

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO MINERAL E EVOLUÇÃO
GEOQUÍMICA DE UMA PILHA DE REJEITOS DE
MINÉRIO DA MINA DE CHUMBO DE PANELAS,
VALE DO RIBEIRA - PR**

Alexandre Negri Capellozza

Orientador: Prof. Dr. Joel Barbujani Sígolo

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF - 2006/02)

SÃO PAULO
2006

TF
C238
AN.e

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**Estudo da decomposição mineral e evolução
geoquímica de uma pilha de rejeitos de minério da
mina de chumbo de Panelas, Vale do Ribeira – PR**

Alexandre Negri Capelloza



Monografia de Trabalho de Formatura

Banca Examinadora

Prof. Dr. Joel Barbujiani Sigolo

Prof. Dr. Ian McReath

Prof. Dr. Lilia Mascarenhas Sant'Agostino

São Paulo

2006

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC



30900024373

**ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO MINERAL E EVOLUÇÃO
GEOQUÍMICA DE UMA PILHA DE REJEITOS DE
MINÉRIO DA MINA DE CHUMBO DE PANELAS,
VALE DO RIBEIRA – PR.**

Alexandre Negri Capellozza



Orientador: Prof. Dr. Joel Barbujani Sígolo

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF – 2006/02)

SÃO PAULO
2006

Sátira

No livro negro da vida
A mão do diabo escreveu:
– Não subirás a descida...
E tu subiste, sandeu!

Pedro Kilkerry

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, Vanderley e Lílian, que sempre estimularam o meu amor pela ciência e nunca me negaram apoio.

Agradecimentos

Agradeço a todos que de alguma forma ajudaram na árdua conclusão deste trabalho, principalmente ao Prof. Joel pela orientação, ao Samuel e ao Paulinho pelo suporte laboratorial, ao Alexandre (2D) e à Angélica por compreenderem a minha ausência no trabalho por tantas vezes.

Agradeço aos amigos da minha vida, meus iguais, o trio “sussa” Gordo, Vô e João, a turma de 2002, sem exceção, e aos amigos que fiz durante estes 5 deliciosos anos, em especial ao Poliânus pelas brincadeiras e pela fraternidade, e ao Nulo, Carrapato, Assado, Kuh-dói, Aedes, Vagina e Rã, o espírito “Brucutu” sempre será o nosso laço! Às meninas, Guzela, Larguinha, Cachorra, Kiku e Kama, sem esquecer da Kacilda é claro, minha amiga agregada. Por meio da namorada ou da cerveja? Nunca esquecerei vocês!

Agradeço em especial, à Bruna, minha namorada, pelo companheirismo, pelos ensinamentos, pelo amor e por aprendermos juntos a viver a vida.

Em especial agradeço a toda minha família e aos laços familiares. De Capellozza a Kaminski, de Negri a Benaglia, de Boris a Natasha!

E, sobretudo aos meus pais, pelo amor incondicional, pela ética e pela cultura que eles me passaram e, claro, pelo financiamento!

Este trabalho é para vocês...

RESUMO

O Vale do Ribeira, especialmente sua porção localizada no Estado do Paraná, representou, na segunda metade do século XX, um dos principais centros de produção de chumbo metálico e de bens sulfetados no Brasil.

Devido à inexistência de uma legislação eficaz, os diversos rejeitos e escórias do beneficiamento, produzidos pela exploração de minérios, foram descartados diretamente nas drenagens próximas às minas. Como consequência desta prática, a região tornou-se uma das principais fontes emissárias de chumbo e metais associados para o ambiente local e para o rio Ribeira de Iguape.

Nesta monografia, elegeu-se uma pilha de rejeitos de mineração, situada na área externa da Mina de Panelas, Adrianópolis (PR), com o objetivo de reconhecer os processos físicos e químicos que produzem a degradação de minerais primários e a consequente neoformação de minerais secundários na pilha, a partir de intemperismo, atuante neste local, traçando a evolução e o mecanismo de transporte vertical dos metais pesados.

Através de técnicas analíticas quantitativas e qualitativas, constatou-se que na pilha avaliada, atuam processos de degradação dos minerais primários, como iluviação, dissolução mineral, hidrólise e oxidação, que levam a uma consequente neoformação de minerais secundários correspondentes a argilominerais, sulfetos e carbonatos.

Verificou-se na pilha que há pelo menos duas zonas mestras de degradação mineral; uma localizada entre 0,0m e 0,8m de profundidade e outra entre 1,5m e 3,0m de profundidade. Nestes horizontes, há possibilidade de ocorrer a liberação preferencial de Pb, Zn e S (sob a forma de H_2SO_4) para o meio ambiente local, corroborando os estudos já publicados a respeito sobre a contaminação por metais pesados e elementos associados ao longo das drenagens do médio e alto Vale do Ribeira.

ABSTRACT

In the second half of the 20th century, the region of Vale do Ribeira, especially the part in the Paraná state, represented one of the main production centers of metallic lead and sulfide derivatives in Brazil.

Due to the absence of an efficient legislation, much of the waste and slag of ore processing, was discarded next to the mine and directly along the banks of the Ribeira de Iguape river,. As consequence of this, the region became one of the main sources of lead and associated metals emissions to the local environment and to the Ribeira de Iguape river.

In this monograph, a waste pile from the mine was chosen, situated in the external area of Panelas Mine, Adrianópolis (PR), in order to recognize physical and chemical processes wich degradade the primary minerals in the pile, tracing the evolution and the vertical transport of heavy minerals and the formation os secondary minerals.

Through quantitative and qualitative analytical techniques, it was shown that degradation processes of primary minerals occur in the studied pile. Such processes include illuviation, mineral dissolution, hydrolysis, and oxidation. These processes lead to the neoformation of secondary minerals such as clay minerals, sulfides, and carbonates.

The pile has at least two prime zones of mineral degradation; one located between 0.0 and 0.8 m of depth and the other between 1.5 and 3.0 m. In these horizons, there is a possibility of a preferential liberation of Pb, Zn and S (as H₂SO₄) to the local environment, corroborating previous studies about the environmental contamination by heavy metals and associated elements throughout the rivers of Vale do Ribeira.

ÍNDICE

1. Introdução	1
1.1. Contexto Histórico Local.....	1
1.2. Relevância e Objetivos do Trabalho	2
1.3. Localização e Vias de Acesso	2
1.4. Síntese Bibliográfica.....	4
1.4.1. Breve Revisão da Literatura	4
1.4.2. Contexto Geológico.....	6
2. Materiais e Métodos	9
2.1. Pilha de rejeitos da Mina de Panelas.....	9
2.2. Obtenção das amostras	12
2.3. Seleção de amostras.....	13
2.4. Preparação das amostras	15
2.5. Análise Macroscópica.....	15
2.6. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	16
2.7. Análise química por Fluorescência de Raios-X	18
2.8. Atividades de Gabinete	20
3. Resultados Obtidos e Discussões	21
3.1. Análise Macroscópica.....	21
3.2. Morfologia e composição mineral qualitativa	23
3.2.1. Concreções.....	23
3.2.2. Minerais	29
3.3. Análise Química Quantitativa	36
4. CONCLUSÕES	47
5. Referências bibliográficas	49

Anexo I – Resultados analíticos de FRX

Anexo II - Fotografias

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Principais vias de acesso à área estudada.....	3
Figura 1.2: Localização geográfica da mina de panelas.....	3
Figura 1.3 Mapa geológico simplificado da porção leste do Estado do Paraná, com destaque à região de Adrianópolis e a localização da Mina de Panelas.....	7
Figura 2.1: Localização das sondagens na pilha de rejeitos e do Rio Ribeira de Iguape.....	11
Figura 2.2: Depósito de rejeitos da Mina de Panelas; destaca-se o nível relativo dos patamares....	11
Figura 2.3: Detalhe dos patamares e localização do rio Ribeira de Iguape em relação à pilha de rejeitos.....	11
Figura 2.4: Planta esquemática do depósito de rejeitos da Mina de Panelas, mostrando a localização das sondagens e os patamares relativos.....	12
Figura 3.1: Detalhe da morfologia típica das concreções encontradas. Imagem obtida por SE.....	26
Figura 3.2: Concreção morfologicamente típica apresentando recobrimento carbonático. Imagem por SE.....	26
Figura 3.3: Espectrograma EDS para a área (a) indicada na figura 3.1.....	27
Figura 3.4: Espectrograma EDS para o ponto (b) indicada na figura 3.1.....	27
Figura 3.5: Espectrograma EDS para o ponto (a) indicado na figura 3.2.....	27
Figura 3.6: Imagem com recurso split (obtida por elétrons retroespalhados à esquerda e por secundários à direita), nota-se cristais de pirita secundários precipitados sobre a superfície do fragmento carbonático.....	28
Figura 3.7: Espectrograma EDS para o ponto (a) indicado na figura 3.6.....	28
Figura 3.8: Imagem SE de cristal euhédrico de calcita.....	32
Figura 3.9: Imagem SE de cristal de pirita quimicamente atacado.....	32
Figura 3.10: Espectrograma EDS obtido para o ponto exibido na figura 3.9.....	33
Figura 3.11: Imagem SE de um possível mineral secundário de Pb, recoberto por cimento carbonático.....	33
Figura 3.12: Espectrograma EDS para a área indicada na figura 3.11.....	34
Figura 3.13: Concreção carbonática exibindo mineral alterado de Pb (ponto a) e cristal de barita semi-encoberto pela matriz (ponto b). Imagem a partir de elétrons retroespalhados (BSE).....	34
Figura 3.14: Espectro EDS obtido para o ponto (a) exibido na figura 3.14.....	35
Figura 3.15: Imagem SE, obtida para mineral de Ba.....	35
Figura 3.16: Espectrograma EDS obtido para o ponto (a) exibido na figura 3.16.....	35
Figura 3.17: Variação da proporção de SO ₃ e BaO com a profundidade.....	40
Figura 3.18: Variação da proporção de SiO ₂ , SO ₃ e Al ₂ O ₃ com a profundidade.....	40
Figura 3.19: Variação da proporção de CaO e MgO com a profundidade.....	42
Figura 3.20: Variação da proporção de Fe ₂ O ₃ e Al ₂ O ₃ com a profundidade.....	44
Figura 3.21: Variação da proporção de PbO e ZnO com a profundidade.....	44
Figura 3.22: Variação da proporção de K ₂ O, Al ₂ O ₃ , CaO e Na ₂ O com a profundidade.....	45
Figura 3.23: Variação da proporção dos óxidos em discussão com a profundidade.....	46

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Características das amostras compostas – Grupo A.....	14
Tabela 2.2: Características das amostras compostas – Grupo B.....	14
Tabela 2.3: Amostras e profundidades analisadas por FRX. –	19
Tabela 3.1: Proporção relativa entre carbonatos, concreções e sulfetos visualizados durante a análise macroscópica.....	22
Tabela 3.2: Relação das amostras analisadas com os patamares da pilha de rejeitos.....	23
Tabela 3.3: Resultado da análise química total por Fluorescência de Raios X.....	38
Tabela 3.4: Resultado da análise química por Fluorescência de Raios X para elementos maiores e traços.....	39

1. INTRODUÇÃO

1.1. Contexto Histórico Local

A mina de Panelas atualmente encontra-se desativada, porém durante seu período ativo e auge de produção, ela era de propriedade da empresa Plumbum do Brasil que efetuou a extração e o beneficiamento de minério de chumbo desta mina e de outras minas da região de 1945 até 1996. Em 1975 a usina metalúrgica da Plumbum, além de refinar concentrados de chumbo de diversas minas da região, passa também a fazê-lo com minério de outros países como Argentina, Chile, Colômbia, Peru, Bolívia e Estados Unidos (Moraes 1997).

A região do Vale do Ribeira, onde se situa a mina, representou na segunda metade do século passado um dos principais centros de produção de chumbo metálico e de bens sulfetados no Brasil.

Durante este período, devido à ausência de legislação e fiscalização ambiental eficaz, os diversos rejeitos e escórias do beneficiamento, produzidos pela exploração de minério contendo prata, ouro, chumbo e zinco, foram descartados diretamente nas drenagens próximas às minas.

Como consequência desta prática, a região tornou-se uma das principais fontes emissárias de chumbo e metais associados para o ambiente local e para o rio Ribeira de Iguape, porém nos últimos quatro anos anteriores a 1996, pouco antes da paralisação das atividades de extração e siderurgia, organismos de proteção ambiental obrigaram esta empresa a despejar estes resíduos em pátios próximos às instalações industriais. Prática esta executada sem quaisquer estudos que indicassem técnicas e locais mais apropriados para a disposição dos resíduos, assim como, sem o devido acompanhamento de medidas para controle e monitoramento da emissão de poluentes.

Estes resíduos constituíam-se de duas variedades, uma de origem do processo de fundição, conhecido como escória de fundição, e a outra, rejeito do processo de cominuição e separação gravimétrica, constituindo o denominado rejeito de mina. Este último representa os materiais analisados nesta monografia de trabalho de formatura.

Neste projeto, foi escolhida para estudo, uma pilha de rejeitos de minério de chumbo da Mina de Panelas, a fim de caracterizar a decomposição mineral e evolução geoquímica de elementos contidos nesta pilha, com ênfase no chumbo.

Esta pilha encontra-se exposta aos agentes intempéricos do Vale do Ribeira, de degradação e remobilização mineral, desde o ano de 1996 até os dias atuais, tornando-se uma provável área-fonte da liberação no ambiente de diversos elementos e substâncias tóxicas como metais pesados, provenientes das modificações da composição mineral e do conteúdo dos materiais (minérios sulfetados) existentes nestas pilhas.

1.1. Relevância e Objetivos do Trabalho

O estudo desta pilha de rejeitos da Mina de Panelas visa reconhecer e categorizar os processos físicos e químicos que produzem a degradação de minerais primários e a conseqüente neoformação de minerais secundários na pilha, a partir de processos de intemperismo atuantes neste local, bem como traçar a evolução e o mecanismo de transporte vertical dos metais pesados.

Para tanto, empregou-se como técnica, a análise quantitativa e qualitativa dos minerais, relacionando-os com a sua disposição nos diferentes horizontes da pilha.

Insere-se ainda como proposta nesta monografia, fornecer informações pertinentes sobre formas de monitorar o comportamento geoquímico destes elementos em ambientes igualmente modificados por atividade exploratória e pela exposição ao intemperismo, durante um período de aproximadamente oito anos (1996 a 2004).

Ressalta-se ainda a importância destes estudos, em especial os realizados em pilhas de rejeitos e de escórias de minas no Vale do Ribeira, tema não só pouco explorado, como também de suma importância, já que o depósito em questão representa um passivo ambiental responsável em parte pela contaminação dos sedimentos encontrados no leito do Rio Ribeira de Iguape, com conseqüentes danos à fauna aquática e à saúde da população ribeirinha.

1.2. Localização e Vias de Acesso

A mina de Panelas localiza-se no município de Adrianópolis, distrito de Panelas da Brejauva, na região do Vale do Ribeira – Paraná. Esta cidade faz divisa com o município de Ribeira, já no Estado de São Paulo, e são naturalmente limitadas pelo rio Ribeira de Iguape. O município de Adrianópolis dista cerca de 360km da capital paulista e cerca de 130km da capital paranaense. O acesso à região, a partir da cidade de São Paulo, pode ser realizado por diversas rodovias, como pela BR-373 ou pela BR-116. Pela BR-373

deve-se seguir até o município de Ribeira e daí dirigir-se a Adrianópolis, que só tem o rio Ribeira de Iguape separando-as. Caso a opção seja pela BR-116, deve-se seguir até o município de Jacupiranga e então pegar o acesso à rodovia SP-165 até a cidade de Apiaí, por onde se alcança a rodovia BR-373, que leva a Adrianópolis.

A Mina de Panelas dista cerca de 13km de Adrianópolis, o acesso à mina é feito por estradas vicinais de terra, pela antiga estrada para a Usina de Panelas, margeando o Rio Ribeira de Iguape. A figura 1.1 e a figura 1.2 apresentam respectivamente, as principais vias de acesso à Adrianópolis e a localização geográfica da Mina de Panelas.

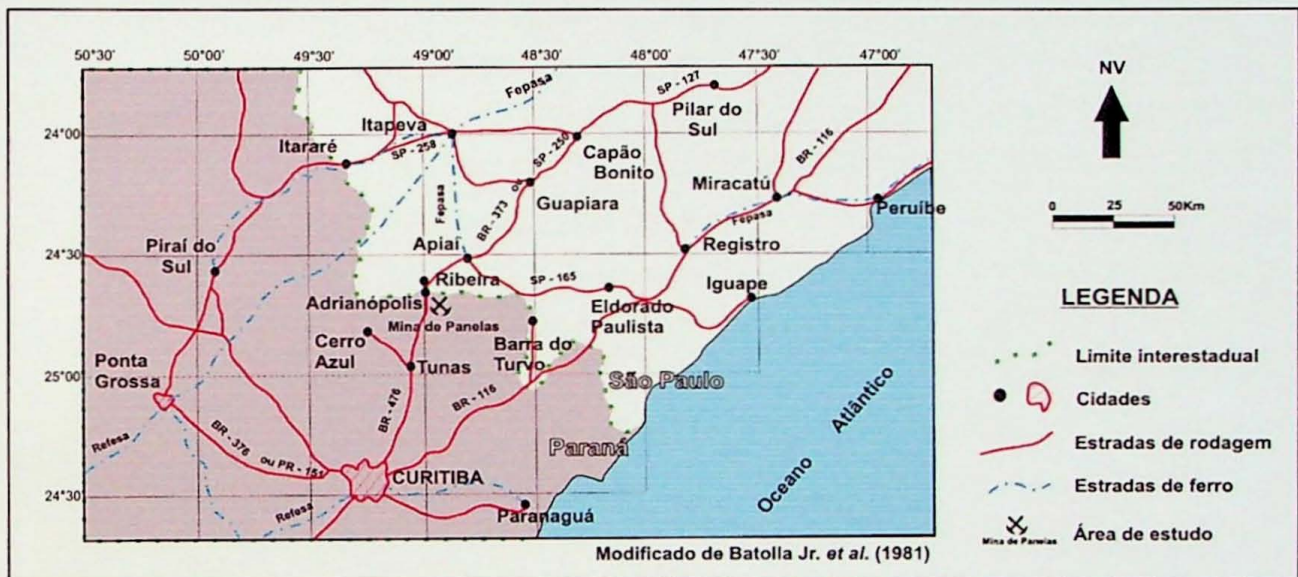


Figura 1.1: Principais vias de acesso à área estudada.

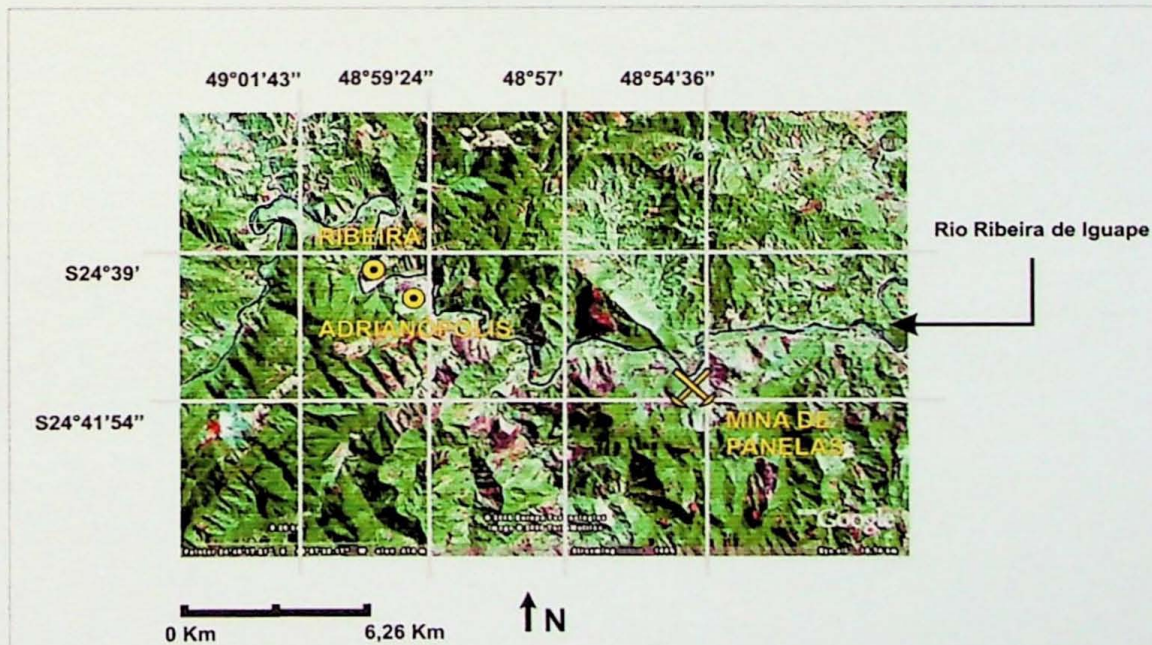


Figura 1.2: Localização geográfica da mina de panelas.

1.4. Síntese Bibliográfica

1.4.1. Breve Revisão da Literatura

Com o avanço da pesquisa bibliográfica, notou-se a escassez de publicação de obras literárias referentes a este tema, assim como também não é substancial a publicação de trabalhos sobre a Mina de Pannels com este enfoque.

Dentre os poucos estudos publicados sobre o tema, pode-se destacar o trabalho de Pirrie *et al.* (1997), em análise de áreas-fonte para a contaminação do rio Tresillian (Inglaterra) por metais pesados. Os autores analisaram perfis sedimentares do rio e reconheceram que a associação mineral de determinados níveis estratigráficos era fortemente correlacionável às assembléias minerais observadas nas minerações da região, formulando assim a hipótese de que as áreas-fonte para a contaminação seriam antigos depósitos de rejeitos destas minerações dispostos ao longo do rio.

Em trabalho realizado no mesmo ano, Benvenuti *et al.* (1997) observaram que em pilhas de rejeito de mineração de metais base, na região da Toscana na Itália, é comum a formação de sulfatos em ambientes que apresentam minerais primários de natureza potencialmente ácido-neutralizadora.

Ponizovskii & Mironenko (2001) por meio da análise de pilhas de rejeito de mineração, estudaram mecanismos de sorção de Pb^{2+} e constataram que em solos com pH menor que 5,6 a 6,0, a adsorção do Pb^{2+} ocorre por meio de troca iônica, em que o Pb é adsorvido preferencialmente por zeólitas e óxi-hidróxidos de Fe e Mn. No caso de solos ricos em matéria orgânica, o chumbo pode ser fixado através dos mesmos mecanismos, porém ocorre a permuta de Ca^{2+} por Pb^{2+} . Em solos com pH maior que 5,6 a 6,0, especialmente nos solos que contenham carbonatos, a fixação do chumbo ocorre principalmente devido à precipitação de cerussita. Os autores afirmam ainda que, quando o chumbo ocorre sob a forma de carbonato, piromorfita ou associado a zeólitas, o metal torna-se indisponível ao meio ambiente, ou seja, permanece imóvel.

Mackenzie e Pulford (2002), baseados no estudo de isótopos estáveis de chumbo ($^{206}Pb/^{207}Pb$), constataram que pilhas de rejeito de mineração eram as principais áreas-fonte responsáveis pela contaminação por metais pesados em sedimentos de diversos rios no entorno de uma área de mineração de chumbo na cidade de Yndrum, na Escócia central.

Quanto aos trabalhos realizados no Vale do Ribeira, que possuem conteúdos relacionáveis e complementares ao tema proposto, podem ser destacadas as publicações que serão sucintamente descritas adiante.

No final da década de 80, Eysink *et al.* (1988), tecem comentários e expõem os seus receios quanto à contaminação no Vale do Ribeira com metais básicos originados na extração existente na cabeceira do rio homônimo, os autores mencionam que, pelo menos desde a década de 60, existe uma preocupação com os altos níveis de concentração de chumbo nos corpos d'água da região. Relatam ainda em sua obra que, em 1986, a CETESB havia detectado no Ribeirão do Rocha, teores de chumbo superiores em até 730 vezes o limite máximo recomendado para a manutenção de vida nas águas deste rio.

Macedo (1993) efetuou trabalho de levantamento geoquímico regional na bacia do Ribeirão Grande, área onde é encontrada a Mina do Perau, na qual extraía-se principalmente chumbo. Nos sedimentos desta bacia, foram encontradas concentrações de Pb em teores superiores a 35.000 mg/Kg, na porção mais proximal (até 1,5 km) à jusante da mina, e teores superiores a 290 mg/Kg na porção mais distal (por volta de 17 km) em direção à jusante da mina.

Em mais um estudo aplicado à região do Ribeirão do Rocha, Ferreira (1994) procurou analisar a disseminação de metais pesados, oriundos de atividade de mineração de chumbo, nas águas e sedimentos do rio e em drenagens associadas a ele. O autor constatou que as concentrações obtidas de chumbo, zinco e cobre, encontravam-se muito acima do limite tolerável para a preservação da vida aquática. Estes teores elevados foram relacionados à atividade antrópica de exploração de chumbo na área, considerando as pilhas de rejeito de mineração presentes na Mina do Rocha como as principais fontes da contaminação ambiental.

Moraes (1997) procurando identificar o processo de transporte de metais pesados nos rios da região do Vale do Ribeira, analisou a distribuição de chumbo, cobre e zinco nos sedimentos do rio Ribeira de Iguape em um trecho de aproximadamente 350 km, que abrange desde o Ribeirão do Rocha até a sua foz no Oceano Atlântico, constatando que a concentração destes metais diminui em direção a sua jusante.

Este decréscimo foi relacionado à diluição sofrida por estes sedimentos devido ao aporte de diversos corpos d'água que afluem no rio durante seu trajeto, comportamento este contrário ao que ocorre em direção à montante do rio, onde os sedimentos apresentam uma maior concentração destes metais. O autor analisando a

água do rio, seus sedimentos e partículas em suspensão, entende que o veículo principal para a mobilização e transporte dos metais pesados presentes nos sedimentos, são as partículas sólidas em suspensão na água.

Leal (2002) em sua monografia de trabalho de formatura, analisa pilhas de rejeito de mineração de Pb, na Mina do Rocha, Vale do Ribeira – PR, às quais, submetidas à ação intempérica, permitem a liberação de Pb para o meio ambiente por degradação de sulfetos presentes nestes rejeitos, havendo a neoformação de minerais secundários de Pb, Ca e Mg concomitante à degradação de sulfetos e das fases carbonáticas primárias.

Em 2003, Sígolo *et al.* elegeram o rio Ribeira de Iguape no trecho entre os municípios de Iporanga e Sete Barras como área de estudo, e procuraram identificar neste trecho, corpos reliquiais de rejeitos e escórias de mineração de elementos metálicos. Os sedimentos do rio foram analisados segundo a metodologia definida pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME) em 1999, e constatou-se que são encontrados teores de metais pesados em níveis prejudiciais à preservação de vida aquática até cerca de 150 km em direção à jusante das áreas de exploração mineral identificadas (Município de Sete Barras).

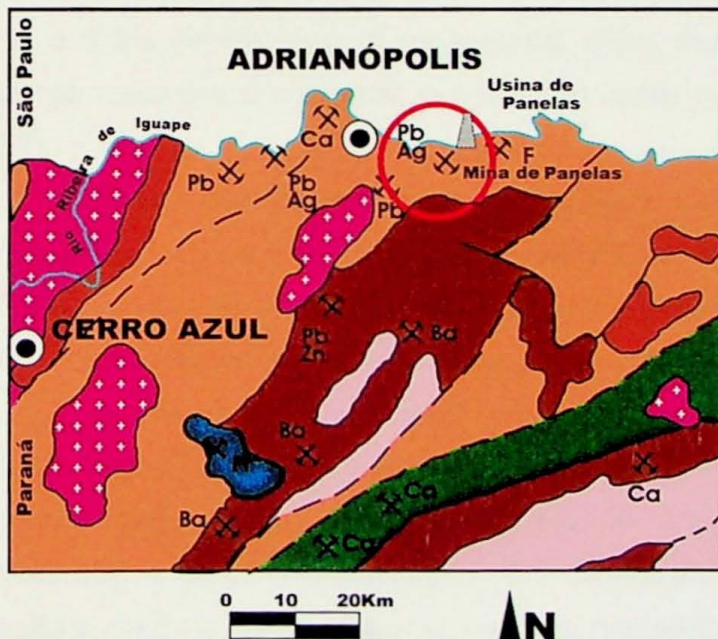
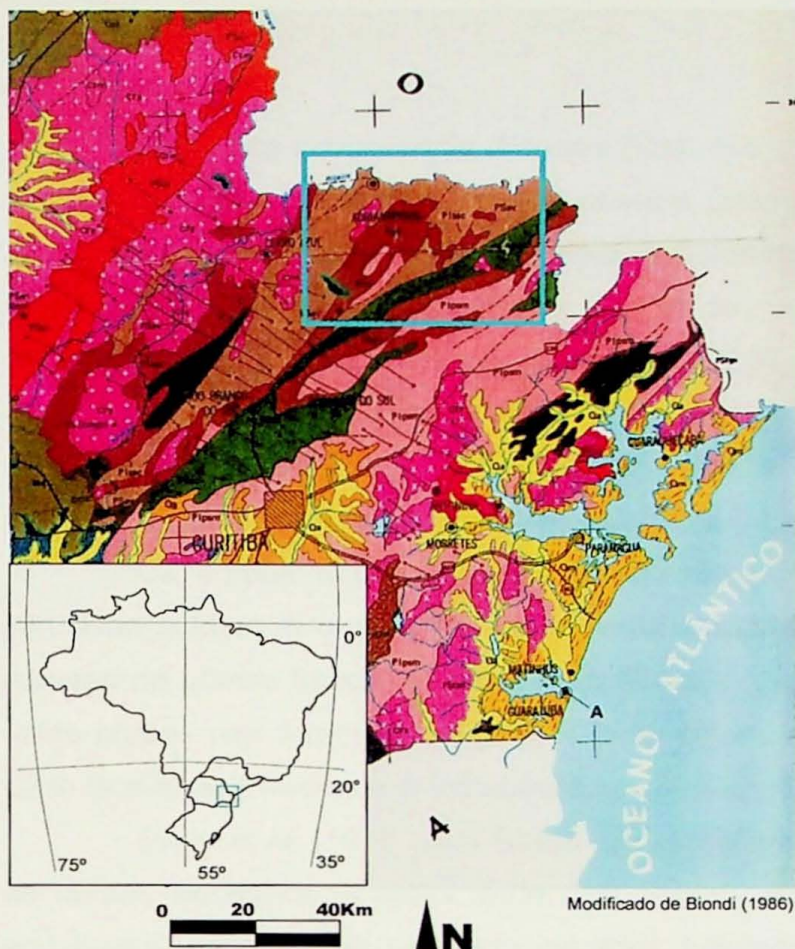
1.4.2. Contexto Geológico

O mapa geológico simplificado da porção leste do Estado do Paraná, a coluna estratigráfica regional e o mapa geológico em detalhe para a região da Mina de Panelas, é apresentado adiante na Figura 1.3, destacando-se a localização da mina e da Usina de Panelas.

Segundo Odan *et al.* (1978 *apud* Araújo 1999), a Mina de Panelas encontra-se esculpida em uma estrutura sinclinal de direção N60E, a qual é truncada pelo Granito de Itaoca.

O pacote sedimentar que ocorre na área é composto por dois horizontes de calcários, um superior e outro inferior, separados entre si por sericita xistos, em que o horizonte inferior corresponde ao nível mineralizado.

Mapa geológico da porção leste do Estado do Paraná.



ESBOÇO ESTRATIGRÁFICO SIMPLIFICADO				
ERA	CONVENÇÃO	PERÍODO	GRUPO	FORMAÇÃO
CENOZÓICO ≤ 65 m.a.	Qa	QUATERNÁRIO ≤ 1,8 m.a.		
	Qm			
	Qg			GUABIROTUBA
MESOZÓICO 230 a 65 m.a.	Kba	CRETÁCEO 140 a 65 m.a.	BAURU	ADAMANTINA
	Kbm			SANTO ANASTÁCIO
	Kbc			CAIUÁ
	JKsg	JURÁSSICO TRIÁSSICO 140 a 230 m.a.	SÃO BENTO	SERRA GERAL
	JTpb			PIRAMBOIA E BOTUCATU
PALEOZÓICO 570 a 230 m.a.	Ppr	PERMIANO 250 a 230 m.a.	PASSA DOIS	RIO DO RASTRO
	Ppr			TEREZINA
	Ppr			SERRA ALTA
	Ppr			IRATI
	Ppr			PALERMO
	Ppr	MÉDIO	GUATÁ	RIO BONITO
	Ppr			RIO DO SUL
	Ppr			MAFRA
	Ppr			CAMPO DO TENENTE
	Ppr	INFERIOR	ITARARÉ	PONTA GROSSA
	Ppr			FURNAS
	Ppr			GUARATUBINHA
	Ppr			CAMARINHA
	Ppr			
PROTEROZÓICO 2500 a 570 m.a.	Ppr	CAMBRIANO 570 a 500 m.a.	GRANITÓIDES	
	Ppr			
	Ppr			
	Ppr			
	Ppr			
	Ppr	PROTEROZÓICO SUPERIOR 1000 a 570 m.a.	AÇUNGUI	SEQUÊNCIA ANTINHA
	Ppr			ITAIACOCA
	Ppr			CAPIRU
	Ppr			VOTUVERAVA
	Ppr			
	Ppr	PROTEROZÓICO INFERIOR 2500 a 1800 m.a.	SETUVA	ÁGUA CLARA
	Ppr			TURVO-CAJATI
	Ppr			PERAU
	Ppr			
	Ppr			
ARQUEANO > 2,5 m.a.				COMPLEXO SERRA NEGRA

Modificado de Biondi (1986)

CONVENÇÕES	
Contato entre unidades geológicas	— — — — —
Falhas	- - - - -
Diques de rochas basálticas	— — — — —
Dobras complexas	~ ~ ~ ~ ~
Divisa de Estados	- - - - -
Rodovias simples ou de pista dupla	— — — — —
Cidades: grande, média, pequena	● ○ •
Rio	~ ~ ~ ~ ~
Mina operante (e.g. Mina de chumbo)	✕ Pb
Mina inoperante (e.g. Mina de prata)	✕ Ag

Figura 1.3: Mapa Geológico simplificado da porção leste do Estado do Paraná, com destaque à região de Adrianópolis e a localização da Mina de Pánelas.

Este nível compreende diversos filões que portam, predominantemente, galena argentífera, sendo que o filão principal possuía dimensões da ordem de 25 m x 900 m x 270 m (Odan *et al.* 1978 *apud* Dardenne & Schobbenhaus 2001), desta forma a mina possuía uma reserva total de cerca de 1,31 Mt de minério, com 6,9 % de Pb, 120 g/t de Ag, cerca de 0,5 % de Cu e 1,8 g/t de Au (Biondi 2003).

Os minerais de minério eram representados por galena, esfalerita e pirrotita, os acessórios correspondiam à arsenopirita, bournita, tennantita-tetraedrita e electrum; e os minerais de ganga eram principalmente calcita, dolomita e quartzo (Biondi 2003).

Os corpos mineralizados possuem uma íntima associação com as rochas intrusivas ácidas, já que foram afetados pelo metamorfismo de contato relacionado à intrusão do granito Itaoca, que é acompanhado por injeções de quartzo-pórfiros. Porém estes corpos não foram deformados e preenchem fraturas geradas na última fase do Ciclo Brasileiro (Dardenne & Schobbenhaus 2001).

Odan *et al.* (1978 *apud* Biondi 2003) ainda ressaltam que apesar da existência de corpos filoneanos, a maior parte dos corpos mineralizados é concordante com as encaixantes, que podem ser tanto calcários bandados claros (que possuem cerca de 0,1% a 0,5% de Pb) quanto os escuros. Além disso, a mineralização ocupa o contato entre os calcários e o granito e o contato entre calcários e os quartzo-pórfiros (Biondi 2003).

Porém, há discordâncias na literatura, quanto aos teores de Pb referentes às encaixantes, visto que Dardenne & Schobbenhaus (2001) afirmam que os teores de 0,1% a 0,5% de Pb são presentes nos pequenos níveis de calcários escuros, os quais são enriquecidos por elementos metálicos, e não nos calcários bandados claros.

A origem destas mineralizações é controversa e ainda desconhecida, mas existem alguns modelos propostos, como por Odan *et al.* (1978 *apud* Araújo 1999) em que eles defendem a hipótese de que os metais eram constituintes originais de sedimentos e foram remobilizados dos calcários, a mesma deformação que gerou a estrutura sinclinal, propiciou uma primeira concentração e, com as intrusões graníticas, houve redistribuição das mineralizações. Desta forma seria antiga a mineralização primária (idade adquirida por Pb-Pb varia de 1238 m.a. a 1252 m.a.).

Daitx (1996) afirma que a gênese destes corpos mineralizados é atribuída à percolação de soluções hidrotermais de média temperatura, porém a origem dos fluidos ainda é uma incógnita, mas é provável que elas estejam associadas aos estágios finais do episódio metamórfico regional.

Tassinari *et al.* (1990 *apud* Daitx 1996) afirmam, fundamentados em dados isotópicos de Pb em galenas, que as fontes deste metal foram rochas de níveis crustais elevados, possivelmente metassedimentos.

Baseados na observação da ocorrência dos níveis de calcários pretos e metalizados, Dardenne & Schobbenhaus (2001), apresentam a hipótese de que o fenômeno pode sugerir tanto nas rochas carbonáticas como, e principalmente, nos xistos intercalados, a existência de uma mineralização disseminada de origem sedimentar-exalativa, posteriormente remobilizada pela tectônica Brasileira em fraturas desenvolvidas nas rochas mais competentes.

Biondi (2003) defende a hipótese da ocorrência de uma mineralização em zona de cisalhamento de baixo ângulo, do tipo *detachment fault - related polymetallic deposit*.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Pilha de rejeitos da Mina de Panelas

Os termos “rejeitos” ou “rejeitos de mineração” podem ser definidos como os produtos finais estéreis ou não econômicos resultantes da lavra e beneficiamento do minério de uma mina.

Como outrora mencionado, a pilha analisada é fruto da acumulação de rejeitos de mineração da Mina de Panelas e de outras minas do Vale do Ribeira e até do exterior. Segundo Franchi (2004) esta pilha encontra-se a cerca de 50 m de distância da margem direita Rio Ribeira de Iguape, entre a margem esquerda da estrada que dá acesso à planta industrial e ao próprio rio (Figura 2.1 e Figura 2.3).

Os rejeitos foram dispostos em uma cava construída especialmente para seu recebimento e a sucessiva acumulação das pilhas gerou um depósito que possui uma área de 25.492 m² com uma espessura mínima de 3,5m, o que permitiu o cálculo de um volume aproximado de 89.000m³ de rejeito.

No local são observados três diferentes patamares (Patamares 0, 2 e 4), os quais são nivelados e têm cerca de 2m de diferença de altura um do outro, sendo o patamar 0, de cota topográfica menos elevada, o patamar 4, de cota mais elevada (chegando a 4 m de altura acima do patamar 0) e o patamar 2, de cota topográfica intermediária. A figura 2.2 apresenta a fotografia na qual são indicados os patamares em questão.

Inicialmente os rejeitos foram depositados sob a forma de polpa, o que originou uma superfície inicial topograficamente plana.

Quando a capacidade de acumulação da bacia foi atingida, promoveu-se então um alteamento em suas margens através da construção de diques marginais confeccionados com o próprio rejeito, gerando assim o patamar 4 e possibilitando a continuidade do processo de descarga da polpa. Dessa maneira, formou-se o patamar 2, que representa cerca de 60% do total da área exposta do depósito e que provavelmente representou o fim da descarga de polpa através de dutos, já que somente sobre esta superfície pode ser encontrada uma distribuição de pequenos montes de rejeito similares a outros produzidos por material descarregado por caminhão basculante.

Ainda de acordo com Franchi (2004), a superfície do depósito possui um aspecto brilhante originado pela presença de cristais de aragonita, formados provavelmente por exudação. Também é descrita a evidência de um provável dreno, localizado à nordeste da pilha, pelo qual possivelmente ocorria a decantação e escoamento preferencial da polpa rumo ao Rio Ribeira de Iguape.



Modificado de Franchi, 2004.

Figura 2.1: Localização das sondagens na pilha de rejeitos e do Rio Ribeira de Iguape.



Modificado de Franchi, 2004.

Figura 2.2: Depósito de rejeitos da Mina de Pannels; destaca-se o nível relativo dos patamares.



Modificado de Franchi, 2004.

Figura 2.3: Detalhe dos patamares e localização do rio Ribeira de Iguape em relação à pilha de rejeitos.

2.2. Obtenção das amostras

As amostras foram obtidas por meio de sondagem a trado manual de duas polegadas de diâmetro, em campanha de amostragem realizada anteriormente a esta monografia de trabalho de formatura.

Originalmente, foram efetuadas 9 sondagens em uma das pilhas de rejeito, gerando um total de 12 amostras divididas em 6 colunas de amostragem, as quais perfazem uma coluna total de aproximadamente 5,2 m de profundidade. As colunas foram subdivididas em intervalos de 0,2 m de espessura e cada intervalo originou uma amostra, dessa forma foram obtidas cerca de 150 amostras.

Foram empregadas neste trabalho 26 amostras, as quais são frutos da composição de 70 amostras iniciais do material proveniente de cinco das nove sondagens efetuadas na pilha.

Destas cinco sondagens, duas amostraram o patamar 0, duas o patamar 2, e uma terceira sondagem englobou os dois patamares.

A planta esquemática do depósito de rejeitos, a cota relativa (patamares) e localização das sondagens podem ser visualizadas adiante na Figura 2.4. e na fotografia apresentada na Figura 2.1.

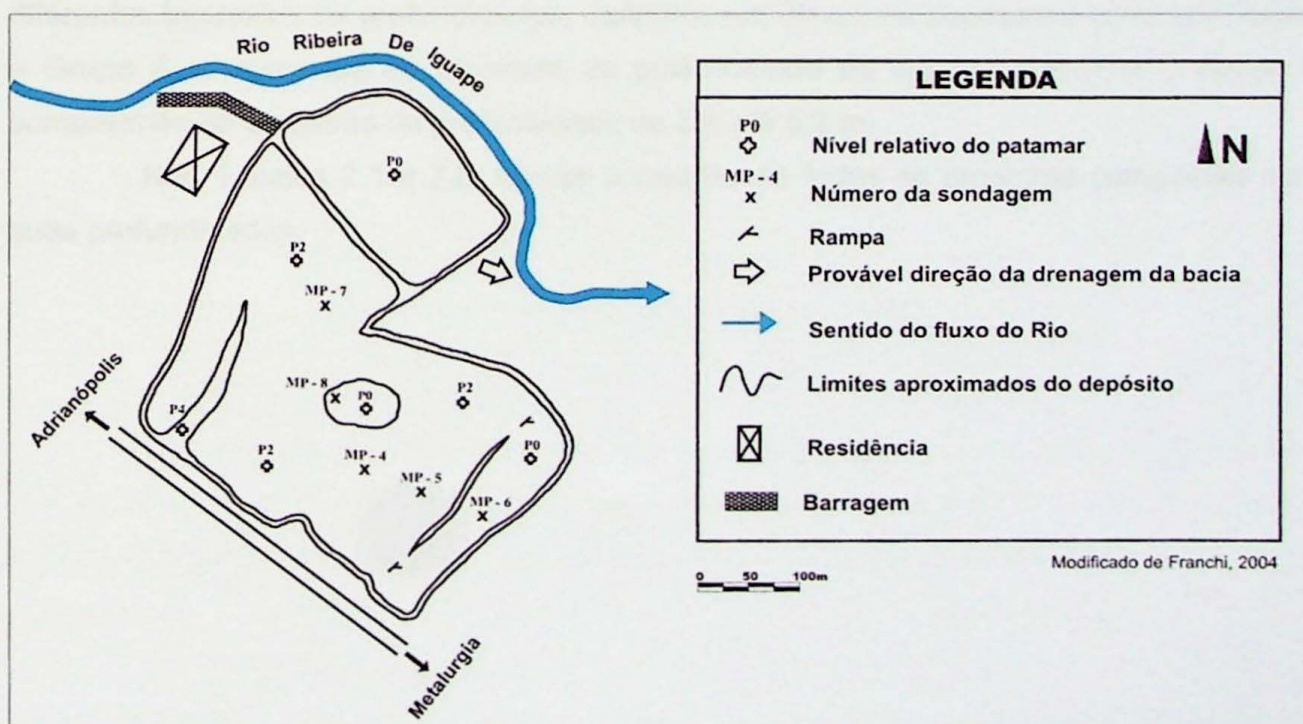


Figura 2.4: Planta esquemática do depósito de rejeitos da Mina de Panelas, mostrando a localização das sondagens e os patamares relativos.

2.3. Seleção de amostras

A seleção das amostras admitidas como representativas das pilhas de rejeito do depósito, foi baseada nos critérios descritos abaixo.

Para a realização das análises e caracterizações químicas, foram escolhidas as amostras correspondentes às colunas, que possuísem uma profundidade e uma localização pertinentes ao objetivo deste trabalho (colunas de amostragem mais profundas, espessas e contínuas em diferentes níveis topográficos da pilha).

No total, como já mencionado, foram eleitas para este estudo 70 amostras divididas em 5 colunas de amostragem.

Para efeito de otimização do tempo hábil, as mesmas foram compostas e divididas em dois grupos distintos, em que um dos grupos comporta as amostras do patamar mais elevado (Patamar 2) e outro grupo comporta as amostras do patamar menos elevado (Patamar 0).

Dessa forma foi atingindo o número final de 26 amostras, divididas igualmente em 13 amostras para cada grupo.

O Grupo A detém as amostras do patamar 2 da pilha e o Grupo B detém as amostras do patamar 0. Nestes grupos, as amostras encontram-se divididas em diferentes intervalos de profundidades, definidos em 20 cm de espessura cada um. Assim o Grupo A compreende as amostras da profundidade de 0,0 até 2,6 m, e o Grupo B compreende as amostras da profundidade de 2,6 até 5,2 m.

Nas Tabelas 2.1 e 2.2, têm-se a relação de todas as amostras compostas com suas profundidades.

	AMOSTRAS	COMPOSIÇÃO	PROFUNDIDADE (m)	PATAMAR
GRUPO A	MP-01	MP IV + V + VII	0,0 – 0,2	2
	MP-02	MP IV + V + VII	0,2 – 0,4	2
	MP-03	MP IV + V + VII	0,4 – 0,6	2
	MP-04	MP IV + V + VII	0,6 – 0,8	2
	MP-05	MP IV + V + VII	0,8 – 1,0	2
	MP-06	MP IV + V + VII	1,0 – 1,2	2
	MP-07	MP IV + V + VII	1,2 – 1,4	2
	MP-08	MP IV + V + VII	1,4 – 1,6	2
	MP-09	MP IV + V + VII	1,6 – 1,8	2
	MP-10	MP IV + V + VII	1,8 – 2,0	2
	MP-11	MP IV + V + VII	2,0 – 2,2	2
	MP-12	MP IV + V + VII	2,2 – 2,4	2
	MP-13	MP IV + V + VII	2,4 – 2,6	2

Tabela 2.1: Características das amostras compostas – Grupo A.

GRUPO B	MP-14	MP V + VI + VIII	2,6 – 2,8	0
	MP-15	MP V + VI + VIII	2,8 – 3,0	0
	MP-16	MP V + VI + VIII	3,0 – 3,2	0
	MP-17	MP V + VI + VIII	3,2 – 3,4	0
	MP-18	MP V + VI + VIII	3,4 – 3,6	0
	MP-19	MP V + VI + VIII	3,6 – 3,8	0
	MP-20	MP V + VI + VIII	3,8 – 4,0	0
	MP-21	MP V + VI + VIII	4,0 – 4,2	0
	MP-22	MP V + VI + VIII	4,2 – 4,4	0
	MP-23	MP V + VI + VIII	4,4 – 4,6	0
	MP-24	MP V + VI + VIII	4,6 – 4,8	0
	MP-25	MP V + VI + VIII	4,8 – 5,0	0
	MP-26	MP V + VI + VIII	5,0 – 5,2	0

Tabela 2.2: Características das amostras compostas – Grupo B.

Como pode ser observado na tabela acima, algumas amostras encontram-se intituladas com um dos números, em algarismo romano, rasurado. Esta notação indica que para a composição final, a amostra marcada com tachado duplo (rasurada) não foi utilizada.

Por exemplo, a notação da amostra MP V + VI + ~~VIII~~ / 2,6 – 2,8, representa que para a sua composição não foi utilizado material da profundidade de 2,6 até 2,8 m, obtido através da sondagem de número VIII.

1.1. Preparação das amostras

Anteriormente a este trabalho, as 70 amostras escolhidas inicialmente já haviam sido submetidas à secagem em estufa a 60 °C e quarteadas em laboratório, segundo o método de pilhas alongadas.

Para a realização da composição das amostras, primeiramente foi efetuada a separação das mesmas de acordo com as profundidades e patamares correspondentes, depois se procedeu ao destorroamento manual (quando se fez necessário), depois as amostras correlacionáveis foram misturadas e por fim homogeneizadas, fornecendo desta forma as alíquotas que mais se aproximam daquela que representa o depósito (Figura A – Anexo II).

As 26 amostras finais foram utilizadas para análise visual em lupa binocular bem como para análise química qualitativa e obtenção de imagens através do microscópio eletrônico de varredura (MEV/EDS); e para análise química quantitativa, por fluorescência de raios-x (FRX).

A preparação necessária para que as alíquotas escolhidas fossem avaliadas satisfatoriamente, será descrita adiante, nos itens referentes a cada análise efetuada.

1.2. Análise Macroscópica

Durante o processo de composição, foi separada uma alíquota de cada amostra, a qual foi peneirada em uma malha de 100 a 60 mesh de abertura, retraindo assim a granulometria mais grosseira.

Destas alíquotas foram separadas aquelas correspondentes à sondagem MP-V, as quais foram depositadas, em quantidades variáveis, em um vidro de relógio e examinadas em uma lupa binocular com aumento de até 40x, propiciando assim a identificação visual dos minerais e seus agregados.

A análise em lupa foi efetuada com a finalidade de se identificar visualmente a ocorrência de minerais neoformados e de selecionar as amostras que foram utilizadas na microscopia eletrônica de varredura. Não obstante, procurou-se com isto obter uma familiarização com a assembléia e paragenese mineral constituinte da pilha de rejeitos, e também, um reconhecimento de formas e feições de alteração comum tanto nas concreções quanto nos minerais.

Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta técnica analítica baseia-se na incidência de um fino feixe de elétrons de alta energia na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de elétrons retro-espalhados ou imagem BSE (*back-scattered electrons*). Nesta interação, os elétrons também emitem outro tipo de sinal que pode ser igualmente convertido em imagem, sob a forma de elétrons secundários ou imagem SE (*secondary electrons*) (Klauss 2003).

Ocorre ainda a emissão de raios X, que de forma semelhante ao espectrômetro de fluorescência de raios X, fornece a composição química de um ponto ou região da superfície da amostra, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente.

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) utilizado encontra-se acoplado a um sistema de análises por energia dispersiva de raios X (EDS), desta forma foi possível obter diversas informações, analisadas pontualmente, como a morfologia (tamanho, forma e estrutura física das partículas) e composição química qualitativa dos minerais e concreções.

As frações mais grosseiras das amostras quarteadas e homogeneizadas foram utilizadas para a caracterização mineral qualitativa e para a obtenção de imagens através de elétrons secundários e elétrons retroespalhados.

Para a realização desta etapa empregaram-se as amostras referentes à sondagem MP V, visto este constituir o perfil de sondagem amostrada mais espesso e contínuo executado na pilha.

As amostras foram depuradas em um jogo de peneiras com abertura entre 100 e 60 mesh, ou seja, granulometria areia fina. O material retido por estas duas malhas foi então removido e separado.

Para todas as amostras foram selecionadas pequenas porções aleatórias, as quais foram inseridas em um vidro de relógio de tamanho médio e analisadas visualmente em lupa binocular com aumento de 40x. Através deste procedimento, foram escolhidos para cada faixa de profundidade, cristais, fragmentos de rocha e concreções.

Utilizou-se como parâmetro de seleção, cristais de rocha que ocorressem euhédricos e que possuísem feições de alteração e subordinadamente minerais ou fragmentos de rocha que representassem a assembléia mineral da rocha.

Quanto à escolha das concreções, buscou-se selecionar aquelas que representassem, ao menos visualmente, as concreções mais comuns encontradas, e também aquelas que representassem as concreções mais singulares, dessa forma foram coletadas concreções, aqui assumidas, como representativas daquelas encontradas na pilha de rejeitos.

Da mesma forma que o foi realizada para a fluorescência de raios X, para esta análise também foram geradas alíquotas das 26 amostras disponíveis, constituindo em uma alíquota de concreções e outra de minerais para cada uma das 26 amostras. Porém, devido a complicações técnicas do Laboratório de Microscopia Eletrônica da USP (escassez de horário para efetuar análises), somente oito amostras puderam ser utilizadas.

Em função desta dificuldade mencionada acima, foram escolhidas duas amostras do horizonte de 0,0 m a 0,2 m de profundidade, duas amostras do horizonte de 0,0 m a 0,2 m de profundidade, duas do horizonte de 1,0 m a 1,2 m, duas do horizonte 2,0 m a 2,2 m e duas do horizonte 4,2 m a 4,4 m de profundidade. Elegeram-se estes horizontes, pois eles situam-se em posições estratégicas da pilha (no topo, no meio e na base) e, além disso, as alíquotas extraídas deles possuíam uma ótima assembléia, representativa da pilha, tanto em relação aos minerais, quanto em relação às concreções.

As oito amostras foram então alojadas em oito *stubs* diferentes e metalizadas com carbono. Durante o processo de aderência das amostras nos *stubs*, muitas concreções foram esgarçadas, ou seja, foram cominuídas, e muitos minerais foram perdidos, visto que possuíam um tamanho muito diminuto. Ressalta-se que a cominuição das concreções não altera o resultado das análises químicas qualitativas, prejudica apenas a análise morfológica.

2.7. Análise química por Fluorescência de Raios-X

A análise instrumental por fluorescência de raios X é baseada na medida da intensidade dos raios X característicos (número de raios X detectados por unidade de tempo) emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando este é devidamente excitado. Quando isto ocorre, o elemento tende a ejetar os elétrons dos níveis mais internos, realizando um salto quântico para preencher a vaga gerada.

Esta transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, que é emitida na forma de um fóton de raios X de energia característica e bem definida para cada elemento. A energia característica liberada é então detectada e sua intensidade medida.

Cada elemento irá gerar energia em uma faixa de intensidade característica para este mesmo elemento, portanto, depois que a intensidade foi medida, ela é convertida para um novo parâmetro, concentração de elementos (Nascimento Filho 1999).

Nesta monografia de trabalho de formatura, decidiu-se utilizar a fluorescência de raios X, pois esta é uma técnica analítica que produz informações quantitativas e fidedignas sobre a concentração dos elementos de interesse, além de ser sensível a grande parte dos elementos da tabela periódica, portanto, podendo ser aproveitada para analisar elementos maiores e traços.

Para a realização deste tipo de caracterização química, foram utilizadas alíquotas de todas as amostras disponíveis no trabalho, ao todo 26 amostras. Todas as amostras foram utilizadas para se analisar elementos maiores e elementos traços para cada uma, o que demandou uma série de cuidados e procedimentos com as amostras compostas; os quais estão descritos abaixo. A relação das amostras utilizadas com as profundidades relativas é exibida abaixo na Tabela 2.3.

AMOSTRAS	PROFUNDIDADE (m)	AMOSTRAS	PROFUNDIDADE (m)
MP-01	0,0 – 0,2	MP-14	2,6 – 2,8
MP-02	0,2 – 0,4	MP-15	2,8 – 3,0
MP-03	0,4 – 0,6	MP-16	3,0 – 3,2
MP-04	0,6 – 0,8	MP-17	3,2 – 3,4
MP-05	0,8 – 1,0	MP-18	3,4 – 3,6
MP-06	1,0 – 1,2	MP-19	3,6 – 3,8
MP-07	1,2 – 1,4	MP-20	3,8 – 4,0
MP-08	1,4 – 1,6	MP-21	4,0 – 4,2
MP-09	1,6 – 1,8	MP-22	4,2 – 4,4
MP-10	1,8 – 2,0	MP-23	4,4 – 4,6
MP-11	2,0 – 2,2	MP-24	4,6 – 4,8
MP-12	2,2 – 2,4	MP-25	4,8 – 5,0
MP-13	2,4 – 2,6	MP-26	5,0 – 5,2

Tabela 2.3: Amostras e profundidades analisadas por FRX.

Na caracterização química dos elementos traços, foram realizados os seguintes procedimentos: primeiramente, as alíquotas foram peneiradas em uma malha com abertura de 200 mesh, o material que transpôs a malha foi homogeneizado e com o auxílio de uma balança eletrônica, foi separada uma quantidade de aproximadamente 7,5 g, a qual foi misturada com álcool e levada ao micronizador por aproximadamente 20 minutos (Figura B – Anexo II), o material resultante foi levado à estufa para secagem completa por aproximadamente 2 dias.

Misturou-se à amostra, depois de seca, uma quantidade de cera relativa a exatamente 20% do seu peso, visando obtenção de liga na amostra, esta mistura então foi homogeneizada e levada à prensa para a confecção das pastilhas prensadas (Figura C – Anexo II).

Uma segunda parte das amostras de granulometria menor ou igual a 200 mesh foi utilizada para a preparação das pastilhas fundidas (vidros de boratos), as quais são necessárias para o cumprimento da caracterização química dos elementos maiores.

Igualmente às amostras anteriores, estas também foram novamente homogeneizadas e com o auxílio de uma balança analítica, com precisão de quatro casas decimais, foi pesada uma fração exata da amostra correspondente a 1 g e a ela adicionada uma quantidade fixa de 9 g de fundente ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-LiBO}_2$), esta mistura foi homogeneizada e depositada em um cadinho composto por uma liga de ouro e platina; nesta etapa adicionou-se uma pequena quantidade de nitrato de amônia para auxiliar na fundição. O cadinho foi introduzido em um forno especial que atinge temperaturas por

volta de 1100 °C, este forno é equipado com queimadores alimentados por gás termolene, e tem capacidade para fundir até três amostras por vez. Após 20 minutos, as amostras fundidas são assentadas em lingoteiras e resfriam por 10 minutos, adquirindo a forma específica da pastilha fundida (Figura D – Anexo II).

Cabe salientar, novamente, que este procedimento descrito acima foi reproduzido para as 26 amostras analisadas e que ainda foi realizado para cada amostra o ensaio de perda ao fogo, a fim de se extrair a quantidade de água e/ou matéria orgânica presente na constituição das amostras, possibilitando ainda o cálculo do volume destas substâncias.

Assim como o ensaio de perda ao fogo, cada amostra analisada foi submetida a ataque químico por ácido nítrico durante aproximadamente 2 dias, esta técnica foi utilizada a fim de diminuir o teor de enxofre das amostras, o que pode influenciar negativamente na obtenção dos resultados de caracterização dos elementos maiores.

2.8. Atividades de Gabinete

As atividades de gabinete constituem no tratamento das diversas imagens e dados resultantes de análises laboratoriais.

Para tratamento das imagens obtidas através do microscópio eletrônico de varredura (MEV), tanto por elétrons secundários, quanto por elétrons retroespalhados, foram utilizados os *softwares* comerciais CorelDRAW® e Corel PHOTO-PAINT®, com a finalidade de ressaltar as feições morfológicas, micro-estruturais e micro-texturais das concreções e minerais.

O tratamento dos dados analíticos quantitativos que foram obtidos pela fluorescência de raios X, foi realizado através dos *softwares* CorelDRAW® e planilha Microsoft Excel®, com a finalidade de organizar os dados e confeccionar os gráficos exibidos.

3. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÕES

3.1. Análise Macroscópica

Por meio de análise macroscópica foi possível separar as alíquotas provenientes da sondagem MP-V, contendo os minerais e concreções de interesse, que foram metalizadas com carbono e analisadas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Ao longo do processo de seleção das amostras, foi observado que a maioria dos minerais constituintes da pilha, visível macroscopicamente, são: quartzo, calcita/dolomita e sulfetos (pirita, calcopirita, arsenopirita e pirrotita). Subordinadamente foram identificadas diversas micas como muscovita, biotita, flogopita, fuxita e fengita, bem como minerais de identificação mais difícil como barita, actinolita/tremolita e possivelmente epidoto.

Concreções são comuns em todas as profundidades analisadas, com exceção de 0,8 m a 1,6 m, onde elas se tornam mais raras. Também foi verificada uma variação composicional nas concreções, nos primeiros 0,6 m elas são mais espessas e resistentes, possuindo uma coloração predominantemente branca e sem minerais visíveis. A partir deste nível elas tornam-se bem friáveis, sendo possível observar os minerais e fragmentos de rocha que são englobados por ela. Depois de aproximadamente 2,6 m de profundidade, novamente elas ocorrem mais homogêneas, porém ainda friáveis, impossibilitando a visualização de possíveis minerais assimilados. Nesta profundidade também passam a ocorrer concreções ferruginosas, que se tornam comuns até 4,6 m de profundidade.

Ocorrem cristais euhédricos e xenomorfos, principalmente de calcita/dolomita, pirita, calcopirita e pirrotita, nos mesmos horizontes da profundidade de 0,0 m até a profundidade de 4,6 m. É ainda recorrente a observação de feições de degradação mineral, como fraturas, corrosão e zoneamento composicional (no caso das micas).

Nota-se que a partir de 4,6 m, o material que antes possuía uma coloração marrom claro e fração areia fina, passa a apresentar uma coloração cinza claro/cinza azulado e fração argila, ocorrem concreções formadas do mesmo material que a matriz e torna-se difícil a visualização de minerais pela lupa binocular.

A Tabela 3.1 apresenta a proporção relativa de concreções, sulfetos e minerais carbonáticos que foram visualizados a cada horizonte analisado. Ressalta-se a semelhança do resultado da observação visual com o gráfico construído com os resultados obtidos pela fluorescência de raios X (Figura 3.23 – Item 3.3)

Profundidade (m)	Carbonatos	Sulfetos	Concreções
0,0 – 0,2	++++	+++	++++
0,2 – 0,4	++++	++	+++
0,4 – 0,6	+++	+	+
0,6 – 0,8	+++	++	-
0,8 – 1,0	++	+++	- -
1,0 – 1,2	+++	+++	- - -
1,2 – 1,4	++	+++	- - - -
1,4 – 1,6	++	+++	-
1,8 – 2,0	+++	+++	++
2,0 – 2,2	+++	++	++
2,6 – 2,8	+++	++++	++
2,8 – 3,0	+++	++++	+++
3,0 – 3,2	+++	++++	+++
3,2 – 3,4	+++	++++	+++
3,4 – 3,6	++	++	+++
3,6 – 3,8	+++	++	+++
3,8 – 4,0	++++	++	+++
4,0 – 4,2	++++	++	+++
4,2 – 4,4	++	+	+++
4,4 – 4,6	+++	+	+++
4,6 – 4,8	++	+	+++

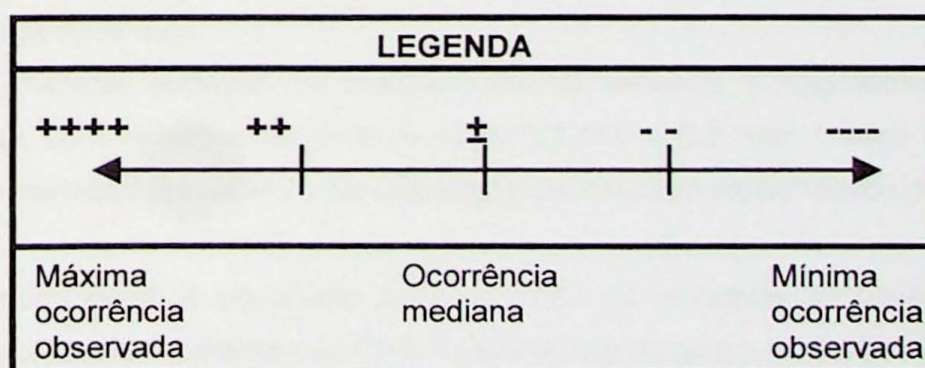


Tabela 3.1: Proporção relativa entre carbonatos, concreções e sulfetos visualizados durante a análise macroscópica

3.2. Morfologia e composição mineral qualitativa

3.2.1. Concreções

As quatro amostras de concreções, escolhidas de quatro patamares diferentes (Tabela 3.2), foram submetidas à análise no microscópio eletrônico de varredura acoplado a um equipamento de detecção de raios X por EDS – *Energy Dispersive Spectrometer* (MEV/EDS).

Patamar (m)	Amostras	
	Concreções	Minerais
0,0 a 0,2	1C	1M
1,0 a 1,2	2C	2M
2,0 a 2,2	3C	3M
4,2 a 4,4	4C	4M

Tabela 3.2: Relação das amostras analisadas com os patamares da pilha de rejeitos.

Foram obtidas diversas imagens com a utilização do equipamento MEV/EDS, tanto por elétrons secundários, quanto por elétrons retroespalhados. Da mesma forma que a obtenção das imagens, quando se fez necessário, também foi realizada a análise química qualitativa das amostras, gerando os espectrogramas apresentados adiante, que retratam de forma qualitativa a composição mineral das concreções selecionadas.

As concreções possuem tamanhos bem variados, (de < 0,5 mm a > 10,0 mm) e formatos característicos, alternando entre formas arredondadas a sub-arredondadas, conforme pode ser observado na imagem obtida por elétrons secundários nas amostras 1C e 3C (Figuras 3.1 e 3.2).

Este material consiste em aglomerados de minerais e fragmentos de rocha submilimétricos, com tamanho geralmente entre 0,3 mm e 0,8 mm, unidos entre si por uma matriz carbonática proveniente da dissolução de minerais carbonáticos presentes na pilha.

De modo geral, é observado que em todas as amostras de concreções, são encontrados teores predominantes de Ca e Si, teores significativos de O, Ba, Fe, S e Zn e teores subordinados de As, Mg, Al e Cu.

Quanto ao Pb, é verificado que seu teor é fortemente variável, porém é permitido afirmar, ainda que grosseiramente, que este elemento concentra-se nos patamares superiores (Figura 3.3) e gradativamente sua concentração diminui até a porção basal da pilha, como pode ser verificado na Figura 3.21 (Item 3.3).

Este fato pode estar relacionado, por um lado, à característica móvel que este elemento apresenta sob as condições climáticas locais e à própria configuração espacial da pilha; por outro lado, pode estar relacionado à confecção aleatória da pilha, pois foi depositado rejeito com concentrações variadas, ora mais ora menos concentrado em chumbo.

Possivelmente o Pb associa-se a outros elementos como Ca e S, principalmente nos horizontes mais rasos (no caso 0,0 m a 0,2 m), formando minerais secundários (Figura 3.-4), o restante do material proveniente da dissolução é percolado através dos diversos níveis até se concentrar no patamar inferior, porção basal da pilha.

Ressalta-se ainda que, no espectrograma EDS o pico produzido pelo Pb nos espectrogramas sobrepõem-se ao pico do S, o que dificulta qualquer análise mais contundente por este método analítico.

O gráficos confeccionados para o PbO, para o SO₃, e o para o CaO (Figuras 3.21, 3.17 e 3.19 respectivamente – Item 3.3), atuam favoravelmente a esta hipótese, uma vez que eles evidenciam que no topo da pilha (principalmente entre 0,0 m e 0,2 m) há uma grande concentração destes elementos.

Não obstante, o cálcio e o magnésio, elementos indicadores de material carbonático, assumem a tendência de ocorrer com teores mais elevados em direção à base da pilha, corroborando a evidência de percolação de fluido carbonático e conseqüente concentração deste material em direção às maiores profundidades.

A alteração supérgena da pilha de rejeitos, provocada principalmente pela percolação de água meteórica, e que desencadeou os processos de dissolução mineral, geraram este fluido de composição indicativa com predomínio de ânions sulfatados e carbonatados, o que acarretou em uma cimentação de grãos outrora desanexados.

Verifica-se no espectro EDS obtido para a amostra 3C (Figura 3.5) que este cimento possui composição predominantemente carbonática (carbonato de cálcio), que além de desempenhar a função aglutinante dos grãos, também acarretou em vários “pulsos” de recobrimento dos minerais, fragmentos de rocha e das próprias concreções, como pode ser visto na Figura 3.2.

Nota-se que a composição química do cimento é diferente da composição global obtida para todas as amostras de concreções, enquanto o teor de cálcio (predominante), oxigênio e ferro mantiveram-se similares, os teores de Si, Al e K elevaram-se consideravelmente; ainda foi detectado Ti em proporções relevantes e não foram detectados alguns dos elementos típicos das concreções como Pb, Ba e S.

As condições ambientais e geoquímicas que permitiram a dissolução do carbonato também promoveram a dissolução de outros minerais constituintes desta pilha, dentre eles a arsenopirita, que como será visto adiante, a morfologia de seus cristais indicam uma cristalização secundária na pilha. Provavelmente este mineral teve seus elementos químicos solubilizados, remobilizados e posteriormente precipitados, possivelmente sob a forma de arsenato de Fe e Ca, visto que este composto é comum em alterações de pilhas de rejeito portadoras de Ca e As em ambientes alcalinos a levemente alcalinos (Borba & Figueiredo 2004).

Na Figura 3.6, tem-se a imagem MEV com recurso de *split* (imagem obtida por elétrons secundários e retroespalhados) dos cristais de arsenopirita precipitados sobre fragmento de rocha francamente carbonático; e na Figura 3.7 é apresentado o espectro EDS obtido através de análise do cristal indicado na mesma figura.

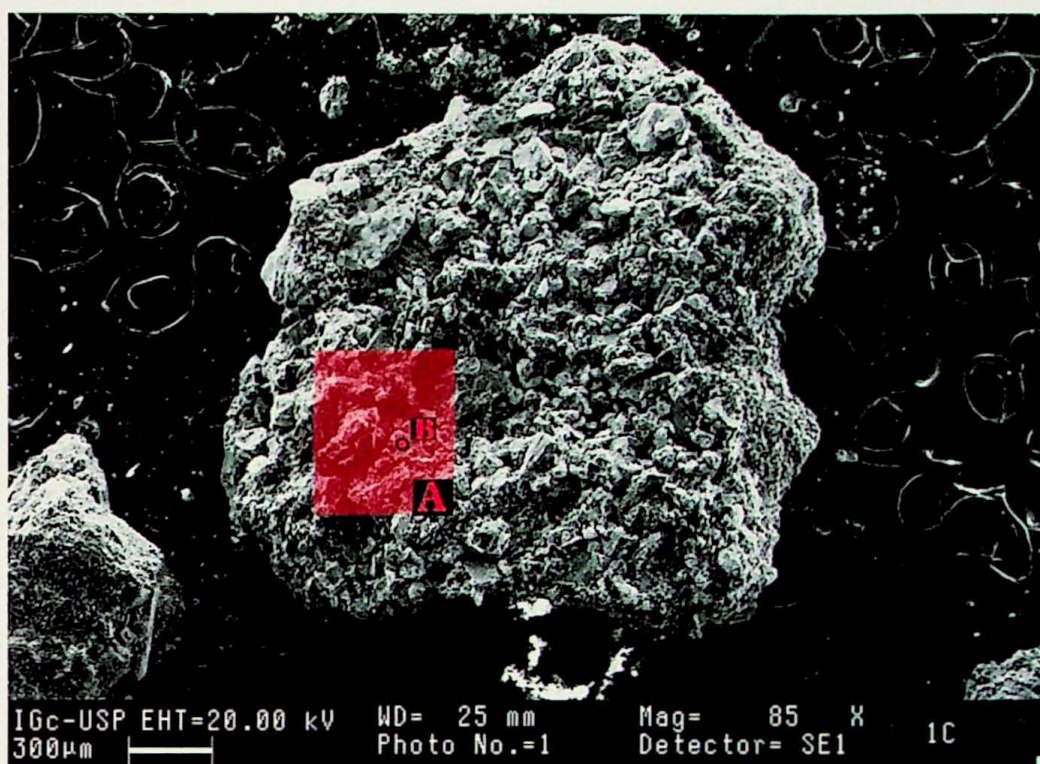


Figura 3.1: Detalhe da morfologia típica das concreções encontradas. Imagem obtida por SE.

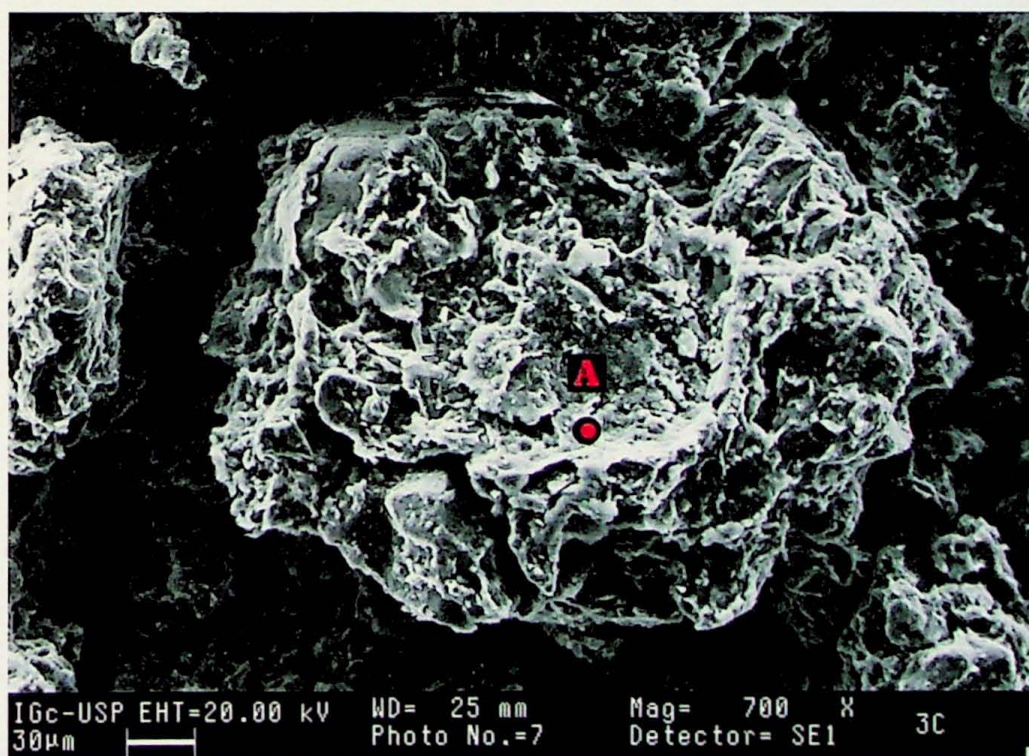


Figura 3.2: Concreção morfologicamente típica apresentando recobrimento carbonático. Imagem por SE.

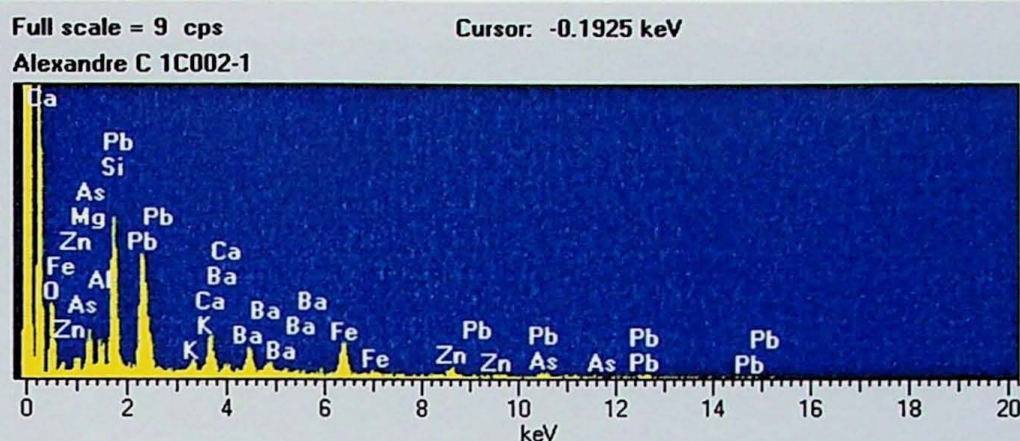


Figura 3.3: Espectrograma EDS para a área (a) indicada na figura 3.1.

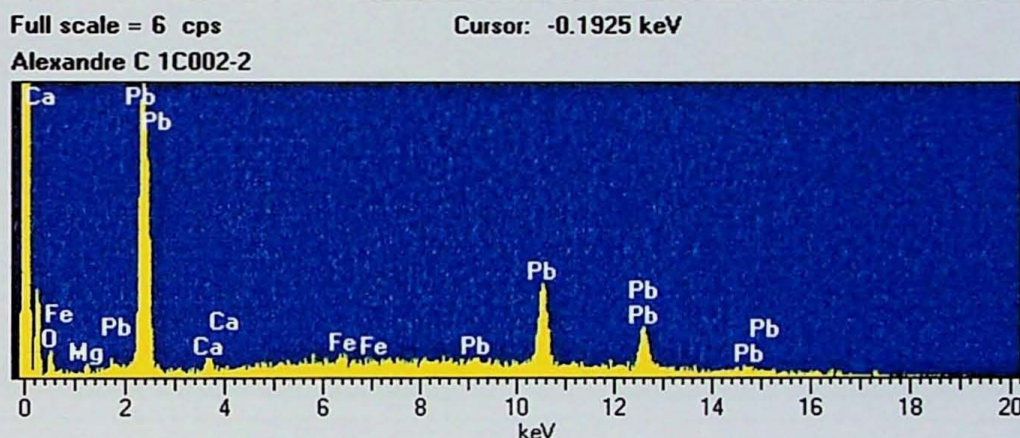


Figura 3.4: Espectrograma EDS para o ponto (b) indicada na figura 3.1.

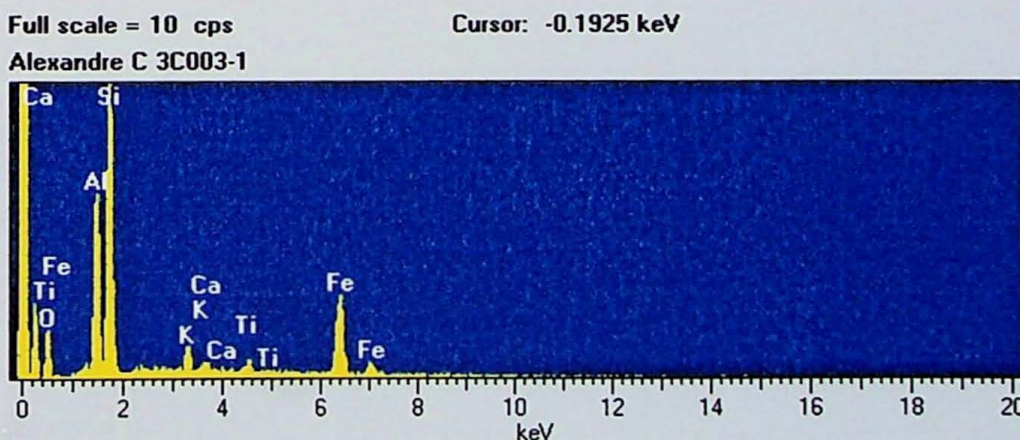


Figura 3.5: Espectrograma EDS para o ponto (a) indicado na figura 3.2.

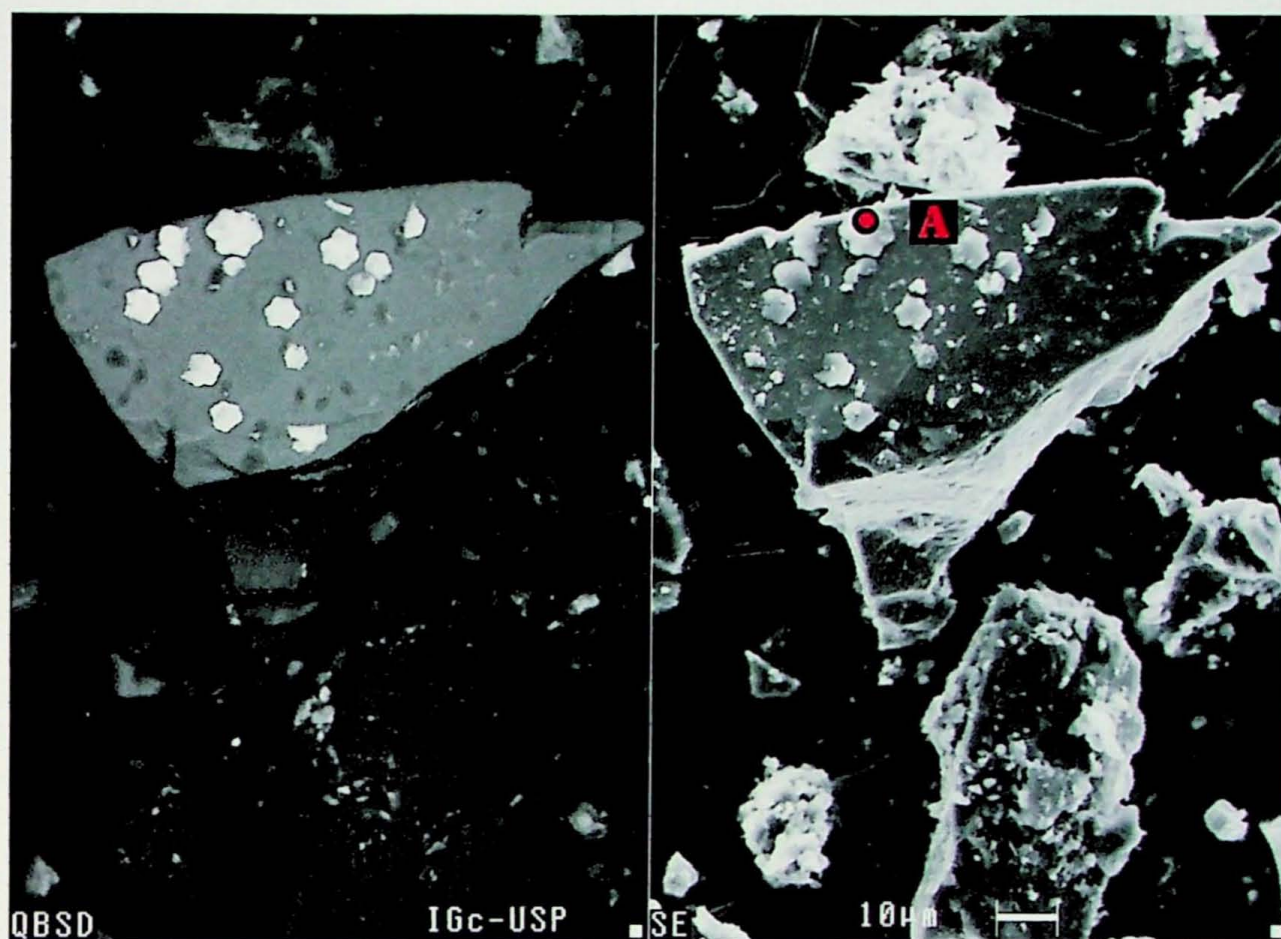


Figura 3.6: Imagem com recurso *split* (obtida por elétrons retroespalhados à esquerda e por secundários à direita), nota-se cristais de pirita secundários precipitados sobre a superfície do fragmento carbonático.

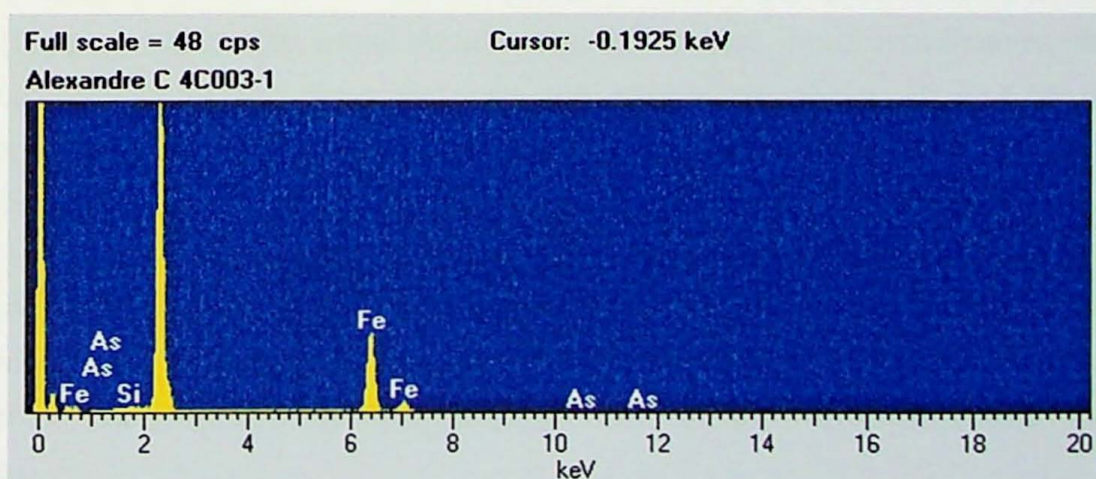


Figura 3.7: Espectrograma EDS para o ponto (a) indicado na figura 3.6.

3.2.2. Minerais

Para a caracterização química qualitativa e obtenção de imagens dos minerais, foram igualmente utilizadas quatro amostras referentes a quatro patamares distintos, conforme pode ser observado novamente na Tabela 3.2.

Os minerais apurados ao MEV apresentaram tanto morfologia, quanto composição química bastante diversificada. Verificou-se que os grãos analisados possuem tamanhos variados, geralmente situados entre 0,2 mm e 2,0 mm.

Os grãos ocorrem tipicamente xenomórficos, porém em todas as amostras e horizontes analisados, são encontrados grãos euhédricos (Figura 3.8) e grãos com feições de alteração, como corrosão e dissolução (vide Item 3.2). A Figura 3.9 exibe a imagem SE de um mineral composto praticamente por sulfeto de ferro (pirita), notam-se no mineral, feições nítidas de corrosão, como sulcos e bordas abauladas, que evidenciam o processo de dissolução do grão. A composição química do grão é exibida na Figura 3.10.

Um fato curioso e recorrente, manifestado através das análises de diversos minerais, é o caráter poliminerálico apresentado por eles, que é diferente da composição química esperada e conhecida para estes minerais. Tal fato pode estar relacionado à percolação do fluido de dissolução de minerais, através da pilha de rejeitos, com uma posterior precipitação sobre outros minerais adjacentes, possibilitando dessa forma a detecção pelo MEV/EDS de elementos químicos anteriormente inesperados.

Este fenômeno pode ser ilustrado pela imagem SE (Figura 3.11) e pelo espectro EDS (Figura 3.12) de um cristal de com aspecto lamelar, ainda preservando clivagem, com composição química global incomum, com altos teores de Ca, Pb, Si e Mn e teores intermediários de O, Al, Mg e Fe. Possivelmente trata-se de um mineral secundário de chumbo.

Os elementos químicos mais triviais constituintes dos minerais e que foram acusados pela análise com MEV/EDS são Ca e Si, que representam elementos básicos e essenciais para a geração de qualquer carbonato e silicato na natureza, são também elementos principais dos minerais de ganga mais comuns da região (como quartzo e calcita).

Nota-se em todos espectrogramas EDS, que é sempre constante e elevado o teor de C nas amostras, porém a ocorrência deste elemento não está relacionada à sua presença na pilha de rejeitos, mas sim na amostra presente nos *stubs*, visto que este elemento é utilizado para o recobrimento das amostras selecionadas, com a finalidade de produzir dissipação eletrônica na superfície delas, permitindo a obtenção das imagens e análises químicas.

O enxofre (S), também é de grande ocorrência entre os minerais analisados, visto que se trata de um elemento fundamental de diversos minerais de minério e acessórios explorados pela Mina de Panelas e por minas da região, como a galena (PbS), barita (BaSO₄) e diversos sulfetos como pirrotita (FeS), pirita (FeS₂) e arsenopirita (FeAsS).

Outros elementos de larga ocorrência são o Pb e o Ba. De acordo com a análise efetuada para as quatro amostras, os minerais de Pb ocorrem geralmente associados a minerais carbonáticos, e na maioria das vezes apresentaram feições de alteração, como pode ser visto na Figura 3.11. A imagem SE mostra a ocorrência típica deste mineral e o espectro EDS, Figura 3.12, exemplifica sua composição média. De acordo com a composição química deste mineral de chumbo, especula-se que seja o mineral primário galena (PbS) e/ou suas formas secundárias anglesita (PbSO₄) e cerussita (PbCO₃), tratando portanto, de neoformações.

Como citado anteriormente, o bário também é um constituinte abundante dos minerais analisados. Este elemento, igualmente aos minerais de Pb, ocorre inserido principalmente em cristais de formato xenomórfico e subordinadamente ocorre em cristais euhédricos, geralmente lamelares e tabulares, ambos novamente associados a minerais carbonáticos. Ao contrário da maioria dos cristais observados, com exceção de calcita, dolomita e quartzo, os minerais identificados como barita geralmente não apresentam feições agressivas de alteração (dissolução), talvez pelo fato deste mineral ser um sulfato pouco solúvel, que suporta transporte em estado sólido, depositando-se como clastos nos diferentes horizontes da pilha (Atencio 1986).

Na imagem SE apresentada na Figura 3.15 e no espectrograma EDS (Figura 3.16), observa-se como exemplo de ocorrência, a morfologia e a composição química típica de um mineral de bário, apresentando um formato lamelar e detendo altas concentrações de Ba, Ca e S. Este mineral foi extraído do horizonte mais profundo analisado ao MEV/EDS (de 4,2 m a 4,4 m de profundidade) e de acordo com a sua composição química pode ser formulada a hipótese de se tratar de uma barita (BaSO_4) ou possivelmente uma neoformação mineral, provavelmente um carbonato de bário, como a witherita (BaCO_3) e a baritocalcita (ou alstonita - $\text{BaCa}[\text{CO}_3]_2$).

Explora-se ainda a possibilidade de que principalmente o cálcio presente no espectro EDS obtido, pode estar relacionado a uma fina cobertura de carbonato de cálcio, já que pela imagem resultante, podemos observar uma suave feição de recobrimento neste mineral, como já visto anteriormente.

É oportuno observar a constatação da existência de minerais de bário e de sulfetos de ferro, como pirita, na pilha de rejeitos, o que corrobora a comprovação do fato de que houve o processamento de minério na Usina de Painelas proveniente de outras minas, uma vez que estes minerais são inexistentes na assembléia mineral observada para a Mina de Painelas (Odan *et al.* 1978 *apud* Biondi 2003).

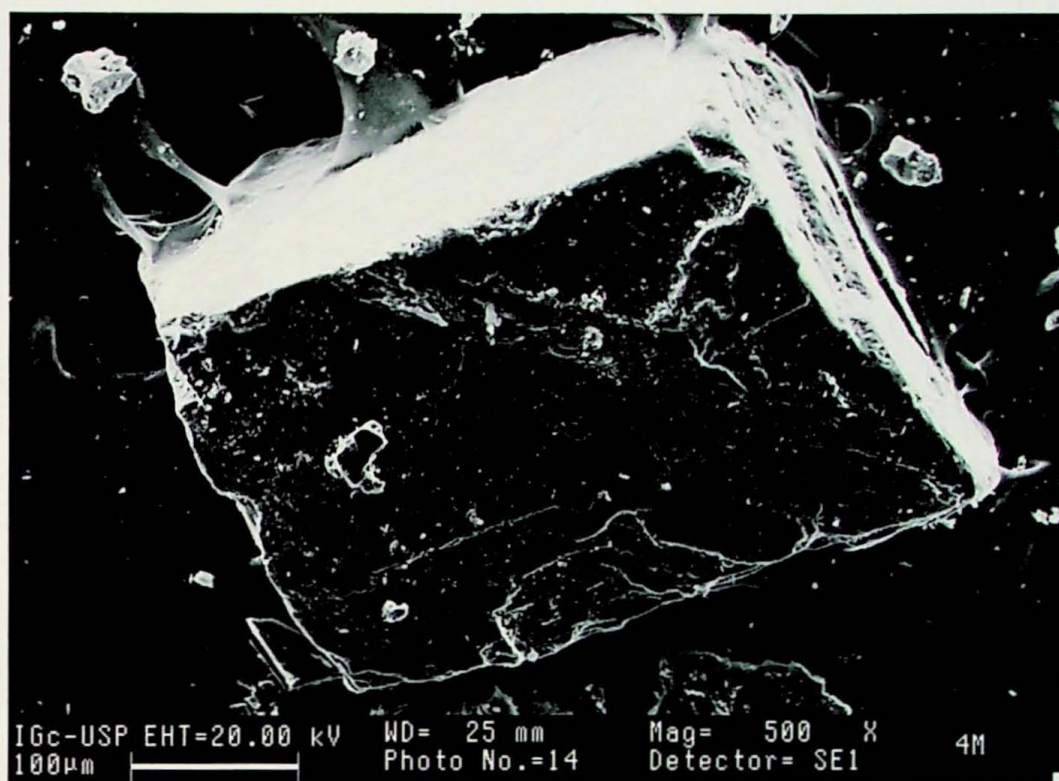


Figura 3.8: Imagem SE de cristal euhédrico de calcita.

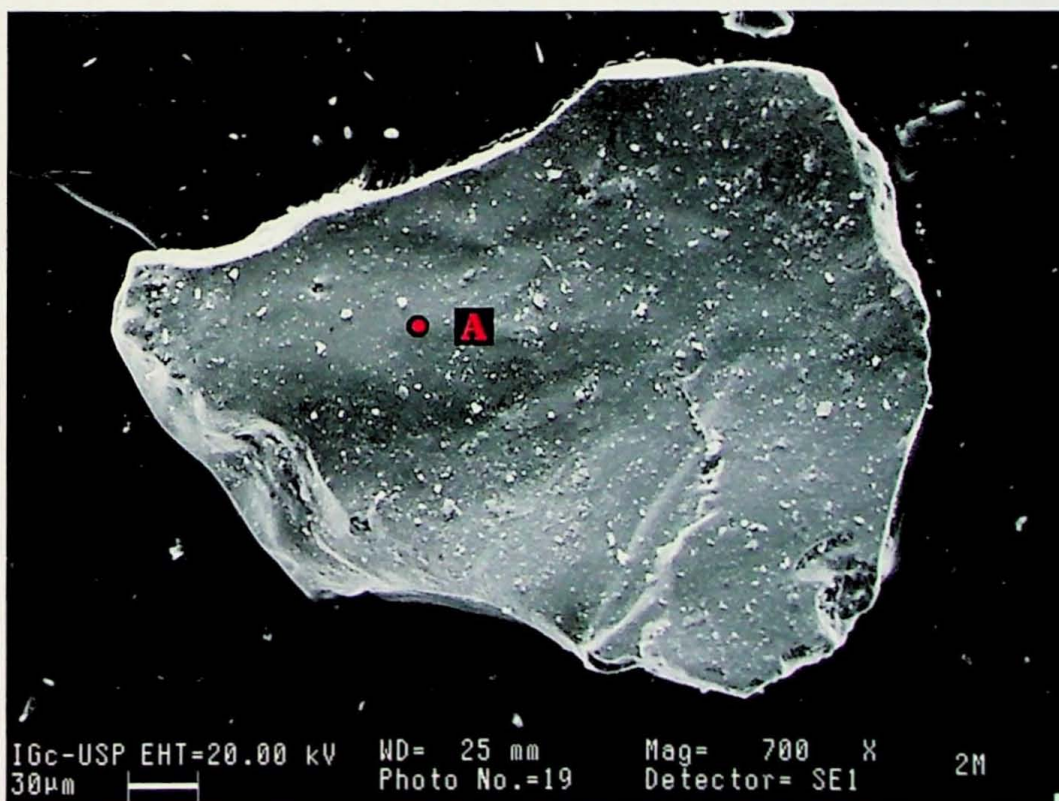


Figura 3.9: Imagem SE de cristal de pirita quimicamente atacado.

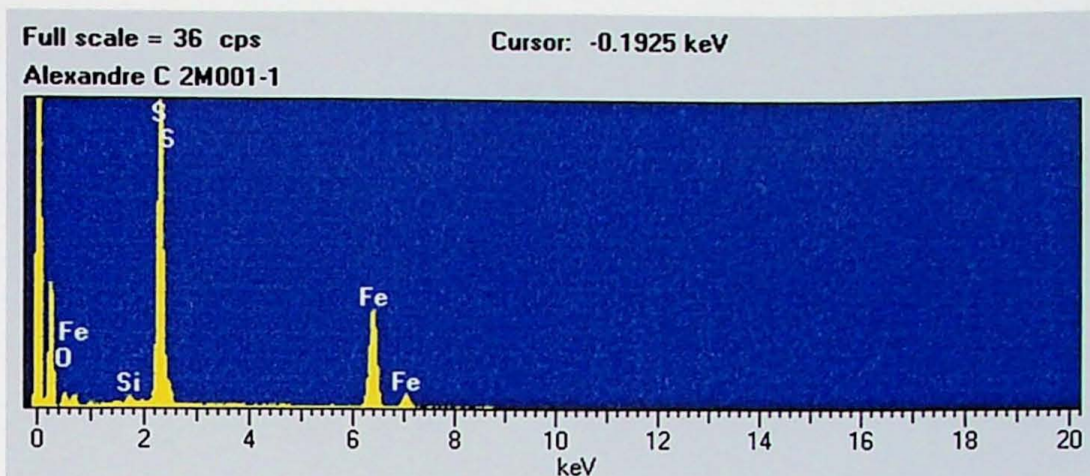


Figura 3.10: Espectrograma EDS obtido para o ponto exibido na figura 3.9.

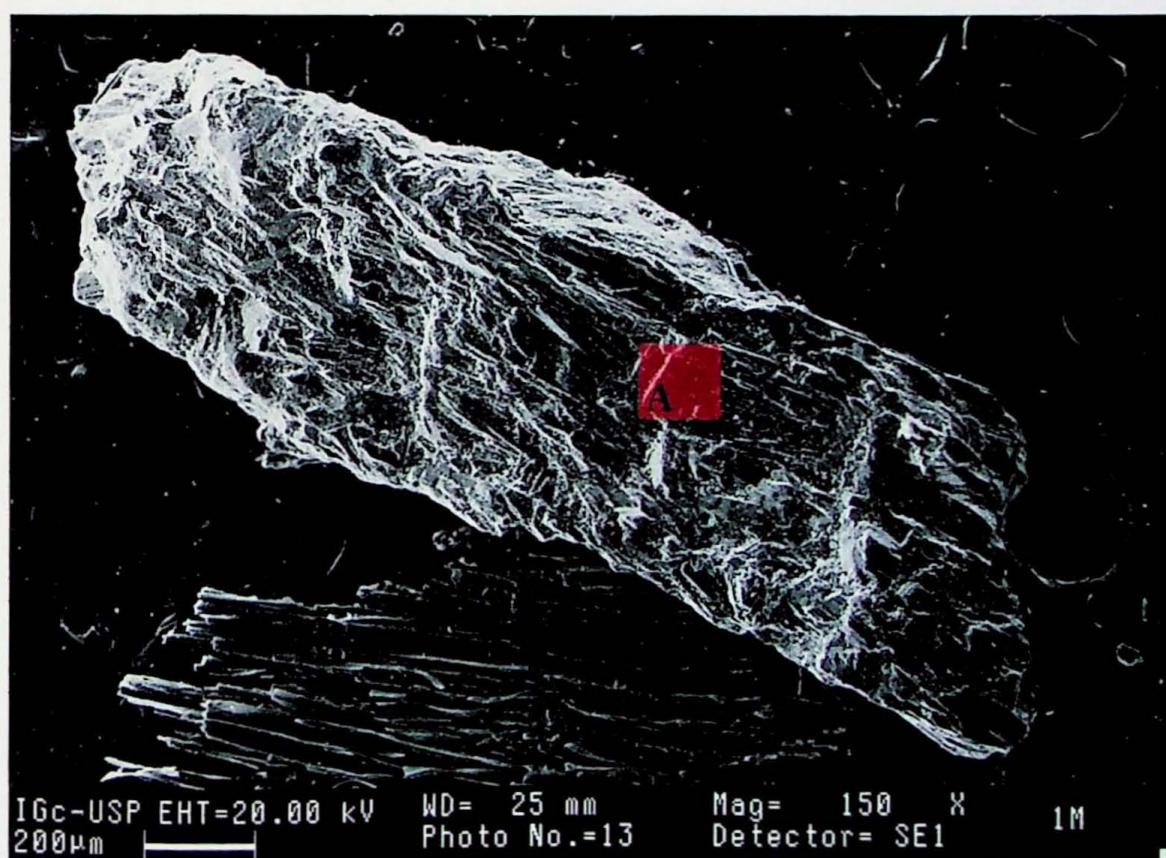


Figura 3.11: Imagem SE de um possível mineral secundário de Pb, recoberto por cimento carbonático.

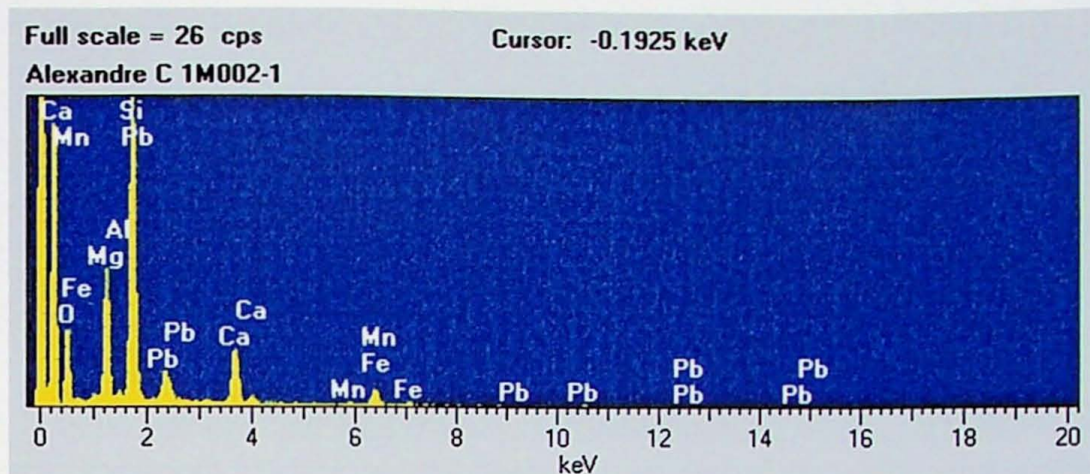


Figura 3.12: Espectrograma EDS para a área indicada na figura 3.11.

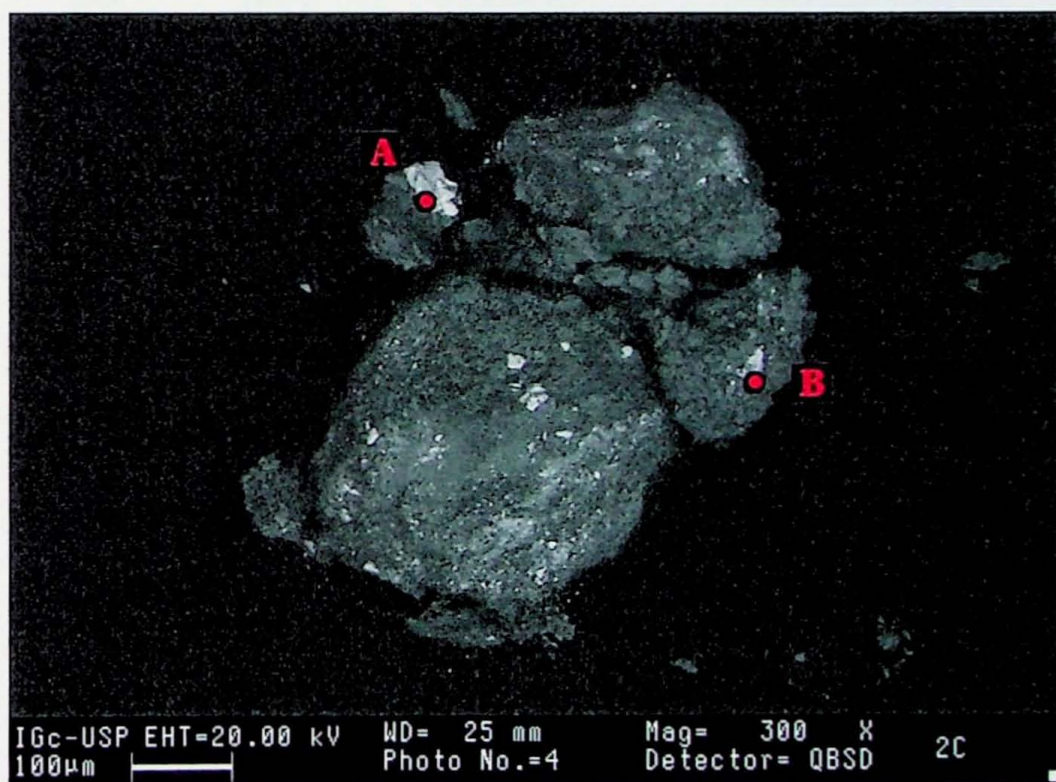


Figura 3.13: Concreção carbonática exibindo mineral alterado de Pb (ponto a) e cristal de barita semi-encoberto pela matriz (ponto b). Imagem a partir de elétrons retroespalhados (BSE).

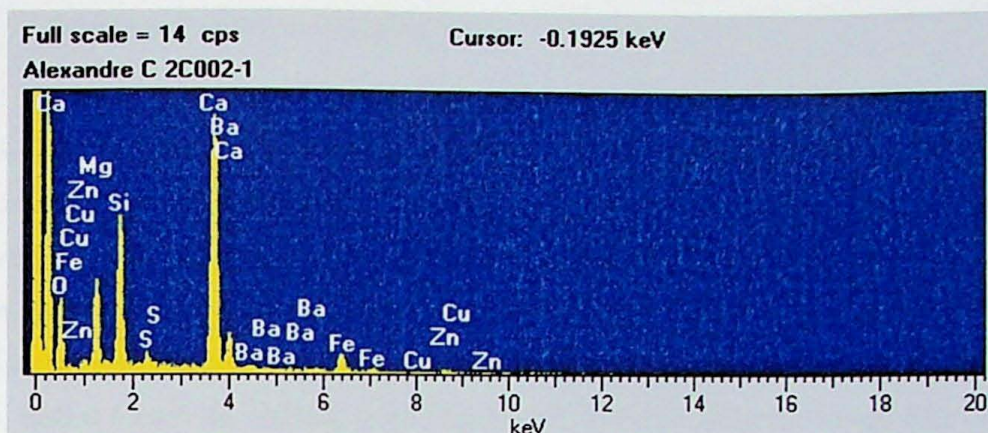


Figura 3.14: Espectro EDS obtido para o ponto (a) exibido na figura 3.14.

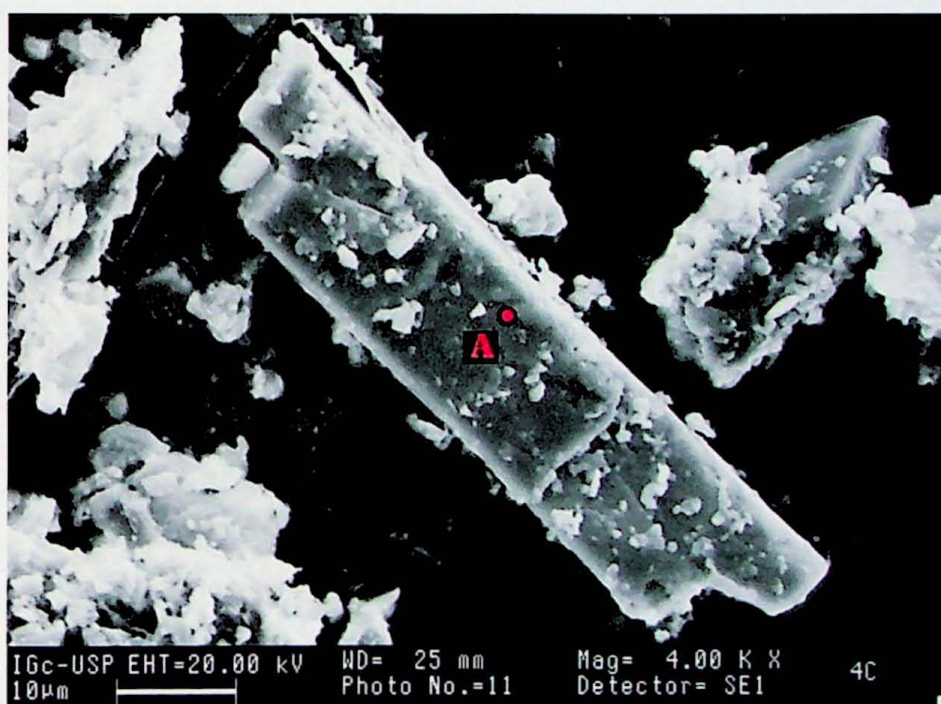


Figura 3.15: Imagem SE, obtida para mineral de Ba.

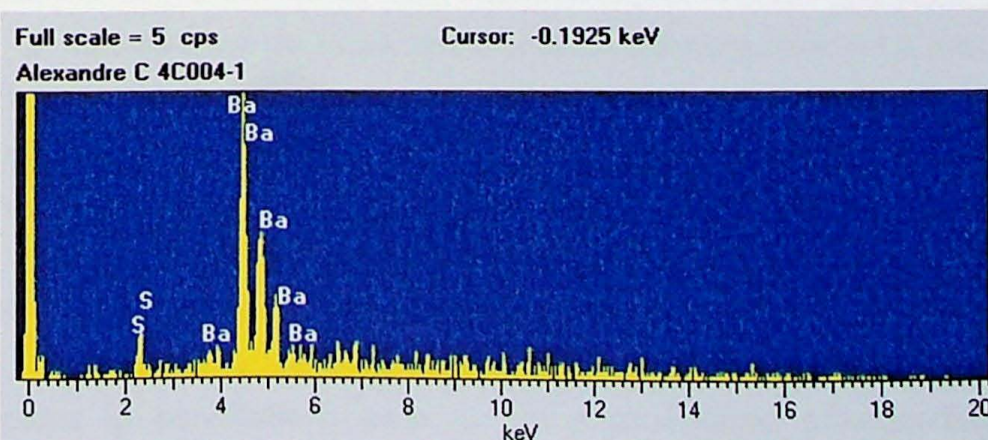


Figura 3.16: Espectrograma EDS obtido para o ponto (a) exibido na figura 3.16.

1.1. Análise Química Quantitativa

Este tipo de caracterização química foi realizado por meio da técnica de análise por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX). Foram caracterizadas no total, 26 amostras (vide Tabela 2.3 – Item 2.7) de material proveniente da pilha de rejeitos, e obtidos resultados químicos para elementos maiores e menores (traços), que serão apresentados adiante.

Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela X1 que retrata os elementos maiores, sob a forma de óxidos; e na Tabela X2 que reproduz os dados dos elementos maiores e menores exibindo concentrações em todos os horizontes analisados. Não obstante, no Anexo I são apresentados, na íntegra, os resultados analíticos adquiridos para todos os elementos em todas as amostras analisadas.

De acordo com os dados obtidos para os óxidos, na pilha há teores notáveis de determinados compostos como o SiO_2 (31,51%), BaO (17,69%), SO_3 (13,72%), Fe_2O_3 (9,34%), CaO (6,97%), Al_2O_3 (6,65%), MgO (4,45%) e K_2O (2,0%); destaca-se que apenas SiO_2 , BaO e SO_2 perfazem em média, mais de 60% dos constituintes totais reconhecidos para a pilha. Subordinadamente foram obtidos teores de ZnO (0,84%), PbO (0,63%), TiO_2 (0,42%), Na_2O (0,41%), MnO (0,19%) e P_2O_5 (0,11%), todos em média apresentando menos de 1% de porcentagem em peso.

Em relação aos altos teores acusados de Si, Ca e Mg, podem estar associados a uma representação direta das litologias mais comuns da região, que são rochas carbonáticas com significativo teor em sílica. Quanto aos teores de Ba, S, Fe, Pb e Zn, estes são reflexos da composição freqüente das mineralizações do Vale do Ribeira, e estão possivelmente associados aos principais minerais de minério e acessórios explorados. Segundo descrevem Dardenne & Schobbenhaus (2001), os principais minerais constituintes dos corpos de minério da região, excluindo-se os minerais de ganga, são: galena (PbS), barita (BaSO_4), esfalerita (ZnS), arsenopirita (FeAsS), pirita (FeS_2) e calcopirita (CuFeS_2),).

Os valores totais apurados para elementos químicos (maiores e traços), corroboram a análise da proveniência mineral, uma vez que os elementos desta categoria que se apresentam em maiores concentrações são Ba, S, Zn e Pb respectivamente, novamente elementos constituintes dos minerais de minério e minerais acessórios.

Porém, o fato destes elementos representarem constituintes dos minerais explorados da região não basta para explicar plenamente o alto teor encontrado para eles, deve-se, portanto, lembrar que a pilha de rejeitos consiste em um depósito de diversos corpos mineralizados já beneficiados, onde se dá a acumulação e concentração do material

processado, geralmente ainda rico em minerais de minério e acessórios (economicamente, fisicamente ou tecnologicamente não exploráveis).

Deve-se também recordar que existem processos físicos e químicos que atuam a favor da concentração de certos elementos em ambientes de diversas naturezas (*e.g.*, horizontes de solo, alteração de rocha e pilha de rejeitos), os quais serão citados adiante.

Os dados mais relevantes presentes nas tabelas de resultados analíticos de FRX foram convertidos em gráficos, o que facilita a visualização da evolução geoquímica dos elementos escolhidos.

Sabe-se que devido ao alto teor de Ca e Mg presentes em minerais que compõem a pilha de rejeitos, esta adquire um pH de identidade básica (ambiente alcalino), o que torna a sílica mais móvel, aumentando a sua solubilidade. Dessa maneira a sílica assume a tendência de se concentrar nos horizontes inferiores, produto de iluviação, onde juntamente com o alumínio e algum cálcio formam, oxi-hidróxidos de alumínio, composto básico para a neoformação de argilominerais, no caso possivelmente esmectita.

A Figura 3.18 apresenta o gráfico confeccionado com os valores de SiO_2 , Al_2O_3 e SO_3 , é evidente a presença de um comportamento similar entre a curva da sílica (SiO_2) e a curva da alumina (Al_2O_3), refletindo um comportamento geoquímico conexo e muitas vezes complementar. Destaca-se que nenhum mineral do grupo dos argilominerais é comum no local, como também não são constituintes do protólito dos minérios da região.

Amostra	Profundidade (m)	SiO ₂	BaO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	ZnO	PbO	TiO ₂	Na ₂ O	MnO	P ₂ O ₅
MP-01	0.0-0.2	30.17	15.97	14.5174	13.83	6.71	6.32	5.26	2.27	2.23	1.61	0.315	0.64	0.248	0.107
MP-02	0.2-0.4	31.33	17.01	15.1142	14.55	7.20	6.17	5.32	2.22	1.42	0.81	0.300	0.57	0.238	0.112
MP-03	0.4-0.6	33.96	15.42	12.4377	10.41	7.69	7.28	5.67	2.62	1.24	0.71	0.335	0.48	0.239	0.112
MP-04	0.6-0.8	35.34	16.36	12.6062	8.51	7.26	7.44	5.06	2.43	1.15	0.67	0.411	0.53	0.224	0.115
MP-05	0.8-1.0	32.09	19.43	11.906	10.08	6.91	6.28	5.25	2.41	0.93	0.69	0.282	0.42	0.214	0.120
MP-06	1.0-1.2	26.10	22.89	15.6895	9.52	6.53	4.96	4.82	1.91	0.79	0.66	0.228	0.32	0.168	0.103
MP-07	1.2-1.4	26.31	21.94	15.5645	9.32	6.74	4.51	4.27	1.89	0.75	0.68	0.242	0.33	0.171	0.112
MP-08	1.4-1.6	21.14	23.21	22.075	12.27	5.92	3.78	4.06	1.42	0.63	0.8	0.215	0.37	0.148	0.109
MP-09	1.6-1.8	26.31	20.7	16.5016	8.65	7.85	5.18	4.87	1.89	0.87	0.64	0.281	0.41	0.187	0.114
MP-10	1.8-2.0	33.85	16.02	11.1878	8.35	6.80	6.94	4.56	2.04	0.61	0.44	0.489	0.40	0.222	0.129
MP-11	2.0-2.2	39.47	13.83	9.84525	7.30	6.91	7.96	4.67	2.15	0.51	0.39	0.580	0.37	0.225	0.109
MP-12	2.2-2.4	41.00	11.2	8.28332	7.82	6.81	8.32	4.26	2.13	0.53	0.43	0.626	0.38	0.252	0.107
MP-13	2.4-2.6	30.56	17.42	13.6503	9.42	6.99	6.50	4.06	1.76	0.63	0.46	0.426	0.37	0.183	0.101
MP-14	2.6-2.8	26.48	21.56	14.6414	8.95	8.55	5.08	5.03	2.16	0.63	0.63	0.271	0.33	0.170	0.115
MP-15	2.8-3.0	28.81	19.02	11.3691	7.52	8.98	5.71	5.56	2.30	0.58	0.48	0.296	0.33	0.196	0.113
MP-16	3.0-3.2	24.43	20.23	19.1833	9.73	7.98	4.69	4.41	1.93	0.91	0.65	0.251	0.39	0.157	0.119
MP-17	3.2-3.4	25.26	22.21	18.4193	7.80	8.24	4.88	4.90	2.06	0.73	0.52	0.265	0.33	0.163	0.121
MP-18	3.4-3.6	24.28	22.63	15.522	9.47	6.65	4.74	3.89	1.59	1.02	0.72	0.300	0.43	0.138	0.102
MP-19	3.6-3.8	23.86	20.75	17.2919	10.41	8.33	4.82	4.72	1.88	0.82	0.8	0.273	0.52	0.192	0.127
MP-20	3.8-4.0	26.11	20.42	16.7447	8.78	8.35	5.10	4.77	2.08	0.99	0.83	0.278	0.47	0.197	0.133
MP-21	4.0-4.2	29.25	17.62	13.9531	8.65	8.95	5.50	5.11	2.25	0.79	0.49	0.288	0.42	0.213	0.124
MP-22	4.2-4.4	25.37	21.94	16.2379	8.91	7.39	5.22	3.85	1.87	1.11	0.86	0.338	0.50	0.131	0.135
MP-23	4.4-4.6	30.21	18.6	15.8443	9.14	6.77	6.96	3.70	1.85	0.67	0.54	0.483	0.39	0.159	0.122
MP-24	4.6-4.8	30.00	17.9	14.3207	9.86	6.95	6.96	3.99	1.78	0.81	0.42	0.464	0.43	0.184	0.128
MP-25	4.8-5.0	60.74	0.25	0.19317	7.08	0.49	19.14	0.77	1.63	0.03	0.02	1.506	0.10	0.130	0.073
MP-26	5.0-5.2	56.94	5.37	3.63903	6.63	3.33	12.33	2.79	1.46	0.39	0.36	1.179	0.43	0.276	0.089
	Média	31.51	17.69	13.72	9.34	6.97	6.65	4.45	2.00	0.84	0.63	0.42	0.41	0.19	0.11

Tabela 3.3: Resultado da análise química total por Fluorescência de Raios X.

Amostra	Profundidade (m)	Ba	S	Zn	Pb	Sr	Ce	Cu	Cr	Rb	Ni	Nb	Co	Sc
MP-01	0.0-0.2	99075	58139	16130	5667	800	372	215	91	71	62	35	22	19
MP-02	0.2-0.4	102347	60529	10088	2876	833	385	147	61	59	60	33	24	16
MP-03	0.4-0.6	101883	49810	9180	2560	812	359	152	64	68	52	29	24	17
MP-04	0.6-0.8	114670	50486	8511	2374	863	394	120	103	71	47	31	26	23
MP-05	0.8-1.0	118632	47681	6665	2137	953	407	80	44	62	48	33	23	20
MP-06	1.0-1.2	156703	62833	6186	1909	1161	501	98	43	53	54	39	32	23
MP-07	1.2-1.4	150989	62333	5668	1893	1102	496	91	60	54	57	38	35	23
MP-08	1.4-1.6	163097	88406	4959	2185	1174	530	115	54	43	61	43	54	20
MP-09	1.6-1.8	144467	66086	6680	1897	1118	467	113	56	53	52	38	32	19
MP-10	1.8-2.0	104953	44805	4521	1479	893	365	122	66	64	42	32	25	19
MP-11	2.0-2.2	94653	39428	3799	1413	780	311	113	78	68	41	29	26	18
MP-12	2.2-2.4	75122	33173	3979	1681	649	257	142	59	75	40	27	22	17
MP-13	2.4-2.6	116886	54667	4825	1498	949	401	172	50	56	44	32	40	18
MP-14	2.6-2.8	142526	58636	4774	1849	1128	461	194	64	53	51	36	35	21
MP-15	2.8-3.0	126149	45531	4479	1539	1008	393	266	80	54	47	31	31	20
MP-16	3.0-3.2	150450	76825	7311	1990	1140	505	210	62	49	58	37	38	21
MP-17	3.2-3.4	165891	73766	7948	2000	1204	552	159	65	51	49	42	53	21
MP-18	3.4-3.6	151140	62163	5641	1516	1227	483	177	69	52	51	37	31	17
MP-19	3.6-3.8	144432	69251	6278	2460	1206	485	221	114	51	52	39	42	22
MP-20	3.8-4.0	157653	67059	8766	2424	1248	518	199	74	53	59	41	55	21
MP-21	4.0-4.2	123245	55880	6085	1589	1052	411	161	146	58	45	33	30	20
MP-22	4.2-4.4	144736	65030	7489	2532	1182	460	196	104	59	52	38	33	22
MP-23	4.4-4.6	135209	63453	5252	1705	1034	440	144	266	62	59	37	46	21
MP-24	4.6-4.8	123419	57352	6166	1344	998	423	249	112	58	56	36	37	20
MP-25	4.8-5.0	1931	774	267	155	103	64	42	82	134	33	26	17	17
MP-26	5.0-5.2	35058	14574	2910	1712	375	160	126	69	84	36	25	23	< 14 *
	Média	120974	54949	6329	2015	961	408	155	82	62	50	35	33	20

Tabela 3.4: Resultado da análise química por Fluorescência de Raios X para elementos maiores e traços.

* Menor que o limite de detecção do equipamento.

A sílica e a alumina possuem a tendência de se concentrar em horizontes intermediários (por volta de 2,5 m de profundidade) e basais da pilha (por volta de 4,7 m de profundidade). Existem duas hipóteses para esta constatação; o horizonte aqui chamado de "intermediário", possivelmente marca a base de uma superfície antiga da pilha e o topo de uma superfície relativamente ainda mais antiga. Quanto ao alto teor a partir de 4,7 m (aproximadamente), este poderia ser evidência não só de uma antiga superfície, mas de um antigo nível de depósito de rejeitos de assembléia mineral completamente diferente.

Ainda no gráfico da Figura 3.18, podemos ver a curva projetada para o trióxido de enxofre (SiO_3), que indubitavelmente evidencia uma correlação negativa, quase simétrica, com a sílica. Muito provavelmente tal fato associa-se à existência de minerais neoformados (argilas esmectíticas), os quais possuem forte correlação com Ca e Mg (ver diagrama de ambos na Figura.3.19). Aumento de sílica implica diminuição destes dois elementos em função dos mesmos terem sido consumidos para produção de esmectitas. Tal aspecto foi identificado em Leal (2002) para a mina do Rocha.

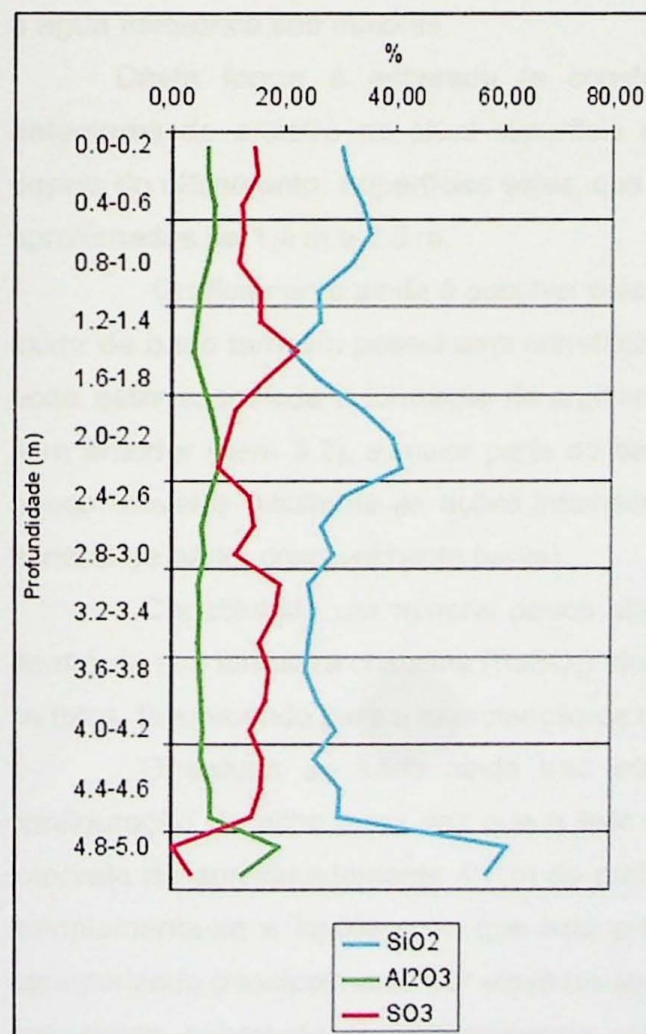


Figura 3.18: Variação da proporção de SiO_2 , SO_3 e Al_2O_3 com a profundidade.

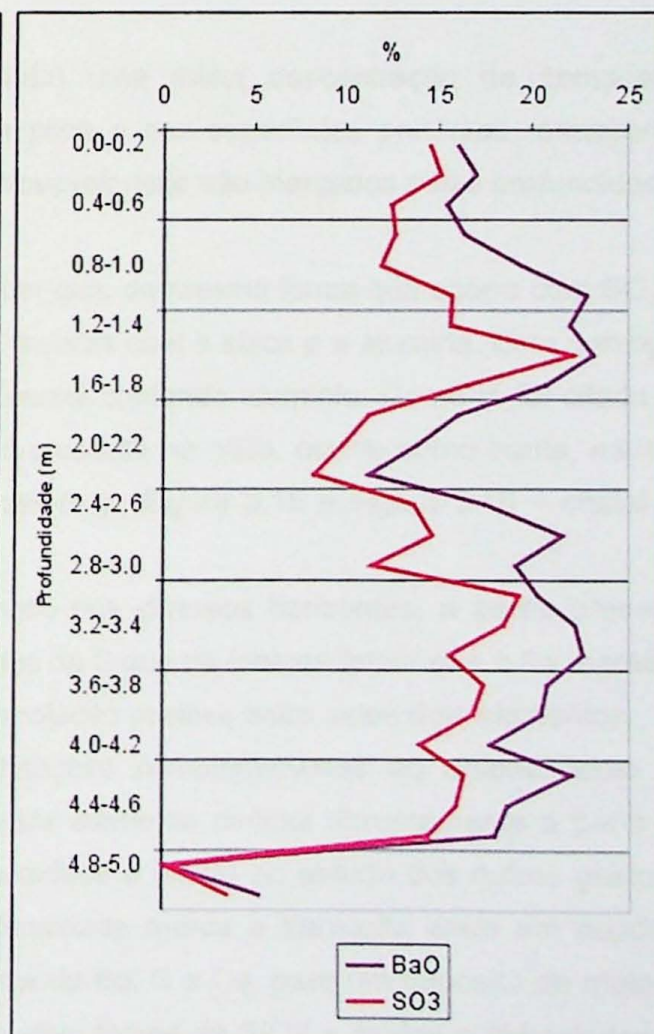


Figura 3.17: Variação da proporção de SO_3 e BaO com a profundidade.

A análise do gráfico de óxido de bário (BaO) e trióxido de enxofre (SO_3), apresentado na Figura 3.17, aponta para a confirmação da hipótese explanada acima, como será apresentado a seguir.

O composto SO_3 indica a existência tanto de sulfetos quanto de sulfatos na pilha, os sulfetos seguramente representam os minerais primários de enxofre que ali estão presentes; já os sulfatos representam tanto minerais primários, como a barita (BaSO_4), quanto minerais secundários, produto da alteração dos sulfetos por hidrólise.

A partir da hidrólise dos sulfetos, pode ocorrer a liberação de H_2SO_4 no ambiente, acidificando-o temporariamente e imediatamente sendo parcialmente tamponado pela existência de carbonatos no rejeito. Bem como ocorrer a formação de minerais secundários sulfetados e principalmente sulfo-carbonatados, como sulfocarbonatos de Ba, Zn, K e possivelmente sulfocarbonatos hidratados de chumbo (Leadhillita - $\text{SO}_4[\text{CO}_3]_2[\text{OH}]_2\text{Pb}_4$).

Neste caso da Mina de Painelas, por se tratar de uma pilha de rejeitos relativamente pouco espessa (até no máximo 6,0 m de profundidade), estas alterações são predominantemente supérgenas, agindo nos horizontes mais rasos, já que a oferta de oxigênio e água meteórica são maiores.

Desta forma é esperada (e constatada) uma maior concentração de compostos detentores de enxofre na atual superfície da pilha e nas superfícies pretéritas, encobertas depois do alteamento. Superfícies estas, que provavelmente são marcadas pelas profundidades aproximadas de 1,4 m e 2,5 m.

Graficamente ainda é possível perceber que, da mesma forma que ocorre com SO_3 , o óxido de bário também possui uma correlação inversa com a sílica e a alumina. Esta condição pode estar associada à formação de argilo-minerais contendo alumínio. Como já foi citado no item anterior (Item 3.2), a maior parte do bário presente na pilha, ocorre como barita, mineral pouco móvel e resistente às ações intempéricas (e.g., Figura 3.15 e Figura 3.16 – cristal de mineral de bário; provavelmente barita).

Constituindo um mineral pouco alterado nos diversos horizontes, a barita preserva dentro de sua estrutura cristalina (BaSO_4) átomos de S que da mesma forma que o Ba mantêm-se fixos, favorecendo para a manutenção da correlação positiva entre estes dois elementos.

O estudo do bário ainda traz informações complementares ao entendimento da configuração da pilha, uma vez que o teor deste elemento diminui abruptamente a partir do intervalo de aproximadamente 4,7 m de profundidade e aliado ao estudo dos outros gráficos, complementa-se a hipótese de que esta profundidade marca a transição entre um depósito caracterizado principalmente por elevados teores de Ba, S e Ca, para um depósito de material constituído, sobretudo, por argilominerais; com altos teores de SiO_2 e óxidos e hidróxidos de Fe e Al.

Os teores de Mg e Ca possuem um comportamento similar entre si, com uma forte correlação positiva, visível através da análise gráfica destes elementos apresentados na forma de óxidos (Figura 3.20). Eles tendem a se concentrar na porção basal da pilha, até a profundidade de 4,7 m, porém este aumento de concentração é bem sutil e pode ser induzida pela dissolução sofrida pelos minerais carbonatados, a qual gera um fluido de composição semelhante que percola verticalmente, com direção descendente pela pilha de rejeitos.

Cassiano (2001) em estudo semelhante realizado para uma pilha de rejeitos da Mina do Rocha, observou um padrão na distribuição dos teores de CaO e MgO, semelhante ao observado neste trabalho. Ele afirma que o aumento do teor dos elementos Ca e Mg (elementos de alta solubilidade) está relacionado às zonas de maior alteração do perfil, onde ocorrem a maioria das neoformações minerais.

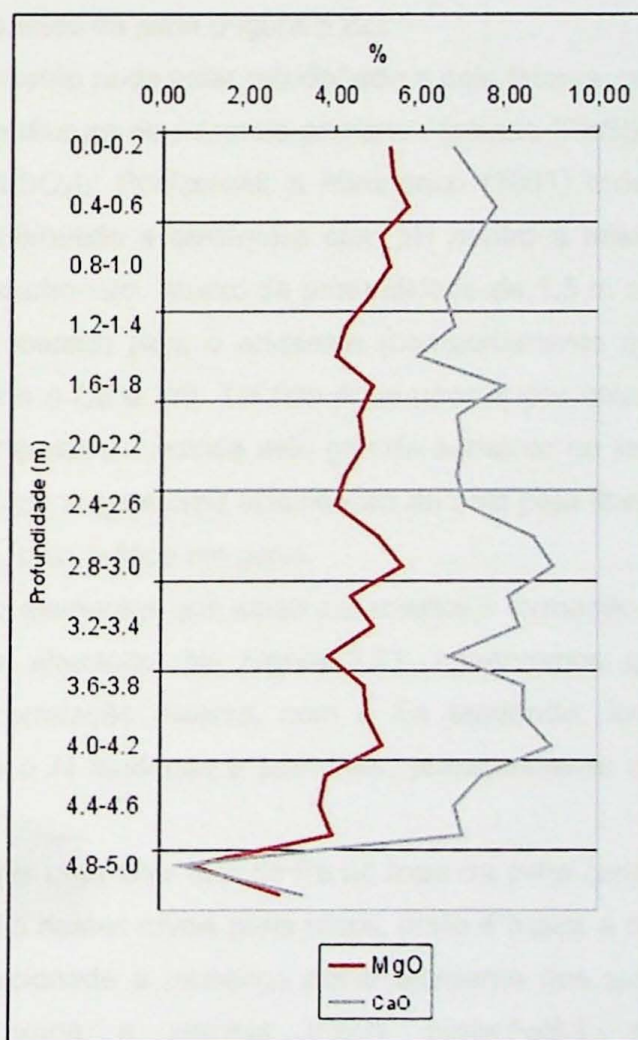


Figura 3.19: Variação da proporção de CaO e MgO com a profundidade.

Durante a análise macroscópica das amostras, foi observado um comportamento análogo ao apresentado; as concreções carbonáticas são presentes em todos os patamares avaliados, no entanto, por volta de aproximadamente 2,0 m de profundidade, as concreções que antes possuíam uma feição poliminerálica evidente (diversos grãos de minerais e pequenos fragmentos de rocha unidos por um cimento carbonático), passaram a apresentar uma assembléia mineral mais monótona, com menos minerais visíveis e maior proporção cimento/grãos (e.g., Figura 3.1). Abaixo desta profundidade ainda começaram a ocorrer pequenas concreções ferruginosas de composição predominante carbonática.

Os metais básicos (Pb e Zn) a exemplo de CaO e MgO, também possuem uma forte correlação positiva e diretamente proporcional, ou seja, se há um aumento do teor de um deles, conseqüentemente há um aumento do teor do outro. Mas ao contrário do Ca e Mg, o Pb e Zn tendem a se fixar nos primeiros 1,5 m da pilha, apresentando um decréscimo em teor, a partir deste nível em direção à base da pilha (Figura 3.22).

Este comportamento pode estar relacionado a dois fatores: no topo da pilha o Pb pode se encontrar fixado na estrutura de minerais primários (galena [PbS]) e secundários (cerussita [PbCO₃] e anglesita [PbSO₄]). Ponizovskii & Mironenko (2001) mostram que o Pb torna-se pouco móvel quando submetido a ambientes com pH neutro a básico, principalmente se há altas concentrações de carbonato. Abaixo da profundidade de 1,5 m o Pb provavelmente torna-se mais móvel, sendo liberado para o ambiente (comportamento esperado para os demais metais básicos, sobretudo o Cu e Zn). Tal fato pode ocorrer por uma alteração do pH, que se torna mais ácido. Esta hipótese é nutrida pelo grande aumento no teor de enxofre, observado através da Figura 3.17, que sugere uma acidificação do solo pela liberação de H₂SO₄ por meio da hidrólise dos sulfetos, pelo menos em parte.

O Fe e o Al são elementos que estão associados à formação de minerais secundários, frutos de processos de alteração. Na Figura 3.21, observamos que estes dois elementos possuem uma suave correlação inversa, com o Fe tendendo, levemente, a diminuir sua concentração na pilha e o Al tendendo a aumentar, principalmente a partir de 4,7 m como já mencionado anteriormente.

O fato de ocorrer um maior teor de Fe no topo da pilha (primeiros 80 cm) pode estar associado à sua oxidação nestes níveis mais rasos, onde é maior a oferta de água e oxigênio, também pode estar relacionada à presença deste elemento nos sulfetos e sulfatos de ferro existentes na pilha como a pirrotita (FeS), pirita(FeS₂), arsenopirita (FeAsS) e calcopirita(FeCuS₂), nota-se pela Figura 3.18 que exatamente nesta faixa de profundidade o teor de enxofre se mantém levemente estável, variando pouco.

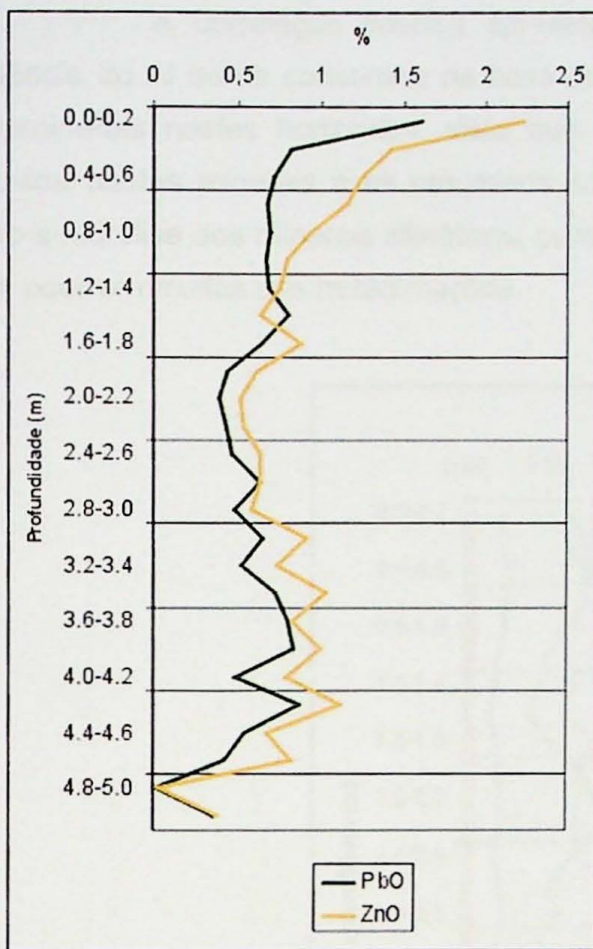


Figura 3.21: Variação da proporção de PbO e ZnO com a profundidade.

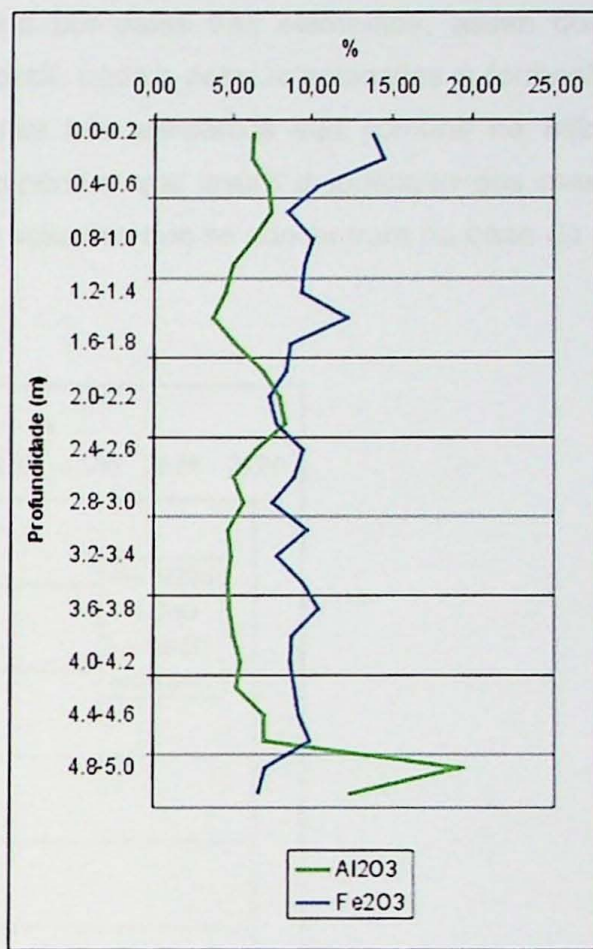
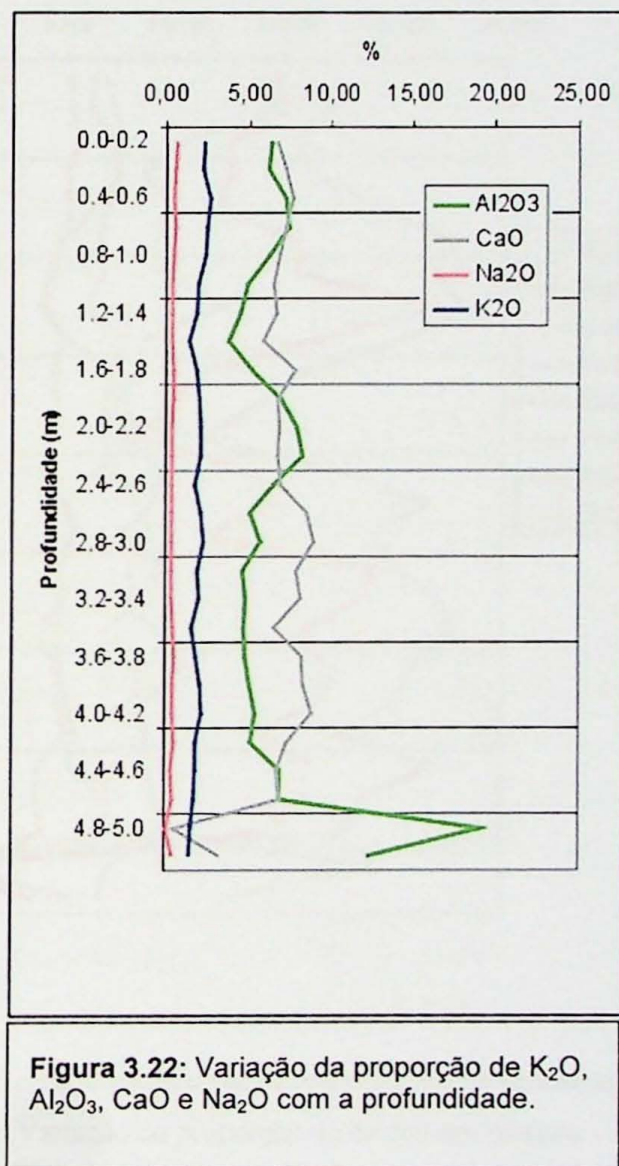


Figura 3.20: Variação da proporção de Fe_2O_3 e Al_2O_3 com a profundidade.

Uma outra possibilidade é que este teor mais elevado de Fe pode representar a formação de minerais secundários, ocorrendo principalmente nesta zona de alteração mais superficial, com a neoformação de minerais como a goethita ($\text{FeO}[\text{OH}]$), marcassita (FeS_2) e siderita (FeCO_3). Porém, estas neoformações não ocorrem somente nos horizontes mais rasos; devido ao aumento do teor de carbonatos com a profundidade, juntamente teor de enxofre, sempre elevado, o ferro pode igualmente se associar com estes elementos formando carbonatos sulfatos e hidróxidos de ferro. Na Figura 3.6 (Item 3.2) podem ser novamente visualizados, em imagem obtida pelo MEV, os cristais de arsenopirita secundária formados na profundidade de 4,2 m a 4,4 m.

Os teores de K e Na mantêm-se praticamente estáveis ao longo do perfil, variando dentro de uma faixa de concentração muito pequena. Entretanto, é sutilmente visível que o teor deste dois elementos (principalmente o K) é proporcional ao teor de Al, quando este ocorre em teores maiores, o potássio e o sódio também ocorrem em teores mais elevados, e vice-versa (Figura 3.23).

A correlação positiva apresentada por estes três elementos, assim como a tendência do Al de se concentrar na base do perfil, podem estar relacionadas à formação de argilominerais nestes horizontes, visto que estes três elementos são comuns na estrutura cristalina destes minerais e os processos intempéricos que levam a formação dos mesmos, como a hidrólise dos minerais silicáticos, geram soluções que se concentram na base da pilha, onde ocorrem muitas das neoformações.



Por meio do gráfico apresentado na Figura 3.24, em que foram inseridos todos os óxidos discutidos neste capítulo, é possível traçar uma síntese da variação de teores dos elementos maiores presentes na pilha.

Certas relações são muito claras, como o padrão inversamente proporcional apresentado pela sílica em relação ao trióxido de enxofre e à alumina; o comportamento monótono e similar entre eles apresentado pelos metais básicos (Pb e Zn); A correlação inversa

e sutil entre o óxido de ferro e a alumina; e a correlação positiva do óxido de cálcio com o óxido de magnésio.

As delimitações dos antigos níveis de superfície da pilha também são mais evidentes nesta figura, principalmente através do Ba, S, Si e Al é possível inferir as superfícies antigas nas profundidades aproximadas de 1,4 m, 2,5 m e 4,7 m.

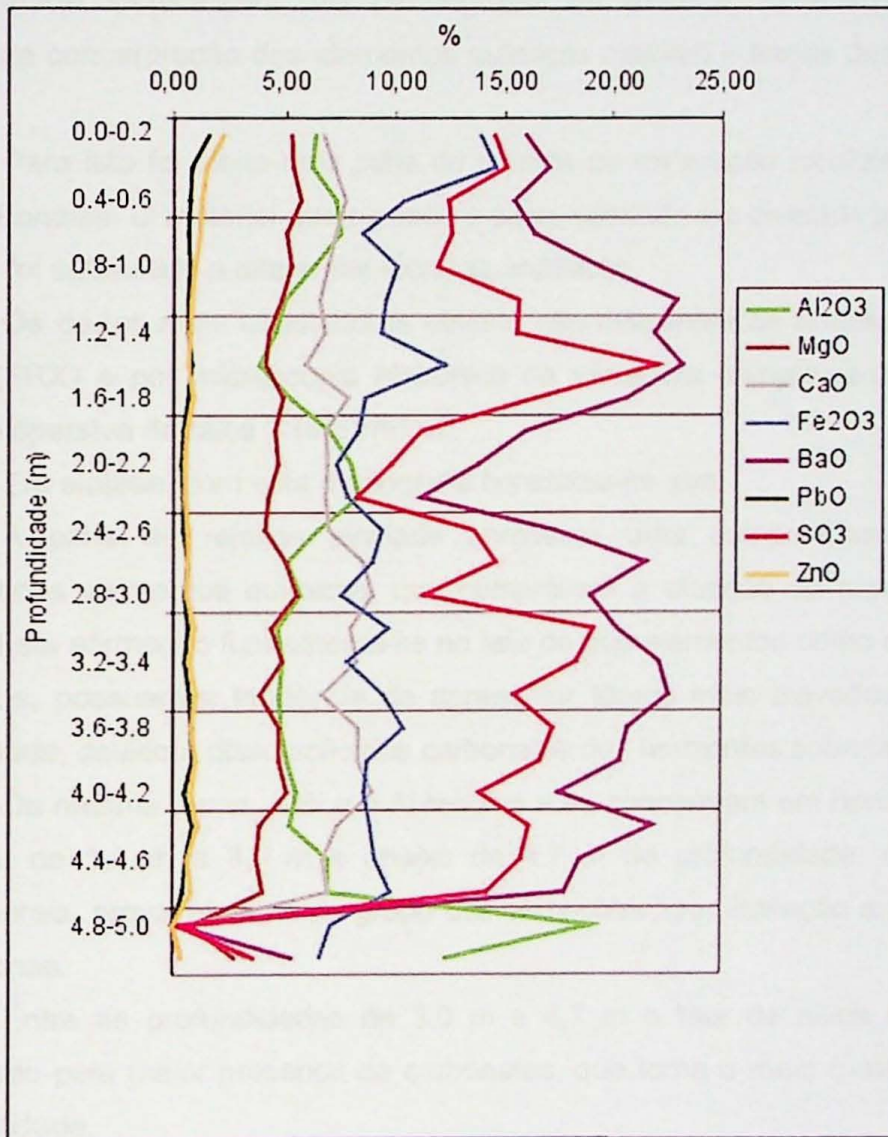


Figura 3.23: Variação da proporção de óxidos em relação a profundidade.

4. CONCLUSÕES

Esta monografia de trabalho de formatura teve como objetivos reconhecer os processos físicos e químicos que produzem a degradação de minerais primários e a conseqüente neoformação de minerais secundários em uma pilha de rejeitos, sem entrar na particularidade identificativa, via Difrátograma de Raios-X, caracterizando a mobilidade e padrões de concentração dos elementos químicos maiores e traços detectados e identificados na pilha.

Para isto foi eleita uma pilha de rejeitos de mineração localizada na área externa da Mina de Panelas. O material que compõe a pilha, coletado em diversas profundidades (de 0,0 m a 5,2 m), foi submetido a diferentes técnicas analíticas.

Os dados mais substanciais obtidos são referentes às análises por fluorescência de raios X (FRX) e por microscopia eletrônica de varredura complementada por detectores de energia dispersiva de raios X (MEV/EDS).

Em síntese, com esta monografia constatou-se que:

A pilha de rejeitos avaliada apresenta uma compartimentação dos teores de determinados elementos químicos, que comprovam a atuação de processos de degradação mineral. Esta afirmação fundamenta-se no fato de que elementos como o Ca e Mg, comuns em carbonatos, possuem a tendência de apresentar teores mais elevados conforme aumenta a profundidade, devido à dissolução dos carbonatos dos horizontes sobrejacentes.

Da mesma forma, o Si e o Al tendem a se concentrar em horizontes intermediários a inferiores, de 1,4 m a 3,0 m e abaixo de 4,7 m de profundidade, devido à formação de argilominerais, provavelmente do grupo das esmectitas, por iluviação e posterior concentração nestas zonas.

Entre as profundidades de 3,0 m e 4,7 m o teor de sílica diminui, possivelmente influenciado pela maior presença de carbonatos, que torna o meio mais básico, propiciando a sua mobilidade.

Porém esta hipótese é confrontada pela forte presença de sulfetos e sulfatos nesta faixa de profundidade, que devido à hidrólise podem liberar H_2SO_4 no meio ambiente, acidificando-o. Ficou comprovado que há liberação de S na pilha, principalmente entre 2,5m e 4,7 m, pois existem evidências de neoformação de arsenopirita ($FeAsS$) ao menos na profundidade de 4,2 m a 4,4 m.

No entanto, existem diversos sulfetos e sulfatos primários na pilha (e.g., barita, pirita, pirrotita e arsenopirita) que podem deter o enxofre em seus retículos cristalinos dificultando sua liberação. O exemplo da barita é ilustrativo, segundo Atencio (1986) a barita representa um

sulfato pouco solúvel que pode ser transportada em estado sólido; e este sulfato representa a maioria dos minerais portadores de S da pilha.

Portanto, especula-se que o pH local deva ter caráter aproximadamente neutro, com algumas variações entre ácido e básico, mas devido ao teor de sulfetos e sulfatos bem superior aos carbonatos, há a tendência de acidificação do meio; Franchi (2004) em trabalho na Mina de Panelas mediu na mesma pilha valores de pH de 7,12 em média.

Os elementos Fe, S e Ba possuem uma forte correlação positiva (principalmente entre S e Ba), concentrando-se por volta de 1,4 m e subordinadamente a partir de 2,5 m.

Este fato provavelmente está relacionado a fenômenos de alteração supérgena na pilha que possam formar sulfetos, sulfatos e óxido-hidróxidos de Fe. Estes fenômenos são possivelmente supérgenos, pois estas faixas de profundidade podem representar as antigas superfícies da pilha, antes dos alteamentos.

Certamente uma das superfícies pretéritas é definida pela profundidade de 4,7 m, pois a partir dessa profundidade o teor de praticamente todos os elementos decai abruptamente, dentre eles, elementos característicos até então do depósito, como S, Ba e Ca. O material compreendido a partir deste nível é francamente composto por argilominerais, pois ocorrem teores substanciais apenas de Si, Al e pouco Fe.

Em relação ao Pb e ao Zn estes elementos são correlatos e diretamente proporcionais, com variação de teores muito semelhantes. Os minerais e compostos formados por Pb e Zn concentram-se preferencialmente no topo do perfil, até a profundidade de 1,5 m, onde possivelmente encontram-se sob a forma de minerais primários e secundários de Pb e Zn, como: galena (PbS), cerussita (PbCO₃), esfalerita (ZnS) e possíveis óxidos. A partir desta profundidade, o teor destes elementos tende a diminuir, podendo marcar a liberação deles para o meio ambiente. Ressalta-se que estes metais básicos, juntamente com o Cu, consistem nos principais poluidores das bacias hidrográficas da região do médio e alto Vale do Ribeira (Eysink *et al.* 1988, Macedo 1993, Ferreira 1994, Moraes 1997, Sígolo *et al.* 2003).

De acordo com o exposto, é formulada a hipótese de que as faixas de profundidade situadas entre 0,0 m e 0,8 m e principalmente entre 1,5 m a 3,0 m compõem as principais zonas de degradação mineral da pilha, onde os processos de iluviação, dissolução, hidrólise e oxidação são mais ativos, bem como a neoformação mineral, principalmente de argilominerais.

Por fim, conclui-se que a análise composicional dos diferentes horizontes evidenciou que houve um re-arranjo químico e mineral na pilha de rejeitos, devido a influências dos processos supérgenos ao longo de 8 anos de exposição da pilha de rejeitos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAÚJO, C. C. Aplicação de Geoprocessamento na análise de favorabilidade para mineralizações de chumbo, zinco e cobre nas folhas Cerro Azul e Apiaí, Vale do Ribeira, (SP e PR). 1999. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 133pp.
- ATENCIO, D. 1988. Sulfatos secundários: relação com rochas preexistentes e síntese. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 394pp.
- BATOLLA JR, F. & SILVA, A. T. S. F. 1981. Projeto Integração e detalhe Geológico no Vale do Ribeira. São Paulo, CPRM/DNPM, 3:237, (Relatório final).
- BENVENUTI, M. ; MASCARO, I. ; CORSINI, F. ; LATTANZI, P. ; PARRINI, P. ; TANELLI, G. 1997. Mine waste drums and heavy metal pollution in abandoned mining district of Bocceheggiano (Southern Tuscany, Italy). *Environmental Geology*, **30(3-4)**:238-242.
- BIONDI, J. C. 1986. Principais Depósitos Minerais do Estado do Paraná. MINEROPAR, Mapa Colorido, 1:1.400.000.
- BIONDI, J. C. 2003. *Processos Metalogenéticos e os Depósitos Minerais Brasileiros*. Oficina de Textos - CBMM, São Paulo. 528 pp.
- BORBA, R. P. & FIGUEIREDO, B. R. 2004. A influência das condições geoquímicas na oxidação da arsenopirita e na mobilidade do arsênio em ambientes superficiais tropicais. *Revista Brasileira de Geociências*, **34(4)**:489-500.
- CASSIANO A. M. 2001. Estudo da contaminação por metais na bacia do rio Ribeira de Iguape (SP-PR): Estratégias para a remediação da área de disposição de rejeitos da Mina do Rocha. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 159pp.

- DAITX E. C. 1996. Origem e evolução dos depósitos sulfetados tipo-perau (Pb-Zn-Ag), com base nas jazidas canoas e perau (Vale do Ribeira, PR). Tese de Doutorado. Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Universidade Estadual Paulista, 453pp.
- DARDENNE, M. A. & SCHOBENHAUS, C. 2001. *Metalogênese do Brasil*. Editora Universidade de Brasília. Brasília. 394 pp.
- EYSINK, G. G. J.; PÁDUA, H. B.; PIVA-BERTOLETTI, S. A. E.; MARTINS, M. C.; PEREIRA, D. N.; ROBERTO, S. 1988. Metais pesados no Vale do Ribeira e em Iguape-Cananéia. *Ambiente*, **1(2)**:6-13.
- FERREIRA N. L. S. 1994. Aspectos da geoquímica ambiental da Mina do Rocha-PR. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 94pp.
- FRANCHI J. G. 2004. A utilização da turfa como adsorvente de metais pesados: O exemplo da contaminação da Bacia do Rio Ribeira de Iguape por chumbo e metais associados. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 187pp.
- KLAUSS, P. 2003. Estudo de imagens no MEV de varredura e espectros da macroanálise por energia dispersiva. Trabalho de Conclusão de Curso, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina. 42p.
- LEAL P. R. M. 2002. Degradação mineral e granulométrica de uma pilha de rejeitos de mineração de chumbo do Vale do Ribeira – PR. Monografia de Trabalho de Formatura, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 24pp.
- MACEDO, A. B. 1986. Prospecção litogeoquímica na mina do Perau, Paraná. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 162pp.

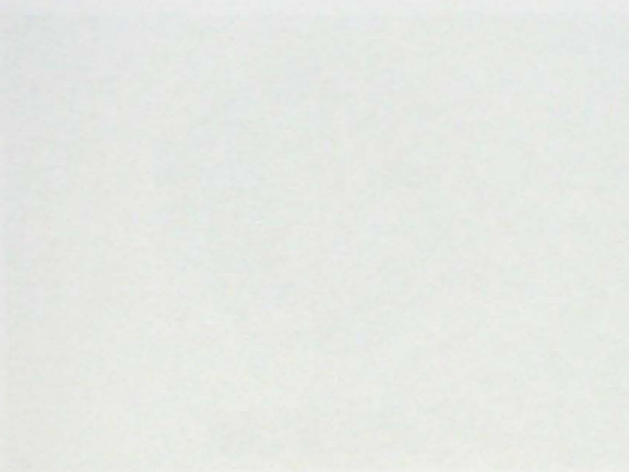
- MACKENZIE A. B. & PULFORD I. D. 2002. Investigation of contaminant metal dispersal from a disused mine site at Tyndrum, Scotland, using concentration gradients and stable Pb isotope ratios. *Applied Geochemistry*, **17(8)**:1093-1103.
- MORAES, R. P. Transporte de chumbo e metais associados no Rio Ribeira de Iguape, São Paulo, Brasil. 1997. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas. 94pp.
- NASCIMENTO FILHO, V. F. *Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF)*. 1999. Editora ESALQ. Piracicaba. 33p.
- PIRRIE, D.; CAMM, G. S.; SEAR, L. G.; HUGHES, S. H. 1997. Mineralogical and geochemical signature of mine waste contamination, Tresillian river, Fal estuary, Cornwall, UK. *Environmental Geology*, **29(1-2)**:58-65.
- PONIZOVSKII, A. A. & MIRONENKO, E. V. 2001. Mechanisms of Lead (II) sorption in soils. *Soil Chemistry*, **34(4)**:371-381.
- SÍGOLO, J. B.; GUIMARÃES, V.; FRANCHI, J. G.; CEREGATTI, A. R. O. 2003. Metais pesados em sedimentos ativos da corrente do Rio Ribeira de Iguape: implicações ambientais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 9., Belém. *Resumos Expandidos do C.B.G.* - Belém: SBGq. 548-550

ANEXO I

RESULTADOS ANALÍTICOS DE FRX

Resultados analíticos obtidos por FRX para elementos maiores e traços, em todas as amostras.

	RPIV+V+VII										RPIV+V+VIII										
	0.0-0.2	0.2-0.4	0.4-0.6	0.6-0.8	0.8-1.0	1.0-1.2	1.2-1.4	1.4-1.6	1.6-1.8	1.8-2.0	2.0-2.2	2.2-2.4	2.4-2.6	2.6-2.8							
06/1046	06/1047	06/1048	06/1049	06/1050a	06/1050b	06/1051	06/1052	06/1053	06/1054	06/1055a	06/1055b	06/1056	06/1057	06/1058	06/1059						
SiO2	30.17	31.33	33.96	35.34	32.09	32.00	26.10	26.31	21.14	26.31	33.85	34.74	39.47	41.00	30.56	26.48					
Al2O3	6.32	6.17	7.28	7.44	6.28	6.30	4.96	4.51	3.78	5.18	6.94	7.18	7.96	8.32	6.50	5.08					
MnO	0.248	0.238	0.239	0.224	0.214	0.212	0.168	0.171	0.148	0.187	0.222	0.221	0.225	0.252	0.183	0.170					
MgO	5.26	5.32	5.67	5.06	5.25	5.28	4.82	4.27	4.06	4.87	4.56	4.62	4.67	4.26	4.06	5.03					
CaO	6.71	7.20	7.69	7.26	6.91	6.87	6.53	6.74	5.92	7.85	6.80	6.88	6.91	6.81	6.99	8.55					
Na2O	0.64	0.57	0.48	0.53	0.42	0.42	0.32	0.33	0.37	0.41	0.40	0.40	0.37	0.38	0.37	0.33					
K2O	2.27	2.22	2.62	2.43	2.41	2.40	1.91	1.89	1.42	1.89	2.04	2.07	2.15	2.13	1.76	2.16					
TiO2	0.315	0.300	0.335	0.411	0.282	0.279	0.228	0.242	0.215	0.281	0.489	0.494	0.580	0.626	0.426	0.271					
P2O5	0.107	0.112	0.112	0.115	0.120	0.116	0.103	0.112	0.109	0.114	0.129	0.127	0.109	0.107	0.101	0.115					
Fe2O3	13.83	14.55	10.41	8.51	10.08	10.04	9.52	9.32	12.27	8.65	8.35	8.45	7.30	7.82	9.42	8.95					
Loi	6.56	6.53	5.81	5.60	6.01	5.97	6.21	6.64	7.18	5.86	6.78	6.71	6.39	6.48	7.99	7.93					
BaO	15.97	17.01	15.42	16.36	19.43	19.33	22.89	21.94	23.21	20.7	16.02	16.1	13.83	11.2	17.42	21.56					
PbO	1.61	0.81	0.71	0.67	0.69	0.69	0.66	0.68	0.8	0.64	0.44	0.45	0.39	0.43	0.46	0.63					
SO3	14.52	15.11	12.44	12.61	11.91	11.91	15.69	15.56	22.08	16.50	11.19	11.22	9.85	8.28	13.65	14.64					
ZnO	2.23	1.42	1.24	1.15	0.93	0.94	0.79	0.75	0.63	0.87	0.61	0.62	0.51	0.53	0.63	0.63					
Total	106.76	108.89	104.41	103.71	103.02	102.75	100.90	99.47	103.33	100.31	98.82	100.29	100.71	98.63	100.52	102.53					
Ba	99075	102347	101883	114670	118632	118415	156703	150989	163097	144467	104953	105522	94653	75122	116886	142526					
Ce	372	385	359	394	407	397	501	496	530	467	365	340	311	257	401	461					
Cl	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50					
Co	22	24	24	26	23	23	32	35	54	32	25	25	26	22	40	35					
Cr	91	61	64	103	44	44	43	60	54	56	66	64	78	59	50	64					
Cu	215	147	152	120	80	80	98	91	115	113	122	123	113	142	172	194					
F	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550	< 550					
Ga	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9					
La	< 28	< 28	< 28	< 28	< 28	< 28	< 33	< 28	< 28	< 28	< 28	< 28	< 31	< 28	< 28	< 28					
Nb	35	33	29	31	33	34	39	38	43	38	32	31	29	27	32	36					
Nd	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14	< 14					
Ni	62	60	52	47	48	45	54	57	61	52	42	43	41	40	44	51					
Pb	5667	2876	2560	2374	2137	2146	1909	1893	2185	1897	1479	1495	1413	1681	1498	1849					
Rb	71	59	68	71	62	63	53	54	43	53	64	65	68	75	56	53					
S	58139	60529	49810	50486	47681	47682	62833	62333	88406	66086	44805	44947	39428	33173	54667	58636					
Sc	19	16	17	23	20	19	23	23	20	19	19	18	18	17	18	21					
Sr	800	833	812	863	953	954	1161	1102	1174	1118	893	888	780	649	949	1128					
Th	< 7	< 7	< 7	< 7	< 7	< 7	< 7	< 7	< 7	< 7	< 7	< 7	< 7	< 7	< 7	< 7					
U	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3					
V	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9	< 9					
Y	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2					
Zn	16130	10088	9180	8511	6665	6646	6186	5668	4959	6680	4521	4553	3799	3979	4825	4774					
Zr	< 2	< 2	15	36	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	11	117	115	140	146	69	< 2					



ANEXO II

FOTOGRAFIAS





Figura A: Destorroamento de amostra em almofariz de ágata.

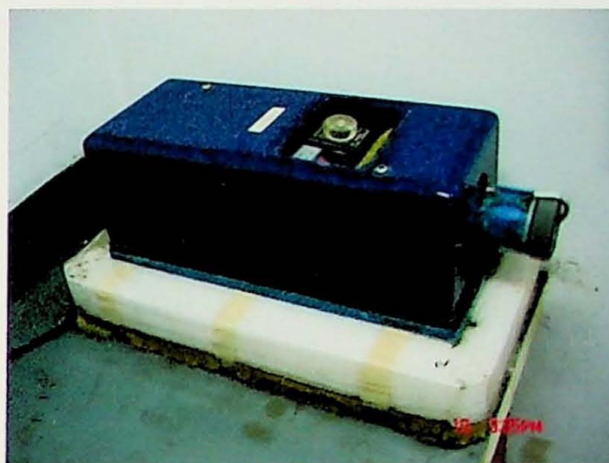


Figura B: Micronizador em funcionamento.

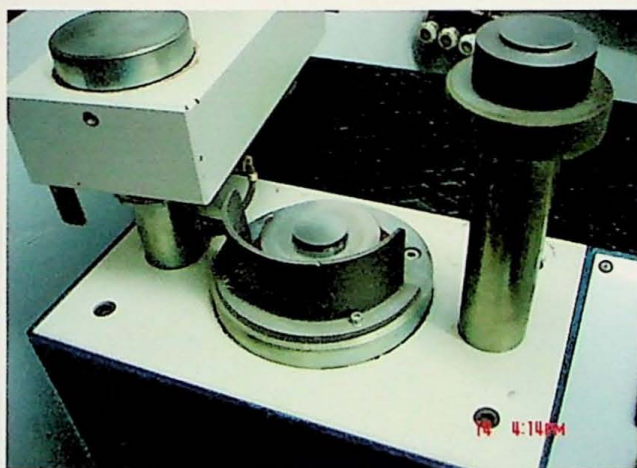


Figura C: Confecção de pastilha prensada.

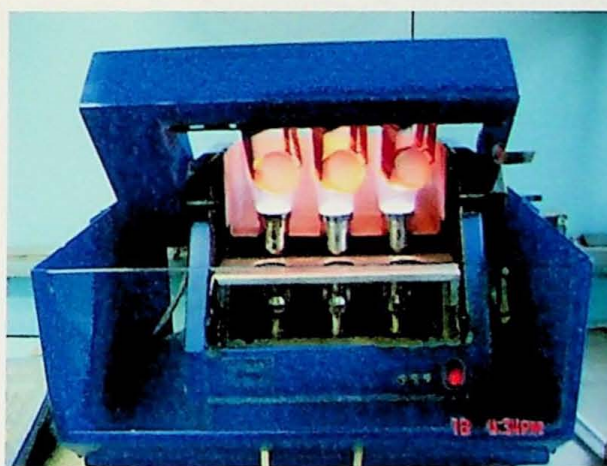


Figura D: Fundição das amostras, por volta de 1.100°C, em forno especial.

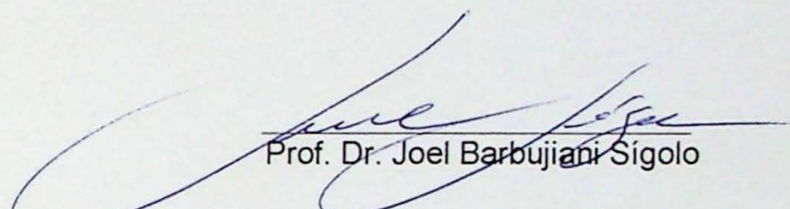
São Paulo, 14 de novembro de 2006.

Respeitosamente,



Alexandre Negri Capellozza

De acordo,



Prof. Dr. Joel Barbujiari Sígolo

São Paulo, 14 de novembro de 2008

De acordo

Respectavelmente

Alexandre Nogueira

DOAÇÃO _____
IGL-USP
Data 07/05/08

