



Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Pós-Graduação Engenharia Ambiental
Mestrado em Engenharia Ambiental

DIAGNÓSTICO AMBIENTAL DA ANTIGA MINA PEQUERI EM
CONSELHEIRO LAFAIETE, MINAS GERAIS.

AUTOR: Máximo Eleotério Martins

ORIENTADOR: PROF. DR. HUBERT MATHIAS PETER ROESER

Ouro Preto, MG.

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Pós-Graduação Engenharia Ambiental
Mestrado em Engenharia Ambiental

Máximo Eleotério Martins

DIAGNÓSTICO AMBIENTAL DA ANTIGA MINA PEQUERI EM CONSELHEIRO
LAFAIETE, MINAS GERAIS.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título: “Mestre em Engenharia Ambiental – Área de Concentração: Recursos Hídricos”

Orientador: Prof. Dr. Hubert Mathias Peter Roeser

Ouro Preto, MG

2009

AGRADECIMENTOS

A Deus, por nunca me deixar duvidar e por me conduzir a uma trajetória limpa e honesta.

Agradecimento, em especial, ao Prof. Dr. Hubert Roeser, por toda a orientação, dedicação, apoio, e incentivo, e principalmente pela liberdade o que realmente me permitiu aprender e a crescer realizando uma essa pesquisa.

A meus pais, que me permitiram seguir a trajetória que escolhi livremente, através de uma educação baseada muito mais em exemplos que conselhos.

Aos meus irmãos e familiares pela confiança, credibilidade e apoio.

As Amigas Maria Rosa e Grazielle Limoni, que mesmo de longe me mantiveram confiante nos meus objetivos e por me oferecem a coisa mais preciosas que eu poderia receber.

A Suzy por estar sempre presente e caminhar junto, ser meu apoio e se tornar a grande amiga que é hoje e sempre.

Também aos colegas de pesquisa Celina, Jeferson, Tiago, Regina G., Christopher, Mariana e Fernanda .

Aos profissionais do LGqA, Prof. Hermínio, Adriana, Margareth, Celso, Vândir, Gilberto, João Paulo, Geraldo, Cristiano, Wellington e Jael. Pelo apoio, ensinamento e generosidade.

Aos professores Rômulo Simões Angélica e Kurt Friese pela solidariedade e tempo oferecido

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais - FAPEMIG pelo apoio técnico que permitiu a conclusão desse trabalho

Ao Coral Cristo Rei Saramenha, uma família que me foi dada e que me recebeu e me mantém com muito carinho.

E por fim, a todos, ouropretanos ou não, que de alguma forma estiveram próximos e amenizaram essa jornada e permitiram que essa etapa fosse concluída com sucesso.

Muito obrigado!

Sumário

AGRADECIMENTOS	II
LISTAS DE TABELAS	VIII
RESUMO	IX
ABSTRACT	XI
INTRODUÇÃO.....	13
1.1 OBJETIVO GERAL	14
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:.....	15
2 ÁREA DE ESTUDO	16
2.1 LOCALIZAÇÃO E ACESSO.	16
2.2 JUSTIFICATIVAS	17
3 ASPECTOS GEOLÓGICOS	20
3.1 MINA DO PEQUIRI	20
3.1.1 HISTÓRICO	20
3.1.2 GEOLOGIA DA MINA.....	21
3.2 CONTEXTO GEOAMBIENTAL DA ÁREA.....	23
3.2.1 GEOLOGIA REGIONAL.....	23
3.2.2 LITO-ESTRATIGRAFIA.....	24

3.3	ASPECTOS QUÍMICOS DO CICLO DO MANGANÊS.....	28
3.3.1	O MANGANÊS NA BIOSFERA	30
3.3.2	PRINCIPAIS FONTES BIOLÓGICAS DE MANGANÊS.....	30
3.3.3	A QUANTIA NECESSÁRIA DE MN	31
3.3.4	O MANGANÊS E A SAÚDE HUMANA	31
4	MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1	AMOSTRAGEM E MEDIÇÕES EM CAMPOS.....	33
4.1.1	ÁGUA	33
4.1.2	MEDIDA DE VAZÃO	36
4.1.3	SOLOS	37
4.2	TRATAMENTO E ANÁLISE GEOQUÍMICA.....	39
4.2.1	SEDIMENTOS	39
4.2.2	PLANTAS.....	39
4.2.3	TRATAMENTO E ANÁLISE GEOQUÍMICA.....	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA.....	46
5.1.1	POTENCIAL HIDROGENIÔNICO (PH).....	47
5.1.2	CONCENTRAÇÃO DE MANGANÊS.....	48
5.1.3	DUREZA TEMPORÁRIA	52

5.2	SOLOS E SEDIMENTOS.....	54
5.2.1	COMPORTAMENTO DE METAIS PESADOS NOS SOLOS E SEDIMENTOS..	59
5.2.2	CORRELAÇÕES EM SOLOS	66
5.2.3	CORRELAÇÕES EM SEDIMENTOS	71
5.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	77
5.3.1	RESULTADOS.....	78
5.4	PLANTAS.....	83
5.4.1	CROMO	84
5.4.2	MANGANÊS	85
5.4.3	NÍQUEL.....	86
5.4.4	ZINCO	86
5.5	CLASSIFICAÇÃO QUÍMICA DO RIO E DO LAGO.....	89
6	CONCLUSÃO.....	93
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

Lista de figuras

Fig. 2-2 Componentes das várias esferas presentes no local tipo	17
Fig. 3-1 Mapa Geológico do Distrito Manganésífero de Conselheiro Lafaiete, MG, mostrando os depósitos citados por Derby. Extraído de Pires, 1977	20
Fig. 3-2 Litologias encontradas nas bancadas da mina.....	22
Fig. 3-3 Área de estudo.	23
Fig. 3-4 Mapa Simplificado do Cratón do São Francisco (modificado de ALKMIM, 2004)	24
Fig. 3-5 Padrão de drenagens e principais lineamentos da área.....	26
Fig. 3-6 Mapa de localização do Rio Pequeri	27
Fig. 4-1 locais de medição de vazão	37
Fig. 4-2 Bancadas da mina.....	38
Fig. 4-3 Mimosa sp (Leguminosae-mimosodeae).....	40
Fig. 4-4 Senna splendida (vogel)	41
Fig. 4-5 Acácia Mangiu Willd	42
Fig. 4-6 Tupha Angustifoliak (Typhauae)	43
Fig. 4-7 Vernonia Polyanthes Less (Artiracea).....	44
Fig. 5-1 Concentração de Mn e, profundidade do lago.....	50
Fig. 5-2 concentração de Mn em outubro de 2007.	51
Fig. 5-3 Concentração de Mg, Ca e Dureza (CaCO ₃).....	52

Fig. 5-4 Correlação Manganês, Zinco e Cobre em solos	66
Fig. 5-5 Correlação Cádmio, Cobalto e Manganês em solo	67
Fig. 5-6 Correlação Bário, Lítio de Manganês em solo	68
Fig. 5-7 Correlação Arsênio, Antimônio e Manganês em solo.....	69
Fig. 5-8 Correlação Cálcio, Magnésio, Vanádio e Manganês em solo.....	70
Fig. 5-9 Correlação Cálcio, Magnésio e Manganês em solo	71
Fig. 5-10 Correlação Manganês, Zinco e Cobre em Sedimentos.....	72
Fig. 5-11 Correlação Cádmio, Cobalto e Manganês em Sedimentos	73
Fig. 5-14 Correlação Cromo, Níquel, Vanádio e manganês em Sedimentos.....	75
Fig. 5-15 Correlação Cálcio, Magnésio e Manganês em Sedimentos	76
Fig. 5-16 Difratoograma da amostra MMPQ2<250, com a maioria dos minerais descritos nas amostras estudadas. O difratograma foi truncado em $50^{\circ} 2\theta$	81
Fig. 5-17 Difratoograma das amostras MMPQS07 e MMPQS21. O difratograma foi truncado em $50^{\circ} 2\theta$	81
Fig. 5-18 Difratoograma das amostras que apresentam vários picos em baixo ângulo de difícil interpretação sem as lâminas orientadas. O difratograma foi truncado em $50^{\circ} 2\theta$	82
Fig. 5-19 Correlação Cromo, Níquel e Zinco em plantas	87
Fig. 5-20 Correlação Cromo, Níquel, Zinco e Manganês em plantas.....	88
Fig. 5-21 Diagrama Bumerangue (<i>BERNER et al., 1987</i>)	90
Fig. 5-22 Diagrama Bumerangue caracterizando o córrego Pequeri	91
Fig. 5-23 Diagrama Bumerangue caracterizando da lagos na cava da mina	92

Listas de tabelas

Tabela. 2-1 Mapa de localização e acesso à cidade de Conselheiro Lafaiete.....	16
Tabela. 3-1 Composição Química do Protominério.....	21
Tabela. 3-2 As principais fornecedores (alimentos) de Mn e seus teores em Mn em (mg / 100 g)...	30
Tabela. 3-3 Quantia de alimento para obter 3 mg de Mn	31
Tabela. 5-1 Análises de pH.....	47
Tabela. 5-2 Classificação de acordo com a concentração de metais em de solos CETESB.....	55
Tabela. 5-3 Classificação de sedimentos RESOLUÇÃO CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004	56
Tabela. 5-4 Concentração de Metais em solo e sedimentos	58
Tabela. 5-5 Sumario mostrando os metais pesados que apresentam valores dentro dos padrões de toxicidade(KABATA <i>et al.</i> , 1984).....	59
Tabela. 5-6 condições de análise para realização do Raio X.....	77
Tabela. 5-7 Resultado da identificação mineralógica das amostras analisadas	80
Tabela. 5-8 Concentração de metais pesados para folhas maduras para N espécies obtidas na literatura.	83
Tabela. 5-9 Resultados máximos e mínimos dos elementos analisados em amostras coletadas na cava da mina.....	84
Tabela. 5-10 Sumário mostrando os metais pesados que apresentam valores dentro dos padrões de toxicidade(KABATA and Pendias, 1984)	84

Neste trabalho foi estudada a influência da exploração do minério de manganês, na mina de Pequeri em Conselheiro Lafaiete, Minas Gerais, uma mina abandonada que teve sua cava inundada formando um lago de aproximadamente 10 metros de profundidade. Para a análise de qualidade ambiental foi estudada as concentrações de elementos maiores e traços na água e nos sedimentos de fundo do lago do qual constitui a mina, e do córrego Pequeri, efluente da mina.

A área em estudo se encontra na porção mais a sul do cráton São Francisco O embasamento geológico está exposto em duas porções. Uma na porção nordeste e outra na porção sul do cráton. Segundo (PIRES, 1977), o embasamento é constituído de migmatitos, cortados por diques de granito de granulação fina, granodiorito, diversas gerações de aplitos, pegmatitos e o plúton é constituído por granodiorito-quartzodiorito e o minério queluzito.

Para a realização desse trabalho foram feitas coletas de águas em outubro de 2006 e em junho de 2007, também foram coletadas amostras de sedimentos e solos. Em outubro de 2007 foram coletadas amostras de água e sedimento (MARTINS *et al.*, 2008b). Num total foram analisadas 18 amostras de água, 4 sedimentos, 25 amostras de solo analisadas quimicamente e 5 espécies de plantas. Os sedimentos foram caracterizados química e mineralogicamente.

Para a análise das plantas foram coletadas 5 amostras de plantas: *Mimosa sp* (*Leguminosae-Mimosoidae*), *Senna splendida* (vogel) H.S, *Acácia Mangiu Willd* (*leguminosae Mimosoidae*), *Tupha Angustifoliak* (*Typhauae*), *Vernonia Pollyanthes Less* (*Artiracea*). As plantas levadas para o LGqA após a secagem passaram por processo de digestão. Para esse processo as amostras foram trituradas usando um grau de ágata, para evitar qualquer contaminação

As amostras de solos e sedimentos foram submetidas a Digestão Total utilizando água régia e ácido fluorídrico para a determinação dos metais traços

Curiosamente a concentração de Mn no efluente da mina é maior, na montante, 59,1 µg/L, e na jusante, 98 µg/L, comparado com o vertedouro, 50,3 µg/L, do lago da cava da mina (FRIESE *et al.*, 2008).

As análises realizadas em 2006, mostram que, com a profundidade, o Mn que não é percebido na superfície do lago está concentrado nos pontos mais profundo alcançando uma profundidade de 8 e 9 metros, com concentrações de 740 µg/L (MARTINS *et al.*, 2008a).

Os resultados de solos e sedimentos mostraram que todas as amostras apresentam valores de concentrações que os descaracterizam como limpo, pois as concentrações de metais no solo e/ou sedimentos estão acima do estabelecido, como orientado, pelos órgãos normativos competente, Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB) e o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

Os elementos estudados nas amostras de folhas apresentam-se acima valores dentro dos padrões de toxicidade (KABATA *et al.*, 1984)..

Com a presente pesquisa pode-se concluir que a concentração do manganês nos compartimento litológico da mina exerce uma influência direta nas várias esferas tanto biológicas quanto geológicas.

ABSTRACT

In this work it was studied the influence of the manganese's ore exploration, in the Pequeri's mine in Conselheiro Lafaiete, Minas Gerais. For the analysis the quality environment it was studied the concentrations of bigger elements and traces elements in the water and the sediments of lake's deep in the mine, and of the Pequeri's stream, effluent of the mine.

The area studied is a portion the south in the cráton São Francisco. The Geological basement finds displayed in two portions. The first portion in the northeast and the second one in the south of the cráton portion. According to (PIRES, 1977), the basement is constituted by migmatites, fine granulation granite, granodiorito, diverse generations' aplite, pegmatites and the plúton is constituted by granodiorito-quartzodiorito.

For realization of this work it was collected water in October 2006 and in June 2007, samples of sediments and soils had been also collected. In October 2007 water's samples and sediment had been collected (MARTINS et al., 2008b). In a total 18 water samples had been analyzed, 4 sediments, 25 samples of soils chemically analyzed and 5 species of plants. The sediments had been characterized chemically and mineralogical.

For the plants' analysis it was collected of the 5 species of diferents: *Mimosa* sp (Leguminosae- Mimosoidae), *splendida* *Senna* (vogel) H.S, *Acácia* *Mangiu* Willd (leguminosae Mimosoidae), *Tupha* *Angustifoliak* (Typhauae), *Vernonia* *Pollyanthos* Less (Artiracea). The plants taken for the LGqA after they had dried they had been for digestion process. For this process the samples had been triturated using an agate degree, to prevent any contamination.

The soils' samples and sediments had been submitted the Total Digestion using regal water and fluorídrico acid for the determination of metals traces

Curiously the concentration of Mn in the effluent one of the mine is bigger, in the upstream, 59.1 µg/L, and in downstream, 98 µg/L, compared with the spillway, 50,3 µg/L, of the pit lake (FRIESE et al., 2008).

The analyses carried through in 2006, showed that in the depth the Mn, that is not apparent in the surface of the lake, it was concentrated in the points deepest reaching, in depth of 8 and 9 meters, with 740 concentrations of µg/L (MARTINS et al., 2008a).

The soils analyses and sediments had shown that all the samples present values of concentrations deprive of characteristics that them as clean, therefore the metal concentrations in the soil and/or sediments are above of the established, as guided, for the normative agencies competent, Company of Technology and Environment Saneamento (CETESB) and the National Advice of the Environment (CONAMA).

The elements studied in the leaf of the plants present above values inside the toxicity standards (KABATA et al., 1984).

With the present research it can be concluded that the concentration of manganese in the litológico compartment of the mine exerts one influences direct in some geologic and biological spheres.

O entorno da cidade de Conselheiro Lafaiete, no sul do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, é conhecida a mais de 100 anos como uma importante área de extração de Manganês (SAMPAIO *et al.*, 2005), essa extração é permanente até os dias atuais. Assim, nessas áreas muitas minas estão em processo de fechamento ou já se encontram fechadas.

Este trabalho apresenta os resultados de um estudo, realizado em uma mina já fechada – A Mina de Pequiri, localizada no município de Conselheiro Lafaiete, região central do Estado de Minas Gerais, 90 km da capital estadual - Belo Horizonte - na direção sul, na borda sudoeste do Quadrilátero Ferrífero. A cava da mina foi inundada e a mina, uma antiga mina de manganês, possui um lago, que contribui continuamente para a vazão do córrego Pequiri.

O manganês (Mn) é um metal do grupo de transição que apresenta número atômico 25, massa atômica 54,938 g, ponto de fusão 1244 ° C e sua densidade 7,43. Este elemento é comumente empregado sob a forma de ligas metálicas, combinando com a maior parte dos não metais. Oxida-se mais facilmente que o ferro em presença de ar e umidade, o que permite que seja empregado na metalurgia do ferro para a remoção de diversas impurezas, sendo utilizado, sobretudo para a fabricação de ligas ferrosas e cuprosas. No contexto biológico, faz parte do grupo dos minerais essenciais, ou seja, aqueles que desempenham papéis fundamentais para biosfera.

A abundância do Mn é estimada em 0,09% da crosta terrestre (GOVETT, 1983). O Mn se encontra distribuído na superfície nas fases sólidas das rochas ígneas, metamórficas e sedimentares e na fase aquosa das águas do solo, lagos, rios e mares. O movimento do ciclo do Mn ocorre entre as fases sólidas e aquosas. Esses dois grandes ciclos são de grande reconhecimento, pois envolvem o ciclo terrestre em que prevalece uma extensa linha de contato entre as fases sólidas e líquidas e onde a interação é extensa fazendo com que o Mn circule em soluções trazidas pela ação do intemperismo, envolvendo reações provocadas pela lixiviação, reações de oxi-redução. Para tal, nenhuma influência química ou física no movimento do Mn pode ser considerada sem a influência do Eh ou pH nos processos superficiais.

O controle de pH também é um dos maiores problemas da mineração, especialmente em casos em que apresentam na oxidação de minerais sulfetados, Drenagem Ácida de Minas (DAM). Muitas mineradoras utilizam a técnica de alagamento da cava, e depósitos de rejeitos, para impedir

o contato entre a rocha e o oxigênio, formando um lago com fluxo de água para fora da mina e evitando a entrada de ar. O tamanho e profundidade do lago auxiliam na redução ou inibição da oxidação de minerais sulfetados e o fim da geração de DAM. Esta metodologia é muito usada principalmente pelo fato de exigir menores custos e em muitos casos apresentar resultados eficientes.

A ação do manganês na saúde humana, quando em alta concentração, pode acarretar crescimentos indesejados de tecidos ósseos e cartilagosos. Outros problemas são ligados com tinidos (problemas auditivas), alteração do teor de colesterol e problemas hepáticos. Muitos médicos ligam Mn com distúrbios psíquicos (depressão, demência, stress). De acordo com EPA (Environmental Protection Agency), dos Estados Unidos a quantidade de manganês recomendada para a saúde humana não deve passar de 0,05 mg/L (considerado a limite de segurança máximo) permitida. A Alberta Environment (AENV) que é responsável pelos programas de enquadramento de águas da cidade de Alberta, no Canadá determina índices de concentração de manganês variando de 0,05 a 0,3 mg/L.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral da pesquisa é conhecer melhor o ciclo biogeoquímico do manganês correlacionando-o com os impactos no meio ambiente.

Para tanto, faz-se necessário, inicialmente, executar a caracterização hidrogeoquímica e a determinação da qualidade da água no lago da cava, do córrego Pequiri. Pretende-se, assim, fornecer subsídios para a elaboração de um modelo no que diz respeito à mineração de manganês e suas relações com a alteração química do solo, com a qualidade das águas e com a mudança na vegetação local.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Estudar a geologia local.
- Levantar, caracterizar e analisar os dados hidrológicos e parâmetros físico-químicos das águas e dos sedimentos da micro-bacia hidrográfica local.
- Mensurar as vazões líquidas para avaliar contribuição efetiva do lago da mina desativada.
- Avaliar os efeitos negativos decorrentes contaminação do solo pela atividade de mineração do manganês.
- Monitoramento hidro-geoquímico sazonal de parâmetros físico-químicos de qualidade de água como: pH, Eh, condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos, turbidez e alcalinidade

2.1 LOCALIZAÇÃO E ACESSO.

O local estudado - Mina do Pequiri, localiza-se no município de Conselheiro Lafaiete, região central do estado de Minas Gerais, cerca de 90 km da capital estadual - Belo Horizonte - na direção sul, na borda sudoeste do Quadrilátero Ferrífero. O acesso a partir da capital é feito no sentido Rio de Janeiro - RJ pela rodovia BR 040 até o trevo com a BR 383. Segue-se em direção a cidade de Tiredanetes até o local Alto Maranhão. A partir daí, seguiu-se a esquerda (direção Sul) por uma estrada não pavimentada até o local, distante aproximadamente 7 km. (fig. 2-1).

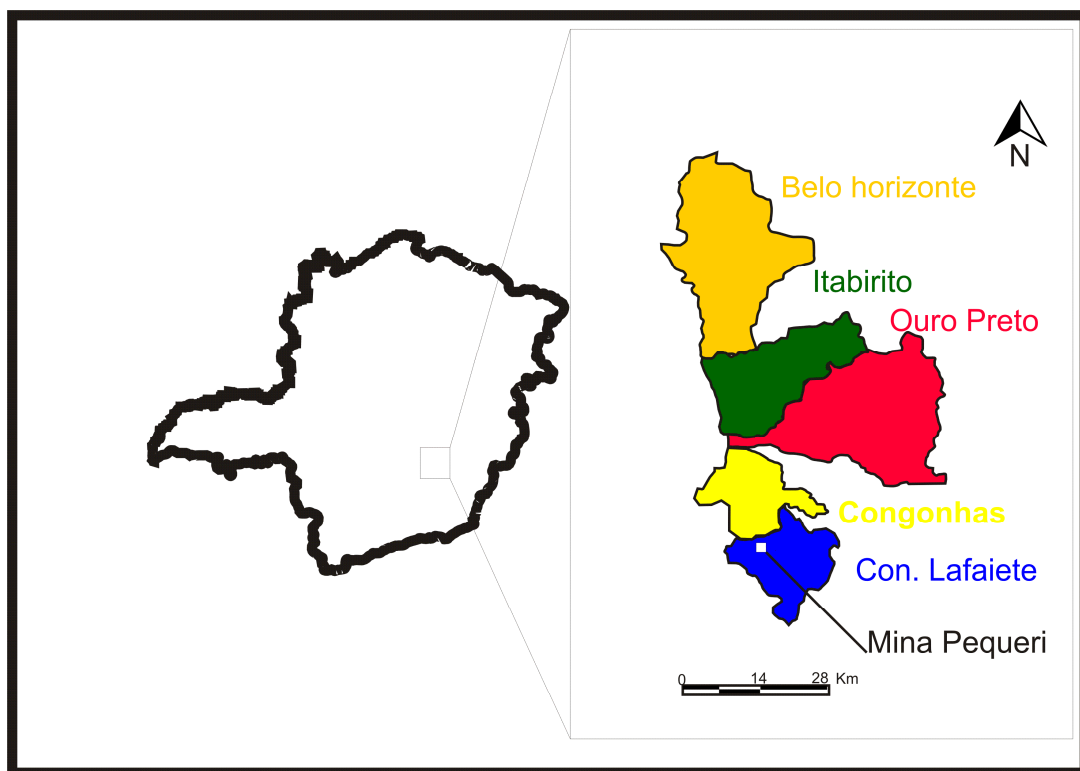


Tabela. 2-1 Mapa de localização e acesso à cidade de Conselheiro Lafaiete

2.2 JUSTIFICATIVAS

As peculiaridades da região de Conselheiro Lafaiete (contexto pedológico-geomorfológico, histórico da mineração, estado de degradação, etc.), e especialmente a situação quase única, tendo num lugar relativamente pequeno as fontes litológicas do Mn como seu destino (solos, sedimentos, água, plantas, (figura 2-2) a tornam alvo de interesse para a realização desta pesquisa, que aborda um estudo mais amplo da ocorrência do Mn nas várias esferas geológicas e suas migrações entre litosfera/pedosfera/hidrosfera e biosfera. Uma pesquisa com esse enfoque específico, ainda pouco realizada no Brasil, soma novos conhecimentos do ciclo biogeoquímico do manganês que, além dos resultados acadêmicos esperados, contribui substancial e efetivamente para a tomada de decisões no âmbito das intervenções extrativas mineiras, de forma a contribuir para o desenvolvimento de processos minerários e da reabilitação das áreas impactadas por procedimentos inerentes a mineração de maneira geossustentável.



Fig. 2-1 Componentes das várias esferas presentes no local tipo

O conhecimento da composição química das rochas, solos, água e determinadas espécies vegetais em uma região onde ocorreu atividade extrativa mineiras, pode levar a uma melhor compreensão da distribuição desses elementos na biosfera. Assim, com essa pesquisa se pode conhecer melhor o ciclo biogeoquímico do manganês, contribuindo para compreensão dos processos inerentes à sua mobilidade em ambiente supergênico.

O comportamento biogeoquímico dos elementos pode afetar o ambiente de forma positiva ou negativa. Quando um elemento é incorporado pelo solo e serve como micro-nutrientes para os vegetais, o enriquecimento é considerado positivo, quando altera a “flora diversidade” natural é caracterizado como negativo. Nos recursos hídricos os elementos em excessos, acima dos padrões estabelecidos, são ditos contaminantes e, portanto negativo.

A pesquisa realizada possibilitou conhecer a composição química da rocha, solos, águas e algumas plantas na região próxima a antiga Mina do Pequeri, Conselheiro Lafaiete, MG a fim de estimar a mobilidade e conseqüente disponibilidade do manganês, nos ambientes supracitados.

A investigação da relação entre os meios, físico e biótico local, focados principalmente, no componentes do ciclo rocha/solo/água do manganês e suas conseqüências associadas ao solo, água e plantas são de crucial importância para o entendimento amplo das conseqüências dos processo extrativo dos minerais/minérios e para a geração de métodos e técnicas que evitem a degradação ambiental por elementos com ciclos biogeoquímicos análogos ao manganês.

Na sub-bacia do rio Paraopeba, sub-bacia do rio Maranhão, é onde se encontra a Mina de Pequeri. O rio Paraopeba nasce ao sul do município de Cristiano Ottoni e percorre aproximadamente 510 km, seguindo a direção N-NW, até a sua foz no lago da represa de Três Marias, no município de Felixlândia. A região possui uma área que corresponde a 2,5% da área total do Estado de Minas Gerais e sedia os seguintes municípios: Belo Vale, Betim, Bonfim, Brumadinho, Cachoeira da Prata, Caetanópolis, Casa Grande, Congonhas, Conselheiro Lafaiete, Cristiano Ottoni, Crucilândia, Entre Rios de Minas, Esmeraldas, Florestal, Fortuna de Minas, Ibirité, Igarapé, Inhaúma, Itatiaiuçu, Jeceaba, Juatuba, Mar de Espanha, Marilac, Materlândia, Moeda, Ouro Branco, Paraopeba, Pequi, Piedade dos Gerais, Queluzito, Rio Manso, São Brás do Suaçuí, São Joaquim de Bicas, São José da Varginha e Sarzedo.

Em 2006, em análises realizadas pelo IGAM, Instituto Mineiro de Gestão das águas, observou-se redução na ocorrência de IQA Médio, de 67% em 2005 para 36,4% em 2006 e aumento na ocorrência de IQA Ruim de 19% em 2005 para 31,8% em 2006. Verificou-se ainda, aumento na ocorrência de IQA Muito Ruim de 0% em 2005 para 2,3% em 2006, condição observada no rio Betim próximo de sua foz no rio Paraopeba.

A concentração de manganês total apresentou-se acima do limite estabelecido na legislação em todas as estações de amostragem do rio Paraopeba. Nessa região, que é contígua ao Quadrilátero Ferrífero, embora haja ocorrência natural de ferro e manganês, a

presença dos teores detectados desses metais nas águas é potencializada pelo manejo inadequado do solo (ÁGUAS, 2007).

Para uma análise geoambiental completa, é necessário, além da integração dos produtos existentes, que se complemente e desenvolva outros trabalhos com abordagens ainda não realizadas. Com isso, um estudo do ciclo biogeoquímico pode ser desenvolvido, servindo como base para modelos de pesquisas de ciclos de outros elementos.

O estudo proposto ganha relevância, no sentido de avaliar o ciclo biogeoquímico de elementos na natureza em decorrência das atividades antrópicas, pois há escassez de pesquisas com enfoque no tema, no país.

3 ASPECTOS GEOLÓGICOS

3.1 Mina do Pequiri

3.1.1 Histórico

DERBY em 1901 estudando a Mina do Pequiri descreveu a existência de três faixas com manganês no distrito de Queluz - atual Conselheiro Lafaiete (PIRES, 1977).

1º) Gonçalves, separadas por aproximadamente 4km na mesma crista, com vários afloramentos intermediários e provavelmente prolongado para o sul, que foram prospectados, mas não foram explorados.

2º) Cinturão Leste - representado, no outro extremo, pelos depósitos do Morro da Mina e Água Limpa.

3º) Cinturão Central - representado pelo local denominado Barroso, próximo à ferrovia, ao sul da cidade de Conselheiro Lafaiete. Pelo mapa geológico, (figura 3-1), pode-se observar que os corpos manganésíferos ocupam uma zona comum dentro do *greenstone belt* Barbacena, estando, entretanto dispostos segundo faixas distintas (PIRES, 1977).

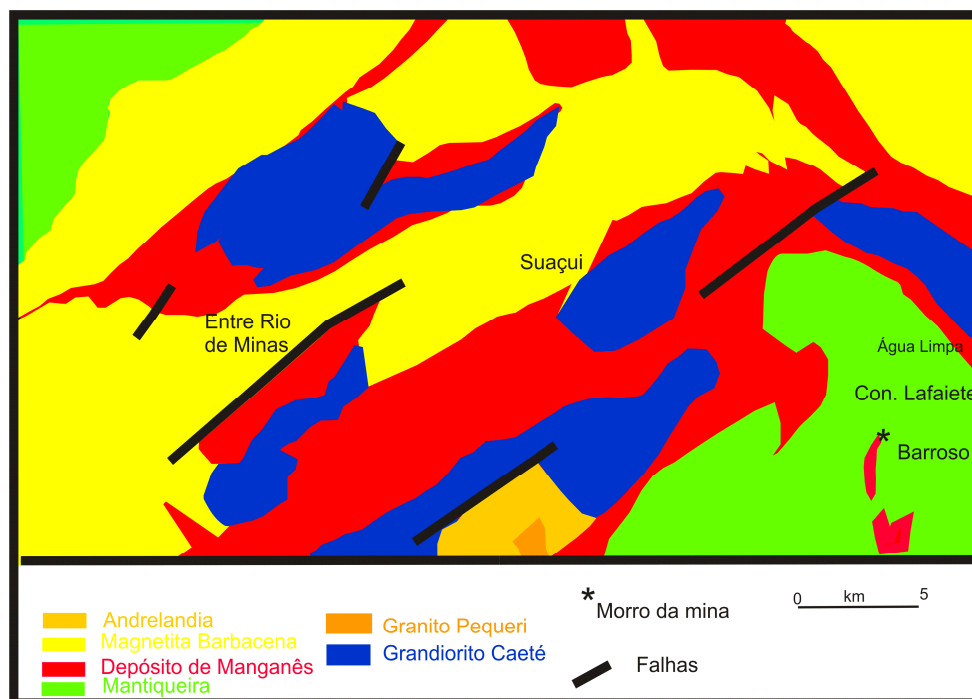


Fig. 3-1 Mapa Geológico do Distrito Manganésífero de Conselheiro Lafaiete, MG, mostrando os depósitos citados por Derby. Extraído de Pires, 1977

DERBY reconheceu três tipos de *garnet rock* que constituem a rocha original na mina do Pequiri, que acreditou ser o protominério, uma rocha muito bem-granulada, compacta e finamente articulada, de cor cinza azulada com camadas de asbestos. Nessa rocha, notou a presença de granada, anfibólios e apatita. Essa rocha revelou ter a seguinte composição química: 38,47% SiO₂, 21,07% Al₂O₃; 7,98% Fe₂O₃, 27,90% MnO e 4,70% CaO. Aparentemente esse tipo de protominério é constituído por espessartito com algum anfibólio. O segundo tipo descrito por Derby corresponde a um tipo semelhante ao anterior, porém não fraturado e fortemente oxidado. Outra fase do protominério é uma rocha marrom escura, friável, enriquecida com óxido de manganês, decomposta e com mais grafita. O terceiro tipo consiste de uma rocha branca leitosa que ao microscópio é vista como um composto de partes iguais de granada e quartzo, com abundantes agulhas transparentes e delicadas de um mineral branco em forma de asbestos. Essa rocha foi definida por ele como gondito.

Nesse protominério Derby reconheceu um mineral acessório de cor vermelha, transparente, de grãos finos e provavelmente de origem primária - a pirofanita. A rocha original definida por Derby - queluzito - é constituída por granada manganésifera, anfibólio, ilmenita, rutilo, apatita e quantidades variáveis de quartzo, de natureza primária ou secundária. Após Hussak (1906) ter examinado o protominério de Lafaiete e descoberto a presença de carbonatos manganésiferos como componente essencial, foi redefinido o protominério. Em seu retorno a Pequiri, mais duas análises químicas do protominério foram feitas, desta vez contendo carbonatos:

Análises	CO ₂	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
I (%)	22,62	11,80	47,52	7,50	7,50	3,76	6,27
II(%)	4,56	28,67	57,48	1,41	2,48	1,82	4,60

Tabela. 3-1 Composição Química do Protominério

Fica evidenciada, portanto, a presença de rodocrosita, espessartita, cummingtonita e possivelmente tefroíta e rodonita.

3.1.2 Geologia da Mina

Na Mina do Pequiri são encontradas importantes exposições das rochas supracrustais. Seu *pit* final de encontra a aproximadamente 50 metros abaixo da superfície original (figura 3-2).

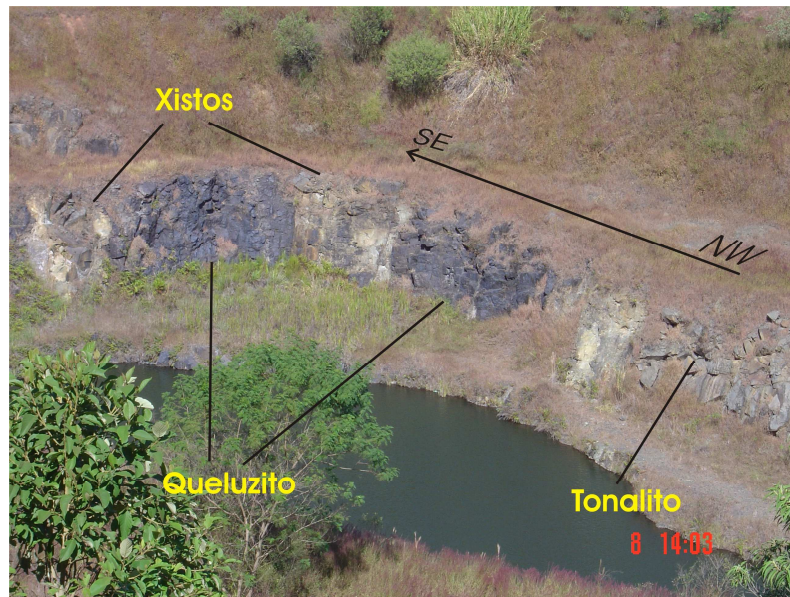


Fig. 3-2 Litologias encontradas nas bancadas da mina

Na borda noroeste do perfil encontra-se um granitóide de cor cinza bastante pronunciada. Foram identificados blocos de granitóides com enclaves máficos de dimensões centimétricas. Estes enclaves têm aspecto imbricado sugerindo uma tendência de fluxo e não de foliação e tem a matriz composta de quartzo, feldspato e biotita.

Na parede da bancada, encontram-se dois granitóides texturalmente distintos. O primeiro constituído de feldspato e quartzo de granulação grossa e biotita média. O segundo, de coloração cinza, constituído de feldspato e quartzo com granulometria bimodal (grãos muito grossos Cinturão Ocidental) e com máficos finos. Cortando os granitóides estão diques leucocráticos de espessuras centimétricas.

Embora existam inúmeros trabalhos sobre o manganês, não foram encontradas referências sobre pesquisas enfocando o seu ciclo biogeoquímico. Uma abordagem temporal e espacial precisa dos diversos fenômenos geoambientais se faz necessária, assim como a relação entre os mesmos, representando a realidade ambiental decorrente da mineração de manganês.

Para uma análise geoambiental completa, é necessário, além da integração dos produtos existentes, que se complemente e desenvolva outros trabalhos com abordagens ainda não realizadas. Com isso, um estudo do ciclo biogeoquímico pode ser desenvolvido, servindo como base para modelos de pesquisas de ciclos de outros elementos.

O estudo proposto ganha relevância, no sentido de avaliar o ciclo biogeoquímico de elementos na antureza em decorrência das atividades antrópicas, pois há escassez de pesquisas com enfoque no tema, no país.

3.2 CONTEXTO GEOAMBIENTAL DA ÁREA

O local estudado situa-se município de Conselheiro Lafaiete, localizada na coordenada UTM 7719022- 619032 e a superfície do lago formado na antiga cava da mina está em uma altitude de 913 m, atingindo profundidade máxima de 10m. A primeira amostragem (Setembro 2006) o pH registrado foi de 7,8 - demonstrando um desvio na acidez para este tipo de ambiente, ou seja o ambiente é alcalino, enquanto informações verbais sobre a minado Morro da Mina, propriedade da RDM indica um pH baixo (ácido) para este tipo de ambiente. A área delimitada para a pesquisa estende-se do entorno da antiga cava da Mina do Pequiri (figura 3-3) até a confluência do córrego Pequiri com o córrego dos Monjolos.



Fig. 3-3 Área de estudo.

3.2.1 GEOLOGIA REGIONAL

A área em estudo se encontra na porção mais a sul do cráton São Francisco. O embasamento se encontra exposto em duas porções. Uma na porção nordeste e outra na porção sul do cráton – nesta última se insere a área de estudo (figura 3-4). Nas demais áreas repousam unidades de coberturas paleoproterozóicas.

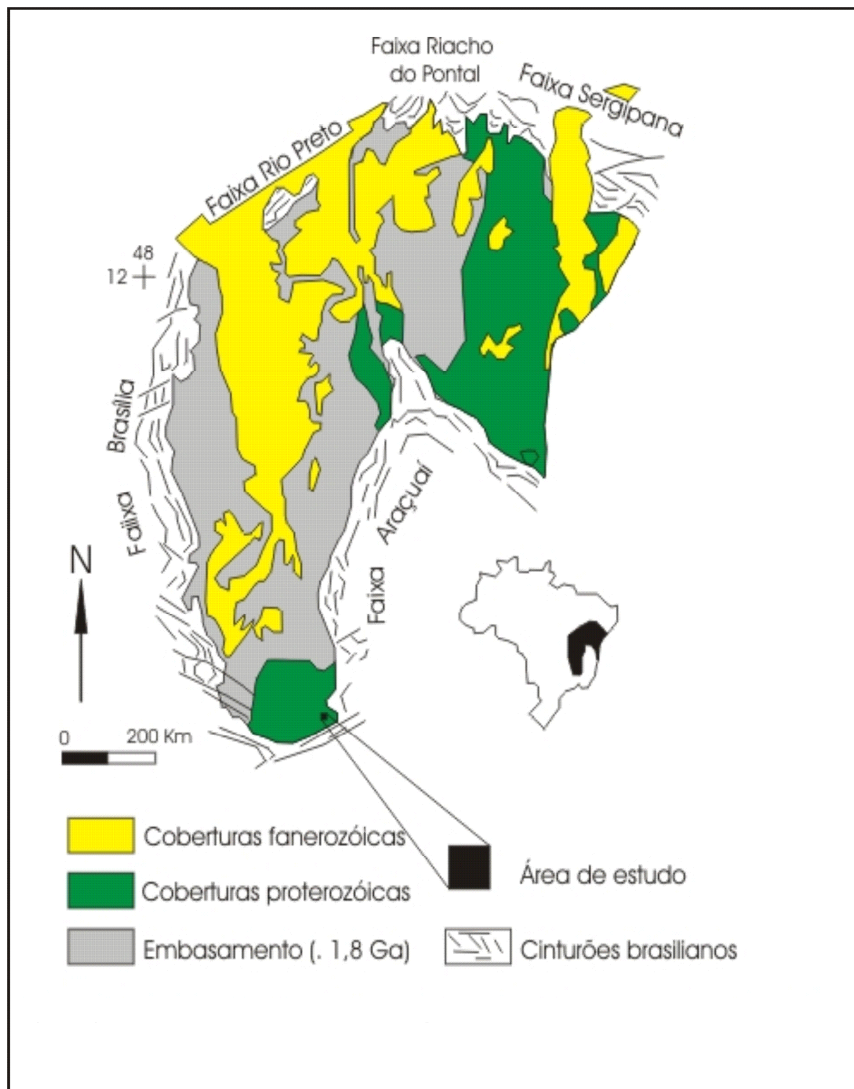


Fig. 3-4 Mapa Simplificado do Cratón do São Francisco (modificado de ALKMIM, 2004)

ALKMIN (2004) interpreta o cinturão mineiro como uma porção da borda do cratón do São Francisco afetada e retrabalhada durante o Transamazônico e fragmento de um cinturão que integrava também a porção de embasamento nordeste do cratón São Francisco.

3.2.2 LITO-ESTRATIGRAFIA

As principais rochas que ocorrem na área de estudo são: Batólito Alto Maranhão, migmatito Bananeiras e rochas do Supergupo Rio das Velhas.

3.2.2.1 EMBASAMENTO GRANITO-GNAÍSSICO

Litologicamente, o cinturão mineiro é representado, em maior parte, por complexos metamórficos constituídos por gnaisses e migmatitos, corpos de anfibolitos e ultramáficas.

Segundo PIRES (1977), o embasamento é constituído de migmatitos, cortados por diques de granito de granulação fina, granodiorito, diversas gerações de aplitos, pegmatitos e o plúton é constituído por granodiorito-quartzodiorito.

3.2.2.2 MIGMATITO BANANEIRAS

Segundo (GROSSI *et al* 1983), o migmatito Bananeiras é formado por rochas derivadas da intrusão do Batólito Alto Maranhão. O granodiorito é tão intimamente misturado com xisto verde que não se mostra praticável representá-los separadamente em mapa.

3.2.2.3 SUPERGRUPO RIO DAS VELHAS

Segundo GROSSI *et al* (1983) ocorrem rochas que se assemelham às rochas do Grupo Nova Lima. Assemelhando-se também às rochas do Grupo Maquiné, de forma reduzida, é denominada na folha Lafaiete, de Formação Santo Amaro e a Formação Lafaiete (gonditos e queluzitos) foi considerada de pouca utilidade para designar tais rochas, devida sua pouca expressividade na área.

3.2.2.4 GEOLOGIA ESTRUTURAL

O lineamento Congonhas influência regionalmente, em maior ou menor grau, a área de estudo. Este lineamento foi denominado como sendo um domínio estrutural de orientação NW-SE e foliações predominantemente miloníticas de médio a alto ângulo que justapõe supracrustais, plútons granitóides, ortognaisses, rochas máficas e ultramáficas intrusivas. Estudos adicionais sugerem que esta zona de deformação marcaria o local de amalgamação transamazônica de terrenos distintos na região ao sul do Quadrilátero Ferrífero, como parte da construção paleo-proterozóica do proto-crátón do São Francisco.

Segundo PIRES (1977) as perturbações tectônicas sofridas pelo arcabouço da área, demonstram orientação em torno de N45-85E e mergulham para sul salvo em casos de superposição de maiores perturbações que orientam as estruturas segundo NW-SE - lineamento Congonhas.

3.2.2.5 GEOMORFOLOGIA

A geomorfologia é marcada por feições onduladas assemelhando-se a “mares de morros” típicos de granitóides, *hog-backs* mostrando as rochas estruturadas segundo orientação preferencial e sem predominância clara de uma feição sobre outra.

3.2.2.6 CLIMA

Segundo - IGA (1995) a temperatura média anual é de 19,4° C e índice pluviométrico anual de 1474,9 mm. Os principais rios são o Rio Pequeri e o Rio Ventura Luis. A região está inserida na Bacia Rio São Francisco/Bacia Rio Doce. Segundo a classificação de KÖPPEN 1928 a região insere-se no tipo de clima tropical de altitude, com temperaturas mais baixas que as verificadas nos climas quentes.

3.2.2.7 VEGETAÇÃO

PIRES (1977) descreve a vegetação como de floresta latifoliada tropical, cujas áreas remanescentes se encontram nos cumes das elevações. De forma detalhada, o mesmo autor cita jacarandás, cedros, jequitibás, ipês, aroeiras e gameleiras, cada qual de elevado valor comercial.

As formações florestais nativas, naturais da zona de transição do cerrado e mata atlântica encontra-se bastante fragmentada, com apenas 20% de sua área. Estas ocupam preferencialmente as encostas de serras com altas declividades e fundos de vales, áreas com baixo aproveitamento agropecuário. As matas ciliares quando existem também se encontram bastante fragmentadas. Quase que 50% da área é ocupada por pastagens. Já o uso por culturas agrícolas é insignificante, representando menos de 5% da área.

3.2.2.8 DRENAGEM

Os padrões de drenagem são poucos densos em treliça com ângulos agudos entre as confluências. A figura abaixo representa o padrão de drenagem local, (figura 7) a partir de fotografias aéreas escala 1:30.000.(Esteio 1986).



Fig. 3-5 Padrão de drenagens e principais lineamentos da área

O lago da cava da mina de Pequeri contribui para a vazão do córrego Pequeri, afluente do rio Maranhão. O rio Maranhão é um afluente do Rio Paraopeba.

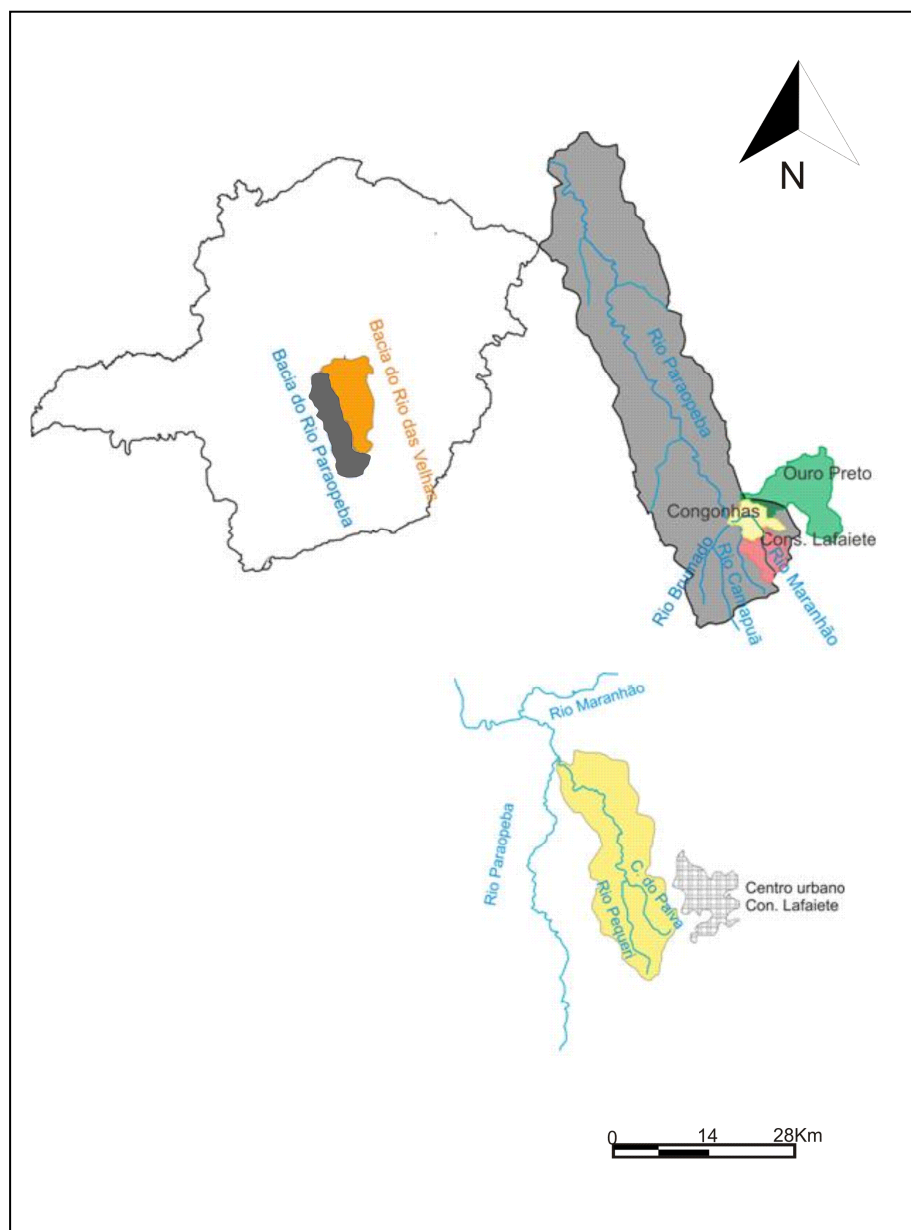


Fig. 3-6 Mapa de localização do Rio Pequeri

A bacia do rio Paraopeba possui uma área que corresponde a 2,5% da área total do estado de Minas Gerais. Perto de 1,4 milhões de pessoas vivem na bacia, em 48 municípios de paisagens, culturas, economias e realidades sócio-econômicas e ambientais muito diversas.

A bacia hidrográfica do rio Paraopeba situa-se a sudeste do estado de Minas Gerais e abrange uma área de 13.643 km². O rio Paraopeba, que na língua Tupi significa “rio de águas rasas e de pouca profundidade”, tem como seus principais afluentes o rio Águas Claras, Macaúbas, o rio Betim, o rio Camapuã e o rio Manso. Ele é também um dos mais importantes tributários do rio São Francisco,

percorrendo aproximadamente até a sua foz no lago da represa de Três Marias, no município de Felixlândia, 510km.

3.2.2.9 USO E OCUPAÇÃO DO SOLO

A região é marcada por um histórico de ocupação e estruturação econômica marcada por atividades de mineração iniciadas desde o século XVI, em Minas Gerais. Na região destacam-se algumas indústrias de porte na área siderúrgica e ferro-ligas, incluindo produção de ferro silício e ferro manganês. A principal delas é Açominas, com uma produção anual de ordem de 2,5 milhões de toneladas de aço, Companhia Vale, nos municípios de Congonhas e Belo Vale; e Gerdau/Açominas, em Ouro Branco e Congonhas, dentre outras..

Processos de mineração e ocupação desordenada do solo, mesmo no início da colonização, são umas das prováveis causas da perda de espécies e descaracterização das comunidades ecológicas. A dominância de espécies pioneiras em diversas encostas reflete o longo processo de perda de diversidade biológica.

São encontrados vários fornos para a fabricação de carvão vegetal. A matéria prima utilizada é a madeira nativa. As carvoeiras situam-se espalhadas na região em pequenas propriedades, sempre em conjuntos de dois até oito fornos.

Aliado à extração da madeira para carvão, ocorre o avanço das pastagens, principalmente nas áreas menos íngremes, próprias para a criação de gado leiteiro, predomina na região, onde apresenta relevos ondulados com vales abertos e encostas amplas com baixa declividade.

3.3 ASPECTOS QUÍMICOS DO CICLO DO MANGANÊS.

A abundância do Mn na crosta terrestre é estimada em 0,09%. O Mn é, depois do Ti, o elemento traço mais abundante das rochas ígneas. O Mn se encontra distribuído na superfície nas fases sólidas das rochas ígneas, metamórficas e sedimentares e na fase aquosa das águas do solo, lagos, rios e mares. O movimento do ciclo do Mn ocorre entre as fases sólidas e aquosas, sendo assim sua disposição na crosta terrestre se torna muito ampla, envolvendo o ciclo terrestre onde o Mn participa tanto em estado sólido quanto em solução devido aos inúmeros processos intempéricos em que participa.

Uma vez em solução, o Mn usualmente forma o Mn manganoso, podendo ser objeto de redeposição através de carbonatos, óxidos, silicatos e sulfetos sob condições apropriadas ou através de adsorção de óxidos de manganês pré formados ou outros adsorventes.

Do ponto de vista geoquímico o Mn é um metal litófilo. Está concentrado na fase silicatada dos meteoritos e na litosfera. Além de litófilo, possui certa tendência calcófila, que se reflete em seu comportamento nos processos metalúrgicos. O caráter calcófilo do Mn nos meteoritos está bem definido, como o demonstra sua presença na oldhamita, (Ca, Mn)S.

Sedimentos manganíferos podem ser transformados em rochas sedimentares por litificação. Ambos, os sedimentos e rochas são sujeitos ao intemperismo, sendo o ciclo repetido continuamente. A origem primária do Mn se dá nas rochas ígneas. O Mn pode se mover do ciclo terrestre para o marinho e lacustre através das drenagens, rios e correntes, que alimentam os mares e lagos.

Os minerais de Mn citados anteriormente se encontram raras vezes entre os componentes primários das rochas ígneas que se formam durante o estágio principal da cristalização. Em geral, são componentes das rochas metamórficas e secundárias. A causa dessa forma de apresentação é que, durante a formação das rochas ígneas no estágio principal de cristalização, o Mn não está concentrado o suficiente para formar minerais independentes. Tais minerais só se formam quando o conteúdo em Mn no fundido é extraordinariamente grande. A maior parte do Mn que existe nas rochas ígneas está oculto na estrutura de outros minerais petrográficos.

À diferença do óxido e hidróxido férricos que convertem facilmente em magnetita, Fe_3O_4 , os óxidos e hidróxidos de Mn só formam hausmannita, Mn_3O_4 , em casos excepcionais. Com frequência se produzem silicatos de Mn devido a mudanças metamórficas, porque os óxidos superiores de Mn têm calores de formação relativamente pequenos. De acordo com isso, decompõem-se com facilidade. O óxido manganoso, MnO , que se forma como um produto de decomposição, é mais básico, por ex., que o óxido férrico Fe_2O_3 . Portanto, reage facilmente com a sílica para formar silicatos, sobretudo rodonita, e em presença de alumina, espessartita. Pelos mesmos motivos o carbonato manganoso, que se decompõe com mais facilidade que o cálcico, se transforma em silicatos nos processos metamórficos.

A decomposição das rochas ricas em Mn dá lugar à formação de óxidos e hidróxidos deste metal, com enriquecimento conseguinte. Este processo se verifica na zona de oxidação próxima à superfície e é ativado por clima quente e úmido. Os óxidos ricos em Mn constituem os minérios mais importantes deste metal. Com frequência, sua composição mineralógica é bastante complicada. O componente mais importante destes jazimentos é o dióxido de Mn em forma de pirolusita, manganomelana. Outros óxidos e hidróxidos, como a braunita, manganita e hausmannita, são menos importantes.

A erosão continental é a maior fonte de Mn encontrado nas águas oceânicas. Outra fonte importante é o intemperismo das rochas formadas por vulcanismo marinho. Mn está relacionado com o Fe em suas propriedades químicas. No Sistema Periódico, o Mn está ao lado da tríade Fe-Co-Ni. Na realidade, assemelha-se ao Fe em muitos aspectos relativos à sua forma de apresentação na natureza. Existem diferenças fundamentais entre ambos a esse respeito.

Como o Cr, Mn forma vários minerais independentes nas rochas ígneas, porém podem ser raros e sem importância geoquímica. Quase todos os grupos de minerais de importância petrográfica contêm um composto de Mn que se encontra, às vezes, formando um mineral independente.

O movimento reverso do Mn do ciclo marinho e lacustre para o terrestre ocorre através da formação antigas de depósitos manganosos litorâneos.

O movimento do Mn da fase sólida para a aquosa e a volta à fase sólida é influenciado pela solubilidade na forma mineral e sua precipitação na forma solúvel. Em pH alcalino o Mn tende a precipitar devido a grande presença de sulfatos. A oxidação também é outra reação que fará com o Mn precipite.

Agentes quelantes como os que ocorrem naturalmente em ácidos húmicos, bicarbonatos e sulfatos tornam complexa a precipitação do Mn manganoso em soluções, a despeito de prevalecer as condições favoritas para a precipitação. Esses agentes também podem agir como extratores de Mn da fase sólida, se o poder de agregação do agente for mais forte que a rede cristalina do mineral.

3.3.1 O Manganês na Biosfera

O manganês desempenha algumas funções importantes para todos os organismos biológicos, e, assim no corpo humano. Ele é um dos elementos essenciais para as plantas como micronutriente e no corpo humano ele participa na construção dos tecidos conjuntivos. Isso acontece via síntese de proteoglicanos (sulfato de condroitina) nos tecidos ósseos e cartilagosos. O Mn contribui para a síntese de proteínas (via desintegração dos aminoácidos) e de gorduras e também é essencial para a síntese de insulina e para a formação da uréia. Ele ativa um numero grande de enzimas que são importantes na absorção do complexo vitamínico B1, que é utilizado para a produção da glicose.

3.3.2 Principais fontes biológicas de Manganês

O Mn é encontrado em várias plantas, sendo as fontes mais importantes: os grãos, leguminosas, arroz, hortaliças como alho de porró, alface ou espinafre (tabela 3-2). Pobre em Mn são carnes, peixes e derivados de leite.

Aveia	5
Farinha de soja	4
Farinha integral de trigo	3,5
Avelã	3
Pão integral de trigo	2,5

Tabela. 3-2 As principais fornecedores (alimentos) de Mn e seus teores em Mn em (mg / 100 g)

3.3.3 A QUANTIA NECESSÁRIA DE MN

Os valores indicados na literatura, para a quantia necessária diária varia entre 0,4 – 10 mg/dia. Na maioria das obras divulga-se uma quantia entre 2 – 6 mg como necessária. Numa alimentação “normal” o homem ingere cerca de 3 – 4 mg/dia de Mn (tabela 3-3).

Aveia	50g
Farelo de trigo	80g
Grãos	100g
Leguminosas	150g
Pão integral de trigo	150g
Pão de centeio	300g
Arroz	300g
Peixe	1000g
Carne - miúdos	1000g
Queijo - requeijão	1000g

Tabela. 3-3 Quantia de alimento para obter 3 mg de Mn

Considera-se que a absorção de Mn pelo corpo humano não é ótima. Algumas substâncias podem inibir a absorção deste elemento, tais como: Ca, P, Fe e outras, como o citrato, podem estimulá-la..

3.3.4 O MANGANÊS E A SAÚDE HUMANA

Não se conhece muitos problemas em casos de carência de Mn. Em estudos experimentais com animais foram detectados crescimentos indesejados para casos de deficiência de Mn. Isso especialmente em relação aos tecidos ósseos e cartilagosos. Outros problemas são ligados com tinido (problemas auditivas), o teor de colesterol e problemas hepáticos. Muitos médicos ligam Mn com distúrbios psíquicos (depressão, demência, stress). A exposição mais longa ao Mn pode causar problemas com o metabolismo e/ou distúrbios nervosos. Assim foram relatadas doenças causadas por impactos, em casos de empregos na indústria e/ou mineração de Mn. Tratava-se principalmente

do comportamento agressivo, perda de coordenação e síndromes similares aos da doença de Parkinson.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia adotada com vista a alcançar os objetivos da presente pesquisa partiu da definição de cinco etapas primordiais: definição dos pontos de amostragem, coleta de amostra e medição em campo, análises e interpretação de dados obtidos.

Os pontos de amostragem de água, sedimentos, plantas e solos foram determinados depois das visitas em campo, levando em consideração as condições favoráveis de coleta como acesso, profundidade e definição da área de influência da mina. Para tal, foram considerados cinco pontos, considerando sempre as áreas de influência à montante e a jusante da mina.

As amostras de solos foram coletadas nas bancas da cava da mina, com aproximadamente 10 m de altura de uma bancada da outra.

A distribuição dos pontos obedeceu à seguinte ordem: dois pontos à montante e à jusante da mina, e a cava da mina. Para a realização da pesquisa foram coletadas um total de dezoito amostras de águas, dezoito amostras de solos, quatro amostras de sedimentos e cinco espécies de plantas. Além das análises de amostras, também foram medidas a vazão do córrego Pequeri e a vazão do vertedouro da mina.

4.1 AMOSTRAGEM E MEDIÇÕES EM CAMPOS

Com o objetivo de verificar a influência da estação de baixa umidade (inverno) e a estação de alta umidade (verão) na concentração de metais nos leitos, foram adotadas diferentes datas para a coleta de amostras, uma coleta foi feita em outubro de 2006, uma em junho de 2007 e outra em outubro de 2007.

4.1.1 Água

As coletas de água ocorreram priorizando os cuidados para que nenhuma contaminação externa ocorresse, para isso foram seguidas as determinações propostas por AGUDO (1987) e DIRISIO (1992), essas recomendações envolvem princípios básicos como a análise da direção do fluxo de água, evitando sempre fazer coletas contra o sentido do fluxo e fazer o ambiente do recipiente do material que irá transportar o experimento.

As divisões das dezoito amostras de água ocorreram da seguinte maneira: dez amostras coletadas em outubro de 2006 (Tiefe_01 a 09), seis em junho de 2007 (MMPQ01 a 06) e três coletadas em outubro de 2007 (MMPQ01, MMPQ24 e 25).

Os pontos Tiefe_01 a 10 correspondem às análises de águas coletadas no interior do lago da cava, os pontos se aprofundam começando pela superfície com o ponto Tiefe_01 até o ponto mais profundo Tiefe_10; o ponto MMPQ01 corresponde à água que sai pelo vertedouro do lago da cava, os pontos MMPQ 02 E 24 foram coletados na montante da mina, os pontos MMPQ 03 e 25 foram coletados na jusante da mina já os pontos MMPQ04, 05,06 foram coletados no interior da cava, na superfície do lago.

As determinações de temperatura e do valor de pH foram realizadas *in situ*. As amostragens feitas em 2006 foram analisadas através da espectrometria de emissão via plasma ICP – MS nos laboratórios do UFZ. As demais análises foram feitas no Laboratório de Geoquímica Ambiental (LGqA) do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto.

Para a análise de água, em cada ponto foram coletadas duas amostras. Em uma das coletas utilizou-se frascos de 1 litro, essas amostras foram encaminhadas para o laboratório onde foi determinada a alcalinidade. A segunda amostra foi previamente filtrada utilizando membranas de 0,45 µm e uma bomba a vácuo, e guardada em frascos de 50 mL. Para evitar a troca iônica e a precipitação dos hidróxidos, adicionou-se ácido nítrico concentrado (HNO₃ 65% ppm pH<2), logo em seguida, as amostras foram lacradas e guardadas em contato com gelo. Essas amostras foram usadas para determinar metais traço via IC-OS no Laboratório de Geoquímica Ambiental (LGqA) do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto.

A determinação de alcalinidade, teor de cloretos e teor de sulfatos foram realizadas de acordo com a metodologia proposta por (GREENBERG *et al.* 1992). A alcalinidade e o teor de cloretos foram determinados pelo método titulométrico e a determinação do teor de sulfatos através da correlação da turbidez de uma solução com concentrações pré estabelecidas.

Os processos de determinação da alcalinidade, foi dotado o método com auxílio do turbidímetro proposto no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (GREENBERG *et al.* 1992) (Greenber *et al.*, 1992). Foram pipetadas 100 mL das amostras, o volume foi transferido para erlenmeyers de volumes 250 mL, em seguida foram adicionadas 3 gotas de fenolftaleína e 3 gotas de metilorange. Para a titulação utilizou-se ácido sulfúrico 0,01 mol/L até

alcançar a mudança de cor, de transparente para vermelho laranja, ponto “*virgem*”. O cálculo alcalinidade é determinado pela equação:

$$C_{\text{HC O}_3} = C_{\text{H}_2\text{SO}_4} * V_{\text{MO}} * 1220$$

Equação 1: Determinação da Alcalinidade

Onde:

V_{MO} = volume de ácido sulfúrico gasto na titulação com o alaranjado de metila

1220 = Valor constante

O método de correlação por turbidez pré estabelecida, também foi utilizado para a determinação da concentração de sulfatos. Na determinação, 100 mL de cada amostra, previamente filtrada usando membranas de 0,45 μm e bomba a vácuo, são transferidos, com auxílio de pipetas volumétricas, para erlenmeyers de 250 mL. Logo após, 20 mL de solução tampão, ácido sulfúrico e 2g de cloreto de bário, foram pipetadas e adicionadas às amostras. Os erlenmeyers, contendo as amostras e as soluções tampões foram agitadas por 20 minutos e levadas para a leitura no turbidímetro. Para a construção da curva de calibração foram preparadas soluções diluídas de solução padrão. O preparo da solução padrão de sulfato consiste em preparo de uma solução de 100 mgL^{-1} de solução sulfato, na qual é diluída soluções de 1, 2, 3 e 4 mgL^{-1} . em seguida é adicionado 20mL de solução tampão de ácido sulfúrico e 2g de cloreto da bário, e levadas ao processo de agitação. A calibração é construída de acordo com os valores das leituras da turbidez obtida pelas solução padrão. Assim é feita a plotagem dos valores com suas devidas concentrações e com a equação da reta obtida calcula-se a concentração de sulfato nas amostras.

Para a determinação da concentração de cloretos também foi utilizado o a correlação entre a turbidez. As amostras foram previamente filtrada usando membranas de 0,45 μm e bomba a vácuo, em seguida foram separados 100mL de cada amostra, e transferidas, com auxílio de pipetas volumétrica, para erlenmeyers de 250mL. Junto às amostras foram adicionados 1mL da solução de AgNO_3 1%, e agitadas por 20 minutos, logo em seguida foi feita a medida de turbidez. A solução

padrão para a composição da curva padrão foi criada a partir da solução padrão de cloreto de Cl^- , 1000mgL^{-1} diluindo soluções em 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 mgL^{-1} . Foi adicionada 1mL de solução AgNO_3 1%, e em seguida esta foi agitada. A calibração foi obtida plotando os valores com suas respectivas concentrações. Com esses valores, obtêm a equação da reta, da qual calcula-se a concentração de cloretos nas amostras.

Na determinação da turbidez das amostras foi utilizado o turbidímetro B250 Micronal Poskosport.

A determinação de metais nas amostras de água foi feita por Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). Os metais determinados nas amostras foram Al, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr, Ti, Zn.

4.1.2 Medida de Vazão

A mensuração da vazão dos cursos d'água foi realizada, de forma indireta, a partir da medição de velocidade e do nível de água do leito. O instrumento utilizado para a medição da velocidade de água do córrego foi o molinete modelo FP101, Global Water.

Montante da mina



Jusante da mina



Fig. 4-1 locais de medição de vazão

A mensuração da vazão feita através do molinete é indicada para a obtenção de informações mais precisas e rápidas. Na determinação, o molinete é imerso no canal, suas hélices adquirem uma velocidade que é proporcional à velocidade da água. Esta última é determinada medindo-se o tempo gasto para certo número de revoluções e utilizando-se a curva de calibração do molinete, o qual relaciona a velocidade de rotação do molinete à velocidade da água no canal. Os molinetes são utilizados para medir a velocidade da água à diversas profundidades e posições em uma seção transversal do canal, ou rio. Os cálculos de velocidade podem ser feitos em múltiplas profundidades ou até mesmo em uma única profundidade.

O córrego Pequeri não apresenta uma grande profundidade, por isso foi escolhido o método de duas profundidades, que é a mais indicada para esses casos. A velocidade é medida em posição de 20 e 80% da profundidade de cada segmento, começando a partir da superfície da água. A velocidade média de escoamento é dada pela média das duas velocidades. Em seguida é calculada a área da seção, obtida através do perfil do leito.

Para a vazão da cava da mina, foi utilizado o método de volume conhecido, pois a mina possui um vertedouro, e sua vazão é muito baixa. No método utiliza-se um recipiente de volume já conhecido e cronometrado o tempo de preenchimento, obtendo assim a vazão do lago da cava.

4.1.3 Solos

Foram coletadas o total de dezoito amostras de solos distribuídas nas bancadas da mina. Os pontos foram escolhidos de acordo com a observação dos diferentes tipos de rochas e suas intrusões

litológicas. Para a coleta da amostragem foram utilizados uma picareta, para degradar as amostras, e uma pá. As amostras foram recolhidas e acondicionadas em sacos plásticos devidamente identificados e transportados para o Laboratório de Geoquímica Ambiental do DEGEO.



Fig. 4-2 Bancadas da mina

As amostras de solos foram secas em estufa, com temperatura aproximada de 50°C, em seguida as amostras foram quarteadas, degradadas, usando graus de porcelanas. Parte do material foi separado para a caracterização mineralógica, o restante foi encaminhado para o laboratório de sedimentologia para passar pelo peneiramento. Foram usadas no peneiramento, peneiras de malhas 35, 60, 125 e 250 *mesh*. A fração menor que 0,063 μm foi separada para na determinação de elementos principais e elementos traços. A fração menor que 0,063 μm é utilizada por ser considerado a mais adequada para a determinação de elementos traços (CALMANO *et al.* 1996). Para a determinação, as amostras passaram pela digestão (MOUTTE, 1990). As análises foram realizada via Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) no LGqA para a determinação de elementos maiores como Al, Ca, Fé e Mn, também para a determinação dos elementos como , Ba, K, Li, Mg, Na, S, Si, Sr, Zn. As amostras de solo passaram por processo de digestão total da amostra, para tal foi adotado a metodologia descrita por Moutte (1990) que será tratado mais adiante no tratamento e análise geoquímica.

4.2 Tratamento e Análise Geoquímica

As amostras de solos foram submetidas a Digestão Total utilizando água régia e ácido fluorídrico para a determinação dos metais traços. Com a solução resultante desse processo determinou-se os teores de Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sc, Sr, Ti, Th, V, Y, Zn e Zr via ICP-OES.

4.2.1 Sedimentos

Foram analisadas quatro amostras de sedimentos. O número de amostras foi determinado através de análise em campo da área de influência da mina. As amostras foram coletadas numa distância aproximada de um metro da margem do córrego Pequeri e nas margens do lago da cava. Após coletados os sedimentos foram acondicionados em sacos plásticos, devidamente lacrado e identificados e encaminhados para o LGqA.

No LGqA as amostras foram secas em capela utilizando lâmpadas de 200 W, com temperatura aproximada de 50 °C, para evitar a perda de elementos voláteis (FÖRSTNER, 2004). Logo em seguida as amostras foram encaminhadas para o laboratório de sedimentologia, quarteadas e peneiradas utilizando peneiras de malhas 35, 60, 125 e 250 *mesh*, separando a fração menor que 0,063 µm. Uma parte da fração menor que 0,063 µm foram separadas para serem usadas na determinação de elementos principais e elementos traços via ICP-OES no LGqA, outra parte foi utilizada para a caracterização mineralógica via Difractometria de raios-x, no Centro de Geociências da UFPA.

4.2.2 Plantas

Para a análise das plantas foram coletadas 5 amostras de plantas: *Mimosa sp* (*Leguminosae-Mimosoidae*), *Senna splendida* (vogel) H.S, *Acácia Mangiu Willd*, (*leguminosae Mimosoidae*), *Tupha Angustifoliak* (*Typhauae*), *Vernonia Pollyanthes Less* (*Artiracea*). As espécies escolhidas partiu da observação em campo da representatividade das espécies ao longo da cava. Essas espécies foram coletadas inteiras. Essas coletas ocorreram no mês de outubro de 2007.

4.2.2.1 Mimosa SP (sparsa)

O gênero *Mimosa* conta com mais de 400 espécies, que se distribuem sobretudo no continente americano, desde o sul dos Estados Unidos até a Argentina e Uruguai (MORETI *et al.*,

2000). O centro de distribuição do gênero é provavelmente a Mesopotâmia Argentina (REITZ, 1979).

A taxonomia do gênero *Mimosa* foi sedimentada pela obra de George Benthham. Suas monografias "Revision of the Suborder Mimosae", datada de 1875, bem como sua outra obra "Flora Brasiliensis", continuam básicas. Desde esta época não se dispõe de uma nova monografia sobre o gênero.

Em suma, as informações anatômicas sobre o gênero *Mimosa* são ainda muito escassas, impossibilitando uma apreciação das possibilidades de variação estrutural do xilema (BURGER, 1979).

A *Mimosa Sparsa* é um arbusto de até 1,5 m de altura, armado de acúleos internodais retos, de base dilatada e 2-6 mm de comprimento. Apresenta-se revestido com escassas setas obstrigosas nos raminhos avermelhados e pedúnculos (BENTHAM, 1985)..



Fig. 4-3 *Mimosa* sp (Leguminosae-mimosodeae)

Mimosa Sparsa é espécie heliófita e seletiva higrófito, ocorrendo frequentemente à margem de estradas e capoeirinhas no Planalto Médio, Depressão Central e Serra do Sudeste. A área de dispersão da espécie restringe-se praticamente ao Rio Grande do Sul, não se estendendo para o Uruguai e Argentina (POLHILL *et al.*, 1981). O eminente botânico R.M. Klein refere-se à espécie como sendo muito rara em Santa Catarina (BURKART, 1948)..

4.2.2.2 SENNA SPLENDIDA (VOGEL)

Senna Splendida é uma planta de porte médio que se desenvolve de forma vertical até se tornar uma árvore. Sua estrutura geralmente encontra-se alongada nas bases com uma copa bem arredondada, formando uma coroa. Sua altura pode chegar a 17m. Durante o outono as suas folhas podem apresentar uma coloração amarelada (NADAL *et al.*, 2003).



Fig. 4-4 *Senna splendida* (vogel)

4.2.2.3 Acácia Mangiu Willd

A *Acacia mangium* Willd (mangium) é uma leguminosa arbórea procedente da região que abrange Nova Guiné, Indonésia e Austrália, onde cresce em solos ácidos e com teor de fósforo muito baixo . Essa espécie apresenta grande potencial para aportar matéria orgânica, nitrogênio e bases trocáveis no solo, além de produzir serapilheira de baixa relação C/N (DIAS *et al.* 1994).

Essas propriedades influenciam de forma positiva a manutenção da atividade biológica e a ciclagem de nutrientes em solos degradados. Os valores expressivamente altos de serapilheira que essa espécie pode depositar no solo permitem a formação de reservatório de matéria orgânica e nutrientes, essencial para o processo de revegetação (SOUZA 1996).



Fig. 4-5 Acácia Mangiu Willd

O estabelecimento dessas leguminosas, em áreas remanescentes de mineração, tem sido observado com sucesso em Porto Trombetas, PA. Neste local, verificaram que essas espécies crescem em rejeito de bauxita desde que micorrizadas, noduladas e fertilizadas com P, K, Ca, Mg, S e micronutrientes, possibilitando o posterior estabelecimento de espécies nativas, por regeneração natural, a partir da serapilheira depositada. A revegetação dessas áreas é possível com algumas espécies fixadoras de nitrogênio, sem a necessidade de adicionar a camada superficial orgânica proveniente da floresta primária (FRANCO *et al.*, 1996).

4.2.2.4 *Tupha Angustifolia* (Typhaceae)

Typhaceae é uma família de plantas pertencente à ordem Poales. Esta família contém apenas o gênero *Typha*, com cerca de uma dúzia de espécies. São plantas perenes e de habitats úmidos.

Originária da América do Sul, é uma planta daninha, aquática, muito frequente em margens de lagos, lagoas, represas, canais de drenagem e baixadas pantanosas em geral. Sob o ponto de vista negativo, quando em povoamentos densos, essas plantas provocam desequilíbrio, tornando-se infestantes em açudes e várzeas úmidas, diminuindo ou impedindo o aproveitamento adequado

dessas áreas. Outro fator negativo é que nos povoamentos de taboas existem excelentes condições para a reprodução de mosquitos (KISSMANN, 1997).



Fig. 4-6 Tupha Angustifoliak (Typhauae)

A *Typha Angustifolia*, como outras plantas aquáticas, são indicativas de áreas degradadas, como por exemplo, a que sua presença é interpretada como sinal de assoreamento e estágio final de degradação ambiental. Nos canais de irrigação reduzem a velocidade do fluxo de água, permitindo maior infiltração de água no solo e incrementam as perdas por evapotranspiração, o que reduz a vida útil dos mananciais (CAVENAGHI *et al.*, 2003).

4.2.2.5 Vernonia Polyanthes Less (Asteraceae)

Vernonia é um gênero botânico pertencente à família Asteraceae. O nome popular, dado a ela em algumas pesquisas, refere-se a Aluman ou Alumã, é uma planta muito encontrada no nordeste. Também conhecida, popularmente, como vassourão, ou “assa-peixe”, é uma planta típica

da Mata Atlântica e é empregada na medicina popular para o tratamento de pneumonia, bronquite e cálculo renal (BARBASTEFANO *et al.*, 2003).



Fig. 4-7 Vernonia Polyanthes Less (Artiracea)

Essa espécie é uma típica representante do litoral brasileiro, ocorrendo principalmente ao longo do território capixaba, penetrando até à regiões de Mata Atlântica (THOMAZ, 1996).

Para a identificação das espécies, as amostras de plantas foram coletadas e acondicionadas em folhas de jornais e prensadas por papelões. Foram tomados os devidos cuidados na coleta das amostras para que não prejudicasse a trabalho de identificação das plantas, tais como, coletar plantas contendo frutos e folhas, não danificar a estrutura foliar das plantas, coleta de número representativo de amostras. O material testemunho foi depositado no Herbário Professor José Badini do DECBI/UFOP.

Para o tratamento de análise geoquímica, as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e encaminhadas para o LGQA, onde foram mantidas no *freezer*. Em seguida as amostras

foram devidamente lavadas, com água destilada e deionizada, retirando a matéria orgânica apodrecida, vestígios de insetos, solo e particulados atmosféricos. Depois de lavadas as amostras foram encaminhadas para uma estufa onde foram secas a uma temperatura de 50 °C para a desidratação. Ao término da secagem as amostras foram cortadas em pequenas frações. Para não ocorrer contaminação por metais, para isso as amostras foram cortadas utilizando tesouras de plástico. Logo em seguida foi feita a digestão das plantas, adaptando o método de digestão adotada por Moutte (1990) utilizada para a digestão de sedimentos e solos.

4.2.3 TRATAMENTO E ANÁLISE GEOQUÍMICA

As plantas levadas para o LGqA após a secagem passaram por processo de digestão. Para esse processo as amostras foram trituradas usando um grau de ágata, para evitar qualquer contaminação. Em seguida foram pesadas 250 mg de cada amostra, em balança analítica e colocadas diretamente nos tubos de Savillex com tampa de rosca e, em seguida foram adicionados em cada amostra 3 mL de ácido nítrico 67% (HNO_3), juntamente com 1 mL de peróxido de hidrogênio 30% (H_2O_2). Após as adições das concentrações as amostras foram deixadas em uma capela para a uma pré-digestão por 24 horas. Em seguida, os tubos de Savillex contendo as amostras, ainda lacrados, foram levados a uma chapa aquecedora, e mantido sobre essa chapa, em uma temperatura entre 90° a 120°C, permitindo assim a oxidação total das amostras.

As soluções obtidas pela digestão foram filtradas, utilizando membranas de 0,45 μm 9 cm de diâmetro e uma bomba a vácuo. As soluções filtradas foram transferidas para um balão volumétrico até completarem o volume de 10 mL e mantidos em frascos de 60 mL até a análise via ICP-OES no LGqA. A Determinação via ICP-OES no LGqA analisou concentrações Ca, Mg, K, Na, P, S, Si, Fé, Al, Mn, Al, Co, Cu, Cr, Li, Ni, Mo, Zn, As, Ba, Be, Cd, Pb, Sn, Sr, Ti, V.

5.1 PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA

O Rio Pequeri, que recebe as águas da cava da mina não possui estação de monitoramento de água, logo suas águas não foram enquadradas pelos órgãos competentes. O enquadramento dos corpos de água é considerado um dos mais importantes instrumentos de gestão dos recursos hídricos por compatibilizar os usos múltiplos com o desenvolvimento econômico é, portanto um mecanismo de planejamento ambiental de bacias hidrográficas que visa o uso sustentável da água. Além disso, fornece subsídios a outros instrumentos da gestão de Recursos Hídricos, tais como a outorga e à cobrança pelo uso da água, de modo que, quando implementados, tornam-se complementares, propiciando às entidades gestoras de recursos hídricos, mecanismos para assegurar a disponibilidade quantitativa e qualitativa das águas.

Segundo a Resolução CNRH no 12/2000, que trata das diretrizes básicas para os procedimentos metodológicos de enquadramento dos corpos hídricos, há duas alternativas de enquadramento, sendo elas:

- Proposta de Referência - visa a atender aos usos atuais dos recursos hídricos na bacia hidrográfica.
- Proposta Prospectiva - visa a atender, de forma satisfatória, a uma determinada alternativa de usos futuros para os corpos hídricos da bacia hidrográfica.

Essas propostas devem ser elaboradas com base nas informações obtidas no diagnóstico e prognóstico do uso e ocupação do solo, considerando os usos atuais e futuros dos recursos hídricos analisando os benefícios sócio-econômicos e ambientais, bem como os custos e prazos decorrentes, que serão utilizados para a definição do enquadramento a ser proposto.

Ressalta-se que, de acordo com a resolução CONAMA nº 357/2005 no seu art. 42, enquanto não aprovados os respectivos enquadramentos, as águas doces serão consideradas Classe 2, exceto, se as condições de qualidade atuais forem melhores, o que determinará a aplicação da classe mais rigorosa correspondente. Assim trabalharemos com a classificação 2 para o Rio Pequeri, águas que podem ser usadas para:

- Abastecimento para consumo humano após tratamento convencional;

- A proteção das comunidades aquáticas;
- A recreação de contato primário;
- A irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins,
- Campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto;
- A aquicultura e a atividade de pesca.

5.1.1 Potencial Hidrogeniônico (pH)

O pH define o caráter ácido, básico ou neutro de uma solução aquosa. Sua origem natural está associada à dissolução de rochas, absorção de gases da atmosfera, oxidação da matéria orgânica e a fotossíntese, enquanto sua origem antropogênica está relacionada aos despejos domésticos e industriais. Os organismos aquáticos estão geralmente adaptados às condições de neutralidade e, como consequência, as alterações bruscas do pH de uma água afetam as taxas de crescimento de microorganismos e podem resultar no desaparecimento dos organismos presentes na mesma. Os valores fora das faixas recomendadas podem alterar o sabor da água e contribuir para corrosão do sistema de distribuição de água, ocorrendo assim uma possível extração do ferro, cobre, chumbo, zinco e cádmio, dificultando a descontaminação das águas.

O resultados das análises de pH das águas da montante, da jusante e a do lago da cava da mina caracterizou-se como normal, uma vez que variou entre 6,90 a 7,45, contrariando assim a expectativa de se encontrar uma fonte de drenagem ácida.

Junho de 2007		Outubro de 2007	
PONTOS	pH	PONTOS	pH
MMPQ01	7,46	MMPQ01	7,35
MMPQ02	6,95	MMPQ24	6,90
MMPQ03	6,97	MMPQ25	7,24
MMPQ04	7,29		
MMPQ05	7,73		
MMPQ06	7,18		

Tabela. 5-1 Análises de pH

As amostragens feitas em outubro de 2007 foram assim escolhidas por ter sido apresentado um período de transição entre o período de seca e o período de chuva. Essa transição pode ser notada comparando as medidas de vazões do vertedouro da mina que em Junho era de 0,2 L/s e em Outubro reduziu, consideravelmente, a menos de um décimo da vazão, chegando a 0,018 L/s.

Mesmo estando dentro da margem aceitável 6,00 -9,00 (CONAMA, 2005) pode-se notar que o pH no lago da mina distingui-se do seu efluente. No mês de outubro nota-se que o pH do lago, MMPQ01, e o pH do efluente a jusante, MMPQ25, se aproximaram ou seja, 7,35 e 7,34 respectivamente.

5.1.2 CONCENTRAÇÃO DE MANGANÊS

O manganês aparece, normalmente, da dissolução de compostos do solo e dos despejos industriais. É utilizado na fabricação de ligas metálicas e baterias e, na indústria química, em tintas, vernizes, fogos de artifício, fertilizantes, entre outros. Sua presença, em quantidades excessivas, é indesejável em mananciais de abastecimento público devido ao seu efeito no sabor, no tingimento de instalações sanitárias, no aparecimento de manchas nas roupas lavadas com a água contaminada por manganês e no acúmulo de depósitos em sistemas de distribuição. A água potável contaminada com manganês pode causar a doença denominada manganismo, com sintomas similares aos vistos em mineradores de manganês ou trabalhadores de plantas de aço.

O Mn se dissolve principalmente na forma de bicarbonato, isso ocorre durante o intemperismo, e se comporta semelhante ao Fe neste aspecto. O sulfato, MnSO_4 , encontra-se nas soluções de intemperismo em pequenas quantidades. Devido ao fato do conteúdo de Mn das rochas ígneas ser maior que a do Fe, este metal pode ser mais raro que outro nas soluções de intemperismo. De fato, o Mn se dissolve nas águas que contêm CO_2 e sulfatos com mais facilidade que o Fe, e os compostos manganosos são mais estáveis em solução que os ferrosos. A razão Mn : Fe nas águas carbonatadas é de 5:1, aproximadamente, e nas sulfatadas chega a 1:1. Devido à maior estabilidade do bicarbonato manganoso, o Mn pode concentrar-se ao Fe nas soluções de intemperismo. A decomposição do carbonato dá origem a compostos de Mn^{4+} . Na zona de intemperismo o carbonato se converte diretamente em óxidos e hidróxidos mangânicos. A este respeito, o Mn se comporta como o Fe e a formação dos hidróxidos é um passo importante no ciclo de ambos metais. A regra geral é que, tanto Fe como Mn, se dissolvem a potenciais redox e se precipitam nos altos.

A influência da mina sobre esse efluente, o córrego Pequeri, dá-se não apenas pela água superficial, mas também pela água subterrânea. Medidas de Vazões feitas em outubro de 2007

mostram que a diferença entre as vazões dos pontos MMPQ25 ao ponto MMPQ24 é de 24%, o que representa uma vazão 83L/s muito acima do que estava sendo liberado pelo vertedouro da mina no momento, 0,018 L/s.

A explicação para o pH estar na faixa de 7,35 a 7,46 se dá pela litologia da mina. Os minerais encontrados na mina destacam-se a Rodocrosita (MnCO_3), Tefroíta (Mn_2SiO_4), Rodonita ($\text{Mn}^{++}, \text{Fe}^{++}, \text{Mg}, \text{Ca}$) SiO_3 , Alabandita (MnS) (SANTOS, 2006). A Rodocrosita é um carbonato de manganês, com quantidade variável de ferro, cálcio e carbonatos de manganês, e muito encontrado na substituição metassomática de calcário. A Tefroíta é um mineral que se altera facilmente, possui teor máximo 70,25% de MnO (54,41% Mn), devido essa facilidade de alteração é um mineral raro na superfície. A Tefroíta é formada a partir de dióxido de manganês e dióxido de sílica. A Rodonita, silicato de manganês, pode atingir até 49,44% de MnO, em um total de até 38,29% de Mn (BARTHELMY, 2008), é muito facilmente formada a partir da Rodocrosita + Quartzo (GONÇALVES, 1976).

O Mn alcança sua máxima solubilidade nas soluções ácidas quando está na forma bivalente, como na forma bicarbonato manganoso. O bicarbonato manganoso é estável em dissolução em condições redutoras, por exemplo, quando existem compostos húmicos. Portanto, os complexos húmicos têm importância para o transporte do Mn.

O Mn^{2+} se oxida com facilidade a Mn^{4+} quando as soluções de intemperismo entram em contato com o oxigênio atmosférico ou com o oxigênio dissolvido nos lagos ou águas costeiras superficiais do mar. A oxidação pode verificar-se já na solução original da intemperismo. A princípio, o Mn^{4+} permanece em solução na forma de hidróxido coloidal, estabilizado provavelmente por colóides orgânicos. Em condições favoráveis, o Mn se precipita na forma de $\text{Mn}(\text{OH})_4$ ou de MnO_2 finamente dividido. A precipitação é quase quantitativa e se verifica com frequência nas águas doces. A maior parte do Mn restante desaparece da dissolução nas águas salobras das desembocaduras dos rios. Portanto, o conteúdo em Mn na água do mar é muito pequeno. Também se precipita Mn quando se desprende o dióxido de carbono do bicarbonato por ação de bactérias ou oxidação (GREENBER *et al.*, 1992). As bactérias podem consumir também as substâncias orgânicas que atuam como colóides protetores. Nestes casos, o Mn se precipita como carbonato ou hidróxido. O Mn precipitado pelos processos indicados se deposita quantitativamente nos sedimentos oxidados, com frequência na forma de concreções, nódulos e placas. Seu conteúdo nos hidrolisados e nos precipitados é pequeno, e desprezível nos evaporitos.

Todo mineral de manganês é bivalente podendo atingir 60% de óxido de Manganês (MnO) (GONÇALVES, 1976). No processo de Drenagem Ácida, ao produzir óxidos a partir dos minerais sulforosos, como a Albandita, gera-se uma acidez. Porém existindo uma alcalinidade suficiente, a qual, pode ser alcançada pela presença de minerais carbonáticos como a Rodocrosita, que podem agir neutralizando a acidez e levando a precipitação do Manganês em forma de hidróxido e assim manter a água do lago neutra à alcalina (pH>7). Com a precipitação do Manganês, o metal tende a se concentrar no fundo do lago, o que poderia explicar o comportamento do Mn, como podemos ver na figura abaixo, onde as amostragens realizadas, em 2006, nas diferentes profundidades do lago da cava, demonstram que a concentração do metal aumenta de acordo com a profundidade do lago

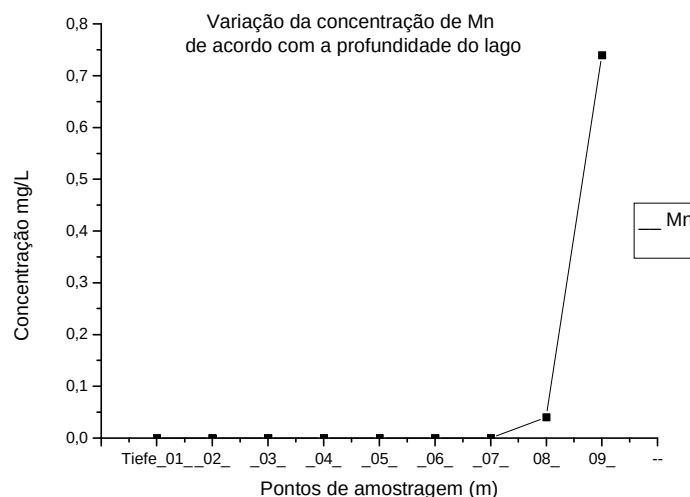


Fig. 5-1 Concentração de Mn e, profundidade do lago

De acordo com o gráfico e as análises feitas em 2006, nota-se que, com a profundidade, o Mn não é percebido na superfície do lago, mas está concentrado nos pontos mais profundos, Tiefe_08 e 09. A concentração associada ao escoamento subterrâneo pode estar afetando consideravelmente a qualidade da água do córrego Pequeri em relação ao manganês (figura 17) onde a concentração está no limite estabelecido pela legislação 0,1 mg/L (CONAMA, 2005b).

Mn alcança sua máxima solubilidade nas soluções ácidas quando está na forma bivalente. O bicarbonato manganoso é estável em dissolução em condições redutoras, por ex., quando existem compostos húmicos. Portanto, os complexos húmicos têm importância para o transporte do Mn. O

Mn^{2+} se oxida com facilidade a Mn^{4+} quando as soluções de intemperismo entram em contato com o oxigênio atmosférico. A oxidação pode verificar-se já na solução original da intemperismo. A princípio, o Mn^{4+} permanece em solução na forma de hidróxido coloidal, estabilizado provavelmente por colóides orgânicos.

Encontrando um ambiente favorável o Mn precipitará, como podemos notar na figura 16, precipitando na forma de $Mn(OH)_4$ ou de MnO_2 , isso ocorre principalmente em águas como lagos e outras fontes de água doce.

Outra explicação para a precipitação é a reação do manganês com os carbonatos com ação de bactérias, que se precipita como hidróxido ou carbonato, depositando nas partes inferiores em forma de concreções e placas, juntamente com os sedimentos de fundo.

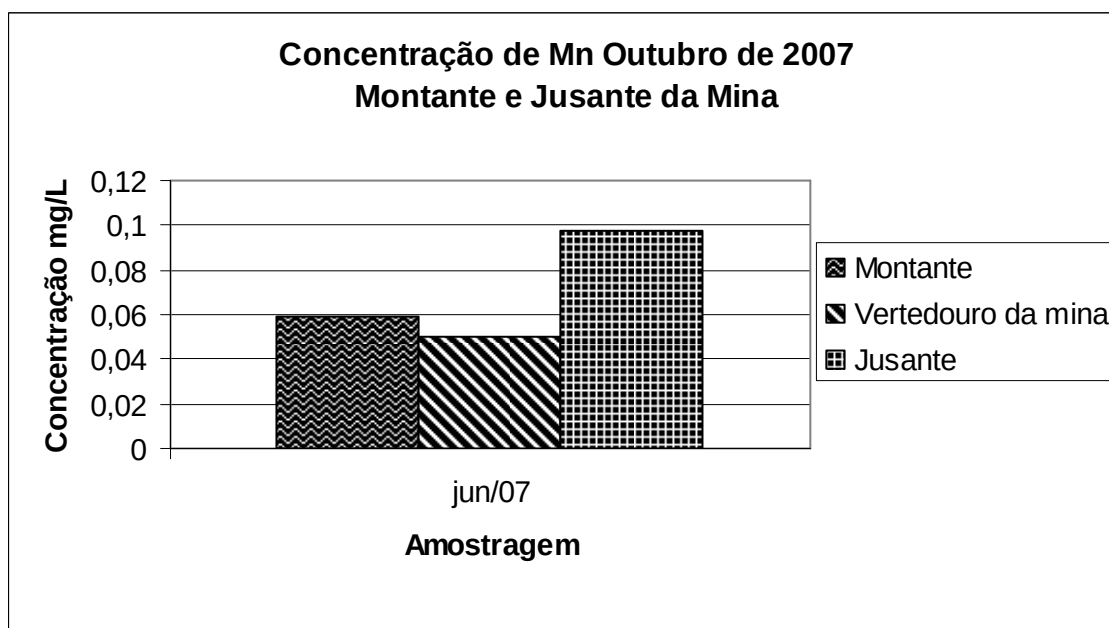


Fig. 5-2 concentração de Mn em outubro de 2007.

Os minerais de Manganês através das reações de intemperismos formam hidróxidos de manganês que neutralizam a acidez da água. O manganês precipitado, através do escoamento subterrâneo, entra em contato com a água do córrego aumentando sua concentração, notoriamente perceptível, no período em que foi feita a coleta da amostragem, ou seja, em uma época de transição da seca para período de chuva, onde a influência subterrânea recebe maior importância para o escoamento total do córrego.

5.1.3 Dureza Temporária

A dureza temporária é a concentração de cátions multimetálicos em solução. Os cátions mais freqüentemente associados à dureza são os cátions bivalentes Ca^{2+} e Mg^{2+} . As principais fontes de dureza são a dissolução de minerais contendo cálcio e magnésio, provenientes das rochas calcáreas e dos despejos industriais. A ocorrência de dureza elevada causa um sabor desagradável e pode ter efeitos laxativos. Além disso, causa incrustação nas tubulações de água quente, caldeiras e aquecedores, em função da maior precipitação nas temperaturas elevadas.

A dureza temporária da água que corresponde à concentração de CaCO_3 , analisada em Junho e Outubro de 2007, mostram que a água do lago da cava, pode ser considerada extremamente dura e acima do estabelecido pela legislação $\text{CaCO}_3 < 500 \text{ mg/L}$ (CONAMA, 2005b). Os Valores do efluente também estão altos acima da média (MACÊDO, 2003) alterados entre 259 a 335 mg/L.

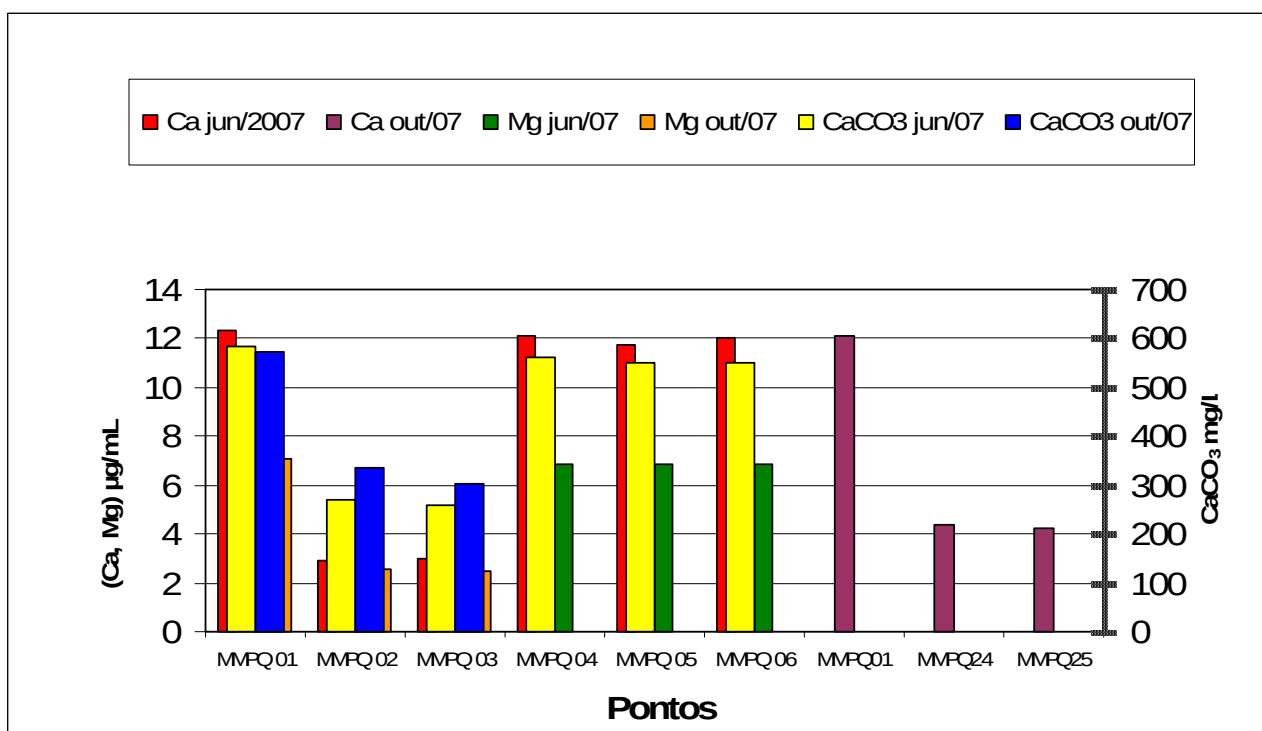


Fig. 5-3 Concentração de Mg, Ca e Dureza (CaCO_3)

A dureza da água está diretamente ligada à concentração de Ca e Mg que pode ter sua solubilização intensificada com o processo de oxidação da pirita e outros sulfetos (MONTES *et al.*, 2003), que ocorre intensamente no lago da mina, explicando os elevados índices de Ca e Mg em relação ao efluente e a dureza da água do lago.

O Mn pode se concentrar em relação ao Fe nos sedimentos de carbonato. Isto é devido à substituição diadócica do Ca^{2+} por Mn^{2+} nos minerais, que se verifica com mais facilidade que a do Ca^{2+} pelo Fe^{2+} , pois existe menos diferença entre as dimensões iônicas entre Ca e Mn.

Os altos índices de Ca e Mg se repetem em todas as análises de águas no lago da cava da mina, onde nas análises feitas em 2006 em profundidade, mostram que a concentração tende a aumentar gradativamente da superfície para o ponto mais profundo, Ca de 22 $\mu\text{g/ml}$ a 23,6 $\mu\text{g/ml}$ e Mg de 9,5 $\mu\text{g/ml}$ a 10 $\mu\text{g/ml}$.

O manganês se deposita nas carapaças calcárias dos foraminíferos que se alimentam de diatomáceas (que o absorvem em sua superfície) e substitui o cálcio em foram diadócica na estrutura da calcita das carapaças. Quando se dissolve o carbonato de Ca da argila vermelha, o Mn se concentra em relação ao Fe, pois o hidróxido férrico permanece em suspensão e pode migrar, diferente do que ocorre com o Mn, que se precipita e se concentra com mais facilidade. O Mn batial não pode em sua totalidade ou em grande parte, proceder da água do mar. As erupções vulcânicas submarinas constituem a fonte principal de Mn depositado no fundo oceânico, liberado pela intemperismo submarina, ativada pela produção de ácido clorídrico, que dissolve mais Mn que Fe.

5.2 Solos e sedimentos.

As análises de solos e sedimentos apontaram que todas as amostras apresentam valores de concentrações de metais que os descaracterizam como limpo, pois as concentrações desses metais estão acima do estabelecido, como orientado, pelo órgão normativo competente, qual seja a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB) ou o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

Os Valores Orientadores pelo CETESB para a classificação dos solos são definidos em três tipos básicos de concentração:

- Valor de Referência de Qualidade - VRQ é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou com qualidade natural da água subterrânea. Ele é determinado com base em uma interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos e amostras de águas subterrâneas de diversos aquíferos do Estado de São Paulo. Deve ser utilizado como referência nas ações de prevenção da poluição do solo e das águas subterrâneas e de controle de áreas contaminadas.
- Valor de Prevenção - VP é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas. Foi determinado para o solo com base em ensaios com receptores ecológicos. Deve ser utilizado para disciplinar a introdução de substâncias no solo e, quando ultrapassado, a continuidade da atividade será submetida a nova avaliação, devendo os responsáveis legais pela introdução das cargas poluentes proceder o monitoramento dos impactos decorrentes.
- Valor de Intervenção - VI é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição genérico. Para o solo, foi calculado utilizando-se procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de exposição Agrícola-Área de Proteção Máxima – APM_{Max}, Residencial e

Industrial. Para a água subterrânea, considerou-se como valores de intervenção as concentrações que causam risco à saúde humana listadas na Portaria 518, de 26 de março de 2004, do Ministério da Saúde - MS, complementada com os padrões de potabilidade do Guia da Organização Mundial de Saúde - OMS de 2004, ou calculados segundo adaptação da metodologia da OMS utilizada na derivação destes padrões. Em caso de alteração dos padrões da Portaria 518 do MS, os valores de intervenção para águas subterrâneas serão conseqüentemente alterados. A área será classificada como Área Contaminada sob Investigação quando houver constatação da presença de contaminantes no solo ou na água subterrânea em concentrações acima dos Valores de Intervenção, indicando a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco.

Substância	CAS Nº	Referência	Solo (mg.kg ⁻¹ de peso seco)					Água
			Prevenção de qualidade	Intervenção			Subterrânea	
				Agrícola	Residencial APMax	Industrial	(µg.L ⁻¹) Intervenção	
Inorgânicos								
Alumínio	7429-90-5	-	-	-	-	-	200	
Antimônio	7440-36-0	<0,5	2	5	10	25	5	
Arsênio	7440-38-2	3,5	15	35	55	150	10	
Bário	7440-39-3	75	150	300	500	750	700	
Boro	7440-42-8	-	-	-	-	-	500	
Cádmio	7440-48-4	<0,5	1,3	3	8	20	5	
Chumbo	7440-43-9	17	72	180	300	900	10	
Cobalto	7439-92-1	13	25	35	65	90	5	
Cobre	7440-50-8	35	60	200	400	600	2.000	
Cromo	7440-47-3	40	75	150	300	400	50	
Ferro	7439-89-6	-	-	-	-	-	300	
Manganês	7439-96-5	-	-	-	-	-	400	
Mercurio	7439-97-6	0,05	0,5	12	36	70	1	
Molibdênio	7439-98-7	<4	30	50	100	120	70	
Níquel	7440-02-0	13	30	70	100	130	20	
Prata	7440-22-4	0,25	2	25	50	100	50	
Selênio	7782-49-2	0,25	5	-	-	-	10	
Vanádio	7440-62-2	275	-	-	-	-	-	
Zinco	7440-66-6	60	300	450	1000	2000	5.000	

Tabela. 5-2 Valores orientados pelo CETESB

A classificação dos sedimentos, seguiu as orientações da RESOLUÇÃO CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004. Na resolução são definidos critérios de qualidade, a partir de dois níveis:

- I - nível 1: limiar abaixo do qual prevê-se baixa probabilidade de efeitos adversos à biota.
- II - nível 2: limiar acima do qual prevê-se um provável efeito adverso à biota.

Os critérios de qualidade fundamentam-se na comparação dos resultados da caracterização do material a ser dragado, com os valores orientadores previstos na Tabela 6.

POLUENTES		NÍVEIS DE CLASSIFICAÇÃO DO MATERIAL A SER DRAGADO (em unidade de material seco)			
		ÁGUA DOCE		ÁGUA SALINA SALOIRA	
		Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2
Metais Pesados e Arsênio (mg/kg)	Arsênio (As)	5,9 ¹	17 ¹	8,22 ²	70 ²
	Cádmio (Cd)	0,6 ¹	3,5 ¹	1,2 ²	9,6 ²
	Chumbo (Pb)	35 ¹	91,3 ¹	46,7 ²	218 ²
	Cobre (Cu)	35,7 ¹	197 ¹	34 ²	270 ²
	Cromo (Cr)	37,3 ¹	90 ¹	81 ²	370 ²
	Mercúrio (Hg)	0,17 ¹	0,486 ¹	0,15 ²	0,71 ²
	Níquel (Ni)	18 ³	35,9 ³	20,9 ²	51,6 ²
	Zinco (Zn)	123 ¹	315 ¹	150 ²	410 ²

Tabela. 5-3 Classificação de sedimentos RESOLUÇÃO CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004

Os valores orientadores pelo CONOMA, têm como referência as seguintes publicações oficiais canadenses e norte-americanas:

¹ ENVIRONMENTAL CANADA. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Canadian Environmental Quality Guidelines - Summary Tables.

² LONG, E.R., MACDONALD, D.D., SMITH, S.L. & CALDER F.D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. Environmental Management.

³FDEP. Approach to the Assessment of Sediment Quality in Florida Coastal Waters. Vol. I. Development and Evaluation of Sediment Quality Assessment Guidelines. Prepared for Florida

Department of Environmental Protection - FDEP, Office of Water Policy, Tallahassee, FL, by MacDonald Environmental Sciences Ltd., Ladysmith, British Columbia.

Sedimentos											
Amostra	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Li	Ni	Sb	V	Zn
-	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
MMPQ02	11,8	345,7	7,7	44,2	118,6	81,7	15,7	62,3	384,4	265,5	552,0
MMPQ03	18,3	422,2	10,0	84,3	136,9	251,2	14,7	70,7	342,0	404,6	258,1
MMPQ04	11,3	764,0	10,0	55,7	109,5	148,5	67,1	132,6	438,1	263,5	261,9
MMPQ06	7,5	679,0	7,4	74,9	142,2	124	52,3	97,8	351,8	284,6	195,5

Solos											
Amostra	As	Ba	Cd_214	Co	Cr	Cu	Li	Ni	Sb	V	Zn
-	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
MMPQ07	<i>a.b.l.</i>	157,9	25,0	95,6	106,2	327,9	12,8	187,3	474,5	698,0	248,0
MMPQ08	13,7	111,3	18,7	53,3	124,3	153,2	11,0	98,3	446,2	451,4	169,9
MMPQ09	4,7	841,0	1,9	20,8	39,8	34,3	18,9	61,0	404,7	143,0	78,9
MMPQ10	6,9	194,1	18,0	61,9	27,4	109,6	19,5	58,1	424,2	474,0	228,9
MMPQ11	27,4	712,0	9,8	52,3	187,8	86,3	24,4	126,6	389,9	226,8	194,0
MMPQ12	44,4	541,0	6,6	44,1	27,7	62,9	17,7	84,7	394,9	194,3	112,7
MMPQ13	53,2	1422,0	11,5	117,3	82,0	151,8	20,3	292,8	309,2	433,1	2241,0
MMPQ14	13,8	192,0	10,5	39,9	94,0	147,0	12,9	54,3	420,9	283,4	141,5
MMPQ15	14,2	86,8	17,5	41,8	77,5	119,7	9,9	43,6	492,3	431,4	207,6
MMPQ16	16,7	88,9	21,4	70,5	95,8	193,8	9,5	74,3	451,1	536,0	223,3
MMPQ17	6,6	51,2	11,4	28,5	54,5	90,6	4,7	44,1	546,0	294,1	132,9
MMPQ18	10,7	129,6	11,6	29,7	102,6	85,6	9,7	57,8	483,3	339,6	146,9
MMPQ19	10,6	114,2	15,6	44,7	90,8	120,8	11,0	51,8	484,9	403,7	188,0
MMPQ20	10,1	137,9	9,9	29,5	78,8	50,0	11,3	47,1	492,8	216,0	214,8

MMPQ21	2,9	77,6	30,6	129,8	255,1	519,0	7,2	114,2	503,0	790,0	256,0
MMPQ22	<i>a.b.l.</i>	264,4	6,9	16,6	65,4	39,9	32,0	55,4	443,1	192,2	85,4
MMPQ23	15,0	137,9	6,7	38,8	58,7	110,4	17,3	90,9	441,0	289,3	136,6
MMPQ24	14,8	540,0	8,5	69,3	137,2	108,8	16,2	72,6	380,7	282,6	555,0
MMPQ25	38,4	980,0	12,1	132,4	148,6	538,0	20,4	118,4	312,8	337,5	301,0

Obs.: a.b.l. = abaixo do limite de detecção

Tabela. 5-4 Concentração de Metais em solo e sedimentos

Sedimentos											
Amostra	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Li	Ni	Sb	V	Zn
-	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	MG/kg	mg/kg
MMPQ02	<i>a.b.t</i>	345,7	7,7	44,2	118,6	81,7	15,7	62,3	384,4	265,5	552,0
MMPQ03	18,3	422,2	10,0	84,3	136,9	251,2	14,7	70,7	342,0	404,6	258,1
MMPQ04	<i>a.b.t</i>	764,0	10,0	55,7	109,5	148,5	67,1	132,6	438,1	263,5	261,9
MMPQ06	<i>a.b.t</i>	679,0	7,4	74,9	142,2	124,0	52,3	97,8	351,8	284,6	195,5

Solos											
Amostra	As	Ba	Cd_214	Co	Cr	Cu	Li	Ni	Sb	V	Zn
-	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
MMPQ07	<i>a.b.t</i>	157,9	25,0	95,6	106,2	327,9	12,8	187,3	474,5	698,0	248,0
MMPQ08	13,7	111,3	18,7	53,3	124,3	153,2	11,0	98,3	446,2	451,4	169,9
MMPQ09	4,7	84,0	1,9	20,78	39,8	34,3	18,9	61,0	404,7	143,0	78,9
MMPQ10	6,9	194,1	18,0	61,9	27,4	109,6	19,5	58,1	424,2	474,0	228,9
MMPQ11	27,4	712,0	9,8	52,3	187,8	86,3	24,4	126,6	389,9	226,8	194,0
MMPQ12	44,4	541,0	6,6	44,12	27,7	62,9	17,7	84,7	394,9	194,3	112,7
MMPQ13	53,2	1422,0	11,1	117,3	82,0	151,8	20,6	292,8	309,2	433,1	2241,0
MMPQ14	13,2	192,0	10,5	39,9	94,0	147,0	12,9	54,3	420,9	283,4	141,5
MMPQ15	14,2	86,8	17,5	41,8	77,5	119,7,0	9,9	43,6	492,3	431,4	207,6

MMPQ16	16,7	88,9	21,4	70,5	95,8	193,8	9,5	74,3	451,1	536,0	223,3
MMPQ17	6,6	51,2	11,4	28,5	54,5	90,6	4,7	44,1	546,0	294,1	132,9
MMPQ18	10,7	129,6	11,6	29,9	102,6	85,6	9,7	57,8	483,3	339,6	146,9
MMPQ19	10,6	114,2	15,6	44,7	90,8	120,8	11,0	51,8	484,9	403,7	188,0
MMPQ20	10,1	137,9	9,9	29,5	78,8	50,0	11,3	47,1	492,8	216,0	214,8
MMPQ21	2,9	77,6	30,6	129,8	255,1	519,0	7,2	114,2	503,0	790,0	256,0
MMPQ22	<i>a.b.t</i>	264,4	6,9	16,6	65,4	39,9	32,0	55,4	443,1	192,2	85,4
MMPQ23	15,0	137,9	6,7	38,8	58,7	110,4	17,3	90,9	441,0	289,3	136,6
MMPQ24	14,8	540,0	8,5	69,3	137,2	108,8	16,2	72,6	380,7	282,6	555,0
MMPQ25	38,4	980,0	12,1	132,4	148,6	538,0	20,4	118,4	312,8	337,5	301,0

Obs.: a.b.t. = abaixo do limite de toxicidade

Tabela. 5-5 Sumario mostrando os metais pesados que apresentam valores dentro dos padrões de toxicidade(KABATA *et al.*, 1984)

As análises das concentrações na cava da Mina,MMPQ06 e MMPQ04, mostraram valores de Cd, Cr, Ni, tabela 8, como concentração acima da qual representam prováveis efeitos adversos a biota(CONAMA, 2004). Comparando com os valores a jusante da mina, MMPQ03, esses metais tendem a aumentar suas concentrações, além de acrescentar o As e o Cu aos metais que apresentam risco a biota. Os sedimentos coletados a montante da mina, MMPQ02, apresentaram índices bem melhores que os encontrados à sua jusante, mesmo apresentando risco para a biota pelas concentrações de Ni, Cr e Zn. Comparando com os valores abaixo e acima da mina se intensificam em relação à montante da mina.

Em relação as análises de solo nota-se que todas as amostras excedem, em alguma análise, alguns dos metais listado na tabela 8 o limite de prevenção, no qual as concentrações de determinados contaminantes como os metais, ultrapassam esse limite podendo ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea (CETESB, 2005).

5.2.1 COMPORTAMENTO DE METAIS PESADOS NOS SOLOS E SEDIMENTOS

O termo metal pesado é freqüentemente utilizado, para designar elementos que são encontrados na natureza em baixa quantidade inferiores a 0,1% em solos, plantas e animais, porém

esse termo, metal pesado, não é reconhecido oficialmente pela química, por isso o termo mais adequado que caracteriza esse elemento é a expressão Elementos Traços.

Dentre outras definições, podemos caracterizar elementos traço como minerais que podem ou não ter significado nutricional importante para o organismo e são divididos, de acordo com sua influência, em: elementos essenciais (Zn, Se, Cu, Mn, Mo, Cr), não essenciais (Ni, V) e tóxicos (Pb, Cd, Hg, As, Al, Li, Sn) (OMS, 1998). Os microelementos, ou também chamados elementos traços ou oligoelementos estão presentes em quantidades pequenas no organismo e são expressos em mg/kg ou ppm (partes por milhão) de peso vivo (HIDIROGLOU, 1980).

5.2.1.1 Arsênio

O arsênio está presente em solos agrícolas numa faixa de concentração que varia de 0,1 a 40 mg As kg⁻¹ solo, sendo o valor mais comum de 6 mg As kg⁻¹ solo. Em latossolos, sob vegetação de cerrado, já foram encontradas amostras com teores de arsênio de até 38 mg kg⁻¹ (MARQUES et al., 2002). Dentre os metais pesados, o As é um dos elementos ainda pouco estudados no mundo, principalmente no Brasil, onde, apesar dos potenciais problemas que estes metais podem causar, existe um limitado número de trabalhos científicos envolvendo-os.

As principais fontes antrópicas são provenientes da combustão de carvão, resíduos combustíveis, dos agroquímicos, como agentes desfolhantes utilizados em lavouras de algodão fungicidas, herbicidas, inseticidas, aditivos em alimentos para aves, bovinos e suínos. Uma das principais fontes de contaminação do solo com As é a atividade de exploração de minérios sulfetados, que produzem resíduos sólidos ricos neste metal. Esses resíduos são depositados na forma de pilhas de rejeitos, e a dissolução de minerais de As como a arsenopirita, dispostos nessas pilhas, é uma fonte permanente de poluição. Outra fonte provável de contaminação está relacionada aos precipitados de arseniatos metálicos utilizados como forma de disposição do As solubilizado em processos metalúrgicos (OLIVEIRA *et al.*, 2001).

5.2.1.2 Bário

O Bário é um metal alcalino terroso que ocorre na natureza no estado de oxidação +2. O Bário liberado pelo intemperismo é facilmente sorvido por argilominerais, principalmente pelo óxidos e hidróxidos, devido a sua fácil precipitação com sulfatos e carbonatos e apresenta uma mobilidade alta.

A concentração de bário tende a ser maior nos feldspato do que nas micas. O Ba^{2+} também substitui o Ca^{2+} nos plagioclásios, piroxênios e anfibólios, bem como minerais não silicáticos como a calcita e apatita. As principais fontes de bário são os minerais de barita e witherita (SAMPAIO *et al.*, 2005).

5.2.1.3 Cádmio

O uso industrial do Cd é em função de seu baixo ponto de fusão. O elemento é utilizado na fabricação de ligas metálicas com baixo ponto de fusão, baixo coeficiente de fricção e grande resistência à fadiga. Estima-se que 40-60% do Cd produzido seja utilizado na indústria automobilística em galvanoplastia, 35% na produção de baterias Ni-Cd.

No processo de intemperização o Cd passa rapidamente para a solução do solo, onde pode ocorrer na forma de cátion Cd^{2+} , que é o estado de valência mais importante do Cd no ambiente natural. Em função das condições edafoclimáticas, o íon Cd^{2+} pode formar uma série de espécies iônicas e também complexos com a matéria orgânica. O principal fator determinante da concentração de Cd em solo não submetido à ação antropogênica é a composição química da rocha de origem (rochas ígneas= 0,1-0,3, rochas metamórficas= 0,1-1,0 e rochas sedimentares= até 10 mg Cd kg^{-1}), ficando normalmente abaixo de 1,0 mg kg^{-1} e, de modo geral, na faixa 0,06 – 1,1 mg kg^{-1} . Em latossolos brasileiros têm sido encontrados valores de 0,66 a 10,00 mg kg^{-1} (KER, 1995).

Estudos de especiação do Cd em solos têm mostrado que, na solução do solo, a espécie predominante é o Cd^{2+} . Dependendo do pH e da presença de outros íons, pode também ocorrer nas formas de $(CdCl)^+$, $(CdOH)^+$, $[Cd(HCO_3)]^+$, $(CdCl_3)^-$, $(CdCl_4)^{2-}$, $[Cd(OH)_3]^-$, $[Cd(OH)_4]^{2-}$ (CAMPOS *et al.*, 2003). O Cd é considerado um dos mais móveis dos metais pesados, mas os resultados de pesquisa para avaliar sua mobilidade no perfil do solo têm sido contraditórios, deixando claro que o comportamento depende das condições intrínsecas do solo.

5.2.1.4 Cobalto

O cobalto é um elementos encontrado em quase todas as rochas da crosta terrestre, sua concentração é altamente variável, o que reflete diretamente na sua disponibilidade no solo. Seus teores no solo variam em uma escala de 0,05 ppm à 300 ppm, estando seu teor médio entre 10-15ppm (ADIRANO, 1986).

O cobalto tem grande facilidade em ser adsorvido por óxidos de ferros, o que pode ocasionar uma correlação positiva entre os dois elementos, porém, em solos onde há uma grande concentração de minerais de Mn, a associação do Co com Mn é muito freqüente (SIQUEIRA *et al.*, 2006).

Solos ricos em matéria orgânica, de forma geral, são mais aptos a acumular o Co, devido o poder de fixação desses elementos pelo húmus. Vale também que, como o cobalto é frequentemente adsorvido por minerais de argila, Assim solos com granulometrias mais fina pode apresentar uma concentração de Co maior comparado à solos com granulometrias maiores.

5.2.1.5 Cromo

Os percentuais de Cr nas fases meteoríticas e rochas ígneas é de aproximadamente 530 à 3.900 g/ton (WEDEPOHL, 1978). Tais concentrações demonstram a existência de um número máximo no conteúdo em Cr nos nódulos de troilita dos sideritos. O Cr somente existe nestes nódulos formando sulfoespinélio daubrelita (FeCr_2S_4). Nos nódulos de troilita dos meteoritos silicatados, o Cr é menos abundante. Quando o Cr se distribui entre uma fase metálica e outra sulfatada, concentra-se fracamente nesta última. Na fase metálica o Cr forma espinélios cromíferos, em especial a cromita (FeCr_2S_4), mas sua abundância é muito pequena. Tão logo apareça uma fasesilicatada, incorpora-se a ela a maior parte do Cr. Nos meteoritos silicatdos o Cr se apresenta preferencialmente na forma de Cr-espinélios, sobretudo cromita. Portanto, é evidente que o caráter geoquímico geral do Cr não é calcófilo, mesmo que a concentração máxima deste metal se encontre na fase sulfatada dos meteoritos. O potencial redox do sistema em questão tem grande importância para a distribuição do Cr e seu caráter calcófilo só é intenso na ausência de oxigênio ou quando a quantidade deste é insuficiente para oxidar todo o cromo disponível. Nos demais casos o Cr é litófilo. O Cr pertence ao grupo do Fe e se parece com este em muitos aspectos geoquímico.

Devido ao fato do Cr se assemelhar tanto ao Fe^{3+} e Al^{3+} em suas propriedades físicas, em tamanho e carga iônicas, segue esses íons durante o ciclo exógeno (ROESER, 1984). Sendo assim o Cr ocorre como substituto de outros elementos, como o alumínio e Fe^{3+} , em muitos minerais. Uma espécie própria, que desempenha certo papel na economia mineral e a cromita ($\text{Fe}^{++}\text{Cr}_2\text{O}_4$), um mineral magmático (WEDEPOHL, 1978).

Nas soluções que se formam durante a intemperismo perde-se uma quantidade muito pequena de Cr. Em conseqüência, os precipitados, oxidados e evaporados carecem quase por completo de Cr, que se concentra em particular, nas soluções hidrolizadas.

5.2.1.6 Cobre

As formas mais comuns de ocorrência do cobre são o sulfeto covellita (CuS) a calcopirita (CuFeS_2), o óxido cuprita (Cu_2O), e os hidróxi - carbonatos malaquita ($\text{Cu}_2[(\text{OH})_2/\text{CO}_3]$), a azurita $\text{Cu}_3[(\text{OH})_2/\text{CO}_3]_2$. Sendo os últimos dois, geralmente, produtos intempéricos da desagregação de sulfetos em ocorrências de Cu. Cu apresenta teores maiores em rochas básicas. A abundância cósmica do Cu é bastante grande em comparação com a dos outros metais pesados, variando entre 70 à 1000 g/ton. O conteúdo médio em Cu das diversas fases meteoríticas não é fácil de determinar devido ao fato que a quantidade desse metal nos meteoritos mostra grandes flutuações, mais pronunciadas que as da maior parte dos elementos restantes. Sem dúvida, os resultados obtidos demonstram que na fase silicatada deve existir muito pouco cobre ou nenhum, enquanto que o conteúdo na fase metálica tem um valor apreciável, e a sulfatada pode conter ainda mais. Portanto, é evidente que do ponto de vista geoquímico, o Cu é principalmente calcófilo, não sem certa tendência siderófila. Estas conclusões se confirmam observando a forma de apresentação do Cu na litosfera superior. Está comprovado que o Cu mostra grande afinidade para o S e que é um dos componentes mais típicos dos minérios de sulfetos.

O cobre geralmente se dissolve na forma iônica durante a intemperismo, depositando-se depois grande proporção como sulfeto. Outra parte fica retida nos sedimentos dos hidrolisados. Uma última parte se incorpora aos oxidados, por exemplo, ao Fe dos lagos e pântanos e aos nódulos de Mn, junto com Ni, Co, Zn, Pb e outros metais, podendo formar-se compostos de adsorção, como CuMn_2O_8 .

5.2.1.7 Lítio

O lítio é amplamente distribuído na crosta terrestre, concentrando-se principalmente nas rochas ígneas. Durante o intemperismo, o Li é liberado facilmente de minerais primários em meios oxidantes e ácidos, sendo posteriormente incorporado a argilominerais e em menor proporção, fixado pela matéria orgânica. Seu conteúdo em solos é controlado no processo de formação do solo relacionado a fonte litológica.

Formas solúveis de Li no solo podem alcançar até 5% do conteúdo total, podem se estender através das águas subterrâneas em regiões onde o solo e as rochas possuem uma grande concentração desse metal.

5.2.1.8 Níquel

Ni pertence à família do Fe. Sua disponibilidade nas fases meteoríticas e rochas ígneas varia aproximadamente entre 48 à 90 g/ton (GILL, 1996). O Níquel é muito concentrado na fase metálica dos meteoritos. Sem dúvida, sua solubilidade no ferro metálico não é ilimitada e existe uma descontinuidade na série das soluções sólidas. Trata-se de um elemento siderófilo, apresentando-se nos estados de oxidação $+2$, $+3$ e $+4$. Ocorre em altas concentrações em minerais ferro-magnesianos, e assim como em rochas máficas, e ultrabásicas/ultramáficas. Do ponto de vista geoquímica, Ni é muito siderófilo e quando no sistema físico-químico em que se encontra existe uma fase de Fe metálico, a maior parte de Ni está contida nesta.

A grande afinidade do Ni para o S é confirmada pela frequência em várias massas de sulfetos segregados pelos magmas. O Ni é um dos elementos componentes típicos das primeiras segregações magmáticas de sulfetos da associação pirrotita-pentlandita. O Ni contido nessa se separa a princípio na forma de cristais mixtos de pentlandita $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ e pirrotita (FeS) . Num estágio posterior, a pentlandita forma intercrescimentos com a pirrotita e só raramente, quando a razão Ni : Fe é muito grande, forma-se pentlandita pura.

Durante a intemperismo, o Ni passa, em grande parte, a produtos sólidos da desintegração e se deposita em sedimentos de hidrolisados. A diferença do Fe^{2+} e Mg^{2+} é muito estável em solução aquosa, uma vez que pode migrar à distâncias consideráveis em condições adequadas. Durante a intemperismo de rochas ultrabásicas, em particular os serpentinitos, o Ni forma vários hidrossilicatos de composição química complicada, que consistem estruturalmente em capas bidimensionais indefinidas.

5.2.1.9 Antimônio

O antimônio possui características, tanto dos metais, como dos não metais. Sua química cristalina e seu comportamento geoquímico são semelhante aos do As e em parte aos Bi.

Sua abundancia na crosta é muito baixa, normalmente não excede à 1 ppm, com exceção dos sedimentos argilosos, que contêm cerca de 2ppm. Por esta razão as reações provocada pelo antimônio durante o intemperismo são pouco pesquisadas. Por ser um elemento calcófilo o antimônio não forma silicatos, sua tendência é de se associar-se ao enxofre, formando o antimônio que se encontra sempre associado aos sulfetos simples ou complexos. É dessa forma, que minerais sulfetados, e o antimônio é incorporado aos sedimentos de drenagens.

5.2.1.10 Vanádio

O vanádio é um dos elementos traço mais abundantes na Terra, sua concentração pode variar de 6 a 300 g/ton (GILL, 1996). Encontrado em depósitos sulfetados associados com Pb, Cu, Zn e Mn e também em silicatos e micas. Pode ser encontrado em menor quantidade, como um constituinte da magnetita, do piroxênio, do anfibólio e da biotita, onde ele por diversas vezes está substituindo o Fe (WEDEPOHL, 1978). O vanádio se caracteriza porque sua dissolução e migração somente se verificam num potencial redox bastante grande. O íon V^{3+} é um cátion dos hidrolizados, porém se oxida com facilidade a V^{5+} , que tem tendência a formar ânions complexos. As propriedades biófilas do vanádio influem também sobre seu ciclo.

Outra possibilidade de concentração de vanádio nos sedimentos é o transporte na forma de vanadato, sobretudo, concentrações baixas nas soluções de intemperismo, as quais, em condições redutoras, na presença de sulfeto de hidrogênio, precipitam na forma de VS nas camadas betuminosas e rochas semelhantes.

5.2.1.11 Zinco

Em função da origem, os solos naturalmente contém concentrações muito variáveis de Zn, desde traços a 900 mg kg⁻¹, com teor média entre 50 e 100 mg kg⁻¹. As principais fontes antropogênicas de Zn para o solo são as atividades de mineração, o uso agrícola de lodo de esgoto, de resíduos e subprodutos de processos industriais e o uso de agroquímicos como os fertilizantes (AUBERT et al., 1977).

A maioria das rochas da crosta terrestre contém Zn em concentrações variáveis: eruptivas básicas (basalto, gabro) de 70 a 130 mg kg⁻¹; eruptivas ácidas (granito, riolito) de 50 a 60 mg kg⁻¹; metamórficas (xistos) e algumas sedimentares (argilitos) em torno de 80 mg kg⁻¹; argilas glaciais e 30 a 40 mg kg⁻¹; arenitos em torno de 16 e calcários em torno de 20 mg kg⁻¹. As interações do Zn no solo dependem de propriedades como concentração de Zn e de outros íons na solução do solo, espécie e quantidade dos sítios de adsorção associados à fase sólida do solo, concentração dos ligantes capazes de formar complexos orgânicos com o metal, pH e potencial redox (MALAVOLTA, 1994).

Há dois mecanismos para adsorção do Zn no solo, um em condições ácidas e outro em condições alcalinas. Em meio ácido a adsorção está associada a sítios de troca catiônica e, em meio alcalino, à quimiossorção, fortemente afetada pelos ligantes orgânicos (KABATA et al., 2000).

5.2.2 CORRELAÇÕES EM SOLOS

5.2.2.1 Zinco, Cobre e Manganês

O Zinco é um elemento calcófilo, tais elementos compõem grande parte das minas de minérios sulfetados. Os elementos calcófilos recebem essa classificação por apresentarem associados com os elementos Pb, As, Cd. O manganês do ponto de vista geoquímico é um metal altamente litófilo tem afinidades com oxigênio e participam predominantemente na formação da crosta terrestre (principalmente na formação dos silicatos), porém, o manganês também apresenta certa tendência calcófila, esse seu caráter pode ser observado em sua presença na oldhamita (Ca,Mn)S. Como podemos notar na figura 19 percebe-se que existe uma relação entre os três elementos. A correlação positiva demonstra que os três elementos provêm de uma mesma fonte.

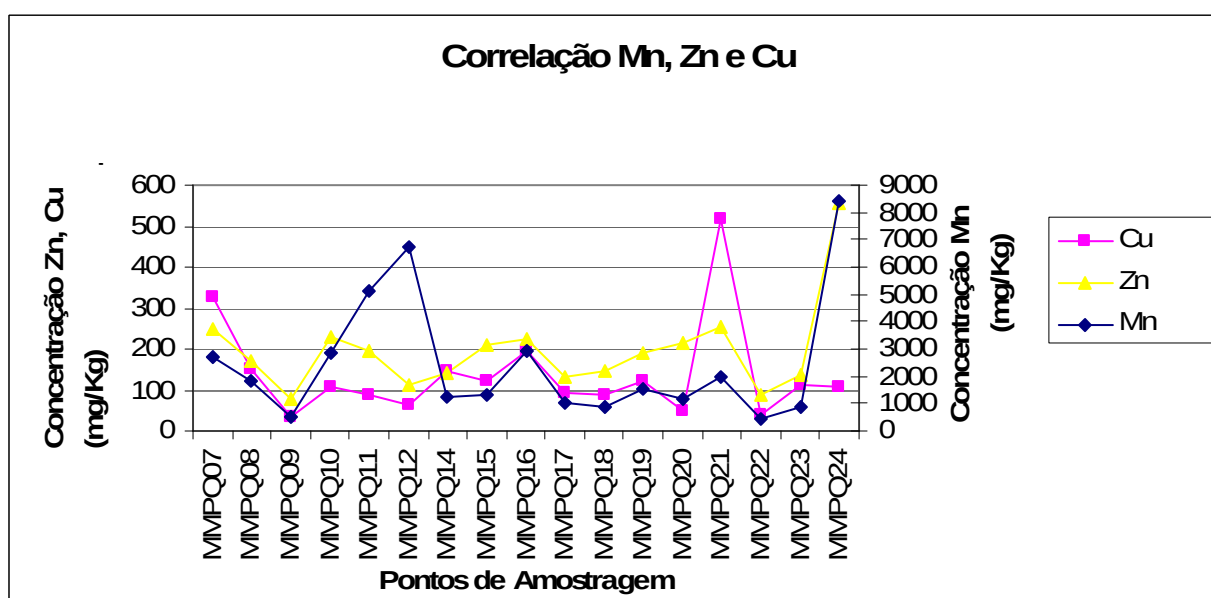


Fig. 5-4 Correlação Manganês, Zinco e Cobre em solos

Um fator que afeta a solubilidade, a disponibilidade e a toxicidade de alguns dos metais pesados é o estado de oxidação, determinado pela relação água/ar e também pela presença de oxidantes e redutores (MATIAZZO et al., 2001).

Além da origem, a correlação entre o Mn e o Cu, pode ser explicada pela relação entre o Cu e os óxidos de Mn presentes na área como na Tefroíta que é um mineral que se altera facilmente, e possui teor máximo 70,25% de MnO (54,41% Mn). Ela é formada com facilidade a partir de dióxido de manganês e dióxido de sílica. O Cobre é considerado o mais imóvel dos metais pesados, sendo fortemente fixado pela matéria orgânica, por óxidos de Fe, Al e Mn e pelos minerais de argila

conclui-se assim que, a característica comum da sua distribuição no perfil do solo é o acúmulo no horizonte superficial, seguindo o modelo de distribuição da matéria orgânica no perfil do solo (ADRIANO, 1986). Embora seja um elemento solúvel, portanto potencialmente móvel e disponível para as plantas.

5.2.2.2 Cobalto, Cádmio e Manganês

O cobalto e o cádmio também são elementos calcófilos apresentando a mesma afinidade que o zinco com os elementos Pb, Cu, As, Cd, novamente podemos notar pela figura 20, que o Mn exerce um influencia calcófila sobre as águas analisadas.

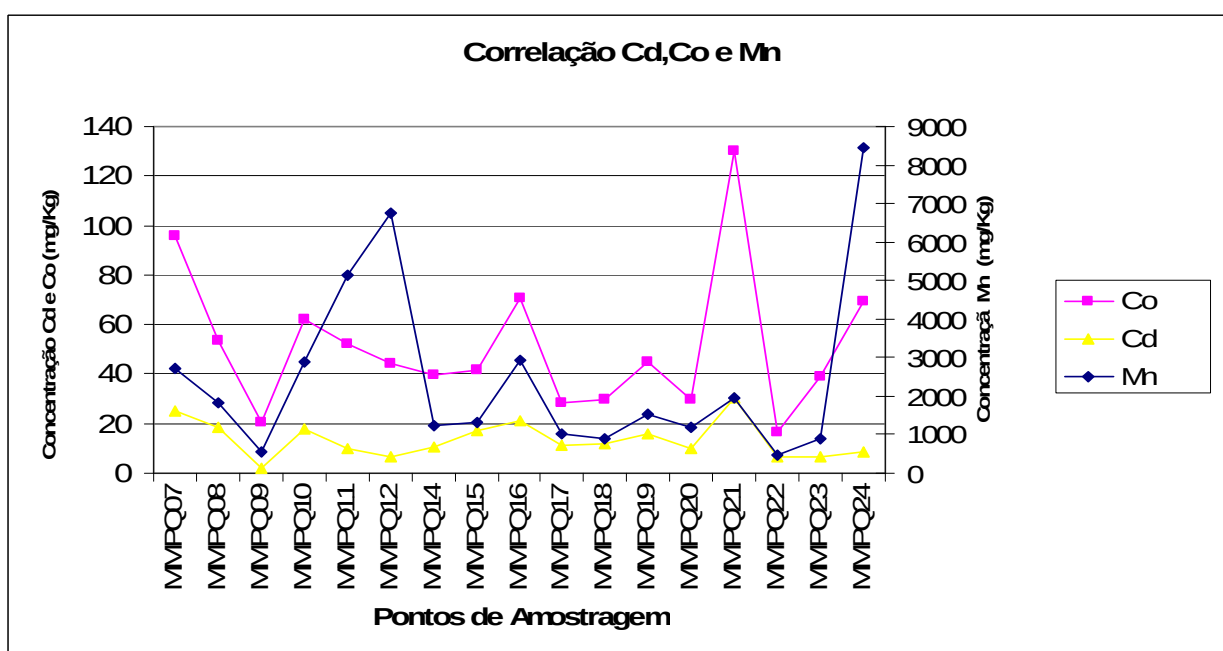


Fig. 5-5 Correlação Cádmio, Cobalto e Manganês em solo

A correlação positiva entre os três metais também pode ser explicada relacionando também o caráter litófilo do Co, pois, como já descrito anteriormente o Mn geoquimicamente é fortemente litófilo. Os elementos litófilos são aqueles que tem afinidades com oxigênio e participam predominantemente na formação da crosta terrestre (principalmente na formação dos silicatos). Eles representam o grupo maior de elementos dentro dessa classificação. O cádmio, além de ser calcófilo, também possui o caráter litófilo. No gráfico podemos notar que os três elementos possuem os picos de concentrações muito semelhantes.

5.2.2.3 Bário, Lítio e Manganês

Os elementos Bário, Lítio e Manganês são fortemente litófilos. Ao contrário do que ocorre com os elementos calcófilos eles não apresentam uma correlação positiva.

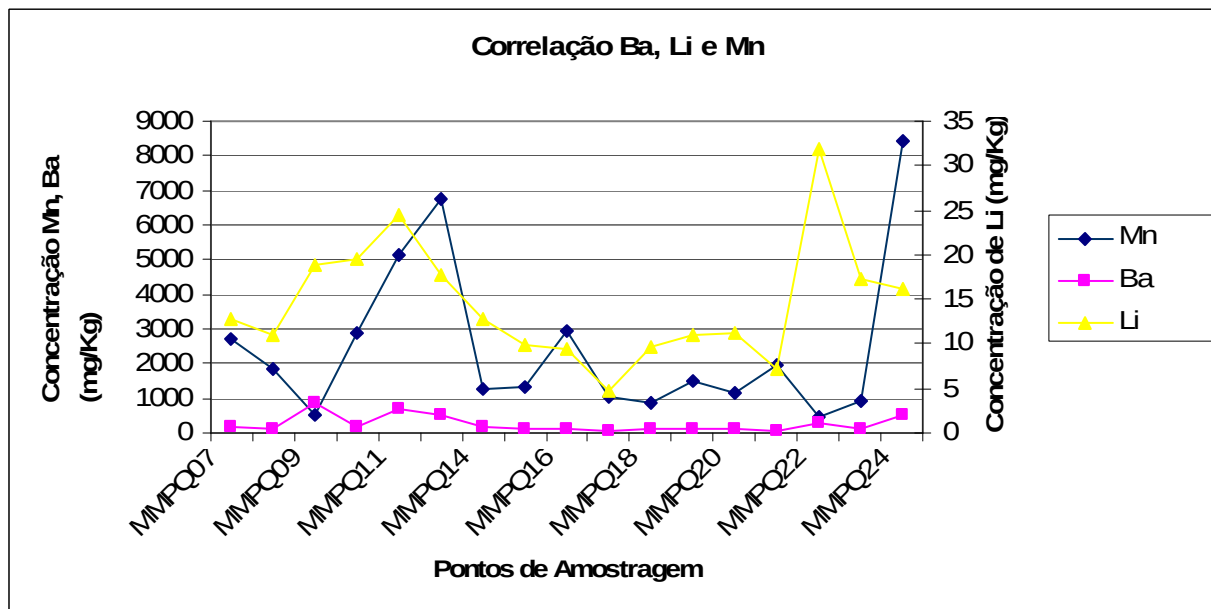


Fig. 5-6 Correlação Bário, Lítio de Manganês em solo

O Bário não é constituinte básico de muitos minerais. Nos minerais onde ele seja o constituinte majoritário, como por exemplo, a barita (BaSO_4) onde o elemento bário é mais abundante, em rochas sedimentares e depósitos hidrotermais. Porém nas análises de difração de raio X, esses minerais não foram encontrados em quantidades relativamente significativas. Este elemento, de estado de oxidação +2. Encontra-se distribuído na estrutura de silicatos, principalmente, substituindo o K em feldspatos e micas e o Ca em plagioclásios, piroxênios e anfibólios, podendo estar presentes também na apatita e na calcita. Por ter o mesmo estado de oxidação do Mn, +2, sua substituição é favorável o que impede a que sua correlação com o mesmo seja positiva.

5.2.2.4 Arsênio, Antimônio e Manganês.

O arsênio e o antimônio são elementos calcófilos. Correlacionando-os podemos notar que a concentração de antimônio apresenta-se estável nas amostras não indicando nenhuma relação com os outros dois elementos que variam similarmente nas amostragens, como mostra a figura 22.

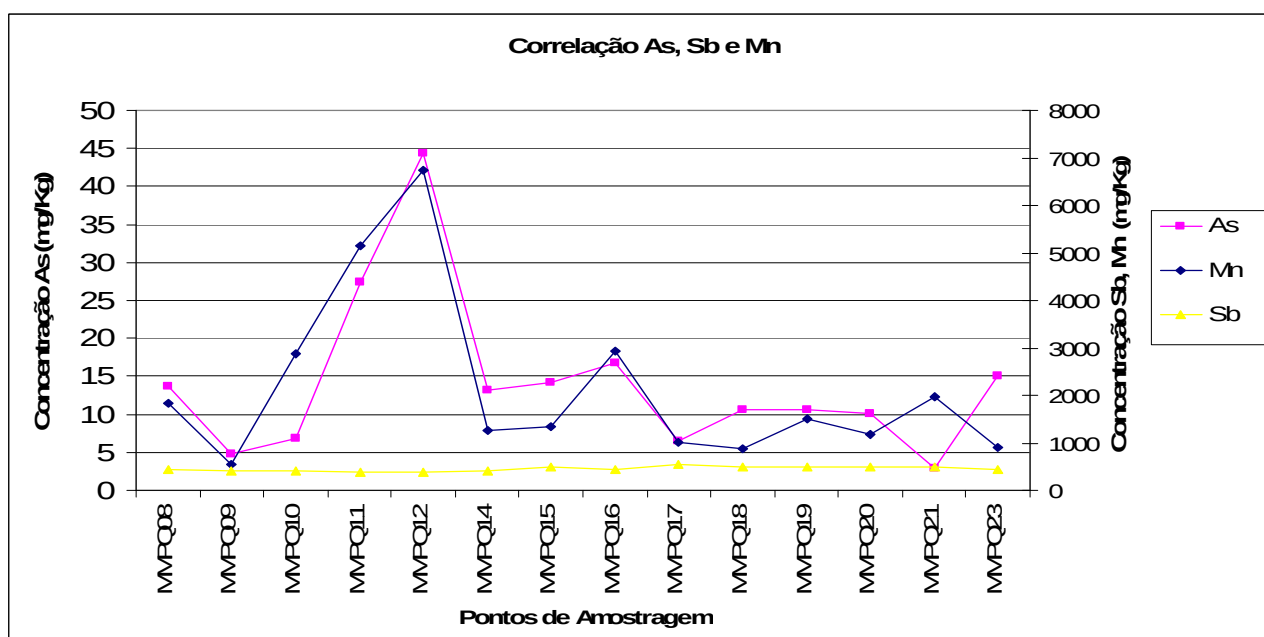


Fig. 5-7 Correlação Arsênio, Antimônio e Manganês em solo

Diferente do antimônio o arsênio apresentou uma correlação positiva com o manganês na maioria dos pontos amostrados, como ocorreu com a maioria dos elementos calcófilos analisados.

O arsênio encontra-se presente na crosta terrestre principalmente na forma de sulfetos, os principais minerais são arsenopirita (FeAsS), realgar (AsS), ouro pigmento (As_2S) e escorodita ($\text{Fe}[\text{AsO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

5.2.2.5 Cromo, Níquel, Vanádio e Manganês.

O cromo e o vanádio são elementos litófilos que assim como o manganês, o que justifica a correlação positiva entre os três elementos. O comportamento do Cr no solo predomina o cromo no seu estado de oxidação $+3$, que se encontra participando da estrutura de minerais ou na forma de óxidos de Fe^{3+} e Cr^{3+} . O Cr ocorre em estados de oxidação muito variáveis (de $+2$ a $+6$, também forma $3-$). Normalmente, os compostos de complexos aniônicos e catiônicos ($\text{Cr}(\text{OH})^{+2}$, CrO_4^{3-} , CrO_3 Cr têm valência $+3$ e $+6$. Formas altamente oxidadas do metal são mais estáveis que Cr^{3+} .

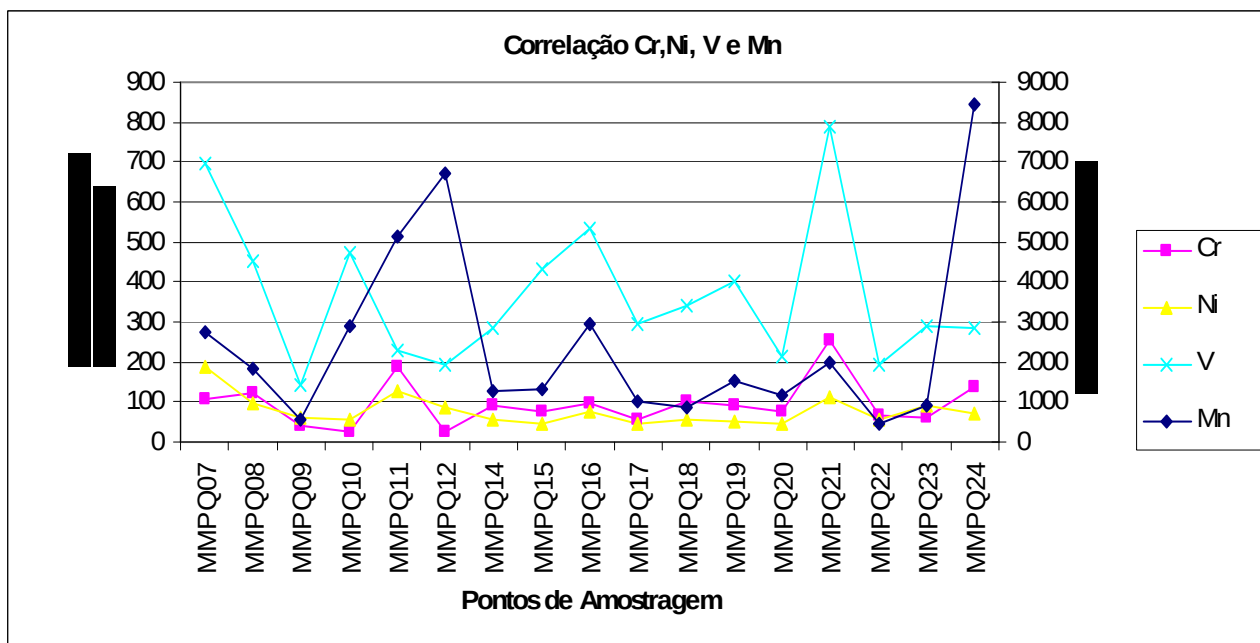


Fig. 5-8 Correlação Cálcio, Magnésio, Vanádio e Manganês em solo

Desta forma, o Cr^{3+} é pouco móvel e apenas em condições de acidez média, sendo seus compostos considerados muito estáveis no solo. Por outro lado, o Cr^{6+} é muito instável em solos e é facilmente mobilizado em meio ácido ou alcalino. Assim, a pronta conversão de Cr^{6+} , forma solúvel do metal, para Cr^{3+} , forma insolúvel, sob condições normais do solo. Essa transformação é de grande importância, pois é responsável pela baixa disponibilidade do elemento para as plantas.

5.2.2.6 Correlação Cálcio, Magnésio e Manganês

A concentração de Cálcio e Magnésio nas amostras de solo estão dentro do estabelecido pela resolução CONAMA. Podemos notar, como visto anteriormente que, a dureza temporária da água esta acima do estabelecido. Como podemos ver na figura 24, existe uma relação positiva entre as concentrações de Ca, Mg e Mn, fato que se explica devido as substituições realizadas entre esses elementos.

O Cálcio e o Magnésio, juntamente com o Manganês, estão incluídos no grupo dos elementos Litófilos, esses elementos encontram-se principalmente na litosfera, pela sua afinidade com o oxigênio.

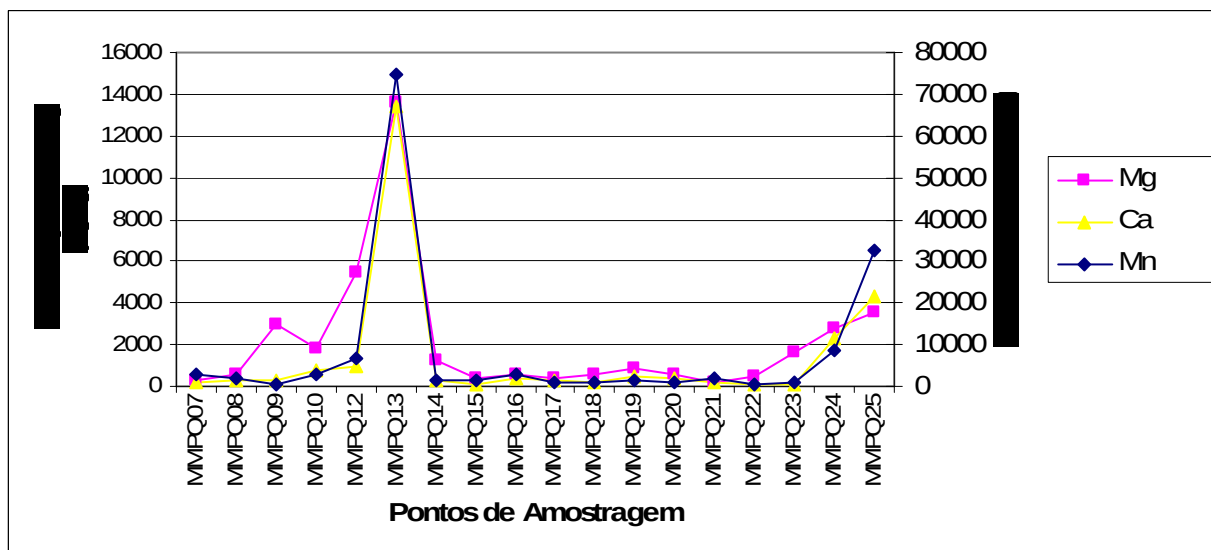


Fig. 5-9 Correlação Cálcio, Magnésio e Manganês em solo

5.2.3 CORRELAÇÕES EM SEDIMENTOS

O Mn, como o Fe, se concentra no resíduo dos hidrolizados formado por intemperismo laterítico, concentrando-se sobretudo nos sedimentos oxidados, e faltam quase totalmente por solução e precipitação ou cristalização. Os sedimentos de oxidados de Mn estão mais ou menos separados um do outro. Isto ocorre porque a afinidade do Mn para o O é menor que a do Fe. Portanto, o Fe se oxida em seguida ao estado férrico com a precipitação conseguinte do hidróxido férrico, enquanto que o Mn permanece em dissolução até que precipita a maior parte do Fe. A separação do Fe e do Mn pode seguir outro caminho. O hidróxido de Fe, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, é uma base fraca, enquanto que o hidróxido de Mn, $\text{Mn}(\text{OH})_4$, tem um caráter ácido fraco. Dessa forma, o hidrossolo de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ está carregado positivamente e o do $\text{Mn}(\text{OH})_4$ negativamente.

Quando uma solução coloidal que contém hidróxidos mangânico entra em contato com um eletrólito, a separação de ambos metais começa pela coagulação da maior parte do hidróxido mangânico. Os sedimentos oxidados ricos em Mn e com quantidades variáveis de Fe se produzem na natureza por esse processo, assim como ocorre com os minérios de Fe dos pântanos e lagos.

Os minerais sedimentares de Mn são os óxidos, hidróxidos e carbonatos. A manganita, pirolusita, manganomelana e rodocrosita são comuns nos jazimentos secundários

5.2.3.1 Zinco, Cobre e Manganês

Pelo gráfico de correlação na figura 25, podemos notar que os elementos calcófilos, Cu e Zn, não possuem uma correlação positiva entre si, diferente do que havia acontecido no solo, porém com o Cu e o Mn já se nota uma positividade.

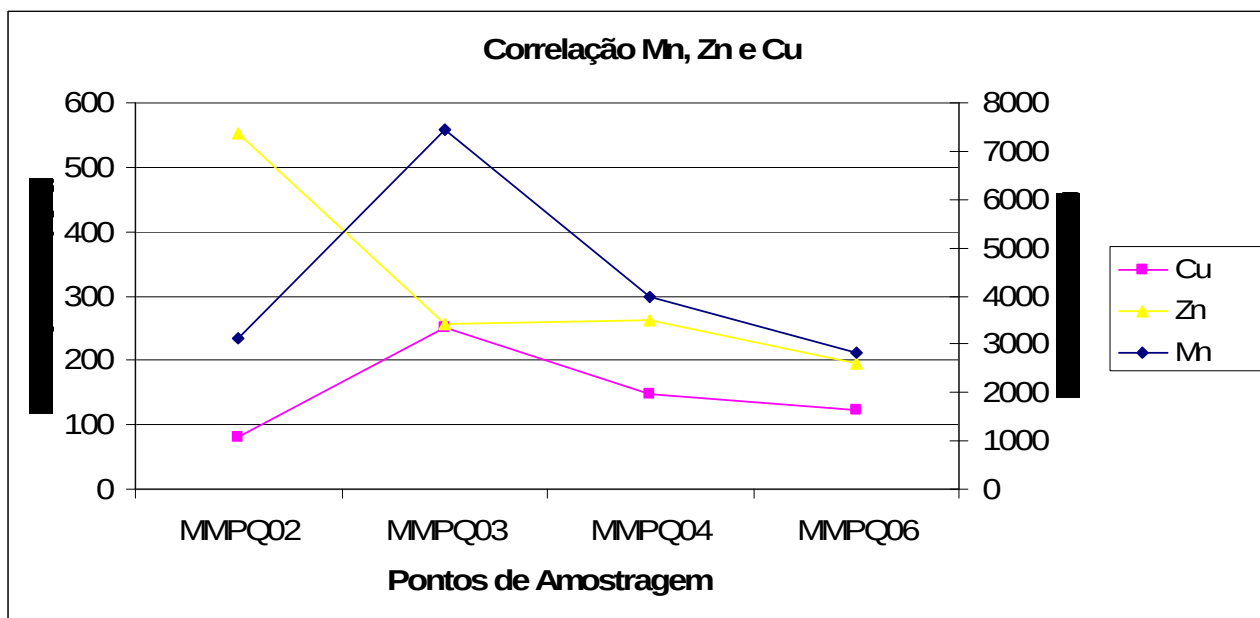


Fig. 5-10 Correlação Manganês, Zinco e Cobre em Sedimentos

Devido ao seu caráter ácido, o hidróxido mangânico pode formar também compostos de adsorção, como $BaMn_2O_3$ e outros. Em consequência, os sedimentos oxidados ricos em Mn contém com frequência quantidades notáveis dos seguintes elementos: Li, K, Ca, Ba, B, Ti, Co, Ni, Cu, Zn, Ti, W e outros.

Como observado nos resultados referente ao pH da água do lago da cava, as reações que o carbonato de manganês realiza na cava da mina de Pequeri, precipita o Mn e eleva o pH. O cobre é um dos elementos de menor mobilidade, principalmente em ambientes de alto pH, já o zinco nas mesmas condições do cobre é prontamente transportado devido a sua maior mobilidade.

5.2.3.2 Cobalto, Cádmio e Manganês

Em relação a correlação entre cobalto, cádmio e manganês, novamente a correlação vista nos solos não se repete nos sedimentos. Nota-se que não há uma variação semelhante entre o cobre e o cádmio, porém, a correlação é relativamente positiva em relação ao cobre e manganês. Essa variação pode ser explicada pelo fato do cádmio ser praticamente imóvel no perfil de solos (MCBRIDE, 1989). Outro ponto importante é a competição entre os dois elementos, Cd e Co. Metais como Ca, Co, Cr, Cu, Ni e Pb podem competir com o Cd pelos sítios de adsorção. O

aumento da concentração de Ca reduz a adsorção de Cd em solos, o que é atribuído ao efeito competitivo do Ca pelos sítios de adsorção dos óxidos-hidróxidos (lei de ação de massa) (MELO et al., 2002) .

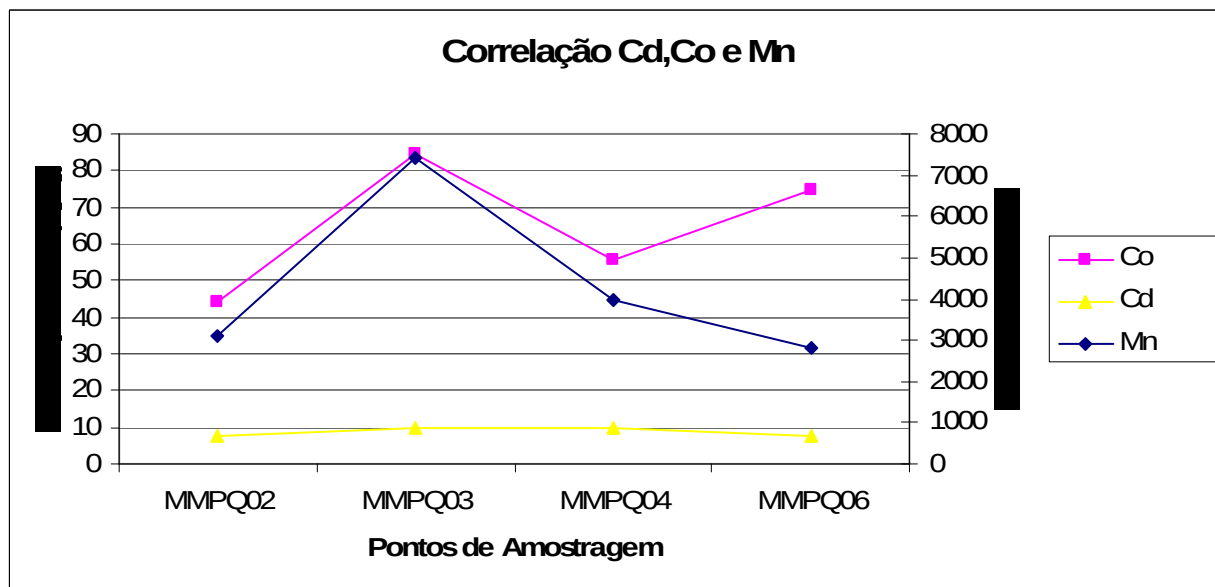


Fig. 5-11 Correlação Cádmio, Cobalto e Manganês em Sedimentos

5.2.3.3 Bário, Lítio e Manganês

A correlação entre os elementos bário, lítio e manganês, mostra que o manganês não exerce uma influencia direta nas concentrações desses elementos nos sedimentos. O caráter litófilo desses três elementos não influenciou para que os três elementos obtivessem uma correlação positiva. O bário e o Lítio como podemos observar na figura 27 b, apresenta uma correlação positiva, que não se aplica ao manganês, que se distingue muito comparativamente aos dois elementos em ambientes aquáticos.

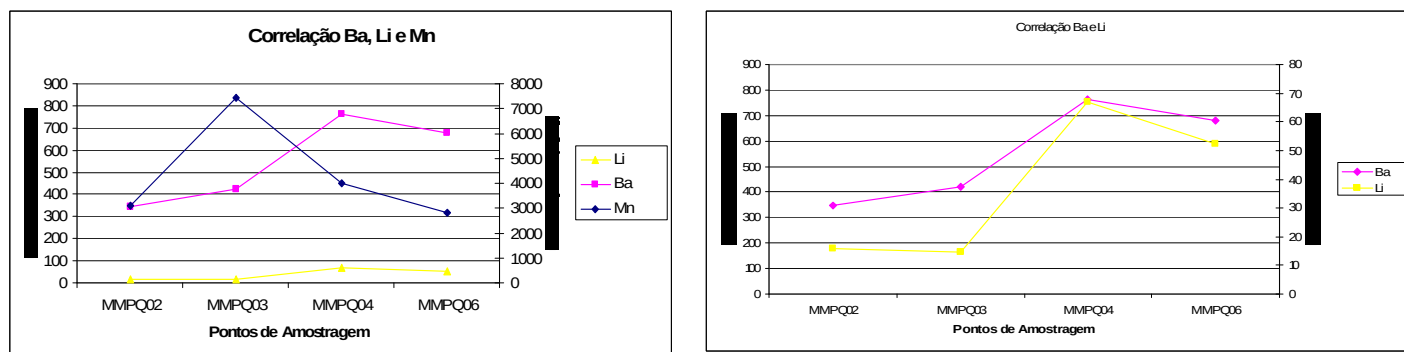


Fig. 5-12 Correlação Bário, Lítio e Manganês em Sedimentos

Os feldspatos detríticos, as micas e, em menor quantidade a barita, são os principais portadores de Ba nos sedimentos, a dissolução do Ba é geralmente baixa para estes minerais (MORAES, 2007). As concentrações de bário tendem a serem maiores nos feldspatos do que nas micas, já o lítio tem a sua maior fonte nos silicatos.

5.2.3.4 Arsênio, Antimônio e Manganês.

O arsênio e o antimônio são elementos calcófilos, e a correlação entre esses dois elementos com o manganês se repete nos sedimentos, como ocorreu nas análises de solo. Sendo a correlação positiva para os elementos As e Mn e negativa para o Sb, que se mostra totalmente oposto aos outros elementos.

O Antimônio é frequentemente enriquecido em sedimentos carbonosos, refletindo sua forte tendência de ser adsorvido por óxidos hidratados. O antimônio é incorporado aos sedimentos de drenagem na forma de minerais sulfetados detríticos os quais podem se intemperizar rapidamente (MINEROPAR, 2005).

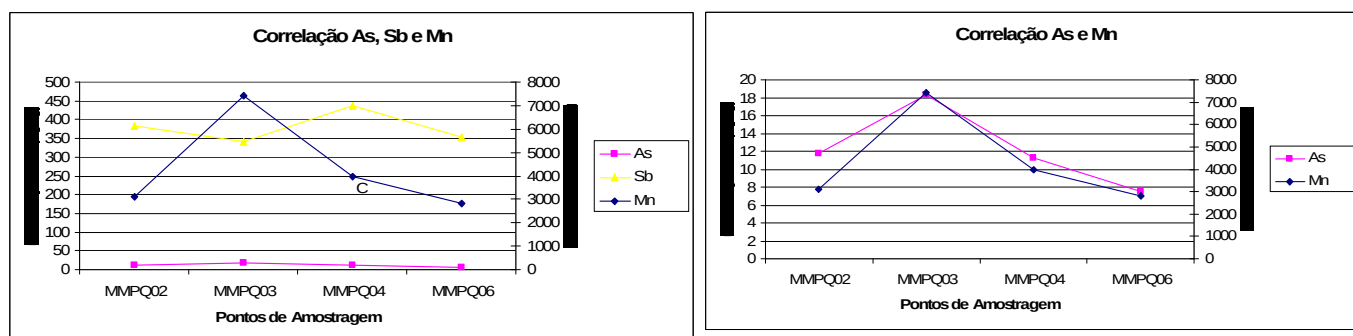


Fig. 5-13 Correlação Arsênio, Antimônio e Manganês em Sedimentos

Apesar da semelhanças geoquímicas com o antimônio, o arsênio tem uma finidade maior em se concentrar na presença de óxidos de manganês. O arsênio ocorre nos sedimentos principalmente na forma de óxidos que podem ser solúveis em água. O arsênio dissolvido oxida rapidamente e é adsorvido pelos óxidos hidratados de Mn, essas relações diretas com o Mn explica a correlação entre os elementos.

5.2.3.5 Cromo, Níquel, Vanádio e Manganês.

A correlação entre os elementos Cr, Ni, V e Mn nos sedimentos obteve resultados similares aos solos. As correlações entre os elementos Cr, Ni e Mn são negativas, porém o elementos V com o Mn apresentam certa afinidade.

Esse resultado se explica pela afinidade que o vanádio possui com os elementos Fe, Mn e a matéria orgânica, o que faz com que ao elevar o teor de manganês o teor de vanádio tende a aumentar.

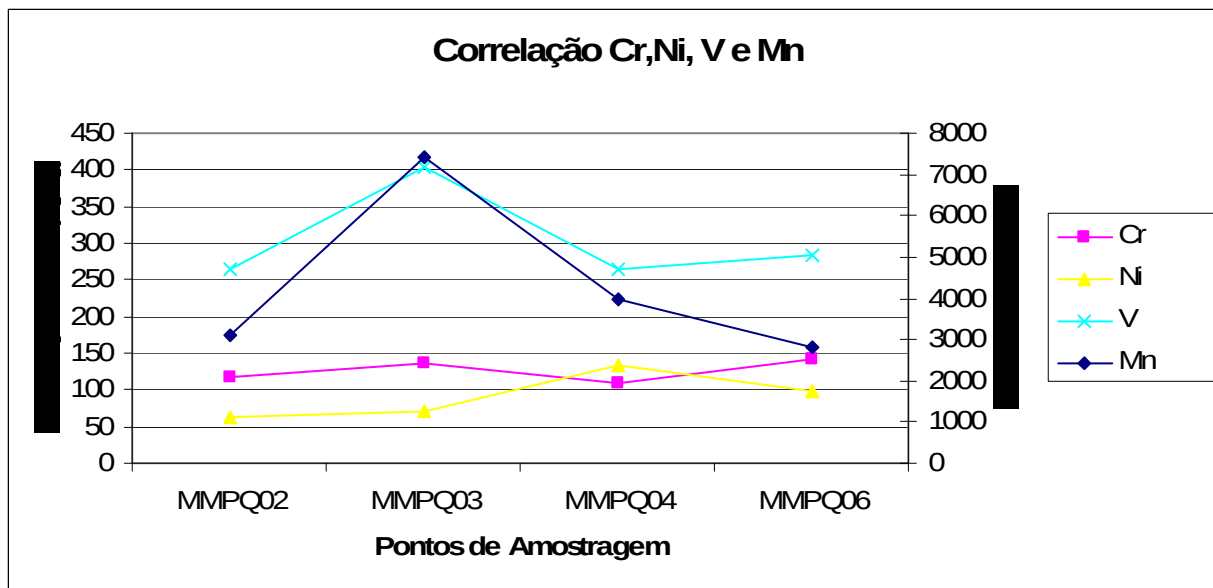


Fig. 5-14 Correlação Cromo, Níquel, Vanádio e manganês em Sedimentos

5.2.3.6 CORRELAÇÃO CÁLCIO, MAGNÉSIO E MANGANÊS

Como visto nas amostras de solo a correlação entre os elementos cálcio, magnésio e manganês é uma correlação positiva.

Como já foi exposto anteriormente o minério caracterizado na cava de Pequeri é o Queliuzito. O Queliuzito é uma rocha metamórfica formada por minerais como Rodocrosita, Tefroíta, , Alabandita, e a Rodonita. A rodonita é um silicato formado basicamente por $(Mn^{++}, Mg, Ca)SiO_3$. O Mn demonstra-se no grau notável de concentração do Mn nos últimos cristalizados magmáticos, pegmatitos e rochas pneumatolíticas. Esta diferença é devido ao tamanho do íon Mn^{2+} , que se incorpora com grande dificuldade tanto nos silicatos magnesianos como cálcicos. Devido à concentração do Mn, a razão $MnO : FeO$ aumenta muito nos pegmatitos (~1). Esta variação se observa também da razão $MnO : FeO$ das olivinas dos primeiros cristalizados (1:80) para a biotita (1:30 a 1:15), que é o último silicato ferromagnésiano que cristaliza durante o estágio principal de diferenciação.

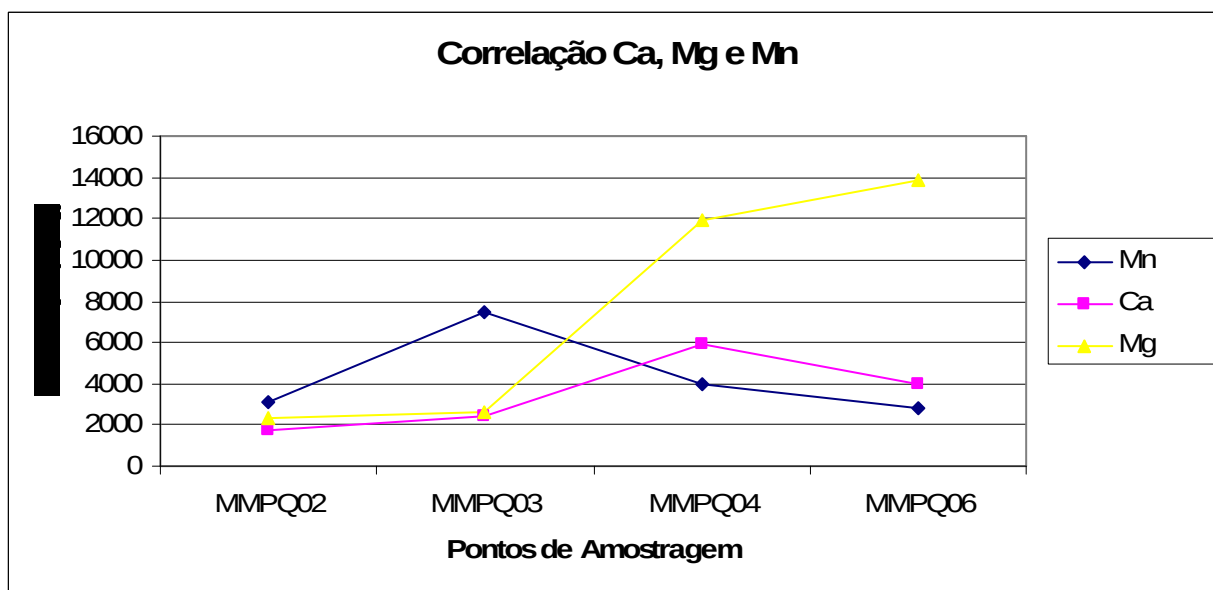


Fig. 5-15 Correlação Cálcio, Magnésio e Manganês em Sedimentos

A drenagem natural é uma das responsáveis pela liberação do Ca, através do intemperismo dos plagioclásios, piroxênios, anfibólios e epidotos, bem como dos carbonatos e sulfatos. O Cálcio dissolvido pode precipitar e formar outros minerais, como os minerais do grupo dos carbonatos, calcita e dolomita. Os minerais de magnésio também se intemperizam facilmente, onde são dissolvidos e posteriormente se precipitam na forma de sais de magnésio, cloretos e sulfatos.

5.3 Difração de Raios-X

As análises foram realizadas em Difratorômetro de raios-x modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta) e com tubo de raios-x cerâmico de anodo de Co ($K\alpha_1$ 1,798 Å), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60kv. O detector utilizado é do tipo RTMS, X'Celerator.

A aquisição de dados foi feita com o software *X'Pert Data Collector*, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software *X'Pert HighScore* versão 2.1b, também da PANalytical.

Todos os equipamentos e softwares pertencem ao Laboratório de Raios-X do Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará.

Foram utilizadas as seguintes condições de análise:

Voltage (kV)	40
Current (mA)	40
Scan range ($^{\circ}2\theta$)	5-75
Step size ($^{\circ}2\theta$)	0,02
Scan mode	Continuous
Counting time (s)	10
Divergence slit (Fixed)	1/4 $^{\circ}$
Anti-scatter slit	1/2 $^{\circ}$
Mask Fixed (mm)	10
Sample movement type	Spinning
Rotation time (s)	1,0

Tabela. 5-6 condições de análise para realização do Raio X

As amostras foram pulverizadas em granulometria compatível para a análise. As mesmas foram montadas em porta-amostra redondo, padrão da Panalytical, com procedimento do tipo “back-loading” (preenchimento por trás), de modo a diminuir efeitos de orientação preferencial.

5.3.1 Resultados

O resultado da identificação mineralógica das amostras analisadas está representado, de forma resumida, na Tabela 9. De um modo geral, todas as amostras apresentam caulinita “de baixa cristalinidade” como o mineral dominante, com variações nos conteúdos de quartzo, mica e goethita, ora abundantes, ora como traço, além de gibbsita, em amostras isoladas e hematita.

A seguir serão feitas algumas observações gerais, sobre algumas fases identificadas:

Caulinita: Entende-se como “baixa cristalinidade” as caulinitas com alto grau de desordem ou defeitos ao longo do eixo b, da cela unitária, o que reflete em uma pouca resolução dos três picos (*triplet*) diferentes de (001), na região entre aproximadamente 18 e 22° 2 θ , segundo o Método de Hinckley, e seguindo as recomendações de nomenclatura da AIPEA (GUGGENHEIM et al., 2006).

Mica: presente em algumas amostras, como traço, caracterizada quando da presença das reflexões/picos em 10 Å (001) e 5 Å (002), ou apenas da primeira.

Hematita: Em pequena concentração na maioria das amostras. Acusa-se a sua presença quando identificado o pico principal em 2,69 Å, apesar do mesmo superpor com um pico de 3ª ordem da goethita, que está presente na maioria das amostras.

Goethita: Este é o mais complexo, pois o pico principal, em 4,18 Å aparece junto com picos da caulinita. Adicionalmente, em função da sua baixa cristalinidade, em geral este pico é largo e deslocado para 4,15-4,16 Å, característico da presença de Al na estrutura da goethita.

Na Figura 35 está representado um difratograma da amostra MMPQ2<250, com a maioria dos minerais descritos anteriormente, e representativa da maior parte das amostras analisadas.

As amostras MMPQS07 e MMPQS21 se diferenciam das anteriores por apresentar as menores contagens (baixa intensidade dos picos) e elevado background, característico de fases de baixa cristalinidade. Os dois difratogramas das amostras está apresentado na Figura 2, destacando a alta intensidade dos picos de goethita.

Do conjunto das amostras analisadas, cinco se destacam por apresentarem, além da mineralogia descrita anteriormente, picos relativamente intensos em baixo ângulo (em geral, abaixo do pico de 7Å da caulinita ou mesmo do pico de 10Å das micas). São as amostras: MMPQ4<250,

MMPQ6<250, MMPS11<250, MMPS12<250 e MMPS13<250, que estão representadas em cinza, na Tabela 9. Para estas amostras, recomenda-se a separação da fração argila (<2µm) para preparação e análise de lâminas orientadas, por posterior glicolagem e calcinação a 550° C, para estudo específico dos argilominerais presentes. Sem esse tratamento, não seria possível a identificação dos argilominerais presentes.

A interpretação dos principais grupos de argilominerais que podem estar presentes nessas amostras foi feita, preliminarmente, baseado nos valores dos picos principais das distâncias interplanares (00l), da esquerda para a direita.

Amostra	Mineralogia
MMPQ2<250	Caulinita, quartzo e muscovita abundantes. Gibbsita e goethita presentes.
MMPQ3<250	Caulinita, quartzo e muscovita abundantes. Gibbsita e goethita presentes. Picos pequenos em 14,5 Å e 8,4 não identificados, além de traços de rutilo (?) e/ou feldspatos.
MMPQ4<250	Amostra bastante complexa com vários picos de baixo ângulo de difícil identificação – Descrição detalhada no texto
MMPQ6<250	Amostra bastante complexa com vários picos de baixo ângulo de difícil identificação – Descrição detalhada no texto
MMPQS07	Caulinita e goethita abundantes. Quartzo presente. Background elevado e baixa contagem (minerais presentes de baixa cristalinidade)
MMPQS08	Caulinita abundante. Quartzo e goethita presentes. Traços de mica e hematita (?).
MMPQS09	Caulinita, quartzo e mica abundantes. Traços de goethita e hematita (?). Elevação do BG próximo aos 10Å (halloysita ?)
MMPQS10	Caulinita e quartzo abundantes. Goethita presente. Traços de mica e hematita (?)
MMPQS11	Amostra bastante complexa com vários picos de baixo ângulo de difícil identificação – Descrição detalhada no texto

MMPQS12	Caulinita e quartzo abundantes. Goethita presente. Amostra bastante complexa com vários picos de baixo ângulo de difícil identificação – Descrição detalhada no texto
MMPQS13	Amostra bastante complexa com vários picos de baixo ângulo de difícil identificação – Descrição detalhada no texto
MMPQS14	Caulinita e quartzo abundantes. Mica presente, traços de hematita e goethita (?). Pico muito intenso em 2,77 Å não foi identificado.
MMPQS15	Caulinita e quartzo abundantes. Goethita e traços de hematita (?)
MMPQS16	Caulinita e quartzo abundantes. Goethita e traços de hematita (?)
MMPQS17	Caulinita dominante. Pouco quartzo. Traços de goethita e hematita (?). Um pico muito discreto em aproximadamente 14,5 Å pode ser esmectita (?)
MMPQS18	Caulinita e quartzo abundantes. Traços de mica, goethita e hematita (?)
MMPQS19	Caulinita e quartzo abundantes. Traços de goethita e hematita (?)
MMPQS20	Caulinita e quartzo abundantes. Traços hematita e goethita. Um pico não identificado em 3,73 Å apareceu na busca automática como petalita (?)
MMPQS21	Caulinita e goethita abundantes. Gibbsita presente. Background elevado e baixa contagem (minerais presentes de baixa cristalinidade, semelhante a amostra 07).
MMPQS22	Caulinita e quartzo abundantes. Traços de mica, hematita e goethita
MMPaS23	Caulinita e quartzo abundantes. Traços de mica, hematita e goethita
MMPQ24<250	Caulinita e quartzo abundantes. Mica e gibbsita presentes. Traços de goethita Picos pequenos em 14,5 Å e 8,4 Å não identificados.
MMPQ25<250	Caulinita e quartzo abundantes. Mica e gibbsita presentes. O pico em 8,4 Å está mais intenso do que nas amostras anteriores (03 e 24) e, associado a outros picos, aparentemente, pode ser uma hornblenda. Traços de feldspatos.

Tabela. 5-7 Resultado da identificação mineralógica das amostras analisadas

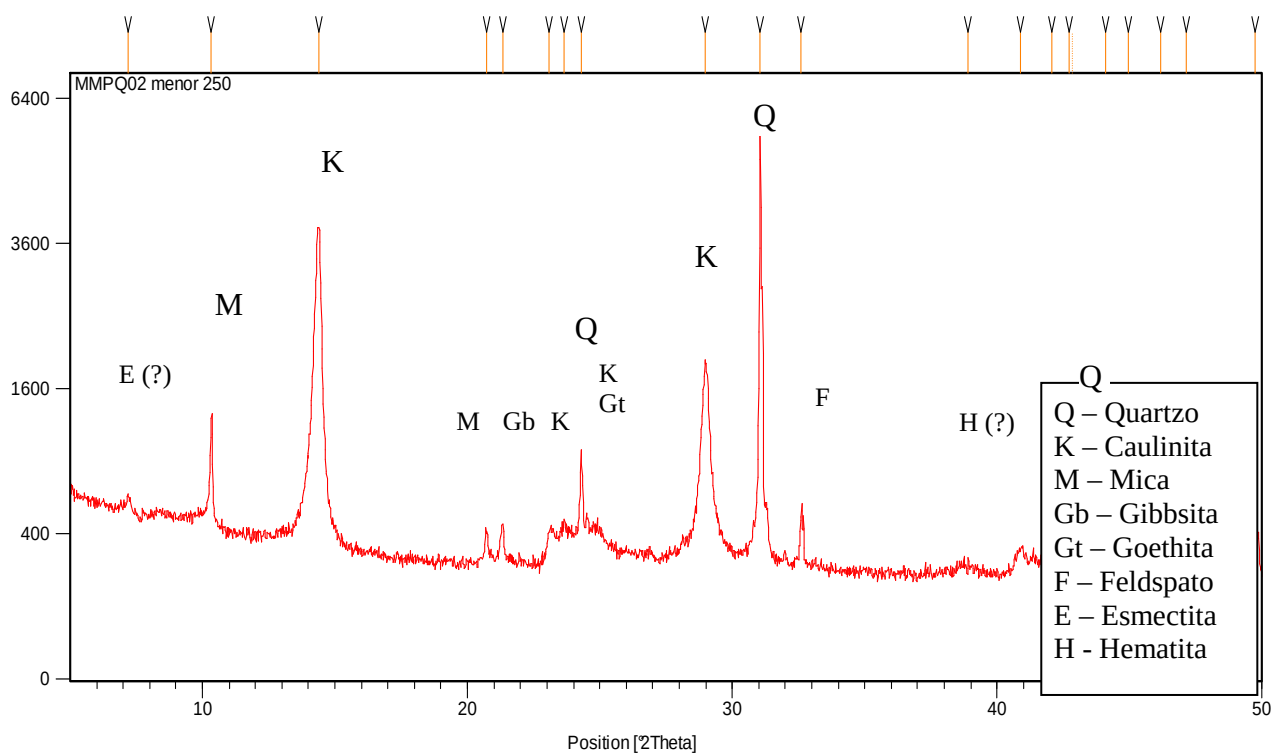


Fig. 5-16 Difratoograma da amostra MMPQ2<250, com a maioria dos minerais descritos nas amostras estudadas. O difratograma foi truncado em 50° 2θ

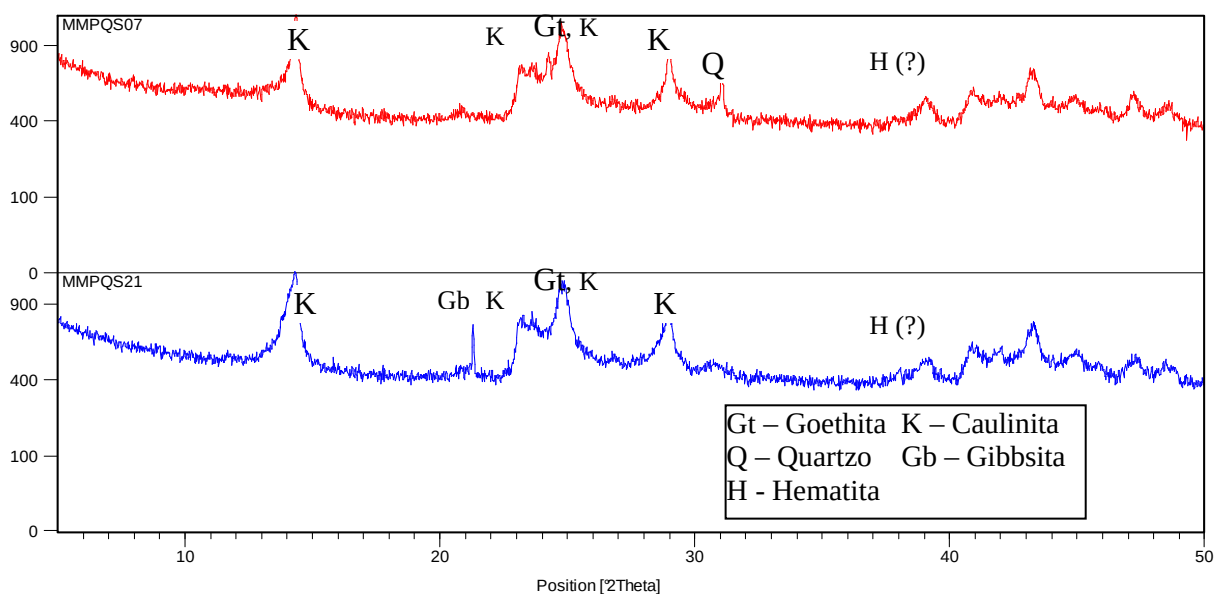


Fig. 5-17 Difratoograma das amostras MMPQS07 e MMPQS21. O difratograma foi truncado em 50° 2θ.

- **14,5-15Å** – Pode estar relacionado a esmectita, clorita ou interestratificados. O fato curioso é que estes picos estão muito fechados e, normalmente, nos argilominerais anteriormente descritos, esse pico principal apresentou-se mais “largo”;
- **12Å** – Pode estar relacionado a sepiolita;
- **10 Å** – Esses picos são muito interessantes. A princípio, poderiam ser de mica, porém não há o pico de 5 Å. Adicionalmente, são picos muito largos e ligeiramente deslocados para 10,5 Å. Algumas fichas de Palygorskita e Halloysita se ajustam a algumas das amostras.
- **8,4 Å** – Na amostra MMPQ25<250, onde este pico apresenta-se mais intenso, aparentemente, esse corresponde ao pico principal da hornblenda.

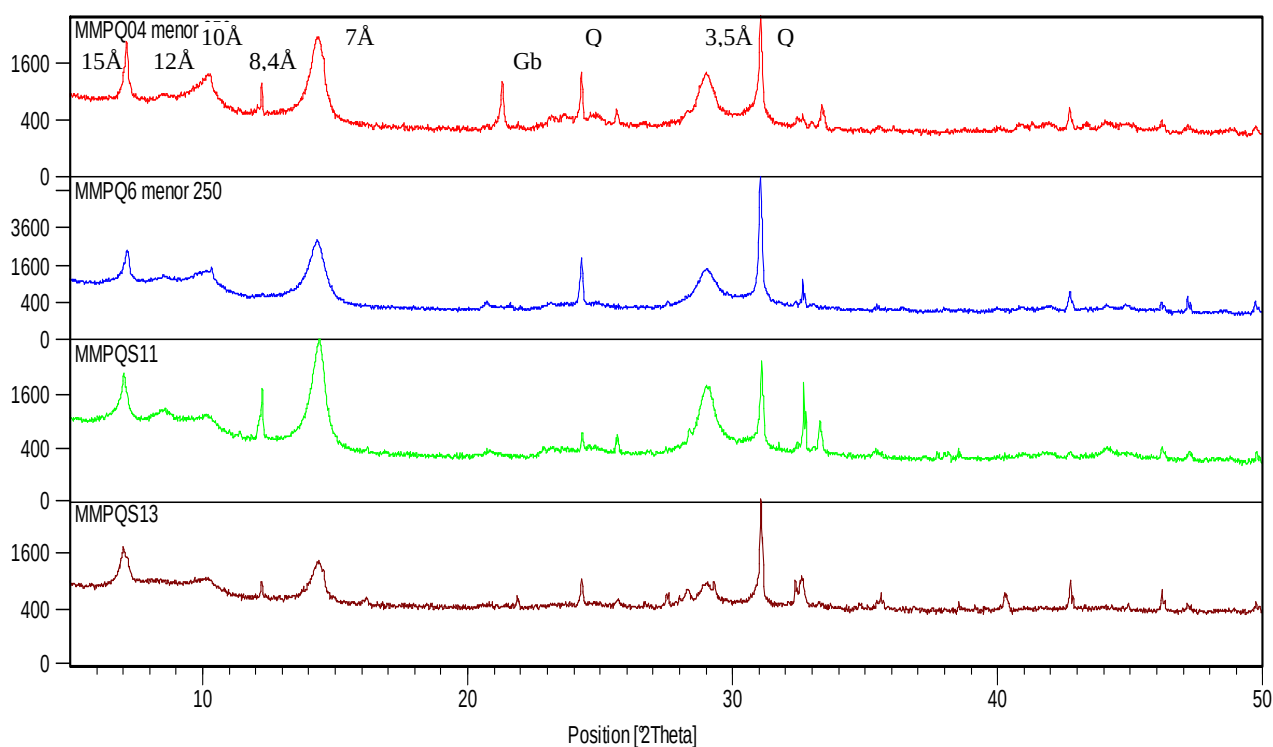


Fig. 5-18 Difratoograma das amostras que apresentam vários picos em baixo ângulo de difícil interpretação sem as lâminas orientadas. O difratograma foi truncado em 50° 2θ .

5.4 Plantas.

A presente discussão abordará somente os metais que se apresentaram acúmulo acima do estabelecido pela literatura. Os elementos estudados nas amostras de folhas foram estudados conforme disposição na tabela 11.

Elementos (PPM ou mg/kg)	Limite Ótimo	Deficiência	Toxidez
As	1 a 1,7		5 a 200
Ba			500
Cd	0,05 a 0,2		5 a 30
Cr	0,1 a 0,5		5 a 30
Co	0,02 a 1		15 a 50
Cu	5 a 30	2 a 30	20 a 100
Pb	5 a 10		30 a 300
Sn			60
Mn	20 a 300	15 a 25	300 a 500
Mo	0,2 a 1	0,1 a 0,3	10 a 50
Ni	0,1 a 5		10 a 100
Ti	0,5 a 2	0,2 a 0,5	50 a 200
V	0,2 a 1,5		5 a 10
Zn	27 a 150	10 a 20	100 a 400

Tabela. 5-8 Concentração de metais pesados para folhas maduras para N espécies obtidas na literatura.

	MMPQ1BIO		MMPQ2BIO		MMPQ3BIO		MMPQ4BIOB		MMPQ5BIO	
	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín
As	a.b.l.	a.b.l.	a.b.l.	a.b.l.	a.b.l.	a.b.l.	a.b.l.	a.b.l.	1,691	a.b.l.
Ba	39,32	34,51	88,8	83,9	28,63	19,99	70,4	60,9	128,9	125,3
Cd	a.b.l.	1,284	0,614	a.b.l.	0,652	0,509	0,3659	a.b.l.	1,096	0,632
Co	0,4523	a.b.l.	3,582	3,103	9,34	4,001	8,72	2,793	a.b.l.	a.b.l.
Cr	6,94	5,38	3,331	2,964	4,094	2,847	4,153	3,026	3,407	2,956
Cu	11,67	5,01	9,91	8,63	15,53	10,05	7,28	5,19	18,21	15,632
Mn	220,9	182	977	946	475,8	402,1	4363	4012	426,1	320,6
Mo	a.b.l.	a.b.l.	2,387	a.b.l.	a.b.l.	a.b.l.	a.b.l.	a.b.l.	a.b.l.	a.b.l.
Ni	15,07	12,85	8,64	8,15	15,41	11	7,97	7,23	10,17	7,632

Pb	a.b.l.	a.b.l.	a.b.l.	a.b.l.	a.b.l.	a.b.l.	a.b.l.	a.b.l.	a.b.l.	a.b.l.
Ti	8	3,957	4,321	3,862	8,73	6,67	3,454	2,964	6,12	4,15
V	a.b.l.	a.b.l.	a.b.l.	a.b.l.	a.b.l.	a.b.l.	a.b.l.	a.b.l.	a.b.l.	a.b.l.
Zn	85,5	53,3	40,72	38,43	154,1	56,9	38,63	36,72	78,2	50,3

Obs.: a.b.l. = abaixo do limite de detecção

Tabela. 5-9 Resultados máximos e mínimos dos elementos analisados em amostras coletadas na cava da mina.

Metais					
pesados	MMPQ1BIO	MMPQ2BIO	MMPQ3BIO	MMPQ4BIOB	MMPQ5BIO
Cr	5,38				
Mn		946	402,1	4012	320,6
Ni	12,85		11		10,17
Zn			154,1		

Tabela. 5-10 Sumário mostrando os metais pesados que apresentam valores dentro dos padrões de toxicidade(KABATA and Pendias, 1984)

5.4.1 Cromo

Ainda não há evidências da essencialidade do Cr no metabolismo das plantas, embora haja relatos de efeitos positivos deste metal no desenvolvimento de plantas cultivadas em solos com baixa concentração de Cr solúvel. A concentração de cromo na planta está principalmente associada à presença de formas solúveis do elemento no solo (ARNON,1950). Na forma hexavalente o cromo aparece como uma ânion solúvel que penetra facilmente através da membrana celular, possuindo uma forte ação tóxica já que é um poderoso agente oxidante. Por sua vez, o Cr^{3+} somente se apresenta na forma solúvel a valores de pH menores do que aqueles normalmente encontrados em sistemas biológicos ou quando complexado com moléculas orgânicas de baixo peso molecular, que possuem pouca mobilidade através da membrana celular.

Uma das formas de Cr absorvida pelas raízes é o Cr^{2+} , que é solúvel. As raízes de muitas plantas não têm a capacidade de reduzir o Cr^{3+} , uma das formas predominantes do metal no solo, é a insolúvel, ideal para que o Cr^{2+} realize a absorção. Por este motivo a absorção de Cr por muitas plantas é baixa. A absorção de Cr^{6+} ocorre de forma ativa já que a aplicação de inibidores metabólicos à solução nutritiva diminui este processo. Porém a absorção de Cr^{3+} ocorre por osmose (forma passiva) através das raízes. O Cr^{6+} é considerado a forma mais tóxica também para

as plantas, independente das condições do meio. Já o Cr^{3+} apenas apresenta efeitos tóxicos em meios muito ácidos pois sua biodisponibilidade é muito reduzida a pH superior a 5,0.

A forma mais disponível de Cr para as plantas é o Cr^{6+} , que é a forma mais instável sob condições normais do solo. Há relatos sobre a fácil absorção de ânions CrO_4^{2-} pelas células da planta (KABATA *et al.*, 1992). Apesar disso, os mecanismos de absorção e translocação de Cr nas plantas parece ser semelhante àsquelas do Fe, refletida por uma razão estável Cr/Fe nos tecidos vegetais.

5.4.2 Manganês

O manganês é um micronutriente em cuja ausência nos organismos pode prejudicar seu crescimento. A absorção de manganês em plantas é controlada metabolicamente aparentemente, de uma forma similar àquela que ocorre para outros íons como Mg^{2+} e Ca^{2+} . Entretanto, a absorção passiva desde elemento também pode ocorrer, principalmente quando o metal encontra-se em níveis elevados na solução.

O efeito da toxidez de manganês nas plantas é difícil de ser estudado isoladamente, por causa das interações existentes entre ele e outros elementos, tais como Fe, Al, Si e Ca. Essas interações podem ser responsáveis pela diversidade de sintomas e pelos diferentes graus de redução no crescimento em espécies e cultivares diferentes (FOY *et al.*, 1978)..

O manganês é encontrado na seiva das plantas na forma livre (Mn^{2+}) (KABATA *et al.*, 1984). Estudos mostram que uma concentração mais baixa de manganês em exsudado do floema do que em tecidos das folhas, concluindo que o pequeno transporte do elemento através do floema é responsável pela sua baixa concentração em frutos, sementes e órgãos de reserva das raízes. Entretanto, o excesso de manganês pode também causar sintomas de toxidez nas raízes, em geral isso ocorre após as folhas terem sido danificadas

A toxidez de manganês afeta, por vezes, mais severamente a parte aérea, do que as raízes. Aparentemente, as plantas absorvem e transportam esse nutriente em excessivas quantidades, o que resulta no acúmulo deste nas folhas, produzindo-se sintomas bem definidos (PAVAN, 1981).

O manganês parece ser facilmente absorvido pelas plantas quando ocorre na forma solúvel no solo, existindo uma relação direta entre o teor solúvel do elemento no solo e a concentração na planta. Por outro lado, existe uma correlação de manganês nas plantas e o aumento do pH e uma correlação positiva com a matéria orgânica. Em geral, condições de pH ácido favorecem o acúmulo

de concentrações tóxicas de manganês em virtude do aumento da solubilidade em pH 5,0 (FOY et al., 1978)

5.4.3 Níquel

Atualmente o níquel já pode ser considerado um elemento essencial para as plantas, uma vez que participa da atividade da urease. Os efeitos estimulantes deste metal na nitrificação e mineralização de compostos contendo N-orgânico também têm sido enfatizadas. Assim como outros cátions bivalentes (Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}), o Ni^{2+} é conhecido por formar complexos e compostos orgânico, dependendo da natureza da matéria orgânica, esta pode fixar ou mobilizar o Ni (JASMIM et al., 2002) .

Em plantas sob estresse de Ni, a absorção de nutrientes, o desenvolvimento da raiz e o metabolismo são fortemente retardados. Antes que os sintomas agudos de toxicidade de Ni sejam evidentes, as concentrações elevadas deste metal nos tecidos da planta inibem a fotossíntese e transpiração. Também há relatos da baixa fixação de N_2 por plantas de soja causada pelo excesso de Ni. Os sintomas de toxidez de Ni não estão bem definidos para os estágios iniciais de toxicidade, porém nos estádios moderados e agudos, a toxidez produz clorose, geralmente semelhante aos sintomas de deficiência de Fe.

Nos cereais, as cloroses são brancas ou amarelo-claro, podendo se apresentar na forma de estrias nas folhas. Nas dicotiledôneas, aparecem manchas cloróticas entre as nervuras das folhas, semelhante à deficiência que ocorre no Mg. A fitotoxicidade do Ni é resultado de sua ação no fotossistema, causando distúrbios no ciclo de Calvin e inibição do transporte elétrico por causa das quantidades excessivas de ATP e NADPH acumuladas pela ineficiência das reações de escuro (KRUPA et al., 1993).

5.4.4 Zinco

A forma pela qual o zinco é absorvido pelas raízes ainda não foi totalmente esclarecida, mas há relatos de que apenas Zn^{2+} é absorvido pelas raízes de milho e que concentrações muito baixas dessa espécie iônica são adequadas para o desenvolvimento das plantas. O Zn é pouco móvel na planta, de tal modo que, os sintomas de deficiência aparecem nas folhas mais jovens.

O Zinco é um metal pesado essencial para plantas, microrganismos e animais, fazendo parte integrante de enzimas como a anidrase carbônica. Apenas pequena fração do Zn ingerido pelo homem é absorvida, sendo o restante eliminado pelas fezes. O consumo ideal de Zn para homens

adultos é da ordem de 15-20 mg dia⁻¹, sendo o máximo tolerável de 1 mg kg⁻¹dia⁻¹. O Zn é considerado não tóxico para aves e mamíferos, que apresentam tolerância a altas doses do metal em suas dietas. A concentração de Zn nas plantas varia grandemente, algumas plantas como milho, sorgo, pêssago, maçã, uva e cacau são muito sensíveis à deficiência de Zn. As concentrações consideradas normais situam-se na faixa 25-150 mg kg⁻¹, sendo que concentrações acima de 400 mg kg⁻¹ são consideradas tóxicas.

5.4.4.1 CORRELAÇÕES

5.4.4.1.1 CROMO E MANGANÊS

Os elementos cromo, níquel e zinco para concentração em plantas mostraram uma correlação positiva, como mostra a figura 34. Esses elementos são bivalentes e atualmente são considerado elementos essenciais para as plantas, uma vez que, participam da atividade da uréase.

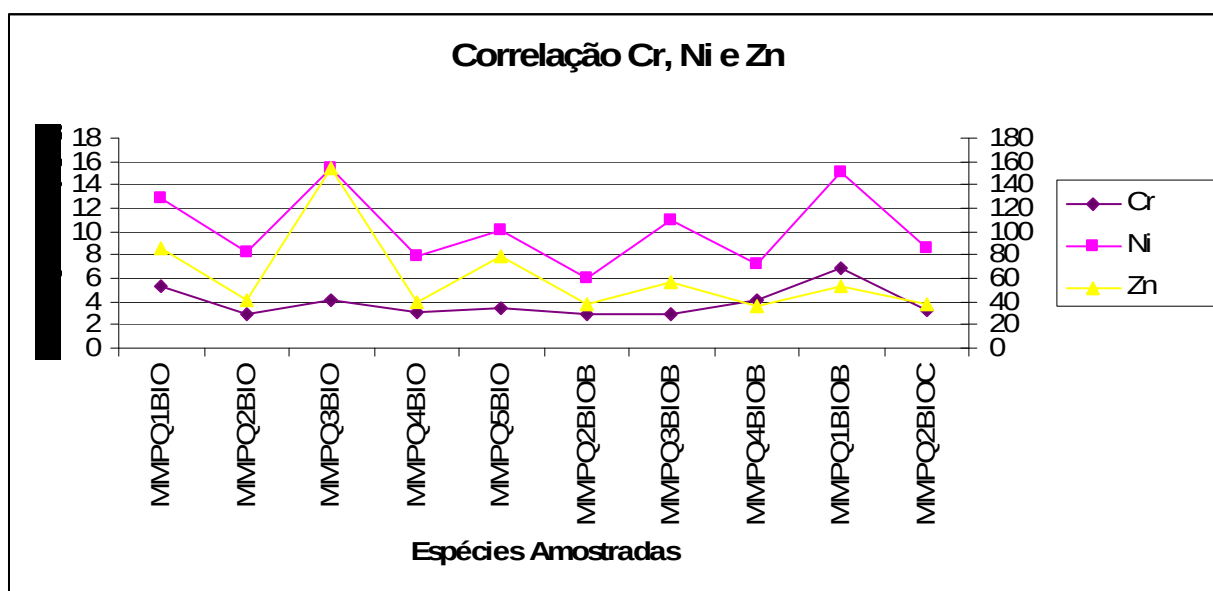


Fig. 5-19 Correlação Cromo, Níquel e Zinco em plantas

Essa correlação mostra um comportamento semelhante desses elementos nas amostras analisadas, porém esse comportamento se difere do manganês. Podemos notar na figura 35, onde está correlacionados os quatros elementos, Cr, Ni, Zn e Mn, os picos de concentrações do Mn coincidem com as quedas nas concentrações dos outros elementos.

Na natureza o cromo encontra-se no estado de oxidação +3 e +6, sendo o primeiro mais estável e o segundo mais tóxico para a flora e fauna. O manganês apresenta-se na litosfera nos

estados de oxidação +2, +3 e +4. O cromo no estado de oxidação +3 pode substituir muitos metais como Fe^{+3} e Mn^{+3} , essa substituição pode ser notada na correlação feita entre os dois elementos. Nos pontos onde se encontram os maiores picos de Mn simultaneamente tem-se uma queda nas concentrações de cromo.

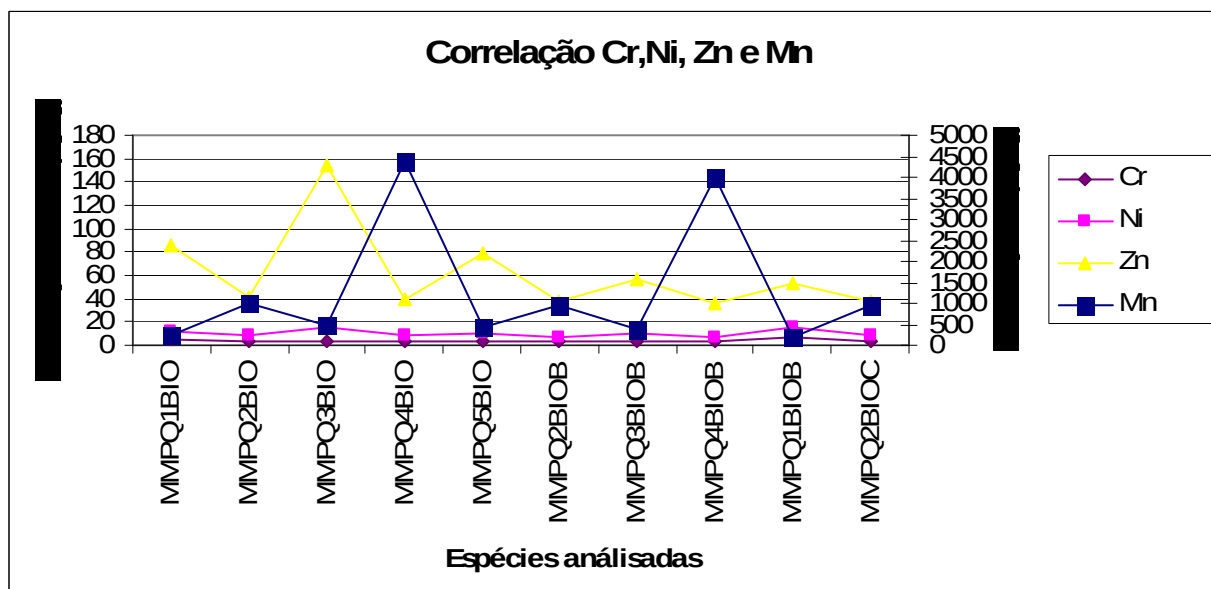


Fig. 5-20 Correlação Cromo, Níquel, Zinco e Manganês em plantas

A concentração de cromo na planta está principalmente associada à presença de formas solúveis do elemento no solo. Estudos mostram que plantas cultivadas em solos com 30 mmolKg^{-1} de CrCl_3 sofreram severa intoxicação. O solo utilizado foi coletado e mantido úmido, não alterando a capacidade de oxidação do elemento. O que houve portanto foi a formação do Cr^{6+} , sendo este o responsável pela intoxicação da cultura em estudo. A oxidação de Cr^{+3} para Cr^{6+} é favorecida pela presença de óxidos de manganês facilmente redutíveis que acelera este processo. Estes óxidos atuam como receptores de elétrons funcionando como uma ponte entre o Cr^{+3} e o oxigênio da atmosfera. Como resultado da oxidação do cromo, pode-se observar um aumento de Mn^{+2} trocável, resultante da redução de óxidos deste elemento (RICHARD et al., 1991).

O Zn é pouco móvel na planta, de tal modo que os sintomas de deficiência aparecem nas folhas mais jovens. Por outro lado, não há estudos que indicam uma relação entre a variação nos teores de ferro e zinco com a concentração de manganês na solução (VELOSO et al., 1995). Quando em elevadas concentrações no solo, o Zn pode ser translocado das raízes para a parte aérea, concentrando-se no cloroplasto, nos fluidos do vacúolo e nas membranas da célula. A poluição

ambiental por Zn influencia de modo significativo as concentrações deste metal nas plantas e os órgãos em que o mesmo se acumula. Em ecossistemas onde há deposição atmosférica de Zn, a parte aérea das plantas provavelmente apresentará maiores concentrações do metal. Por outro lado, plantas que se desenvolvem em solos contaminados pelo metal acumulam grande parte dele nas raízes. A composição da solução nutritiva, especialmente a presença de Ca, é de grande importância na absorção do Zn.

Assim como outros cátions bivalentes (Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}), o Ni^{2+} é conhecido por formar complexos e compostos orgânicos. Dependendo da natureza da matéria orgânica, esta pode fixar ou mobilizar o Ni (SIQUEIRA et al., 2006). O Ni é pronto e rapidamente absorvido do solo pelas plantas, mas fatores pedológicos e da planta afetam sua absorção.

5.5 CLASSIFICAÇÃO QUÍMICA DO RIO E DO LAGO

Os rios podem apresentar uma composição que é influenciada basicamente pela precipitação atmosférica, quando isso ocorre sua composição aproxima-se da composição apresentada pelo escoamento superficial apresentado no momento da chuva, ou seja TDS decrescente e concentração crescente de Na em relação à Ca.

Todas as impurezas da água, com exceção dos gases dissolvidos, contribuem para a carga de sólidos presentes nos corpos de água. Os sólidos podem ser classificados de acordo com seu tamanho e características químicas. Os sólidos em suspensão, contidos em uma amostra de água, apresentam, em função do método analítico escolhido, características diferentes e, conseqüentemente, têm designações distintas (CONCEIÇÃO *et al.*, 2007).

A unidade de medição normal para o teor em sólidos não dissolvidos é o peso dos sólidos filtráveis, expresso em mg/L de matéria seca. A partir dos sólidos filtrados pode se determinar o resíduo calcinado (em % de matéria seca), que é considerado uma medida da parcela da matéria mineral. O restante indica, como matéria volátil, a parcela de sólidos orgânicos.

Dentro dos sólidos filtráveis encontram-se, além de uma parcela de sólidos turvos, os seguintes tipos de sólidos/substâncias não dissolvidos: sólidos flutuantes, que em determinadas condições estão boiando, e são determinados através de aparelhos adequados em forma de peso ou volume; sólidos sedimentáveis, que em determinadas condições afundam, sendo seu resultado apresentado como volume (mL/L) mais o tempo de formação; e sólidos não sedimentáveis, que não são sujeitos nem à flotação nem à sedimentação.

Para essa análise é utilizado o diagrama proposto no clássico *The global water cycle* (BERNER *et al.*, 1987). Esse diagrama possui a forma de um bumerangue. A forma de bumerangue definirá três áreas distintas no gráfico, área de domínio da evapo-cristalização, área de domínio litológico e área de domínio da precipitação.

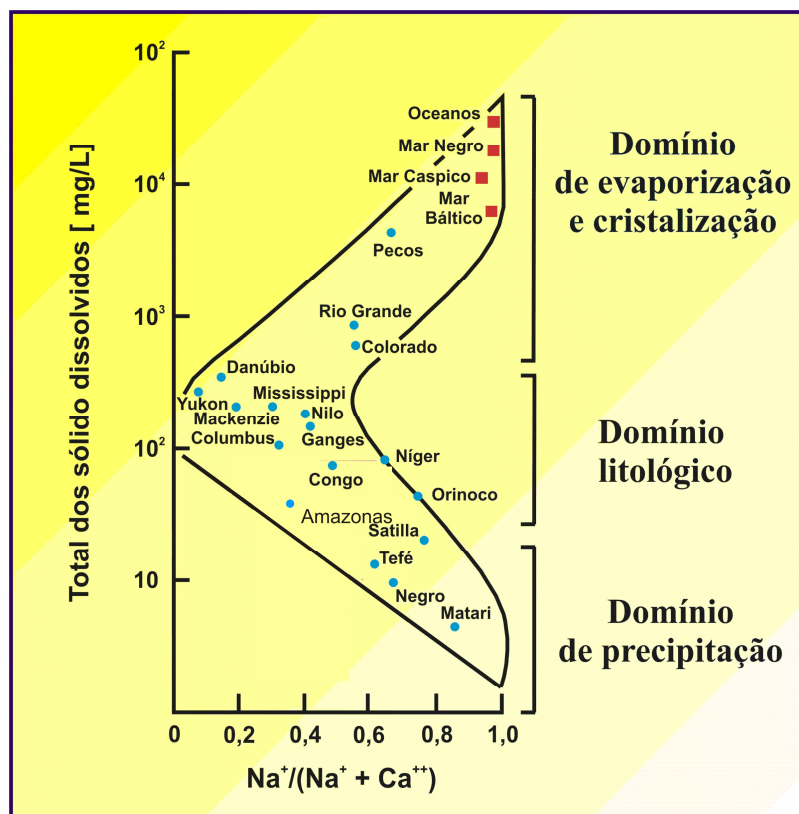


Fig. 5-21 Diagrama Bumerangue (BERNER *et al.*, 1987)

A região de domínio da evapo-cristalização é a zona superior do gráfico marcada por altos índices de total de sólidos dissolvidos e alta concentração de cátions Ca^{++} , e Na^+ . Esses ambientes são típicos de oceanos e regiões com alterações de pressão e temperatura, como nas regiões áridas

A região de domínio litológico, área central do gráfico, caracteriza-se por rios que são influenciados diretamente pela ação do intemperismo. Por esse motivo encontram-se um maior número de exemplo, pois essa é uma condição comum para uma grande parte dos rios do mundo. O intemperismo é responsável por transformar rochas mássicas em material friável. Essa matéria, com os processos erosivos acabar por influenciar nas características geoquímicas dos corpos hídricos, que receberam esse aporte de material.

O domínio da precipitação, localizada na parte inferior do bumerangue, corresponde às regiões que apresentam altos índices de pluviosidade e relevo rebaixados. Essa região é formada por terrenos arenosos, o que representa baixo índice de sais dissolvidos.

Considerando a proposta de (GIBBS, 1970) de classificação química dos rios, pode-se afirmar que o rio Pequeri se enquadra na faixa de domínio litológico (porção média do bumerangue) que corresponde aos rios que são geoquimicamente influenciados diretamente pela ação do intemperismo. A influência do intemperismo esperada nestes locais constitui-se principalmente de $\text{Ca}^{++} + \text{HCO}_3^-$ resultantes da dissolução do carbonato. Isso é porque tais rios apresentam-se com valores baixos de $\text{Na}/(\text{Na} + \text{Ca})$.

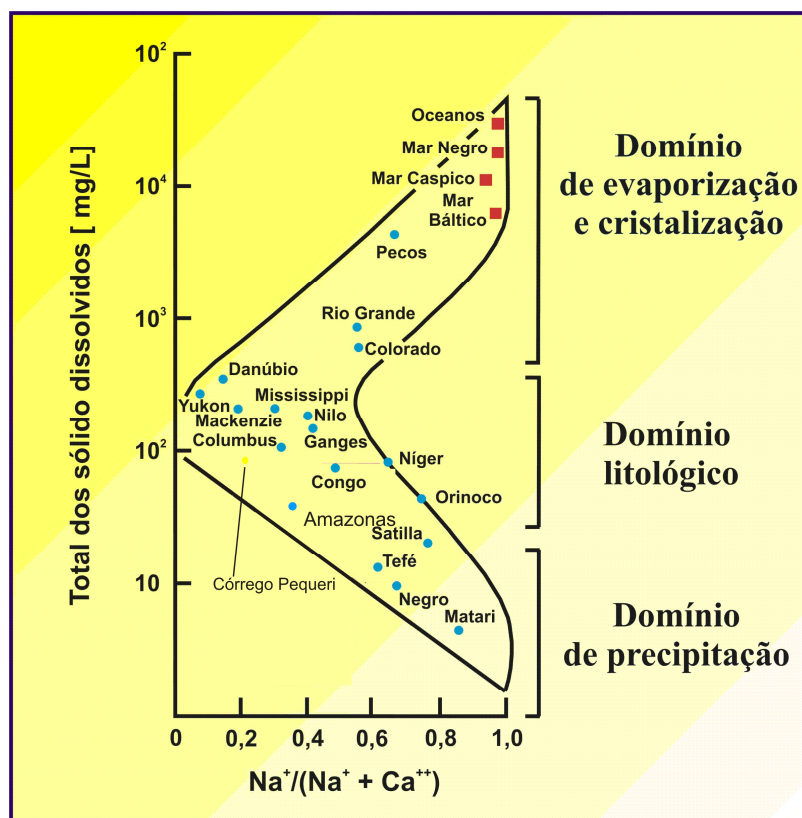


Fig. 5-22 Diagrama Bumerangue caracterizando o córrego Pequeri

A mesma característica é observada para a *pit lake* da cava da mina de Pequeri.

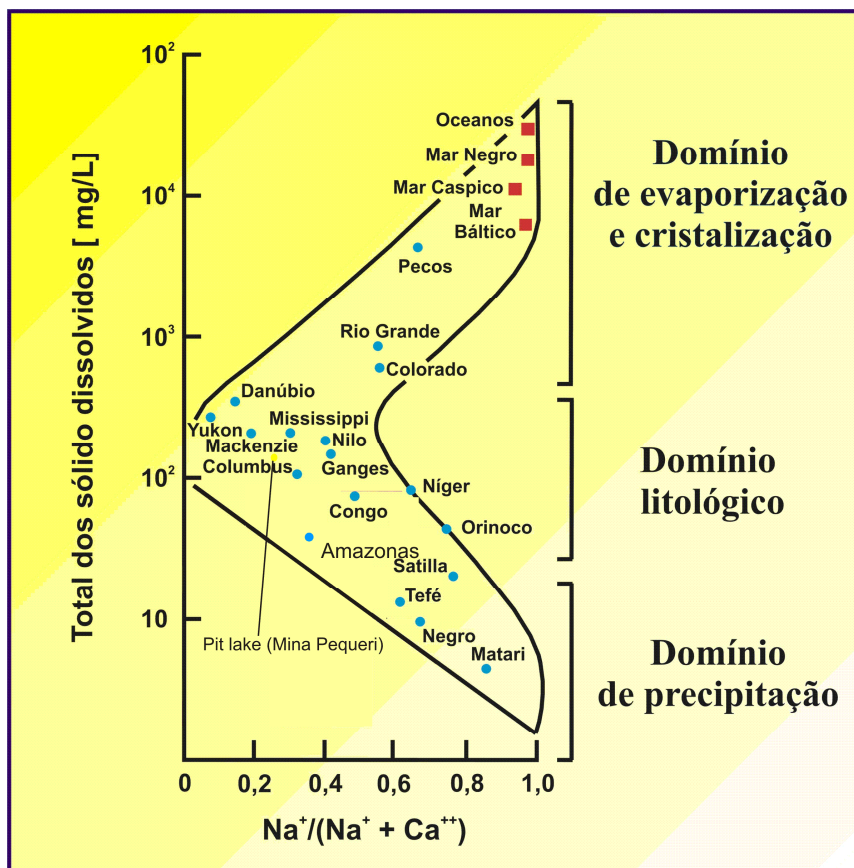


Fig. 0-1 Diagrama Bumerangue caracterizando da lagos na cava da mina

Dessa forma podemos perceber que qualquer que todos os processos intempéricos realizados na cava da mina Pequeri terá influência direta nos corpos hídricos a montante, sendo a hidrografia da área influenciada diretamente pelas características litológicas da região a dispersão dessas alterações tendem a acentuar-se.

As análises mostraram que a qualidade da água do lago da cava é influenciado diretamente pela litologia local. As concentrações de Mn nas águas do entorno da mina é superior que da água da cava da mina. Essa litologia, por representar um jazimento de minério de manganês apresenta valores de concentrações de elementos metálicos acima do que citado na literatura para a média litológica.

Cituações semelhantes à mina Pequeri , como encontradas em outras minas abandonadas da região podem estar contribuindo para o decréscimo da qualidade da água da bacia do rio Paraopeba.

Devido as composição mineralógica da área e as alterações intempéricas, a mina Pequeri não apresenta contaminação por drenagem ácida de mina, contrariando as expectativas iniciais e outros modelos que se encontram nas mesmas condições.

A provável contribuição subterrânea do lago da cava pode estar contribuindo para o incremento de elementos metálicos a jusante da cava.

Pelas análises de concentração de Mn, nota-se que, devido o peso atômico, o metal se concentra no fundo do lago, e devido o escoamento subterrâneo o lago exerce forte influência na qualidade da água no córrego Pequeri.

O Mn, devido sua facilidade de reação, influencia diretamente na concentração de outros metais, As, Ba, ,Ca, Cd, Co, Cu, Li, Mg, Sb, V, Zn em solo e sedimentos.

A Concentração de elementos como Cr, Ni e zinco em plantas está relacionada ao fato dessas se desenvolverem em solos contaminados pelo Mn.

Por serem corpos hídricos que sofrem influência direta do intemperismo, tanto o lago da mina quanto o córrego Pequeri sofreu e sofre alterações provocadas pelas reações causadas nos compartimentos geológicos à sua montante, intensificadas pela presença do minério de manganês.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADRIANO, D. C. Trace Elements in the Terrestrial Environment. New York. Springer Vrlag, 1986. 147 p.
- ÁGUAS, I. M. D. G. D. Monitoramento da qualidade das águas superficiais na Bacia do Rio Paraopeba em 2006. Instituto Mineiro de Gestão das Águas. Belo Horizonte, p.152. 2007
- AGUDO, E.G. (Coord). Guia de coleta e preservação de amostra de água. 1 ed. São Paulo: CETESB, 1987. 150 p.
- ALKMIN F. F. O que faz um cráton ser um cráton? O Cráton do São Francisco e as revelações almeidianas ao delimitá lo. Geologia do continente sul americano. Ed. Beca, São Paulo, 647 p. 2004.
- APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed. Washington: APHA-AWWA-WEF, 1200p, 1998.
- ARNON, D. I. Criteria of essentiality of inorganic micronutrients for plants with special reference to molybdenum. In: (Ed.). Chronica Botanica. Waltham, 1950. v.3p.
- AUBERT, H, PINTA, M. Trace Elements in Soils. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing, 1977. 394p.
- BARBASTEFANO, V. ; COLA-MIRANDA, M. ; HIRUMA-LIMA, C. A. ; CAMARGO, E. E. S. ; VILEGAS, W. ; SOUZA BRITO, A. R. M. . Atividade Antiulcerogênica da Vernonia Polyanthes. In: FESBE - Federação da Sociedade de Biologia Experimental, 2003, Curitiba. FESBE - Federação da Sociedade de Biologia Experimental, 2003. 12067 p.
- BARTHELMY, D. Trinity Mineral Company Disponível em: <http://www.webmineral.com>. Acesso em 17/02/2008.
- BENTHAM, G. Revision of the Suborder Mimoseae. The Trans. Linn. Society, v.30, p.335-664, 1985.

- BERNER E.K.,BERNER R.A..The global water cycle: geochemistry and environment. Englewood Cliffs: Prentice-hall, p.397, 1987.
- BURGER, M. L. Estudo Anatômico do Xilema Secundário de Sete Espécies Nativas do gênero *Dalbergia* - Leguminosae Faboideae. Curitiba. Universidade Federal do Paraná, UFPR. 1979. 184 p.
- BURKART, A. Las Especies de Mimosa de la Flora Argentina. *Darwiniana*, v.8, p.9-231, 1948.
- CALMANO W, FÖRSTNER U, *Sediments and Toxic Substances*, Springer Heidelberg. 1996.
- CAMPOS, M. L., et al. Baseline Concentration of Heavy Metals in Brazilian latosols. *Comm. Soil Sci. Plant Anal*, v.34, p.547-557, 2003.
- CAVENAGHI, A. L., et al. Caracterização da Qualidade de Água e Sedimento Relacionados com a Ocorrência de Plantas Aquáticas em Cinco Reservatórios da Bacia do Rio Tietê. *Plantas Daninhas*, v.21, 2003.
- CETESB. Decisão de Diretoria Nº 195-2005-E de novembro de 2005. v.195, 2005. http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf acessado em 19/10/2008
- CONAMA. 2004. Resolução CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004. <http://www.areaseg.com/conama/2004/344-2004.pdf> acessado em 19/10/2008
- CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) 2005b. Resolução do CONAMA Nº 357 de 17 de março de 2005. <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>
- CONCEIÇÃO, F. T. ; Sardinha, D. S. ; Souza, A. D. G. ; BONOTTO, D. M. . Hydrochemical relationship at Meio Stream watershed (Leme city), São Paulo State, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 37, p. 389-400, 2007.
- DERÍSIO, J. C. Introdução ao controle de poluição Ambiental. 1 ed. São Paulo: Cetesb, 1992. 201 p.

- DIAS, L. E.; FARIA, S. M.; FRANCO, A. A. Crescimento de mudas de *Acacia mangium* Willd. em resposta à omissão de macronutrientes. *Revista Árvore*, v. 18, n. 2, p. 123-131, 1994.
- FÖRSTNER, U. Traceability of sediments analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, 2004. 23(3):217-236.
- FOY, C.D.; CHANEY, R.L.; WHITE, M.C. The Physiology of Metal Toxicity in Plants. *Annual Review of Plant Physiology*. Lancaster, v.29, p.511-566, 1978.
- FRANCO, A. A., CAMPELLO, E.F.C., DIAS, L. E., FARIA, S. M. de. Uso de Leguminosas Associadas a Microrganismos na Revegetação de Áreas de Mineração de Bauxita em Porto Trombetas-Pa. Itaguaí: EMBRAPA-CNPAB; 1996. 71p.
- FRIESE, K., MARTINS, M.E., and ROESER, H.M.P. 2008, Sedimentological and Investigations on Manganese Mine Pit Lake of Minas Gerais, Brazil. 10^a International Mine Water Association Karlovy Vary, Czech Republic.. Anais CD Room, 2008.
- GIBBS, R. J. Mechanisms controlling world water chemistry. *Science* v.170, p.1088-1090. , 1970.
- GILL, R. Chemical Fundamentals of Geology. Chapman and Hall, 1996. 290p.
- GONÇALVES, E. Perfil Analítico do Manganês. Brasília, 1976. 149 p.
- GOVETT, G. J. S. Rock geochemistry in mineral exploration.: Elsevier Sc. Pub. Cia, v.3, 1983
- GREENBERG, Arnold E; CLESCERI, Lenore S; EATON, ANDREW D. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater: American Public Health Association. 1992. 400p.
- GROSSI J.H., PINTO C.P., DUARTE C.L. Geologia do distrito manganésífero de Conselheiro Lafaiete, MG. In: SBG/Núcleo Minas Gerais, Simp. Geol. Minas Gerais, Geologia do Precambriano, 2, Belo Horizonte, Anais, 3:259-270, 1983.
- GUGGENHEIM, S. AND MARTIN, R. T. Reply to the comment by D.M. Moore on “Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA and CMS nomenclature committees. *Clays and Clay Minerals*, 44, 713-715. 1996

- HIDIROGLOU, M. Zinc, Cooper, Manganese Deficiencies and the Ruminal Skeleton: a review. . Canadian Journal Animal Science, v.60, p.579-590., 1980.
- JASMIM, J. ; MONNERAT, Pedro Henrique ; ROSA, R. C. C. . Efeito da Omissão de N, Ni, Mo, Co e S Sobre os Teores de N e S em Feijoeiro. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, v. 26, n. 4, p. 967-975, 2002.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soil and plants. Boca Raton: CRC Press, 2000. 331 p.
- KER, J. C. Mineralogia, Sorção e Dessorção de Fosfato, Magnetização e Elementos Traços de Latossolos do Brasil Viçosa, 1995. 181 f. -, UFV.
- KISSMANN, K. G. Plantas infestantes e nocivas. São Paulo: BASF, 1997. 825 p.
- KÖPPEN, W.; GEIGER, R. Klimate der Erde. Gotha: VerlagJustus Perthes. Wall-map 150cmx200cm. 1928
- KRUPA, Z., et al. Vivo Response of Photosynthetic Apparatus of Phaseolus Vulgaris L. to Nickel Toxicity. . Journal of Plant Physiology. v.142, p.664-668, 1993.
- MACÊDO, J. A. B. D. Piscinas Águas & Tratamento & Química. Juiz de Fora MG, 2003. 235 p.
- MALAVOLTA, E. Fertilizantes e Seu Impacto Ambiental: Micronutrientes e Metais Pesados, Mitos, Mistificação e Fatos. São Paulo, 1994. 40-62. p.
- MARQUES, J. J. G. S. M., et al. Trace Elements in Cerrado Soils. Viçosa v.2, 2002. 103-142. p.
- MARTINS, M.E., H.M.P. ROESER, K. FRIESE. 2008a, Avaliação da Influência de uma Antiga Mina de Minério de Manganês na Qualidade da água de seus efluentes. . I Simpósio de Gestão Integrada em Recursos Hídricos. Anais CD Room, 2008. v. 1. p. 1-10
- MARTINS, M.E., H.M.P. ROESER, K. FRIESE. 2008b, A influência da Exploração de Manganês na Qualidade Ambiental de Áreas Degradadas pela Mineração. 12º Congresso Brasileiro Geologia e Engenharia Ambiental, Anais - CD Room, 2008. p. 1-11.

- MATTIAZZO, M.E.; BERTON, R.S.; CRUZ, M.C.P. Disponibilidade e avaliação de metais pesados potencialmente tóxicos. In: FERREIRA, M.E. (Ed.). Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal: CNPq; Fapesp; Potafos, 2001. 599p.
- MCBRIDE, M. B. Reactions Controlling Heavy Metal Solubility in Soils. . Adv. Soil Sci v.10, p.1-56, 1989.
- MELO, G.M.P.; MELO, V.P.; MELO, W.J. Metais Pesados no Ambiente decorrente da Aplicação de Lodo de Esgoto em Solo Agrícola. Jaboticabal - Departamento de Tecnologia da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista. 2002. 98p
- MINEROPAR, M. D. P. Geoquímica de solo - Horizonte B: Relatório final de projeto. Curitiba: Mineropar, 2005.408p
- MONTES-BOTELLA, C., et al. Water Characterization and Seasonal Heavy Metal distribution in the odiel river (Huelva, Spain) by means of principal component Analysis. Archives of Environmental Contamination and Toxicology. 2003.v.45, n.4, p.436-444,
- MORAES, A. F. D. Abordagem da vulnerabilidade química e risco de contaminação dos solos por metais pesados em área dos municípios de Pains, Arcos e Córrego Fundo. Belo Horizonte- Departamento de Geologia, Universidade Federal de Minas Gerais. 2007
- MORETI, A. C. D. C. C., CARVALHO C. A. L. MARCHINI, L. C., OLIVEIRA P. C. F. ESPECTRO POLÍNICO DE AMOSTRAS DE MEL DE *Apis mellifera* L., COLETADAS NA BAHIA. BOTÂNICA E FISILOGIA VEGETAL. Bragantia, Campinas, 59(1), 1-6, 2000
- MOUTTE, J. Procedure for multiacid digestion of rocks and minerals Géochimie. École des Mines de Saint Etienne, France, 1990.
- NADAL, S. R. ; CALORE, E. E. ; MANZIONE, C. R. ; PUGA, F. R. ; PEREZ, N. M. . Effects of long-term administration of *Senna occidentalis* seeds in the large bowel of rats. Pathology, Research and Practice, Italy, v. 199, p. 733-737, 2003.

- OLIVEIRA, D.M.F.; DIAS, L.E.; FRANCO, A.A.; CAMPELLO, E.F.C.; FARIA, S.M. Estudo da contribuição da cobertura vegetal sobre a recuperação de solo degradado pela extração de bauxita em Porto Trombetas – PA. In: SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS, Silvicultura Ambiental, 4, 2000, Blumenau. Anais... Blumenau: Sociedade Brasileira de Recuperação de Áreas Degradadas, Fundação Universidade Regional de Blumenau, 2000. CD-ROM.
- OMS-Organização Mundial de Saúde. Elementos traço na nutrição e saúde humana. Genebra.. 1998.
- PAVAN, M. A. B., F.T. . Toxidez de metais em plantas.Caracterização de toxidez de manganês em cafeeiros. Brasília, v.16, 1981
- PIRES, F. R. M. Geologia do distrito Manganífero de Conselheiro Lafaiete, Minas Gerais. Rio de Janeiro: UFRJ, v.Mestrado, 1977. 344 p.
- POLHILL, R. M., et al. Advances in legume systematics. p.677-715. , 1981.
- REITZ, R. Flora ilustrada catarinense. Itajaí: Herbário Barbosa Rodrigues, p.299, 1979.
- RICHARD, F. C., BOURG a. Aqueous Geochemistry of Chromium: a Review. Wat. Res, v.25, p.807-816, 1991.
- ROESER, H.M.P.; POLLI, G.O.; KRISOTAKIS, K. Prospecção Geoquímica No Embasamento SE do Quadrilátero Ferrífero, M.G. (Folha Barra Longa). In: Anais XXXIII Congresso Brasileiro de Geoquímica, 1984, Rio de Janeiro, Brasil. Anais...1984. p. 4552-4560.
- SAMPAIO, J. A., et al. Rochas e minerais industriais: Usos e especificações CETEM/2005. Rio de Janeiro. Adão B. da Luz, Fernando F.Lins. 2005. 720 p
- SANTOS, G. G. D. Geologia da folha SF-23-X-A-VI-1 (conselheiro Lafaiete, Minas Gerais): Ortofotocarta 42-17-11, Escala 1:25.000/glauber dos Santos Augusto - Ouro Preto: UFOP:2006. Monografia do trabalho do Final de Graduação - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Geologia, v.xix, n.Monografia nº 405, 2006. p.63.

- SIQUEIRA, G. W., et al. Determinação dos elementos-traço (Zn, Co e Ni) em sedimentos da Plataforma Continental Amazônica sob influência da descarga do rio Amazonas. ACTA-AMAZONICA, v.36, 2006. p.321 – 326.
- SOUZA, F. A. & SILVA, E. M. R. Micorrizas arbusculares na revegetação de áreas degradadas. Pp. 255-290. In: J.O. Siqueira (ed.). Avanços em fundamentos e aplicação de micorrizas. Universidade Federal de Lavras, Lavras. 1996.
- THOMAZ, L. D. Florística e fitossociologia da Floresta Atlântica na Estação Biológica de Santa Lúcia, Santa Tereza - ES. Rio Claro, - Instituto de Biociencia, Univesidade Estadual Paulista-UNESP. 1996. 323 p.
- VELOSO, C. A. C., et al. Influência do manganês sobre a nutrição mineral e crescimento da pimenteira do reino. Sci.agric. Piracicaba, v.26, , 1995. p.376-383
- WEDEPOHL, K. H. Handbook of Geochemistry. Berlin, Heidelberg, v 5., 1978.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)