusante da mina em Santa Bárbara) e 20 PT, 27 PT, 28 PT, 29 PT e 30 PT (coletadas nas três posições em Paracatu) foram analisadas quanto às frações de As.

De acordo como os resultados obtidos, observa-se certa uniformidade de distribuição de As nas frações avaliadas nos sedimentos coletados em Riacho dos Machados (Figura 16). As frações de As solúvel e As trocável apresentaram valores menores que o limite inferior de detecção para todos os sedimentos analisados. Este fato mostra que, mesmo nas amostras com altos teores totais, a disponibilidade do As é baixa em função da baixa solubilidade dos produtos finais do intemperismo.

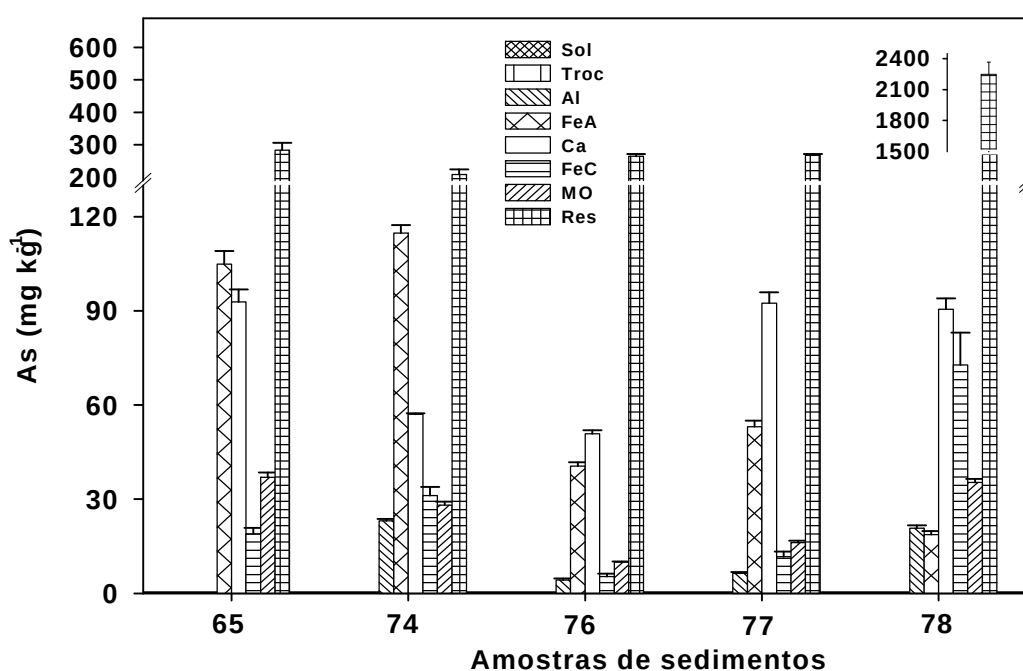


Figura 16 – Frações de arsênio em amostras de sedimentos coletadas em Riacho dos Machados. A barra indica o desvio padrão da média de três replicatas. Legenda: -Sol (As solúvel); -Troc (As trocável); -Al (As ligado ao Al); -FeA (As ligado aos óxidos de Fe amorfo); -Ca (As ligado a Carbonatos); -MO (As ligado à matéria orgânica); -FeC (As ligado aos óxidos de Fe cristalino); -Res (As residual).

De modo geral, os teores de As ligado ao Al foram baixos, sendo que a amostra 65 RM, localizada à jusante da área minerada, apresentou valor menor que o limite inferior de detecção. Possivelmente, os baixos teores de As ligado ao Al refletem a ausência de gibbsita nos sedimentos ou podem estar relacionados com a maior facilidade do As ser adsorvido pelos óxidos de Fe.

Os resultados obtidos para a fração As ligado à Fe amorfo, de modo geral superaram a fração ligada ao Al. Verifica-se uma grande variação entre os resultados, sendo que os valores foram mais elevados nas amostras 65 RM e 74 RM e a amostra 78 RM apresentou um menor valor. Este fato pode estar relacionado com condições redox do local de coleta. As amostras 65 RM e 74 RM foram coletadas em barramentos, que apresentam características redutoras, o que favorece a presença de óxidos de Fe amorfos. Já a amostra 78 RM foi coletada em um canal de drenagem, com condições mais oxidantes, conseqüentemente teores de óxidos de Fe cristalino mais elevados.

A fração As ligado à carbonatos apresentou valores variando de 50,82 mg.kg⁻¹ (amostra 76 RM) a 92,84 mg.kg⁻¹ (amostra 65 RM). Estes valores estão muito superiores aos encontrados para as amostras de solos da área em questão (Quadro 21). Este fato pode estar relacionado com a adição de carbonatos no controle de águas ácidas, propiciando, desta forma, o aumento dos teores de As ligado a carbonatos das amostras avaliadas.

Os teores de As ligado à Fe cristalino foram baixos em todas as amostras, inferiores aos valores obtidos para As ligado a Fe amorfo, exceto na amostra 78 RM. Conforme discutido anteriormente para as análises seqüenciais das amostras de solos, em função da ausência de um agente redutor, o extrator utilizado para determinação desta fração não foi eficiente, subestimando em muito os valores obtidos. Esperava-se que os teores de As ligado aos óxidos de Fe cristalino fossem elevados, em função da coloração dos sedimentos (amarelo-avermelhado) e também da grande capacidade de adsorção de As pelos óxidos de Fe.

A fração de As ligado à MO apresentou valores relativamente baixos em todas as amostras avaliadas. Este fato está relacionado com os baixos teores de MO nas amostras, principalmente nas amostras coletadas dentro da área minerada. Como esperado, as amostras que apresentaram maiores valores de As ligado à MO foram as que possuem maiores teores de matéria orgânica (Quadro 33).

Todas as amostras de sedimentos apresentaram valores elevados de As residual. Percentualmente a amostra 78 RM apresentou maior valor de As residual em relação às demais amostras (Figura 17). Estes resultados refletem principalmente a baixa mobilidade do As nos sedimentos, bem como a baixa eficiência do extrator utilizado para determinação de As ligado a Fe cristalino, superestimando a fração As residual.

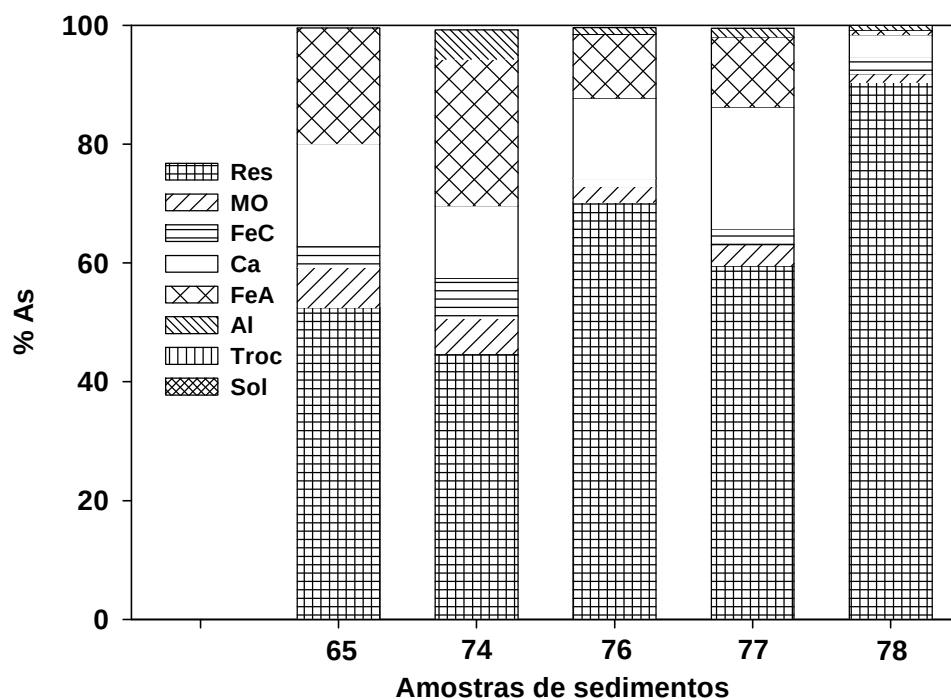


Figura 17 – Distribuição percentual das frações de arsênio em amostras de sedimentos coletadas em Riacho dos Machados. Legenda: -Sol (As solúvel); -Troc (As trocável); -Al (As ligado ao Al); -FeA (As ligado aos óxidos de Fe amorfo); -Ca (As ligado a Carbonatos); -MO (As ligado à matéria orgânica); -FeC (As ligado aos óxidos de Fe cristalino); -Res (As residual).

A distribuição de As nas frações avaliadas nas amostras coletadas em Santa Bárbara apresentou uma grande similaridade entre os resultados (Figuras 18 e 19).

As frações de As solúvel, As trocável e As ligado à Al apresentaram valores menores que o limite inferior de detecção. Isto indica que, mesmo com teores totais de As relativamente elevados, a disponibilidade do As é muito baixa nos sedimentos coletados à jusante da mina.

Com relação às demais frações avaliadas, verifica-se que: a fração As ligado à Fe amorfo apresentou valores variando de 81,27 a 83,27 mg.kg^{-1} , a fração As ligado à carbonatos valores variando de 37,64 a 29,31 mg.kg^{-1} , valores elevados para a fração As ligado a Fe cristalino (variando de 116,57 a 137,90 mg.kg^{-1}), valores muito baixos para a fração de As ligado à MO (variando de 2,00 a 3,00 mg.kg^{-1}) e valores muito elevados para a fração As residual.

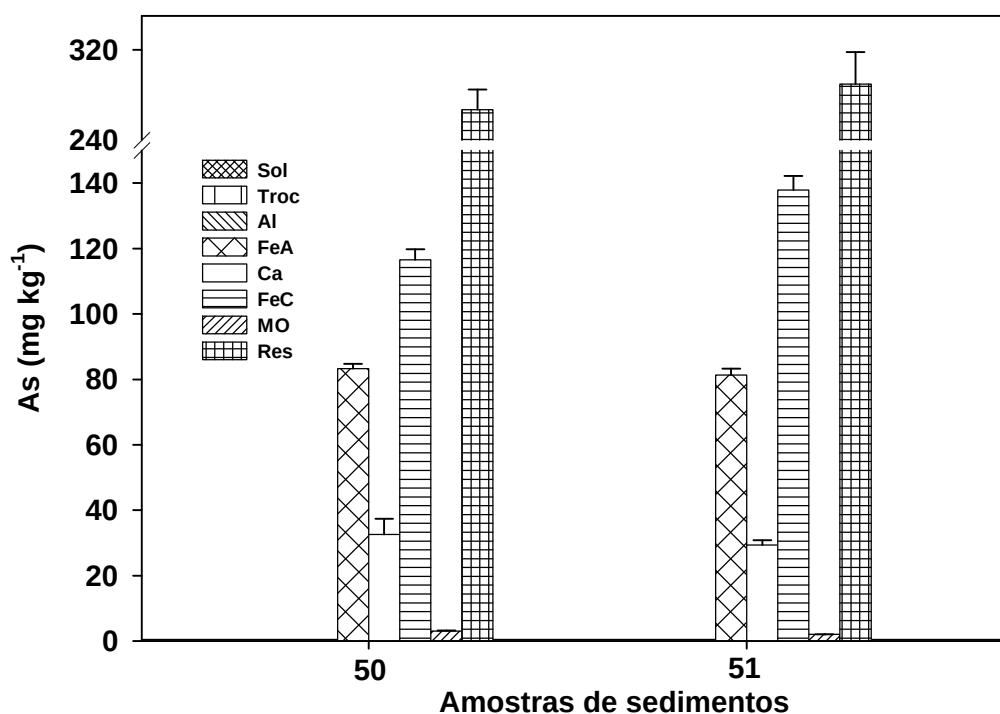


Figura 18 – Frações de arsênio em amostras de sedimentos coletadas em Santa Bárbara. A barra indica o desvio padrão da média de três replicatas. Legenda: -Sol (As solúvel); -Troc (As trocável); -Al (As ligado ao Al); -FeA (As ligado aos óxidos de Fe amorfo); -Ca (As ligado à Carbonatos); -MO (As ligado à matéria orgânica); -FeC – (As ligado aos óxidos de Fe cristalino); -Res (As residual).

As frações As ligado a óxidos de Fe amorfo e Fe cristalino apresentaram valores superiores às demais frações, com exceção da fração As residual. Este fato está relacionado com material de origem do local: Xistos grafitosos e carbonáticos, ricos em óxidos de Fe. Não obstante, como foram mencionados anteriormente, os valores encontrados para as frações As ligado Fe cristalino certamente estão subestimados, em função da baixa eficiência do extrator utilizado.

A homogeneidade nos resultados também foi mantida na distribuição percentual das frações como pode ser observado na Figura 19. A similaridade nos resultados pode ser em função da proximidade do local de coleta das amostras.

Valores elevados de As residual nos sedimentos novamente indicam que mesmo apresentando teores elevados de As total, a disponibilidade deste é baixa, devido a grande facilidade do arsênio ser adsorvido e formar complexos de baixa solubilidade nos sedimentos.

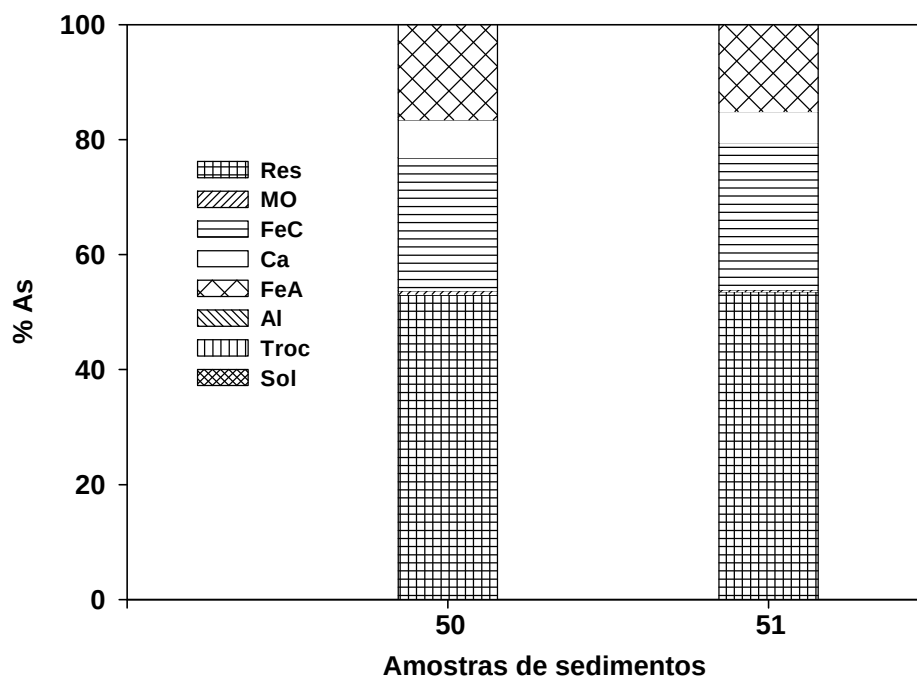


Figura 19 – Distribuição percentual das frações de arsênio em amostras de sedimentos coletadas em Santa Bárbara. Legenda: -Sol (As solúvel); -Troc (As trocável); -Al (As ligado ao Al); -FeA (As ligado ao Fe amorfo); -Ca (As ligado à Carbonatos); -MO (As ligado à matéria orgânica); -FeC (As ligado ao Fe cristalino); -Res (As residual).

Os resultados obtidos para as frações de As nos sedimentos coletados em Paracatu, revelaram valores muito baixos para As solúvel, As trocável e As ligado a Al, em praticamente todas as amostras. Somente a amostra 29 PT apresentou As solúvel ($3,81 \text{ mg.kg}^{-1}$), acima do limite de detecção do ICP-OES. A amostra 29 PT, refere-se a sedimento fino coletada às margens do córrego Rico, à jusante da mineração, e apresentou teores total e parcial de As elevados (Figura 15).

Em relação à fração As ligado a Fe amorfo, foram observados valores mais expressivos principalmente nas amostras coletadas à jusante (29PT e 30 PT) e dentro da mina (20 PT). Este fato é importante, pois estas amostras apresentaram menores valores de pH (Quadro 35), sendo seguramente afetadas pela drenagem ácida.

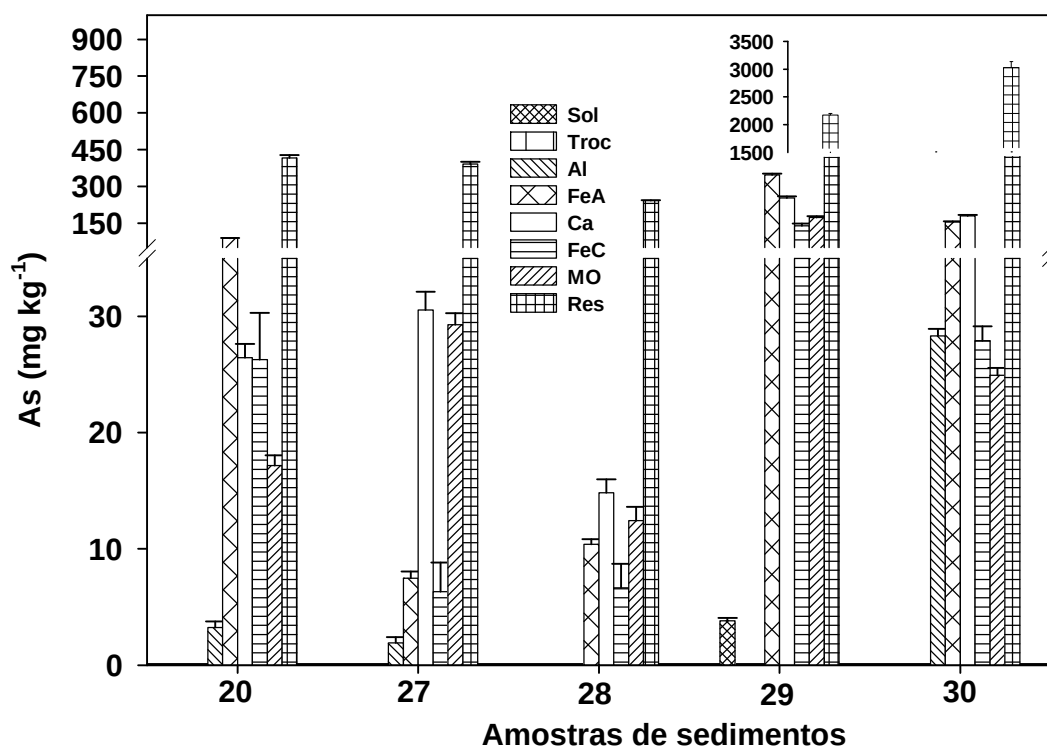


Figura 20 – Frações de arsênio em amostras de sedimentos coletadas em Paracatu. A barra indica o desvio padrão da média de três replicatas. Legenda: -Sol (As solúvel); -Troc (As trocável); -Al (As ligado ao Al); -FeA (As ligado aos óxidos de Fe amorfo); -Ca (As ligado à Carbonatos); -MO (As ligado à matéria orgânica); -FeC (As ligado aos óxidos de Fe cristalino); -Res (As residual).

Os valores obtidos em relação à fração As ligado a carbonatos variaram de 14,84 mg.kg⁻¹ (amostra 28 PT) a 253,29 mg.kg⁻¹ (amostra 29 PT). Embora a descrição geológica da área sugira a presença de carbonatos em pequena quantidade na rocha matriz, os valores elevados desta fração provavelmente não estão relacionados com a presença de carbonatos, tendo em vista os baixos valores de pH obtidos para estes sedimentos (Quadro 35). A amostra 29 PT e 30 PT apresentaram valores elevados desta fração talvez em função de sua localização, à jusante da mina, local de aporte de grande quantidade de sedimentos provenientes da área minerada.

Quanto à fração As ligado a óxidos de Fe cristalino, somente a amostra 29 PT apresentou valor elevado. Esperavam-se teores mais elevados desta fração, porém, como foi discutido anteriormente, a determinação de As ligado a Fe cristalino foi subestimada em função da ausência de agente redutor no

extrator utilizado. A grande diferença entre os valores encontrados para as amostras 29 PT e 30 PT se deve à granulometria do material. A amostra 29 PT refere-se a sedimento fino, (argila + silte = 35 %) e a amostra 30 PT refere-se a sedimento grosseiro, (argila + silte = 3 %); coletadas à jusante, às margens do córrego Rico. Supõe-se que a presença de óxidos de Fe é maior nos sedimentos mais finos (29 PT), o que contribuiu para valores mais elevados da fração As ligado a Fe cristalino.

De maneira geral, os valores obtidos para As ligado à MO foram baixos em todas as amostras avaliadas, o que está relacionado com o baixo teor de MO nestas amostras, conforme já discutido anteriormente.

Quanto à distribuição percentual das frações de As observaram-se valores muito elevados da fração As residual em todas as amostras avaliadas (Figura 21). Esta observação novamente indica baixa disponibilidade do As para o ambiente, apesar dos elevados teores de As total nos sedimentos.

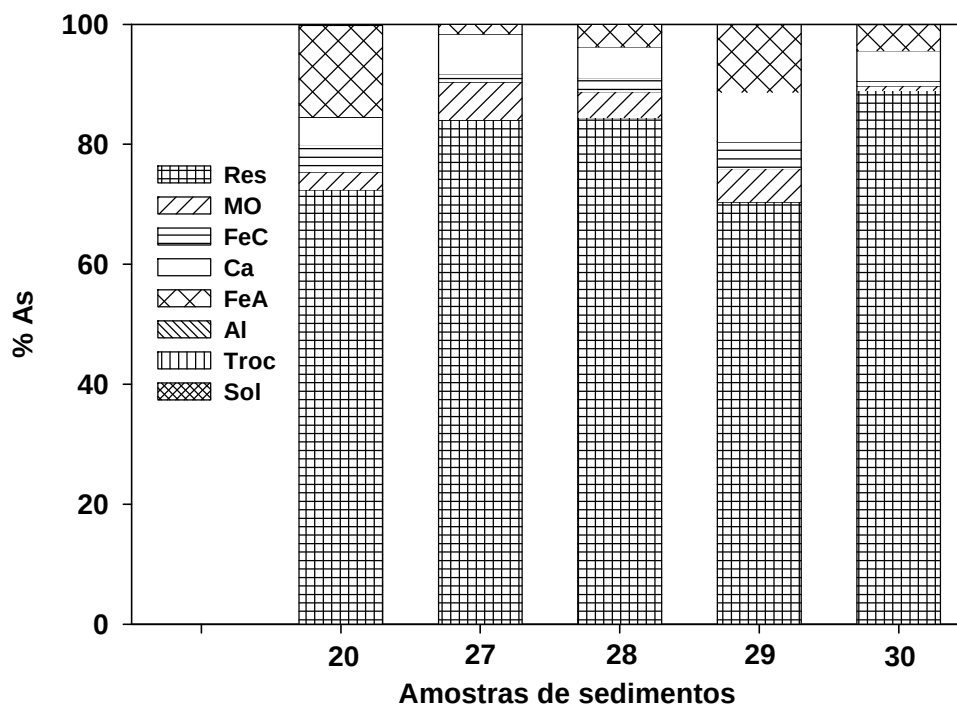


Figura 21 – Distribuição percentual das frações de arsênio em amostras de sedimentos coletadas em Paracatu. Legenda: -Sol (As solúvel); -Troc (As trocável); -Al (As ligado ao Al); -FeA (As ligado aos óxidos de Fe amorfo); -Ca (As ligado à Carbonatos); -MO (As ligado à matéria orgânica); -FeC (As ligado aos óxidos de Fe cristalino); -Res (As residual).

A realização de análises sequenciais de sedimentos coletadas nas áreas de estudo foi importante para indicar o grau de disponibilidade de As das amostras. KEON et al. (2001) reportam que a mobilidade e transporte do arsênio no ambiente são altamente influenciados pelas associações de As com a fase sólida dos solos e sedimentos. A análise sequencial é usualmente realizada em sedimentos para avaliação de impacto ambiental em processo de acidificação, mudança no potencial redox e mobilidade de poluentes (SAHUNQUILLO et al., 2003). De acordo com Van HERREWEGHE et al. (2003), a análise sequencial de As em sedimentos é importante para avaliar a mobilidade, a fitotoxicidade e o potencial risco de contaminação do ambiente.

De modo geral as frações de As solúvel e As trocável foram menores que o limite inferior de detecção do ICP-OES ($0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$), exceto na amostra 29 PT coletada à jusante da mina em Paracatu.

NIKOLAIDIS et al. (2003), trabalhando com sedimentos de lago contaminado, observaram que a quantidade de arsênio lixiviado diminui com o tempo como resultado da coprecipitação do As em óxidos de Fe. De acordo com WHALLEY et al. (1999), trabalhando com amostras do Estuário de Humber, no Mar do Norte, o arsênio apresenta uma forte associação com óxidos de Fe e a fração argila de sedimentos. DAUS et al. (1998) observaram alta sorção de arsenatos em hidróxidos de Fe sintéticos, indicando a formação de compostos de baixa solubilidade como a scorodita.

Com a exposição do material de origem, o processo de intemperismo é favorecido pela oxidação dos sulfetos presentes, promovendo a liberação de As que tende a formar compostos de baixa solubilidade com o Fe. Minerais secundários amorfos de As com Fe são formados como produtos do intemperismo, conferindo assim, menor mobilidade ao As. Com o tempo, os minerais amorfos tendem a se cristalizar, diminuindo ainda mais a solubilidade do As.

A fração de As não adsorvida nos solos e não precipitada na forma de minerais secundários de As, podem ser adsorvidos por oxi-hidróxidos de Fe e Al e pelos argilominerais presentes nos sedimentos (SMEDLEY & KINNIBURGH, 2002).

De acordo com PIERCE & MOORE (1982), os oxiânions de As (III) e As (V) são adsorvidos especificamente nos hidróxidos de Fe (III) tendo como

resultado a formação de complexos de superfície “*inner sphere*”. Complexos *inner sphere* são definidos como ligações covalentes entre um íon adsorvido e uma superfície reativa onde não existe nenhuma molécula de água de hidratação entre o íon adsorvido e a superfície do grupo funcional (SPOSITO, 1984)

Foram observados valores consideráveis de As ligado a Fe amorfo e cristalino em relação às outras frações. Este fato pode estar relacionado com a abundância de óxidos de Fe no material de origem (principalmente em amostras provenientes de Santa Bárbara). Entretanto, os valores encontrados para a fração As ligado a óxidos de Fe cristalino provavelmente se referem apenas ao As adsorvido na superfície dos óxidos de Fe, posto que a atuação do extrator utilizado (Citrato de potássio) se dá por complexação. A ausência de um agente redutor certamente não permitiu a extração de As coprecipitado com os óxidos de Fe. Assim sendo, supõe-se que os teores de As ligado a óxidos de Fe cristalinos foram subestimados.

Um ponto importante observado em todas as amostras avaliadas refere-se aos elevados valores encontrados para a fração As residual. Este fato sugere formas de baixa solubilidade nos sedimentos. Os baixos valores obtidos nas frações de As solúvel e As trocável corroboram esta hipótese. A baixa disponibilidade de As constatada nas amostras avaliadas pode estar relacionada principalmente com a coprecipitação ou formação de complexos de baixa solubilidade com compostos de Fe.

De maneira geral, as amostras de sedimentos coletadas à jusante e dentro das áreas mineradas apresentaram valores elevados de As em relação às amostras coletadas à montante, conforme também constatado por vários autores (HUDSON-EDWARDS et al., 1999; GARCIA-SANCHEZ & ALVAREZ AYUSO, 2003; BARONI et al., 2004).

Teores mais elevados de As à jusante de áreas estudadas podem indicar contaminação ambiental promovido pela atividade minerária. Não obstante, deve-se ressaltar que, por se tratarem de áreas anômalas, a maior parte das amostras coletadas à montante também apresentou teores elevados de As.

Segundo HUDSON-EDWARDS et al. (1999), fatores como erosão de rejeitos e estéreis ricos em elementos contaminantes, erosão e oxidação de

minérios e aluviões ricos em minerais sulfetados, dentre outros, contribuem para a elevação dos níveis de contaminantes de amostras coletadas à jusante de áreas mineradas.

SILVA et al. (2003), em estudos de geoestatística de uma mina abandonada em Portugal, relatam que as áreas de maior contaminação por As e Pb estão próximas a área minerada, sendo que o efeito de concentração tende a diminuir a medida que a distância da área central da mina aumenta. Este fato também foi relatado por BIRD et al (2003) em estudos de sedimentos afetados pela atividade minerária no noroeste da Romênia e leste de Hungria.

De acordo com os resultados de As total e As parcial para as amostras de sedimentos coletadas nas áreas estudadas observa-se que não há uma relação clara entre a distância do ponto de coleta e a concentração do elemento tóxico. Provavelmente esta relação seria mais evidente se a distância dos pontos de coleta em relação à área central de cada mineração fosse maior.

De modo geral, a contaminação de As em sedimentos ocorre principalmente na área de influência direta das minas (GARCIA-SANCHEZ & ALVAREZ-AYUSO, 2003). Estes autores reportam que a dispersão geoquímica do As ocorre de forma limitada à área minerada sendo que a baixa solubilidade da scorodita (produto de intemperismo) e a grande capacidade de adsorção dos oxi-hidróxidos de Fe são as principais causas. Isto foi observado principalmente em Santa Bárbara (Figura 14), onde mesmo amostras de sedimentos coletadas à jusante da mina, apresentaram baixos valores de As total. Por outro lado, as amostras coletadas à jusante da mineração em Paracatu (Figura 15), apresentaram valores muito elevados.

Fatores como tipo de mineração, cobertura vegetal, declividade e risco de erosão também influenciam de forma direta na dispersão de contaminantes. O tempo de atividade minerária, o teor do elemento tóxico (no caso o As) no minério, a quantidade de minério explorado, a disposição final dos rejeitos e estéreis dentre outros fatores naturais, também são determinantes no processo de contaminação da região onde está localizado o empreendimento.

Um importante fator relacionado ao impacto ambiental da mineração é a época da atividade na região. WONG et al. (1999) observaram que a atividade de mineração de ouro localizada em Goldenville – Nova Scotia Canadá intensificou o processo de contaminação de sedimentos. Avaliando teores de

As e Hg em camadas de sedimentos de um lago, observaram que a contaminação foi maior nas camadas correspondentes a períodos de atividades entre 1860 e 1945. Graças ao avanço tecnológico e a preocupação ambiental, espera-se que atividades de mineração mais recentes, tenham menor impacto à jusante. Em Paracatu, possivelmente, níveis elevados de As em sedimentos podem ter sido influenciados por atividades de garimpo anteriores à atual mineração. Os primeiros relatos de garimpo de ouro em aluviões na região, datam de 1722 (RPM, 1997).

O teor de As no minério explorado pode influenciar diretamente nos níveis de As dos sedimentos. Porém este fato não pode ser avaliado de forma isolada. Deve-se considerar o tipo de mineralização presente na rocha, a estrutura e granulometria dos minerais e os teores dos minerais acompanhantes. Rochas com minerais sulfetados (incluindo a arsenopirita) quando expostas ao ambiente oxidante e presença de umidade, geram águas ácidas, e estas contribuem grandemente para a liberação de elementos tóxicos para o ambiente. Caso o teor de carbonatos seja alto nessas rochas, o processo de geração de águas ácidas é limitado, contribuindo para uma menor contaminação do ambiente. Isto pode ser relacionado com os resultados das amostras coletadas em Santa Bárbara. Mesmo com níveis elevados de As no material de origem, os sedimentos coletados à montante e jusante apresentaram, de maneira geral, níveis baixos de As e pH acima de 5,0.

Por outro lado, em rochas que apresentam teores consideráveis de carbonatos e sulfetos, a drenagem ácida pode ocorrer pois normalmente a dissolução de carbonatos é mais lenta que a oxidação dos sulfetos (MELLO et al., 2000). Possivelmente, este fato tem relação com os resultados obtidos para as amostras de sedimentos coletados em Paracatu. Mesmo com a presença de carbonatos no material de origem, os sedimentos coletados à jusante da mina apresentaram valores de pH abaixo de 5,0 e teores elevados de As.

A quantidade de minério explorado e tipo de exploração também influenciam a dispersão de contaminantes. Observando as três regiões de estudo, nota-se que a mineração de Paracatu apresenta maior porte, abrangendo uma área total de influência direta relacionada ao meio biótico correspondente a 34 km². Esta área está restrita pelos limites naturais dos interflúvios (divisores) que são definidos pela sub-bacia do alto curso do

córrego São Domingos, abrangendo as sub-bacias dos afluentes da margem esquerda do mesmo córrego. Este fato, provavelmente propiciou valores elevados de As observados em sedimentos coletados à jusante dessa mineração, em comparação com as minerações localizadas em Santa Bárbara onde a mineração é subterrânea e Riacho dos Machados, onde a área minerada é bem menor.

Dentre os fatores que podem potencializar a contaminação, a disposição e tratamento final dos rejeitos e estéreis são de suma importância. Atualmente, todas as minerações são obrigadas por lei a apresentar e cumprir o plano de lavra onde está contemplado o tratamento e destinos finais dos rejeitos e estéreis. Neste plano, são propostas medidas com cronograma de ação definido para minimização dos impactos ambientais. Na maioria das vezes, os rejeitos e estéreis são dispostos em barragens de contenção ou em pilhas (bota foras) onde são observadas as características do material, com o intuito de evitar a contaminação à jusante do empreendimento pelo processo de lixiviação. Cuidados como adição de carbonatos, compactação do material, controle da drenagem, construção de barragens de contenção, etc, são medidas mitigadoras que vêm sendo adotadas pela maioria dos empreendimentos minerários.

4.3. Amostras de materiais sulfetados

4.3.1. Análises físicas

De acordo com os resultados da análise textural das amostras, observa-se que a maior parte dos materiais sulfetados de Riacho dos Machados variam de arenoso a franco-arenoso, apresentando teores de argila muito baixos (Quadro 36).

Houve pouca variação na densidade de partículas das amostras de materiais sulfetados (Quadro 36). O valor médio de densidade de partículas de todas as amostras de Riacho dos Machados é de $2,69 \text{ g.cm}^{-3}$ sendo o desvio padrão de 0,04.

Quadro 36 – Resultados de análises físicas (granulometria em % e densidade de partícula em g.cm⁻³) de amostras de materiais sulfetados coletados em Riacho dos Machados, Santa Bárbara e Paracatu

	Amostra	Descrição	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila	Classe Textural	Densidade
Riacho dos Machados	80 RM	Estéril	58	20	18	4	Areia-Franca	2,74
	82 RM	Estéril	52	24	20	4	Areia-Franca	2,73
	85 RM	Estéril	47	27	20	6	Franco-Arenosa	2,63
	88 RM	Rejeito	50	25	24	1	Areia-Franca	2,65
	90 RM	Minério	44	27	22	7	Franco-Arenosa	2,73
	91 RM	Minério	51	30	17	2	Areia-Franca	2,68
	92 RM	Minério	68	20	11	1	Areia	2,71
Santa Bárbara	93 RM	Minério	57	26	15	2	Areia-Franca	2,67
	58 SB	Rejeito	24	58	15	3	Areia-Franca	2,91
	59 SB	Rejeito	20	60	18	2	Areia-Franca	2,89
	60 SB	Rejeito	18	60	21	1	Areia-Franca	2,93
	61 SB	Estéril	63	15	21	1	Areia-Franca	3,01
Paracatu	62 SB	Minério	56	31	12	1	Areia-Franca	3,15
	18 PT	Estéril	35	15	45	5	Franco Arenosa	2,80
	19 PT	Estéril	30	15	46	9	Franco	2,74
	33 PT	Minério	30	12	55	3	Franco Siltosa	3,07
	34 PT	Minério	59	10	29	2	Franco Arenosa	2,79
	35 PT	Minério	62	8	29	1	Franco Arenosa	2,71

Todos os materiais sulfetados de Santa Bárbara apresentam textura grosseira (Quadro 36), ou seja, areia franca, com teores muito baixos de argila (1 a 3%).

O valor médio de densidade de partículas de todas as amostras de Santa Bárbara é de 2,98 g.cm⁻³ sendo o desvio padrão de 0,11. Os valores de densidade dos materiais de Santa Bárbara em relação aos demais refletem o maior conteúdo de óxidos de ferro nestas amostras, conforme discutido anteriormente.

Foram observados elevados percentuais de silte nas amostras 33 PT, 18 PT e 19 PT e valores maiores de areia grossa nas amostras 34 PT e 35 PT. (Quadro 36). Teores elevados de silte nos materiais sulfetados de Paracatu

estão relacionados com o material de origem: filitos carbonosos. Os teores de argila, apesar de baixos, foram maiores em relação aos materiais sulfetados das outras áreas. O valor médio de densidade de partículas para as amostras de Paracatu foi de $2,82 \text{ g.cm}^{-3}$ com desvio padrão de 0,14.

A determinação da granulometria do material sulfetado é importante no sentido da caracterização. Quanto menor o tamanho dos minerais presentes nos materiais, maior a superfície específica e conseqüentemente maior será a reatividade. Espera-se que o processo de oxidação de sulfetos seja mais rápido e conseqüentemente maior quantidade de As lixiviado em amostras com maior teor de argila. Obviamente, outros fatores devem ser considerados como o tipo, cristalinidade e percentual de sulfetos bem como os minerais acompanhantes presentes no material avaliado.

4.3.2. Balanço ácido base (BAB) e pH

O comportamento das amostras coletadas em Riacho dos Machados foi semelhante, ou seja, valores de BAB positivo (Quadro 37). Estes resultados estão de acordo com os valores de pH das amostras, muito baixos ($\text{pH} < 4,0$), que sugerem processo de oxidação dos sulfetos e como conseqüência, drenagem ácida.

FONSECA (1993), trabalhando com amostras de materiais provenientes da mesma região de Riacho dos Machados observaram-se dois tipos litológicos principais; o xisto aluminoso (XAL) dividido em quatro tipos petrográficos (biotita xisto, milonito clorítico, milonito muscovítico, quartzo - muscovita xisto) e xisto quartzo feldspático (XQF) dividido em três tipos petrográficos (quartzo – plagioclásio – flogopita xisto, quartzo, plagioclásio muscovita xisto e quartzo muscovita xisto). Os minérios são representados principalmente pelo quartzo muscovita xisto dos dois tipos litológicos (XAL e XQF), que apresentam além de muscovita e quartzo, sulfetos (pirrotita e arsenopirita), remanescentes de plagioclásio, clorita e biotita, além de minerais acessórios como rutilo, turmalina, carbonato, epídoto, zircão e titanita.

Quadro 37 – Valores de potencial de acidificação (P.A.), potencial de neutralização (P.N.), balanço ácido base (BAB) em mol.kg⁻¹ e pH das amostras coletadas em Riacho dos Machados, Santa Bárbara e Paracatu

	Amostra	Tipo Material	P.A. mol.kg ⁻¹	P.N. mol.kg ⁻¹	BAB mol.kg ⁻¹	pH
Riacho dos Machados	80 RM	Estéril	1,33 (± 0,01)	0,32 (± 0,03)	1,01 (± 0,04)	3,80 (± 0,03)
	82 RM	Estéril	1,20 (± 0,03)	0,31 (± 0,02)	0,89 (± 0,01)	3,99 (± 0,02)
	85 RM	Estéril	1,36 (± 0,03)	0,64 (± 0,02)	0,72 (± 0,05)	3,62 (± 0,04)
	88 RM	Rejeito	1,27 (± 0,02)	0,15 (± 0,03)	1,12 (± 0,01)	3,48 (± 0,03)
	90 RM	Minério pouco oxidado	1,22 (± 0,01)	0,57 (± 0,01)	0,65 (± 0,01)	3,19 (± 0,05)
	91 RM	Minério (+) oxidado	1,34 (± 0,03)	0,25 (± 0,03)	1,10 (± 0,02)	3,88 (± 0,06)
	92 RM	Minério pouco oxidado	1,51 (± 0,04)	0,57 (± 0,01)	0,94 (± 0,03)	3,14 (± 0,02)
	93 RM	Minério (-) Oxidado	1,59 (± 0,02)	0,40 (± 0,01)	1,19 (± 0,02)	2,80 (± 0,05)
Santa Bárbara	58 SB	Rejeito	0,88 (± 0,01)	2,93 (± 0,04)	-2,05 (± 0,04)	7,68 (± 0,03)
	59 SB	Rejeito	0,85 (± 0,05)	3,13 (± 0,04)	-2,28 (± 0,05)	8,30 (± 0,03)
	60 SB	Rejeito	0,50 (± 0,03)	3,13 (± 0,02)	-2,62 (± 0,02)	8,39 (± 0,02)
	61 SB	Estéril	1,11 (± 0,02)	1,85 (± 0,02)	-0,75 (± 0,01)	8,63 (± 0,02)
	62 SB	Minério	1,29 (± 0,02)	1,74 (± 0,02)	-0,45 (± 0,01)	8,37 (± 0,03)
Paracatu	18 PT	Estéril recente	0,88 (± 0,05)	3,60 (± 0,06)	-2,72 (± 0,06)	8,08 (± 0,03)
	19 PT	Estéril antigo	1,15 (± 0,05)	0,35 (± 0,04)	0,80 (± 0,02)	6,63 (± 0,10)
	33 PT	Minério (+) oxidado	1,22 (± 0,03)	0,84 (± 0,02)	0,39 (± 0,02)	5,01 (± 0,03)
	34 PT	Minério B2 (-) oxidado	1,48 (± 0,03)	1,08 (± 0,02)	0,40 (± 0,01)	4,78 (± 0,04)
	35 PT	Minério "calha" (-) oxidado	1,46 (± 0,06)	1,31 (± 0,04)	0,15 (± 0,03)	5,00 (± 0,03)

De acordo com a composição mineralógica, relatada por FONSECA (1993), observa-se que os carbonatos configuram como minerais acessórios, ou seja, os teores nos minérios são muito baixos, não contribuindo de forma significativa para a elevação dos valores de P.N. dos materiais avaliados. O BAB dessas amostras sugere que a pirrotita e arsenopirita estão presentes em quantidades suficientes para superar o efeito neutralizante dos carbonatos daí os baixos valores de pH observados.

Todas as amostras provenientes de Santa Bárbara apresentaram comportamento semelhante, ou seja, valores negativos de BAB. (Quadro 37). As amostras de rejeitos apresentaram valores absolutos de P.N. maiores em relação às amostras de estéril e minério. Isto porque os rejeitos produzidos na mineração são tratados com corretivos (calcário) com intuito de prevenir

eventual drenagem ácida pela oxidação de sulfetos, antes de serem encaminhadas para a barragem de rejeitos.

De acordo com a descrição de lâminas petrográficas para caracterização mineralógica de amostras de minérios da mesma procedência da amostra 62 SB (Grupo Nova Lima, Formações ferríferas bandadas e xistos grafitosos), DANIEL (2000) observou a presença abundante de carbonatos além de sulfetos como a pirrotita e a arsenopirita. Portanto, os valores negativos de BAB para todas as amostras, mesmo para aquelas que não receberam corretivos (estéril e minério) devem-se à presença de carbonatos, o que explica os elevados valores de pH observados.

Apenas a amostra de estéril 18 PT, apresentou comportamento diferente dos demais materiais sulfetados coletados em Paracatu, com valor de BAB negativo (Quadro 37). A amostra 18 PT trata-se de estéril pouco oxidado, que recebeu aplicação de grande quantidade de corretivos (calcário) com intuito de reduzir ou minimizar os problemas relacionados à oxidação de sulfetos. A adição de calcário explica o elevado pH deste material (8,08), muito superior aos valores obtidos para as demais amostras.

A amostra 19 PT, apesar de ser do mesmo tipo de material (estéril), apresentou comportamento diferente da amostra 18 PT. A amostra 19 PT trata-se de um material mais oxidado, que foi coletado em uma área que recebeu calcário no passado. Possivelmente, a oxidação dos sulfetos presentes no estéril em conjunto com a dissolução natural dos carbonatos presentes no calcário contribuiu para a redução do P.N. do material com o tempo. Em consequência, o material ainda apresenta potencial de geração de águas ácidas. Vale ressaltar, ainda, que o teor de sulfetos nesta amostra é ligeiramente superior em relação à amostra 18 PT a julgar pelos valores de P.A. obtidos.

DANIEL (2000), descrevendo lâminas petrográficas para caracterização mineralógica de amostras de minérios da mesma procedência das amostras de 33 PT, 34 PT e 35 PT (Formação Paracatu, Fácies Morro do Ouro), observou a presença dos seguintes minerais e o seu percentual volumétrico (composição modal): sericita (50-70%), quartzo (10 – 20%) , carbonato (2-15%), feldspato (1-3%), opacos (arsenopirita, pirita, calcopirita, pirrotita e ilmenita) (~5%) e outros minerais (~1%). Portanto, a presença de opacos explica os valores de

P.A. mais elevados nessas amostras, ao passo que a presença de carbonatos responde pelos valores de P.N. Para a amostra 33 PT os valores de P.N. e P.A. foram menores em relação às demais amostras de minério. Esta observação pode ser explicada pelo fato da amostra 33 PT ser de um minério onde parte dos sulfetos já oxidou.

A determinação do BAB trata-se de uma técnica preditiva da drenagem ácida. É utilizada na recuperação de áreas degradadas como uma ferramenta para determinar a quantidade de material alcalino necessária para neutralizar a acidez gerada nos substratos sulfetados. Segundo MELLO et al. (2000), a estimativa do BAB é pouco confiável em materiais que apresentam consideráveis teores de sulfetos e carbonatos. Os autores reportam que há diferença na cinética das reações, sendo que os sulfetos podem gerar águas ácidas mesmo na presença de carbonatos em amostras com BAB negativo, pois a oxidação biológica de sulfetos é normalmente mais rápida que a dissolução de carbonatos. Por outro lado, a drenagem pode não ser ácida em amostras com valores baixos e positivos de BAB, se os sulfetos forem estáveis e de oxidação muito lenta. Neste tipo de amostras é importante a realização de testes dinâmicos de lixiviação ou intemperismo simulado.

4.3.3. Determinação dos teores de As e S e relação As/S

Em todas amostras de materiais sulfetados os teores de arsênio são elevados, sendo que, de maneira geral, os teores são maiores em minérios, seguidos de rejeito e estéreis (Quadro 38).

O menor teor de As encontrado para as amostras provenientes de Riacho dos Machados foi na amostra 91 RM que refere-se a um minério bastante oxidado. O teor mais baixo nesta amostra pode estar relacionado com o seu grau de intemperismo que proporcionou a liberação de parte de As e S, além de outros elementos durante o processo de oxidação dos sulfetos presentes no material. Avaliando as amostras de minérios observa-se que quanto menos oxidada a amostra, maior o teor de As e S.

Quadro 38 – Teores de As e S em mg.kg⁻¹ e relação As/S de amostras de materiais sulfetados coletados em Riacho dos Machados, Santa Bárbara e Paracatu

Amostra	Tipo de material		As mg.kg ⁻¹	S mg.kg ⁻¹	As / S
Riacho dos Machados	80 RM	Estéril	3.198,24 (±205,40)	15.502,52 (± 648,32)	0,21 (± 0,001)
	82 RM	Estéril	3.689,46 (±129,62)	10.055,13 (± 71,36)	0,37 (± 0,01)
	85 RM	Estéril	4.824,26 (±71,91)	30.249,46 (± 558,49)	0,16 (± 0,01)
	88 RM	Rejeito	6.763,96 (±105,52)	16.978,75 (± 128,93)	0,40 (± 0,01)
	90 RM	Minério pouco oxidado	6.816,64 (±115,80)	20.300,39 (± 689,52)	0,34 (± 0,01)
	91 RM	Minério (+) oxidado	2.987,26 (±81,22)	17.825,33 (± 624,86)	0,17 (± 0,001)
	92 RM	Minério pouco oxidado	11.100,59 (±237,88)	101.868,40 (± 1.881,27)	0,11 (± 0,001)
	93 RM	Minério (-) Oxidado	46.493,50 (±857,28)	422.114,50 (± 5.680,15)	0,11 (± 0,001)
Santa Bárbara	58 SB	Rejeito recente	6.297,45 (± 323,13)	9.729,17 (± 86,38)	0,65 (± 0,03)
	59 SB	Rejeito superfície	53.069,29 (±1.689,45)	64.175,54 (± 1070,29)	0,83 (± 0,03)
	60 SB	Rejeito sub-superfície	7.718,93 (± 90,43)	13.670,47 (± 493,83)	0,57 (± 0,03)
	61 SB	Estéril	2.524,81 (± 59,88)	14.872,28 (± 634,85)	0,17 (± 0,001)
	62 SB	Minério	33.133,27 (± 1.528,20)	71.463,42 (± 691,42)	0,46 (± 0,02)
Paracatu	18 PT	Estéril recente	2.508,48 (± 136,77)	9.328,83 (± 121,44)	0,27 (± 0,01)
	19 PT	Estéril antigo	1.587,98 (± 57,42)	5.875,65 (± 104,60)	0,27 (± 0,01)
	33 PT	Minério B2 (+) oxidado	1.824,74 (± 33,83)	3.495,12 (± 70,21)	0,52 (± 0,001)
	34 PT	Minério B2 (-) oxidado	4.040,39 (± 74,83)	18.125,41 (± 768,44)	0,22 (± 0,01)
	35 PT	Minério B2 “calha” (-) oxidado	2.643,79 (± 52,41)	7.919,40 (± 35,26)	0,33 (± 0,01)

Quanto aos valores observados da relação As/S, os menores valores observados (0,11) foram nos minérios 92 RM e 93 RM e o maior valor (0,40) no rejeito 88 RM, para os materiais provenientes de Riacho dos Machados.

Em todas as amostras de materiais sulfetados provenientes de Santa Bárbara, os teores de arsênio são elevados, sendo maiores nas amostras 59 SB, coletada na superfície da barragem de rejeito, e 62 SB, referente a minério (Quadro 38). O menor teor de As encontrado foi na amostra 61 SB que refere-se a amostra de estéril. Quanto aos rejeitos observou-se uma variação muito grande entre as amostras sugerindo elevado grau de heterogeneidade dos materiais depositados na barragem de rejeitos, em diferentes épocas.

O menor valor obtido para a relação As/S (0,17), foi na amostra de estéril (61 SB) e o maior valor (0,83) na amostra de rejeito (59 SB) para os materiais de Santa Bárbara. Este resultado não surpreende, já que a concentração de sulfetos é muito menor no estéril em relação as amostras de minério. Por outro lado, parece haver um enriquecimento de As nas amostras de rejeito em relação ao minério.

Os teores de arsênio também são elevados nas amostras de materiais sulfetados provenientes de Paracatu. De modo geral, os teores foram maiores nas amostras de minério B2 (Quadro 38). O menor teor de As foi encontrado na amostra 19 PT que refere-se a amostra de estéril antigo mais oxidado. No estéril recente (18 PT) os valores de As e S são maiores. Este fato pode estar relacionado com o grau de intemperismo do material e, conseqüentemente, a liberação de As pela oxidação de sulfetos.

Verifica-se grande variação da relação As/S, entre as amostras de minérios, sendo o maior valor (0,52) na amostra mais oxidada. Isto sugere uma certa concentração de As com a oxidação da amostra. Possivelmente, graças à retenção do As pelos óxidos de ferro que se formam durante o processo de oxidação, ao passo que o enxofre é mais facilmente lixiviado como sulfato.

A relação As/S é importante, pois pode indicar a quantidade aproximada de sulfetos contendo arsênio no material sulfetado. Materiais sulfetados com relações de As/S menores tendem a menores teores de arsenopirita que materiais com relações de As/S maiores. A relação As/S pode ser importante também no sentido de indicar materiais sulfetados que quando expostos ao ambiente apresentam maior risco de liberação de As.

4.3.4. Testes de lixiviação das amostras de materiais sulfetados

Amostras provenientes de Riacho dos Machados

Foram realizadas testes de lixiviação com 8 amostras provenientes de Riacho dos Machados sendo: 03 amostras de estéril (80 RM, 82 RM e 85 RM) 01 amostra de rejeito (88 RM) e 04 amostras de minério (90RM, 91 RM, 92 RM e 93 RM).

Amostra de Estéreis

As quantidades acumuladas de As e Fe mobilizadas nas colunas de lixiviação, foram muito baixas para todas as amostras de estéreis provenientes de Riacho dos Machados (Figuras 22 a 24). Isto se deve a duas razões principalmente: (1) baixa taxa de oxidação dos sulfetos, como é o caso da amostra 80 RM onde a lixiviação de enxofre é pequena (Figura 22) ou (2) à retenção do As pelos óxidos de Fe que precipitam imediatamente após a oxidação de sulfetos, como é o caso das amostras 82 RM e 85 RM (Figuras 23 e 24). Nestas amostras, a lixiviação de enxofre é alta, caracterizando uma alta taxa de oxidação de sulfetos. No entanto a lixiviação de Fe é muito baixa, possivelmente devido à precipitação dos óxidos de Fe que retêm o As no interior das colunas de lixiviação. Estes resultados revelam um mecanismo de concentração do As na fase sólida, na medida em que as amostradas são oxidadas, ressaltando o papel dos óxidos de Fe na retenção do As por mecanismos de adsorção ou co-precipitação conforme sugerido por vários autores (JACOBS et al., 1970; PIERCE & MOORE, 1980; LIVESEY & HUANG, 1981; PIERCE & MOORE, 1982; ELKHATIB et al., 1984, SAKATA, 1987; FULLER et al., 1993; WILKIE & HERING, 1996, CORWIN, 1999).

Este mecanismo de retenção do As pelos óxidos de Fe, concentrando-o na fase sólida, revela-se para todas as amostras de estéreis, independentemente da taxa de oxidação dos sulfetos. Isto pode ser verificado comparando-se as relações As/S nos lixiviados (Figuras 22 a 24) e nos materiais originais (Quadro 38). Esta relação foi de aproximadamente 0,075 para os teores acumulados após 70 dias de lixiviação, cerca de 30 % do valor original de 0,21 na amostra 80 RM. Nas amostras 82 RM e 85 RM, com

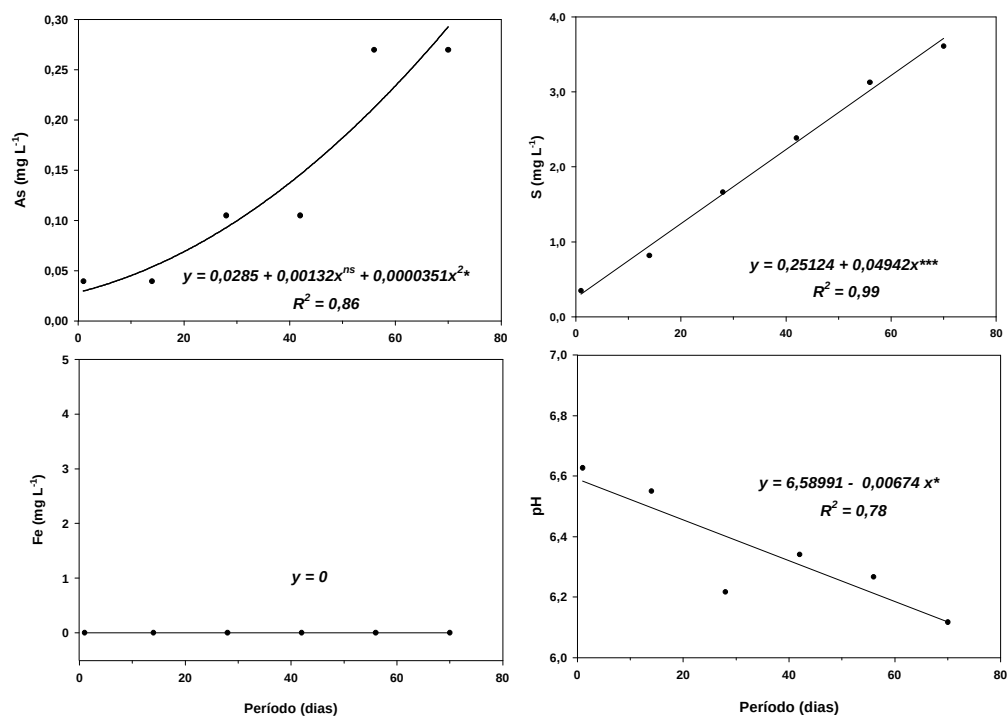


Figura 22 – Liberação de arsênio, enxofre, ferro e variação do pH, em função do tempo, em lixiviado da amostra de estéril 80 RM coletado em Riacho dos Machados – MG.

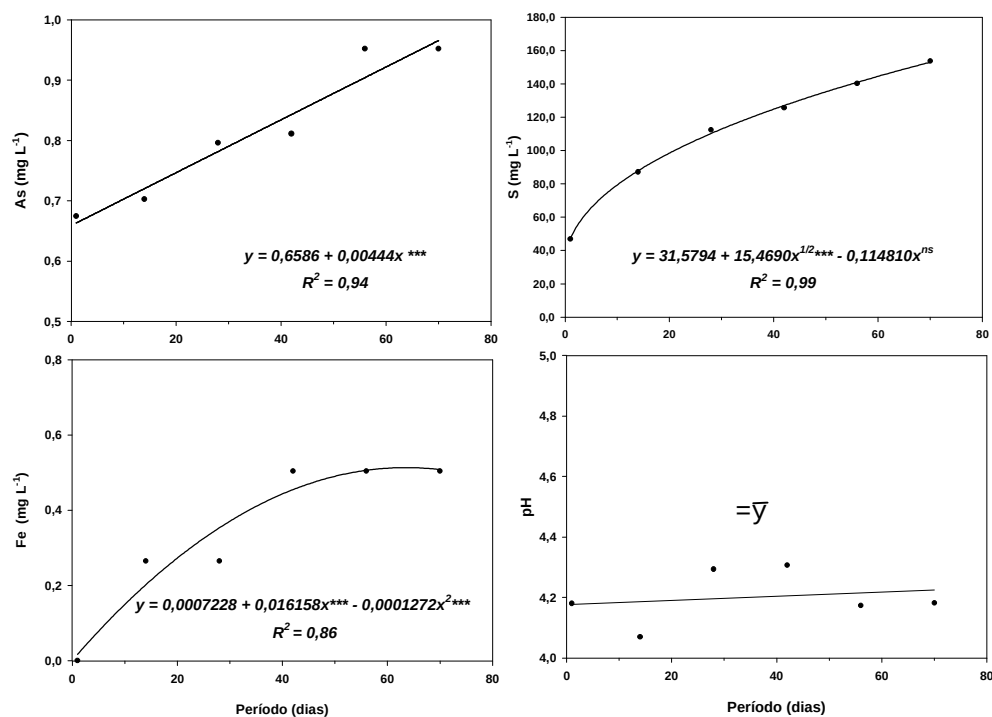


Figura 23 – Liberação de arsênio, enxofre, ferro e variação do pH, em função do tempo, em lixiviado da amostra de estéril 82 RM coletado em Riacho dos Machados – MG.

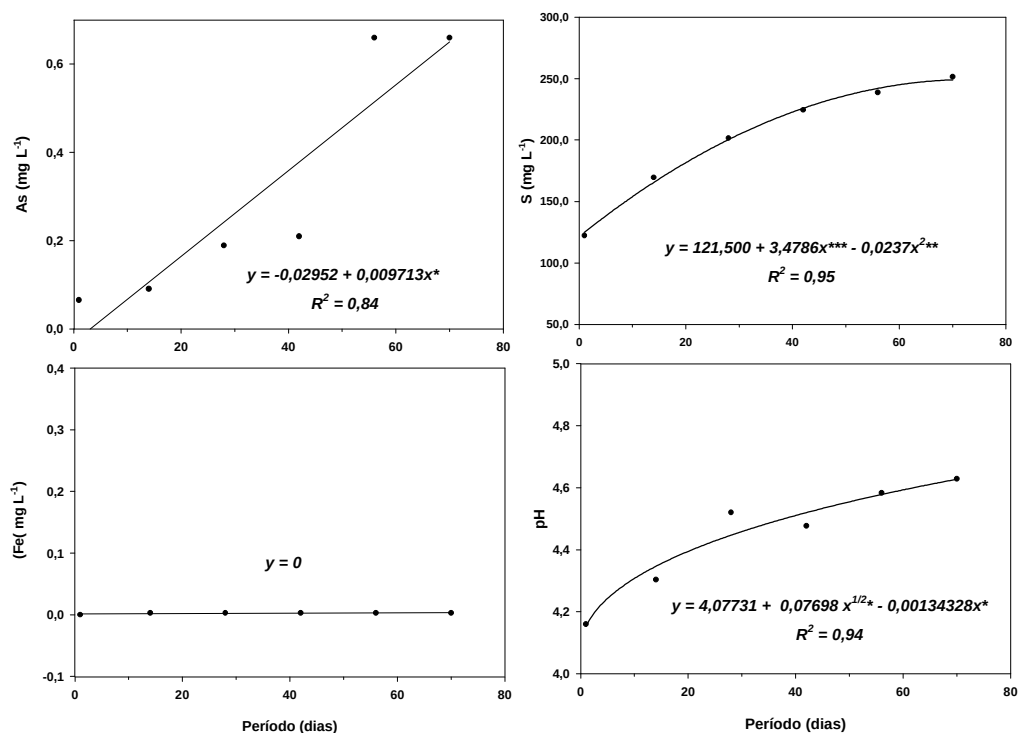


Figura 24 – Liberação de arsênio, enxofre, ferro e variação do pH, em função do tempo, em lixiviado da amostra de estéril 85 RM coletado em Riacho dos Machados – MG.

maiores taxas de oxidação dos sulfetos, esta relação sofre um decréscimo ainda mais substancial de 0,37 e 0,16 nos materiais originais (Quadro 38) para aproximadamente 0,006 e 0,003 nos lixiviados ao final do período dos testes de lixiviação, respectivamente. Esses dados dão uma dimensão da magnitude do efeito concentrador do As na fase sólida pela oxidação de materiais sulfetados.

Vale salientar que este é um mecanismo “natural” de prevenção da mobilização do arsênio para os recursos hídricos, limitando sobremaneira sua dispersão em áreas contaminadas. Obviamente este mecanismo deve ser tanto mais eficiente quanto maior teor de ferro presente no material e quanto mais alto for o pH, já que depende da precipitação de oxi-hidróxidos de ferro. No presente caso, apesar dos valores de pH relativamente baixos para algumas amostras (82RM e 85 RM), supostamente o pH foi suficientemente elevado para promover a precipitação do Fe liberado pela oxidação dos sulfetos ferrosos.

Vale, ainda, salientar que as análises de BAB (Quadro 37) sugerem um potencial de geração ácida semelhante para essas amostras de estéreis com

valor ligeiramente superior para a amostra 80 RM, seguida da amostra 82 RM e finalmente a amostra 85 RM com menor valor. No entanto, os resultados dos testes de lixiviação revelam comportamento muito diferente da amostra 80 RM em relação às demais. Estes resultados ressaltam uma vez mais que as análises de BAB e a relação de teores totais de As/S nos materiais são úteis apenas como uma estimativa do potencial de geração de águas ácidas e de liberação do As, mas não têm qualquer relação com a cinética da drenagem ácida, reafirmando a importância dos testes de lixiviação para uma avaliação mais segura da mobilização de As no ambiente.

Amostra de rejeito

A amostra 88 RM apresentou uma baixa oxidação do material sulfetado, mas constante com tempo, haja visto o aumento da lixiviação de enxofre, arsênio e ferro e queda do pH ao longo do tempo (Figura 25).

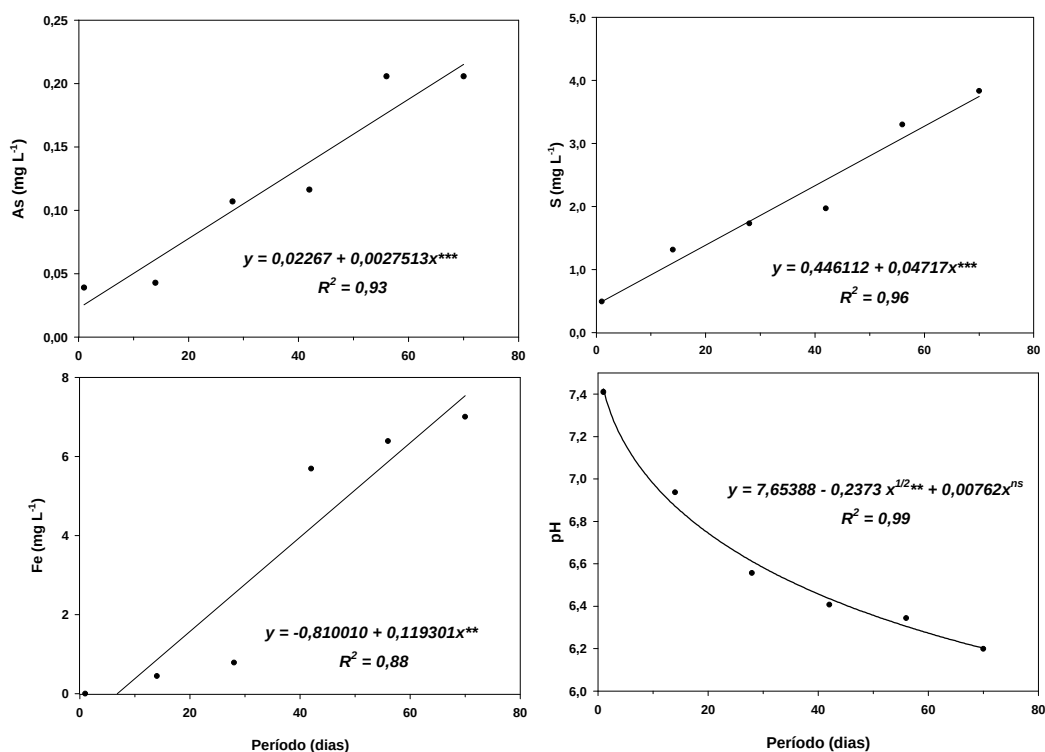


Figura 25 – Liberação de arsênio, enxofre, ferro e variação do pH, em função do tempo, em lixiviado da amostra de rejeito 88 RM coletado em Riacho dos Machados – MG.

O pH na faixa da neutralidade (~7) é devido à adição de calcário que o rejeito recebe para evitar lixiviação de metais pesados; diminuindo assim a atividade biológica que cataliza o processo de oxidação de sulfetos. Observou-se um decréscimo acentuado do pH, pois a variação foi numa faixa de pH próxima da neutralidade (7,4 para 6,2). Uma pouco de H^+ gerado pela oxidação do material sulfetado é suficiente para causar essa variação, já que a textura do material é muito arenosa (1% de argila), e conseqüentemente baixa capacidade tamponante do material.

Apesar desta amostra apresentar um valor de BAB relativamente alto (Quadro 37), as lixiviações de ferro, arsênio e enxofre foram baixas. Isto pode estar relacionado ao elevado pH dos lixiviados. Apesar do pH da suspensão do rejeito em água ser baixo (Quadro 37), os pH's dos lixiviados foram altos com tendência de decréscimo. Tal discrepância revela que, possivelmente, ocorreram processos de neutralização no período em que a amostra ficou armazenada entre a determinação inicial do pH e os testes de lixiviação. A presença de carbonatos promove um aumento do pH, podendo ocorrer a precipitação de oxi-hidróxidos férricos sobre os cristais de sulfetos, limitando sua oxidação adicional, em um processo conhecido como microencapsulação da pirita (EVANGELOU, 1995).

Amostras de minérios

A amostra 90 RM apresentou uma baixa lixiviação de arsênio, enxofre e ferro e uma diminuição nos valores de pH ao longo do tempo (Figura 26). A oxidação dos sulfetos presentes na amostra foi baixa, mas constante com tempo, haja visto o aumento contínuo. Este fato pode ser observado comparando a relação As/S caindo de 0,34 do material original para aproximadamente 0,0375 e no lixiviado ao final do período de lixiviação. Trata-se de um material pouco oxidado sendo que, a tendência com o passar do tempo é um decréscimo do pH, o que contribuirá para o aumento da lixiviação do As, Fe e S.

A amostra 91 RM apresentou uma alta oxidação do material sulfetado, mas constante com o tempo, haja visto a alta concentração de enxofre nos lixiviados, (Figura 27). Observou-se um decréscimo do pH ao longo do tempo,

podendo ser consequência da oxidação de sulfetos e, portanto, geração de águas ácidas.

O aumento, ao longo do tempo, na taxa de lixiviação de ferro pode estar associado ao decréscimo do pH observado. A diminuição do pH favorece a solubilização do Fe na solução. Observou-se também que a lixiviação de As foi baixa, porém crescente ao longo do tempo. Parte do As liberado na solução pelo processo de oxidação pode precipitar com oxi-hidróxidos de Fe amorfos. Este fato pode contribuir para a diminuição da lixiviação de As.

As amostras 92 RM e 93 RM também apresentaram uma alta oxidação do material sulfetado, haja visto a alta concentração de enxofre, arsênio e ferro nos lixiviados, e queda no pH (Figuras 28 e 29). Em ambos os casos, observaram-se um decréscimo significativo no pH, tendendo a estabilização próxima ao pH=2,0. O H^+ gerado pela oxidação do material sulfetado foi suficiente para causar queda no pH. A taxa de oxidação de sulfetos foi alta nas amostras 92 RM e 93 RM, o que pode ser observado comparando a relação As/S de 0,11 dos materiais originais para aproximadamente 0,077 e 0,23 nos lixiviados ao final do período de lixiviação, respectivamente.

A alta taxa de lixiviação de ferro está associada ao pH que o minério apresentou (3,3 a 2,1), durante o processo de lixiviação. Esta faixa de pH é favorável a sua solubilização na forma de íons Fe^{3+} .

A grande quantidade de arsênio lixiviado pode ser devido à não retenção pela co-precipitação de arsênio com ferro e/ou adsorção do mesmo nos oxi-hidróxidos de ferro, haja visto que o pH não é favorável a precipitação do ferro, como já observado em amostras anteriores. Pode-se então sugerir que a alta taxa lixiviação de As foi favorecida por fatores como teores elevados de As (Quadro 38) e baixa taxa de precipitação de As com o Fe.

Outro fator que pode ter favorecido a lixiviação de As, Fe e S foi o baixo teor de argila do material (1-2%), contribuindo para uma maior porosidade e facilidade no processo de oxidação dos sulfetos, e menor re-adsorção do As liberado.

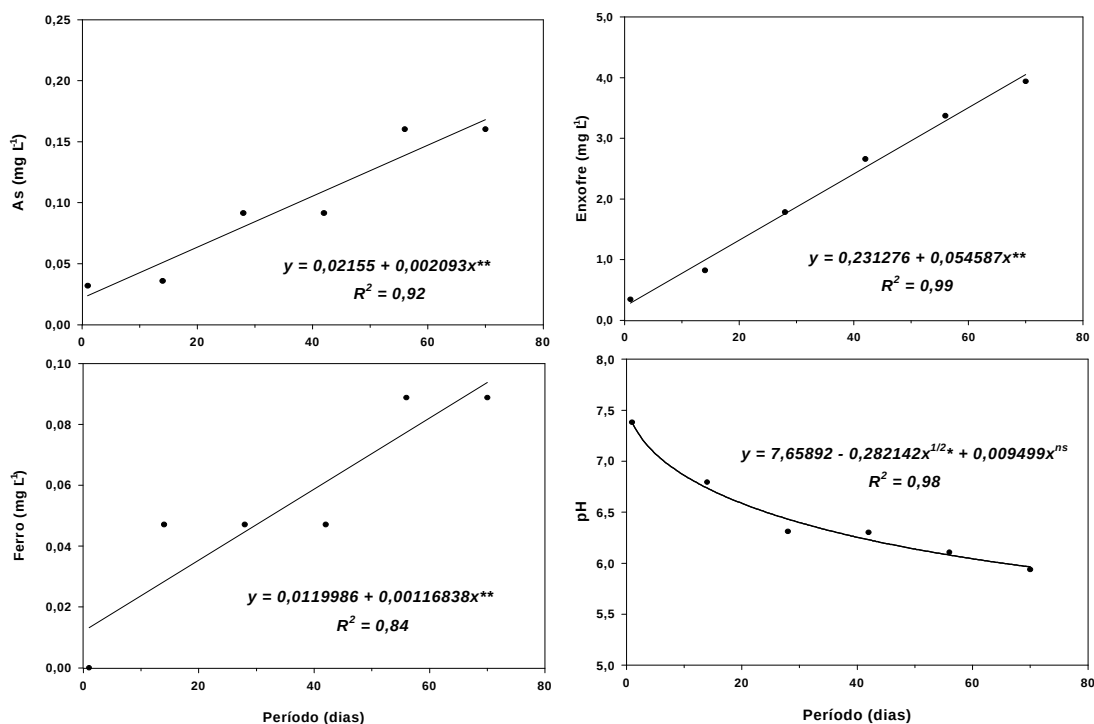


Figura 26 – Liberação de arsênio, enxofre, ferro e variação do pH, em função do tempo, em lixiviado da amostra de minério 90 RM coletado em Riacho dos Machados – MG.

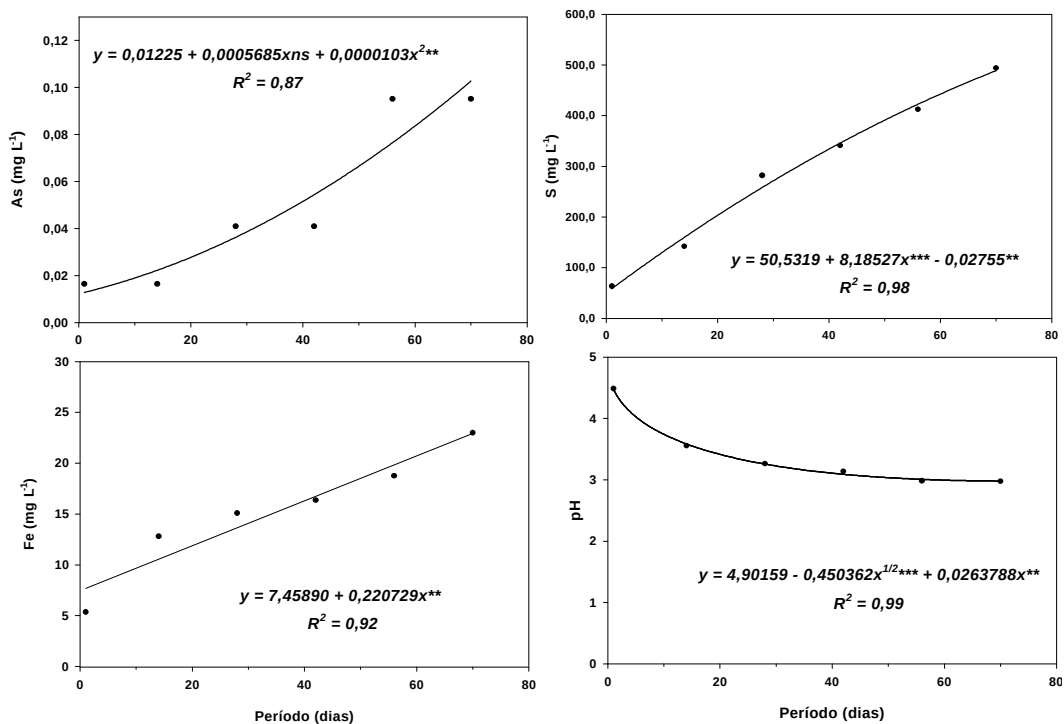


Figura 27 – Liberação de arsênio, enxofre, ferro e variação do pH, em função do tempo, em lixiviado da amostra de minério 91 RM coletado em Riacho dos Machados – MG.

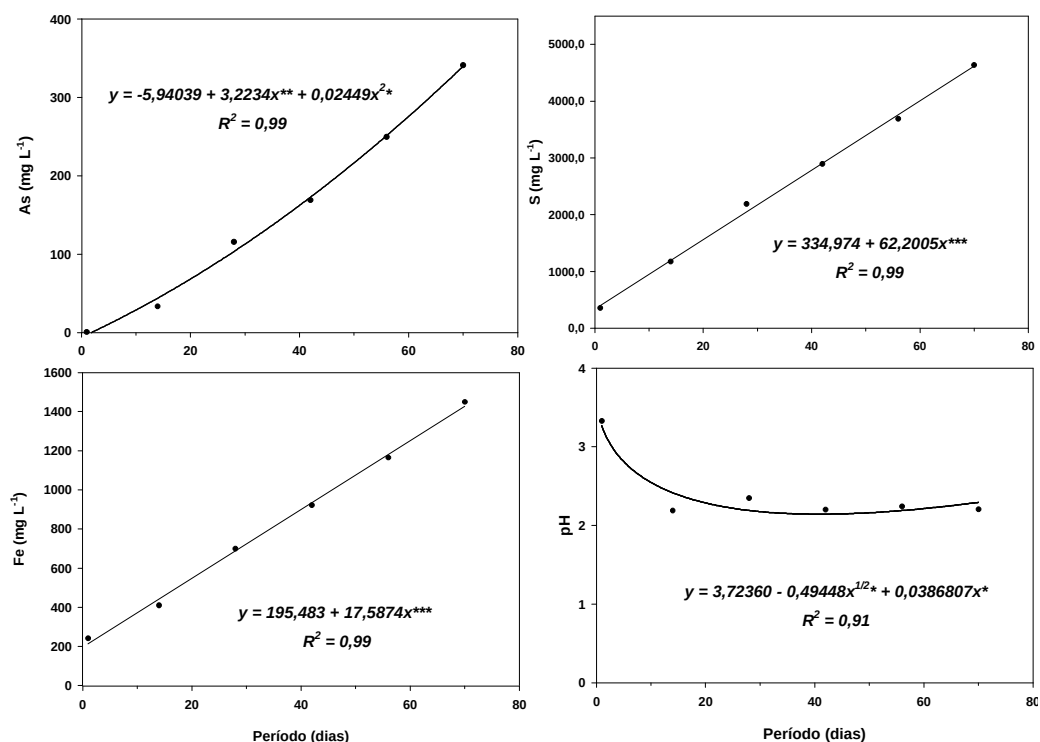


Figura 28 – Liberação de arsênio, enxofre, ferro e variação do pH, em função do tempo, em lixiviado da amostra de minério 92 RM coletado em Riacho dos Machados – MG.

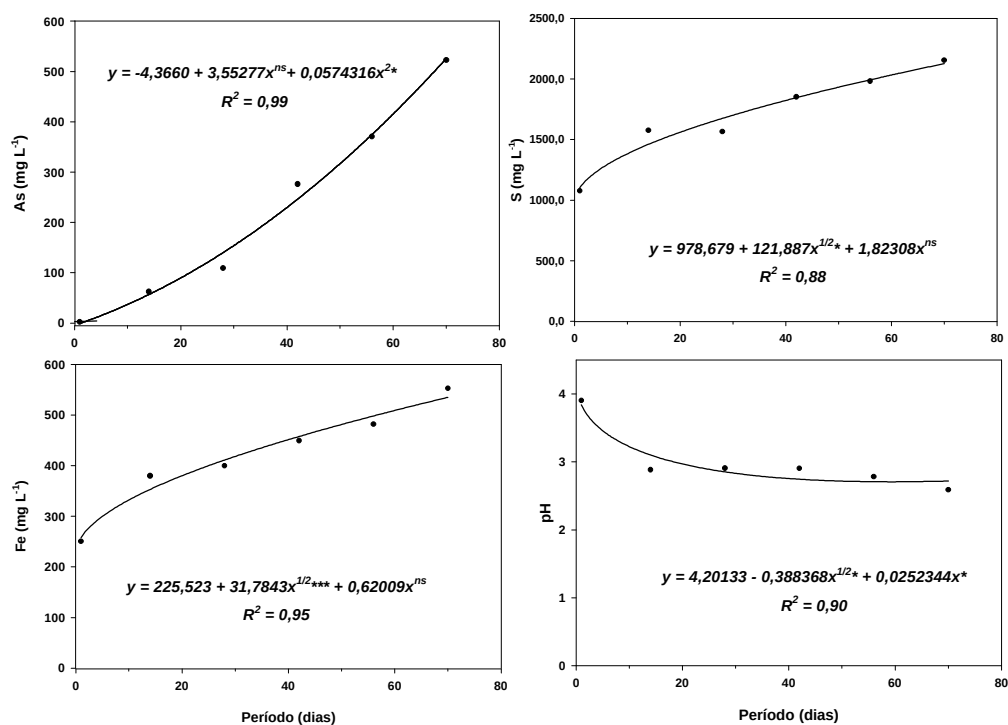


Figura 29 – Liberação de arsênio, enxofre, ferro e variação do pH, em função do tempo, em lixiviado da amostra de minério 93 RM coletado em Riacho dos Machados – MG.

Os coeficientes de correlação entre As, S, Fe e pH, para as amostras provenientes de Riacho dos Machados – MG (Quadro 39) mostram que a lixiviação de As tem correlação positiva com a liberação de S e Fe e correlação negativa com o pH. Este fato é esperado, pois com o processo de oxidação de sulfetos (em especial a arsenopirita) ocorre a liberação de As, Fe e S além de íons H^+ , o que promove abaixamento do pH. Amostras que apresentam valores elevados de pH tendem a apresentar menor oxidação de sulfetos ou precipitação de oxi-hidróxidos férricos e, conseqüentemente menor lixiviação de As.

Quadro 39 – Intensidade da correlação entre arsênio, enxofre, ferro, pH de amostras provenientes de Riacho dos Machados – MG

Variável	Variável	Correlação de Pearson	Teste t	Nível de Probabilidade (p<)
Arsênio	Enxofre	0,8062	16,2363	0,0001***
Arsênio	Ferro	0,7615	13,9987	0,0001***
Arsênio	pH	-0,5257	-7,3643	0,0001***
Enxofre	Ferro	0,9865	71,7160	0,0001***
Enxofre	pH	-0,6889	-11,3246	0,0001***
Ferro	pH	-0,6329	-9,7400	0,0001***
***p<0,001				

Amostras provenientes de Santa Bárbara

Foram realizadas testes de lixiviação com cinco amostras provenientes de Santa Bárbara sendo: três amostras de rejeitos (58 SB, 59 SB e 60 SB) uma amostra de estéril (61 SB) e uma amostra de minério (62 SB).

Amostras de Rejeitos

A amostra 58 SB apresentou uma baixa taxa de oxidação do material sulfetado, mas em taxa constante com o tempo (Figura 30). Já nas amostras 59 SB e 60 SB (Figuras 31 e 32) houve uma alta taxa de oxidação do material sulfetado, haja visto a alta concentração de enxofre nos lixiviados. Em ambas amostras observou-se um aumento inicial do pH seguido por queda e

tendência a estabilização. A variação do pH, entretanto não foi muito acentuada devido à presença de carbonatos confirmada pelos valores de BAB negativos (Quadro 37), responsáveis pelo tamponamento do pH acima da neutralidade.

Na amostra 58 SB observou-se uma variação do pH ao longo do tempo, porém numa faixa de pH próxima da neutralidade (6,9 para 6,5). Neste caso, uma pequena taxa de oxidação do material sulfetado foi suficiente para causar essa variação de pH, sugerindo baixa capacidade tamponante do material.

Apesar de elevados teores de óxidos de Fe presentes no material de origem foram observadas baixas taxas de lixiviação de ferro nas amostras de rejeitos. Isto está de acordo com os valores elevados de pH que os rejeitos se encontravam durante todo o processo de lixiviação. Em pH elevado a estabilização do Fe oxidado é favorecida pela precipitação na forma de oxi-hidróxidos.

A baixa taxa de lixiviação de arsênio pode estar relacionada com a co-precipitação de arsênio e/ou adsorção do mesmo nos oxi-hidróxidos de ferro presentes nas amostras. Apesar da granulometria das amostras apresentarem baixo teor de argila, o que favorece a lixiviação, os teores de óxidos de Fe parecem ser mais importantes no controle do processo de lixiviação de As. Este fato é confirmado pela comparação das relações de As/S nos lixiviados (Figuras 30 a 32) e nos materiais sulfetados (Quadro 38). Na amostra 58 SB, esta relação foi de aproximadamente 0,091 para os teores acumulados após 70 dias de lixiviação, o que corresponde a 14 % do valor original de 0,65. Para as amostras 59 SB e 60 SB que apresentaram taxas de oxidação de sulfetos maior, a retenção do As foi ainda maior, com relação As/S caindo de 0,83 e 0,57 nos materiais originais (Quadro 38) para aproximadamente 0,0015 e 0,0029 nos lixiviados ao final do período de lixiviação, respectivamente.

É importante salientar que, os valores negativos de BAB (Quadro 37), sugerem baixo potencial de geração de águas ácidas, fato este confirmado pelos testes de lixiviação. A oxidação dos sulfetos ocorre, sendo que o ácido produzido é neutralizado pelos carbonatos presente no material, impedindo o decréscimo do pH e, conseqüentemente, não há geração de águas ácidas (Figuras 30 a 32). Desta forma, o arsênio na solução é precipitado juntamente com oxi-hidróxidos de ferro presentes nas amostras.

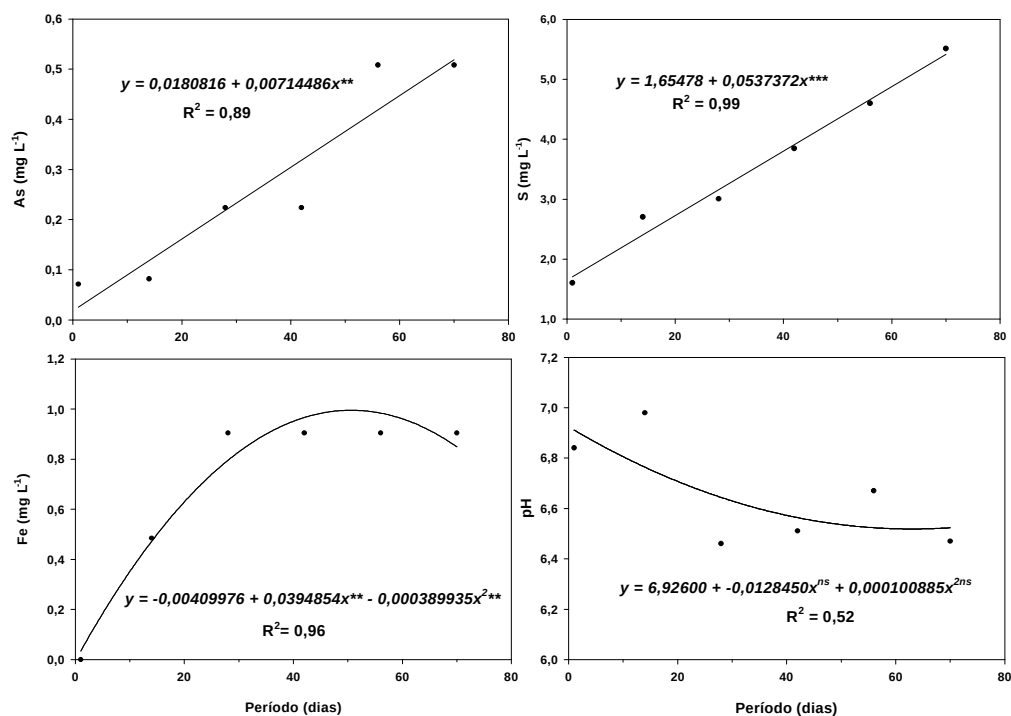


Figura 30 – Liberação de arsênio, enxofre, ferro e variação do pH em função do tempo em lixiviados de amostra de rejeito 58 SB coletado em Santa Bárbara - MG.

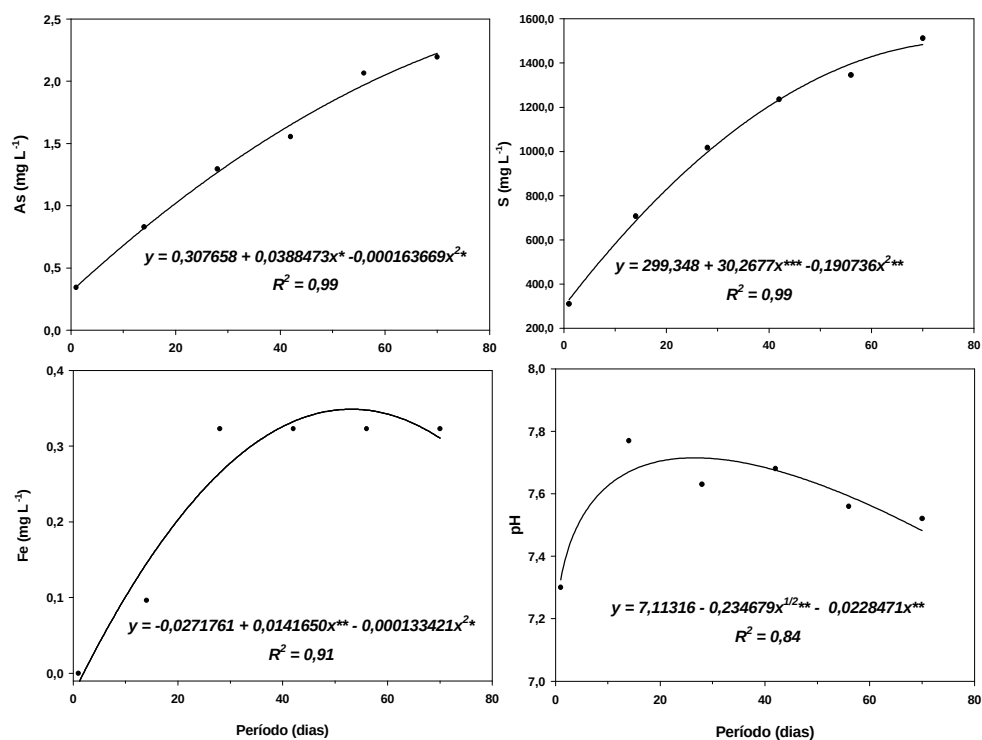


Figura 31 – Liberação de arsênio, enxofre, ferro e variação do pH em função do tempo em lixiviados de amostra de rejeito 59 SB coletado em Santa Bárbara - MG.

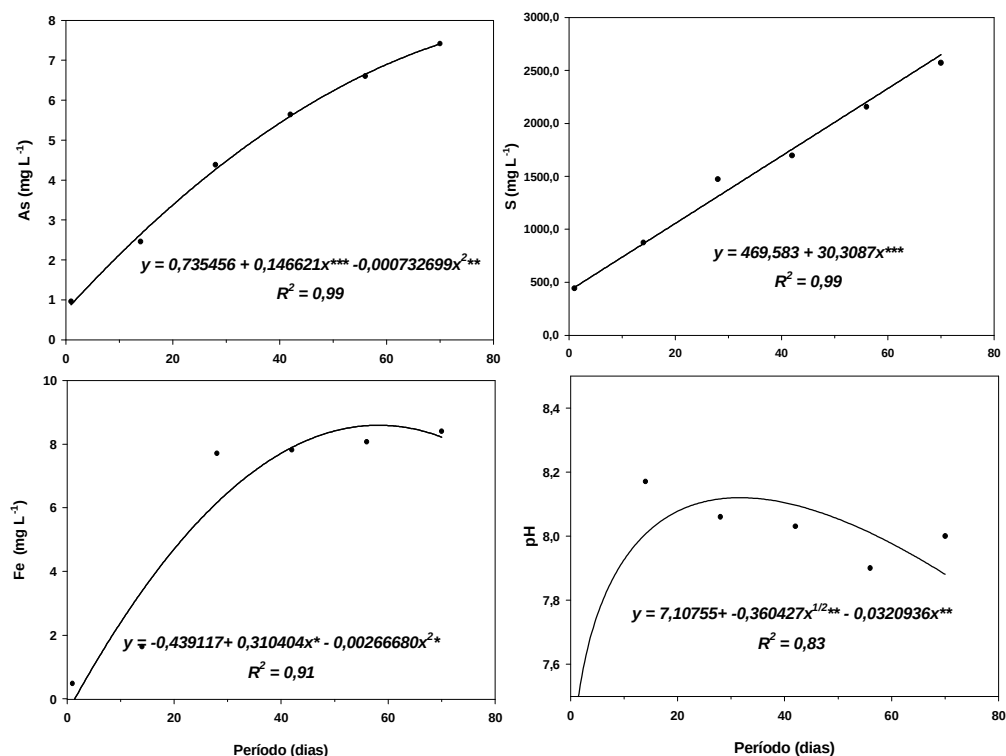


Figura 32 – Liberação de arsênio, enxofre, ferro e variação do pH em função do tempo em lixiviados de amostra de rejeito 60 SB coletado em Santa Bárbara - MG.

Amostra de Estéril

Na amostra de estéril 61 SB houve uma baixa taxa de oxidação do material sulfetado, com tendência a estabilização no tempo, conforme sugerido pelos teores relativamente baixos de enxofre observados nos lixiviados (Figura 33).

Observou-se pequena variação nos valores de pH, na faixa levemente alcalina, possivelmente devido à presença de carbonatos na rocha matriz conforme sugerido pelo valor de BAB obtido para esta amostra (Quadro 37). A baixa taxa de lixiviação de ferro também está associada ao pH, que favorece sua precipitação. Aparentemente a precipitação do Fe nas colunas de lixiviação também foi responsável pela baixa taxa de lixiviação de arsênio que pode co-precipitar e/ou ser adsorvido pelos oxi-hidróxidos de ferro. Isto pode ser comprovado pela baixa relação As/S nos lixiviados 0,0067 (Figura 33), que corresponde a 3,9% do valor no material original 0,17 (Quadro 38).

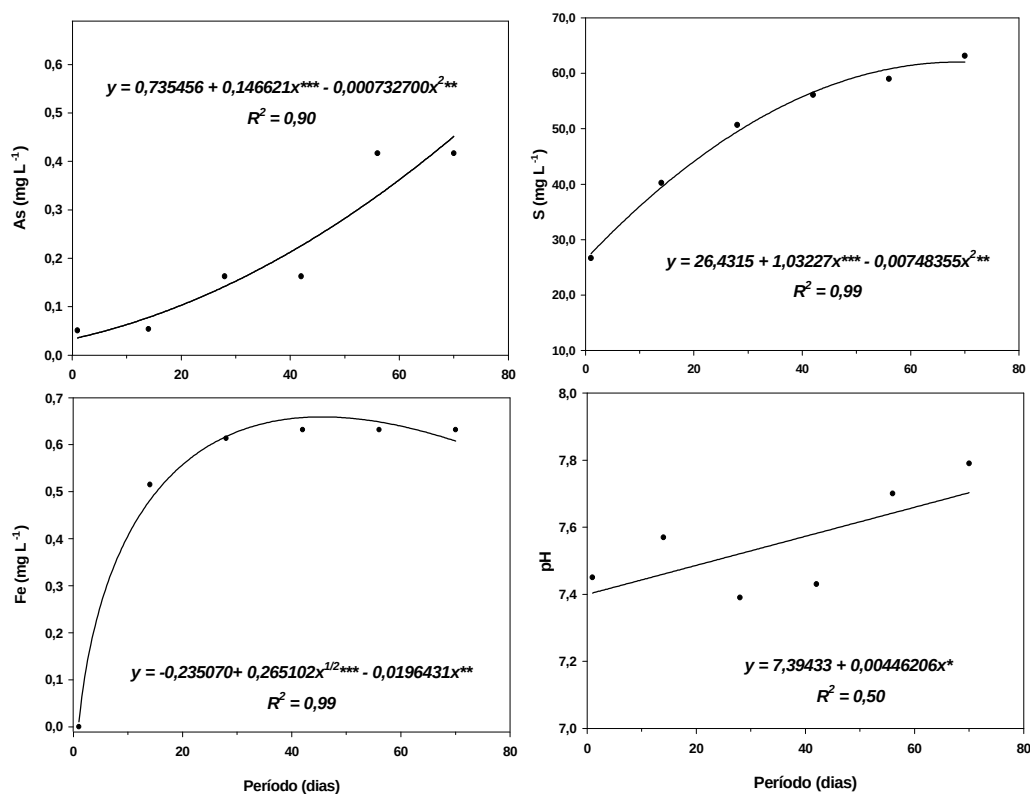


Figura 33 – Liberação de arsênio, enxofre, ferro e variação do pH em função do tempo em lixiviados de amostra de estéril 61 SB coletado em Santa Bárbara - MG.

Amostra de Minério

Na amostra de minério 62 SB houve uma alta taxa de oxidação do material sulfetado, aproximadamente constante com o tempo, levando as altas concentrações de enxofre nos lixiviados (Figura 34).

O comportamento da amostra de minério 62 SB foi praticamente idêntico ao observado para a amostra de estéril 61 SB, porém a quantidade de enxofre liberado foi maior. Isto está relacionado com o maior teor de sulfetos presentes na amostra de minério (Quadro 38), a julgar pelos maiores valores de PA (Quadro 37). A concentração de As lixiviado foi muito baixa e apresentando a tendência de estabilização ao longo do tempo. O pH dos lixiviados inicialmente mostrou um aumento, estabilizando na faixa de 7,0 a 7,5 (Figura 34). Tais valores de pH confirmam a expectativa de drenagem não ácida sugerida pelo BAB negativa (Quadro 37). As baixas concentrações de Fe e As nos lixiviados a despeito da alta taxa de oxidação dos sulfetos, novamente sugerem

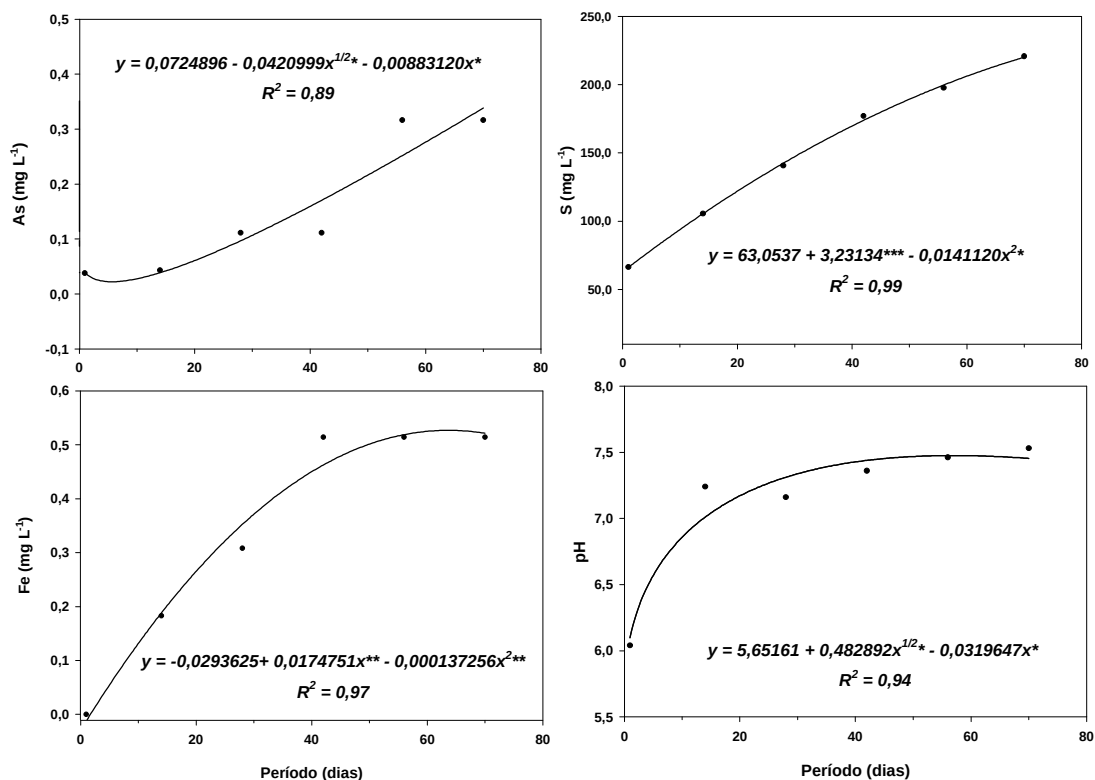


Figura 34 – Liberação de arsênio, enxofre, ferro e variação do pH em função do tempo em lixiviados de amostra de minério 62 SB coletado em Santa Bárbara - MG.

precipitação do Fe, possivelmente na forma de oxihidróxidos, com conseqüente adsorção ou co-precipitação do As. Isto pode ser comprovado pela baixa relação As/S nos lixiviados de 0,0014 (Figura 33), que corresponde a apenas 0,30% do valor original no minério, de 0,46 (Quadro 38).

Avaliando conjuntamente todas as amostras de Santa Bárbara, observou-se que a lixiviação de arsênio apresentou correlação positiva com o enxofre, ferro e pH, com coeficientes maiores para os dois primeiros e menor para o último (Quadro 40). Obviamente a correlação com enxofre confirma que a liberação de As se deve à oxidação dos sulfetos, já a correlação positiva com Fe revela que a mobilidade de As está na dependência da mobilidade de Fe. A precipitação do Fe limita a mobilidade do As, razão pelas quais os coeficientes de correlação entre Fe e pH entre As e pH são menores em relação aos demais. Na realidade os coeficientes de correlação envolvendo o pH deveriam ser negativos, já que a precipitação do Fe se dá em valores de pH elevados. No entanto, as correlações obtidas não mostram isso, provavelmente graças à pequena faixa de variação do pH em valores próximos à neutralidade.

Quadro 40 – Intensidade da correlação entre arsênio, enxofre, ferro, pH de amostras provenientes de Santa Bárbara – MG.

Variável	Variável	Correlação de Pearson	Teste t	Nível de Probabilidade (p<)
Arsênio	Enxofre	0,9320	24,1278	0,0001***
Arsênio	Ferro	0,9296	23,6616	0,0001***
Arsênio	pH	0,5646	6,4174	0,0001***
Enxofre	Ferro	0,7657	11,1677	0,0001***
Enxofre	pH	0,6121	7,2620	0,0001***
Ferro	pH	0,4697	4,9909	0,0001***
*** p<0,001 ** p<0,01 * p<0,05				

Amostras provenientes de Paracatu

Foram realizados testes de lixiviação com 5 amostras provenientes de Paracatu sendo: 02 amostras de estéreis (18 PT e 19 PT) e 03 amostras de minérios (33 PT, 34 PT e 35 PT).

Amostras de Estéreis

A amostra 18 PT apresentou alta taxa de oxidação dos sulfetos, quase constante com o tempo, a julgar elevados teores de enxofre lixiviado (Figura 35); porém a quantidade de As lixiviado foi baixa. O pH permaneceu na faixa de 7,0 – 7,3 com variações não significativas ao longo do tempo. Este fato pode estar relacionado com efeito tamponante dos carbonatos presentes, haja visto que o valor de BAB foi negativo para esta amostra (Quadro 37).

A taxa de lixiviação de ferro foi baixa em função dos altos valores de pH observados ao longo do teste de lixiviação. O comportamento do As nos lixiviados foi muito semelhante ao do Fe, com um pequeno aumento inicial e, posteriormente, tendendo a estabilização em baixas concentrações com o tempo. Tal comportamento novamente sugere que a mobilidade do As está intimamente associado à mobilidade do Fe, devido à adsorção ou co-precipitação do As em oxi-hidróxidos de Fe que precipitam em razão do pH elevado. Este fato pode ser comprovado pela baixa relação de As/S do lixiviado, de 0,0015 (Figura 35) que corresponde a 0,56% do valor 0,27 no material original (Quadro 38).

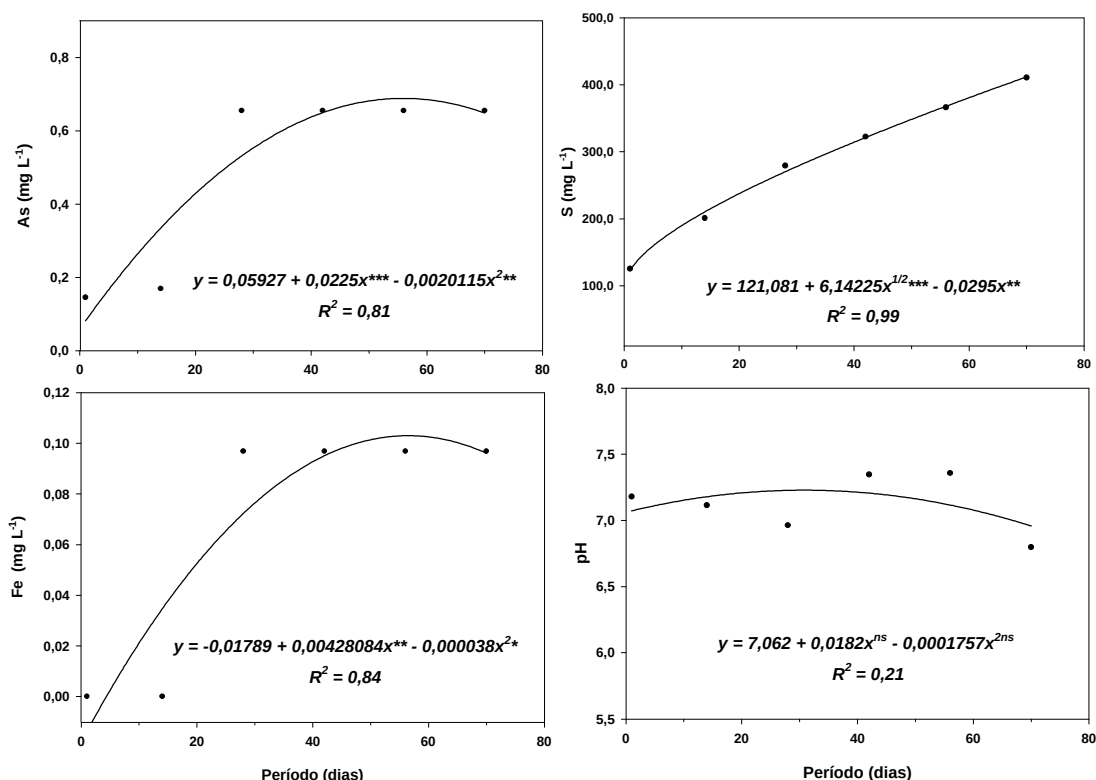


Figura 35 – Liberação de arsênio, enxofre, ferro e variação do pH em função do tempo em lixiviados de amostra de estéril 18 PT coletado em Paracatu - MG.

A amostra 19 PT apresentou baixa taxa de oxidação do material sulfetado, com baixas quantidades de enxofre lixiviado, coerente com o fato de ser um material muito oxidado. O pH apresentou leve decréscimo ao longo do tempo com tendência à estabilização na faixa de pH 6,6 a 6,4. A lixiviação de Fe e As foram baixas, porém crescente ao longo do tempo (Figura 36).

Comparando o comportamento das amostras 18 PT e 19 PT, verifica-se que, pelo fato da amostra 18 PT ser menos oxidada, o processo de oxidação de sulfetos, e conseqüente lixiviação do sulfato, foi maior para essa amostra; porém as quantidades de As e Fe lixiviados foram menores. Neste caso, a lixiviação de As e Fe pode estar sendo controlada pela presença de carbonatos, mais abundantes na amostra 18 PT, a julgar pelos maiores valores de PN, pH e BAB negativo nesta amostra em relação às demais (Quadro 37).

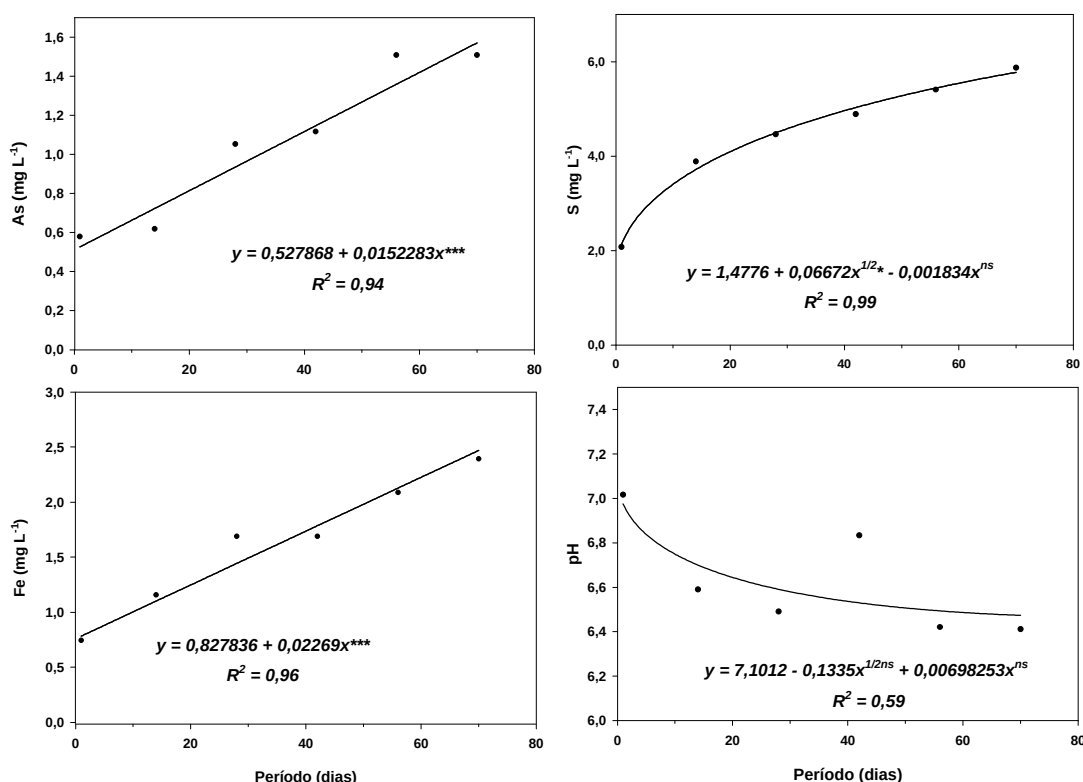


Figura 36 – Liberação de arsênio, enxofre, ferro e variação do pH em função do tempo em lixiviados de amostra de estéril 19 PT coletado em Paracatu - MG.

As relações As/S foram bastante semelhantes, cerca de 0,27, para ambos os materiais (Quadro 38), mas nos lixiviados esta relação foi muito inferior para a amostra 18 PT (0,0015), revelando alto efeito “concentrador” do As nos óxidos de Fe desta amostra. Por outro lado, o As parece não estar sendo retido pelos óxidos de Fe na amostra 19 PT, já que a relação As/S dos lixiviados (0,25) não se alterou substancialmente em relação ao material original (0,27). Possivelmente esta diferença se deve à precipitação de óxidos de Fe na amostra 18 PT, que ainda não se acumularam na amostra 19 PT, devido a sua menor taxa de oxidação.

De acordo com os valores de BAB, a amostra 19 PT ao contrário da amostra 18 PT, apresenta potencial de geração de águas ácidas (Quadro 37). De fato, nesta amostra, verifica-se uma tendência de abaixamento do pH; porém, a baixa taxa de oxidação dos sulfetos (amostra mais oxidada) e a possível presença de carbonatos na amostra (PN = 0,35), provavelmente não permitiram ainda, uma geração mais evidente de águas ácidas.

Amostras de Minérios

As amostras 33 PT, 34 PT e 35 PT apresentaram comportamentos semelhantes em relação ao pH e lixiviação de As, Fe e S (Figuras 37 a 39). A amostra 33 PT, por ser mais oxidada, apresentou menor liberação de enxofre ao longo do tempo.

A lixiviação de As e Fe em todas as amostras foi baixa, sendo que a lixiviação de Fe apresentou tendência à estabilização a partir da segunda semana e a lixiviação de As, apesar de ocorrer em baixos níveis apresentou-se de forma crescente.

As relações As/S nos lixiviados apresentam valores muito baixos em relação aos materiais originais. Este fato reforça ainda mais a hipótese que com a oxidação dos sulfetos, o As liberado tende a precipitar, concentrando na fase sólida.

Com relação aos valores de BAB, observa-se que todas as amostras de minério apresentam potencialidade de geração de águas ácidas, com valores semelhantes para as amostras 33 PT e 34 PT, seguidas da amostra 35 PT com valores bem menores. Observando a quantidade de enxofre lixiviado, tem-se que a amostra 34 PT apresentou maior valor, seguida pelas amostras 35 PT e 33 PT, sugerindo a mesma tendência indicada pelos valores de PA. Estes resultados são coerentes, pois a amostra 35 PT refere-se a um material pouco oxidado, com maior teor de sulfetos, o que deve ter contribuído para a maior taxa de oxidação dessa amostra.

A lixiviação de arsênio apresentou correlação positiva com o pH e negativa com o enxofre e ferro lixiviados (Quadro 41). Tais resultados carecem de significado teórico, pois com o processo de oxidação de sulfetos, espera-se que quanto maior a liberação de S, maior a liberação de Fe e As e menor o pH. Portanto isto deve ser decorrência da avaliação conjunta de amostras muito diferentes, com comportamento diverso em relação ao balanço ácido base e da pequena faixa de variação do pH dos lixiviados. A liberação de As, relativamente maior na amostra 33 PT, apesar da menor lixiviação de S, está relacionada com a relação As/S mais alta nesta amostra em relação aos demais minérios (Quadro 38), o que provavelmente também influenciou os resultados das correlações.

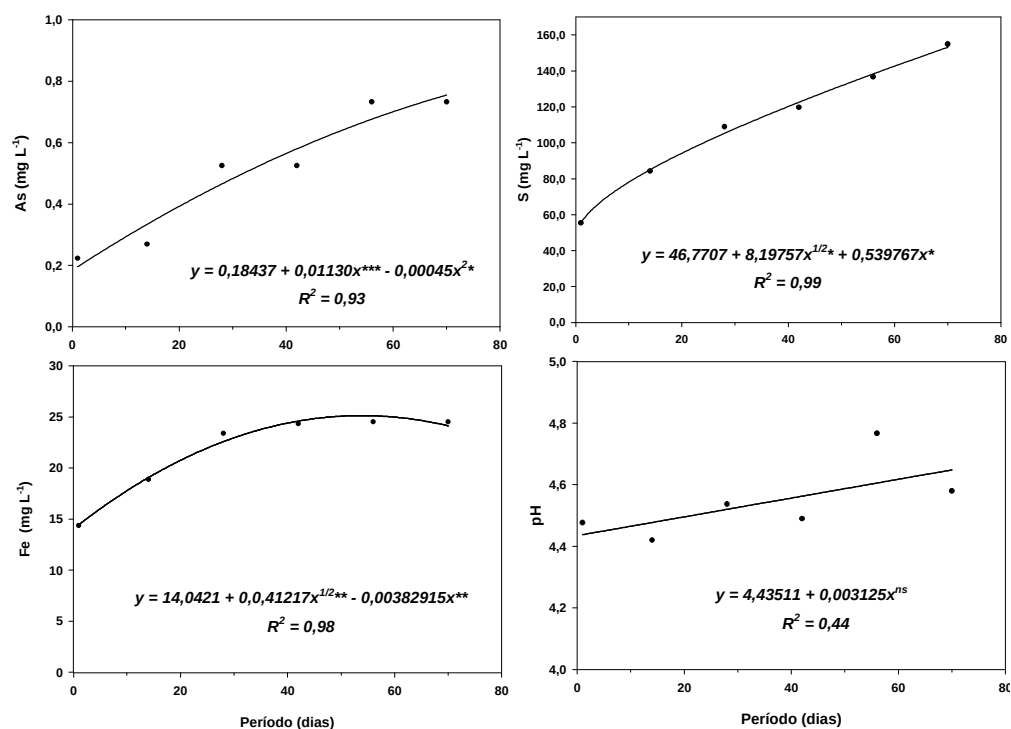


Figura 37 – Liberação de arsênio, enxofre, ferro e variação do pH em função do tempo em lixiviados de amostra de minério 33 PT coletado em Paracatu - MG.

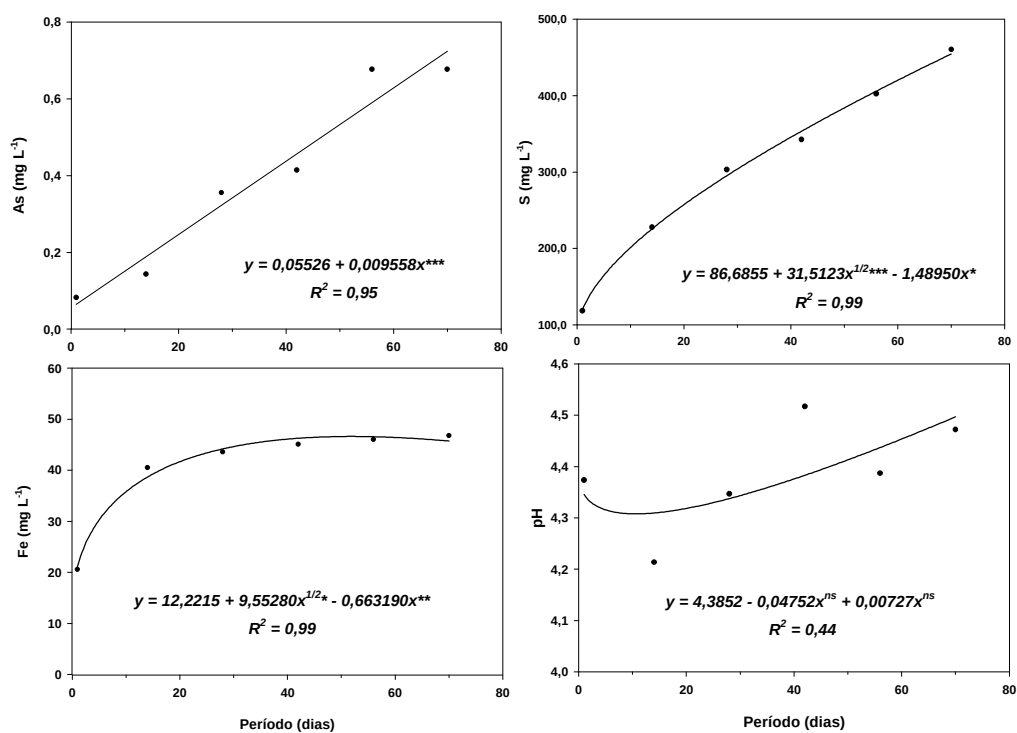


Figura 38 – Liberação de arsênio, enxofre, ferro e variação do pH em função do tempo em lixiviados de amostra de minério 34 PT coletado em Paracatu - MG.

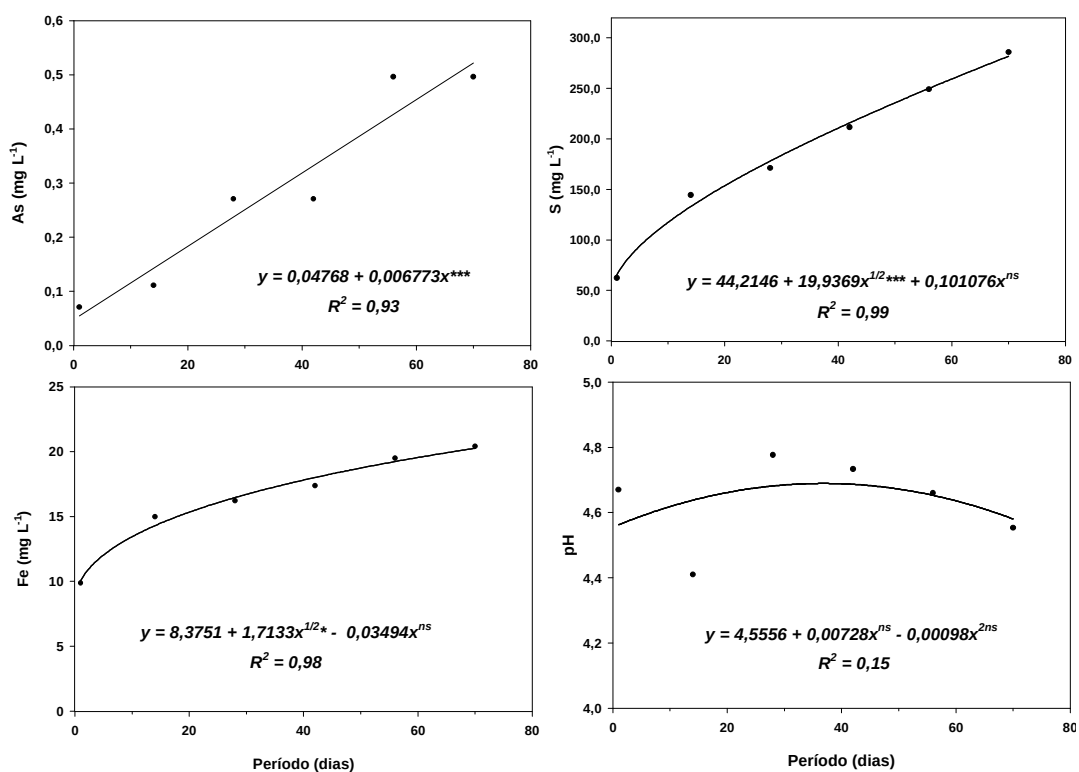


Figura 39 – Liberação de arsênio, enxofre, ferro e variação do pH em função do tempo em lixiviados de amostra de minério 35 PT coletado em Paracatu - MG.

Quadro 41 – Coeficientes de correlação entre arsênio, enxofre, ferro, pH de amostras provenientes de Paracatu – MG.

Variável	Variável	Correlação de Pearson	Teste t	Nível de Probabilidade (p<)
Arsênio	Enxofre	-0,2039	-1,9542	0,0253*
Arsênio	Ferro	-0,2678	-2,6074	0,0046**
Arsênio	pH	0,4139	4,2655	0,0001***
Enxofre	Ferro	0,4652	4,9294	0,0001***
Enxofre	pH	-0,1341	-1,2697	0,1020 ^{ns}
Ferro	pH	-0,8156	-13,224	0,0001***
*** p<0,001 ** p<0,01 * p<0,05 ^{ns} = não significativo				

A utilização de testes dinâmicos de lixiviação ou intemperismo simulado constitui uma ferramenta importante no estudo de cinética de oxidação de sulfetos e liberação de contaminantes, mesmo em amostras que não

apresentam potencial de geração de águas ácidas, ou seja, valores de balanço ácido base negativos.

Observando os testes de lixiviação das amostras provenientes de Riacho dos Machados, observa-se que os minérios 92 RM e 93 RM apresentaram maior lixiviação de arsênio. Essas amostras além de elevados teores de As lixiviados, apresentaram menores valores de pH o que pode ter favorecido em muito a atividade de bactérias.

Considerando o comportamento das amostras conjuntamente observa-se que a presença de carbonatos influencia em muito as concentrações de As e Fe nos lixiviados. Com a dissolução dos carbonatos, ocorre neutralização dos íons H^+ produzidos pela oxidação de sulfetos.

A manutenção de valores de pH mais elevados promovidos pela presença de carbonatos propicia um ambiente desfavorável à atividade de bactérias que promovem a reação de oxidação de sulfetos (exemplo bactérias do grupo das *Acidithiobacillus ferrooxidans*). Desta forma a reação de oxidação de sulfetos ocorre de forma mais lenta contribuindo conseqüentemente para uma menor liberação de As, Fe e S.

Um fato importante é que, em alguns casos, a oxidação dos sulfetos é significativa, mesmo para amostras com valores negativos de balanço ácido base. Isto é muito evidente em algumas amostras, a julgar pela grande concentração de S no lixiviado ao longo do tempo. Não obstante, de maneira geral a liberação de As, Fe e S foram relativamente menores nas amostras com maiores teores de carbonatos (exemplo Santa Bárbara) em relação às amostras com baixos teores de carbonatos (exemplo Riacho dos Machados).

O tipo e teor de sulfetos presentes nas amostras e o resultado do balanço ácido base, também influenciam na taxa de liberação de As para o ambiente. De acordo com Flann & Lurkasgewski (1970), citados por DANIEL (2000), a reatividade de minerais sulfetados segue a seguinte ordem decrescente: pirrotita; pirrotita-pirita; pirrotita-arsenopirita; arsenopirita; pirita; calcopirita; esfalerita; galena e calcopirita. Entretanto, outros fatores como estrutura e granulometria dos sulfetos também podem influenciar na taxa de oxidação. Minerais de sulfetos mal cristalizados e de menor granulometria tendem a oxidar mais facilmente.

Na mineralização aurífera de Riacho dos Machados, o percentual de sulfetos nas rochas é elevado predominando pirrotita e arsenopirita. FONSECA (1993) mostra que a pirrotita ocorre em massas irregulares ao longo da foliação ou em filmes interfoliares, por vezes associadas à calcopirita. A arsenopirita ocorre como cristais subedrais a euedrais, sob a forma de romboedros alongados na foliação principal, por vezes fraturados. Portanto a forma e o tamanho dos sulfetos nessas rochas devem favorecer o processo de oxidação.

Em Santa Bárbara, os sulfetos presentes no minério são constituídos principalmente por arsenopirita, pirrotita, e pirita. DANIEL (2000) observou que a pirrotita ocorre em massas anédricas e a arsenopirita é freqüentemente euédrica, ocorrendo geralmente associados com carbonatos nas amostras de minério. Neste caso, a forma dos sulfetos e a presença de carbonatos devem ter contribuído para uma menor taxa de oxidação dos sulfetos.

Em Paracatu o ouro ocorre associado com sulfetos distribuídos nas estruturas ou microfraturas de arsenopirita e pirita. O ouro e os sulfetos estão predominantemente localizados no contato dos filitos com o quartzo em estruturas chamadas de “*boudins* de quartzo”. De acordo com DANIEL (2000), a arsenopirita ocorre em cristais subédricos e anédricos, muitas vezes zonados, representando grandes porfiroblastos que chegam a 3 mm. A pirita apresenta-se como massas anédricas e também como cristais euédricos. Quanto maior a presença de sulfetos bem cristalizados e de maior tamanho, menor será a velocidade de oxidação.

Quanto maiores e menos fraturados os cristais de arsenopirita presentes nas amostras, menor será a taxa de oxidação e, conseqüentemente, menores as quantidades de As lixiviadas. Este fato pode ser observado comparando as amostras coletadas nas três áreas objeto de estudo. As amostras coletadas em Riacho dos Machados, de modo geral, apresentaram maior liberação de As em função da maior facilidade de oxidação da arsenopirita, pois esta apresenta-se em tamanho reduzido e muito fraturada.

A relação As/S, valor de BAB e teor de As do material sulfetado também são informações importantes para indicar a potencialidade de um determinado material em liberar As para o ambiente. De acordo com os resultados obtidos para as amostras de Santa Bárbara, observa-se que, apesar da alta relação As/S e teores elevados de As nos rejeitos e minério, os valores de BAB foram

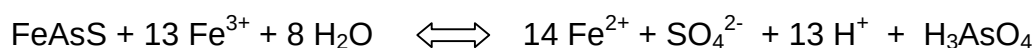
negativos, indicando a presença de carbonatos. Neste caso, as baixas concentrações de As no lixiviado, podem ser relacionadas com a presença de carbonatos e com a quantidade de oxi-hidróxidos de Fe presentes. As amostras de minérios de Riacho dos Machados apresentaram baixa relação As/S, porém elevados teores de As e valores de BAB positivos. Estes dois últimos fatores foram importantes para proporcionar uma alta taxa de lixiviação de As, principalmente nas amostras 92 RM e 93 RM.

Outra característica importante que influencia a lixiviação de arsênio é o teor de ferro na amostra. O ferro ao ser liberado pelo processo de oxidação de sulfetos pode precipitar formando oxi-hidróxidos amorfos ou permanecem solúveis na forma de Fe^{3+} , dependendo do pH. Seguramente, este foi o fator mais importante que proporcionou uma baixa lixiviação de As na maioria das amostras avaliadas.

Muitos trabalhos reportam estudos de adsorção de As por oxi-hidróxidos de Fe e Al. Solos contendo estes minerais na fração argila, normalmente apresentam alta capacidade de adsorção de As, sendo a adsorção máxima em pH variando de 3 a 5. (GARCIA-SANCHEZ & ALVAREZ AYUSO, 2003).

A persistência do As no ambiente depende dos produtos de intemperismo de fontes de As como arsenopirita. Com a oxidação da arsenopirita, ocorre a liberação de As e este reage com íons de Fe, precipitando em formas de baixa solubilidade como a escorodita (Chukhantsev, 1956; Nishimura & Tozawa, 1978; Dove & Rimstidt, 1985, citados por GARCIA-SANCHEZ & ALVAREZ AYUSO, 2003). Segundo estes autores, existe uma associação bem clara entre escorodita e arsenopirita em áreas mineradas, sugerindo que a escorodita forma-se diretamente a partir da oxidação da arsenopirita.

As equações destas reações são apresentadas a seguir:



A oxidação do íon Fe^{2+} a Fe^{3+} é promovida por *A. ferrooxidans* em ambiente oxidante, como demonstrado por autores como SINGER & STUMM, (1970); BROCK et al., (1994) e SHINOBE & SRACEK, (1998). Em amostras com pH menores que 3,0 o Fe^{3+} torna-se solúvel, o que permite que elevadas concentrações de As sejam lixiviadas. É importante ressaltar que as bactérias utilizam a energia produzida na oxidação do Fe^{2+} , sendo que os íons Fe^{3+} formados nessas condições de acidez, estando solúveis, podem realizar reações espontâneas de oxidação com mais sulfetos.

BORBA (2002), estudando a oxidação de arsenopirita e a mobilidade de As em amostras provenientes do Quadrilátero Ferrífero, concluiu que: a oxidação de arsenopirita em rochas sem carbonatos leva à formação de scorodita, sendo que a dissolução incongruente deste mineral deu origem à goethita rica em As. O mesmo autor relata que em rochas e veios com carbonatos, os minerais secundários de As possuem Ca como constituinte ou como impureza, sendo que o pH alcalino dificulta a formação de scorodita. Nestas condições há a formação de arsenatos de Fe com baixa cristalinidade, e este forma camadas hidratadas que recobrem a maioria dos cristais de arsenopirita. Este processo também foi descrito por EVANGELOU (1995), sendo conhecido como microencapsulação de sulfetos. Desta forma, os minerais secundários de As de baixa solubilidade, produzidos pela oxidação da arsenopirita, são processos importantes que limitam a dispersão do As no ambiente, tanto na presença quanto na ausência de carbonatos.

Apesar do processo de oxidação de sulfetos contribuir de forma muito intensa na lixiviação de As, a contaminação ocorre de forma limitada somente na área de influência direta da mineração, graças à baixa solubilidade dos minerais secundários formados.

De acordo com GARCIA-SANCHEZ & ALVAREZ AYUSO (2003), a mobilidade de As é limitada devido à baixa solubilidade da scorodita em pH baixo, à persistência de arsenopirita nas rochas e à alta adsorção do As por oxi-hidróxidos de Fe em pH comum de solos.

De maneira geral, o teor e tipo de sulfetos, a presença de carbonatos, valores de BAB, relação As/S do material, faixa de pH, teor de óxidos de Fe no material são os principais fatores que influenciam diretamente na quantidade de As lixiviado. Apesar dos teores de arsênio relativamente elevados em todas

as amostras, a contaminação fica limitada à área de influência direta da mineração em função do As formar compostos de baixa solubilidade, principalmente com oxi-hidróxidos de Fe.

Considerando os resultados obtidos pelas análises e teste de lixiviação, bem como as características dos materiais sulfetados das três áreas estudadas, observa-se que a geração de águas ácidas segue a seguinte ordem decrescente: amostras provenientes de Riacho dos Machados, seguidas pelas de Paracatu e, por último, as de Santa Bárbara. Este fato está relacionado principalmente com os teores de carbonatos e óxidos de ferro, além das características dos sulfetos presente nas amostras.

5. RESUMO E CONCLUSÕES

O objetivo do presente trabalho foi obter informações sobre a potencialidade de geração de águas ácidas e mobilidade do arsênio em amostras provenientes de áreas de mineração de ouro localizadas em Riacho dos Machados, Santa Bárbara e Paracatu no Estado de Minas Gerais, bem como verificar a distribuição de As à montante, à jusante e nas áreas mineralizadas.

Foram coletadas amostras de materiais sulfetados, representadas por estéril, rejeito e minério e também amostras de solos e sedimentos coletados à montante, dentro e à jusante das áreas mineradas. As amostras de perfis de solos e sedimentos foram previamente preparadas e caracterizadas quanto a granulometria, densidade de partículas, teor de matéria orgânica, pH, As parcial, As total e análises sequenciais determinando as frações de As solúvel, trocável, ligado a Al, ligado a óxidos de Fe amorfos, ligado a carbonatos, ligado a óxidos de Fe cristalinos, ligado à matéria orgânica e fração residual. As amostras de materiais sulfetados foram também previamente preparadas e caracterizadas quanto à granulometria, densidade de partículas, determinação do potencial de neutralização, potencial de acidificação, balanço ácido base, teores de As e S, relação As/S. Nestas amostras também foram realizados testes de lixiviação sendo coletado o lixiviado a cada 7 dias por um período de 70 dias. Nas soluções lixiviadas foram determinados as concentrações de As, S e Fe e pH.

Os resultados obtidos nas análises de solos permitem concluir que todas as áreas estudadas apresentam teores elevados de As no solo. De modo geral, as camadas superficiais de solo tendem a apresentar teores mais elevados de As em função da ciclagem biogeoquímica e também pela deposição de particulados ricos em As. Entretanto, em todas as camadas dos solos estudados, as frações solúvel e trocável apresentaram valores abaixo do limite de detecção do aparelho utilizado (ICP-OES) e a fração residual apresentou valor muito elevado, confirmando assim uma baixa disponibilidade do As para o ambiente.

De maneira geral os sedimentos coletados à jusante e sobre as áreas mineradas apresentaram maiores valores de As em relação às amostras coletadas à montante. Também para os sedimentos, verificou-se o mesmo comportamento das amostras de solos, ou seja, de maneira geral a disponibilidade do As para o ambiente é baixa (na maioria das amostras menor que $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ – limite de detecção do ICP-OES), apesar de valores totais de As elevados (acima de 100 mg.Kg^{-1} na maioria das amostras estudadas).

As análises de materiais sulfetados revelam teores elevados de As em todas as amostras avaliadas. A determinação do balanço ácido-base permitiu separar grupos de amostras com maior potencialidade de geração de águas ácidas. De acordo com os resultados obtidos pelos testes de lixiviação, e outras características dos materiais sulfetados das três áreas estudadas, conclui-se que a tendência de geração de águas ácidas e liberação de As para o ambiente foi maior nas amostras provenientes de Riacho dos Machados, seguidas pelas amostras de Paracatu e por último, as amostras de Santa Bárbara.

Apesar das regiões estudadas serem naturalmente anômalas em relação os teores de As em solos e sedimentos, conclui-se que a atividade minerária apresenta potencialidade de dispersão do As. O conhecimento das características dos materiais sulfetados e sua dinâmica em relação à geração de drenagem ácida e liberação de As constitui uma ferramenta importante para minimizar os impactos ambientais ocasionados.

REFERÊNCIAS

ABREU, A. S. et al. Mina de Ouro de São Bento, Santa Bárbara, Minas Gerais. In: BRASIL. **Departamento Nacional da Produção Mineral**. Principais depósitos minerais do Brasil. Brasília, 1988. v. 3.

AGGETT, J.; ASPELL, A. C. The determination of arsenic (III) and total arsenic by atomic absorption spectrometry. **Analyst**, v. 101, p. 341-347, 1976.

AGUIAR, H. Enfrentando os preços baixos. **Minérios & Minerales**. [S.l.]: Univers 221, 1997. 18 p.

ALECRIM, J. D. **Recursos minerais do Estado de Minas Gerais**. METAMIG – Metais de Minas Gerais S.A. Belo Horizonte, 1982. 298 p.

ALLOWAY, B.J. Soil processes and the behaviour of metal. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.). **Heavy metals in soils**. Glasgow: Chapman & Hall, 1990. p. 7-28.

ALLOWAY, B.J.; AYRES, D.C. **Chemical principles of environmental pollution**. London: Blackie Academic & Professional, 1994. 291 p.

AURILLO, A.C.; MASON, R.P.; HEMOND, H.F. Speciation and fate of arsenic in three lakes of the Aberjona watershed. **Environ. Sci. Technol.**, v. 28, p. 577-585, 1994.

BAIRD, C. **Environmental chemistry**. New York: Freeman and Company, 1995. 383 p.

BARONI, F. et al. Arsenic in soil and vegetation of contaminated areas in southern Tuscany (Italy). **Journal Geochemical Exploration**, v. 81, p. 1-14, 2004.

BARRA, C. M. et al. Atomic fluorescence determination of inorganic arsenic in soils after microwave-assisted distillation. **Analytica Chimica Acta**, v. 407, p. 155-163, 2000.

BENZAAZOUA, M. et al. The use of pastefill as a solidification and stabilization process for the control of acid mine drainage. **Minerals Engineering**, 2004. Disponível on line: <www.elsevier.com/locate/mineng>.

BIRD, G. et al. The solid state partitioning of contaminant metals and As in river channel sediments of the mining affected Tisa drainage basin, north-western Romania and eastern Hungary. **Applied Geochemistry**, v. 18, p. 1583-1595, 2003.

BLASER, P. et al. Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in Swiss forest soils. **The Science of the Total Environment**, v. 246, p. 257-280, 2000.

BORBA, R. P. et al. Arsenic in waters and sediments in Quadrilátero Ferrífero (MG), Brazil. In: WORKSHOP ARSENIC AND OTHER TOXIC WASTE OF MINERAL INDUSTRY – EFFECTS ON ENVIRONMENT HUMAN HEALTH AND REMEDIATION STRATEGIES IN TROPICAL REGIONS. **Abstract...** Campinas, SP: Unicamp, 1999.

BORBA, R.P. **Arsênio em ambiente superficial**: processos geoquímicos naturais e antropogênicos em uma área de mineração aurífera. Campinas, SP: Unicamp, 2002. 113 f. Tese (D.S.) – Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BORGES JÚNIOR, M. **Distribuição e contaminação de Zn, Cd e Pb em perfis de solo e obtenção de valores de referência local no município de Vazante – MG**. Viçosa, MG: UFV, 2002. 152 f. Tese (D.S.) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

BOWELL, R.J. Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. **Applied Geochemistry**, v. 9, p. 279-286, 1994.

BOWEN, H. J. M. **Environmental chemistry of the elements**. London: Academic Press, 1979.

BRAUN, O. P. G. Contribuição à estratigrafia do Grupo Bambuí. In: CONGRESSO DA SOC. BRAS. GEOLOGIA, 22., Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte, 1968. p. 155-166.

BRITO, O. O desafio de lavrar uma mina de baixo teor. In: **Brasil mineral**. São Paulo: Signus, [s.d.]. v. 156, p. 16-21.

BROCK, T.D. et al. **Biology of microorganisms**. 17. ed. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1994. Chapter 17, 909 p.

BROOKS, R. R.; RYAN, D. E.; ZHANG, H. Atomic absorption spectrometry and other instrumental methods for quantitative measurements of arsenic. **Analytica Chimica Acta**, v. 131, p. 1-16, 1981.

CAMPOS, V.; HYPOLITO, R. Arsenate competitive adsorption in soils. In: WORKSHOP ARSENIC AND OTHER TOXIC WASTE OF MINERAL INDUSTRY – EFFECTS ON ENVIRONMENT HUMAN HEALTH AND REMEDIATION STRATEGIES IN TROPICAL REGIONS. **Abstract...** Campinas, Unicamp, 1999.

CARAVAJAL, G. S. et al. Evaluation of methods based on acid extraction and atomic absorption spectrometry for multi-element determinations in rivers sediments. **Anal. Chim. Acta**, v. 143, p. 133-150, 1983.

CARBONELL, A.A. et al. Bioavailability and uptake of arsenic by wetland vegetation: Effects on plant growth and nutrition. **J. Environ. Sci Health**, v. 33, p. 45-66, 1998.

CARUCCIO, F. T.; GEIDEL, G. **Acid mine drainage, the laboratory and fields settings**. Knoxville: American Society for Surface Mining and Reclamation, 1996. 58 p.

CAUSSY, D. Case studies of the impact of understanding bioavailability: arsenic. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 56, p. 164-173, 2003.

CELKOVÁ, A.; KUBOVÁ, J.; STRESKO, V. Determination of arsenic in geological samples by HG AAS *Fresenius*. **J. Anal. Chem**, v. 355, p. 150-153, 1996.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo/Dorothy C. P. Casarini [et al.]**. São Paulo: 2001. 73 p.

CHAN, C.C.Y.; SADANA, R.S. Determination of arsenic and selenium in environmental samples by flow-injection HG-AAS. **Anal. Chim. Acta**, v. 270, p. 231-238, 1992.

CHATTERJEE, A. et al. Arsenic in groundwater in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world. Part I: arsenic species in drinking water and urine of affected people. **Analyst**, v. 120, p. 643-650, 1005.

CHEN, S.L. et al. Arsenic species in groundwaters of the blackfoot disease area, Taiwan. American Chemical Society. **Envir. Sci. Technology**, v. 28, p. 877-881, 1994.

CHIU, Van q.; HERING, J.G. Arsenic adsorption and oxidation at manganite surfaces. Method for simultaneous determination of adsorbed and dissolved arsenic species. **Environ. Sci. Technol.**, v. 34, p. 2.029-2.034, 2000.

CHU, R. C.; BARRON, G. P.; BAUMGARNER, P. A. W. Arsenic determination at sub-microgram levels by arsine evolution and flameless atomic absorption spectrophotometric technique. **Analytical Chemistry**, v. 44, p. 1476-1479, 1972.

CHUNGUO, C.; ZIHUI, L. Chemical speciation and distribution of arsenic in water, suspended solids and sediment of Xiangjiang River. China. **Science Total Environ**, v. 77, p. 69-82.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução do CONAMA 1984/91**. 4. ed. Brasília: IBAMA, 1996.

COOPER, C. M.; GILLESPIE JR., W.B. Arsenic and mercury concentrations in major landscape components of an intensively cultivated watershed. **Environmental Pollution**, v. 111, p. 67-74, 2001.

CÔRREA, M.L.T. **Métodos de análise e cinética de oxidação de sulfetos em amostras de rochas e sedimentos**. Viçosa, MG: UFV, 2000. 131 f. Dissertação (M.S.) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

CORWIN, D.L.; DAVID, A.; GOLDBERG, S. Mobility of arsenic in soil from the Rocky Mountain Arsenal area. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 39, p. 35-58, 1999.

COSTA, L. A. M. Novos conceitos sobre o Grupo Bambuí e sua divisão em Tectonogrupos. **Boletim de Geologia**, Rio de Janeiro, v. 5, p. 3-34, 1970.

COSTA, S.A.D. **Caracterização química, física, mineralógica e classificação de solos ricos em Fe do Quadrilátero Ferrífero**. Viçosa, MG: UFV, 2003. 71 f. Dissertação (M.S.) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

CROCK, J.G.; LICHTER, F.E. An improved method for the determination of trace levels of arsenic and antimony in geological materials by automated hydride generation – AAS. **Anal. Chim. Acta**, v. 144, p. 223-233, 1982.

CULLEN, W.R.; REIMER, K.J. Arsenic speciation in the environment. **Chem. Rev.**, v. 89, p. 713-764, 1989.

DANIEL, A.M. **Avaliação preliminar do potencial de geração de águas ácidas por atividades minerárias no Estado de Minas Gerais**. Viçosa, MG: UFV, 2000. 93 f. Dissertação (M.S.) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

DARDENE, M. A. **Les mineralisations de plomb, zinc, fluor du Proterozoïque Supérieur dans le Brésil Central**. Paris. 1979, 123 f. Tese (D.S.).

DAUS, B.; WEIB, H.; WENNRICH, R. Arsenic speciation in iron hydroxide precipitates. **Talanta**, v. 46, p. 867-873, 1998.

DEMESMAY, C.; OLLÉ, M. Application of microwave digestion to the preparation of sediment samples for arsenic speciation Fresenius. **J. Anal. Chem.**, v. 357, p. 1116-1121, 1997.

DESCHAMPS, M. E. **Avaliação da contaminação humana e ambiental por As e sua imobilização em óxidos de Fe e Mn.** Belo Horizonte: UFMG, 2003. 139 f. Tese (D.S.).

DHOUM, R.T.; EVANS, G.J. Evaluation of uranium and arsenic retention by soil from a low level radioactive waste management site using sequential extraction. **Applied Geochemistry**, v. 13, p. 415-420, 1998.

DING, Z. et al. Study on the mode of occurrence of arsenic in extra-high arsenic coals from southwest Guizhou Province, China. In: FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ARSENIC EXPOSURE AND HEALTH EFFECTS. **Abstract...** San Diego, USA, 2000.

DRUMOND, J.B.V.; SPERING, E von; RAPOSO, F.O. **Projeto Porteirinha – Monte Azul.** Geologia. Belo Horizonte; CPRM. 1980. 559 p. (Relatório Final).

DUDKA, S.; ADRIANO, D. C. Environmental impacts of metal ore mining and processing ; A Review. **J. Environ. Qual.**, v. 26, p. 590-602, 1997.

DUTRÉ, V. et al. Study of the remediation of a site contaminated with arsenic. **The Science of the Total Environment**, v. 220, p. 185-194, 1998.

DZOMBAK, D.A.; MOREL, F.M.M. **Surface complexation modelling:** hydrous ferric oxide. New York: John Wiley & Sons, 1990. 393 p.

EGREJA FILHO, F.B. **Extração seqüencial de metais pesados em solos altamente intemperizados:** utilização de componentes – Modelo e planejamentos com misturas ternárias na otimização do método. Viçosa, MG: UFV, 2000. 287 f. Tese (D.S.) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

ELBAZ-POULICHET, F. et al. Influence of sorption processes by iron oxides and algae fixation on arsenic and phosphate cycle in an acidic estuary (Tinto river, Spain). **Water Research**, v. 34, p. 3222-3230, 2000.

ELKHATIB, E.A.; BENNET, O. L.; WRIGHT, R. J. Arsenite sorption and desorption in soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 48, p. 1025-1029, 1984.

ELWAER, N.; BELZILE, N. Intern. Microwave dissolution of lake sediments and mine tailings and determination of arsenic and selenium by atomic absorption spectrometry. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 61, p. 189-194, 1995.

EMBRAPA. SERVIÇO NACIONAL DE LEVANTAMENTO E CONSERVAÇÃO DO SOLO. **Manual de métodos de análises de solo.** Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997.

EMSLEY, J. **The elements**. Oxford: Oxford University Press, 1992. p. 23.

ERRY, B. V. et al. Arsenic contamination in wood mice (*Apodemus sylvaticus*) and bank voles (*Clethrionomys glareolus*) on abandoned mine sites in southwest Britain. **Environmental Pollution**, v. 110, p. 179-187, 2000.

EVANGELOU, V.P. **Pyrite oxidation and Its control**. New York: CRC Press, 1995. 263 p.

FERNÁNDEZ, M. G. M. et al. Occurrences at mineral – bacteria interface during oxidation of arsenopyrite by *Thiobacillus ferrooxidans*. **Biotech. and Bioengin**, v. 46, p. 13-21, 1995.

FLYNN, H.C. et al. Assessment of bioavailable arsenic and copper in soils and sediments from the Antofagasta region of northern Chile. **The Science of the Total Environment**, v. 286, p. 51-59, 2002.

FOLKES, D. J.; HELGEN, S.O.; LITTLE, R. A. Impacts of historic arsenical pesticide use on residential soils in Denver, Colorado, USA. In: FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ARSENIC EXPOSURE AND HEALTH EFFECTS, 2000, San Diego. **Abstract...** Santiago, USA, 2000.

FONSECA, E. **Depósito aurífero de Riacho dos machados, Minas Gerais: hidrotermalismo, deformação e mineralização associados**. Belo Horizonte, 1993. 133 f. Dissertação (M.S.).

FORD, R.G. Rates of hydrous ferric oxide crystallization and the influence on coprecipitated arsenate. **Envir. Sci. Technol.**, v. 36, p. 2.459-2.463, 2002.

FRIPP, R.E.P. Stratabound, gold deposits in Archean Banded Iron Formation, Rhodesia. **Econ. Geol.**, v. 71, p. 58, 1976.

FULLER, C. C.; DAVIS, J. A.; WAYCHUMAS, G. A. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2 Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 57, p. 2271-2282, 1993.

GARCIA-SANCHES, A.; ALVAREZ-AYUSO, E. Arsenic in soils and waters and its relation to geology and mining activities (Salamanca Province, Spain). **Journal Geochemical Exploration**, v. 80, p. 69-79, 2003.

GONZÁLEZ SOTO, E. et al. Extraction and speciation of inorganic arsenic in marine sediments. **The Science of the Total Environment**, v. 141, p. 87-91, 1994.

GRANERO, S.; DOMINGO, J.L. Levels of metals in soils of Alcalá de Henares, Spain: Human health risks. **Environmental International**, v. 28, p. 159-164, 2002.

GROVES, D. I. et al. The nature, genesis and regional controls of gold mineralisations in Archean Greenstone Belts of the Western Australian Shield: a Brief Review. **Trans.Geol. Soc. South Africa**, v. 71, p. 1, 1985.

GÜRLÜK, H.; TYSON, J. F.; UDEN, P.C. Determination of extractable arsenic in soils using slurry sampling-on-line microwave extraction hydride generation atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 55, p. 933-940, 2000.

HALE, M. Pathfinder application of arsenic, antimony and bismuth in geochemical exploration. **Journal Geochemical Exploration**, v. 15, p. 307-323, 1981.

HALL, G.E.M. et al. Comparison of the techniques of atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry in the determination of Bi, Se and Te by hydride generation. **Chem. Geol.**, v. 137, p. 79-89, 1997.

HALLBERG, K. B. et al. Toxicity of arsenic during high temperature bioleaching of gold-bearing arsenical pyrite. **Appl. Microbiol. Biotechnol**, v. 45, p. 212-216, 1996.

HERNÁNDEZ, L.M. et al. Accumulation of heavy metals and As in wetland birds in the area around Doñana National Park affected by the Aznalcollar toxic spill. **The Science of the Total Environment**, v. 242, p. 293-308, 1999.

HOLAK, W. Gas sampling technique for arsenic determination by atomic absorption spectrophotometry. **Analytical Chemistry**, v. 41, p. 1712-1713, 1969.

HOPENHAYN-RICH, C. et al. Arsenic methylation patterns before and after change from high to lower arsenic concentrations in drinking water. **Environmental Health Perspectives**, v. 104, p. 1200-1207, 1996.

HUANG, J.; GOLTZ, D.; SMITH, F. A microwave dissolution technique for the determination of arsenic in soils. Short Communications. **Talanta**, v. 35, p. 907-908, 1988.

HUDSON EDWARDS, K.A.; SHELL, C.; MACKLIN, M.G. Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. **Applied Geochemistry**, v. 14, p. 1015-1030, 1999.

HUNT, L.E.; HOWARD, A.G. Arsenic speciation and distribution in the Carnon Estuary following the acute discharge of contaminated water from a disused mine. **Marine Pollution Bulletin**, v. 28, p. 33-38, 1994.

IVANOVA, E.; STOIMENOVA, M.; GENTCHEVA, G. Flame AAS determination of As, Cd and Tl in soils and sediments after their simultaneous carbodithioate extraction. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 348, p. 317-319, 1994.

JACOBS, L. W.; SYERS, J.K.; KEENEY, D. R. Arsenic adsorption by soils. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, v. 34, p. 750-754, 1970.

JAIN, A.; LOEPPERT, R.H. effect of competing anions on the adsorption of ferrihydrite: surface charge reduction and net OH⁻ release stoichiometry. **Environ. Sci. Technol.**, v. 33, p. 1179-1184, 1999.

KALBITZ, K.; WENNRICH, R. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter. **The Science of the Total Environment**, v. 209, p. 27-39, 1998.

KÄMPF, N.; CURI, N. **Argilominerais em solos brasileiros**. Tópicos em ciência do solo, Viçosa, MG: SBCS, 2003. v. 3, p. 1-54.

KEON, N.E. et al. validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. **Environ. Sci Technol.**, v. 35, p. 2778-2784, 2001.

KIEHL, E. J. **Fertilizantes orgânicos**. Piracicaba, SP: Ceres, 1985. 492 p.

KO, I.; KIM, J.Y.; KIM, K.W. Arsenic speciation and sorption kinetics in the As-hematite-humic acid system. **Colloids and Surfaces A.**, v. 234, p. 43-50, 2004.

LA ROSA, R. **Arsênio e metais associados na região aurífera do Piririca, Vale do Ribeira, São Paulo, Brasil**. Campinas, SP: Unicamp, 1999. Dissertação (M.S.) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

LEE, T.C.; OSHIMURA, M.; BARRETT, J.C. Comparison of arsenic-induced cell transformation, cytotoxicity, mutation and cytogenetic effects in Syrian hamster embryo cells in culture. **Carcinogenesis**, v. 6, n. 10, p. 1421-1426, 1985.

LÉONARD, A. Arsenic. In: MERIAN, E. (Ed.). **Metals and their compounds in the environmental**. Weinheim: VCH, 1991. p. 751-774.

LIVESEY, N. T.; HUANG, P. M. Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions. **Soil Science**, v. 134, p. 88-94, 1981.

LOSKA, K.; WIECHULA, D.; KORUS, I. Metal contamination of farming soils affected by industry. **Environmental International**, v. 30, p. 159-165, 2004.

MALOUF, R.F. **Ouro no Supergrupo Rio das Velhas**. Centro Integrado de estudos Geológicos. Ouro Preto, MG: UFOP, 1992. 80 f. (Monografia Especialização em Metalogenia do Ouro).

MANDL, M.; VYSKOVSÝ, M. Kinetics of arsenic (III) oxidation by iron (III) catalysed by pyrite in the presence of *Thiobacillus ferrooxidans*. **Biotech. Letters**, v. 16, p. 1199-1204, 1994.

MANDL, M.; MATULOVÁ, P.; DOCEKALOVÁ, H. Migration of As (III) during bacterial oxidation of arsenopyrite in chalcopyrite concentrate by *Thiobacillus ferrooxidans*: effects on arsenopyrite bioleaching. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v. 38, p. 429-431, 1992.

MANNING, B.A.; GOLDBERG, S. Adsorption and stability of arsenic (III) at the clay mineral – water interface. **Environmental Science and Technology**, v. 31, p. 2005-2011, 1997.

MANNING, B.A.; GOLDBERG, S. Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite. **Clays Clay Miner.**, v. 44, p. 609-623, 1996b.

MANNING, B.A.; GOLDBERG, S. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxides minerals. **Soil Sci. Soc. Am. Journal.**, v. 60, p. 121-131, 1996a.

MARIN, A.R.; MASSCHELEYN, P.H.; PATRICK, JR., W.H. Soil redox-pH stability of arsenic species and its influence on arsenic uptake by rice. **Plant and Soil.**, v. 152, p. 245-253, 1993.

MARINER, P. E. et al. Effects of high pH on arsenic mobility in a shallow sandy aquifer and on aquifer permeability along the adjacent Shoreline, Commencement Bay Superfund site, Tacoma, Washington. **Envir. Sci. Technol.**, v. 30, p. 1645-1651, 1996.

MARON, M.A.C.; SILVA, A.R.B. **Perfil analítico do ouro**. Brasília: Ministério das Minas e Energia, DNPM, 1984. 143 p.

MASSCHELEYN, P. H. et al. A hydride generation atomic absorption technique for arsenic speciation. **Journal Environ. Qual.**, v. 20, p. 96-100, 1991b.

MASSCHELEYN, P. H. et al. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. **Environ. Sci. Technol.**, v. 25, p. 1414-1418, 1991a.

MATSCHULLAT, J. et al. Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. **Applied Geochemistry**, v. 15, p. 193-202, 2000.

McGEEHAN, S. L.; FENDORF, S. E.; NAYLOR, D. V. Alteration of arsenic sorption in flooded-dried soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 62, p. 828-833, 1998.

MELLO, J.W.V.; DIAS, L.E.; CORRÊA, M.L.T. **Drenagem ácida**: avaliação do potencial de ocorrência, mitigação e revegetação de substratos sulfetados. Tópicos em ciência do solo. Vol.III. Viçosa, MG: SBCS, 2003. p. 401-430.

MELLO, J. W. V.; ROY, W. R.; TALBOTT, J. L. AND STUCKI, J. W. Mineralogy and Arsenic Mobility in Arsenic-rich Brazilian Soils and Sediments. **J. Soils & Sediments**, 1-11, 2005a (Online First).

MELLO, J. W.; TALBOTT, J. L.; SCOTCH, J.; ROY, W. R. AND STUCKI, J. W. **Arsenic Speciation in Arsenic-rich Brazilian Soils from Gold Mining Sites under Anaerobic Incubation**. 2005b. (submetido a Env. Sci. Pol. Res.).

MIRLEAN, N. et al. Arsenic pollution in Patos Lagoon estuarine sediments, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, 2003. Disponível on line: <www.elsevier.com/locate/marpolbul>.

MOORE, J.M.; RAMAMOORTHY, S. **Heavy metals**. New York: Natural Waters, Springes Verlag, 1984.

MOORE, M.M.; HARRINGTON-BROCK, K.; DOERR, C.L. Genotoxicity of arsenic and its methylated metabolites. In: CHAPPELL, W.R.; ABERNATHY, C.O.; COTHERN, C.R. (Eds.). **Arsenic: exposure and health**. Norwood, Inglaterra: Science and Technology Letters. 1993. p. 191-198.

NAGPAL, S.; DAHLSTROM, O.T. Effect of carbon dioxide concentration on the bioleaching of a pyrite-arsenopyrite ore concentrate. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 4, p. 459-464, 1993.

NICKSON, R. et al. Arsenic poisoning in Bangladesh groundwater. **Nature**, London, v. 395, p. 338, 1998.

NIKOLAIDIS, N.P. et al. Arsenic mobility in contaminated lake sediments. **Environmental Pollution**, 2004.

NORDENSON, I.; SWEINS, A.; BECKMAN, L. Chromosome aberration in cultured human lymphocytes to trivalent and pentavalent arsenic. **Scand. J. Work Environ. Health**, v. 7, p. 277-281, 1981.

NRIAGU, J.O.; PACYNA, J.M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. **Nature**, v. 333, p. 134-139, 1988.

O'NEILL, P. Arsenic. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.). **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley & Sons, 1993. p. 83-99.

O'SHAY, T.; HOSSNER, L.R.; DIXON, J.B. A modified hydrogen peroxide oxidation method for determination of potential acidity in pyritic overburden. **J. Environ. Qual.**, v. 19, n. 6, p. 778, 1990.

ONISHI, H. In: WEDEPOHL, K.H. (Ed.). **Handbook of geochemistry**. New York: Springer-Verlag, 1969.

ONKEN, B. M.; ADRIANO, D. C. Arsenic availability in soil with time under saturated and subsaturated conditions. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 61, p. 746-752, 1997.

OPRESKO, D.M. **Toxicity summary for inorganic arsenic**. Tennessee: Oak Ridge Reservation Environmental, 1992. 24 p.

OSCARSON, D.W. et al. Oxidative power of Mn (IV) and Fe (III) oxides with respect to As (III) in terrestrial and aquatic environments. **Nature**, v. 291, p. 50-51, 1981.

PAIN, D.J.; SANCHEZ, A.; MEHARG, A. A. The Doñana ecological disaster: contamination of a world heritage estuarine marsh ecosystem with acidified pyrite mine waste. **The Science of the Total Environment**, v. 22, p. 1-2; p. 45-54, 1998.

PANAYOTOVA, M. Impacts of sulphide non-ferrous ore mining and dressing activities on the environment. **J. Environ. Sci. Health**, v. 32, p. 2213-2228, 1997.

PEREIRA, S. M.P. An overview on the geology of the São Bento gold deposit, Santa Bárbara, Minas Gerais. In: THORMAN, C.H. et al. (Eds.). **Workshop gold deposit: modeling course**. Belo Horizonte: Unesco, 1992.

PIERCE, M. I.; MOORE, C. B. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. **Water Res.**, v. 16, p. 1247-1253, 1982.

PIERCE, M. I.; MOORE, C. B. Adsorption of arsenite on amorphous iron hydroxide from dilute aqueous solution. **Environ. Sci. Technol**, v. 14, p. 214-216, 1980.

PINTO, A.C.P.; NEPOMUCENO, A.L. Testes de predição e controle do processo de drenagem ácida na Rio Paracatu Mineração. In: DIAS, L.E.; MELLO, J.W.V. **Recuperação de áreas degradadas**. Viçosa, MG: Folha Viçosa, 1998. 45 p.

RABELO, A.E. **Metallogenetic aspects of Central Brazil**. Mineral Exploration. London: University of London, 1980. 110 f. Tese (M.S.).

RÄISÄNEN, M.L.; HÄMÄLÄINEN, L.; WESTEBERG, L.M. Selective extraction and determination of metals in organic stream sediments. **Analyst**, v. 117, n. 3, p. 623-627, 1992.

REDMAN, A.D.; MACALADY, D.L.; AHMANN, D. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. **Environ Sci. Technol.**, v. 36, p. 2.889-2.896, 2002.

RIO PARACATU MINERAÇÃO. **Projeto de aproveitamento do minério B2**. Estudo de Impacto Ambiental. Paracatu, MG: RPM, 1997. v. 1, p. 172.

RUDEL, R.; SLAYTON, T.M.; BECK, B.D. Implications of arsenic genotoxicity for dose response of carcinogenic effects. **Regul. Toxicol. Pharmac.**, v. 23, p. 87-105, 1996.

RUOKOLAINEN, M. et al. Leaching, runoff and speciation of arsenic in a laboratory mesocosm. **The Science of the Total Environment**, v. 258, p. 139-147, 2000.

SAEG – SISTEMA PARA ANÁLISES ESTATÍSTICAS. Versão 8.1. Viçosa, MG: Fundação Arthur Bernardes/UFV, 2004.

SAHUQUILLO, A. et al. Solid sample graphite furnace atomic absorption spectroscopy for supporting arsenic determination in sediments following a sequential extraction procedure. **Analytica Chimica Acta.**, v. 476, p. 15-24, 2003.

SAKATA, M. Relationship between adsorption of arsenic (III) and boron by soil and soil properties. **Environ. Sci. Technol.**, v. 21, p. 1126-1130, 1987.

SANTANA FILHO, S. Impactos do processo de drenagem ácida sobre recursos hídricos no Estado de Minas Gerais. Viçosa, MG: UFV, 2000. 173 f. Tese (M.Sc) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

SCHMIDT, A.C. et al. Evaluation of extraction procedures for the ion chromatographic determination of arsenic species in plants materials. **Journal of Chromatography**, v. 889, p. 83-91, 2000.

SCHMOGER, M.E.V.; OVEN, M.; GRILL, E. Detoxification of arsenic by phytochelations in plants. **Plant Physiology**, v. 122, n. 3, p. 793-801, 2000.

SENGUPTA, M. **Environmental impacts of mining** – Monitoring, Restorationn and control. Boca Raton: Lewis Publishers, 1993. 494 p.

SHINOBE, A.; SRACEK, A. Drenagem ácida e seu impacto ambiental. **Brasil Mineral**, v. 3, n. 156, p. 38, 1998.

SIKA, M.; OWENS, C.M.; BIRCH, G.F. Evaluation of some digestion methods for the determination of heavy metals in sediment samples by flame-AAS. **Anal. Lett.**, v. 31, p. 703, 1998.

SILVA, E.F. et al. Hazard assessment on arsenic an lead in soils of Castromil gold mining area, Portugal. **Applied Geochemistry**. 2003. Disponível on line: <www.elsevier.com/locate/apgeochem>.

SILVA, R. H. P. Geoquímica e impacto ambiental do arsênio no Vale do Ribeira (SP-PR). Campinas, SP: Unicamp, 1997. Dissertação (M.S.) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SINGER, P. E.; STUMM, W. Acid mine drainage: the rate determining step. **Science**, v. 167, p. 1121-1123, 1970.

SMEDLEY, P.L.; KINNIBURGH, D.G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. **Appl. Geochem.**, v. 17, p. 517-568, 2002.

SMITH, A.H. et al. Arsenic risk assessment [letter]. **Environmental Health Perspectives**, v. 103, p. 13-15, 1995.

SMITH, S. L.; JAFFÉ, P. R. Modeling the transport and reaction of trace metals in water-saturated soils and sediments. **Water Resources Research**, v. 34, p. 3135-3147, 1998.

SOARES, E. R. **Mobilidade de metais pesados em materiais provenientes do complexo carboenergético de Candiota – RS**. Viçosa, MG: UFV, 1995. 58 f. Dissertação Tese (M.S.) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

SOUZA, A. **Relatório final de Pesquisa do Morro do Ouro**. Paracatu, MG: Enjex Mineração Ltda., 1978. 112 p.

SPOSITO, G. **The surface chemistry of soils**. Oxford: Oxford University Press, 1984.

SPOSITO, G.; LUND, L.J.; CHANG, A.C. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 46, p. 260-264, 1982.

STREIT, B.; STUMM, W. Chemical properties of metals and the process of bioaccumulation in terrestrial plants. In: MARKERT, B. **Plants as Biomonitors**. Weinheim: Ed. Vch, 1993. p. 31-32.

SUN, X.; DONER, H. E. Adsorption and oxidation of arsenite on goethite. **Soil Science**, v. 163, p. 278-287, 1998.

SUSZCZYNSKI, E.F. **Os recursos minerais reais e potenciais de Brasil e sua metalogenia**. Rio de Janeiro: Interciência, 1975. 536 p.

THOMAS, R.P. et al. Three stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments. **Analytica Chimica Acta**, v. 286, p. 423-429, 1994.

TONDEL, M. et al. The relationship of arsenic levels in drinking water and the prevalence rate of skin lesions in Bangladesh. **Environmental Health Perspectives**, v. 107, p. 727-729, 1999.

TU, S.; MA, L.Q. Interactive effects of pH, arsenic and phosphorus on uptake of As and P and growth of the arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. under hydroponic conditions. **Environ and Experimental Botany**, v. 50, p. 243-251, 2003.

VOIGT, D.E.; BRANTLEY, S.L.; HENNET, R.J.C. Chemical fixation of arsenic in contaminated soils. **Applied Geochemistry**, v. 11, p. 633-643, 1996.

W.H.O. **Guidelines for drinking water quality**. Genebra: World Health Organization, 1993.

WAN, B.; CHRISTIAN, R.T.; SOUKUP, S.W. Studies of cytogenetic effects of sodium arsenicals on mammalian cells in vitro. **Environ. Mutagen**, v. 4, p. 493-498, 1982.

WAUCHOPE, R. D.; McDOWELL, L. L. Adsorption of phosphate, arsenate, methanearsonate and cacodylate by lake and stream sediments: comparisons with soils. **J. Envir. Qual.**, v. 13, p. 499-504, 1984.

WELZ, B.; MELCHER, M. Mutual interactions of elements in the hydride technique in atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 131, p. 17-25, 1981.

WHALLEY, C. et al. Total arsenic in sediments from the western North Sea and the Humber Estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v. 38, p. 394-400, 1999.

WILKIE, J. A.; HERING, J. G. Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. **Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Aspects**, v. 107, p. 97-110, 1996.

WILSON, F.H.; HAWKINS, D.B. Arsenic in streams, stream sediments, and ground water, Fairbanks Area, Alaska. **Environmental Geol.**, v. 2, p. 195-202, 1978.

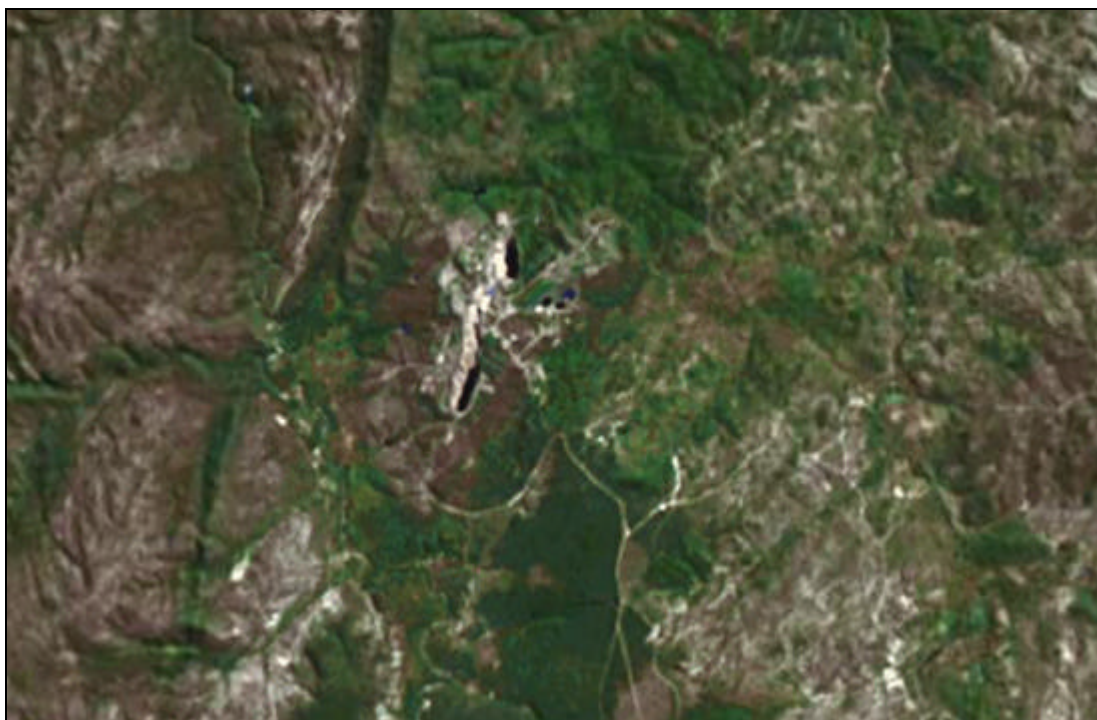
WONG, H.K.T.; GAUTHIER, A.; NRIAGU, J.O. Dispersion and toxicity of metals from abandoned gold mine tailings at Goldenville, Nova Scotia, Canada. **The Science of the Total Environment**, v. 228, p. 35-47, 1999.

XU, H.; ALLARD, B.; GRIMVALL, A. A influence of pH and organic substance on the adsorption of As (V) on geologic materials. **Water Air Soil Pollution**, v. 40, p. 293-305, 1988.

ZAMBELLO, F.R.; ENZWEILER, J.; FIGUEIREDO, B.R. Arsenic determination in sediments and water by HG-AAS for environmental application. In: **Workshop: arsenic and other toxic**. Campinas, SP: Unicamp, 1999.

ZINI, A. et al. Depósito de Ouro de Morro do Ouro, Paracatu, Minas Gerais. In: **BRASIL**. Departamento Nacional da Produção Mineral. Principais Depósitos Minerais do Brasil. Brasília, 1988. v. 3, p. 479-489.

ANEXOS



Fonte: Google Earth – Image 2005 DigitalGlobe e 2005 MDA EarthSat.

Figura 1A – Imagem de Satélite da área de mineração em Riacho dos Machados - MG.



Fonte: Google Earth – Image 2005 DigitalGlobe e 2005 MDA EarthSat.

Figura 2A – Imagem de Satélite da área de mineração em Santa Bárbara - MG.



Fonte: Google Earth – Image 2005 DigitalGlobe e 2005 MDA EarthSat.

Figura 3A – Imagem de Satélite da área de mineração em Paracatu - MG.

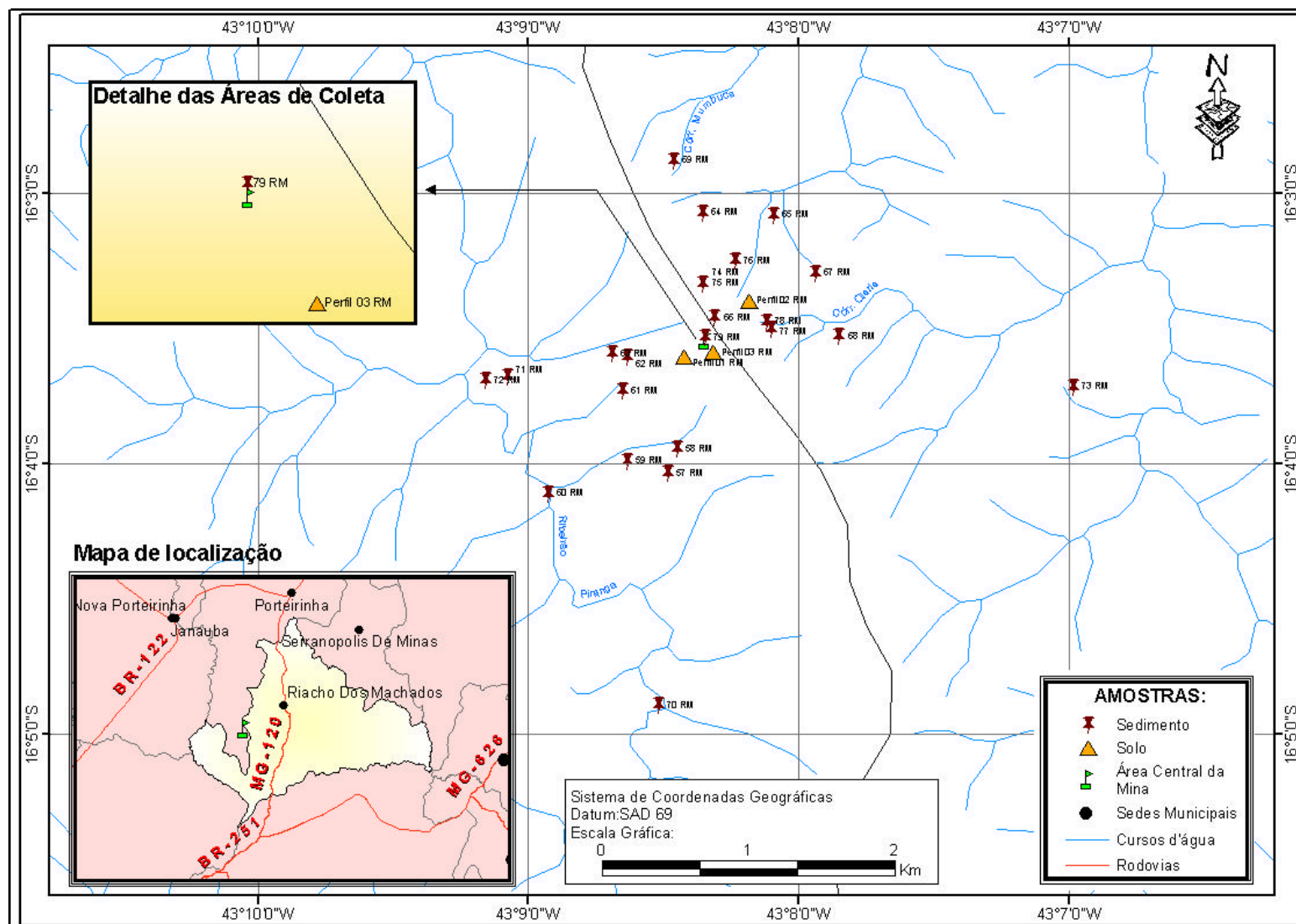


Figura 4A – Locais de coleta de amostras de solos e sedimentos na região de Riacho dos Machados - MG.

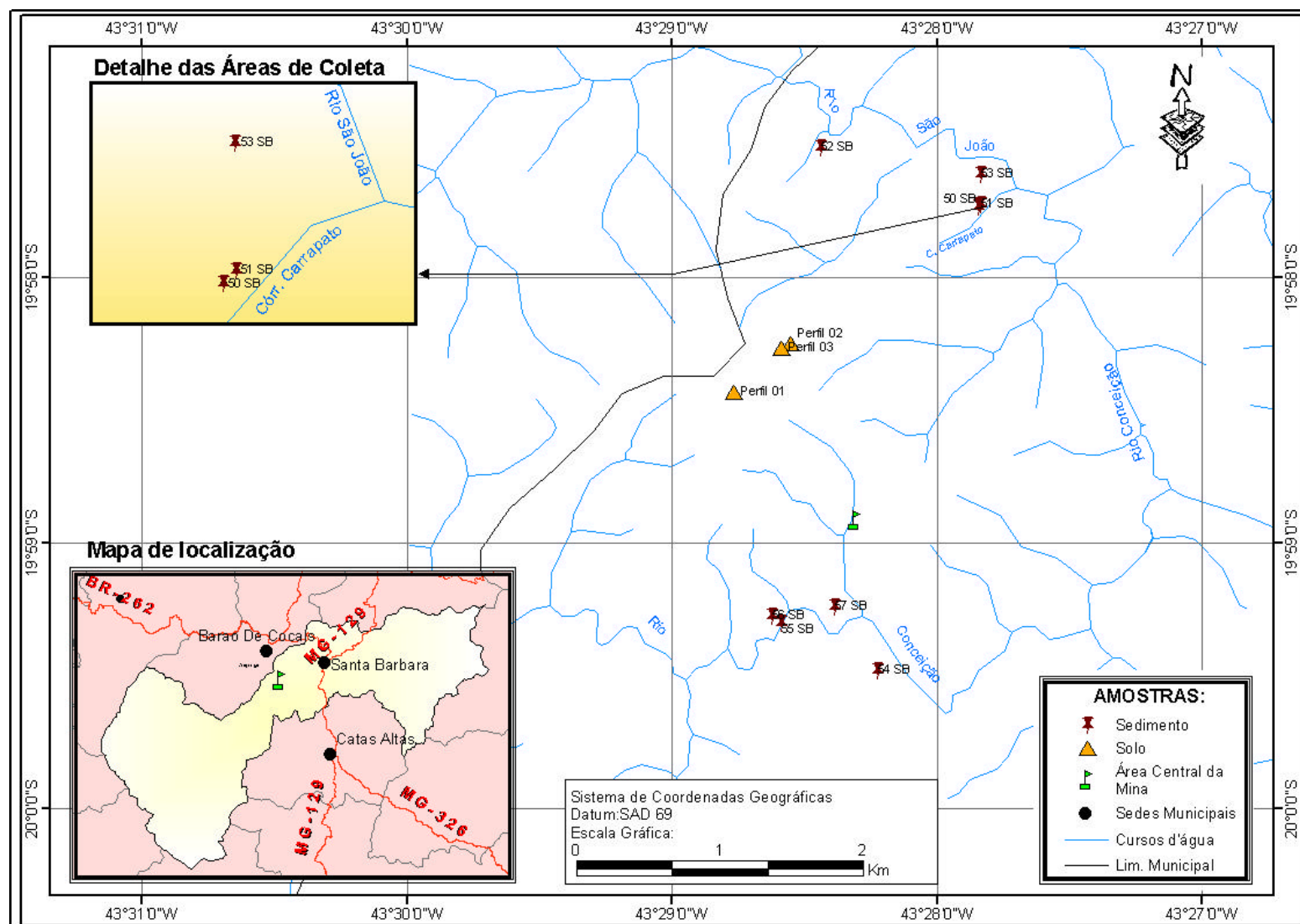


Figura 5A – Locais de coleta de amostras de solos e sedimentos na região de Santa Bárbara - MG.

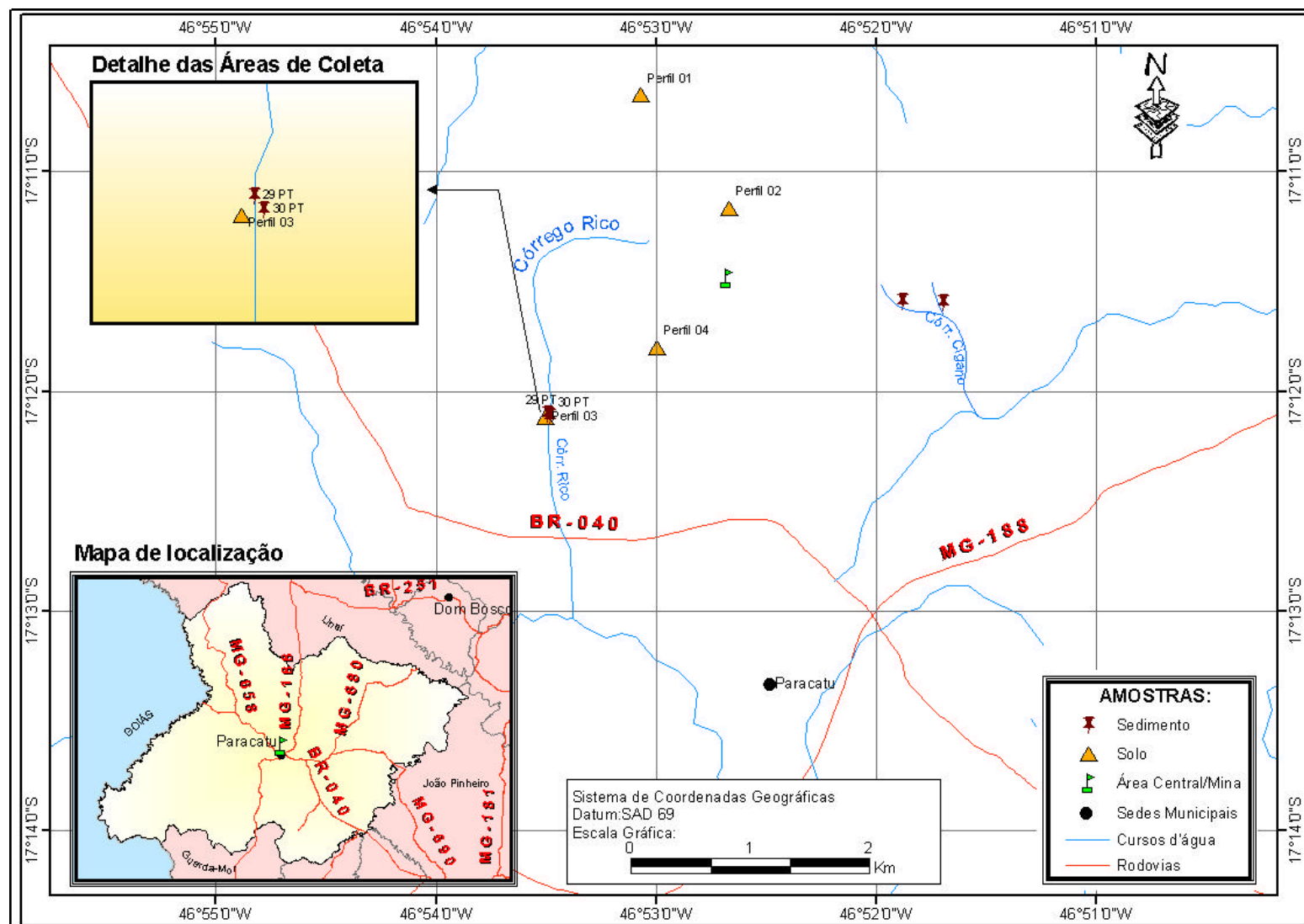


Figura 6A – Locais de coleta de amostras de solos e sedimentos na região de Paracatu - MG.