



Universidade Federal do Pará
Centro de Geociências
Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**“AVALIAÇÃO GEOQUÍMICA DA CONTAMINAÇÃO POR MERCÚRIO DOS
SEDIMENTOS DE CORRENTES E SOLOS DO DISTRITO MINEIRO DE ZARUMA-
PORTO VELHO , REPÚBLICA DO EQUADOR ”.**

TESE APRESENTADA POR

ROQUE VICENTE MALDONADO RAMIREZ

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de GEOQUÍMICA.

Data de Aprovação 31/ 05 /96

Comitê de Tese:

Jose Francisco da Fonseca Ramos
.....
JOSÉ FRANCISCO DA FONSECA RAMOS (Orientador)

Jose Augusto Martins Corrêa
.....
JOSÉ AUGUSTO MARTINS CORRÊA

William Zamboni de Mello
.....
WILLIAM ZAMBONI DE MELLO

BELÉM

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO DE GEOCIÊNCIAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

**“AVALIAÇÃO GEOQUÍMICA DA CONTAMINAÇÃO POR MERCÚRIO DOS
SEDIMENTOS DE CORRENTES E SOLOS DO DISTRITO MINEIRO DE ZARUMA-
PORTOVELO, REPÚBLICA DO EQUADOR”**

Dissertação apresentada por:
ROQUE VICENTE MALDONADO RAMÍREZ

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências da área de:
GEOQUÍMICA AMBIENTAL

Conferido pelo Curso de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica da Universidade Federal do
Pará

Orientador:
José Francisco da F. Ramos

1996

A la memòria de mi Padre,

A mi Madre,

A mi querida esposa María,

A mis Hijos Andrea Nathaly, Carlos Andres, Jeomary Melina e

a mis hermanos.

AGRADECIMENTOS

Várias pessoas e órgãos contribuíram para a realização deste trabalho, cujos agradecimentos aqui expresso.

Ao Serviço Alemão de Intercâmbio Acadêmico (Deutscher Akademischer Austauschdienst - DAAD) pelo financiamento da bolsa de estudos e do Projeto de Pesquisa que permitiu o desenvolvimento da dissertação de mestrado.

Ao Curso de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica do Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará pelos ensinamentos e disposição de seus laboratórios.

Ao Ministério da Energia e Minas da República do Equador pela licença remunerada que permitiu a manutenção de minha família.

À Universidade Nacional de Loja (UNL) pelo apoio e recomendação, importante para a obtenção da bolsa.

À Corporación de Desarrollo e Investigación Geológica Minera Metalúrgica (CODIGEM). pelo apoio logístico no trabalho de campo.

Ao Ing. Oscar Loor Oporto pelo apoio logístico no trabalho de campo.

Ao professor Dr. Roberto Dall'Agna e Geol. Jorge Loyola, pela informação sobre o curso e estímulo à minha candidatura ao mesmo.

Ao professor M. C. Antonio Vaquera Vargas, por seu apoio e dedicação na etapa de laboratório.

Ao M. C. Ricardo Bezerra, por permitir a utilização do laboratório de análises de mercúrio da UFPa em Santarém.

Ao M. C. Edilson Bravo, pelo empenho na localização de artigos técnicos e sugestões.

Ao professor Dr. José Francisco da Fonseca Ramos, pela orientação, discussão e sugestões apresentadas ao longo do curso e trabalho de pesquisa.

Aos professores Dr. José Augusto Martins Corrêa e Dr. William Zamboni de Mello, membros da banca examinadora, pelas correções e sugestões ao texto final.

À amiga Fernanda Nascimento, pela leitura crítica e correção do texto.

Aos funcionários da Biblioteca do Centro de Geociências, pela paciência e atenção na normalização da dissertação.

Aos garimpeiros do distrito mineiro "Zaruma - Portovelo", pelo apoio dado durante o trabalho de campo.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	vii
RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	3
INTRODUÇÃO	5
1.2 OBJETIVOS	7
1.3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	7
1.3.1 Localização e Acesso	7
1.3.2 Fisiografia, Clima, Vegetação e Economia.....	9
2. AMBIENTE GEOLÓGICO	10
2.1 CONTEXTO GEOTECTÔNICO	10
2.2 GEOLOGIA DA ÁREA DE ESTUDO	12
2.2.1 Grupo Tahuin	12
2.2.1.1 Gnaisses de San Roque	12
2.2.1.2 Xistos de Capiro	14
2.2.2 Formação Celica	14
2.2.2.1 Série Portovelo	14
2.2.2.2 Séries Muluncay (a leste) e Faique (a oeste)	15
2.2.3 Granitóides Indiferenciados	15
2.2.4 Formação Tarqui	15
2.2.5 Riolitos Zaruma-Urcu	15
2.2.6 Depósitos Quaternários	16
2.2.7 Evolução Geotectônica e Aspectos Metalogenéticos	16
3. ASPECTOS DA ATIVIDADE NO GARIMPO DE OURO DO EQUADOR	19
3.1 EXPLOTAÇÃO	21
3.2 TRANSPORTE DO MINÉRIO	21
3.3 BENEFICEAMENTO DO MINÉRIO	22
3.4 COMERCIALIZAÇÃO DO OURO	25
4. USOS, FONTES E COMERCIALIZAÇÃO DO MERCÚRIO NO GARIMPO EQUATORIANO.....	26
4.1 USOS E FONTES	26
4.2 COMERCIALIZAÇÃO DO MERCÚRIO	32
5. MÉTODOS	34
5.1 MÉTODOS DE CAMPO	34
5.2 TÉCNICAS DE LABORATÓR	36

5.2.1 Fluorimetria Atômica de Vapor Frio	36
5.2.2 Espectrofotometria de Absorção	36
5.2.3 Difração de Raios X (DRX)	37
5.2.4 Determinação de Carbono Orgânico em Sedimentos de Fundo e Solos	37
5.2.5 Análise Granulométrica	38
5.2.6 Precisão	39
5.2.7 Tratamento Estatístico	39
6. IMPORTÂNCIA DA ANÁLISES DE SEDIMENTOS NO MONITORAMENTO AMBIENTAL	42
7. RESULTADOS.....	44
7.1 DISTRIBUIÇÃO DOS METAIS PESADOS Hg, Pb, Cd, Zn e Cu NOS SEDIMENTOS DE FUNDO DAS DRENAGENS DOS RIOS AMARILLO E CALERA	44
7.1.1 Mercúrio	45
7.1.2 Chumbo	46
7.1.3 Cádmio	47
7.1.4 Zinco	47
7.1.5 Cobre	48
7.2 VARIABILIDADE DOS RESULTADOS.....	51
7.3 REJEITOS DE GARMIPAGEM	52
7.4 METAIS EM SEDIMENTOS E GRANULOMETRIA	53
8. DISCUSSÃO	58
8.1 A CORRELAÇÃO ENTRE OS DADOS.....	62
8.2 MERCÚRIO EM SOLOS	63
8.2.1 Discussão dos Resultados	64
9. CONSIDERAÇÕES FINAIS	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
ANEXOS.....	84
Anexo A. Diagrama de probabilidade de frequência acumulada para dados de sedimentos de fundo de Hg (distribuição unimodal).	85
Anexo B. Diagrama de probabilidade de frequência acumulada para dados de sedimentos de fundo de Pb (distribuição bimodal).	86
Anexo C. Diagrama de probabilidade de frequência acumulada para dados de sedimentos de fundo de Cd (distribuição bimodal).	87
Anexo D. Diagrama de probabilidade de frequência acumulada para dados de sedimentos de fundo de Zn (distribuição unimodal).	88
Anexo E. Diagrama de probabilidade de frequência acumulada para dados de sedimentos de fundo de Cu (distribuição bimodal).	89
Anexo F. Diagrama de probabilidade de frequência acumulada para dados solo de Hg (distribuição unimodal).	90

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

Figura 1 :	Mapa de Localização.	8
Figura 2 :	Mapa Fisiográfico do Equador.	11
Figura 3 :	Mapa Geológico da Área.	13
Figura 4 :	Fluxograma das atividades no garimpo de ouro no distrito mineiro de Zaruma - Portovelo.	20
Figura 5 :	Moinho tipo "Trapiche Chileno".	24
Figura 6 :	Concentração manual, com bateia, do minério no garimpo do ouro Zaruma - Portovelo.	24
Figura 7 :	Processo de queima com maçarico do amálgama Hg-Au. Ponto de emissão de mercúrio num garimpo de Zaruma - Portovelo.	27
Figura 8 :	Processo de amalgamação manual de ouro-mercúrio do concentrado de bateia no garimpo de Zaruma - Portovelo.	30
Figura 9 :	Fluxograma do processo de amalgamação no sistema mecanizado de tambores, garimpos em Zaruma - Portovelo.	30
Figura 10 :	Ciclo do mercúrio no ecossistema de garimpos de ouro de República do Equador. Com base em LACERDA <i>et al.</i> (1987)	32
Figura 11 :	Diagrama de distribuição das importações de mercúrio na República do Equador (fonte Banco Central do Equador).	33
Figura 12 :	Mapa localização dos pontos de amostragem de solos, sedimentos e rejeitos do minério.	35
Figura 13 :	Mapa de localização das anomalias para metais pesados Hg, Cd, Cu, Zn e Pb nas drenagens dos rios Amarillo e Calera.	49
Figura 14a:	Varição da concentração dos metais pesados Hg, Pb, Cu, Zn e Cd em quatro frações granulométricas de sedimentos de fundo.	55
Figura 14b:	Varição da concentração de mercúrio em quatro frações granulométricas de solos.	56
Figura 15 :	Os rejeitos da mineração no rio Calera, distrito mineiro de Zaruma - Portovelo, Equador.	59
Figura 16 :	Mapa de anomalias para mercúrio em solos.	66
Figura 17 :	Distribuição de Hg _(total) ao longo dos perfis de solo do distrito mineiro de Zaruma - Portovelo, Equador.	70

TABELAS

Tabela 1	: Provas do uso do mercúrio para determinar as perdas em forma líquida e vapor no processo de amalgamação.	28
Tabela 2	: Resultados obtidos para as análises químicas de duas alíquotas da amostra SC-3 de sedimentos de fundo do distrito mineiro de Zaruma - Portovelo.	39
Tabela 3	: Parâmetros estatísticos básicos para os metais pesados analisados nos sedimentos de fundo da área de estudo.	45
Tabela 4	: Concentração dos metais pesados Hg em ppb; Zn, Pb, Cu e Cd em ppm e matéria orgânica em %, nos sedimentos de fundo das drenagens da área de estudo.	50
Tabela 5	: Resultados das análises em triplicata de metais pesados Hg em ppb, Zn, Cd, Pb e Cu, em ppm de sedimentos de fundo das drenagens da área.	51
Tabela 6	: Resultados do tratamento estatístico dos dados das amostras analisadas em triplicata de sedimentos de fundo.	52
Tabela 7	: Concentração de elementos químicos Pb, Zn, Cd e Cu em ppm; Hg em ppb, nas amostras de rejeitos da garimpagem.	53
Tabela 8	: Concentração dos metais pesados Hg em ppb; Pb, Cu, Zn e Cd em ppm, segundo a granulometria das amostras de solo (SO) e de sedimentos (SC).	57
Tabela 9	: Valores do pH de precipitação dos metais pesados Hg, Zn, Cd, Pb e Cu na forma de hidróxidos Dean <i>et al. apud</i> MOORE & MOORE (1976).	62
Tabela 10	: Matriz de correlação para os metais Pb, Zn, Cd, Cu, Hg e matéria orgânica dos sedimentos de fundo dos rios Amarillo e Calera.	62
Tabela 11	: Concentrações de Hg _(total) e de matéria orgânica em amostras de solos do distrito mineiro de Zaruma - Portovelo, Equador.	67
Tabela 12	: Concentrações de Hg _(total) em ppb de cinco perfis de solo da área de estudo.	68

RESUMO

São conhecidas ocorrências auríferas na área de Zaruma-Portovelo, Equador, desde o período pré-colombiano, mas só a partir do fim da década de 70 passou-se a desenvolver uma atividade de garimpagem bastante intensa.

Os garimpeiros do setor realizam as atividades de exploração, exploração e beneficiamento do minério polimetálico utilizando técnicas rudimentares, o que causa a contaminação dos rios, solo e atmosfera por mercúrio e outros metais pesados, além do cianeto. Ainda desmatam a área, pois utilizam madeira nas estruturas de segurança das galerias mineiras.

A jazida do distrito mineiro de Zaruma-Portovelo é de origem hidrotermal, polimetálica, ocorrendo num complexo de rochas vulcânicas andesíticas da Formação Celica. O minério é composto pelos sulfetos pirita, calcopirita, galena, esfalerita e bornita, entre outros, além dos minerais de ganga quartzo e calcita. Os metais Cd, Zn, Pb e Cu são liberados a partir destes minerais. O mercúrio é de origem antropogênica, pois ele é usado na metalurgia extrativa do ouro, assim como o cianeto, que é utilizado numa segunda fase do processo de recuperação do ouro.

O presente trabalho teve como objetivo a identificação e avaliação geoquímica e a descrição das fontes de poluentes, especialmente do mercúrio, através da coleta e análises de amostras de sedimentos de fundo, solos e rejeitos mineiros, além de fazer uma breve descrição das atividades do garimpo.

Foi realizada uma campanha de amostragem no final da estação de estiagem, tendo-se coletado 26 amostras de sedimentos de fundo, 23 de solo e 4 de rejeitos. Em 5 pontos foram tomadas amostras de solo em perfis com intervalos de 2 cm até uma profundidade de 14 cm. Também foi realizado um estudo da distribuição dos metais nas diferentes frações granulométricas

dos sedimentos. Em três pontos foram coletadas amostras em triplicata para determinar a variabilidade dos resultados.

As concentrações do $Hg_{(total)}$ em solos indicam que 83% das amostras estão acima do *background* (103ppb) com valores mínimos e máximos de 109 e 9.546 ppb e uma média de 662 ppb, sendo que as maiores concentrações ocorrem nas amostras às proximidades das fontes de emissão, que são os moinhos (plantas de beneficiamento). Em todos os perfis, verificou-se que os teores maiores ocorrem na sua parte superior, diminuindo gradualmente com a profundidade.

Nos sedimentos de fundo além do $Hg_{(total)}$ foram analisados na fração trocável os elementos Pb, Zn, Cd e Cu, observando-se valores anômalos para todos estes valores anômalos se concentram principalmente nas drenagens dos rios Calera e Amarillo, após a junção com o rio Calera, que tem em suas margens a maioria das plantas de beneficiamento da área.

Nas amostras de rejeitos de garimpagem foram observados teores elevados de Hg, Zn, Pb, Cd e Cu, confirmando que os processos de beneficiamento artesanais além de gerar poluição causam perdas econômicas, devido a baixa recuperação dos metais.

Os testes para verificação das quantidades de mercúrio usadas pelos garimpeiros para a amalgamação mostram que 95 a 97% do mercúrio são liberados à atmosfera na etapa de queima do amálgama. O restante, é lançada em forma líquida nos solos e drenagens da área. Isto mostra a importância do desenvolvimento de uma política de educação dos garimpeiros, oferecendo novas alternativas e tecnologias para evitar a queima do amálgama ao ar livre, o que contribuiria grandemente à diminuição da contaminação por mercúrio.

ABSTRACT

In the area Zaruma-Portovelo, Equator, gold occurrences are known since the pre-colombian period, but only in the later 70 years was developed an intensive small-scale mining activity.

The miners use rudimentary techniques for the exploration, exploitation and treatment of the polymetallic ore that result in the contamination of the rivers, soils and atmosphere by mercury, other heavy metals and cyanide. In addition they cut the trees, to use the wood in the structure of the shafts and galleries.

The polymetallic hydrothermal sulfide deposits of Zaruma-Portovelo occur in a complex of andesitic volcanic rocks of the Celica Formation. The ore is composed by the sulfides such as pyrite, chalcopyrite, galena, sphalerite, bornite and others and the gangue is formed by quartz and calcite. The metals Cd, Zn, Pb and Cu are released from the sulfides whereas the mercury has anthropogenic source, because its use in the gold amalgamation, like the cyanide that is used in a second stage of the gold extraction.

The objective of the present work is the geochemical identification, evaluation and description of pollutant sources, especially of mercury, through the sampling and analyses of bottom sediments, soils and mining tailings.

The field work was carried out during the late dry season in February 1995 with the collecting of 26 bottom sediment samples, 23 of soil and 4 of mining tailings. Complete soil sampling in profiles from 0 to 14 cm depth and intervals of 2 cm were done in 5 sites. The metal distributions in the different granulometric fractions of the sediments and a test for the variability of results in triplicate samples of 3 sites were investigated too.

The concentrations of $Hg_{(total)}$ in soils indicate that 83% of the samples are above the background (103 ppb) with minimum and maximum values of 109 and 9546 ppb, respectively, and average of 662 ppb. The higher concentrations occur in the samples taken near the source emissions (the mining treatment plants). In the soil profiles the higher Hg concentrations are regularly in the upper centimeters and decrease gradually with depth.

The elements Cd, Cu, Pb and Zn were determined in the exchangeable phases of the bottom sediments. The most anomalous values were observed in the Calera and Amarillo drainages downward the junction Calera x Amarillo, whose riversides are concentrated the ore treatment plants.

The tailing samples showed high contents of Hg, Zn, Pb, Cd and Cu, what indicates that the low technological extraction methods besides the environment contamination cause loss of ore.

The tests for the quantification of Hg used in the amalgamation by the miners show that 95 to 97% are released into the atmosphere during the roasting of the amalgam. The rest reaches the drainages and soils by the water way. This suggests the importance of one educational policy toward the miners, including offers of alternative technologies for the extraction of gold avoiding the roast of Hg-Au amalgam in the free.

1. INTRODUÇÃO

Existem informações sobre ocorrências auríferas na área Zaruma-Portovelo, Equador, que remontam aos tempos pré-colombianos, mas somente a partir do final da década de 70 teve início uma intensa atividade de garimpagem na mesma. De um modo geral a garimpagem de ouro provoca duas sérias preocupações: a primeira, de caráter sócio-econômico ambiental, devido à intensa degradação do meio físico, causa um total desequilíbrio no ecossistema; a segunda é de caráter técnico-econômico, relativo a extração e beneficiamento das jazidas por métodos artesanais, rudimentares, que geram perdas do ouro e outros metais.

O problema da contaminação por metais pesados no meio ambiente e sua conseqüente concentração no solo, sedimento, água e atmosfera tem sido motivo de preocupação para a comunidade internacional. Tanto as atividades humanas, como também as necessidades industriais a nível global, levam ao uso de forma indiscriminada de poluentes nos diversos processos de beneficiamento mineral. Isso causa uma ampla dispersão de vários elementos químicos tóxicos, particularmente metais.

O distrito mineiro polimetálico de Zaruma-Portovelo, assim como a maioria das jazidas de ouro na República do Equador, é explotado de forma artesanal pelos garimpeiros, chamados de “petroleros”, que utilizam ar comprimido e ferramentas para a perfuração de filões de quartzo mineralizados. O minério é beneficiado em moinhos do tipo “trapiche Chileno”, seguido de uma pré-concentração em bateia, uma amalgamação das partículas de ouro com mercúrio e, finalmente, a queima do amálgama. Os rejeitos são armazenados em tanques de sedimentação para posteriormente sofrerem o processo de cianetação por percolação.

O problema da atividade mineira artesanal do ouro tornou-se um tema polêmico nos últimos anos, devido ao uso do mercúrio e suas características de toxicidade e bio-acumulação. O mercúrio é o metal pesado mais nocivo às populações expostas direta ou indiretamente a ele, seguido por Cd, Pb e outros que são liberados no beneficiamento, junto com o cianeto da segunda etapa de beneficiamento do ouro. Este último componente químico, o cianeto, é altamente venenoso e está sendo lançado aos rios, com prejuízo à fauna e flora aquática e aos vertebrados terrestres.

Neste trabalho pretende-se avaliar o grau de contaminação dos elementos Hg, Pb, Cd, Zn e Cu sobre as drenagens dos rios Amarillo e Calera, que são parte da bacia hidrográfica Puyango, assim como a concentração do mercúrio no solo do distrito mineiro de Zaruma-Portovelo.

A área de pesquisa abrange uma extensão aproximada de 60 km² onde se encontram as cidades de Zaruma e Portovelo.

As etapas de trabalho compreendem a coleta, preparação física, análises químicas por absorção atômica e fluorimetria de vapor frio e determinação de carbono orgânico de 73 amostras, tratamento estatístico dos dados e discussão dos resultados.

1.2 OBJETIVOS

Os objetivos desse estudo são os seguintes:

- a) identificação, avaliação geoquímica e descrição das fontes de poluentes Hg, Pb, Zn, Cd e Cu, ocorrentes no distrito mineiro de Zaruma-Portovelo, através da coleta de amostras de sedimentos de fundo, solos e rejeitos de extração mineral;
- b) comparação do estado de contaminação da área de estudo com aquelas verificadas em outras regiões afetadas por processos similares de mineração e
- c) a descrição das atividades do garimpo, identificação das substâncias tóxicas, suas concentrações e a dinâmica de sua distribuição nos diferentes compartimentos ambientais.

1.3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

1.3.1 Localização e Acesso

A área de estudo abrange uma extensão aproximada de 60 km² e está localizada na bacia hidrográfica Puyango, à sudoeste da cordilheira ocidental dos Andes. Encontram-se nesta área os municípios de Zaruma, com 20.000 habitantes, e Portovelo, com 12.000 habitantes, na Província de El Oro, República do Equador (Figura 1).

O principal acesso à área é pela estrada Machala - Santa Rosa - Portovelo - Loja, que é asfaltada até a cidade de Portovelo. A partir daí, transita-se por estradas vicinais.

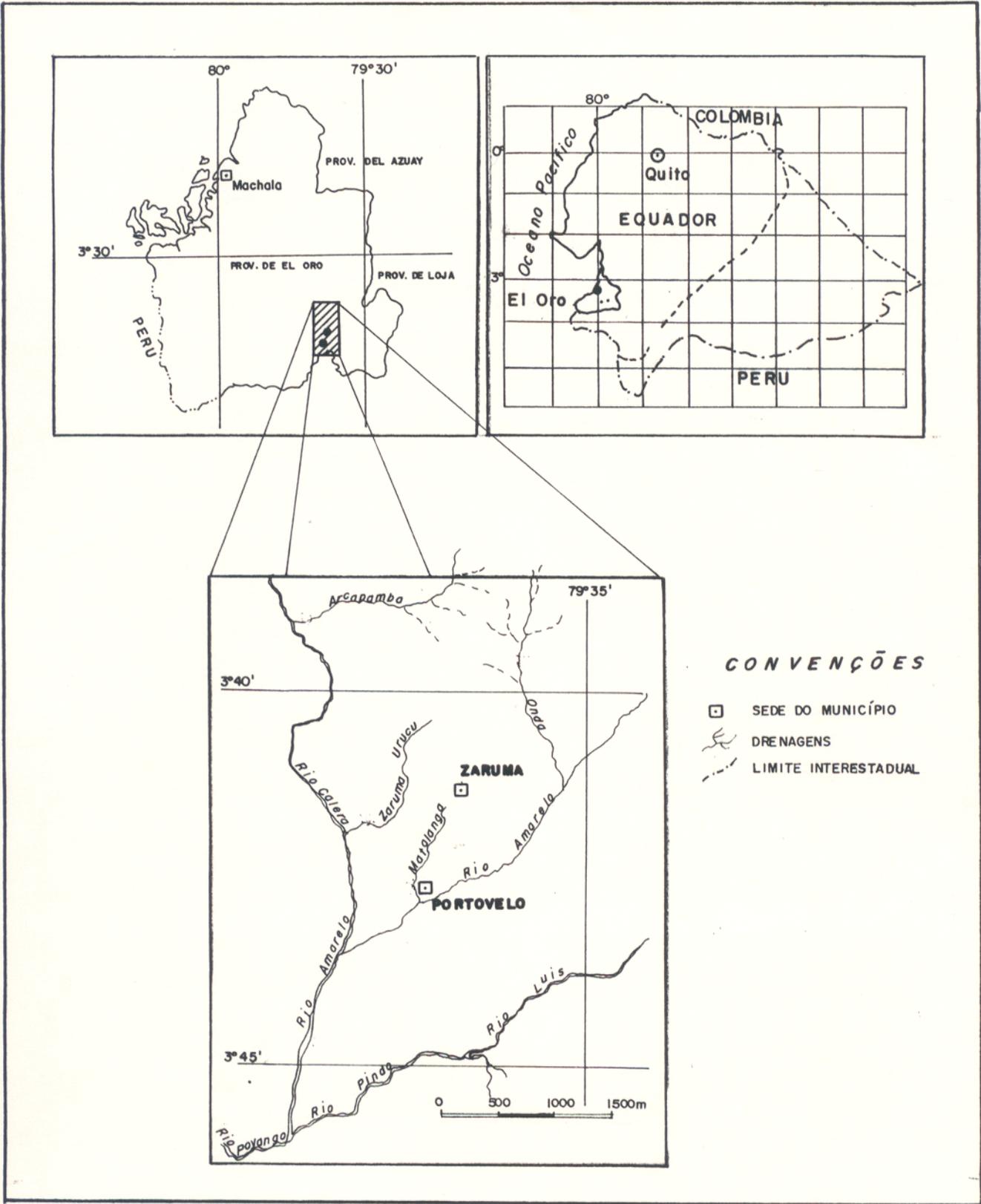


Figura 1 - Mapa de localização. (ECUADOR, 1980b)

1.3.2 Fisiografia, Clima, Vegetação e Economia

A morfologia da área se caracteriza por encostas pronunciadas, cristas arredondadas e numerosas colinas separadas pelo padrão dendrítico das drenagens secundárias. As altitudes estão compreendidas entre 600 e 1.600 m acima ao nível do mar (ECUADOR, 1980b).

As principais drenagens da área de estudo são os rio Calera e o rio Amarillo, afluentes do rio Pindo, que juntos formam a bacia alta do rio Puyango. Existem também outros cursos de água relativamente caudalosos como o Arcapamba, Zaruma-Urco, Onda e Matalanga.

Devido às diferenças altimétricas, o clima varia de temperado úmido, nas áreas baixas, até frio úmido, nas áreas altas, com temperaturas variando entre 15 e 28 °C. Observam-se duas estações bem marcantes: uma estação úmida, com fortes precipitações, especialmente nas partes elevadas, durante o período de Dezembro a Maio, e uma estação seca, durante os outros meses.

A vegetação é tropical de médio porte. Ao longo do vale dos rios cultivam-se produtos de ciclo curto como arroz, milho e amendoim. A partir da década de 80, devido a alta cotação internacional do ouro, a principal atividade da região passou a ser a exploração e beneficiamento dos minérios poli-metálicos, através de técnicas artesanais, ficando quase ao abandono a atividade agrícola.

2. AMBIENTE GEOLÓGICO

2.1 CONTEXTO GEOTECTÔNICO

Segundo PALADINES (1989), o território do Equador abrange uma região de transição entre as porções norte e central da cordilheira dos Andes, tendo uma superfície de aproximadamente 270.000 km². Esta superfície abrange o segmento do cinturão móvel dos Andes compreendido entre as latitudes 2° N e 4° S, como também as zonas fisiográficas localizadas a oeste e leste.

A construção e desenvolvimento dos Andes Equatorianos, da mesma forma que todo o cinturão dobrado Orogênico Andino, é determinado por um tipo de zonação estruturo-formacional orientado em sentido logitudinal, o qual se reflete na mudança lateral paulatina desde o antigo continente sul-americano (Escudo Brasileiro) até o oceano Pacífico (Figura 2). Nos Andes Equatorianos como em outros segmentos do cinturão andino, se destacam do oriente para o ocidente as seguintes zonas estruturo-formacionais:

1. Bacia marginal de Iquitos;
2. Zona Subandina (cordilheira oriental);
3. Cordilheira Real (cordilheira Central);
4. Cordilheira Ocidental e
5. Zona Costeira.

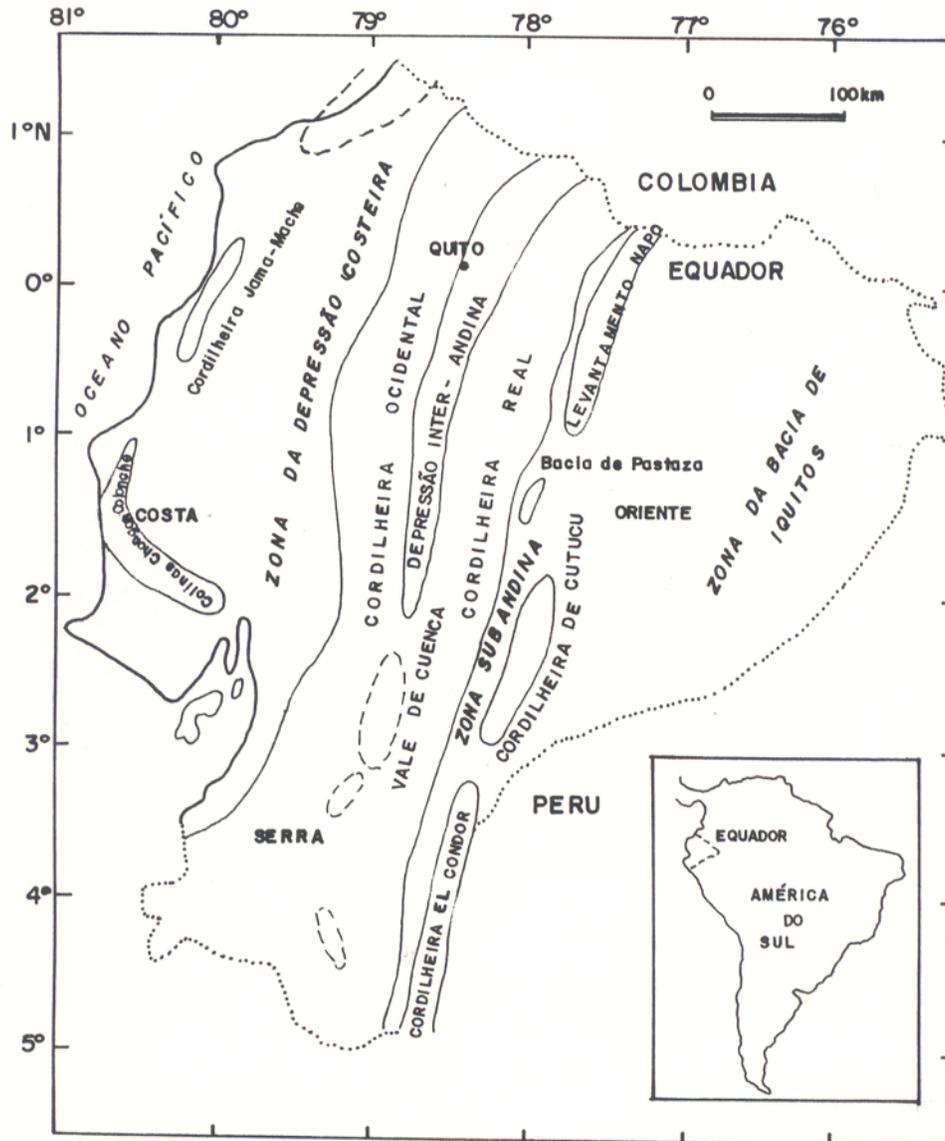


Figura 2 - Mapa Fisiográfico do Equador. Modificado de HALL & CALLE (1982)

No flanco SW da cordilheira ocidental dos Andes localiza-se o siclinório de Catamayo no sistema Austral, dentro da qual encontra-se a área de estudo.

2.2 GEOLOGIA DA ÁREA DE ESTUDO

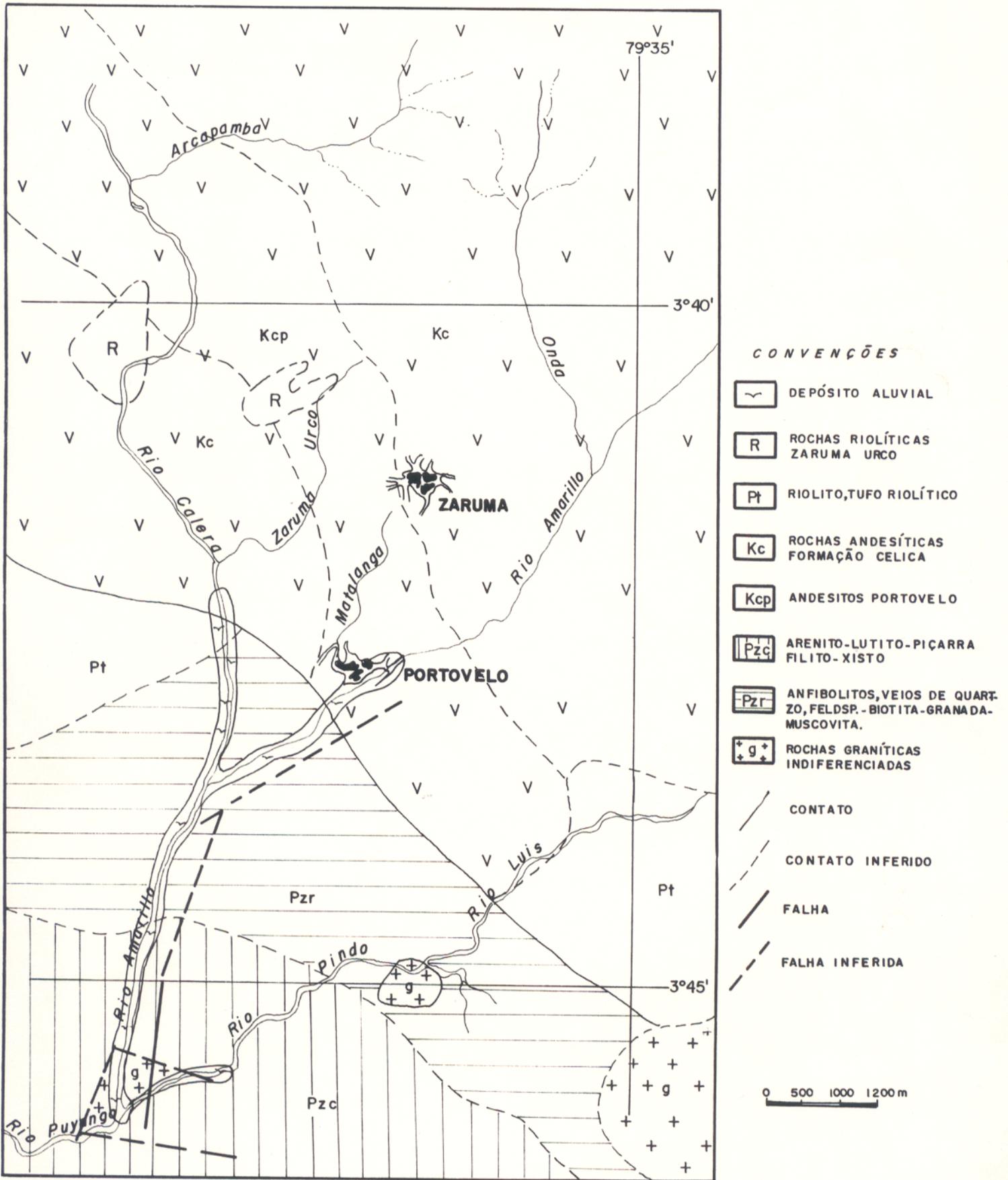
Na área de estudo afloram as seguintes unidades litoestratigráficas maiores: a) Grupo Tahuin, em contato com as vulcânicas Celica através da falha Piñas. b) Formação Celica que é cortada por corpos riolíticos e granitóides indifrenciados. c) rochas da Formação Tarqui e d) Riolitos Zaruma Urcu de idade Pleistocênica (Figura 3).

2.2.1 Grupo Tahuin

A Grupo Tahuin é composto por rochas metamórficas do Neo-Paleozóico (BALDOCK, 1982) e é subdividido como segue:

2.2.1.1 Gnaisses de San Roque.

São gnaisses quartzo-feldspáticos e migmatitos, com biotita, muscovita e granada, por vezes mineralizados com sulfetos. Localmente possuem anfibolitos associados, de idade K-Ar 732 ± 14 Ma (SNELLING, 1970). Os gnaisses biotíticos apresentam-se mais foliados e são, provavelmente, derivados de corpos granodioríticos (INEMIN-AGCD, 1989). Acham-se em contato com as vulcânicas Celica através da Falha de Piñas.



CONVENÇÕES

-  DEPÓSITO ALUVIAL
-  ROCHAS RIOLÍTICAS ZARUMA URCO
-  RIOLITO, TUFO RIOLÍTICO
-  ROCHAS ANDESÍTICAS FORMAÇÃO CELICA
-  ANDESITOS PORTOVELO
-  ARENITO-LUTITO-PIÇARRA FILITO-XISTO
-  ANFIBOLITOS, VEIOS DE QUARTZO, FELDSP. - BIOTITA-GRANADA-MUSCOVITA.
-  ROCHAS GRANÍTICAS INDIFFERENCIADAS
-  CONTATO
-  CONTATO INFERIDO
-  FALHA
-  FALHA INFERIDA

0 500 1000 1200m

Figura 3 - Mapa geológico da área. (Modificado de ECUADOR, 1980a).

2.2.1.2 Xistos de Capiro

Essa unidade é formada predominantemente por uma sequência de micaxistos, filitos e quartzitos de baixo grau, com intercalações ocasionais de rochas metavulcânicas. As denominações dessas unidades foram modificadas para Grupo Tahuin e Formações San Roque e Capiro (VAN THOURNOUT et al., no prelo).

2.2.2 Formação Celica

É constituída de rochas basálticas e andesíticas esverdeadas e compactas. De idade cretácea, aflora na porção central da área de estudo e está separada das rochas metamórficas ocorrentes na sua parte sul pela falha regional de Portovelo.

Os basaltos exibem textura porfirítica, alotriomórfica e hipiodiomórfica, com matriz geralmente holoialina. Alguns contêm piroxênios (augita), outros são olivínicos. Os andesitos são geralmente porfiríticos, hipidiomórficos e contêm piroxênios e quartzo. A alteração hidrotermal é propilítica com ocasional superposição de sericita, adulária e hidromicas.

De acordo com BILLINGSLEY (1926), as rochas vulcânicas que cobrem a maioria da área de estudo, atribuídas agora a formação Celica, foram subdivididas em três séries de leste para oeste.

2.2.2.1 Série Portovelo.

Constituída por um pacote de lavas andesíticas que ocupam o eixo Portovelo-Zaruma, com uma espessura de várias centenas de metros, de cor verde a verde escuro e intercalações subordinadas de rochas vulcanoclásticas.

2.2.2.2 Séries Muluncay (a leste) e Faique (a oeste)

São compostas por várias centenas de metros de espessura de rochas piroclásticas tufos, aglomerados, brechas vulcânicas com algumas intercalações de lavas andesíticas. Afloram a leste e oeste do eixo Portovelo-Zaruma.

2.2.3 Granitóides Indiferenciados

Na porção sul da área foram mapeados três corpos granitóides, possivelmente de idade cretácea, intrusivos no grupo Tahuim e na Formação Celica (Figura 3). Sua composição varia de granodiorítica à adamelítica (ECUADOR, 1980a). Estes corpos foram pouco estudados, não havendo informações detalhadas sobre sua petrografia, geoquímica e petrogênese.

2.2.4 Formação Tarqui

É formada por tufos riolíticos intercalados à derrames subordinados da mesma composição, sendo ambos de idade pleistocênica. Na Serra La Chuva, a oeste da área, afloram rochas parcialmente caulinizadas, identificadas como tufos finos estratificados e, mais localmente, como lavas com estrutura colunar (VAN THOURNOUT et al., 1991).

2.2.5 Riolitos Zaruma-Urcu

Também de idade pleistocênica, são rochas vulcânicas félsicas de ocorrência localizada, podendo representar condutos vulcânicos exumados. Estão presentes nas Serras Santa Barbara e Zaruma-Urcu, onde se observam rochas vulcânicas e subvulcânicas félsicas maciças, estratificadas ou brechadas, em parte silicificadas, em parte silicificadas e caulinizadas, possivelmente de composição original riolítica.

Na serra de Santa Barbara existem afloramentos de rochas piroclásticas que variam de cinzas vulcânicas estratificadas até tufos líticos com fragmentos angulares centimétricos. A forma dos corpos e as litologias sugerem que estas duas serras consistem em cones piroclásticos riolíticos, produto de uma atividade explosiva, erodidos até a exposição de diques da parte interior (VAN THOURNOUT et al., 1991). Estas rochas têm, geralmente, uma textura porfirítica holocristalina ou hipocristalina.

2.2.6 Depósitos Quaternários

Na área em estudo os depósitos quaternários encontram-se nas margens dos rios, apresentando relação com as correntes de águas principais, fazendo parte dos terraços. São principalmente depósitos aluviais, compostos de material heterogêneo, enriquecidos em ouro especialmente os que se encontram nas margens do rio Amarillo.

2.2.7 Evolução Geotectônica e Aspectos Metalogenéticos da Área

A evolução tectônica do distrito mineiro de Zaruma-Portovelo, segundo VAN THOURNOUT et al. (1991), se iniciou com a formação de um embasamento complexo de rochas metamórficas deformadas por várias fases tectônicas pré-cretácicas cortadas por vários corpos graníticos. Sobre este embasamento existe uma cobertura de uma série de rochas vulcânicas andesíticas do Cretáceo, (arco montanhoso ou continental), que pertencem à Formação Celica, estando cortada também por corpos dioríticos e granodioríticos. As falhas Piñas e Puente Buza-Palestina, de direção NW-SE, apresentam movimentos horizontais e verticais.

Segundo VAN THOURNOUT et al. (1991) a evolução magmática iniciou-se com a formação de um complexo vulcânico e subvulcânico andesítico e quartzo-andesítico pos-

Oligoceno, que ascendeu em toda a zona em função de uma sistema de fissuras verticais, e cristalizou em superfície. Posteriormente ocorreu um afundamento circular por colapso do edifício vulcânico (possível caldeira), e, dentro desta caldeira, fluíram os riolitos com piroclastos associados representando uma segunda fase da evolução magmática dentro do mesmo centro eruptivo. A mineralização se apresenta ao término da atividade magmática pela expulsão de fluidos hidrotermais; a rocha encaixante é de composição riolítica ou andesítica, não havendo uma relação genética com a mineralização.

O jazimento de sulfetos polimetálicos de Zaruma - Portovelo é do tipo filoniano, de grandes dimensões, epitermal, mas localmente mesotermal (HEALD et al., 1987).

A forma mais comum de mineralização é em veios, resultantes do preenchimento dos planos de fraturas tensionais e de falhas normais, produzidas durante a fase tectônica distensional.

A área de abrangência da mineralização na direção N-S é de 15 km e na direção E-W é de 4 km, sendo a relação comprimento: largura de 4:1, próximo da relação 3:1 dada por Hayba et al Apud INEMIN-AGCD (1989). Em profundidade a dimensão conhecida é de 1400 m, sendo o dobro dos 700 m usuais citados pelos mesmos autores.

A mineralização resultou de um processo de deposição e enchimento dos espaços abertos, com características típicas (drusas, texturas coloformes). Os metais economicamente importantes são o ouro e a prata, sendo esta mais abundante que o ouro. O minério está constituído principalmente por ouro nativo e sulfossais de prata (proustita) (HAYBA et al., 1985), além destes apresentam alguns sulfetos como esfalerita, galena, calcopirita. A ganga é constituída de quartzo e calcita, além de, em menor quantidade, adularia, clorita e fluorita.

Observam-se zonas de alteração hidrotermal bem desenvolvidas, estando a mineralização dos metais preciosos associada com processos de silicificação. Ocorre argilização nas zonas periféricas com formação principalmente de illita-sericita. As rochas encaixantes contêm adulária, (HAYBA et al., 1985).

Estudos microtermométricos em inclusões fluidas em cristais de quartzo indicaram que a temperatura de precipitação dos metais preciosos está compreendida entre 200 e 300 °C, e relaciona-se com o processo de ebulição dos fluidos hidrotermais (LITHERLAND, 1987).

3. ASPECTOS DA ATIVIDADE NO GARIMPO DO OURO DO EQUADOR

As atividades de mineração no distrito mineiro de Zaruma-Portovelo (Figura 4), são na maioria artesanais, carecem de planejamento, e em algumas ocasiões são sub-comerciais, além de gerarem perdas pela baixa percentagem de recuperação do ouro provecam sérios problemas ambientais devido a liberação de metais pesados como Pb, Cu, Cd, Zn, Ag e outros.

Os garimpeiros do Equador, chamados de “petroleros”, para realizar os trabalhos de exploração e beneficiamento, formam sociedades de fato, mas sem sustento legal. Elas são formadas geralmente por cinco a vinte sócios. Uma grande parcela dos garimpeiros trabalha à margem da legislação trabalhista.

Dentro da área de estudo encontram-se os municípios de Zaruma e Portovelo, que contam com todos os serviços básicos. Há também muitos povoados, entre eles Huertas, Malvas, Puente de Buza. A ocupação principal da população é o garimpo e as atividades correlatas à extração do ouro. Ela representa um importante papel sócio-econômico na região, gerando recursos econômicos e emprego.

A agricultura e a agropecuária são também atividades importantes, destacando-se o cultivo de café, arroz, amendoim, milho e a criação de gado bovino, que até a década de 80, foram as principais atividades econômicas da região.

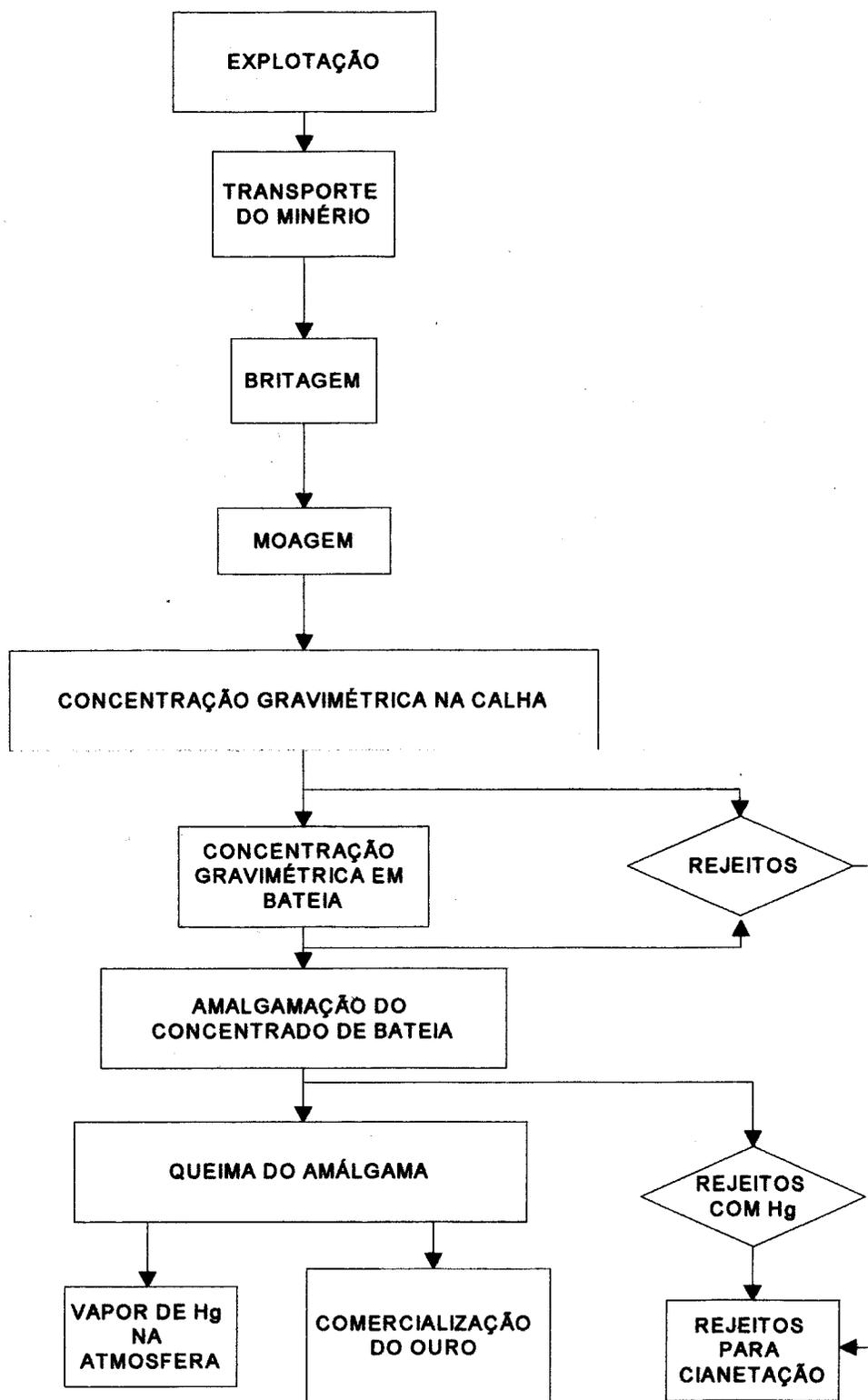


Figura 4 Fluxograma das atividades no garimpo do ouro no distrito mineiro de Zaruma-Portovelo, Equador.

3.1 EXPLOTAÇÃO

A jazida do minério é de natureza primária, hidrotermal, filoneana, e a exploração subterrânea se dá através de galerias (socavones) perpendiculares aos veios de quartzo mineralizados.

Uma vez alcançado o veio, a extração do minério se efetua pelo método de “câmara livre”, pelo qual permanecem pequenos pilares para evitar o desabamento das rochas encaixantes. Em muitos casos são utilizados troncos de madeira como pilares de contenção, em outros lugares é aplicado o método de corte e preenchimento. A escolha dos métodos condiz com as condições econômicas e a experiência dos garimpeiros.

Os trabalhos de abertura e avanço das galerias se realizam em função do tipo de rocha, do seu estado de alteração e resistência e dos recursos econômicos que dispõem os “garimpeiros”. Podem ser usados o ar comprimido em compressores e martelos pneumáticos, ou a força humana e ferramentas manuais, além de explosivos.

As normas mínimas de segurança no trabalho, como da iluminação e ventilação satisfatórias, e da utilização de equipamentos de segurança pessoal, não são seguidas, motivo porquê os garimpeiros são expostos a riscos de vida e enfermidades profissionais.

3.2 TRANSPORTE DO MINÉRIO

Extraído o minério dos filões, este é transportado do interior da mina mais comumente em sacos de juta ou de polietileno, carregados nas costas dos garimpeiros, ou através de carros de mão ou carros de mina empurrados pelos mineiros.

O minério que é extraído do interior da mina, é armazenado próximo de sua saída, até completar um volume suficiente para ser transportado em caminhões pequenos ou “caçambas” para as plantas de beneficiamento, os “Moinhos Tipo Trapiche Chileno” (Figura 5). Em alguns casos este transporte é proporcionado pelo dono do moinho, com a finalidade de atrair clientela; em outros casos é fretado pelos próprios garimpeiros .

3.3 BENEFICIAMENTO DO MINÉRIO

Este processo se inicia com a britagem primária do mineral através de uma britadeira de mandíbula, onde o minério é reduzido a um tamanho de 2 a 5 cm. Em alguns casos, onde as plantas de beneficiamento não contam com britadora, este processo é realizado manualmente com ajuda de uma marreta.

Após o processo de britagem, procede-se a moagem por via úmida, com ajuda de uma roda de ferro. A alimentação do moinho é realizada de forma manual, as descargas de minério moído se dão através de aberturas situadas nos lados do moinho, que estão providas de uma malha entre 60 e 80 mesh. O minério descarregado passa por calhas com carpetes onde se dá a retenção por gravimetria das partículas finas do ouro, como se observa na (Figura 5). Estes carpetes quando estão cheias do minério são esvaziadas em tanques de armazenamento. O minério que não é retido nos carpetes alcança um tanque de sedimentação, de onde é conduzido a tanques para cianetação.

Concluído o processo de moagem, os minerais pesados que foram retidos nas taliscas são submetidos a uma segunda concentração gravimétrica na bateia, com a finalidade de obter um concentrado mais rico em ouro, que é logo amalgamado com o mercúrio (Figura 6).

A recuperação do ouro por meio da gravimetria e amalgamação alcança 35 a 50% do total, daí porque o minério a ser explotado precisa ter teores maiores do que 6 g/t, para que a atividade seja rentável.



Figura 5. Moinho tipo “Trapiche Chileno”



Figura 6. Concentração manual, com bateia, do minério no garimpo de ouro de Zaruma-Portovelo, Equador.

3.4 COMERCIALIZAÇÃO DO OURO

Obtida a esponja de ouro como produto final do processo de extração, este é vendido a compradores particulares e a bancos privados, nas cidades de Zaruma e Portovelo. Nos postos de compra é realizada uma última queima para eliminar pequenas parcelas de mercúrio. Os preços de comercialização do ouro estão sujeitos à oferta e à procura, ou à cotação internacional.

4. USOS, FONTES E COMERCIALIZAÇÃO DO MERCÚRIO NO GARIMPO EQUATORIANO

4.1 USO E FONTES

O mercúrio é utilizado para a separação das partículas finas do ouro do concentrado obtido no processo de beneficiamento do minério primário, através da amalgamação. Depois da etapa de mistura do Hg - Au, esta é envolvida em papel alumínio para ser queimada em pequenas bandejas de metal, na maioria das vezes ao ar livre, utilizando-se um maçarico a gás (Figura 7), ou fogo de lenha. Em alguns casos são utilizadas retortas ou exaustores para recuperar o mercúrio, que são oferecidas pelos donos dos moinhos. Estes equipamentos, apesar de promovidos por entidades estatais e privadas engajadas com a qualidade ambiental, têm pouca aceitação pelos garimpeiros, devido à pouca consciência ambiental e o desconhecimento dos perigos da toxidez do mercúrio. Os garimpeiros resistem ao uso da retorta, alegando ser esta ineficiente por causar perdas de ouro e dar uma coloração escura na esponja do metal, prejudicando a sua cotação no mercado.



Figura 7. Processo de queima com maçarico do amálgama Hg-Au. Ponto de emissão de mercúrio num garimpo de Zaruma-Portovelo, Equador.

Ainda que o mercúrio metálico tenha sido usado em garimpos desde séculos passados, foi a partir do início da década de 80 que este metal passou a ser empregado de maneira indiscriminada nos garimpos de ouro equatorianos. O consumo do mercúrio nos garimpos está associado com a produção garimpeira do ouro, que está fora do controle da fiscalização do governo. Assim, não se tem dados da produção real do ouro, o que impossibilita estimativas da quantidade de mercúrio utilizada neste processo.

De acordo as pesquisas de campo realizadas com os garimpeiros, foi concluído que por cada quilo de ouro produzido são empregados cerca de 1 kg de mercúrio.

Tabela 1. Provas do uso do mercúrio para determinar as perdas em forma líquida e vapor no processo de amalgamação

Amostras	peso do Hg utilizado em g	peso do amálgama em g	peso da esponja de ouro em g	quantidade de Hg evaporado em g	peso do Hg líquido descartado em g	kg de Hg utilizado por kg de Au produzido
1	39,3	75,5	36,3	39,2	0,1	1,09
2	65,5	125,5	59,3	64,2	1,3	1,10
3	33,6	62,0	30,9	31,1	2,5	1,08
4	35,7	75,1	40,4	34,7	1,0	0,88
5	36,0	65,6	32,4	33,2	2,8	1,11
6	42,3	80,0	38,4	41,6	0,7	1,10
7	38,8	77,0	39,6	37,4	1,4	1,02
8	152,8	297,2	150,8	147,2	5,6	1,04

média 1,05: 1 kg Hg-Au

Dos testes se determina que 95 a 97% do mercúrio são liberados para a atmosfera e o restante 3 a 5% é lançado no solo e corpos de água no momento da amalgamação. Estes valores são comparados com os obtidos por LACERDA et al. (1987), que calcularam as perdas do mercúrio para o ambiente em garimpos do rio Madeira, onde o ouro é extraído de sedimentos ativos do rio. Os cálculos determinaram que 55 a 60% do mercúrio foram liberados para a atmosfera em forma de vapor, enquanto 40 a 50% foram perdidos no rio como mercúrio metálico líquido durante o processo de amalgamação.

Segundo CODIGEM-DINAMI (1991), a produção nacional de ouro do Equador é de 12,5 t/ano e, de acordo com os dados mostrados na Tabela 1, estariam sendo lançadas aos diferentes compartimentos ambientais aproximadamente 13,5 t de mercúrio nas diferentes áreas onde se realiza a exploração do ouro pelos garimpeiros. Particularmente na área de estudo a produção

estimada de ouro é de 3 t/ano, dessa forma, estariam sendo lançadas 3,3 t/ano de Hg nos diferentes compartimentos ambientais da área de estudo.

A garimpagem do ouro na República do Equador a partir de inícios da década de 1980, tornou-se uma fonte de contaminação de mercúrio e outros metais pesados, especialmente nas províncias do sul do país como é o caso de El Oro, Zamora Chinchipe e Azuay onde estão localizadas a maioria das áreas de garimpagem.

Os procedimentos empregados na amalgamação nos garimpos de ouro do Equador podem ser classificados em duas categorias. Uma primeira é realizada de forma manual, utilizando uma bateia de 70 cm de diâmetro, onde é colocado o concentrado final dos metais pesados e adicionada quantidades de mercúrio gradualmente, segundo o comportamento e quantidade de ouro presente no concentrado, para logo, com ajuda de uma pedra, proceder a amalgamação através de movimentos circulares (Figura 8). Uma segunda é realizada através de tambores (chanchãs) amalgamadores, onde é colocado o concentrado de metais pesados e adicionado o mercúrio. Terminada a operação de amalgamação, o amálgama é separado com o auxílio de uma bateia como se ilustra na Figura 9.



Figura 8. Processo de amalgamação manual do ouro-mercúrio do concentrado de bateia no garimpo de Zaruma-Portovelo, Equador.

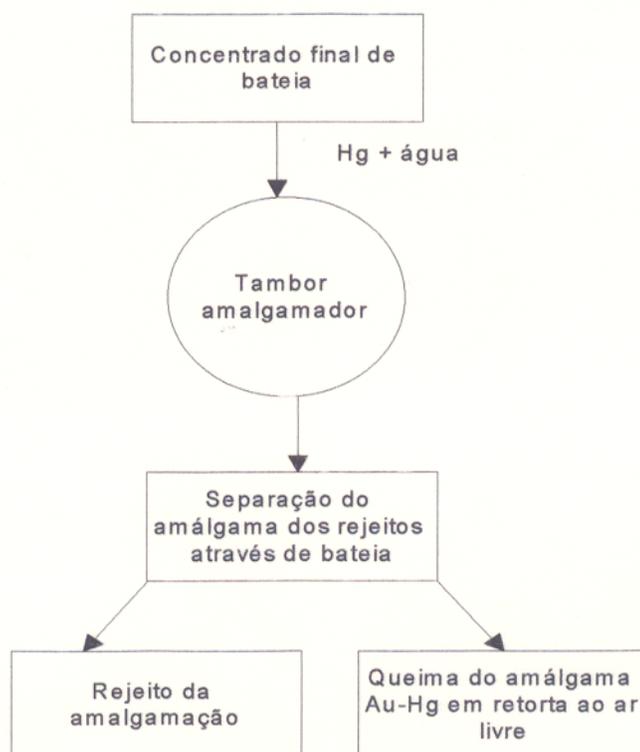


Figura 9. Fluxograma do processo de amalgamação no sistema mecanizado de tambores, garimpos em Zaruma-Portovelo, Equador.

Segundo LACERDA & SALOMONS (1992), o Fator de Emissão (FE quantidade de mercúrio liberado para o ambiente para produzir 1,0 kg de Ouro) nas regiões de garimpos da Amazônia brasileira, é muito variável dependendo do local, do minério, de sua concentração e do processo de extração.

Neste contexto, com base no trabalho de campo realizado na área de estudo se determina que o fator de emissão (FE) no garimpo de Zaruma - Portovelo é aproximadamente de 1,1 kg de Hg por cada 1,0 kg de ouro produzido. Estes valores foram comparados com os observados por Mallas & Benedito *apud* LACERDA & SALOMONS, (1992) em garimpos de ouro do estado do Pará, onde o ouro é extraído do solo, para onde são relatados valores de 2 a 4 kg de mercúrio por quilograma de ouro produzido.

Alguns autores tem estudado a emissão do mercúrio para os diferentes compartimentos ambientais durante o processo de extração. No caso da presente pesquisa, trata-se de esquematizar um diagrama do ciclo do mercúrio para os garimpos de ouro do Equador, conforme ilustrado na Figura 10.

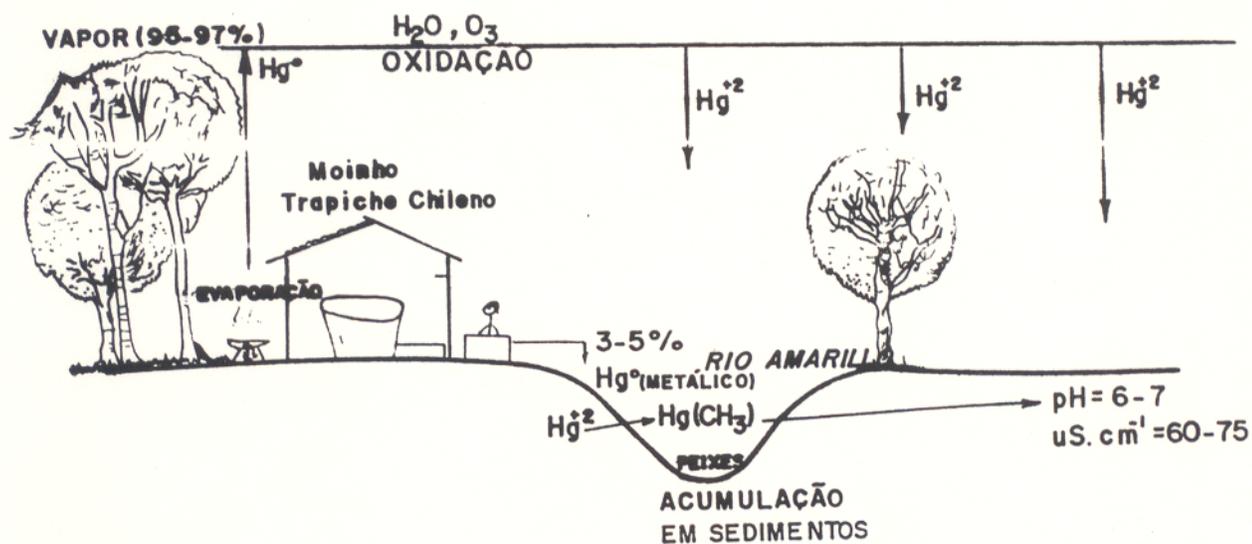


Figura 10. Ciclo do mercúrio no ecossistema de garimpos de ouro de República do Equador. Com base em LACERDA et al. (1987)

4.2 COMERCIALIZAÇÃO DO MERCÚRIO

De acordo com os registros fornecidos pelo Banco Central do Equador e pelos comerciantes do mercúrio, entre eles o setor odontológico, a venda de produtos químicos e os fabricantes de plásticos, as importações sofreram um incremento substancial a partir de 1990, tendo seu pico máximo em 1991 (Figura 11).

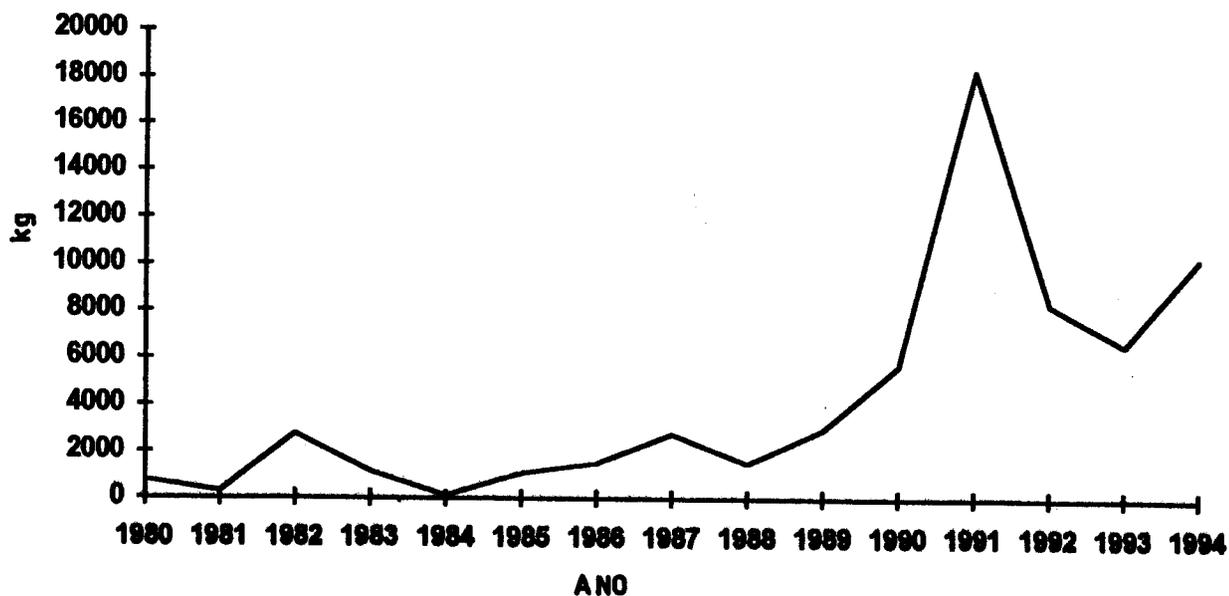


Figura 11. Diagrama de distribuição das importações de mercúrio na República do Equador (fonte Banco Central do Equador).

A produção anual de ouro no Equador é estimada em 12,5 t/ano (CODIGEM-DINAMI, 1991). Observando a Figura 11 deduz-se que o mercúrio metálico usado na atividade garimpeira não aparece incluído nas estatísticas oficiais. Acontece que a comercialização de mercúrio contrabandeado é feita livremente nas áreas de garimpos pelos fornecedores de insumos mineiros. Daí a discrepância entre mercúrio oficial entrado no país e o utilizado nos garimpos para a produção do ouro compatível com a sua estrutura física e de pessoal.

5 MÉTODOS

5.1 MÉTODOS DE CAMPO

O trabalho de campo foi executado entre 20 de janeiro e 5 de fevereiro de 1995, no final da estação seca (verão) e início da estação de inverno, quando a atividade garimpeira é maior. Foram coletadas amostras de sedimentos de correntes, solos e rejeitos de mineração, ao longo dos rios Amarillo e Calera e dos riachos Arcapamba, Zaruma Urco, Matalanga e Onda. Na Figura 12 observa-se os pontos de amostragem.

Os sedimentos de fundo foram coletados com a mão, embalados em sacos plásticos rotulados, tendo-se o cuidado de compor a amostra de vários pontos próximos no local de amostragem, com a finalidade de aumentar sua representatividade. A quantidade coletada foi de aproximadamente 1,0 kg. Durante a amostragem o saco é batido suave e continuamente a fim de separar a água que é descartada, para logo depois ser hermeticamente fechado e transportado.

As amostras de solo foram coletadas de pontos muito próximos dos pontos de amostragem de sedimento, com a mão ou ajuda de uma pequena pá, dos 10 cm superficiais mais ricos em matéria orgânica.

De cinco pontos foram colhidas amostras em perfis de solos em intervalos de 2 cm, até 14 cm de profundidade.

Também foram coletadas 4 amostras de rejeitos provenientes dos processos de beneficiamento do minério, sendo uma do produto de tratamento gravimétrico, duas dos rejeitos de cianetação e uma do rejeito de amalgamação.

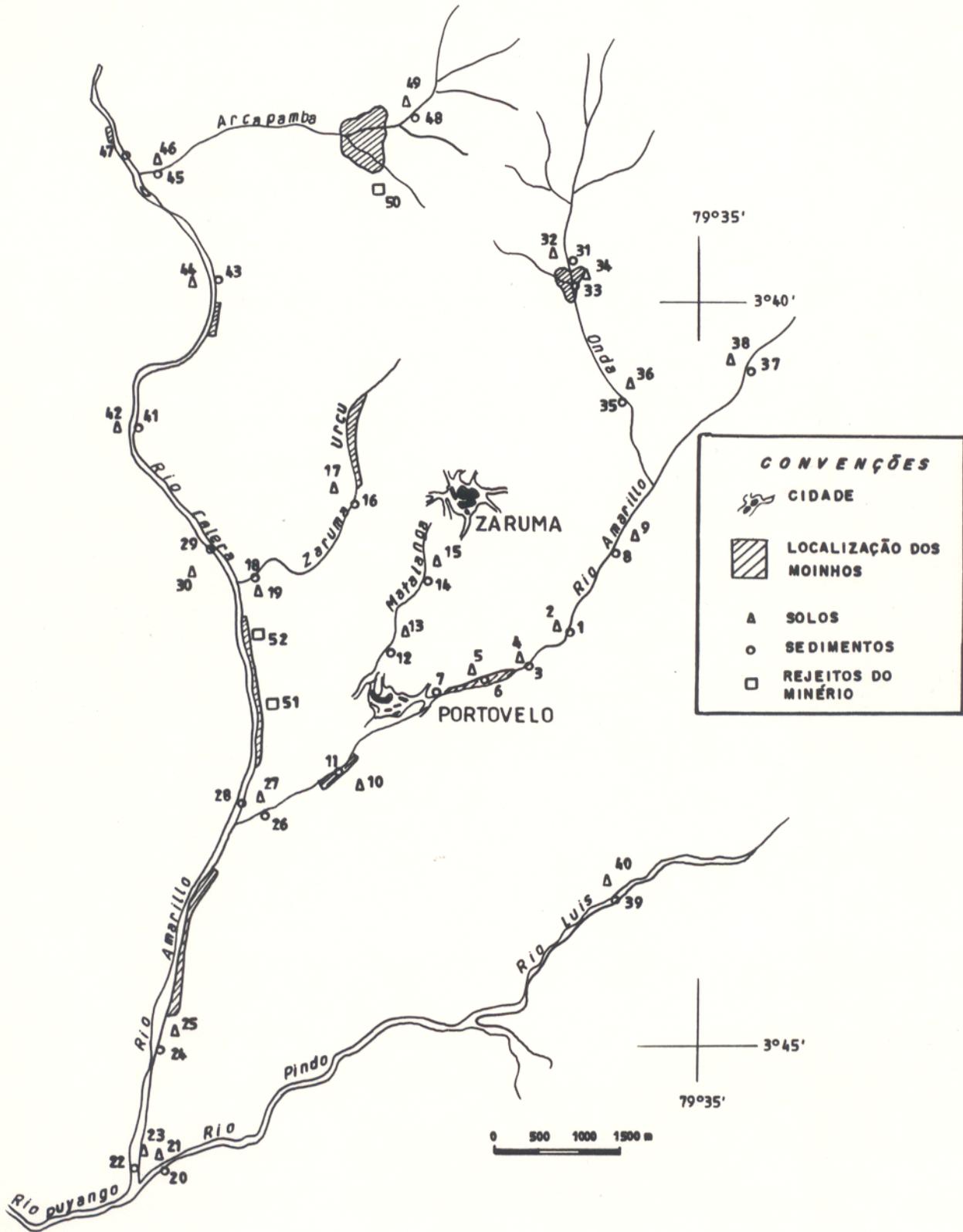


Figura 12-Mapa de localização dos pontos de amostragem

Todas as amostras coletadas foram secas na sombra a temperatura ambiente, peneiradas à 80 mesh, homogeneizadas e quartejadas até uma porção de 200 g.

5.2 TÉCNICAS DE LABORATÓRIO

5.2.1 Fluorimetria Atômica de Vapor Frio

A dosagem de mercúrio total nas amostras de sedimento, solo e rejeitos de mineração seguiu o método específico de SPEQ. *apud* DMYTRIW *et al.*, (no prelo). Ela consiste na digestão química das amostras, que segue os seguintes passos: em 0,1 g da amostra homogeneizada é transferida a um tubo de ensaio de 25 ml, posteriormente é adicionada uma solução de ácido nítrico e clorídrico 10:1; o tubo é tampado e colocado em banho de areia a uma temperatura de 120° C por 6 horas. Da solução fria é tomada uma alíquota de 0,5 ml que é diluída com 4,5 ml de água mineral*, para logo ser levada à leitura no aparelho de fluorimetria atômica de vapor frio (FAVF).

5.2.2 Espectrofotometria de Absorção Atômica.

Os metais Cd, Cu, Pb e Zn, foram analisados num espectrofotômetro de absorção atômica (EAA) Perkin Elmer 400. A abertura da amostra foi parcial. Foi pesado 1,0 g da amostra homogeneizada, adicionados 10 ml de ácido clorídrico 1 M em tubos de ensaio que, hermeticamente fechados, sofreram agitação mecânica por 24 horas. Depois a solução foi

* No Laboratório de Santarém PA, na falta de água purificada em laboratório livre de Hg, a água mineral comercial apresenta como uma alternativa satisfatória (Ricardo Bezerra, Laboratório da UFPA, Santarém, PA).

centrifugada a 1.500 rpm durante 5 minutos e transferida para frascos adequados à leitura no EAA.

5.2.3 Difração de Raios X (DRX)

O método utilizado é do pó, que consiste em prensar em uma lâmina específica compacta, sendo utilizado cerca de 0,5 g da amostra secada a 50 °C, homogeneizada.

A composição mineralógica foi determinada no difratômetro de raios X Philips Goniômetro PW 3710 com gerador 45kv/40mA , tubo de Cu e monocromador gráfico.

Para a identificação dos minerais das amostras, foi empregado programas computacionais e técnica manuais.

5.2.4 Determinação de Carbono Orgânico em Sedimentos de Fundo e Solos

A quantidade de carbono orgânico nos sedimentos e solos foi determinada através do seguinte método proposto por GAUDETTE & FLIGHT (1974);

1. São pesadas 0,2 g de amostra e transferidos para um erlenmeyer de 500 ml. Em seguida, adiciona-se 10 ml de $K_2Cr_2O_7$ 1 N na amostra, e mistura-se o todo através de movimento giratório;
2. A seguir são adicionados 20 ml de H_2SO_4 concentrado à solução, e misturados através de rotação suave por um minuto, para assegurar uma mistura completa dos reagentes com a amostra e evitar o contato excessivo com as paredes do frasco. Após esta etapa, a mistura descansa por 30 minutos;

3. Decorridos os 30 minutos, a solução é diluída em um volume de 200 ml com água destilada, seguido da adição de 10 ml de H₃PO₄ 85%, 0,2 g de NaF e 15 gotas de indicador difenilamina;
4. Por último a amostra é titulada com uma solução de sulfato ferroso amoniacal 0,5 N.

Os resultados são calculados pela equação:

$$\% \text{ CARBONO ORGÂNICO} = 10 (1 - T/S) (1,0N(0,0030) (100/W)$$

onde

T = Volume (ml) de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra,

S = Volume (ml) da solução ferrosa gasto na sua padronização contra 10 ml de K₂Cr₂O₇ 1,0 N.

1,0 N = Normalidade do K₂Cr₂O₇

10 = Volume do K₂Cr₂O₇, em ml

W = Peso da amostra em gramas

As concentrações de carbono orgânico obtidas das análises são convertidas para matéria orgânica multiplicado-se por uma constante de 2,0 correspondente a solos de vegetação permanente (floresta), segundo DUCHAUFOR (1995).

5.2.5 Análise Granulométrica

As amostras homogeneizadas foram peneiradas a seco com um equipamento apropriado, de acordo com as normas americanas ATM, para as frações <80 mesh ate <230 mesh.

A separação da fração argila (<2 um) das amostras foi por via úmida segundo Mackenzi *apud* BRINDLEY & BROWN, (1980). O procedimento consiste em misturar a amostra com água destilada em um béquer, agitá-la por alguns minutos com um bastão de vidro, e posterior

centrifugação a 1.000 rpm durante 5 minutos. Logo após esta operação, toma-se uma alíquota do material em suspensão que é pipetado sobre uma lâmina de vidro. A amostra é posta à secar à temperatura ambiente, para logo ser analisada por difração de raios X.

5.2.6 Precisão

O controle da precisão das análises química foi feito através de duplicatas de 5% das amostras, assim como a leitura em duplicata de todas as amostras para os elementos químicos Hg, Pb, Zn, Cd e Cu. Um exemplo é apresentado na Tabela 2, onde é mostrada a variação dos resultados obtidos.

Tabela 2. Resultados obtidos para as análises químicas de duas alíquotas da amostra SC-3 de sedimentos de fundo do distrito mineiro de Zaruma-Portovelo.

elemento	unidade	alíquota 1	alíquota 2	variação %
Hg	ppb	611	603	-1,3
Pb	ppm	76	83	+9,2
Zn	ppm	92	88	-4,3
Cu	ppm	6,5	7	+8,6
Cd	ppm	6,5	7	+7,7

5.2.7 Tratamento Estatístico

Um dos aspectos essenciais que compete ao estudo da geoquímica refere-se à distribuição dos elementos químicos na crosta terrestre, o que é investigado através da coleta e análises químicas de um número considerável de amostras como sedimento, solos, águas, rochas, minérios,

etc. Isso resulta em um grande número de resultados, que precisam ser tratados adequadamente através de métodos estatísticos. Os parâmetros estatísticos de maior importância nos estudos geoquímicos de prospecção e ambientais são os valores máximos e mínimos, a média, o desvio padrão, *background* e *threshold*.

Outro parâmetro de significativa importância a ser considerado é o coeficiente de correlação de Pearson, que nos permite avaliar o grau de dependência entre duas variáveis através de uma matriz de correlação linear a qual varia entre -1 e +1.

Para a determinação dos valores limiares e de *background*, assim como os tipos de distribuições dos resultados obtidos para cada elemento analisado, que foram agrupados em histogramas de frequências segundo GARRET (1984), e para o cálculo do número de intervalos de classe (N_{IC}) foi usada a fórmula proposta por Burgess:

$$N_{IC} = 1 + 3,3 \log N_A$$

Onde N_A corresponde ao número de amostras. Na análise estatística dos dados pretende-se obter uma distribuição semelhante à curva de Gauss. Como isso nem sempre ocorre, em alguns casos é necessário se transformar os dados logaritmicamente e eliminar os valores considerados como *outliers*. Obteve-se dois tipos de distribuições unimodais e bimodais. No caso das distribuições bimodais, os valores agrupados na segunda população são considerados como anômalos e os valores agrupados na primeira população são os mais baixos, considerados como de *background*, a exemplo da proposta de LEPELTIER (1969), SINCLAIR (1974).

Para cada um dos tipos de histogramas foram desenvolvidos uma curva de frequências acumuladas. Esta curva quando plotada em papel de probabilidade, define uma reta quando se trata de uma distribuição unimodal e, quando apresenta uma inflexão, trata-se de uma distribuição bimodal. Os valores limiares foram calculados usando-se a fórmula proposta por HAWKES & WEBB (1962), LEPELTIER (1969) e SINCLAIR (1974).

$$t = X \pm 2S$$

$$t = \textit{threshold} \text{ (valor limiar)}$$

$$X = \text{média}$$

$$S = \text{desvio padrão}$$

6. IMPORTÂNCIA DAS ANÁLISES DE SEDIMENTOS NO MONITORAMENTO AMBIENTAL

Através dos processos naturais ou antropogênicos, são liberadas para o meio ambiente diferentes espécies químicas, entre elas os metais pesados, na forma dissolvida. Estas espécies, sob muitas situações, não permanecem por muito tempo em solução, devido às reações de troca iônica, mudanças nas condições físico-químicas do meio, complexação com as diferentes espécies particuladas em suspensão e sedimentos de fundo.

Desta maneira, a investigação de metais pesados em sedimentos, de forma geral, é muito proveitosa, porque os sedimentos funcionam como um meio acumulador para as espécies e complexos químicos, apresentando concentrações de elementos da ordem de 1.000 a 10.000 vezes maior que a quantidade associada à fase aquosa (FÖRSTNER & WITTMANN, 1983).

O estabelecimento dos níveis de metais pesados em sedimentos é um procedimento comum na detecção de fontes de contaminação em sistemas aquáticos. Apesar destes níveis não representarem a extensão da intoxicação, eles podem ser usados como um aspecto importante em estudos comparativos. Além destas fontes, podem ser detectados muito tempo depois da entrada do contaminante ter ocorrido (BRABO, 1992). Outro importante fato com relação aos estudos em sedimentos é a possibilidade de observar o desenvolvimento da intensidade da contaminação através de monitoramento periódicos destes materiais.

Os sedimentos de fundo e clásticos em suspensão, devida a sua capacidade de adsorver metais pesados, têm sido muito utilizados como indicadores de poluição dos ecossistemas aquáticos por diferentes pesquisadores, como, por exemplo, FÖRSTNER & WITTMANN (1983), SALOMONS & FÖRSTNER (1984), DUINKER (1986), FÖRSTNER (1986), FÖRSTNER (1990), JORDÃO *et al.* (1990) e MALM *et al.* (1990).

Neste estudo foi coletado um total de 33 amostras entre sedimentos de fundo e rejeitos de garimpagem. O sedimento coletado no leito dos rios e riachos mostra uma granulometria grossa, coloração amarelo-asbranquiçada e pouca matéria orgânica. As amostras de rejeitos são de granulometria fina, apresentam coloração cinza e alto conteúdo de minerais pesados.

7. RESULTADOS

7.1 DISTRIBUIÇÃO DOS METAIS PESADOS Hg, Pb, Cd, Zn e Cu NOS SEDIMENTOS DE FUNDO DAS DRENAGENS DOS RIOS AMARILLO E CALERA.

As amostras de sedimentos de fundo coletados nos rios Calera e Amarillo apresentam características muito semelhantes tanto na distribuição granulométrica como na composição mineralógica dos sedimentos.

Na amostra SC-55 do rio Calera, nos sedimentos areno-siltosos a fração argila constitui aproximadamente 5,22%, a fração silte 23,73% e a fração areia 70,53%. Na amostra SC-32A do rio Amarillo, também areno-siltosos a fração argila constitui aproximadamente 2,79%, a fração silte 18,58% e areia 78,11%. Essas amostras são constituídas predominantemente por quartzo, illita, esmectita e caolinita e, em menores proporções por plagioclásio e k-feldspato.

A semelhança na composição mineralógica, assim como na distribuição granulométrica destas amostras, deve-se ao fato dos rios estarem instalados predominantemente sobre o mesmo tipo de rochas vulcânicas andesíticas da Formação Celica. A baixa porcentagem de sedimentos argilosos se deve ao relevo montanhoso e a conseqüente alta energia das águas dos rios.

Os parâmetros estatísticos calculados a partir dos resultados das análises químicas dos sedimentos de corrente na área de Zaruma- Portovelo são apresentados na Tabela 3. As amostras coletadas nos rios Amarillo, Luis e Pindo e riacho Arcapamba serviram como referência de *background* da região.

Tabela 3. Parâmetros estatísticos básicos para os metais pesados analisados nos sedimentos de fundo da área de estudo.

Elemento	Unidade	transf.	%Popula.	Média	Des. Pad.	Threshold
Hg	ppb	Aritmet.	100	576	246	822
Pb ¹	ppm	Aritmet.	73	446	362	808
Pb ²	ppm	Aritmet.	27	1882	358	2240
Cd ¹	ppm	Log.	30	7	4	11
Cd ²	ppm	Log.	70	35	14	49
Zn	ppm	Aritmet.	100	260	102	362
Cu ¹	ppm	Log.	32	43	31	74
Cu ²	ppm	Log.	68	214	104	318

1) 1 e 2 estão para as populações 1 e 2

7.1.1 Mercúrio

Os resultados das análises para Hg_(total) foram tratados aritmeticamente, obtendo-se uma distribuição unimodal (Anexo A) com um valor médio de 576 ppb, que é aproximadamente a dobro do valor de *background* local de 225 - 267 e 264 ppb das amostras SC-43, SC-40 e SC-66 dos rios Luis e Amarillo e riacho Arcapamba, tomadas em locais considerados como não poluídos, assim como também dos valores publicadas por TUREKIAN & WEDEPOHL (1961); FÖRSTNER & WITTMANN (1983); HACON (1990); Mitra *apud* FERNANDES *et al.* (1991), que consideram valores abaixo de 200 ppb o *background* de mercúrio total em sedimentos de fundo. O valor limiar de 822 ppb obtido para o Hg, separa três amostras anômalas SC-14, SC-18, SC-28, SC-29, SC-33, SC-55, SC-58, SC-61 e SC-64 (Figura 13, Tabela 4).

É importante notar que 77% das concentrações de $Hg_{(total)}$ encontram-se acima do valor de *background*, tendo procedência, a maior parte, do rio Calera e dos seus afluentes riacho Arcapamba e riacho Zaruma Urco. Isso reflete a maior quantidade de moinhos (plantas de beneficiamento do minério) localizadas ao longo destas drenagens. Nestes moinhos o mercúrio é amalgamado com o ouro e liberado na forma líquida, vindo a depositar-se.

7.1.2 Chumbo

A distribuição do Pb é aritmética bimodal (Anexo B), onde 72% têm valor médio de 446 ppm, acima 12 vezes o valor médio (11 - 58 ppm) de *background* local, obtidos das amostras SC-43, SC-20, SC-40 e SC-66. Na segunda população, com uma média de 1.882 ppm, os valores são considerados extremamente altos com relação aos valores de *background* publicados por FÖRSTNER & WITTMANN (1983), 30 ppm e TUREKIAN & WEDEPOHL (1961), 20 ppm.

O valor limiar de 2240 ppm para o Pb separa duas amostras anômalas (SC-16, SC-24, SC-33, SC-58 e SC-61, Figura 13, Tabela 4), sendo importante assinalar que 73% do total das amostras apresentam valores altos comparados aos valores de *background*. A maioria destas amostras concentra-se no rio Calera, na margem onde se localizam moinhos e plantas de cianetação, de onde são lançados de forma direta os rejeitos do tratamento do minério polimetálico explotado na área de estudo.

7.1.3 Cádmió

O cádmio apresenta uma distribuição logarítmica bimodal (Anexo C). Uma população com 30% das amostras, com média de 7 ppm, está acima do intervalo do *background* local (2 - 5 ppm). Estes valores excedem em muito os valores de 0,3 ppm publicados por TUREKIAN & WEDEPOHL (1961) e FÖRSTNER & WITTMANN (1983). Uma segunda população, com 70% do total, tem uma elevada média de 35 ppm.

O valor limiar de 49 ppm para Cd separa as amostras SC-14, SC-16, SC-22, SC-24, SC-28, SC-29, SC-55, SC-58 e SC-61 como anômalas (Figura 13, Tabela 4). Os valores mais altos encontram-se nas amostras tomadas no rio Calera e afluentes, assim como nos pontos de amostragem localizados próximos às plantas de beneficiamento do minério.

7.1.4 Zinco

O Zn apresenta uma distribuição unimodal (Anexo D), com média de 260 ppm. É cerca de duas vezes maior de que o valor de *background* para sedimentos, 91 ppm, publicado por TUREKIAN & WEDEPOHL (1961) e 115 ppm, de FÖRSTNER & WITTMANN (1983).

O valor limiar de 362 ppm para o Zn separa as amostras SC-16, SC-22, SC-24, SC-55, SC-58 e SC-64 como anômalas (Figura 13, Tabela 4). Por outro lado, é importante destacar que 81% dos dados encontram-se de 2 e 3 vezes acima dos valores de *background* de zinco citados na literatura.

7.1.5 Cobre

O cobre apresenta uma distribuição logarítmica bimodal (Anexo E), com uma população de 32% de valores baixos e média de 43 ppm, maior do que o *background* local (7 - 36 ppm) e esta dentro do intervalo do *background* para sedimentos de FÖRSTNER & WITTMANN (1983), (51ppm), e SALOMONS & FÖRSTNER (1984), (31ppm). Uma segunda população com média de 214 ppm, e um valor limiar de 318 ppm, distingue as amostras SC-16, SC-28, SC-33, SC-55 e SC-64 como anômalas. (Figura 13, Tabela 4).

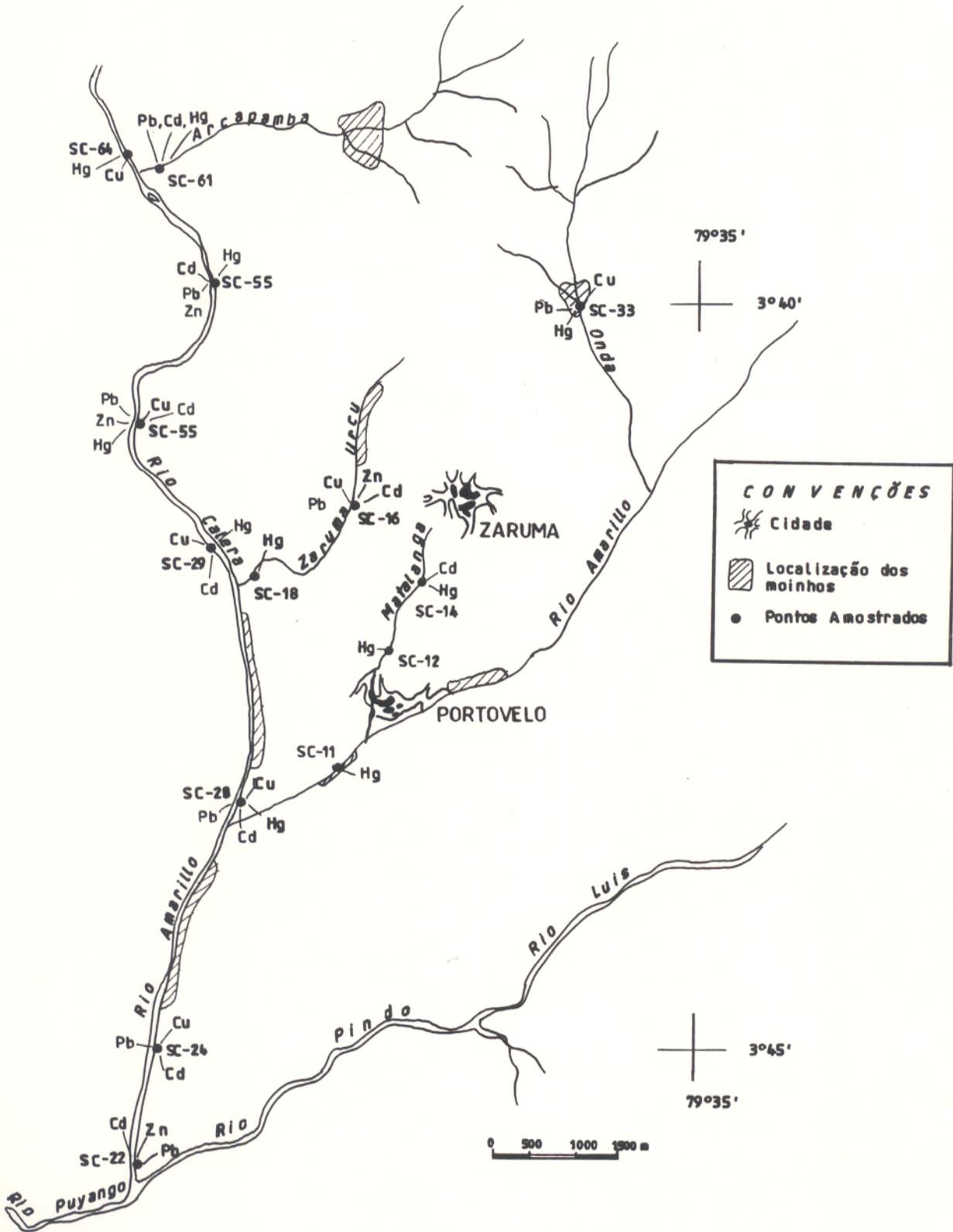


Figura 13 - Mapa de anomalias dos elementos Hg, Cu, Cd, Zn e Pb analisados nos sedimentos de fundo dos Rios Amarillo e Calera.

Tabela 4. Concentração dos metais pesados Hg em ppb, Zn, Pb, Cu e Cd em ppm e matéria orgânica em %, nos sedimentos de fundo das drenagens da área de estudo.

Pontos de Amostragem	Amostra	Pb	Zn	Cd	Cu	Hg	M. O.
1	SC-1	45	99	6	29	415	0,38
3	SC-3	76	92	6	58	611	0,90
6	SC-6	408	169	17	119	311	0,50
7	SC-7	464	253	31	132	577	0,59
8	SC-8	87	89	5	43	370	0,21
11	SC-11	346	205	5	120	723	0,16
12	SC-12	394	167	21	144	724	0,54
14	SC-14	438	288	45	153	865	0,85
16	SC-16	1524	442	60	372	768	1,11
18	SC-18	621	138	3	205	563	0,00
20	SC-20	21	65	2	7	303	0,63
22	SC-22	525	456	82	252	318	0,60
24	SC-24	2057	368	73	276	659	0,79
26	SC-26	454	218	37	182	632	0,63
28	SC-28	1414	263	53	303	1637	0,32
29	SC-29	970	298	42	276	942	0,21
31	SC-31	762	234	28	42	228	1,50
33	SC-33	1904	203	40	1122	790	0,84
35	SC-37	21	79	6	150	676	0,59
37	SC-40	11	63	4	12	267	0,68
39	SC-43	58	70	3	21	225	0,27
41	SC-55	1793	314	44	363	835	0,73
43	SC-58	1989	306	42	279	905	0,37
45	SC-61	2496	252	43	261	1219	0,73
47	SC-64	478	361	36	325	854	0,27
48	SC-66	47	85	8	36	264	1,85

7.2 VARIABILIDADE DOS RESULTADOS

Nos pontos de amostragem 6, 16 e 45 foram coletadas as amostras SC-6A, SC-6B, SC-6C; SC-16A, SC-16B, SC-16C; SC-61A, SC-61B e SC-61C, para avaliação da variabilidade das concentrações de metais pesados dos sedimentos. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5 e os valores medio e desvio padrão (Tabela 6), constatou-se que uma mesma amostra pode apresentar variações significativas dos metais Hg, Pb, Zn, Cd e Cu. Tais variações podem ser explicadas pela mudança no conteúdo de sulfetos na fração detrítica, de onde são liberados os metais pesados. O conteúdo de minerais argilosos e de matéria orgânica, que tem a propriedade de adsorver os metais, também pode estar contribuindo, em menor escala, para essas variações.

Os sedimentos de fundo funcionam como uma “armadilha” na retenção de metais traços, através da complexação com substâncias orgânicas o inorgânicas tais como os oxi-hidróxidos. Loring *apud* BRABO (1992).

Tabela 5. Resultados das análises em triplicata de metais pesados Hg em ppb, Zn, Cd, Pb e Cu, em ppm de sedimentos de fundo das drenagens da área de estudo.

Ponto de Amostragem	Amostra	Hg	Zn	Pb	Cd	Cu
6	SC-6A	311	169	408	17	119
	SC-6B	384	96	243	15	131
	SC-6C	374	150	240	13	97
16	SC-16A	768	442	1524	31	372
	SC-16B	920	228	1247	25	229
	SC-16C	783	260	999	25	399
45	SC-61A	1219	252	2496	43	261
	SC-61B	854	256	3568	48	262
	SC-61C	1111	385	3687	58	276

Tabela 6. Resultados obtidos do tratamento estatístico dos dados das amostras analisadas em triplicata de sedimentos de fundo.

Amostra	Elemento	Media	Desvio Padrão ±
SC-6	Hg	356	39
	Zn	138	38
	Pb	297	96
	Cd	15	2
	Cu	115	17
SC-16	Hg	823	83
	Zn	310	115
	Pb	1256	262
	Cd	27	3
	Cu	333	91
SC-45	Hg	1061	187
	Zn	297	75
	Pb	3250	655
	Cd	49	7
	Cu	266	8

7.3 REJEITOS DE GARIMPAGEM.

Os resultados das análises para os metais pesados Hg, Pb, Zn, Cd e Cu, realizados nas amostras de rejeito do processo de gravimetria DG-69, do processo de amalgamação DA-70 e do processo de cianetação DC-71 e DC-73, são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Concentração dos elementos químicos Pb, Zn, Cd, e Cu em ppm e Hg em ppb, nas amostras de rejeitos da garimpagem.

Ponto de Amostragem	Amostra	Pb	Zn	Cd	Cu	Hg
50	DG-69	935	824	4	348	2020
50	DA-70	1796	853	3	8861	21780
51	DC-71	1347	795	16	1583	1087
52	DC-73	1545	908	12	1868	955

Os resultados obtidos mostram uma maior concentração de mercúrio na amostra DA-70, coletada diretamente no rejeito de amalgamação. Esta tendência é lógica, uma vez que neste tipo de rejeito o mercúrio se encontra em estado líquido (Hg^0), como gotículas. Isto já foi observado por outros pesquisadores (ANDRADE *et al.*, 1988; CETEM, 1989; e LACERDA, 1991).

7.4 METAIS EM SEDIMENTOS E GRANULOMETRIA

As variações das concentrações de metais das diversas frações granulométricas das amostras de sedimentos de fundo (SC-11, SC-18, SC-28) e de solos (SO-5 e SO-34) são apresentadas na Tabela 8. Os intervalos granulométricos escolhidos para realizar as análises químicas foram os seguintes: 80 - 120 mesh, 120 - 230 mesh, <230 mesh e a fração total >80 mesh. Na Figura 14a,b, representam-se as variações das concentrações dos metais Hg, Pb, Zn, Cd e Cu nas diferentes frações. Observa-se que na maioria das amostras a concentração dos metais aumenta à medida que diminui o diâmetro das partículas. Este comportamento dos metais em se acumular preferencialmente nas frações mais finas. Já era esperado, como consequência da grande

capacidade de adsorção, co-precipitação e complexação dos argilo-minerais predominantes nas frações mais finas (GIBBS, 1977; TESSIER *et al.*, 1984 e MOORE *et al.*, 1989),.

A tendência de maiores concentrações nas frações mais finas é uma característica própria de elementos iônicos, hidromórfos e fixados por adsorção (BRABO, 1992).

A avaliação das concentrações de metais em frações granulométricas é útil para a obtenção de melhores contrastes entre *background* e anomalia.

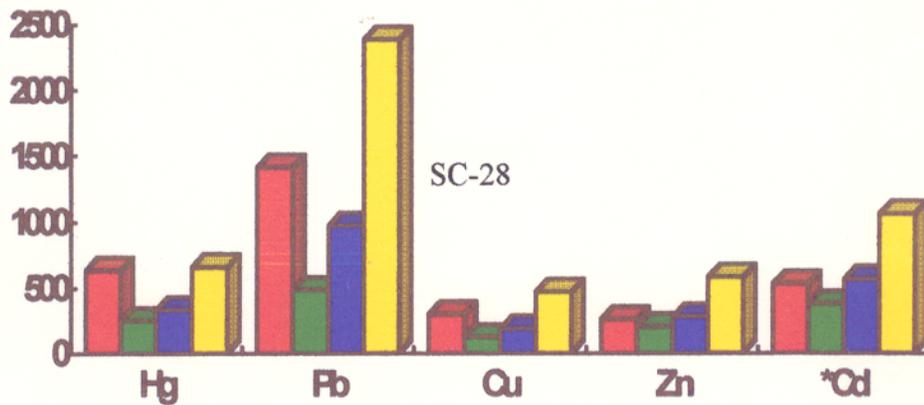
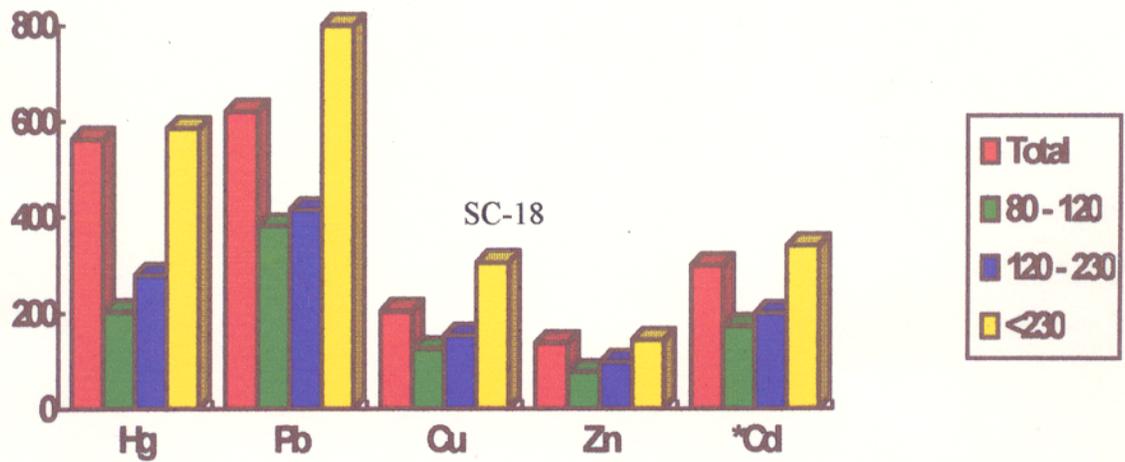
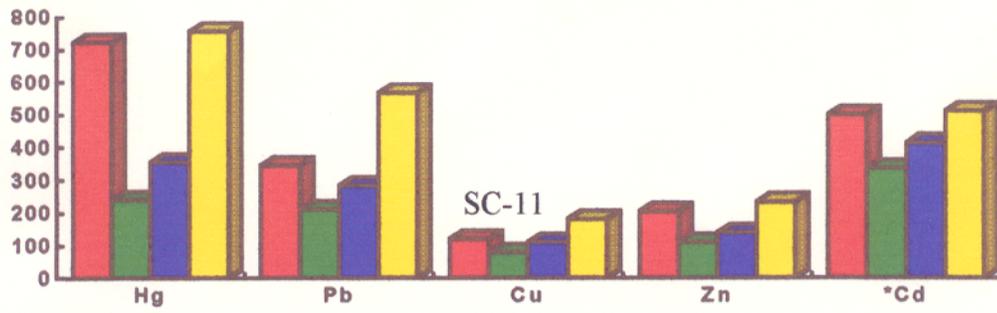


Figura 14a. Variação da concentração dos metais pesados Hg, Pb, Cu, Zn e Cd em quatro frações granulométricas de sedimentos de fundo.
*Cd x 100

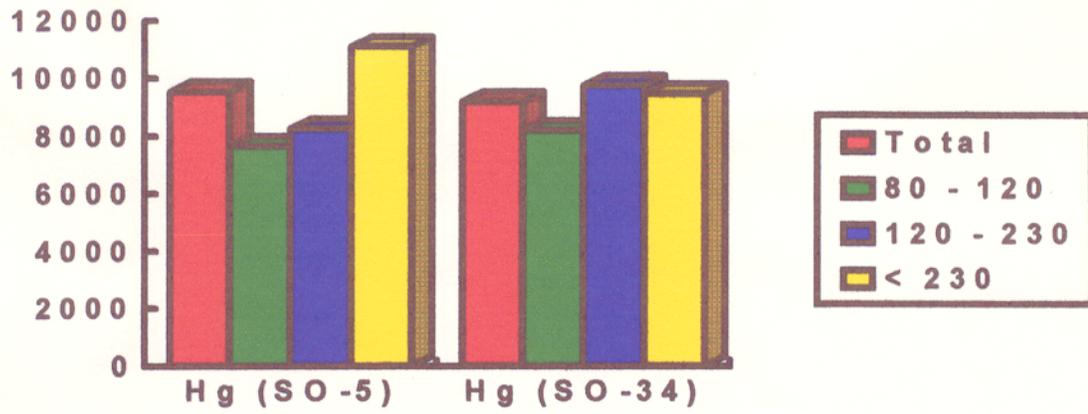


Figura 14b. Variação da concentração de Hg(total) em quatro frações granulométricas de solos

Tabela 8. Concentrações dos metais pesados Hg em ppb; Pb, Cu, Zn e Cd em ppm segundo a granulometria das amostras de solo (SO) e de sedimentos de fundo (SC).

Ponto de Amostragem	Amostra	tamanho do grão	Hg ppb	Pb ppm	Cu ppm	Zn ppm	Cd ppm
11	SC-11	Total	723	346	120	205	5,00
	A	80 - 120	241	213	79	110	3,36
	B	120 - 230	355	285	111	140	4,14
	C	< 230	756	566	182	235	5,11
18	SC-18	Total	563	621	206	138	3,00
	A	80 - 120	204	381	126	79	1,74
	B	120 - 230	279	416	156	99	2,00
	C	<230	585	800	307	145	3,40
28	SC-28	Total	637	1414	303	263	5
	A	80 - 120	254	490	125	206	4
	B	120 - 230	335	974	191	284	6
	C	<230	661	2388	472	587	10
5	SO-5	Total	9546				
	A	80 - 120	7659				
	B	120 - 230	8254				
	C	<230	11104				
34	SO-34	Total	9207				
	A	80 - 120	8191				
	B	120 - 230	9757				
	C	<230	9475				

8. DISCUSSÃO

A Tabela 5 mostra os resultados das análises da fração móvel ou trocável, que compreendem os metais adsorvidos nos argilo-minerais, hidróxidos de manganês e ferro, matéria orgânica do sedimento de fundo das amostras coletadas nas drenagens do distrito mineiro de Zaruma Portovelo. Na Figura 13 observam-se os valores anômalos dos metais pesados Hg, Pb, Zn, Cd e Cu. A maior concentração dos metais pesados ocorre nas drenagens do rio Calera e riachos afluentes Arcapamba e Zaruma-Urco, onde se localizam muitas plantas de beneficiamento do minério, tanto por gravimetria como por cianetação, de onde são liberados os metais.

De acordo com os resultados obtidos das análises da fração móvel, os metais Pb, Zn, Cd e Cu são de origem natural, provenientes dos sulfetos do minério, tais como galena, esfalerita, calcopirita, pirita e bornita, da jazida polimetálica de Zaruma - Portovelo. Ao longo do processo de exploração, exploração e de beneficiamento desta jazida, que se dá por gravimetria amalgamação ou por cianetação, são liberados os metais pesados de forma direta para as drenagens dos rios Calera e Amarillo (Figura 15).



Figura 15. Os rejeitos da mineração no rio Calera distrito mineiro de Zaruma-Portovelo, Equador.

No caso do mercúrio, a variação das concentrações de $Hg_{(Total)}$ dos sedimentos da área de garimpagem depende de fatores como a fração granulométrica e física analisada, a localização do ponto de amostragem e época de amostragem (relacionada a estação climática). Estes fatores influenciam o halo de dispersão deste metal, que em grande parte consiste em Hg^0 metálico. Essa forma de ocorrência é responsável pelo pequeno halo de dispersão desse elemento o qual, se restringe às proximidades das fontes de emissão, uma vez que o mercúrio é um metal com alto peso específico de 13,5 g/l o que dificulta o transporte pelas águas, acumulando-se nos sedimentos (Jernelov & Lann *apud* HACON, 1990).

Nos rios da área em estudo, os valores anômalos para mercúrio encontram-se muito próximos dos “moinhos” onde é realizado o processo de amalgamação. Isto se deve basicamente à baixa mobilidade desse metal. O mercúrio metálico (Hg^0) liberado para os rios acumula-se

preferencialmente nos sedimentos de fundo e apresenta mobilidade muito baixa, resultando numa contaminação geralmente pontual (JARDIN, 1988).

As concentrações de mercúrio dos sedimentos de fundo (225 - 1637 ppb) estão aproximadamente cinco vezes abaixo das concentrações nos solos (109 - 9546 ppb). Esta diferença pode ser devida à dispersão do mercúrio no sistema fluvial é maior e/ou perda de 95 a 97% do mercúrio para atmosfera, precipitando-se em florestas, solos e rios, isto já foi observado por LACERDA *et al.* (1987) no rio Madeira. Na atmosfera, 95% do mercúrio é oxidado (Bloom & Fitzgerald *apud* HACON, 1990), que dependendo da acidez, da concentração de ozônio, além de agentes complexantes, como o Cl⁻, e transformado em Hg²⁺ que precipita com as chuvas (Lacerda *apud* RAMOS, 1991).

O mercúrio, usado nas áreas de garimpos, representa o metal pesado contaminante mais perigoso. Devido à sua propriedade de bioacumulação, causa graves prejuízos à saúde humana, seguido pelo cádmio, chumbo e outros BRYAN (1971). O mercúrio têm sido responsável pelos graves casos de contaminação de seres humanos, como o caso da Baía de Minamata, (Japão), onde causou a morte e má-formações em milhares de pessoas. Da mesma maneira, nos rios Takaha e Jintsu naquele mesmo país, ocorreu a catastrófica doença de Itaitai, gerada pela mineração de Pb-Zn, que libera o cádmio (FÖRSTNER, 1986). O chumbo, em contraste com Hg e Cd, tem sua toxicidade conhecida desde muitos séculos, a doença plumbismo, (Stofen *apud* FÖRSTNER & WITTMANN, 1983). Na atualidade são conhecidos casos de contaminação por Pb, especialmente em adolescentes e crianças que habitam prédios antigos, devido a ingestão de substâncias, como pintura de parede e plásticos. Todos os demais metais, não obstante reconhecidos como tóxicos, normalmente só conduzem à morte em casos de contaminação aguda, geralmente de origem ocupacional.

Segundo FÖRSTNER *et al.* (1986), os metais traços, temporariamente imobilizados nos sedimentos de fundo de sistemas aquáticos, podem ser liberados como resultado das mudanças físico-químicas das águas, tais como: a) aumento da salinidade; b) alteração das condições redox; c) redução do pH e d) aumento da entrada de quelatos orgânicos.

Além desses fatores, na área em estudo existe a remobilização mecânica dos metais pesados através do relevo montanhoso. O perigo desta remobilização é a possível contaminação do rio Puyango, onde é planejada a construção de uma represa, para utilização das águas para irrigação agrícola de vastas áreas do sul da Província de El Oro.

Apesar do processo físico ser predominante na distribuição e transporte dos metais pesados na área em estudo, também é importante destacar que existem três formas de liberação química dos metais: (a) dos efluentes das minas, (b) dos efluentes das plantas de beneficiamento e (c) por lixiviação dos rejeitos do minério e depósitos de rochas estéril (canga). Uma vez nas drenagens os metais pesados podem ser transportados à consideráveis distâncias através das correntes dos rios (Axtmann & Luoma *apud* SALOMONS, 1995).

O parâmetro mais importante que descreve o comportamento da adsorção em uma primeira instância é o pH. De um modo geral a solubilidade dos metais aumenta desde zero até próximo de 100%, quando o pH varia em uma faixa de 1 a 2 unidades. Desta forma uma pequena modificação do pH nas águas superficiais aumenta ou diminui acentuadamente as concentrações de metais dissolvidos.

O pH das águas dos rios Calera e Amarillo apresentam valores no intervalo de 5,8 a 7,2, o caracterizando as águas como levemente ácidas a neutras o que permite a precipitação dos metais próximo das fontes poluentes. A Tabela 9 mostra os valores de pH de precipitação dos metais analisados.

Tabela 9. Valores de pH de precipitação dos metais pesados Hg, Zn, Cd, Pb e Cu na forma de hidróxidos Dean *et al.* apud MOORE & MOORE (1976).

Metal	pH
Hg	7,3
Zn	6,7
Cd	6,7
Pb	6,0
Cu	5,3

8.1 A CORRELAÇÃO ENTRE OS DADOS.

Na Tabela 10 observam-se fortes coeficientes de correlação positivos entre os metais Cd, Cu, Hg, Pb e Zn, o que conduz a uma fonte natural comparativamente correspondente, no caso o minério explotado e beneficiado na área, de caráter polimetálico, composto por pirita, calcopirita, esfalerita e galena.

Tabela 10. Matriz de correlação para os metais Pb, Zn, Cd, Cu, Hg e matéria orgânica dos sedimentos de fundo dos rios Amarillo e Calera.

	Pb	Zn	Cd	Cu	Hg	M.O.
Pb	1,00					
Zn	0,53	1,00				
Cd	0,67	0,86	1,00			
Cu	0,72	0,86	0,83	1,00		
Hg	0,70	0,62	0,63	0,63	1,00	
M. O.	-0,10	-0,38	-0,39	-0,39	-0,16	1,00

Grau de significância $r = \pm 0,47$

A correlação positiva do mercúrio com os metais Cd, Cu, Pb e Zn sugere um origem antropogênica, por descargas do mercúrio nos compartimentos ambientais (água, solo, atmosfera e sedimentos). Visto que quanto maior a quantidade de minério processado, tanto maior é a quantidade de mercúrio utilizada. Ao contrário, amostras de solo e sedimentos usadas como *background* local, mostram teores baixos de Hg (109, 144, 168 e 201 ppb) o que descarta o ambiente geológico como possível fonte desse metal.

A fim de avaliar e caracterizar a capacidade de retenção e transporte dos metais pesados Hg, Pb, Zn, Cd e Cu nos sedimentos de fundo dos rios Calera e Amarillo, foi quantificado o carbono orgânico de 26 amostras. Aplicando-se o fator de conversão de 1,8 obte-se o conteúdo de matéria orgânica ($MO = C.O \times 1,8$ Fairbridge *apud* BRABO, 1992), verificou-se uma concentração média de 0,64% e um intervalo de zero a 1,85%. Constata-se uma não correlação entre a matéria orgânica e metais, o que indica seu papel irrelevante no que tange à concentração dos metais poluentes neste contexto geológico.

8.2 MERCÚRIO EM SOLOS

Depois da atmosfera e das águas continentais, são os solos os meios mais suscetíveis à degradação resultante de atividades antropogênicas, servindo como filtro retentor de impurezas neles lançadas. Isto já foi notado, por exemplo, em Cubatão por Moreira-Nordemann *et al. apud* MOREIRA-NORDEMANN (1987).

Os processos de adsorção em lugares específicos do substrato orgânico e inorgânico são responsáveis pelo enriquecimento relativo de elementos traços como os metais pesados Hg, Cd, Cu, Sb, As, Ag e Zn. As fontes de metais incluem a agricultura (pelo uso de fertilizantes,

herbicidas, fungicidas e águas de irrigação), água de esgotos, rejeitos industriais, lixos, cinza vulcânicas, águas de minas (Bowen, *apud* SALOMONS & FÖRSTNER, 1984), (Ure & Berrow *apud* SALOMONS & FÖRSTNER, 1984).

O mercúrio nos solos está sujeito à uma variedade de reações dependentes de fatores como: concentração de oxigênio, disponibilidade de matéria orgânica, pH, temperatura, umidade e concentração de minerais (fosfatos, sulfatos e nitratos). que determinam a concentração de suas várias espécies químicas. Algumas investigações mostram que o Hg^{+2} pode ser convertido para Hg^0 e CH_3Hg^+ por bactérias aeróbicas e para HgS e CH_3Hg^+ , por bactérias anaeróbicas (Jernelov, Robinson & Tuavinen, Barkae & Olson, Compean & Bartha *apud* REVIS, 1990).

8.2.1 Discussão dos Resultados

No distrito mineiro de Zaruma-Portovelo foram tomadas amostras de solo em 25 pontos, sendo que em cinco deles as amostras foram coletadas em perfis verticais de 2 em 2 cm até 14 cm de profundidade. As amostras analisadas para mercúrio_(total), têm seus resultados apresentados na Tabela 11. Os dados foram tratados estatisticamente. Na forma logarítmica obteve-se uma distribuição unimodal após de eliminar os valores de *outliers* (Anexo F), com um valor mínimo de 109 ppb, máximo 2374 ppb e médio de 475 ppb. Esses valores são cerca de cinco vezes maiores que os níveis das concentrações naturais de aproximadamente 100 ppb, relatados por LACERDA *et al.* (1987), como também dos valores encontrados dentro da mesma área de estudo das amostras SO-21 (109 ppb) e SO-41 (144 ppb) e do valor de *background* de solos dos Estados Unidos, de 0 a 200 ppb documentados por TROST & BISQUE (1970).

O valor limiar de 1082 ppb, foi calculado pela soma da média mais um desvio padrão, o que permite separar cinco amostras anômalas: SO-10, SO-15, SO-32, SO-67, SO-5 e SO-34, essas duas últimas já a priori consideradas como valores *outliers* (Figura 16). Das amostras, 17% estão próximo do *background* e 83% encontram-se acima do valor de 100 ppb, considerado como concentração natural mundial por muitos pesquisadores como, por exemplo LACERDA et al. (1987) e TROST & BISQUE (1970).

As elevadas concentrações de $Hg_{(Total)}$ nos solos se devem o transporte atmosférico do mercúrio proveniente da queima do amálgama de Au-Hg, onde 95% do metal é liberado na forma de vapor Hg^0 .

É importante ressaltar que as amostras SO-5, SO-10, SO-15, SO-32, SO-34 e SO-67 apresentam as maiores concentrações (acima de 1200 ppb), provavelmente devido à sua localização muito próxima as principais fontes de emissão, os moinhos, onde é realizada a maioria das queimas do amálgama Au-Hg. Isto está de acordo com o verificado por NAVARRETE (1989).

Em toda a área de estudo nota-se uma diferença muito grande entre os valores das concentrações máximas encontradas nos solos (17.145 ppb) e os valores máximos encontrados nos sedimentos (1637 ppb). Essa diferença é explicada através da Figura 10 onde se observa que 95 a 97% do mercúrio é lançado na atmosfera. A partir daí, o mesmo precipita e acumula-se nas florestas, solos e sedimentos, após a oxidação do vapor de Hg^0 , similarmente ao que foi encontrado na área do Rio Madeira por LACERDA et al. (1987).

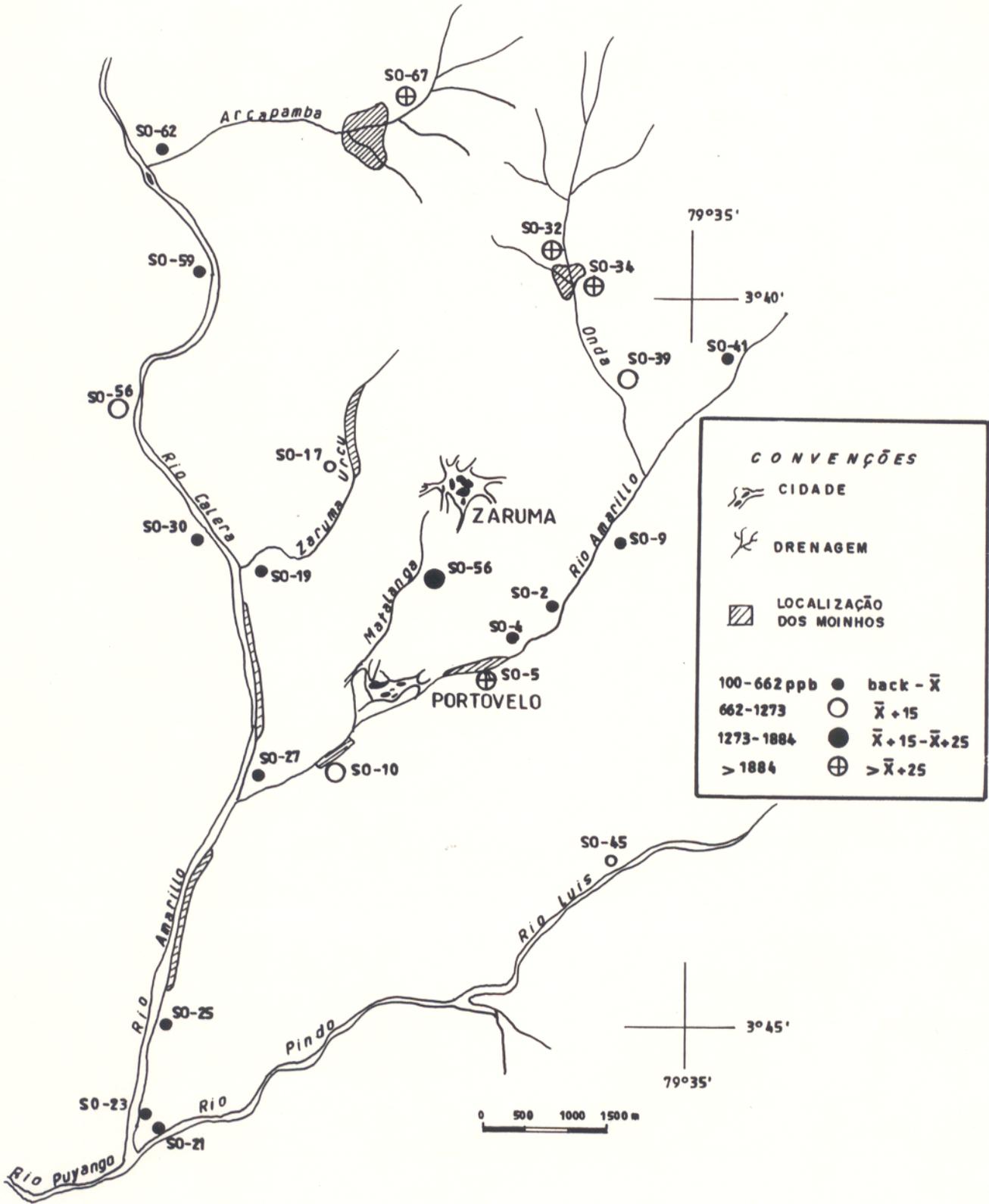


Figura 16. Mapa de anomalias para mercúrio em solos.

Tabela 11. Concentrações de Hg_(total) e de matéria orgânica das amostras de solos do distrito mineiro de Zaruma-Portovelo, Equador.

Ponto de Amostragem	Amostra	Hg ppb	Matéria Orgânica %
2	SO-2	387	3,36
4	SO-4	369	3,66
5	SO-5	9546	4,78
9	SO-9	576	3,66
10	SO-10	1213	4,02
13	SO-13	344	3,20
15	SO-15	1332	9,66
17	SO-17	257	8,68
19	SO-19	580	7,22
21	SO-21	109	5,38
23	SO-23	315	7,74
25	SO-25	168	3,82
27	SO-27	403	7,00
30	SO-30	614	2,48
32	SO-32	2374	5,62
34	SO-34	9207	10,88
36	SO-39	690	7,86
38	SO-41	144	4,80
40	SO-45	361	4,02
42	SO-56	794	6,60
44	SO-59	590	5,84
46	SO-62	201	5,60
49	SO-67	2079	11,0

Tem-se na literatura científica que em muitos casos existe uma forte associação dos metais pesados com a matéria orgânica particulada nos solos (Dudas & Pawluk, Gotoh & Kaga, Friedland *et al*, Lodenius *et al*, Senn *et al*, Severon *et al*, Arkel & Hongjun *apud* GRONDIN *et al.*, 1994). Por isso foi quantificada a matéria orgânica em 23 amostras de solo do distrito mineiro de Zaruma - Portovelo, resultando um valor médio de 5,2%, o valor mínimo de 2,4 e máximo de 11%.

No cálculo do coeficiente de correlação entre $Hg_{(total)}$ *versus* matéria orgânica não observa-se correlação entre as variáveis ($r = 0,36$). Com isso, deduz-se que as concentrações de mercúrio no solo são função da proximidade das fontes de emissão, das quantidades emitidas, do tempo de residência na atmosfera e das direções preferenciais dos ventos, isto já foi observado por LACERDA & SALOMONS, (1992) e RODRIGUES *et al.* (1994).

O perfil formado pela amostra SO-45 de A até G localiza-se a 12 km dos locais de queima do amálgama de Au-Hg e é considerado pouco contaminado (Tabela 12 e Figura 17). Este perfil mostra nos cinco intervalos mais profundos de C a G concentrações de $Hg_{(Total)}$ uniforme o que o faz ser referência de valores de *background* da área.

Tabela 12. Concentrações de $Hg_{(total)}$ (em ppb) de cinco perfis de solo da área de estudo

Profundidade (cm)	Amostra SO-5	Amostra SO-10	Amostra SO-17	Amostra SO-32	Amostra SO-45
A (0 - 2)	9546	1213	257	2374	361
B (2 - 4)	15007	1117	240	592	276
C (4 - 6)	17145	590	233	572	122
D (6 - 8)	2613	519	220	514	109
E (8 - 10)	1272	498	246	424	105
F (10 - 12)	1370	415	160	236	107
G (12 - 14)	723	300	137	154	103

Os dados apresentados na Tabela 12 e Figura 17 demonstram uma maior concentração de mercúrio nos níveis superiores dos solos e uma diminuição gradual de cima para baixo, sugerindo uma migração descendente. A migração do Hg em solos já foi observada em outras áreas, como por exemplo, na região LG-2 do reservatório hidrelétrico de Quebec Canadá, onde o mercúrio e os ácidos húmicos existentes nos solos podem ser transportados vertical e horizontalmente dentro do perfil (Aastrup, Johansson, Lindquist Mierle & Ingran *apud* GRONDIN *et al.*, 1994).

A estreita relação entre a matéria orgânica do solo e o Hg permite supor que o intemperismo e escoamento da água sobre solos que contêm matéria orgânica rica em Hg é a principal fonte de mercúrio para os ambientes aquáticos (EVANS 1986, MCMURTY *et. al.* 1989). Este fato já foi observado durante o desenvolvimento da inundação dos solos nos reservatórios hidrelétricos de Quebec, Canadá (GRONDIN *et. al.*, no prelo).

Como a área de estudo é montanhosa, com fortes declives e estações de inverno com fortes precipitações, o mercúrio pode ser transportado mecanicamente através do solo até os corpos de água e incorporar-se aos sedimentos.

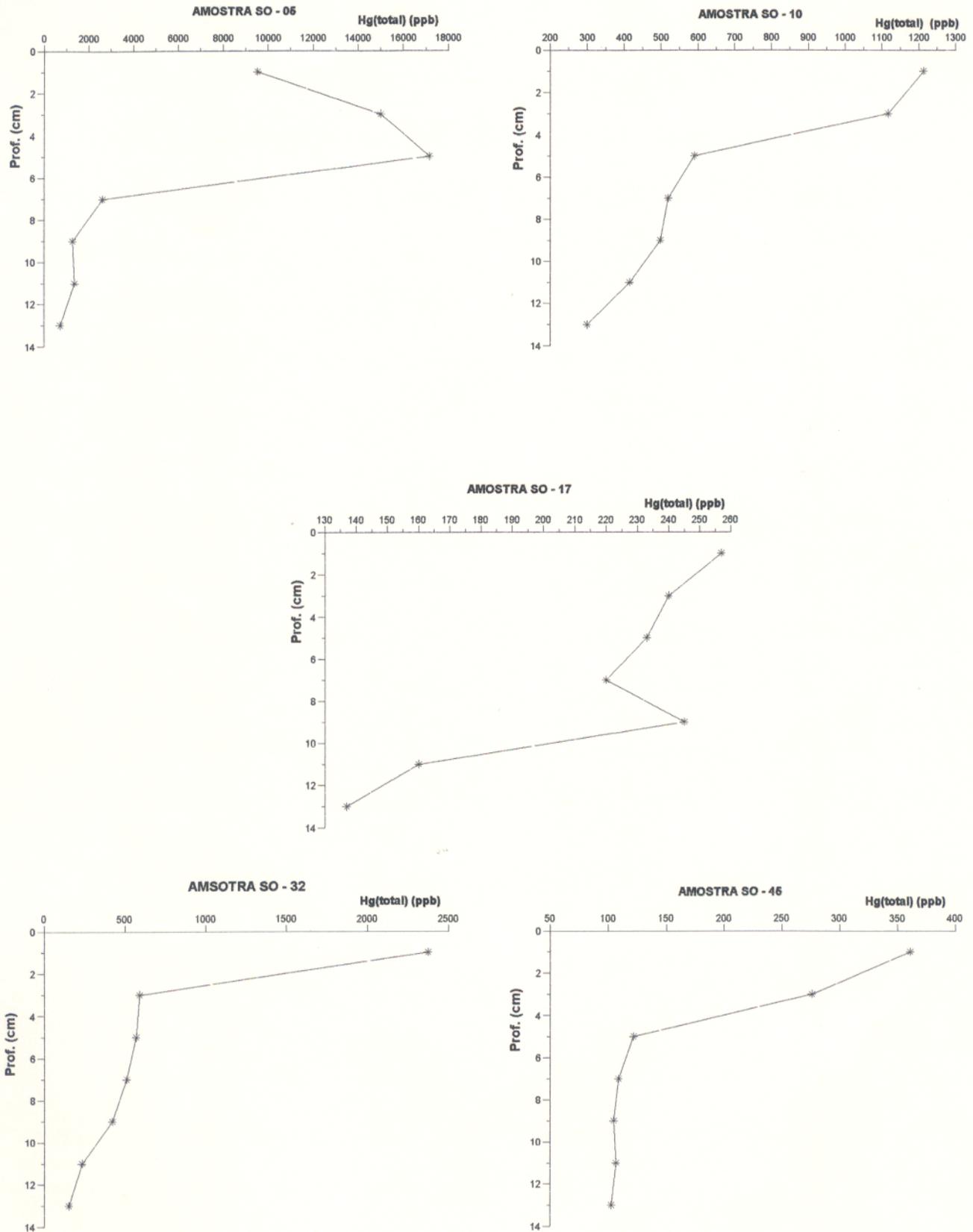


Figura 17. Distribuição de Hg_(total) ao longo dos perfis de solo do distrito mineiro de Zaruma Portovelo, Equador.

9. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para cada quilograma de ouro recuperado é utilizado um quilograma de mercúrio. Cerca de 95 a 97% do mercúrio é liberado na forma de vapor para atmosfera e 3 a 5% é lançado em forma líquida nas drenagens.

O mercúrio presente na área têm fonte antropogênica, proveniente da queima do amálgama Au-Hg. Nesse processo, o mercúrio é liberado para os diversos compartimentos ambientais. O ambiente geológico foi descartado como fonte desse metal, uma vez que as amostras de solos SO-21, SO-25, SO-41 e SO-62 coletadas em locais considerados não poluídos apresentarem teores de 109, 168, 144 e 225 ppb, usados como indicadores de *background* local.

Neste trabalho os teores máximos de mercúrio nos sedimentos de fundo e no solo refletem situações pontuais de contaminação, como foi verificado por NAVARRETE (1989), para quem as concentrações máximas estão em função da proximidade da fonte de emissão. Assim, como demonstrado por RODRIGUES *et. al.* (1994), as concentrações de mercúrio variam no tempo e no espaço de forma aleatória, relacionadas às entradas de materiais contaminados oriundos das áreas de garimpagem.

As concentrações de mercúrio decrescem rapidamente de valores altos próximos aos locais de emissão para valores de *background* à algumas centenas de metros ou quilômetros de distância das fontes de descarga.

O comportamento do mercúrio nos cinco perfis de solo apresentam regularidade ou seja, as maiores concentrações estão na parte superior, diminuindo gradualmente em direção à base do perfil, sugerindo uma migração descendente.

Os elementos químicos Cd, Cu, Pb e Zn tem origem nos sulfetos da jazida hidrotermal polimetálica presente na área, e são liberados a partir dos efluentes de minas e durante os processos de beneficiamento do minério.

Os sedimentos dos rios Amarillo e Calera apresentam composição granulométrica areno-siltosa.

Os elementos Cd e Cu apresentam uma distribuição logarítmica bimodal. O Hg e Zn têm uma distribuição aritmética unimodal, enquanto o Pb tem uma distribuição aritmética bimodal.

A correlação entre os elementos Cd, Cu, Pb e Zn demonstra uma relação de origem natural a partir dos processos de beneficiamento do minério polimetálico, efluentes de minas e lixiviação dos rejeitos mineiros;

De um modo geral os elementos Cu, Cd, Hg, Pb e Zn das diferentes frações granulométricas demonstram um aumento da concentração com a diminuição do tamanho das partículas. Entretanto a fração total se destaca como a segunda maior concentração.

O beneficiamento artesanal, rudimentar do minério está liberando altas concentrações de metais pesados como Cd, Cu, Hg, Pb, Zn e outros aos diferentes compartimentos ambientais (água, solo, atmosfera, sedimentos). Além disso, também causa perdas na recuperação do ouro e demais metais. Essas elevadas concentrações põem em perigo o sistema aquático da bacia hidrográfica do rio Puyango, onde planeja-se no futuro a construção de uma represa para fins de irrigação agrícola de vastas áreas da região sul da Província de El Oro;

Nas drenagens da área de estudo, além dos metais analisados, existe um outro tipo de poluente, o cianeto, que não foi estudado neste trabalho.

O assoreamento causado pelo lançamento dos rejeitos nas drenagens vem provocando a turbidez da água e com isso a mortandade dos peixes. Até a década de 70 estes rios eram muito ricos, servindo para pesca e para recreação das populações da área.

Estando comprovada a irreversibilidade dos danos causados pela ingestão direta o indireta de metais pesados Hg, Pb, Cd, e outros, no corpo humano, justifica-se que se deve adotar campanhas de monitoramento e uma política governamental séria e eficaz que minimizem o problema.

Os resultados indicam que a maior quantidade de mercúrio é liberado em forma de vapor para a atmosfera, as populações da área são as principais prejudicadas, pois não dispõem de condições financeiras e estruturais para se defender contra a poluição. Por isso como cita PFEIFFER (1992), “os programas educacionais e a aplicação de legislação adequada são importantes para o cumprimento das medidas de prevenção e monitoramento do meio ambiente”.

Uma medida imediata à ser tomada é a diminuição da emissão de vapor de mercúrio para a atmosfera, com a instalação de sistemas de “exaustores” ou retortas nos moinhos para a queima do amálgama e desta forma recolher o mercúrio, o que levaria a mudar o quadro de contaminação ocupacional por mercúrio dos garimpeiros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- ANDRADE, J.C.; BUENO, M.I.M.S.; SOARES, P.V.; CHOUDHURI, A. 1988. The fate of mercury released from prospecting areas (*garimpos*) near Guarinus and Pilar, Goiás (Brazil). **An. Acad. Brasil. Cienc.** 60:293-303.
- BALDOCK, J.W. 1982. **Geologia del Ecuador; mapa Geologico.** Quito, D.G.G.M. 70p. Escala 1:1.000.000 (Boletín de la explicación del mapa geológico).
- BILLINGSLEY, P. 1926. Geologie of the Zaruma gold district of Ecuador. **Am. Inst. Min. Eng.**, 74:255-275.
- BRABO, E. da S. 1992. **Contaminação por Mercúrio dos Rios Crepori e Marupá-Bacia do Tapajós-PA.** Belém. Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 116p. Tese (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) - Curso de Pos-Graduação em Geociências, Centro de Geociências, UFPA, 1992.
- BRINDLEY, G. M. & BROWN, G. 1980. X-Ray diffraction for clay mineral identification. In:----
--**Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification** London, Mineralogical Society. p.305-308. (Mineralogical Society Monograph, 5).
- BRYAN. 1971. The effects of heavy metais (other than mercury) on marine and estuarine organisms. **J. Mar. Biol. Ass. U.K.**, 49: 225-243.

CETEM. 1989. **Relatório Anual do Projeto Poconé. Centro de Tecnologia Mineral.** - Rio de Janeiro. CETEM/CNPq, RI.287p.

CODIGEM-DINAMI, 1991. Por un Ecuador Minero. **Diario El Comercio**, Quito, 2 dic. 1991.

DMYTRIW, R.; MUCCI, A.; LUCOTTE, M.; PICHET, P. **The Partitioning of Mercury in the Solid Components of Dry and Flooded Forest Soils and Sediments from a Hydroelectric Reservoir.** Quebec (Canada), Department of Earth and Planetary Sciences McGill University (no prelo).

DUCHAUFOR, P. 1995. **Pédologie: Sol, Végétation, environnement.** 4. ed. Paris, Masson 435p.

DUINKER, J.C. 1986. Formation and transformation of element species in estuaries. In: BERNHARD, M; BRINCKMAN, F.E.; SADLER, P.J., eds. **The importance of chemical "speciation" in environmental process.** Berlin, Springer-Verlag. p. 365-384

ECUADOR. Dirección General de Geología e Minas. 1980.a **Mapa Geología del Ecuador-Zaruma.** Quito. Escala 1:100.000.

ECUADOR. Instituto Geográfico Militar. 1980.b **Folha Topográfica de Zaruma.** Quito. Escala 1:50.000

- EVANS, R. D. 1986. Sources of Mercury Contamination in the sediments of Small Head Water Lakes in South Central Ontario, Canada. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, 15:505-512.
- FERNANDES, A.; GUIMARÃES, M; BIDONE, E.D.; LACERDA, L.D.; PFEIFFER, W.C. 1991. Contaminação por mercúrio na região do Projeto Carajás, Pará. In: HACON, S.; LACERDA, L.D.; PFEIFFER, W.C.; CARVALHO, D., eds. **Riscos e consequências do uso de mercúrio**. Rio de Janeiro. FINEP/CNPq/MS/IBAMA, p:211-228.
- FÖRSTNER, U. 1986. Cadmium in Sediments In: MISLIN, H. & RAMARGEM, O., eds. **Cadmium in the Environment**. Boston. Stuttgart, Birkhauser Verlag. Basel. p.40-46.
- FÖRSTNER, U. 1990. Inorganic Sediment Chemistry and Elemental Speciation. In: BAUDO, R; GIASY, J.; MUNTAU, H., eds. **Sediments: Chemistry and Toxicity of In-Place Pollutants**. Boston, Lewis Publishers p.61-105.
- FÖRSTNER, U. W. & WITTMANN, G.T.W. 1983. **Metal pollution in the Aquatic Environment**. 2ed. Berlin, Springer-Verlag. 486p.
- FÖRSTNER, U.; AHLF, W.; CALMANO, W.; KERSTNER, M.; SALOMONS, W. 1986. Mobility of Heavy Metals in Dredged Harbor Sediments. In: PETER, G. SLY., eds. **Sediments and Water Interactions**. New York. Berlin. London, Springer-Verlag. p.371-380.

- GARRET, R.H. 1984. Workshop 5: Threshold and Anomale Interpretation. **Jour. Geoch. Expl.**, 21(1-3):137-142.
- GAUDETTE, H. E. & FLIGHT, W.R. 1974 An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. **Journal of Sedimentary Petrology**, 44(1):245-253.
- GIBBS, R. J. 1977. Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon Rivers. **Geological Society of America Bulletin**, (88) : 829-843.
- GRONDIN, A.; LUCOTTE, M.; MUCCI, A.; FORTIN, B. 1994. **Profiles of mercury and lead and their burdens in Québec soils (Canada) before and after flooding**. Chaire de recherche en environnement Hydra-Québec/CRSNG/UQAM Montreal, Université du Québec 49p. (no prelo).
- HACON, S. P. 1990. **Mercury Contamination in Brazil, with emphasis on human exposure to mercury in the amazonian region**. WHO/UNEP (in press).
- HALL, M & CALLE, J. 1982. Geochronological control for the main tectonic events of Ecuador. **Earth. Sci. Rev.**, 18(3 - 4): 15-239
- HAWKES, H.E. & WEBB, J.S. 1962. **Geochemistry in Mineral Exploration**. New York, Harper and Row. 415p.

HAYBA, D. O.; BETHKE P. M.; HEALD, P.; FOLEY, N. K. 1985. Geological, Mineralogical and Geochemical Characteristic of Volcanic - Hosted Epithermal Precious-Metal Deposits., In: BERGER, B. R. & BETHKE, P M., eds. Geology and Geochemistry of epithermal systems. **Reviews in Economic Geology**, 2: 129-168p.

HEALD, P.; FOLEY. N. K.; HAYBA, D.O. 1987. Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposit, acid-sulfate and adularia-sericite types. **Econ. Geol.** 82:1-26

INEMIN-AGCD. 1989. **Pacto de Desenvolvimento do Setor Minerário no Equador**. 102p. (Informe de Avaliação Técnica Preliminar do Área Minerária Portovelo).

JARDIN, W.F. 1988. Contaminação por mercúrio: fatos e fantasias. **Ciência Hoje**, 41:78-79

JOHNSON, M. G. 1987. Trace Elements Loadings to Sediments of Fourteen Ontario Lakes and Correlations with Concentration in Fish. **Can. J. Fish. Aquat. Sci.**, 44:3-13.

JORDÃO, C.P.; PEREIRA, J.L; GOUVEIA, L.C.; PEREIRA, J.C.; BRUNE, W. 1990. Contaminação de sedimentos fluviais por metais pesados nas proximidades de uma indústria metalúrgica em Minas Gerais. **Geochim. Brasil.**, 4(1):1-15.

LACERDA, L.D. 1991. Ciclo biogeoquímico do mercúrio na Amazônia. In: HACON, S.; LACERDA. L.D.; CARVALHO, D.; PFEIFFER, W.C., eds. **Riscos e consequências do uso do mercúrio**. Rio de Janeiro. FINEP, CNPq. MS, IBAMA. p.80-90.

LACERDA, L. D. & SALOMONS, W. 1992. **Mercúrio na Amazônia: uma bomba relógio químico**. Rio de Janeiro. CETEM/CNPq, 1992. 78p

LACERDA, L. D.; PFEIFFER, W. C.; MALM, O.; SOUZA, C. M. M.; BASTOS, W. R.; SILVEIRA, E. G. 1987. Contaminação por mercúrio na Amazônia: análise preliminar no rio Madeira, Rondônia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 1., Porto Alegre, 1987. ANAIS... Porto Alegre, SBGq. V.2, p.165-169.

LEPELTIER, C. 1969. A Simplified Statistical Treatment of Geochemical Data By Graphical Representation. *Econ. Geol.*, 64:538-550.

LITHERLAND, M. 1987. **Cordillera Real Geological Research Project; First Annual Report** (March 1981-March 1981). Quito, BGS-INEMIN.

LOUCHOUARN, P; LUCOTTE, M; MUCCI, A; PICHET, P. 1993. Geochemistry of Mercury in Two Hydroelectric Reservoirs in Quebec, Canada. *Can. J. Fish. Aquatic. Sci.*, 50(2):269-281.

MALM, O.; PFEIFFER, W. C.; SOUZA, C. M. M.; REUTER, R. 1990. Mercury pollution due to gold mining in the Madeira river basin, Brazil. *AMBIO*, 19(1):11-15.

- McMURTY, M.J.; WALES, D.L.; SCHEIDER, W.A.; BEGGS, G.L.; DIMOND, P.E. 1989. Relationship of Mercury Concentration in Lake Trout (*Salvelinus namaycush*) and Smallmouth Bass (*Micropterus dolomieu*) to the Physical and Chemical Characteristics of Ontario Lakes. **Can. J. fish. Aquat. Sci.**, 46:426-434.
- MOORE, J. N.; BROOK, E. J.; JOHNS, C. 1989. Grain size partitioning of metals in contaminated, coarse-grained river foodplain sediment: Clark Fork river, Montana, USA. **Environ. Geol. Water Sci.**, 14(2): 107-115.
- MOORE, J. W. & MOORE, E. A. 1976. **Environmental Chemistry**. New York, Academic Press. 500 p.
- MOREIRA-NORDEMANN, L. M. 1987. A Geoquímica e Meio Ambiente. **Geoquímica Brasilienses**, 1(1) 89-107.
- NAVARRETE, C. A. 1989. **Contaminación por Mercurio en las Zonas Auríferas de Zaruma e Portovelo**. Quito, Universidad Central del Ecuador. Facultad de Ciencias Química. Escuela de Química e Farmacia. 102p. Tesis (Doctorado en Bioquímica e Farmacia). Facultad de Ciencias Químicas, 1989.
- PALADINES, A. 1989. **Zonificación Geotectónica y Metalogenica del Ecuador**. Quito, Editores El Telegrafo 917 y El Tiempo 247-531 192p

PFEIFFER, W. 1992. Mercúrio: a poluição dos garimpos. **Revista de Química Industrial**, 689:17-18

RAMOS, J.F.F. 1991. Distribuição de mercúrio em dois garimpos do Estado do Pará. In: HACON, S.; LACERDA, L.D.; CARVALHO, D.; PFEIFFER, W.C., eds. **Riscos e consequências do uso do mercúrio**. Rio de Janeiro. FINEP/CNPq/MS/IBAMA, p:70-79.

REVIS, N. W.; OSBORNE, T. R.; HOLDSWORTH, G.; HADDEN, C. 1990. Mercury in Soil: A Method for Assessing Acceptable Limits, Oak Ridge Institute, Inc. Tennessee USA, **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, 19: 221-226.

RODRIGUES, R.M.; MASCARENHAS, A.F.S.; ICHIARA, A.H.; SOUZA, T.M.C.; BIDONE, E.D.; BELLIA, V.; HACON, S.; SILVA, A.R.B DA; BRAGA, J.B.P.; STILIANIDI, F.B. 1994. **Estudos dos impactos ambientais decorrentes do extrativismo mineral e poluição mercurial no Tapajós - pré-diagnóstico**. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq. 220p.

SALOMONS, W. 1995. Environmental impact derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. **Jour. Geoch. Exp.**, 52:5-23.

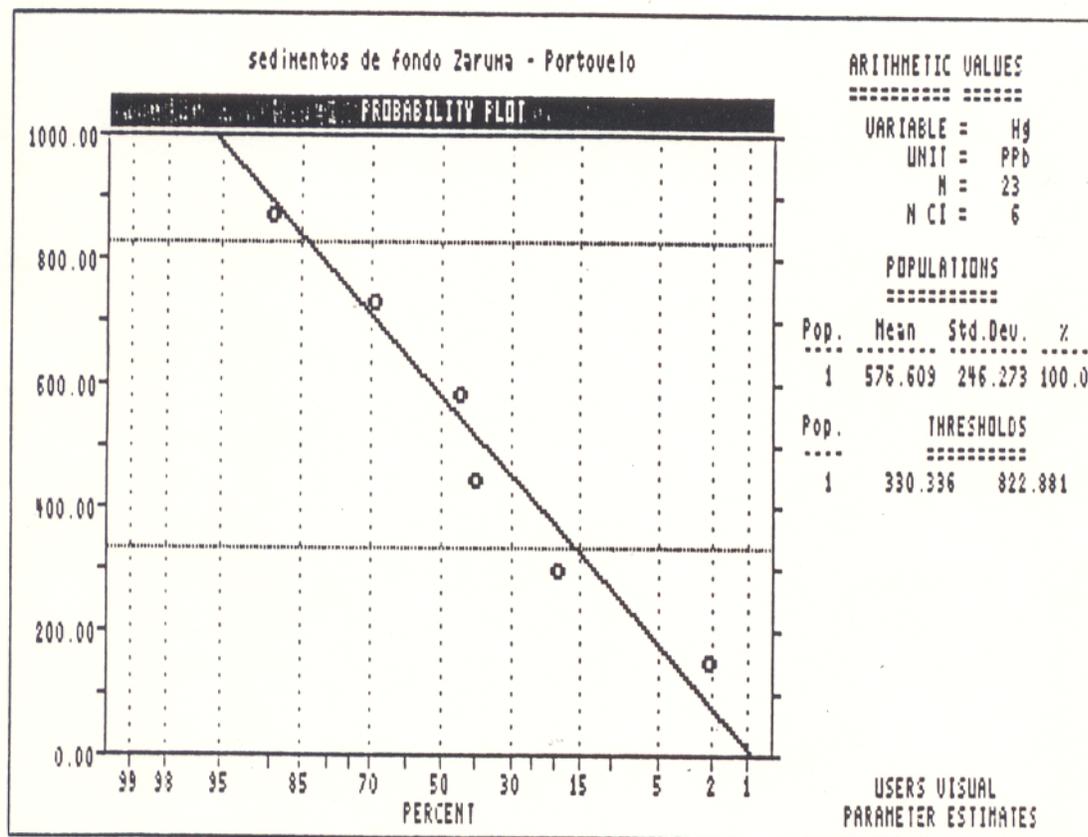
SALOMONS, W. & FORSTNER, U. 1984. **Metals in the hydrocycle**. Berlin, Springer-Verlag. 349p.

- SEMUR, E.; B. R. SINGH; A. R. SELMER-OLSEN. 1987. Adsorption of mercury compounds by tropical soils. *Water Air Soil Pollut.* 32: 1-10.
- SINCLAIR, A. J. 1974. Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs. *J. Geoch. Exp.*, 3(2): 129 - 149.
- SNELLING, N. J. 1970. K-Ar Age Determinations on Samples from Ecuador. *Inst. Geol. [Sci. Geochemical Div., Rep., (10.70).*
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. G.; BISSON, M. 1984. Particulate trace metal in stream sediments and relationships with grain size: implications for geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, 16: 77-104
- TROST, P. B. & BISQUE, R.E. 1970. Distribution of mercury in residual soils. In: ENVIRONMENTAL MERCURY CONTAMINATION. *Ann Arbor Science Publishers Inc.* p.178-196.
- TUREKIAN, K.K. & WEDEPOHL, K.H. 1961. Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 72: 175-192.
- VAN THOURNOUT, F.; SOLEMINK, J.; VALENZUELA, G.; MERLYN, M. **Portovelo.** a volcanic-hosted epithermal vein-system in Ecuador, South America, Portovelo, Ecuador. (no prelo).

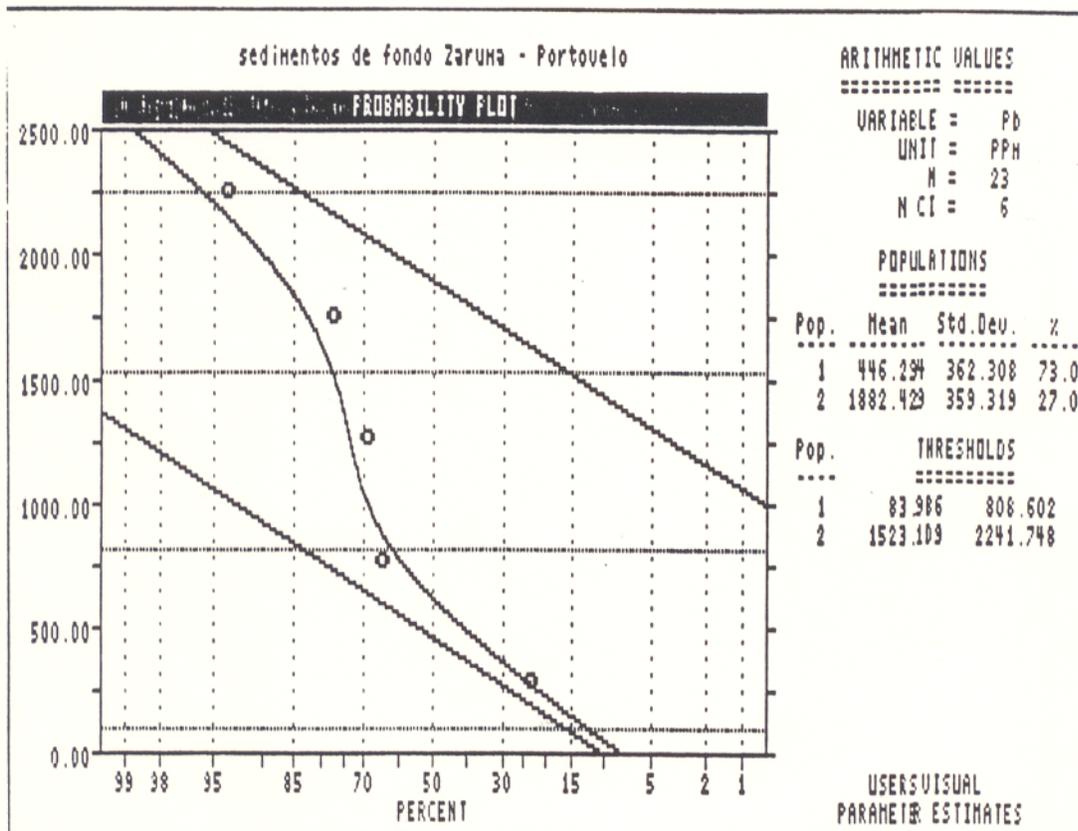
VAN THOURNOOT, F.; VALENZUELA, G.; MERLYN, M.; SALEMINK, J. 1991. Portovelo mineralización epitermal en relación con una caldera reolítica. *Bot. Geol. Ecuat*, 2 (1).13-26.

ANEXOS

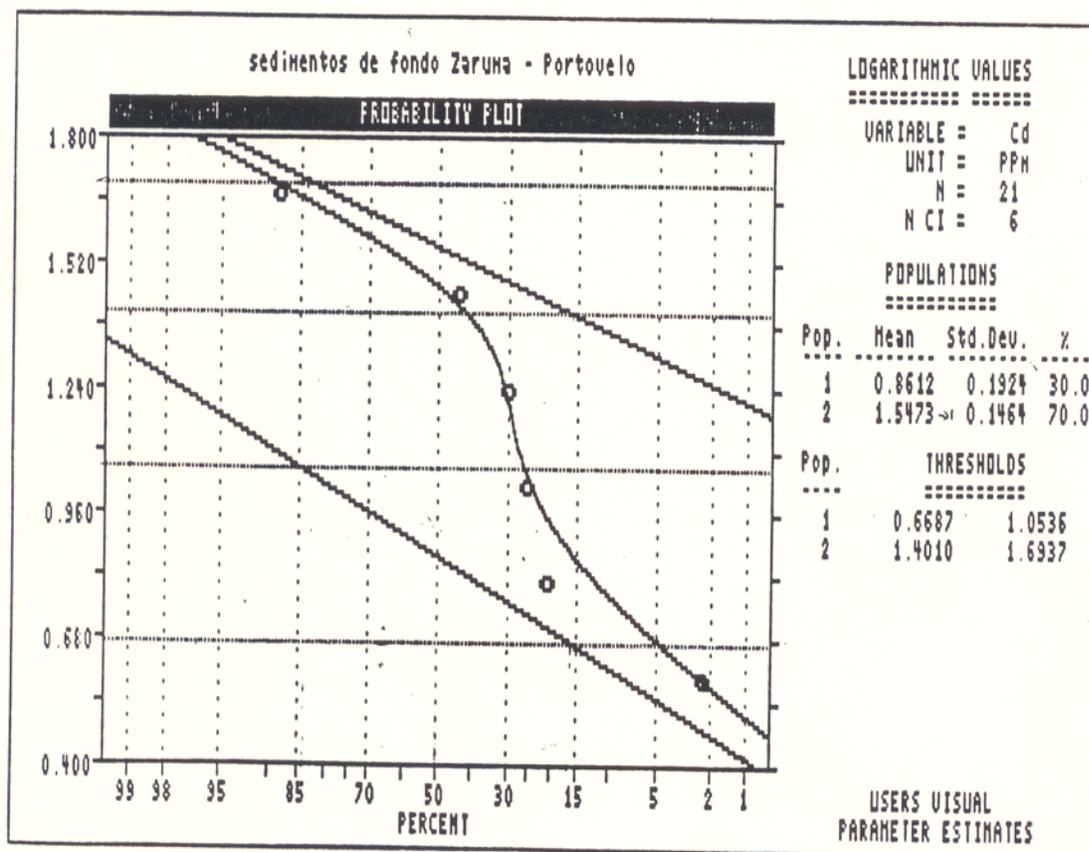
Anexo A. Diagrama de probabilidade de frequência acumulada para dados de sedimentos de fundo de Hg (distribuição unimodal).



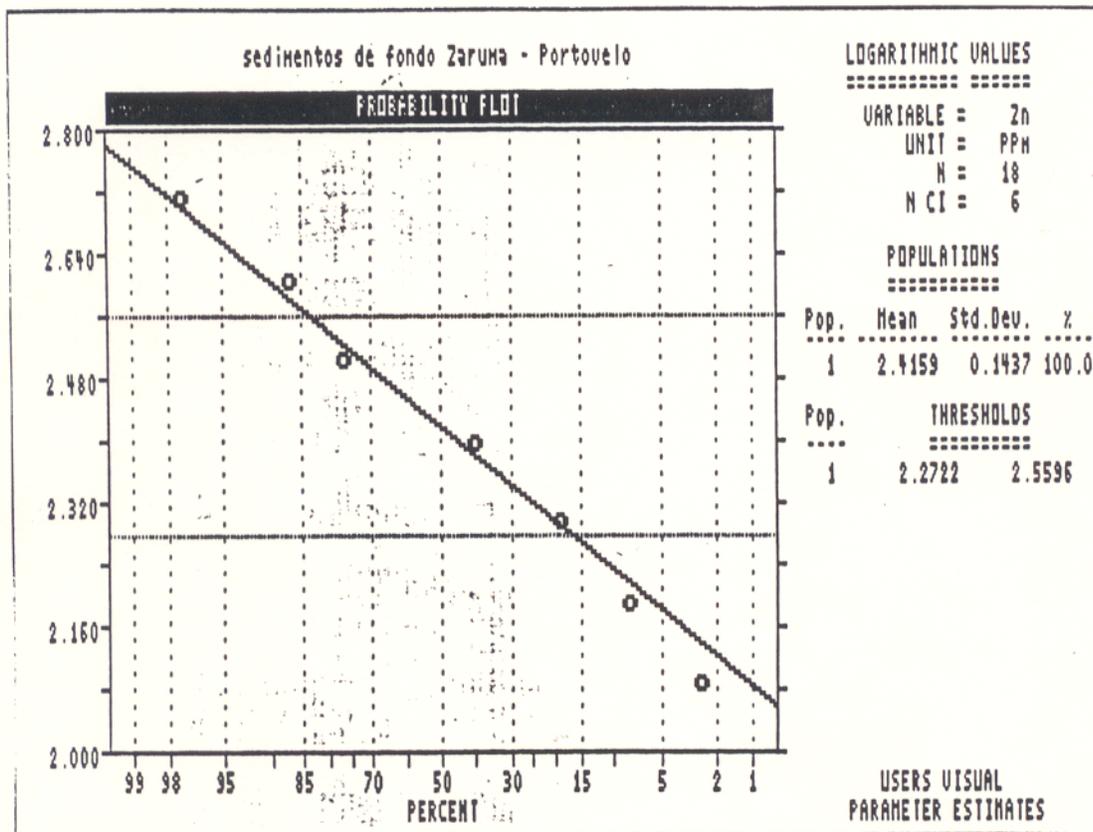
Anexo B. Diagrama de probabilidade de frequência acumulada para dados de sedimentos de fundo de Pb (distribuição bimodal).



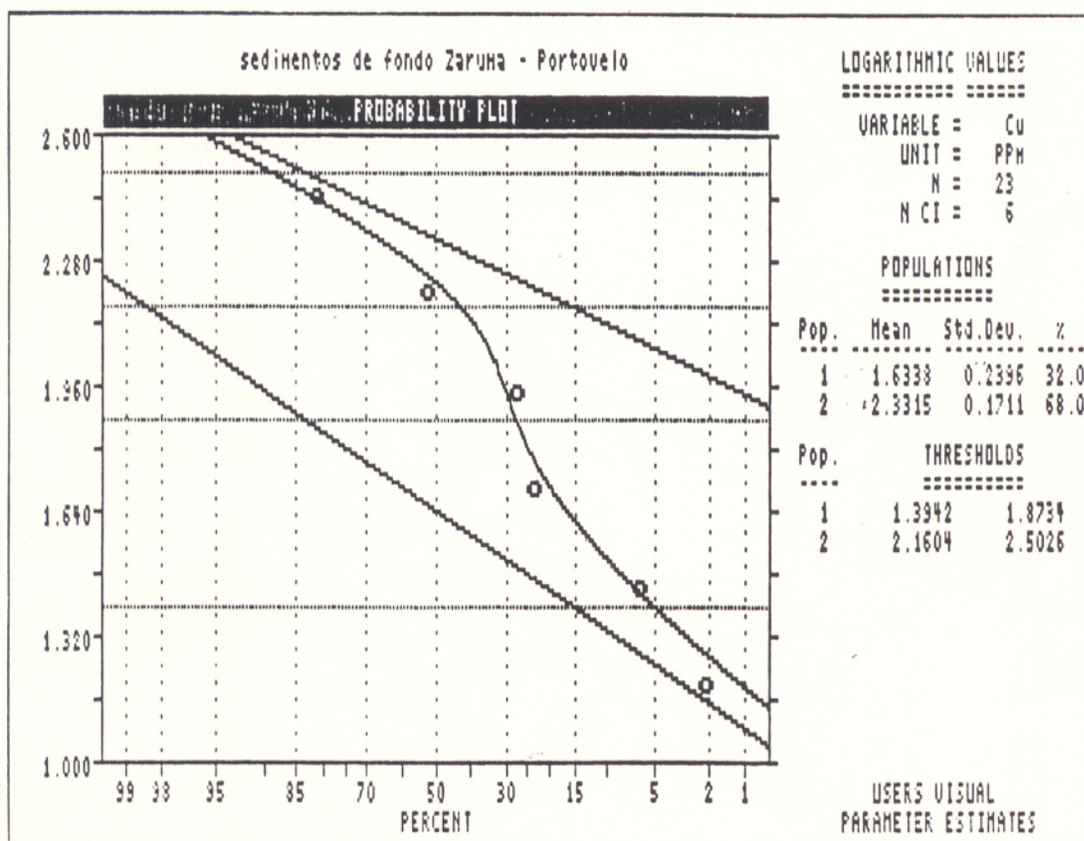
Anexo C. Diagrama de probabilidade de frequência acumulada para dados de sedimentos de fundo de Cd (distribuição bimodal).



Anexo D. Diagrama de probabilidade de frequência acumulada para dados de sedimentos de fundo de Zn (distribuição unimodal).



Anexo E. Diagrama de probabilidade de frequência acumulada para dados de sedimentos de fundo de Cu (distribuição bimodal).



Anexo F. Diagrama de probabilidade de frequência acumulada para dados solo de Hg (distribuição unimodal).

