



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

“MOBILIDADE GEOQUÍMICA DE METAIS PESADOS E IMPACTO AMBIENTAL EM ÁREA DE MINERAÇÃO AURÍFERA SULFETADA (MARMATO, CALDAS, COLÔMBIA)”.

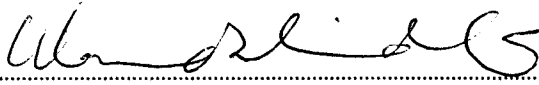
TESE APRESENTADA POR

GLORIA PRIETO RINCÓN

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de GEOQUÍMICA E PETROLOGIA.

Data de Aprovação 15 / 10 / 97

Comitê de Tese:


.....
MARCONDES LIMA DA COSTA (Orientador)


.....
HERBERT PÖELLMANN


.....
JOHN EDMUND LEWIS MADDOCK


.....
NORBERT FENZL


.....
WATERLOO NAPOLEÃO DE LIMA

BELÉM

A minha amada mãe Myriam; aos meus irmãos Amparo, Yolanda, Jaime, Saul e Omar
Yesid; em memória do meu querido pai Bernardino.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a inestimável colaboração e o patrocínio do SERVIÇO ALEMÃO DE INTERCÂMBIO ACADÊMICO - DAAD, entidade que possibilitou aos estudantes de países da Área Amazônica o intercâmbio de experiências e a realização de estudos de pós-graduação no Brasil. À Associação de Universidades Amazônicas - UNAMAZ, ao promover e incentivar este intercâmbio.

Agradeço à Direção Geral do INGEOMINAS, ao Dr. Adolfo Alarcón Guzmán, por me proporcionar a oportunidade de realizar meus estudos de doutorado, concedendo-me comissão de estudos e oferecendo-me apoio técnico e infraestrutura para implementar este trabalho. Agradeço, especialmente, à Área de Mineração, aos Engenheiros Carlos Mario Cárdenas e Antonio Romero, que me permitiram unir-me aos projetos desta área e sempre me incentivaram para terminar o trabalho de tese. À Área de Química, que me apoiou e permitiu ausentar-me por longo tempo para terminar meus estudos.

Agradeço à Universidade Federal do Pará (UFPA) por receber-me e aceitar-me como uma de suas alunas no Centro de Geociências, Curso de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica.

Agradeço à Universidade Federal Fluminense (UFF), por me receber como aluna em seus cursos do Instituto de Química, Departamento de Geoquímica, Curso de Pós-graduação em Geoquímica Ambiental.

Agradeço a Universidade Martin - Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institute für Geologische Wissenschaften und Geiseltalmuseum, Lehrstuhl für Mineralogie und Geochemie da Alemanha, por me aceitar em seu centro de pesquisas e me permitir levar adiante parte do meu trabalho.

Agradeço imensamente ao professor Dr. Marcondes Lima da Costa, seu apoio, assistência e orientação durante todo o período de meus estudos de doutorado.

Agradeço ao professor Dr.Dr. Herbert Pöllmann por sua orientação e apoio durante minha estada na Alemanha.

Agradeço ao professor Dr. Luiz Drude de Lacerda suas sugestões e por me conceder parte de seu tempo para me orientar.

São muitas as pessoas que merecem figurar nesta página, e que me ajudaram em diversas fases do meu doutorado, meus colegas e amigos do Brasil, Alayde, Cintia, Dirse, Adriana, Newton, Elias, e demais colegas e pessoal docente da Universidade Federal do Pará; o Professor Dr. Jorge João Abrão, Cacilda, Foster, John, Björn, Bastian, Carmouze, Nivaldo, Meiber, Susana, Teresinha, Rozane, Claudinha, Ieda, Francisca, dona Antônia, e demais alunos e pessoal docente da Universidade Federal Fluminense; meus colegas e amigos do grupo do professor Pöllmann na Alemanha, Korndörfer, Göske, Wolfgang, Ackhim, Hübert, Stephen, Frau Henne, Marilya; o professor Franklin Ortíz da Universidad Nacional de Colômbia e meus colegas e amigos do INGEOMINAS. Obrigada a todos, por permitir-me, com sua amizade e apoio, trocar idéias e culturas, no que se constitui assim uma das maiores recompensas destes anos de trabalho.

SUMÁRIO

	Pag.
DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	vi
RESUMO	1
ABSTRACT	5
1 INTRODUÇÃO	9
1.1 PROBLEMÁTICA E OBJETIVOS.....	9
1.2 EFLUENTES E DRENAGENS DE MINERAÇÃO COMO FONTES DE METAIS PESADOS.....	14
1.3 ASPECTOS GERAIS SOBRE O DISTRITO AURÍFERO DE MARMATO (COLÔMBIA)..	18
1.3.1 Aspectos fisiográficos	18
1.3.1.1 Localização.....	18
1.3.1.2 Topografia.....	18
1.3.1.3 Hidrografia.....	20
1.3.1.4 Clima e vegetação.....	20
1.3.2 Aspectos socio-econômicos	20
1.3.2.1 População e vias de acesso.....	20
1.3.2.2 Infraestrutura.....	21
1.3.3 Aspectos geológicos do Distrito Aurífero de Marmato	21
1.3.4 Mineralização	25
1.3.4.1 Generalidades.....	25
1.3.4.2 Características mineralógicas da jazida.....	26
1.3.5 Minas de Marmato e exploração mineira	27
1.3.5.1 Marmato Zona Alta.....	28
1.3.5.2 Marmato Zona Baixa.....	30
1.3.6 Beneficiamento de minérios	32
1.3.7 Produção atual e potencial de reservas de Marmato	35
1.3.8 Aspectos ambientais	37

	Pag.
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
2.1. ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM.....	41
2.2. MÉTODOS DE AMOSTRAGEM E PRESERVAÇÃO DE AMOSTRAS.....	44
2.3. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS MEDIDOS EM CAMPO.....	46
2.4. ANÁLISE DE ÁGUAS.....	46
2.5. ANÁLISE DE SEDIMENTOS E MATERIAL EM SUSPENSÃO.....	48
2.6. ANÁLISE DE ROCHAS E MINERAIS.....	52
2.7. TRATAMENTO DE DADOS.....	53
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
3.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EM ÁGUAS.....	54
3.1.1 Zona mineira de Marmato.....	55
3.1.2 Zonas adjacentes a Marmato.....	60
3.1.3 Rio Cauca.....	62
3.1.4 Cianetos.....	66
3.1.5 Cátions dissolvidos.....	71
3.2 MINERALOGIA.....	73
3.2.1 Rocha encaixante.....	73
3.2.2 Corpo mineralizado.....	75
3.2.3 Sedimentos.....	84
3.3 METAIS PESADOS.....	85
3.3.1 Metais dissolvidos.....	85
3.3.2 Metais totais.....	90
3.3.2.1 Sedimentos.....	91
3.3.2.2 Material em suspensão.....	104
3.3.3 Fração móvel (HCl 0,1N).....	109
3.3.3.1 Sedimentos.....	109
3.3.3.2. Material em suspensão.....	117

	Pag.
3.3.4 Especificação geoquímica em sedimentos e material em suspensão.....	120
3.3.4.1 Cobre.....	122
3.3.4.2. Chumbo.....	124
3.3.4.3. Zinco.....	127
3.3.4.4. Cádmio.....	129
3.3.4.5. Antimônio.....	131
3.3.4.6. Bismuto.....	132
4 CONCLUSÕES.....	134
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	151
ANEXOS.....	166
Anexo A Amostragem de águas, sedimentos e rochas.....	167
Anexo B Tipo de amostras coletadas.....	169
Anexo C Parâmetros físico-químicos determinados em águas.....	171
AnexoD Mineralogia.....	175
AnexoE Metais pesados - conteúdos totais.....	180
Anexo F Metais pesados - fração móvel.....	182
Anexo G Especificação geoquímica.....	184
Anexo H Composição química parcial - conteúdos totais.....	186

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

	Pag.
Figura 1.1 Localização do Distrito de Marmato, Caldas.....	19
Figura 1.2 Mapa geológico simplificado da Área de Marmato.....	22
Figura 1.3 Beneficiamento empregado nas explorações mineiras da Zona Alta de Marmato.....	29
Figura 1.4 Aspecto das explorações mineiras na Zona Alta de Marmato.....	29
Figura 1.5 Beneficiamento empregado em Marmato Zona Baixa.....	31
Figura 1.6 Aspecto geral das drenagens da zona mineira de Marmato.....	31
Figura 1.7 Diagrama geral do processo de beneficiamento de minérios utilizado em Marmato.....	33
Figura 1.8 Vista geral da zona mineira de Marmato.....	38
Figura 2.1 Localização das estações de amostragem na zona de Marmato.....	42
Figura 2.2 Localização das estações de amostragem nas zonas próximas de Marmato e no rio Cauca.....	43
Figura 2.3 Esquema geral de extrações seletivas seqüenciais. Modificado de Tessier et al (1979)...	50
Figura 3.1 Variação dos parâmetros DQO, cianetos (CN ⁻ total), ST, condutividade e pH nas drenagens da zona de Marmato (verão).....	56
Figura 3.2 Variação dos parâmetros DQO, cianetos (CN ⁻ total), ST, condutividade e pH, nos afluentes do rio Cauca (verão).....	61
Figura 3.3 Variação dos parâmetros DQO, cianetos (CN ⁻ total), ST, condutividade e pH no rio Cauca (verão).....	63
Figura 3.4 Comparação dos parâmetros DQO, cianetos (CN ⁻ total), ST, condutividade e pH no rio Cauca e seus afluentes na zona de Marmato (verão).....	64
Figura 3.5 Variação dos parâmetros COT e CN ⁻ total na zona de Marmato (primeira amostragem - verão).....	68
Figura 3.6 Variação dos parâmetros COT e CN total no rio Cauca e seus afluentes (primeira amostragem - verão).....	68
Figura 3.7 Ouro (Au) em piritita (Py), como micro-inclusões e preenchendo contatos, de diversos tamanhos e com formas irregulares (0.5µm, 4-6µm). (200X). Marmato nível 200.....	76
Figura 3.8 Mineral, de hábito concêntrico e anisotrópico (framboédrico), em contacto com piritita (Py) com inclusões de galena (Gal). (200X). Marmato nível 200.....	76

	Pag.
Figura 3.9 Cristal subédrico (hexaédrico) de ouro intercrescido entre esfalerita (Esf) e pirita (Py) (12 a 22 μm). (320X). Marmato nível 200-1.....	77
Figura 3.10 Micro-inclusão de ouro (Au) em esfalerita (Esf). (1250X). Marmato nível 200-1.....	77
Figura 3.11 Inclusões de pirita (Py) em esfalerita (Esf) e de galena (Gal) em pirita e esfalerita. (200X). Marmato nível 200-1.....	78
Figura 3.12 Inclusões de galena (Gal) em pirita (Py). (200X). Marmato nível 200-1.....	78
Figura 3.13 Inclusões de galena (Gal) e pirita (Py) em esfalerita (Esf). (200X).Marmato nível 200-1.....	79
Figura 3.14 Galena (Gal) em cristais euédricos e anédricos e em “pits” triangulares, com esfalerita (Esf). (200X).Marmato nível 200-1.....	79
Figura 3.15 Ouro (Au) ocupando plano de clivagem da esfalerita (Esf). (200X). Marmato nível 200-1.....	80
Figura 3.16 Calcopirita (Cpy) intercrescida com esfalerita (Esf). (200X). Marmato nível 200-1.....	80
Figura 3.17 Pirrotita (Po) (flames) e micro cristais de pirita (Py). (200X). Marmato nível 200-2....	81
Figura 3.18 Esfalerita (Esf) e mineral com hábito concêntrico, framboédricos (32X). Marmato nível 200-2.....	81
Figura 3.19 Mineral em hábito concêntrico, framboédricos (32X). Marmato nível 200-2.....	82
Figura 3.20 Pirita (Py) (euédrica e anédrica) com cristais de galena (Gal) intercrescidos. (32X). Marmato nível 200-2.....	82
Figura 3.21 Cristais anédricos e subédricos de arsenopirita (Aspy), intercrescidos com pequenos cristais de pirita (Py) e minerais de ganga. Calcopirita (Cpy) anédrica. (200X). Marmato nível 200-2.....	83
Figura 3.22 Cristais anédricos a euédricos de arsenopirita (Aspy). (200X). Marmato nível 200-2...	83
Figura 3.23 Variação das concentrações de Ag, Pb, Sb, Bi, Hg, Zn, Cd, Cu, As e Au, em sedimentos das drenagens da zona mineira de Marmato (verão).....	92
Figura 3.24 Variação das concentrações de Ag, Pb, Sb, Bi, Hg, Zn, Cd, Cu, As e Au, em sedimentos das drenagens de Marmato (inverno).....	93
Figura 3.25 Comparação das concentrações de Ag, Pb, Sb, Bi, Hg, Zn, Cd, Cu, As e Au, em sedimentos das quebradas Marmato, Arquía e Chirapotó (verão).....	99

	Pag.
Figura 3.26 Variação das concentrações de Ag, Pb, Sb, Bi, Hg, Zn, Cd, Cu, As e Au, em sedimentos do rio Cauca (verão).....	102
Figura 3.27 Variação das concentrações de Ag, Pb, Sb, Bi, Hg, Zn, Cd, Cu, As e Au, em material particulado de diferentes drenagens de Marmato e do riacho Arquía (verão).....	105
Figura 3.28 Comparação de fração móvel e conteúdos totais de Ag, Pb, Sb, Bi, Hg, Zn, Cd, Cu, As e Au, em sedimentos das drenagens de Marmato (verão).....	111
Figura 3.29 Comparação de fração móvel e conteúdos totais de Ag, Pb, Sb, Bi, Hg, Zn, Cd, Cu, As e Au, em sedimentos do rio Cauca (verão).....	116
Figura 3.30 Comparação entre a fração móvel e o conteúdo total de Ag, Pb, Sb, Bi, Hg, Zn, Cd, Cu, As e Au, em material em suspensão de Marmato e zonas adjacentes (verão).....	118
Figura 3.31 Especificação química para Cu, em sedimentos e material em suspensão.....	122
Figura 3.32 Especificação química para Pb, em sedimentos e material em suspensão.....	125
Figura 3.33 Especificação química para Zn, em sedimentos e material em suspensão.....	127
Figura 3.34 Especificação química para Cd, em sedimentos e material em suspensão.....	129
Figura 3.35 Especificação química para Sb, em sedimentos e material em suspensão.....	131
Figura 3.36 Especificação química para Bi, em sedimentos e material em suspensão.....	132
Figura 4.1 Porcentagem de fração móvel de Cu, Pb, Zn, Cd, As, Ag, Bi, Sb e Bi em sedimentos de Marmato, Arquía e Chirapotó.....	139
Figura 4.2 Porcentagem de fração móvel de Cu, Pb, Zn, Cd, As, Ag, Bi, Sb e Hg em sedimentos do rio Cauca.....	141
Figura 4.3 Especificação química em sedimentos e material em suspensão.....	143
Figura 4.4 Diagrama resumo dos parâmetros físico-químicos das águas de Marmato.....	145
Figura 4.5 Diagrama resumo dos parâmetros físico-químicos das águas do rio Cauca.....	146
Figura 4.6 Diagrama resumo de metais pesados em águas, sedimentos e material em suspensão de Marmato.....	147
Figura 4.7 Diagrama resumo de metais pesados em águas, sedimentos e material em suspensão do rio Cauca e áreas adjacentes.....	148
Figura 4.8 Diagrama resumo da especiação de metais em sedimentos e material em suspensão.....	149
Figura 4.9 Diagrama resumo do impacto por metais pesados em águas, sedimentos e material em suspensão de marmato, áreas adjacentes e rio Cauca.....	150

TABELAS

	Pag.
Tabela 1.1 Zonas de alteração hidrotermal no depósito aurífero de Marmato e minerais encontrados.....	26
Tabela 1.2 Classificação da mineração da Zona Alta de Marmato e suas características principais	28
Tabela 1.3 Principais características da mineração de Mineros Nacionales em Marmato, Zona Baixa.....	30
Tabela 1.4 Etapas do processo de beneficiamento e equipamento utilizado na Zona Alta de Marmato.....	34
Tabela 1.5 Etapas do processo de beneficiamento e equipamento utilizado pela mineração na Zona Baixa de Marmato.....	34
Tabela 1.6 Produção e reservas da Zona Alta de Marmato.....	36
Tabela 1.7 Ouro arrecadado oficialmente por Mineralco no período março a setembro de 1994 (proveniente da Zona Alta de Marmato).....	36
Tabela 1.8 Efeitos produzidos pela exploração de depósitos auríferos filonianos e aluviais.....	37
Tabela 2.1 Método de preservação das amostras de água.....	45
Tabela 2.2 Parâmetros físico-químicos das águas e método analítico empregado.....	46
Tabela 2.3 Análises físico-químicas de águas: Método analítico utilizado e laboratórios nos quais se realizaram as determinações.....	47
Tabela 2.4 Análises químicas e mineralógicas em sedimentos: Método analítico utilizado e laboratórios nos quais se realizaram as determinações.....	51
Tabela 2.5 Análises químicas e mineralógicas de rochas: Método analítico utilizado e laboratórios nos quais se realizaram as determinações.....	52
Tabela 3.1 Média de valores dos parâmetros físico-químicos em águas.....	54
Tabela 3.2 Média de valores de cianetos em águas (total e livre).....	67
Tabela 3.3 Principais espécies químicas de cianetos presentes em efluentes de cianetação de minérios auríferos.....	69
Tabela 3.4 Complexos metálicos de cianeto e sua correspondente constante de estabilidade.....	69
Tabela 3.5 Cátions dissolvidos em águas (verão - fev/95).....	72
Tabela 3.6 Metais dissolvidos.....	86

	Pag.
Tabela 3.7 Média de valores de metais totais.....	91
Tabela 3.8 Média de valores da fração móvel de Ag, Cu, Pb, Zn, As, Hg, Cd, Sb, e Bi.....	110
Tabela 3.9 Porcentagens de fração móvel de Ag, Cu, Pb, Zn, As, Hg, Cd, Sb, e Bi	110
Tabela 3.10 Porcentagens de fração móvel de Ag, Cu, Pb, Zn, As, Hg, Cd, Sb, e Bi.....	115
Tabela 3.11 Porcentagens de fração móvel de Ag, Cu, Pb, Zn, As, Hg, Cd, Sb, e Bi.....	117
Tabela 3.12 Porcentagens de fração móvel de Ag, Cu, Pb, Zn, As, Hg, Cd, Sb, e Bi	119
Tabela 3.13 Especificação química (% de extração).....	120

RESUMO

A Colômbia é um dos maiores produtores de ouro na América Latina, embora, para sua exploração e processamento, sejam empregados métodos tradicionais e atrasados, os quais, em conseqüência, causam impactos negativos no ambiente. Com o propósito de estudar seu comportamento geoquímico e elucidar seu impacto no ambiente, foram selecionados os elementos Cu, Pb, Zn, Cd, Ag, As, Hg, Sb e Bi, que são liberados da jazida aurífera de Marmato (tipo filão) e levados às drenagens sob forma solúvel e particulada. A fonte principal destes metais acha-se nas drenagens ácidas de mineração (DAM), decorrentes das sequelas de processo e na erosão de resíduos e estéreis.

Foi realizado um programa de amostragem (inverno e verão), quando foram coletadas águas superficiais, sedimentos e material em suspensão, em riachos (Águas Claras, Cascabel, Pantanos, Marmato, Arquía, Chirapotó), drenagens de mina, efluentes de processo e em estações sobre o rio Cauca. Águas Claras, por ser o riacho com menor influência antropogênica, foi selecionado como riacho de referência. Foram medidos no campo a temperatura, pH, condutividade, turbidez e vazão. Nas águas foram determinados cianetos (total e livre), DQO, COT, ST, SD, NH_3 , cloretos, cátions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) e metais dissolvidos (Cu, Pb, Zn, Ag, As, Hg, Sb e Cd). Foram analisados metais pesados (total e biodisponível) em sedimentos e material particulado em suspensão. A distribuição de metais, nas diferentes fases, foi estudada por extrações seletivas (espeiação química), permitindo assim diferenciar as frações geoquimicamente reativas das inertes.

Águas Claras, como drenagem de referência, mostra os valores mais baixos de ST (199mgL^{-1}) e condutividade ($259\ \mu\text{Scm}^{-1}$) e as concentrações menores de metais pesados em sedimentos. Seu pH (7.5) apresenta tendência à basicidade, que pode ser explicada pela presença de rochas carbonáticas nesta área. A fração móvel de Bi, Zn, Cd, Pb, As e Cu é maior que 30%, fato que mostra alta biodisponibilidade destes metais, apesar das suas baixas concentrações. Em minas ativas, ocorre oxidação de sulfetos e se produzem DAM (pH 2.9-3.5 e pH 4.4), que são neutralizadas pelos efluentes de beneficiamento (pH 4.4-8.7 e pH 6.4-8.3). Esses efluentes tendem à basicidade, devido à presença de carbonatos naturais, cal e aditivos

orgânicos de processamento. Marmato, que é receptora de todas as drenagens da área mineira e os transporta ao rio Cauca, apresenta pH neutro como reflexo de processos de neutralização. A descarga de rejeitos de processo e o incremento da erosão refletem-se no alto conteúdo de ST. A correlação positiva entre DQO e NH_3 com cianetos reflete degradação de cianetos no sistema.

Os metais pesados se acham em concentrações elevadas em sedimentos e material em suspensão, com valores entre 129-619 ppm para Cu; 330 ppm-2,28% para Pb; 136 ppm-1,18% para Zn; 7,6-200 ppm para Ag; 218-1850 ppm para As; 6,8-56 ppm para Sb; 28-240 ppm para Cd; 95-370 ppb para Hg e 4-306 ppm para Bi. As concentrações mais elevadas se encontram no riacho Marmato, mas são mais baixas em Arquía e Chirapotó. Os elevados valores encontrados nos riachos refletem as atividades de mineração em sua área de captação e revelam a contribuição de minerais sulfetados, presentes no corpo mineralizado (pirita, esfalerita cadmífera, galena bismutífera, calcopirita, arsenopirita, argentopirita, siderita, pirrotita, pirargirita). A fração móvel em material em suspensão é maior que em sedimentos de fundo, meio no qual podem ser dispersos a grandes distâncias e serem transferidos a outros compartimentos.

Em Marmato, a maior mobilidade é apresentada por Bi, Pb e As, enquanto que em Arquía Ag, Cd, Zn e Cu mostram maior bio-disponibilidade (0% fração móvel). Cu está associado, principalmente, à fração residual (56-90%) e em menor porcentagem a carbonatos (4-25%) e a orgânicos e sulfetos (4-25%), confirmando seu baixo potencial de mobilidade e também sua fonte em sulfetos. Pb está associado a espécies redutíveis (13-75%) e a residuais (16-82%) e, em menor proporção, a carbonatos, sulfetos e à fração trocável, mostrando sua associação com óxidos de ferro hidratados, gerados por intemperismo de sulfetos. Zn está associado, principalmente, à fração de oxidáveis e sulfetos (13-64%) e, em menor proporção, às formas residuais (9-47%) e às redutíveis (10-33%); embora seja também notável Zn trocável (até 6%); essas associações refletem alta bio-disponibilidade deste metal. Cd está associado à fração residual (31-61%), a orgânicas e sulfetos (14-34%) e à fração trocável (4-14%), mostrando padrão de mobilidade intermediária. Sb está associado, principalmente, à fração residual (39-86%) e, em menor

proporção, a os carbonatos (14-40%), refletindo seu caráter de metal não - móvel e sua origem principalmente litológica. Bi está associado à fração redutível (18-73%) e a os carbonatos (13-50%), no entanto existem porcentagens apreciáveis de Bi móvel em Águas Claras, Marmato, Pantanos e Cascabel.

O rio Cauca exhibe os níveis mais baixos de metais em sedimentos e suas concentrações refletem os conteúdos dos seus tributários. Sua carga sólida (ST 208-234 mg^l), sua turbidez (40,80-62,7 NTU) e seu pH (7,2-7,4) são comparáveis aos valores apresentados por outros rios naturais, que transportam material erodido e que possuem águas neutras. No Cauca, Sb, Hg e Bi não mostram fração móvel, enquanto que Cu e Pb apresentam maior bio-disponibilidade em material em suspensão do que em sedimentos. Apresenta-se maior mobilidade para Cu no rio Cauca, comparada a Marmato, devido à contribuição de fontes antropogênicas, por exemplo resíduos de herbicidas e fertilizantes. Pb mostra alta mobilidade e biodisponibilidade no rio Cauca. Está associado, principalmente, à fração redutível (80-92%) e, em menor proporção, a os sulfetos e fração orgânica e apresenta maior fração trocável (1,3-6,5%), como reflexo dos aportes das emissões de gasolina usada pelos automotores que transitam pela estrada paralela ao curso do rio Cauca.

A concentração de metais pesados em sedimentos, material em suspensão e águas aumentaram no Cauca após a convergência dos riachos Marmato e Arquía. Os metais em sedimentos do Cauca decrescem poucos quilômetros após haver recebido o aporte da zona mineira, devido à diluição que tem lugar neste ecossistema (vazão do Cauca, 605,3-641,8 m³/s) e, adicionalmente, porque os metais pesados são transportados rapidamente como íons em solução e como partículas em suspensão, fenômenos que são acelerados devido à velocidade das águas do Cauca nessa zona (sítio de desnível topográfico do rio).

Os dados obtidos mostram que o ecossistema de Marmato acha-se fortemente impactado pelos aportes naturais e antropogênicos (atividades de mineração) provenientes da zona mineira de Marmato. Nas águas de Marmato, são ultrapassados vários critérios de qualidade (U.S.E.P.A., 1976,1982; O.P.S., 1985, 1987), tornando-as inadequadas para consumo humano, agricultura, vida aquática ou uso industrial.

A especiação química mostrou que Cd, Zn, Pb e Bi têm os mais altos potenciais de bio-disponibilidade, e podem ser transferidos de sedimentos e material em suspensão a outros compartimentos ambientais, especialmente à biota e também podem ser incorporados à cadeia trófica.

Por outro lado, as águas e sedimentos do rio Cauca, nesta região, não apresentam poluição por metais pesados provenientes da zona mineira de Marmato. O ecossistema do rio Cauca, nesta área, dilui e assimila, até o momento, os aportes da zona mineira. Ao contrário de Marmato, os parâmetros físico-químicos das suas águas, assim com os níveis e padrões de especiação para Cu, Pb, Sb, Bi, As e Hg em sedimentos e material em suspensão do rio nesta zona, são comparáveis aos encontrados em outros sistemas de rios não-poluídos.

ABSTRACT

Colombia is one of the largest gold producer in Latinamerica. Low technology processes are used in the mining and mineral processing of gold, and as consequence these activities have a negative impact on the environment. The main objective of this study is research about the geochemical behaviour of Cu, Pb, Zn, Cd, Ag, As, Hg, Sb, and Bi, metals which are predominantly released by the mining activities in the Marmato Area (Gold District - vein type), and in addition to consider their impact to the environment. The main sources of these elements are Acid Mine Drainages (AMD), tailings, and erosion of waste rock deposits. These metals are entering the streams in the area in dissolved form and as particulate matter.

A sampling programme (summer and winter seasons) was carried out. Surface waters, sediments and suspended particulate matter were collected in streams (Aguas Claras, Cascabel, Pantanos, Marmato, Arquía, Chirapotó), mine drainages and processing effluents from Marmato, and in the Cauca river. Aguas Claras was used as a reference stream, since it is still in a pristine state. Temperature, pH, conductivity, turbidity, sulfides and flow were determined in situ. Cyanides (total and free), COD, TOC, TS, DS, NH_3 , chlorides, cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), and dissolved metals (Cu, Pb, Zn, Cd, Ag, As, Hg, Sb and Cd) were determined in waters. Heavy metals (total and bioavailable fraction) were analyzed in sediments and suspended particulate matter. The distribution of the metals over the various phases was studied with selective extraction methods (speciation). In this way it was possible to distinguish between geochemically reactive and inert fractions.

The Aguas Claras stream is the reference stream and it shows the lowest values of TS (199 mg l^{-1}) and conductivity ($259 \mu\text{Scm}^{-1}$), and the lowest concentration of heavy metals in its waters and sediments. Its pH (7.5) is biased towards basic range, which could be explained by reported carbonate rocks in this area. The mobile fraction for Bi, Zn, Cd, Pb, Ag and Cu is higher than 30%, a fact that shows their high bioavailability in spite of their lower concentrations. In active mines, oxidation of sulfide minerals takes place and produces AMD (pH 2,9-3,5 and pH 4,4) which are partially neutralized by effluents of milling and processing (pH4,4-8,7 and pH 6,4-8,3). These effluents are biased towards basic range, due to natural

carbonates, lime and organic additives of processing. The Marmato stream that receives the whole drainage from the mining area and flows into the Cauca river, has neutral pH, showing that neutralization processes must be taking place. The discharge of tailings and increased erosion in the area are reflected in the high TS contents of the streams. COD and NH₃ show positive correlation with cyanides which could mean that these parameters reflect the decay of cyanides in the system.

Heavy metals are in high concentrations in sediments and particulate suspended matter from the Marmato Area. Their levels range from 129-619ppm for Cu; 330ppm-2,28% for Pb; 1365ppm-1,18% for Zn; 7,6-200ppm for Ag; 218-1850ppm for As; 6,8-56ppm for Sb; 28-240ppm for Cd; 95-370ppb for Hg and 4-306ppm for Bi. The Marmato stream has the highest concentrations while Arquia and Chirapoto streams have lower values. These values reflect the mining activities in their drainage area, and reveal the contribution of sulfide minerals from the ore body (pyrite, sphalerite, cadmian, galena bismuthian, chalcopyrite, arsenopyrite, argentopyrite, pyrrhotite, pyrargyrite and the non sulfide ore siderite). The mobile fraction in suspended matter is greater than in sediments. In this way the heavy metals could be dispersed long distances and end up in other environment compartments. In Marmato the highest mobility is for Bi, Pb and As, whilst in Arquia the highest bioavailability is for Ag, Cd, Zn, and Cu.

In Marmato and Arquia streams, Sb and Hg do not show evidence of bioavailability (0% mobile fraction). Copper is mainly associated to the residual fraction (56-90%) and in lower percentages to carbonates (4-25%) and to organics and sulfides (4-25%), confirming its low mobility and its source in sulfides. Lead is associated with reducible (13-75%) and residual (16-82%) species, and in lower percentages to carbonates, sulfides and to the exchangeable fraction; showing its association with hydrous iron oxides generated by sulfides weathering. Zinc is mainly associated with the organic and sulfide fraction (13-64%) and in lower proportion with residual (9-47%) and reducible (10-33%) forms. Exchangeable or loosely-held Zn is noticeable (up to 6%). These associations reflect high bioavailability for Zn. Cadmium is associated with the residual fraction (31-61%), with organics and sulfides (14-34%) and with the

exchangeable fraction (4-14%). Antimony is mainly associated with the residual fraction (39-86%), and in lower levels with carbonates (14-40%); showing its character as not mobile metal and revealing its lithologic source. Bismuth is associated with reducible fraction (18-73%) and with carbonates (13-50%), but also there are appreciable levels of mobile Bi in Aguas Claras, Marmato, Pantanos and Cascabel.

The Cauca river shows the lowest values of metals, in levels that reflect the contents of its tributaries; its solid load (TS 208-234 mg^l⁻¹), turbidity (40,80-62,7 NTU) and pH (7,2-7,4) are in agreement to values for other natural rivers that carry loads of erosive materials and have neutral waters. Into the Cauca river, Sb, Hg and Bi do not show mobile fraction, whilst Cu and Pb present higher bioavailability in suspended matter than in sediments. Copper shows higher mobility in the Cauca river than in Marmato, due to the contribution of other anthropogenic sources, for instance wastes of herbicides and fertilizers. Lead presents higher mobility and bioavailability in the Cauca river. In spite of the fact that Pb is mainly associated with the reducible fraction (80-92%), and to a lesser extension with sulfides and organics, it shows higher exchangeable or loosely-held fraction (1,3-6,5%), reflecting the inputs of gasoline emissions in this area (automobile use).

The heavy metal levels in sediments, suspended matter and waters become greater in the Cauca river after receiving Marmato and Arquía loads. The concentration of heavy metals in sediments of the Cauca decrease few kilometers downstream of the mining zone, due to dilution processes (flow 605,3-641,8 m³s⁻¹), and additionally because of the metals are quickly carried as ions and as suspended particles; facts that are accelerated due to the fast rate flow of the river in this zone (steep gradient).

In conclusion could be said that the Marmato ecosystem is strongly impacted by natural and anthropogenic inputs originated in the mining zone. In the waters from Marmato some number quality criteria are exceeded (U.S.E.P.A., 1976, 1982; O.P.S., 1985, 1987), making them unsuitable for drinking water, agriculture irrigation, aquatic life or industrial use (Cyanides 0,13-3,8 mg^l⁻¹; TS 9422-39952 mg^l⁻¹). Heavy metals in sediments and suspended matter of Marmato are highly enriched in comparison to earth's crust

averages, to Aguas Claras concentrations, (local background), and to Arquía (less mining activities), and Chirapotó levels (regional background).

In Marmato and Arquía, the chemical speciation shows that Cd, Zn, Pb and Bi have the highest bioavailability and could be transferred from sediments and suspended matter towards other compartments, specially to the biota and also should be incorporated into the food chain.

On the other hand, the waters and sediments of the Cauca river in this region, are not greatly polluted by heavy metals coming from the mining zone of Marmato. The ecosystem of the Cauca river in this area, has diluted and assimilated the inputs of the mining area up to now. Differing from Marmato, its physical - chemical parameters in waters, and the levels and standards of speciation for Cu, Pb, Sb, Bi, Ag and Hg in its sediments and suspended matter, obey the standards for other natural and not polluted river systems.

1 INTRODUÇÃO

1.1 PROBLEMÁTICA E OBJETIVOS

A Colômbia ocupa o décimo primeiro lugar como produtor de ouro no mundo, e o terceiro ou quarto lugar na América Latina.

Na Colômbia, a exploração de metais preciosos, especialmente do ouro, remonta à época pré-colômbina. A extração do minério, assim como os métodos de beneficiamento empregados, com muito poucas exceções, têm sido artesanais e atrasados, e não contemplaram a preservação do meio ambiente.

Atualmente, são exploradas diversas jazidas auríferas tipo aluvião e tipo filão, e há amplas possibilidades de serem encontradas outras jazidas. A exploração dos aluviões auríferos representa quase 85% da produção total e a de filões, cerca de 15%, havendo aumentado a produção de ouro de filão nos últimos anos (INGEOMINAS, 1983; 1994; MINES & ENERGY MINISTRY, 1993; INGEOMINAS & UPME, 1996).

Até os anos 70, aproximadamente 75% do ouro era produzido pela média e grande mineração mas atualmente, perto de 94% é produzido pela pequena e média mineração. Durante os anos 1985 a 1990, a produção anual de ouro na Colômbia variou entre 1 e 1,4 milhões de onças troy (30-35 toneladas), observando-se um decréscimo na presente década, sendo de 0,7-0,8 milhões de onças troy em 1995 (INGEOMINAS, 1995; INGEOMINAS & UPME, 1996; MINISTERIO DE MINAS Y ENERGIA, 1996). Durante a década de 80, constituiu-se na segunda fonte de geração de divisas, após o café, e fonte de emprego para 30.000 a 35.000 pessoas (INGEOMINAS, 1987; INGEOMINAS & UPME, 1996).

A atividade de exploração de minérios auríferos é muito ampla e concentra-se, principalmente, nas Cordilheiras Central e Ocidental, embora atualmente se tenha estendido a diversas regiões do território colombiano: Sul de Bolívar (filão e aluvião), Antioquia (filão), Santander (filão), Caldas (filão e aluvião), Nariño (filão), Taraira (filão), Baixo Cauca (aluvião), Chocó-Atrato (aluvião), Chocó-San Juan (aluvião - Au/Pt), Costa Pacífica (aluvião), Guainía (aluvião).

A mineração de ouro desenvolve-se em quatro escalas: mineração de subsistência, que explora principalmente aluviões, pequena mineração (aluviões e 95% da mineração de filão), mineração média (especialmente aluviões) e grande mineração (somente a empresa Mineiros de Antioquia, em depósitos aluviais de Nechi e Taguf) (MINERALCO, 1994).

As técnicas de exploração mineira e os métodos de beneficiamento utilizados pela pequena e média mineração são tradicionais e atrasados, motivo pelo qual as porcentagens de recuperação são muito baixas (aprox. 50%) e produzem efeitos ambientais negativos nas águas (superficiais e subterrâneas), sedimentos, ar, vegetação, animais e no homem (CATAÑO, 1990).

Como regra geral no processo de beneficiamento, tanto de aluviões como de filões, utiliza-se intensamente o mercúrio, como amalgamador, e o cianeto, como agente extrator (cianetação) (ESCOBAR & ECHEVERRY, 1942; LOPEZ, 1986; LOPEZ & BEDOYA, 1989; CATAÑO, 1990; LOPEZ & TOBON, 1992; PRIESTER et al., 1992; GONZALEZ & PRIETO, 1993b).

Segundo o Departamento Nacional de Planejamento da Colômbia (DANE *apud* INGEOMINAS, 1995), os trabalhos de pequena e média mineração são os que causam maior impacto negativo no ambiente. O Código de Minas (Decreto 2655/1988), o Código de Recursos Naturais e do Meio Ambiente (Decreto 2811/1974), a Constituição Política (1991) e a Lei 99 de 1993 (Lei Ambiental) constituem o fundamento legal e socio-econômico para regular a atividade mineira e propiciar seu desenvolvimento sustentável (INGEOMINAS, 1995).

Os problemas ambientais derivados da mineração do ouro estão intimamente ligados à falta de tecnologias apropriadas para a mineração e o processamento do minério, fato que causa perdas econômicas e graves danos ao meio ambiente; isto se aplica, especialmente, à Colômbia, onde os pequenos mineiros não tem condições para investir no cuidado do meio ambiente e a grande mineração é muito reduzida (CACERES & RAMIREZ, 1985; PRIESTER et al., 1992; GONZALEZ & PRIETO, 1993b; INGEOMINAS, 1987; 1995).

Segundo VAN LOON, (1990) e outros (SALOMONS & FÖRSTNER, 1988; VAN LOON, 1990; FÖRSTNER & WITTMAN, 1983) o impacto ambiental causado pela mineração e o processamento de minas auríferas acha-se geralmente relacionado com:

- drenagens de mineração (Acid Mine Drainage (AMD) - mineralizações sulfetadas);
- precipitação ácida (beneficiamento de sulfetos)
- presença de resíduos sólidos (acidic tailings - mineração e processamento de sulfetos)
- adição de material particulado nas drenagens (mineração e processamento de filões).
- adição de substâncias poluentes, tais como: óleos (equipamentos), fosfatos (processamentos tenso-ativos como o sabão), cianetos e nitratos (processamento), Hg (mineração e processamento)
- liberação de metais poluentes (heavy metals), tais como Pb (mineração e processamento), As (mineração e processamento), Ag (mineração e processamento), Zn (mineração e processamento), Hg (mineração e processamento), Cu, Sb, Cd e outros, próprios de cada mineralização, os quais são lixiviados das jazidas durante o beneficiamento e pela ação dos processos de meteorização nos resíduos e rejeitos residuais.

Em geral, existem dois tipos de danos principais provocados pela mineração e o processamento (beneficiamento) de minérios auríferos:

1. descarga ou aporte de elementos tóxicos no meio ambiente, e
2. exposição de seres humanos a altos níveis de substâncias tóxicas

Portanto, os principais pontos a resolver poderiam ser sintetizados em dois:

- qual é o caminho ou a via pela qual estas substâncias se incorporam e continuam seu ciclo no meio ambiente (?), e
- quais são os efeitos produzidos por exposições prolongadas, mesmo em baixas concentrações de elementos, em plantas, animais e seres humanos (?).

O Instituto de Pesquisas em Geociências, Mineração e Química da Colômbia, INGEOMINAS, tradicionalmente encarregado de implementar os projetos de exploração de minérios na Colômbia, após diversos estudos de diagnóstico da situação da mineração de ouro e em face da possibilidade de estendê-la a muitas outras regiões, viu a necessidade urgente de aprofundar e estudar sistematicamente os parâmetros ambientais envolvidos nesta atividade (origem ou fontes, formas, vias, efeitos). O conhecimento dos processos geoquímicos que se desenvolvem nos diversos compartimentos do ambiente será muito importante para a elaboração de propostas de exploração mineira, para o estabelecimento de métodos de beneficiamento e para a execução de planos e projetos ambientais que permitam um desenvolvimento mineiro sustentável. O Distrito aurífero de Marmato - Caramanta (Região aurífera de Marmato-Supía), no Departamento de Caldas, Colômbia, foi selecionado como uma das regiões-piloto para a realização de estudos de impacto ambiental em decorrência das atividades de mineração.

Na zona de Marmato, foram realizados estudos geológicos e geoquímicos, caracterização por RADELLI & PAGNACCO, 1962; BOTERO, 1963; ALVAREZ & ARIAS, 1970; RESTREPO & TOUSSAINT, 1973; 1975; GONZALEZ, 1980; RESTREPO et al., 1981, sobre a gênese das mineralizações (MORA & CUELLAR, 1982; LOPEZ & BEDOYA, 1989; LOPEZ, 1993), na mineralização (RESTREPO, 1979; BOTERO & ZULUAGA, 1980; LOPEZ, 1993), na caracterização das águas superficiais (CATAÑO, 1990, LOPEZ & TOBON, 1992; GARCIA & RUANO, 1992) e na avaliação geológica dos impactos ambientais (CUELLAR et al., 1985; MEJIA, 1986; CABALLERO & MEJIA, 1989; GOBERNACION DE CALDAS, 1992). Em zonas próximas, foram realizados estudos de exploração geoquímica de solos (CHAMORRO, 1984).

Para avaliar geoquimicamente os aportes de metais pesados provenientes de atividades mineiras de ouro, foi selecionada a zona de Marmato, pelas seguintes razões principais:

- trata-se de um dos mais importantes distritos auríferos do país (14% da produção nacional), que tem sido intensamente explorado pela pequena mineração artesanal, desde os tempos da colônia Espanhola e

que possivelmente continuará sendo explorado ainda por vários anos (INGEOMINAS, 1995; INGEOMINAS & UPME, 1996).

- a mineralização auro-argentífera em Marmato acha-se associada, principalmente, a sulfetos de metais pesados (Fe, Cu, Pb, Zn, As, com traços de Cd, Hg, Sb, Bi).
- o método de beneficiamento empregado é artesanal e o uso do cianeto como agente extrator é intenso, fato que induz à geração de reações químicas, com alto impacto negativo ao meio ambiente.
- os resíduos sólidos provenientes da exploração mineira (estéreis, fundamentalmente rocha encaixante) e do processo de beneficiamento (rejeitos de processo), são depositados, sem nenhum cuidado, e são fontes permanentes de poluentes potenciais (principalmente metais pesados).
- a atividade mineira na zona produz apreciáveis quantidades de resíduos líquidos e de material em suspensão, lançados depois, diretamente e sem tratamento algum, nas drenagens e drenagens afluentes do rio Cauca. O rio Cauca é um dos maiores rios da Colômbia. Suas águas têm diversos usos (consumo humano, pesca, pecuária, agricultura) numa vasta extensão do território colombiano.
- Em estudos relativos a impactos ambientais nesta zona, foram detectados efeitos negativos no meio ambiente principalmente nas geoformas, águas, solos e paisagem (CUELLAR et al., 1985; MEJIA, 1986 CABALLERO & MEJIA, 1989; CATAÑO, 1990; GARCIA & RUANO, 1992; GOBERNACION DE CALDAS, 1992; LOPEZ & TOBON, 1992).

O principal objetivo deste trabalho visa à caracterização e avaliação geoquímica das contribuições de metais pesados (Cu, Pb, Zn, Cd, Ag, As, Hg, Bi, Sb), decorrentes da atividade mineira, do processamento de minérios e da deposição de resíduos na zona de Marmato, usando como referência os compartimentos água, sedimento e material em suspensão. Posto que as drenagens da zona são lançadas diretamente no rio Cauca, uma das vertentes hídricas mais importantes da Colômbia, considerou-se de grande importância a ampliação do estudo geoquímico destes metais no rio Cauca (área de influência da zona mineira de Marmato), tomando como meios de análise geoquímica as águas, sedimentos e material

particulado em suspensão, enfatizando os dois últimos parâmetros.

Com base em dados de diversos parâmetros físico-químicos (pH, condutividade, sólidos totais- ST, sólidos dissolvidos - SD, demanda química de oxigênio - DQO, carbono orgânico total - COT, sulfetos, amoníaco, cloretos e cianetos - total e livre) e os conteúdos de metais pesados, obtidos mediante análises químicas (seletivas, parciais e totais) e mineralógicas, avaliar-se-ão as fontes, contribuições, dispersão e acumulação geoquímica dos metais pesados (Cu, Pb, Zn, Cd, Ag, As, Sb, Hg e Bi), na zona mineira de Marmato. Desta forma avaliar o grau de impacto a que vemse submetendo a área de Marmato e regiões vizinhas.

1.2 EFLUENTES E DRENAGENS DE MINERAÇÃO COMO FONTES DE METAIS PESADOS

Os metais são suportes do funcionamento da sociedade atual. Muitos metais são essenciais para diversas funções em seres vivos, no entanto alguns deles podem chegar a ser tóxicos, se concentrados além de certos limites, enquanto outros são considerados elementos tóxicos e poluentes ambientais, mesmo em pequenas quantidades, devido à sua função principal como inibidores e transformadores de certas funções vitais (FÖRSTNER & WITTMAN, 1983; NRIAGU, 1990).

Em geral, é possível diferenciar cinco fontes principais de aportes de metais ao meio ambiente (FÖRSTNER & WITTMAN, 1983; NRIAGU & PACYNA, 1988; NRIAGU, 1990, ALPERS & BLOWES, 1994; CALMANO & FÖRSTNER, 1995; SALOMONS et al., 1995):

- intemperismo;
- processamento de minérios (atividades de mineração);
- uso de metais e utensílios metálicos (indústria, agricultura, uso doméstico);
- lixiviação de metais de depósitos de resíduos; e
- excremento de animais e humanos.

A mineração é tão somente uma das vias mediante as quais os elementos metálicos são enriquecidos

no meio ambiente. As contribuições geradas pela atividade mineira afetam pequenas áreas, mas os depósitos de material residual estéril e de rejeitos do processo de beneficiamento, geralmente localizados em lugares próximos às minas, são fontes contínuas de apreciáveis quantidades de metais, que são depois transportados, afetando vastas regiões. Em geral, pode-se dizer que os metais em regiões de mineração provêm de duas fontes (FÖRSTNER & WITTMAN, 1983; FÖRSTNER, 1987a; 1987b; LANDNER, 1987; SALOMONS, 1995; SALOMONS & STIGLIANI, 1995):

- contribuições naturais geradas por processos de intemperismo de rochas e corpos mineralizados, que constituem os valores-base ou background de uma determinada área; e
- aportes antropogênicos, produto das atividades de mineração e do processamento dos minérios; atividades que contribuem para a liberação dos elementos e a aceleração dos processos geoquímicos de meteorização, especialmente em resíduos de mina (resíduos estéreis) e em resíduos do processo de beneficiamento.

Dependendo da natureza dos resíduos, se estes contiverem sulfetos (pirita, calcopirita, galena, esfalerita, etc.) e tiverem acesso às fontes de oxigênio (H_2O , O_2 atmosférico), poderão dar origem a drenagens ácidas de mineração (DAM). Os sulfetos presentes nestas mineralizações intervêm em reações de oxidação-redução, nas quais o componente S_2^{2-} dos sulfetos é oxidado a sulfato SO_4^{2-} , gerando íons H^+ e liberando os metais associados, que, ao serem vertidos em rios e riachos, sofrem uma ampla dispersão, tanto na sua forma solúvel como na particulada (após serem adsorvidos) (SINGER & STUMM, 1970; SALOMONS, 1995). Em uma mina ativa, estes DAM são gerados por depósitos de resíduos de processo (rejeitos) e minerais presentes no corpo mineralizado em exploração.

A água é um agente efetivo nos processos de intemperismo e um veículo eficaz para o transporte de metais e constitui um meio ideal para a ocorrência de interações físicas e químicas entre os diferentes elementos que contém. O material particulado, assim como os sedimentos, são importantes transportadores de metais e reservatórios de poluentes potenciais. Os sedimentos refletem a qualidade atual de um sistema e

seu desenvolvimento histórico, motivo pelo qual constituem objetos importantes de estudos geoquímicos e ambientais (FÖRSTNER & MÜLLER, 1981; SALOMONS & FÖRSTNER, 1984; FERNANDEZ et al., 1987; FÖRSTNER, 1992).

O papel de efluentes e drenagens de mineração, como fontes de metais pesados para os diversos compartimentos ambientais e, portanto, como fonte potencial destes elementos para os seres humanos, animais e plantas, tem sido estudado em diferentes lugares e bem referenciado em várias publicações; muitos exemplos de avaliação e estudo dos aportes de metais pesados, de resíduos de agentes lixiviantes, tais como cianetos e de outros aditivos orgânicos, provenientes de explorações mineiras de ouro acham-se referenciados, e muitas outras pesquisas estão sendo realizadas atualmente em todo o mundo (MACDIARMID & HALL, 1954; SINGER & STUMM, 1970; ADAMSON, 1972; KRUSE & THIBAUT, 1973; KUNZ et al., 1978; SCHMIDT et al., 1981; SCOTT & INGLES, 1981; FÖRSTNER & WITTMAN, 1983; DNPM, 1983; LEWIS, 1983; THORNTON, 1983; SALOMONS & FÖRSTNER, 1984; 1988; DAYTON, 1987; PFEIFER & LACERDA, 1988; CETEM, 1989; LACERDA et al., 1989; MARINS, 1989; SALOMONS & EAGLE, 1990; RAMOS & COSTA, 1991; LACERDA & SALOMONS, 1992, SALOMONS & GARRETS, 1993; PLUMLEE et al, 1994; SALOMONS, 1995; AZCUE et al., 1995).

Múltiplos estudos têm sido realizados quanto aos efeitos negativos causados por drenagens e efluentes de mineração em cultivos agrícolas e em populações aquáticas (especialmente peixes) (FÖRSTNER & WITTMAN, 1983; LACERDA et al., 1989; VAN LOON, 1990; ERDMAN & SMITH, 1993; MILLER & McHUGE, 1994; USGS, 1995).

A urgente necessidade de preservar o ambiente e desenvolver uma atividade mineira sustentável impulsionou cada vez mais os estudos de geoquímica ambiental, mesmo em áreas mineiras dos países desenvolvidos, nas quais foram exploradas, durante séculos, as minas de ouro e que mostram, até hoje, contribuições provenientes dos resíduos acumulados (USGS, 1994, 1995).

Na Colômbia, INGEOMINAS implementou um projeto (anos 1992 e 1993), no qual foi realizado um diagnóstico do impacto ambiental causado pela mineração do ouro tipo filoniano em 6 zonas auríferas neste país (GONZALEZ & PRIETO, 1993b). Nesse estudo, foram visitados 6 distritos auríferos do país, localizados nos departamentos de Nariño, Antioquia, Bolivar, Valle e Caldas. Foi realizada uma avaliação geral do processo de exploração mineira, do processo de recuperação, do uso de cianeto e mercúrio e dos danos causados aos recursos hídricos e, em geral, ao meio ambiente. Alguns outros grupos de pesquisadores dedicados a problemas ambientais na Colômbia iniciaram estudos sobre os efeitos causados pela mineração de ouro, especialmente em temas relativos ao dano causado por matérias primas, tais como mercúrio e cianetos (POLENSKY, 1990; CATAÑO, 1990; CODECHOCO, 1991; LOPEZ & TOBON, 1992; GARCIA & RUANO, 1992; CORPONARIÑO, 1991; PRIESTER et al., 1992).

Tal como mencionamos em parágrafos anteriores, as mineralizações associadas a sulfetos têm importância como fontes liberadoras de metais pesados no ambiente (Drenagens Ácidas de Mineração), fato que merece especial atenção no caso da Colômbia, se considerarmos que as mineralizações primárias de ouro nos principais distritos auríferos em produção contêm minerais como a pirita, arsenopirita, calcopirita, pirrotita, galena, esfalerita, marcassita, molibdenita, calcita, quartzo, e algumas delas contêm teores apreciáveis de Ag, Sb, Cd, Te, Hg e Pt (ESCOVAR & ECHEVERRY, 1942; ALVAREZ & ARIAS, 1970; MORA & CUELLAR, 1982; INGEOMINAS-JICA, 1982; 1983; LOPEZ, 1986; POLENSKY 1990; INGEOMINAS, 1987; 1993; 1995; GONZALEZ & PRIETO, 1993b).

Os estudos geoquímicos referentes à avaliação do impacto ambiental na zona de Marmato enfatizaram a avaliação da qualidade química da água superficial, relacionando-a a alguns fatores que determinam seu uso (CATAÑO, 1990; LOPEZ & TOBON, 1992; GARCIA & RUANO, 1992). Nesses estudos foram feitas medições de parâmetros físico-químicos (pH, sólidos) e determinaram-se concentrações de alguns metais pesados (Cu, Fe, Pb, Zn, Cd), de cianetos e sulfatos. Por comparação com as normas colombianas para águas de consumo (decreto 1594), estabeleceu-se que alguns parâmetros se achavam

acima dos limites assinalados pela legislação, especialmente quanto ao conteúdo de sólidos e as espécies metálicas em solução.

Neste contexto, o estudo geoquímico dos metais pesados provenientes das atividades mineiras em Marmato (exploração mineira, beneficiamento de minérios, deposição de resíduos estéreis e de rejeitos de processo), tomando como parâmetros geoquímicos os compartimentos água, sedimento e material particulado em suspensão, permitirá avaliar a migração e/ou acumulação dessas espécies metálicas, consideradas como potencialmente tóxicas e poluentes ambientais. Isto é particularmente importante, se forem enfatizadas as espécies químicas associadas a diversas frações geoquímicas de sedimentos e material em suspensão; e se o estudo for ampliado ao rio Cauca, considerando que todas as contribuições são vertidas neste rio, que fornece água a vastas regiões da Colômbia (água para consumo, pesca, agricultura, etc.).

1.3 ASPECTOS GERAIS SOBRE O DISTRITO AURÍFERO DE MARMATO

1.3.1 Aspectos Fisiográficos

1.3.1.1 Localização

O Município de Marmato está localizado na região Ocidental da Colômbia, setor Nor-ocidental do Departamento de Caldas, no flanco Oriental da Cordilheira Ocidental, no canyon do rio Cauca, (Folha 186 IV- A escala 1:25000 do Instituto Geográfico Agustín Codazzi) (INGEOMINAS, 1993) (Figura 1.1).

1.3.1.2 Topografia

A área apresenta topografia abrupta, com fortes declives (entre 45 e 60°) e altitude a partir de 680 m nas margens do rio Cauca, até 2000 m no alto de Los Novios (a altitude média na povoação de Marmato é de 1050 m).

A topografia irregular mostra claras evidências de erosão, causada tanto pela ação natural, quanto pela ação antropogênica (atividade mineira).

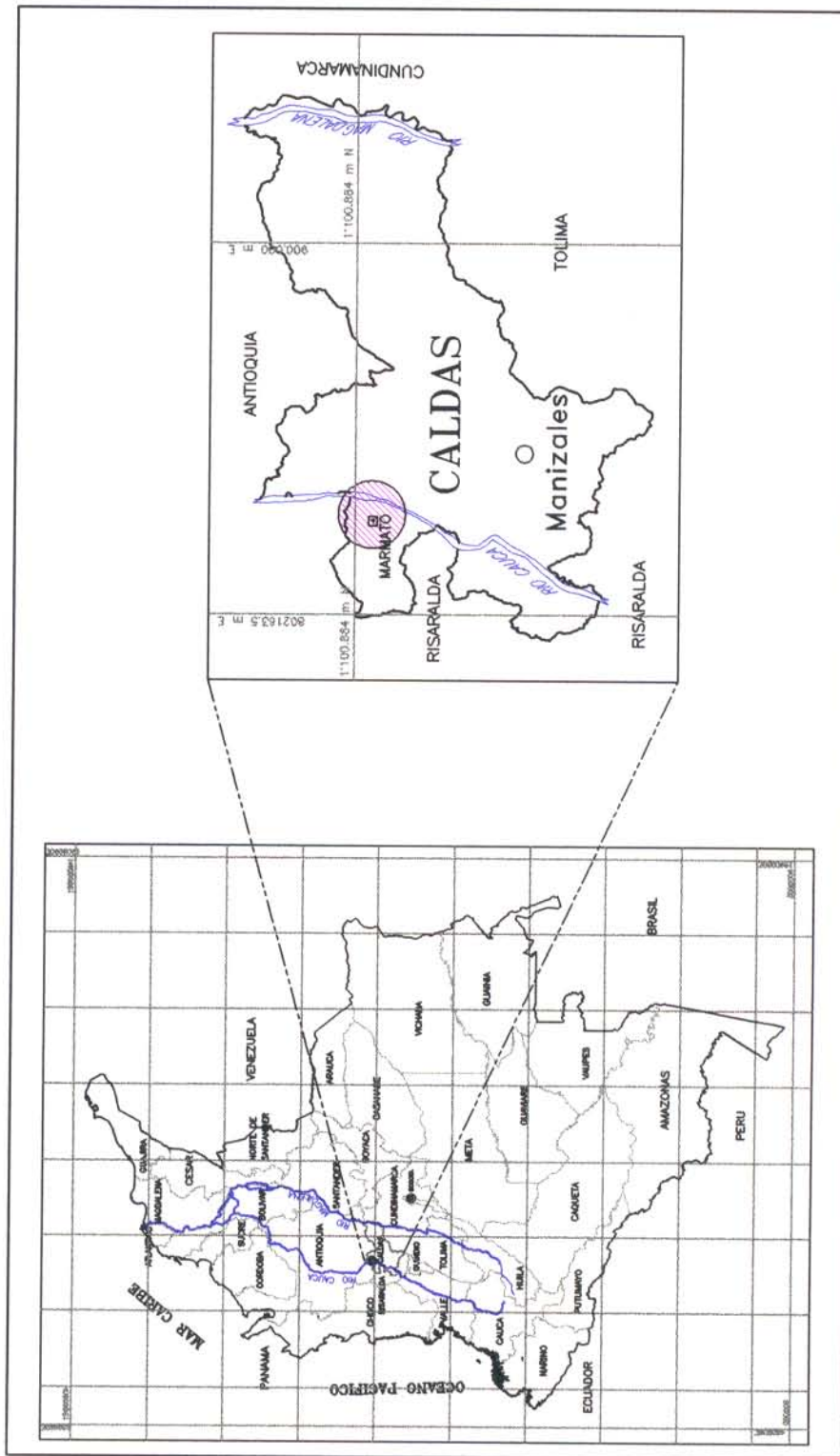


Figura 1.1 Localização do Distrito de Marmato, Caldas (INGEOMINAS, 1993).

1.3.1.3 Hidrografia

A hidrografia principal da zona é constituída pelos rios Arquía, Cauca e alguns riachos afluentes do rio Cauca (riachos Marmato, Arquía e Chirapotó). O riacho Marmato coleta as águas das principais drenagens, provenientes da atividade mineira de Marmato (riachos Aguas Claras, Cascabel e Pantanos) e verte-as no rio Cauca, através do qual são levadas, com outras drenagens de zonas mineiras, ao rio Magdalena e, finalmente, ao oceano Atlântico. O padrão das drenagens principais é sub-paralelo a sub-angular, com direções predominantes NW-SE e W-E.

1.3.1.4 Clima e vegetação

Classifica-se esta área como sendo zona de vida correspondente a bosque seco tropical (bs-T) (ESPINAL, 1964). A temperatura média é de 24 °C e precipitação pluviométrica média anual varia entre 1.000 e 2.300 mm (HIMAT, 1994).

Os registros pluviométricos disponíveis (HIMAT, estação La Maria, município de Aguadas, Caldas), para os últimos 20 anos, mostram dois períodos sazonais secos (finais de dezembro até março e junho até agosto) e dois períodos sazonais de chuva (outubro até começo de dezembro e abril até maio), com precipitação máxima em outubro e mínima em janeiro.

A vegetação primária desapareceu quase totalmente, devido à intensa e contínua exploração mineira. A vegetação secundária é também escassa e só existem alguns remanescentes de cana brava. Segundo censo realizado pela governação de Caldas, 37,5% das terras estão ocupadas por cultivos, 32,5% das quais por cultivos permanentes de cana de açúcar, banana, café e outros em menor escala, 2% para outros usos e 3,5% se mantêm como terras de descanso (GOBERNACION DE CALDAS, 1992).

1.3.2 Aspectos Socio-econômicos

1.3.2.1 População e vias de acesso

O município de Marmato compreende uma superfície de 42 km², limitado ao norte com o Município

de Caramanta e Santa Bárbara, no Departamento de Antioquia, a leste com os Municípios de Pácora e La Merced e, ao sul e oeste, com Supía e Riosucio (INGEOMINAS, 1983). A povoação de Marmato está localizada a 152 km da cidade de Manizales e a 155 km da cidade de Medellin. A via de acesso é uma estrada de chão, num trajeto de 9 km, desde a estrada principal ocidental até o perímetro urbano de Marmato. Segundo dados do governo de Caldas, Marmato conta atualmente com uma população de 7.163 habitantes, dos quais 1.189 residem na zona urbana e 5.744 na zona rural.

1.3.2.2 Infra-estrutura

A cidade de Marmato está situada em áreas de explorações mineiras, suas ruas são empedradas e se comunica com os municípios vizinhos por caminhos de ferradura. O município conta com serviços de energia elétrica, de saúde, centros educativos e algumas áreas de recreação. Em 1986, foram construídas redes de aqueduto e uma estação de tratamento de água, infra-estrutura que está funcionando deficientemente e só em alguns setores. Não há redes de esgotos, motivo pelo qual utiliza-se um canal que leva a água a alguns moinhos da zona, causando muitos problemas de saúde para os trabalhadores das minas.

1.3.3 Aspectos Geológicos do Distrito Aurífero de Marmato

A geologia da área do Distrito aurífero Marmato-Caramanta foi abordada em vários estudos, detalhando aspectos litológicos estruturais e evolutivos (GROSSE, 1926; GUTIERREZ, 1953; LUIGI & PAGNACCO, 1962; BOTERO, 1963; ALVAREZ & ARIAS, 1970; COLEMAN, 1971; RESTREPO & TOUSSAINT, 1973; 1975; GONZALEZ, 1976; ARIAS & CABALLERO, 1978; RESTREPO et al., 1981; MORA & CUELLAR, 1982; ETAYO, 1983; MACCOURT et al., 1984; LOZANO, 1985; INGEOMINAS, 1993). Mapa da geologia da área encontra-se na Figura 1.2.

Na área afloram rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, com idades que se estendem desde o Paleozóico até o Terciário e sedimentos modernos.

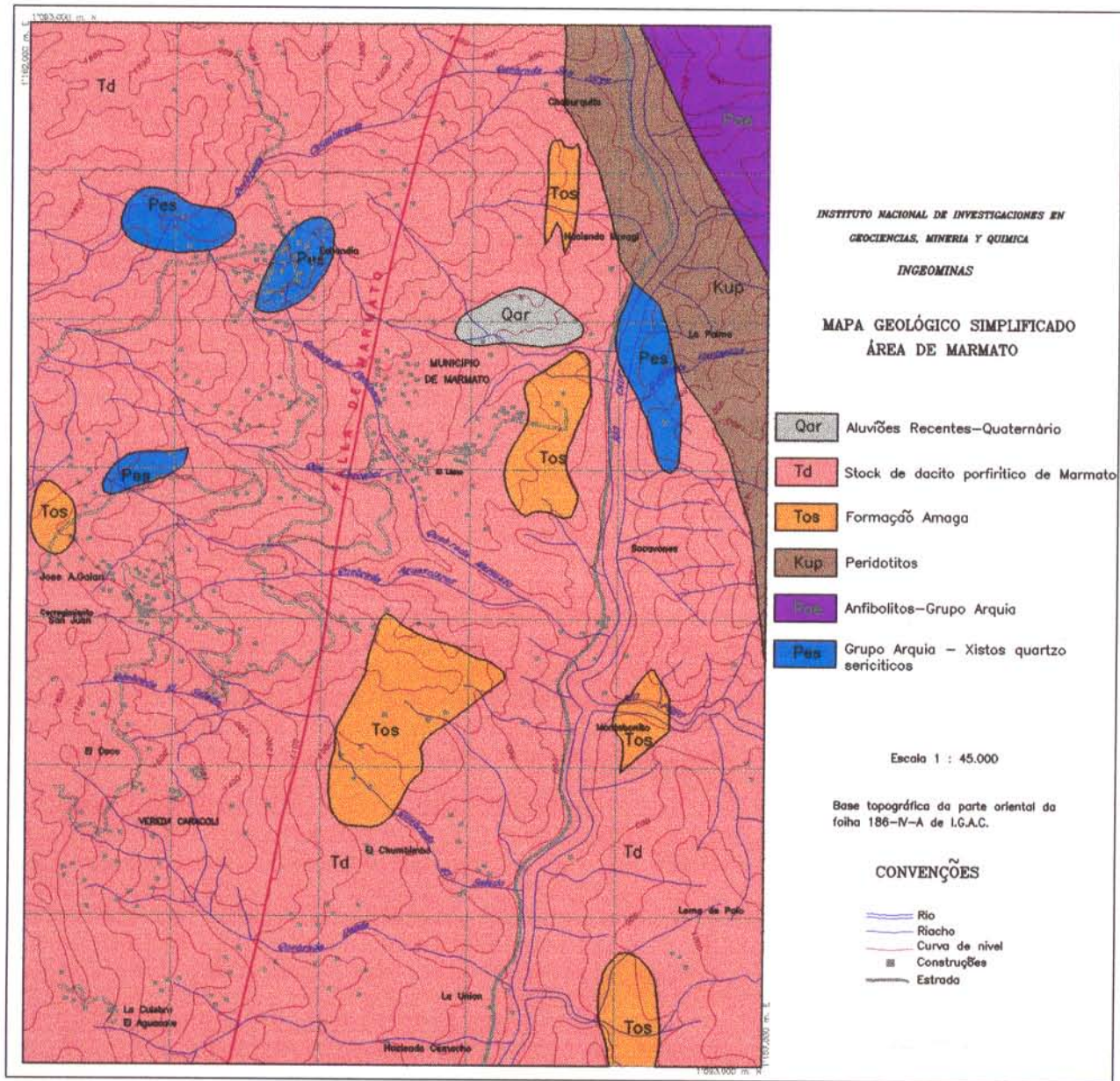


Figura 1.2 Mapa geológico simplificado da Área de Marmato

Grupo Arquía

É uma unidade metamórfica, constituída de:

- xistos quartzo-sericíticos e quartzo-micáceos, de idade Paleozóica. Localizam-se a NW da área, formando tetos inclinados limitados por pórfiros dacíticos e andesíticos; em alguns afloramentos compreende níveis de metasiltes e meta- conglomerados. Localmente há xistos clorítico-actinolíticos e biotíticos.
- anfibolitos: Na área aflora um corpo de anfibolitos em contacto com serpentinitos ao norte e com basaltos ao sul. Os anfibolitos foram intrudidos de modo irregular, por pequenas injeções de pórfiro dacítico. A idade mais aproximada para estes anfibolitos é o Cretáceo Inferior (Aptiano-Albiano).

Formação Quebradagrande

É um conjunto de rochas vulcânicas básicas e sedimentares do Mesozóico. Incluem-se nesta unidade rochas ultramáficas serpentinizadas, gabros, espilitos e basaltos do Complexo Ofiolítico do Cauca (RESTREPO & TOUSSAINT, 1973; GONZALEZ, 1980). O conjunto máfico-ultramáfico tem sido considerado como pertencente ao Cretáceo Superior (BOTERO, 1963). Os Serpentinitos apresentam-se muito fraturadas e com abundantes superfícies de fricção. Os basaltos afloram ao oriente da área em pequenos corpos de formas irregulares, compostos por rochas básicas de características toleíticas.

O Membro sedimentar compõe-se de folhelhos, grauvacas, arenitos feldspáticos, siltes e, localmente, bancos de calcário. As grauvacas, siltes vermelhos e chert apresentam-se associadas aos basaltos e serpentinitos. A área coberta por este conjunto ofiolítico constitui apenas cerca de 2% da superfície envolvida neste estudo e aparece somente como pequenas janelas dentro de áreas deformadas tectonicamente.

Formação Amagá

É uma seqüência de rochas sedimentares de tipo continental, com arenitos conglomeráticos, argilitos e camadas de carvão (Oligoceno Superior - Mioceno Inferior). Acham-se inter-estratificadas

ocasionalmente com folhelhos fossilíferos e conglomerados (GROSSE, 1926; GONZALEZ, 1980). Sua área é de 5%.

Formação Combia

A Formação Combia é, predominantemente, uma seqüência de rochas vulcânicas e piroclásticas, relacionadas com o Mioceno Superior - Plioceno, formadas numa fossa tectônica situada ao longo do Vale do Rio Cauca (JARAMILLO, 1976). A unidade basal é constituída por piroclástitos com derrames basálticos e diques andesíticos e na unidade superior é comum encontrar detritos de rochas porfiríticas.

Rochas Hipo-abissais Porfiríticas

É a unidade mais importante da área do ponto de vista econômico, ocupando pouco mais de 80% e é portadora da mineralização.

Compõe-se de pórfiros dacíticos e andesíticos. Os pórfiros fazem parte de um corpo de caráter hipo-abissal denominado Stock de Marmato ($6,3 \pm 0,7$ M.a., de acordo com GONZALEZ, 1980), cujo magmatismo se associa à Formação Combia (RESTREPO et al., 1981). Os pórfiros dacíticos são as rochas mais abundantes na área e se caracterizam por conterem a mineralização de maior importância econômica; sobre eles localizam-se as minas atualmente exploradas. Os pórfiros andesíticos localizam-se nos arredores dos pórfiros dacíticos, especialmente ao NW e SE da área (GONZALEZ, 1976; INGEOMINAS, 1993).

Sedimentos do Quaternário

Taludes, aluviões e cinzas vulcânicas aparecem, sobrejacentes às unidades anteriores: Os taludes estão constituídos por blocos angulosos de serpentinitos, basaltos e xistos quartzo-sericíticos (ALVAREZ & ARIAS, 1970); os aluviões são formados por depósitos recentes não consolidados, de material aluvial e de desmoronamento (geralmente causados pela lavra das minas) que cobrem o leito dos riachos. As cinzas vulcânicas recobrem a área, fazendo parte da maioria dos solos.

Os principais riachos de Marmato vertem-se sobre estas unidades, especialmente sobre rochas porfiríticas mineralizadas (ALVAREZ & ARIAS, 1970).

1.3.4 Mineralização

1.3.4.1 Generalidades

O depósito aurífero na zona de Marmato é considerado filoniano do tipo ouro e prata epitermal, associado a corpos intrusivos hipo-abissais do Mioceno Superior ao Plioceno (MORA & CUELLAR, 1982; GARCIA & RUANO, 1992; INGEOMINAS, 1995). A mineralização se mostra disseminada e em veios e micro veios, associada a pórfiros dacíticos e andesíticos do Stock de Marmato. A mineralização é constituída principalmente de sulfetos, predominando a **pirita**, e, seguida de **esfalerita rica em ferro - "marmatita"** e, em menor quantidade, **galena, arsenopirita, calcopirita e pirrotita**, portadores de concentrações econômicas de ouro e prata (MORA & CUELLAR, 1982; LOZANO, 1985).

O ouro apresenta-se ligado à prata, associado aos sulfetos, inter-crescido com a esfalerita ou como inclusões na pirita e a esfalerita. A magnetita também se encontra sob forma de inclusões na pirita. O quartzo e a calcita são minérios de ganga que acompanham os sulfetos.

A piritização e a alteração da rocha encaixante tiveram origem em soluções hidro-térmicas residuais da cristalização dos pórfiros do stock, as quais se depositaram nas fraturas de tensão produzidas durante o esfriamento. Os plagioclásos foram substituídas por sericita-calcita e os anfibólios por clorita-calcita. A pirita, muito abundante, formou-se a partir de alteração dos ferro-magnesianos em contato com o enxofre dos fluidos mineralizantes (ALVAREZ & ARIAS, 1970).

Os minerais em forma disseminada apresentam-se especialmente no pórfiro dacítico (5% em amostras de superfície - zona propilítica e 8% em filões - zona filica). Em menor proporção, apresentam-se sulfetos disseminados em andesitos, basaltos e xistos grafitosos. As análises químicas realizadas nas minas Mucurá, Porvenir, Santa Inés e La Palma mostraram conteúdos de ouro numa média de 7,6 g/ton (MORA & CUELLAR, 1982, MINERALCO, 1994). A mineralização nas fraturas se apresenta em vários filões que formam séries paralelas e veios diagonais (ALVAREZ & ARIAS, 1970). Os teores mais altos de ouro e prata localizam-se neste sistema, no qual foram achados valores de ouro entre elementos e 37 g/ton em

suportes e de 3 a 40 g/ton em veio (ALVAREZ & ARIAS, 1970; MORA & CUELLAR, 1982). As análises efetuadas pela empresa Mineralco referenciam conteúdos de ouro de 4 a 48 g/ton e, de prata, de 6 a 61 g/ton, em amostras de filões de diversas minas da área de Marmato (MINERALCO, 1994).

1.3.4.2 Características Mineralógicas da Jazida

Mineralogia das zonas de alteração

As principais zonas de alteração e os minerais nelas referenciados estão indicados na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Zonas de alteração hidrotermal no depósito aurífero de Marmato e minerais encontrados (MORA & CUELLAR, 1982).

Zona de Alteração	Minerais Principais
Propilítica	Clorita, epidoto, calcita, sericita esfalerita, pirita, galena, Au, Ag
Fílica	Sericita, quartzo, pirita, bornita, calcopirita, esfalerita, galena, Au, Ag
Potássica	Quartzo, feldespato potássico, biotita secundária, sericita, pirita, calcopirita
Meteorização - oxidação	Quartzo, plagioclásos, óxidos de ferro, gipso, calcita, malaquita azurita, zincita

Mineralogia dos filões

Os principais minerais dos veios ou disseminados na rocha encaixante são, por ordem decrescente de abundância: pirita, esfalerita variedade marmatita e, em menores quantidades, marcassita, asenopirita, galena, calcopirita. Muito subordinados encontram-se pirargirita, tetraedrita, prata nativa, ouro nativo, e electrum, pirrotita, magnetita e covelina, como produto de alteração. O conteúdo de sulfetos nos veios pode atingir 98%, sendo a pirita o sulfeto mais comum e os demais, em menores quantidades, atingem 2%. O ouro nativo, em sua maior parte (70%) acha-se em estado livre ou intercrescido aos sulfetos, especialmente pirita e, em menor proporção, com esfalerita. A prata encontra-se em estado livre, em polibasita e pirargirita, e associada a galena e blenda; como minerais de ganga aparecem calcita e quartzo (BOTERO & ZULUAGA, 1980; MORA & CUELLAR, 1982; LOZANO & PULIDO, 1986; CATAÑO, 1990; LOPEZ, 1993; MINERALCO, 1994; INGEOMINAS, 1995). Estudos sobre a paragênese da mineralização de

Marmato descrevem as associações minerais presentes em diversas minas (BOTERO & ZULUAGA, 1980; MORA & CUELLAR, 1982; LOPEZ, 1993).

1.3.5 Minas de Marmato e Exploração Mineira

Segundo dados históricos, a mineração no Município de Marmato remonta-se à época dos índios Quimbayas, antes da conquista espanhola, os quais extraíam o ouro mediante o uso de escavações. Alguns relatos de fins do século XVI localizam o começo da mineração Espanhola em princípios desse século e, em relatos de 1801, fala-se de mais de 500 escravos ocupados nos trabalhos de extração e beneficiamento de minérios. Durante o século XIX (desde 1825) e até a desapropriação estatal de 1925, as minas passaram sucessivamente a várias companhias estrangeiras, principalmente inglesas, que implantaram tecnologias de exploração mais avançadas; entre 1925 e 1931 permaneceram fechadas e de 1931 a 1938, foram arrendadas, por concessão, a empresas colombianas. Em 1939 (lei 72), determinou-se o procedimento de operação das Minas Nacionais de Marmato e, em 1946 (lei 66 e decreto 1323), fixaram-se competências, procedimentos para sua operação e foram definidas duas zonas para a exploração mineira: a Zona Alta, onde se efetua a exploração mineira com o regime de pequenos contratos ou licenças de exploração e a Zona Baixa, na qual é executado um projeto mineiro de mineração média. Desde 1958 até 1980, as Minas Nacionais de Marmato estiveram sob a administração direta do Ministério de Minas e Energia e, em agosto de 1980 (decreto 2064), foram declaradas reserva especial, junto a outras minas dessa jurisdição (7200 Ha) e sua administração passou empresa estatal Minerales de Colombia, MINERALCO.

Em toda a Região ou Distrito Aurífero de Marmato - Supía, há depósitos auríferos filonianos e aluviais, que se acham nos Municípios de Marmato, Supía, Arauca e Riosucio (Departamento de Caldas) e no Município de Quinchía (Departamento de Risaralda), (INGEOMINAS, 1995). O Departamento de Caldas ocupa o 5º lugar como produtor de ouro e Marmato, em particular, tem contribuído com 14% da produção nacional, representada em 16.000 onças troy de ouro por ano (MINERALCO, 1994).

Marmato e Echandía são as explorações mineiras filonianas mais importantes da região ocidental do departamento de Caldas. Há outros prospectos de menor importância nas zonas vizinhas a Marmato, entre os quais vale a pena citar as Minas Filauri, El Salto e La Mariela. Os depósitos aluviais da região têm menor importância e são explorados em pequena escala nos rios Supía, Cauca e Arauca (LOPEZ, 1971; LOZANO & PULIDO, 1986; INGEOMINAS, 1995).

A exploração do depósito desenvolveu-se principalmente nos filões que preenchem as fraturas (10 na zona alta e 8 na zona baixa), cujas espessuras variam de poucos centímetros até 2,5 m.

1.3.5.1 Marmato Zona Alta

A zona está delimitada pelos riachos Cascabel (desde sua nascente) e Pantanos (desde Echandía), até as intersecções destas com a estrada que conduz à povoação de Marmato. Nesta zona, diferenciam-se três sub-classes de mineração: pequena, artesanal e de subsistência (Tabela 1.2 e Figuras 1.3 e 1.4).

Tabela 1.2 Classificação da mineração da Zona Alta de Marmato e suas características principais (MINERALCO, 1994)

Tipo Mineração	Pequena Mineração	Mineração Artesanal	Mineração de Subsistência
Mineral Produzido (ton/mês)	300	50	25
Exploração	Galerias/tambores paralelos sem enchimentos	Sem método definido	“Alargamentos” só no verao
Extração do Minério	Perfuração/ compressor	Perfuração/manual	Perfuração manual
Transporte	vagoes/madeira Carro/ madeira-Fe Trilhos/Fe Caixas de madeira/cabo aéreo/veículo	vagoes/madeira Carro/ madeira Trilhos/madeira Caixas de madeira/ cabo aéreo	Carro madeira Carro de mão Transporte/tração animal
Beneficiamento	Cianetação/moinhos particulares	Gravimetria/ manual Cianetação/moinhos estatais	Gravimetria/manual
Nº Minas	10	100	24



Figura 1.3 Beneficiamento empregado nas explorações mineiras da Zona Alta de Marmato

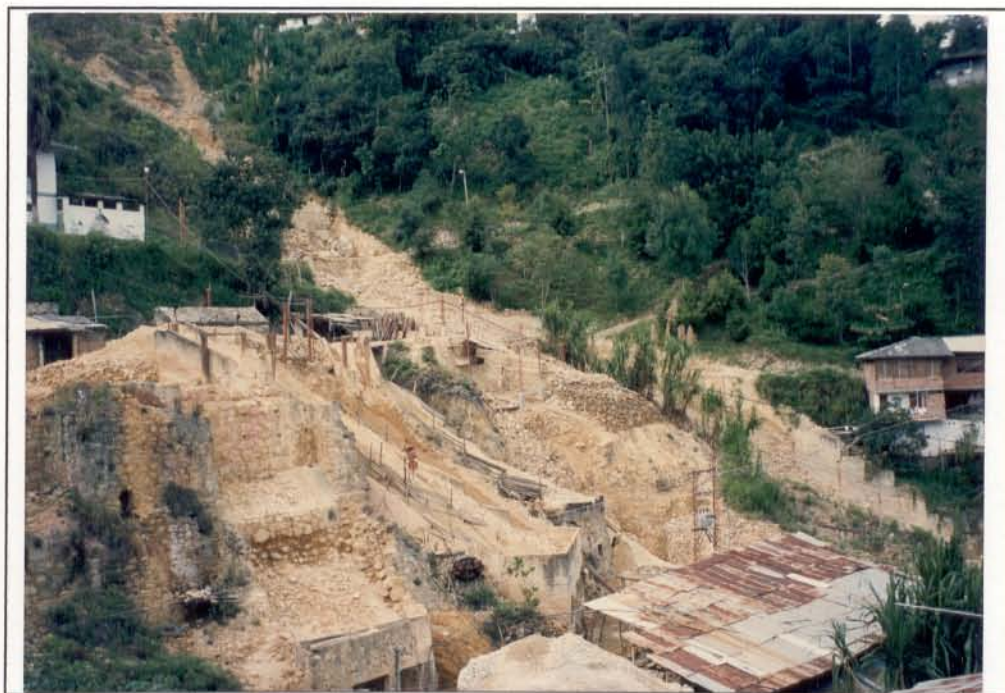


Figura 1.4 Aspecto das explorações mineiras na Zona Alta de Marmato.

A exploração mineira da zona Alta de Marmato resume-se, em média, nas seguintes cifras (GOVERNACION DE CALDAS, 1992; INGEOMINAS & UPME, 1996):

Média da produção mineral	103.200 ton/ano
Exploração de filões em novas zonas (minério em bruto “sano”)	40%
Exploração de material de enchimento de antigas zonas “anchaduras”	60%
Teor Médio de Au e Ag Au	Au: 10 g/ton, Ag: 60 g/ton

1.3.5.2 Marmato Zona Baixa

A área desta zona acha-se delimitada pela estrada que leva a Marmato, no trecho compreendido entre os riachos Cascabel e Pantanos. Esta zona tem sido trabalhada por empresas de mineração média e, desde 1993, está sendo explorada pela empresa Mineros Nacionales S.A. (Tabela 1.3 e Figuras 1.5 e 1.6)

Tabela 1.3 - Principais características da mineração de Mineros Nacionales em Marmato, Zona Baixa (MINEROS NACIONALES, 1994)

Tipo	Especificações
Minério Produzido	150-200 ton/dia
Método de exploração	Tambores paralelos/com câmaras de armazenamento temporário
Arrancamento de Minérios	Perfuração com compressor Explosivos
Transporte e carga	Depósitos com cimento-ferro Trolei acumulador de ferro Pá pneumática Trilhos de ferro Veículos/Caminhões
Beneficiamento	Cianetação/agitação/usina própria Processo Merrill Crowe/Fundição

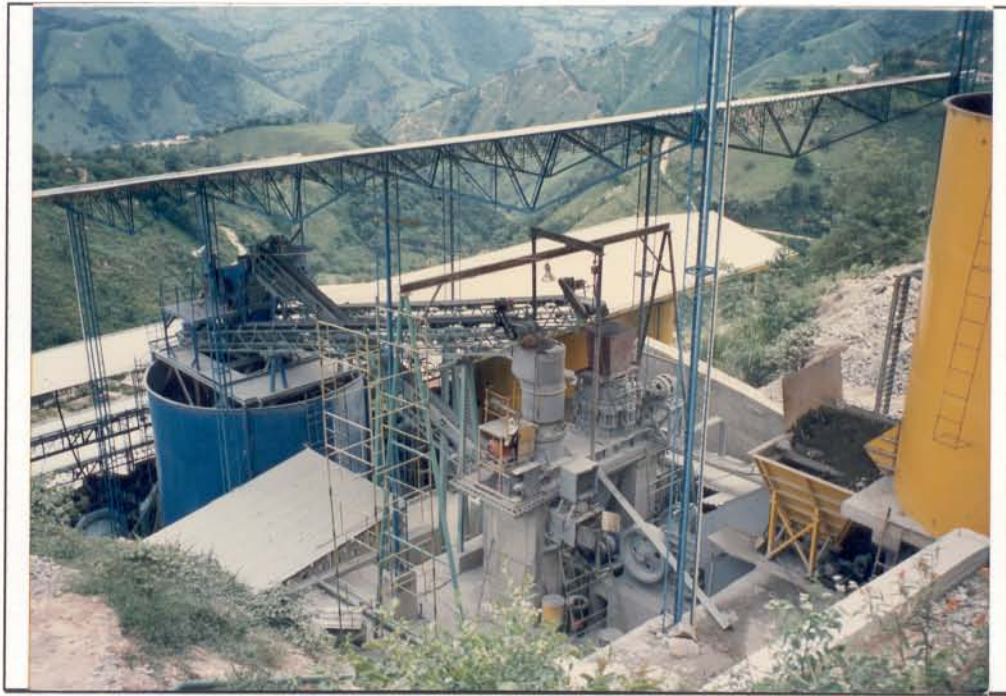


Figura 1.5 Beneficiamento empregado em Marmato Zona Baixa

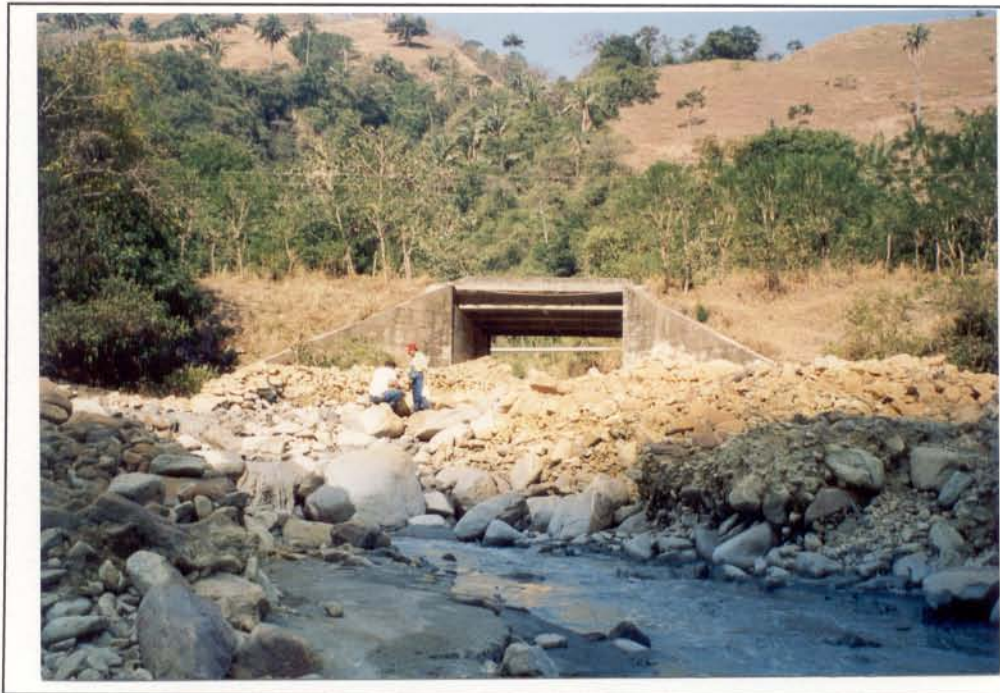


Figura 1.6 Aspecto geral das drenagens da zona mineira de Marmato

1.3.6 Beneficiamento de Minérios

A mineração artesanal explora, fundamentalmente, a denominada zona oxidada, na qual o ouro foi enriquecido supergenicamente, possibilitando o uso de elementos rudimentares de moedura, mediante os quais se reduz o tamanho da partícula de minério a fração # 60 (série Tyler) e se recupera o ouro livre por gravimetria simples. O minério contido em rochas menos intemperizados, nas quais o ouro acha-se em granulometria mais fina e disseminado e/ou incluído nos sulfetos, é trabalhado pela pequena mineração (MINERALCO, 1994). O processo de beneficiamento empregado segue o esquema geral do processo metalúrgico de cianetação direta, tradicional, e os metais preciosos são recuperados seguindo o processo Merrill-Crowe.

Este processo compreende as seguintes etapas gerais (JICA & INGEOMINAS, 1992; GONZALEZ & PRIETO, 1993b; MINERALCO, 1994) (Figura 1.7):

- moagem com trituração múltipla com trituradores, cônicos, pistão, de bolas etc;
- concentração do ouro livre (gravitacional com jigs e hidrociclones ou com mesa vibratória tipo Wifley);
- lixiviação com solução de cianeto e oxigênio (cianetação) por percolação em pilhas ou por agitação em tanques agitadores e espessadores (tipo Pachuca);
- filtração da polpa lixiviada (decantação de contra-corrente, filtro de tambor ou de faixa);
- recuperação dos metais valiosos da solução enriquecida usando zinco em pó ("zincagem" ou processo Merrill Crowe). Um processo opcional é a eletrólise, no qual os metais preciosos são depositados sobre o eletrodo negativo de esponjas de aço; e
- tostagem de metais valiosos obtidos e refino por fundição.

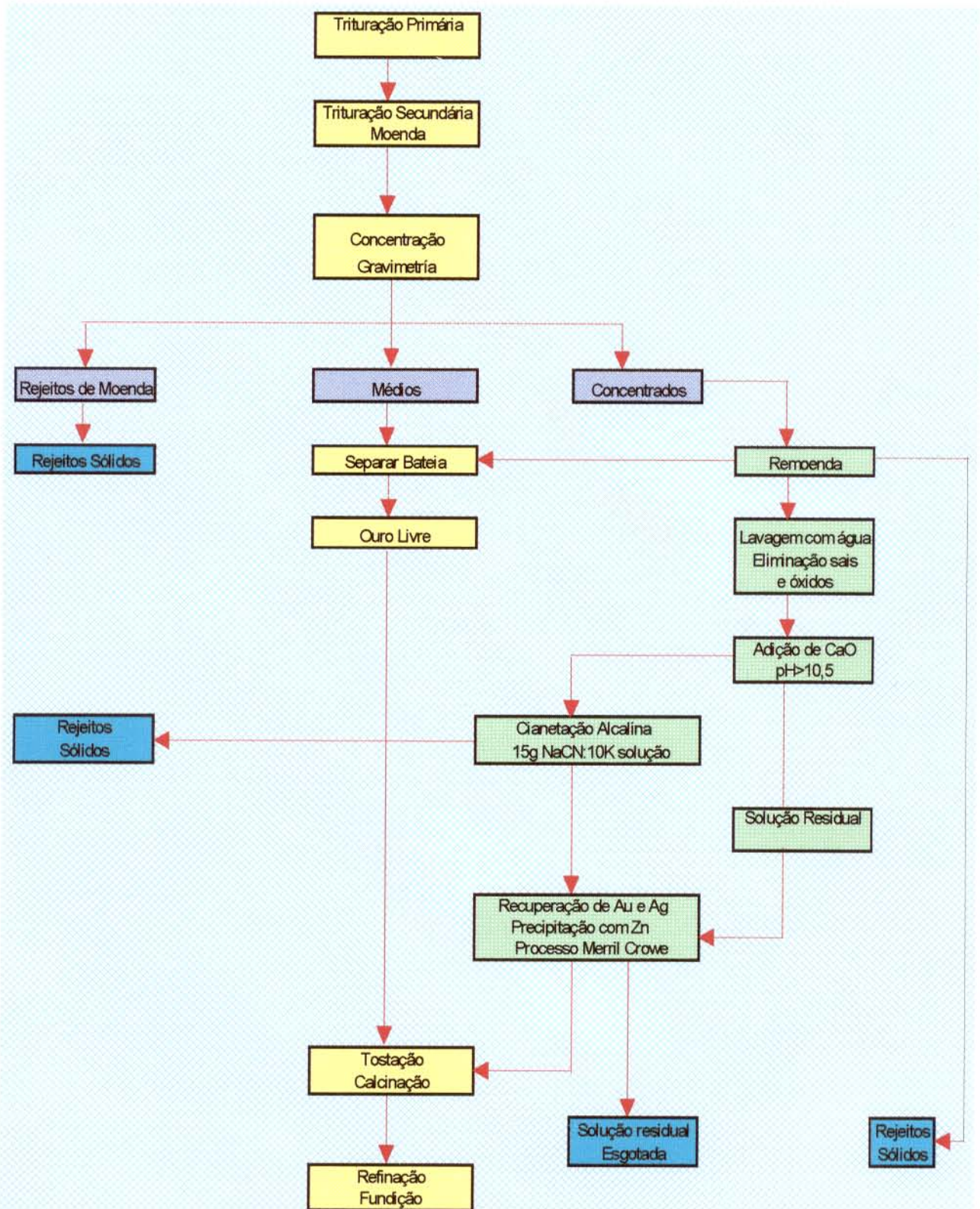


Figura 1.7 - Diagrama geral do processo de beneficiamento de minérios utilizado em Marmato.

Os minerais da Zona Alta são beneficiados em 15 usinas, das quais 12 são particulares e 3 pertencem ao Estado; todas as usinas trabalham continuamente e têm como limitante o abastecimento de água, especialmente na época de verão. Na Tabela 1.4 estão resumidos alguns aspectos do processo de beneficiamento e o equipamento utilizado nas diversas etapas.

Tabela 1.4 - Etapas do processo de beneficiamento e equipamento utilizado na Zona Alta de Marmato (MINERALCO, 1994).

Operação	Equipamento ou Característica
Moenda	Trituradora de queixada Moinhos tipo "Californiano" Moinho de bolas Moinhos remoedores
Concentração	Mesa Wifley
Lixiviação/Cianetação/percolação	Piscina de cimento/percolação
Cianetação/agitação	Tanque/agitação
Recuperação dos preciosos	Processo Merrill Crowe/Zn em lentilhas
Tostagem	Forno estatal
Refino	Forno de fundição estatal
Teor Au/minério processado	5g/ton
Recuperação de Au	50 - 60 %
Média mineral processada/ano	13700 ton/ano

A Zona Baixa é classificada como de mineração média, e conta com uma instalação de beneficiamento com capacidade de 200 ton/dia, em sistema de funcionamento contínuo, em série. O processo em detalhe e o equipamento utilizado acham-se na Tabela 1.5.

Tabela 1.5 Etapas do processo de beneficiamento e equipamento utilizado pela mineração na Zona Baixa de Marmato (MINEROS NACIONALES, 1994)

Operação	Equipamento
Trituração primária	1 trituradora de queixada 2 trituradoras cônicas
Classificação por tamanho	classificador automático em série
Trituração secundária	1 moinho primário 3 moinhos secundários
Concentração por gravimetria	2 jigs 4 hidrociclones
Concentração por flotação	8 células de flotação
Lixiviação/ Cianetação por agitação	6 agitadores 7 espessadores
Recuperação de valiosos	Processo Merrill Crowe/ Zn em pó
Tostadura	Forno privado
Refino	Forno de fundição privado
Teor Au/ mineiro processado	7,8 g/ton (sem diluição)
Recuperação de Au	70 - 80 %
Média mineral processada/dia	200 ton/dia

No processo são utilizados sais de cianetos (cianetação alcalina a pH > 10,5), CaO (cal), Zn e aditivos orgânicos que atuam como depressores e tensoativos (formulação desconhecida, por razões de manejo industrial).

Para decompor os sulfetos presentes no minério e facilitar a cianetação, aplicam às vezes métodos de pré-tratamento, mediante oxidação por cloração (processo Carlin), utilizando cloro em meio alcalino ou processo de dupla oxidação ou tostagem, com o que aumentam as emissões de tóxicos no ambiente (Hg, As, partículas, etc.) (JICA & INGEOMINAS, 1992). Um fato importante a salientar constitui a deposição de resíduos em todas as áreas mineiras do Distrito aurífero de Marmato. Os resíduos estéreis da atividade de mineração e os resíduos do processo de beneficiamento (rejeitos), são lançados indiscriminadamente e sem nenhum planejamento sobre as encostas e os leitos dos riachos e drenagens.

Nas zonas adjacentes a Marmato, os minérios são extraídos e beneficiados utilizando processos similares aos empregados na Zona Alta de Marmato, no entanto, em alguns lugares, a exploração principal é de aluviões ou de filões explorados a céu aberto, para o que se utilizam dragas e o beneficiamento é realizado por concentração gravimétrica do ouro livre. Em alguns lugares, a jusante de Marmato e sobre o rio Cauca, utiliza-se amalgamação com mercúrio para recuperar o ouro fino (GOVERNACION DE CALDAS, 1995).

1.3.7 Produção atual e potencial de reservas de Marmato

A produção anual de ouro em Marmato é flutuante, devido basicamente aos métodos de exploração e beneficiamento empregados, que, como já foi mencionado, são antiquados.

As reservas da Zona Alta são de difícil avaliação, dado que, como já foi mencionado, muitas explorações se realizam em antigas zonas sobre os "alargamentos" e as ramificações do filão principal; no entanto, foram realizados diversos cálculos sobre reservas e vida útil estimada da mina (MINERALCO, 1994; GOVERNACION DE CALDAS, 1995)

Os dados referenciados sobre produção e reservas para a Zona Alta de Marmato estão na Tabela

1.6.

Tabela 1.6 - Produção e reservas da Zona Alta de Marmato

Características gerais	Produção e reservas
Minério processado (média)	13.000 - 14.000 ton/ano*
Recuperação (média)	3 a 4 g Au/ton*
Recuperação de ouro livre (%)	60 - 70 %**
% Produção de ouro/ processo de cianetação	30 - 40 %**
Reservas prováveis em filões (veios)	179.341 ton*
Reservas possíveis em filões	139.068 ton*
Reservas possíveis totais em veios e em material de enchimento	1.083.000 ton**
Vida útil (projeção)	18 anos**
Recuperação (média)	63%**

* GOBERNACION DE CALDAS, 1995

** MINERALCO, 1994; INGOMINAS & UPME, 1996.

Os dados referenciados sobre reservas para a Zona Baixa de Marmato são (PHELPS, 1985; MINEROS NACIONALES, 1994 em: INGEOMINAS, 1995; INGEOMINAS & UPME, 1996):

Reservas medidas	100.000 ton	Teor Au 7,8g/ton, Ag 20g/ton
Reservas inferidas	650.000 ton	Teor Au 7,62 - 13,37 g/ton

Os dados oficiais de produção de ouro na Zona Alta do Município de Marmato, durante o primeiro semestre de 1994, acham-se na Tabela 1.7.

Tabela 1.7 - Ouro arrecadado oficialmente por Mineralco no período março a setembro de 1994 (proveniente da Zona Alta de Marmato) (MINERALCO, 1994).

MÊS	OURO FINO (g)	OURO LIVRE (g)	OURO CIANETADO (g)
Março	2064,38	1501,77	562,61
Abril	994,30	559,84	434,46
Mai	684,96	569,40	115,56
Junho	2031,80	1583,02	448,78
Julho*			
Agosto	658,67	658,67	
Setembro	1292,20	726,25	565,90
Total	7726,31	5598,95	2127,31
Proporção	100%	72,47%	27,53%

* Neste mês não houve produção, devido à necessidade de realizar manutenção do canal.

1.3.8 Aspectos ambientais

Estudos realizados no departamento de Caldas identificaram vários tipos de impactos negativos causados no ambiente, como produto da mineração e o beneficiamento de minerais auríferos (CUELLAR et al., 1985); MEJIA, 1986; CABALLERO & MEJIA, 1989; LOPEZ & BEDOYA, 1989; CATAÑO, 1990; GOBERNACION DE CALDAS, 1992; LOPEZ & TOBON, 1992; GARCIA & RUANO, 1992; GONZALEZ & PRIETO, 1993a; MINERALCO, 1994). Os efeitos indicados pelos citados estudos estão resumidos na Tabela 1.8.

Tabela 1.8 - Efeitos produzidos pela exploração de depósitos auríferos filonianos e aluviais

Efeitos produzidos por explorações de filões auríferos	Efeitos produzidos por explorações de aluviões auríferos
<ul style="list-style-type: none">• Fenômenos de subsidência em superfícies• Desmoronamentos• Variações no nível freático• Modificação do curso das águas• Rachaduras de terrenos em superfície	<ul style="list-style-type: none">• Erosão de solos• Modificação da paisagem• Assoreamento e modificação dos leitos dos rios• Aportes de sólidos às fontes de água• Destruição da vegetação e faunas terrestre e aquática
<ul style="list-style-type: none">• Destruição de estruturas urbanas (construções) em superfície• Danos em obras públicas (aqueduto, esgotos, rede elétrica e rede viária)• Aporte de poluentes nos solos e problemas de erosão• Aporte de poluentes nas águas (cianetos, mercúrio, aditivos químicos orgânicos, resíduos de explosivos)• Modificação no curso de drenagens e riachos e assoreamento de seus leitos• Aportes de grandes quantidades de sólidos nas drenagens e fontes de água• Aporte de poluentes no ar (sólidos, gases, ruídos, etc.)• Modificação da paisagem• Acumulação de grandes quantidades de resíduos sólidos	<ul style="list-style-type: none">• Aportes de poluentes nas águas (mercúrio e outros)• Aporte de poluentes no ar• Aporte de poluentes nos solos• Aporte de grandes quantidades de resíduos sólidos

A Figura 1.8 dá uma idéia da mineração na zona mineira de Marmato.



Figura 1.8 Vista geral da zona mineira de Marmato

Vários estudos particulares foram realizados no distrito aurífero de Marmato para avaliar os diversos fatores causadores de impacto e os correspondentes efeitos produzidos destacando-se, CRAMSA & MINERALCO, (1982); CUELLAR et al., (1985); MEJIA, (1986); CABALLERO & MEJIA, (1989); LOPEZ & BEDOYA, (1989); CATAÑO, (1990); LOPEZ & TOBON, (1992); GARCIA & RUANO, (1992); GONZALEZ & PRIETO, (1993a). Todos os estudos realizados localizaram fatores e efeitos ambientais e indicaram perigos potenciais a curto e longo prazo, considerando que a exploração dos minerais auríferos em Marmato continuará existindo durante vários anos, já que ha reservas exploráveis suficientes. Alguns dos citados aspectos resumem-se nos seguintes pontos:

- as características naturais do Cerro de Marmato fazem com que seja um ambiente frágil e propício para acentuar efeitos negativos: Altas encostas e forte diaclasamento, com mergulho favorável ao desprendimento de blocos rochosos.
- as principais ameaças ao ambiente detectadas em Marmato são o resultado da interação dinâmica entre fenômenos de origem natural (desmoronamentos, queda de rochas, e deslizamento de blocos ao longo das diáclases) e de origem antrópica (vazões dos escombros, vazões torrenciais, acumulação de estéreis, drenagem de resíduos sólidos e líquidos em canais e riachos, deficiência das redes de aqueduto e esgotos).
- o desenvolvimento da atividade de mineração acelerou alguns processos e contribuiu para gerar outros fenômenos, tais como: expansão de diáclases (abertura) por detonação de explosivos e desestabilização de rochas.
- a atividade mineira também contribuiu para acentuar impactos no meio ambiente, como: acumulação de sólidos, drenagem de resíduos em riachos e canais, danos na paisagem, sedimentação excessiva nos leitos dos rios que atravessam a zona explorada, aceleração dos processos erosivos e destruição da cobertura vegetal, e desestabilização da cobertura de solos.
- o sistema de exploração mineira que extrai minérios e material de enchimentos deixa grande quantidade

de zonas devastadas no Morro, com o que causam fenômenos de convergência (diminuição na seção dos túneis) por efeito do relaxamento de pressões de confinamento, contribuindo para a desestabilização do maciço rochoso e a geração de desmoronamentos internos nas escavações.

- outra expressão do método de exploração mineira utilizado é a acumulação de minerais, durante longo tempo, em lugares estreitos e sem nenhuma obra de contenção e a amontoamento descontrolado de escombros e resíduos em encostas de ângulo elevado, o que origina equilíbrios instáveis nas jazidas e as torna suscetíveis de remoção por agentes externos, tais como vibrações fortes, tempestades, chuvas torrenciais ou excessiva entrada de águas provocada por garimpeiros e mineiros.
- o tratamento irracional das águas na lavra e das águas residuais e de consumo do perímetro urbano causa problemas de instabilidade e acelera muitos dos fenômenos analisados.

Os diversos estudos recomendaram a realização de pesquisas específicas sobre os parâmetros que foram definidos como causadores de impacto negativo nos diferentes compartimentos ambientais. O estudo geoquímico das contribuições de metais pesados (nos compartimentos água, sedimentos e material em suspensão) provenientes das drenagens do Município mineiro de Marmato concorrerá para a avaliação do impacto ambiental derivado da atividade de mineração nessa zona e na previsão de riscos e possíveis danos ao ecossistema, a médio e longo prazo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram programadas duas campanhas de amostragem em duas épocas sazonais típicas: verão (fevereiro/95) e inverno (dezembro/95). Para cianetos, foi realizada terceira amostragem no inverno (abril/96). A fim de obter uma cobertura das diversas fontes de metais pesados, foram selecionadas 2 drenagens de mineração, 2 efluentes de processamento, 1 riacho que representa as condições base local (Aguas Claras), 2 riachos que coletam às contribuições da zona Alta (Cascabel) e Baixa de Marmato (Pantanos) e o riacho Marmato que coleta a contribuição total da área de Marmato.

Para comparar Marmato com zonas de litologia similar, foram tomadas amostras nos riachos Arquía e Chirapotó, próximas de Marmato e afluentes do rio Cauca e nas quais se desenvolvem atividades de mineração em menor grau e se aplicam métodos diferentes de beneficiamento. Para avaliar os metais pesados em seu principal receptor, o rio Cauca, foram tomadas amostras em 7 estações sobre o leito do rio, em pontos localizados a montante do riacho Marmato e em zonas intermediárias que cobrem a área estudada. Do mesmo modo, foram tomadas amostras a jusante do riacho Marmato, até antes da confluência do rio Arma (maior afluente próximo do rio Cauca, a jusante de Marmato). Para complementar a informação geológica e mineralógica da área, tomaram-se amostras de rocha mineralizada e de rocha encaixante das zonas Alta e Baixa de Marmato e de afloramentos sobre os riachos próximos.

2.1 ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM

A descrição dos pontos de amostragem nos riachos, drenagens e efluentes é apresentada no anexo A e a relação geral das amostras coletadas e sua correspondente identificação aparecem no Anexo B. A localização de cada estação de amostragem é indicada nas Figuras 2.1 e 2.2.

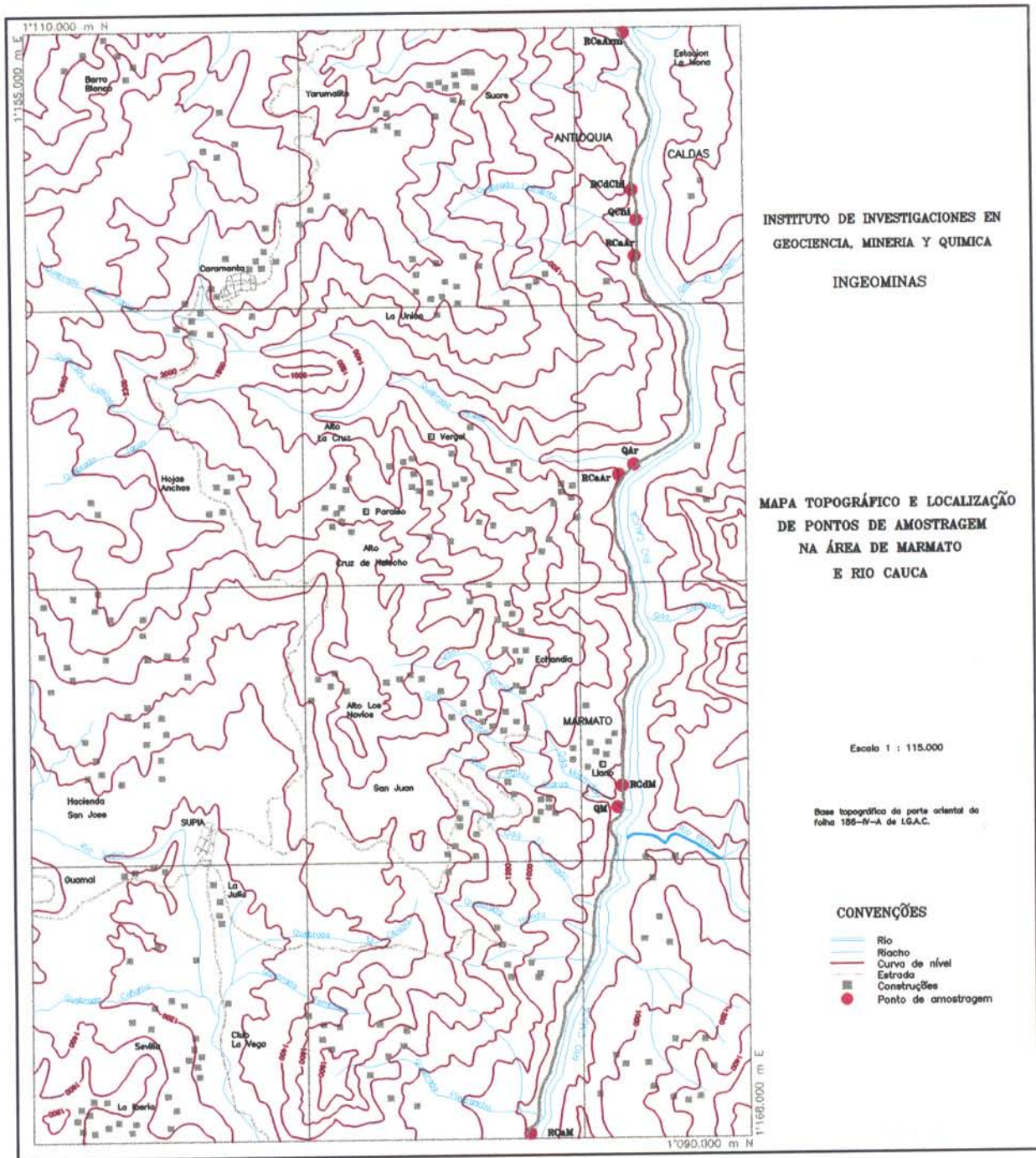


Figura 2.1 Localização das estações de amostragem na zona de Marmato

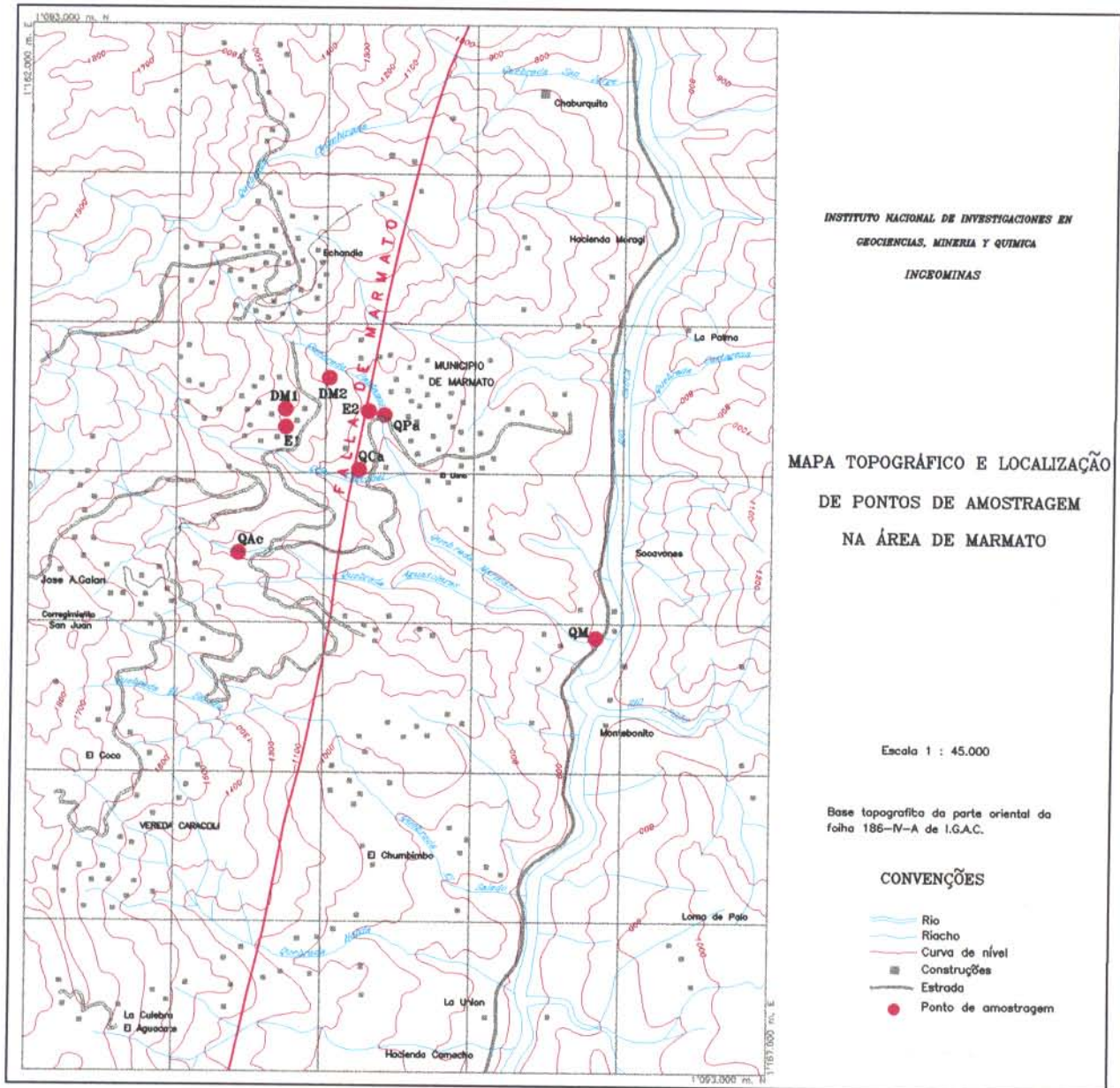


Figura 2.2 Localização das estações de amostragem nas zonas próximas de Marmato e no rio Cauca

2.2 MÉTODOS DE AMOSTRAGEM E PRESERVAÇÃO DE AMOSTRAS

Na zona de Marmato, a atividade de mineração é exercida continuamente, com suspensões esporádicas e aleatórias em diversas minas. As instalações ("baterias") de cianetação funcionam ininterruptamente, tendo como único fator limitante o abastecimento de água em épocas de verão intenso (MINERALCO, 1994).

Tendo em vista as condições descritas e para controlar as variações na qualidade química da vazão em períodos semanais, foi realizada amostragem sistemática de cada estação em três dias diferentes, com um dia intermediário entre cada amostragem. Foram coletadas amostras específicas e compostas de águas e amostras compostas de sedimentos e material em suspensão. Posto que os riachos representam as contribuições totais de cada área e que o rio Cauca é um rio de volumosa vazão, que recebe contribuições de diversas regiões, foram tomadas amostras de tipo composto (com intervalos de cerca de 1,5 a 3 horas entre cada coleta).

Águas

As amostras de água foram coletadas em recipientes de vidro cor de âmbar ou de plástico, previamente limpos, de acordo com os requisitos analíticos específicos. Cada recipiente foi lavado com água da respectiva drenagem antes de tomar a amostra para análise. Foram coletados de 0,5 a 2 litros de amostra e preservados seguindo os requisitos particulares para cada análise. A Tabela 2.1 apresenta um resumo dos métodos de preservação empregados, segundo o tempo de análise requerido (APHA et al., 1989; INGEOMINAS, 1994).

Material particulado em suspensão

Na zona Marmato e no riacho Arquía, as águas das drenagens transportam grande quantidade de material em suspensão (águas lamacentas). As amostras de material em suspensão desta zona foram tomadas da vazão central da drenagem, deixando sedimentar o material durante pouco tempo e depois decantando, até obter uma porção com a menor quantidade de água possível. Foi coletado material em

suspensão em quantidades que oscilaram entre 10 e 200 g, segundo o conteúdo de cada drenagem.

No rio Cauca, foi coletado material em suspensão na segunda campanha de amostragem, seguindo a mesma metodologia descrita para as diversas drenagens.

Tabela 2.1 - Método de preservação das amostras de água (segundo os requisitos particulares dos métodos analíticos padronizados, APHA et al., 1989; INGEOMINAS, 1994).

DETERMINAÇÃO	PRESERVAÇÃO
DQO (Demanda Química de Oxigênio)	H ₂ SO ₄ a pH < 2 Refrigeração (4°C) Recipientes plásticos
Cianetos (Total e Livre)	NaOH a pH > 12 Refrigeração (4°C) Recipientes de vidro âmbar Proteger da luz
COT (Carbono Orgânico Total)	Refrigeração (4°C) Recipientes de vidro âmbar Proteger da luz
Metais (Dissolvidos) (Cu, Pb, Zn, Cd, Sb, Ag, As, Hg) (Na, K, Ca, Mg)	HNO ₃ pH < 2 Filtração (membrana de celulose 0,45µm) Recipientes plásticos Refrigeração (4°C)
Amoníaco	H ₂ SO ₄ pH < 2 Refrigeração (4°C)
Cloretos	No requer preservação especial

Sedimentos

Em Marmato e nos riachos das zonas adjacentes a Marmato, as drenagens tem pouca profundidade, motivo pelo qual a amostragem foi realizada com amostradores manuais de plástico. Foram tomados de 1 a 5 kg de sedimento, a partir de 2 e 3 cm abaixo da superfície e até 10 cm de profundidade (aprox.), em vários pontos sobre o leito de cada drenagem.

No rio Cauca, foram tomados sedimentos ativos utilizando amostrador plástico manual, posto que o rio nesta zona se caracteriza por apresentar topografia (batimetria) muito irregular e abrupta, com leito rochoso e blocos de fragmentos de rochas em seu leito e por ter uma vazão rápida (área de descida de nível do rio, desde o departamento de Caldas, na direção do departamento de Antioquia).

As amostras de material particulado e sedimentos foram embaladas em bolsas plásticas de

polipropileno, vedadas, marcadas e preservadas a baixa temperatura (4 °C), em recipientes isolados termicamente e depois levadas ao laboratório. Aí foram submetidas a congelamento até o momento de submetê-las a secagem.

Rochas

Forma coletadas amostras da rocha encaixante e da rocha mineralizada de diversas minas da zona alta de Marmato e da mina La Maruja na zona Baixa. Foram coletadas também amostras da rocha encaixante no riacho Marmato, perto da sua desembocadura no rio Cauca e no riacho Chirapotó.

2.3 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS MEDIDOS EM CAMPO

Nas águas, foram determinados pH, temperatura, condutividade, turbidez, sulfetos e vazão. A metodologia para determinar estes parâmetros é já amplamente conhecida, e portanto são somente enumerados, com destaque ao método de medição empregado (Tabela 2.2)

Tabela 2.2 - Parâmetros físico-químicos das águas e método analítico empregado (APHA, et al., 1989; INGEOMINAS, 1994)

PARÂMETRO DETERMINADO	MÉTODO (APHA et al., 1989; INGEOMINAS, 1994)
pH	Potenciometria / pHmetro / ORION
Temperatura	Medidor de T (°C) / ORION
Condutividade	APHA-2510. Potenciometria - Condutivímetro / ORION-101
Turbidez	APHA-2130. Turbidímetro / ORION
Sulfetos	APHA-4500-S ²⁻ . Colorimetria.
Vazão	Aferir com Micromolínete- C2AOTT / Kemptek

2.4 ANÁLISE DE ÁGUAS

As amostras das águas foram enviadas a 4 laboratórios especializados, para realizar as respectivas análises físico-químicas. As determinações foram efetuadas seguindo metodologias padronizadas por APHA, AWWA, WPCF (1989) e métodos referenciados, adaptados e padronizados de PARKER, 1972; NAC. UNIDAS & USGS, 1977; SKOUGSTAD et al., 1979; VAN LOON, 1980; LIEBERMAN et al., 1987; VAN LOON & BAREFOOT, 1989; 1991; INGEOMINAS, 1994.

A Tabela 2.3 apresenta a relação dos métodos de análises efetuadas, os métodos referenciados aplicados e os laboratórios onde foram realizadas as medições específicas. As análises de cianetos mereceram especial atenção, motivo pelo qual foram coletadas amostras em 3 campanhas de amostragem e as respectivas análises foram efetuadas com metodologias padronizadas em dois laboratórios especializados diferentes.

Tabela 2.3 - Análises físico-químicas de águas: Método analítico utilizado e laboratórios nos quais se realizaram as determinações.

ANÁLISES	MÉTODO (APHA, 1989; INGEOMINAS, 1994)	LABORATÓRIO (*)
Cianetos (Total e Livre)	APHA-4500-CN-D (volumétrico, electrodo ion seletivo/ ORION 720A)	CIDI/PUB UA
COT	APHA-5310 (TOC analyzer Beckman 915)	EEPP
DQO	APHA-5220 (Volumétrico, HACH COD, 16500-10)	INGEOMINAS.
Amoníaco	APHA-4500- NH ₃ y EPA-350.3 (electrodo ion seletivo/ ORION 720A)	INGEOMINAS.
Cloretos	APHA-4500-CN-D (Electrodo ión selectivo/ ORION 720A)	INGEOMINAS
ST (Sólidos Totais)	APHA-2540 (Gravimétrico)	INGEOMINAS
SD (Sólidos dissolvidos)	APHA-2540 (Gravimétrico)	INGEOMINAS
Metais: Cu, Pb, Zn, Cd, Ag, Sb	APHA-3010, 3111 e 3500 F-AAS: Flame/ Atomic Absorption Spectroscopy. APHA-3111, 3113 e 3500. GF-AAS: Graphite Furnace/AAS.	INGEOMINAS- QUIMIA
Metais: Hg, As	APHA, 3110, 3111, 3114 e 3212 HG-AAS: Hydride Generation/ AAS (Cold Vapor Analyzer)	INAS
Metais: Na, K, Ca, Mg	APHA 3500. F-AAS: Flame/AAS	INGEOMINAS
Dureza	APHA-2340. AAS/ por cálculo	INGEOMINAS

(*)

UPB/ CIDI: Pontificia Universidad Bolivariana, Centro de Investigaciones Químicas y Ambientales, Medellín, Colômbia.

UA : Universidad de Antioquia - Centro de Investigaciones Ambientales e Ingeniería

EEPP: Empresas Públicas de Medellín, Laboratorio Químico de Control de Aguas, Medellín, Colômbia.

INAS: Instituto Nacional de Salud de Colômbia, Laboratorio Químico, Bogotá, Colômbia

INGEOMINAS: Instituto de Investigaciones en Geociencias Minería y Química de Colômbia, Laboratorio de Química Ambiental e Laboratorio de Geoquímica, Bogotá Colômbia.

QUIMIA Laboratórios: Santafé de Bogotá, Colômbia.

Análise química de metais pesados (Cu, Pb, Zn, Cd, Ag, As, Hg, Sb, Bi):

Foram efetuadas determinações de metais pesados dissolvidos, em amostras filtradas através de membrana de celulose de 0,45µm. A quantificação foi realizada segundo métodos analíticos, padronizados referenciados (Tabela 2.3), (PARKER, 1972; APHA et al., 1989; INGEOMINAS, 1994).

2.5 ANÁLISE DE SEDIMENTOS E MATERIAL EM SUSPENSÃO

Preparação

As amostras foram preparadas seguindo técnicas padronizadas no Laboratório de Geoquímica e Química Ambiental da Área Química de INGEOMINAS (NAC.UNIDAS & USGS, 1977; VAN LOON, 1980; PARKER, 1972; APHA et al., 1989; VAN LOON & BAREFOOT, 1989; 1991; INGEOMINAS, 1994). O método de preparação pode ser sintetizado nas seguintes etapas:

- secagem em meio ambiente em quarto termostático com lâmpadas de luz I.V.;
- desagregação manual;
- peneiramento em peneira de teflon, com tamanho de partícula de malha # 10 (Série Tyler);
- homogeneização manual em plástico de polietileno;
- mistura para obtenção de uma amostra composta (misturas iguais por peso) das amostras coletadas no mesmo ponto, em três dias diferentes. Isto foi realizado considerando que deste modo é obtida uma amostra representativa de um período de uma semana, refletindo as contribuições de diversos pontos de trabalho das zonas de interesse. Foi deixado testemunho das amostras iniciais;
- homogeneização manual em plástico de polietileno;
- pulverização mecânica em gral de ágata a tamanho de partícula de <0,63-0,65 e peneirado em peneira de nylon por malha # 210 (Série Tyler), tendo a precaução de peneirar até que todo o material passasse pela rede indicada.
- homogeneização manual em plástico de polietileno.
- embalagem em bolsas plásticas, identificação, vedação e remessa ao laboratório para análise química.

Análise química de elementos maiores e de elementos traço

Os sedimentos e material em suspensão foram submetidos a análise química para elementos maiores, segundo metodologias padronizadas no laboratório CHEMEX do Canadá e no laboratório de

Geoquímica de INGEOMINAS. Os métodos empregados no INGEOMINAS se baseiam nos métodos do Serviço Geológico dos Estados Unidos - USGS (NACIONES UNIDAS & USGS, 1977; VAN LOON, 1980; VAN LOON & BAREFOOT, 1991; GONZALEZ & PRIETO, 1993b; INGEOMINAS, 1994). A quantificação foi realizada utilizando diferentes métodos, de acordo com as características particulares de cada elemento. Os metais pesados Cu, Pb, Zn, Ag, Au, As, Sb, Hg e Bi foram analisados nos laboratórios especializados CHEMEX do Canadá, onde foram efetuadas as seguintes determinações:

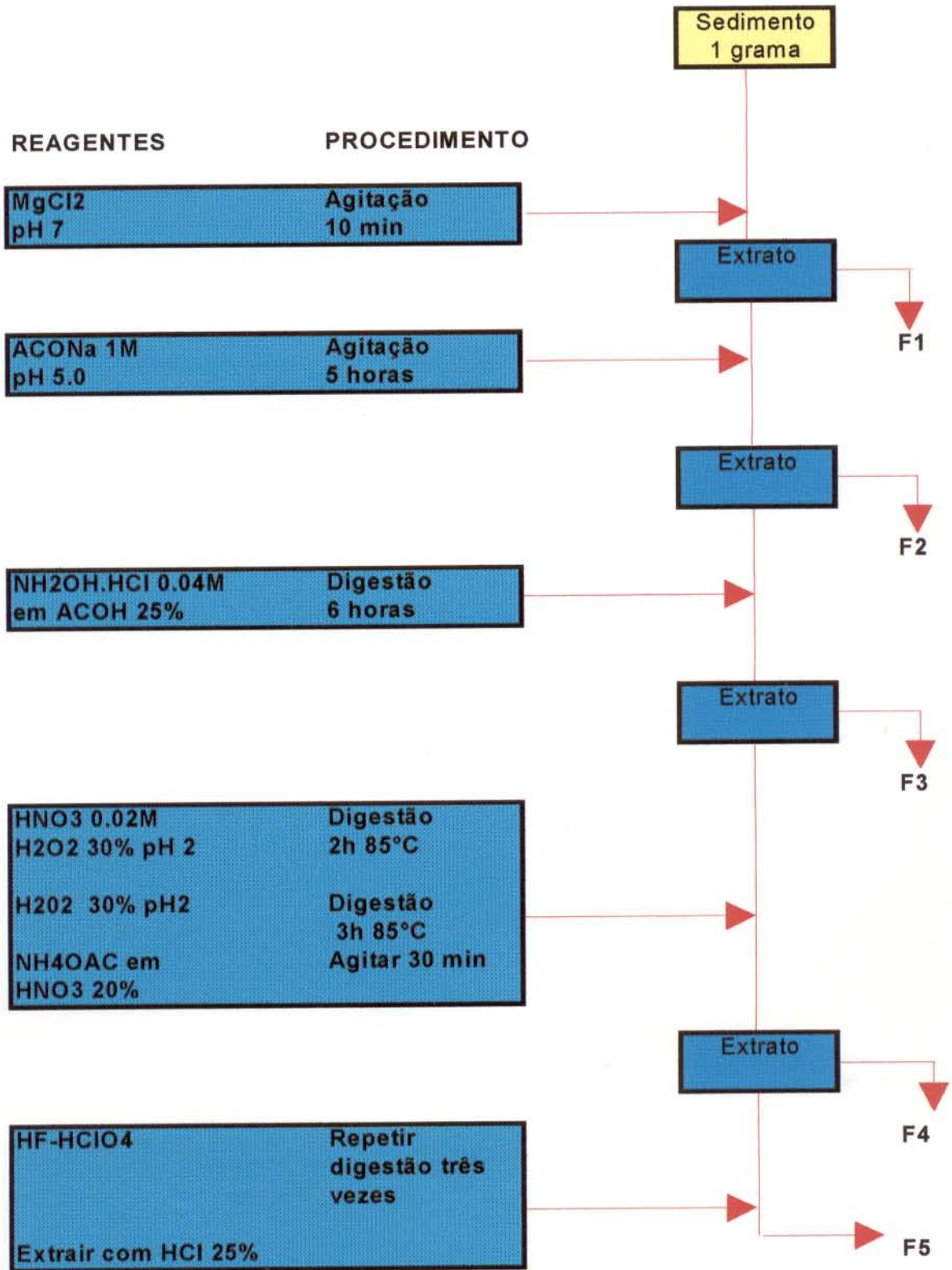
- Conteúdos totais, mediante digestão ácida HF/HNO₃/HClO₄, para Cu, Pb, Zn, Ag, Cd e Bi; digestão ácida e geração de vapor para Hg; Água régia (HCl-HNO₃) para As e Sb; e digestão ácida/MIBK para Au.
- Fração móvel, mediante lixiviação com ácido fraco - HCl 0,1N

Especiação geoquímica de metais pesados

Cu, Pb, Zn, Cd, Sb, e Bi: foram efetuadas análises de especiação química dos metais pesados Cu, Pb, Zn, Cd, Sb e Bi, em 9 amostras selecionadas de sedimentos e material em suspensão, representativas da zona de Marmato próxima do rio Cauca. Realizaram-se extrações seletivas seqüenciais seguindo o esquema geral de TESSIER et al., (1979). As frações consideradas foram as seguintes:

- **Fração 1:** Metais trocáveis (ou intercambiáveis);
- **Fração 2:** Metais associados a carbonatos;
- **Fração 3:** Metais associados a formas redutíveis;
- **Fração 4:** Metais associados à matéria orgânica, formas oxidáveis e sulfetos;
- **Fração 5:** Metais associados à fração residual.

As análises foram realizadas no laboratório especializado QUIMIA e a quantificação foi efetuada utilizando métodos específicos, de acordo com as características químicas de cada elemento. Um esquema geral do processo acha-se na Figura 2.3.



ACONa - Acetato de Sódio, ACOH - Ácido Acético, NH₄OAC - Acetato de Amonia.

Figura 2.3 Esquema geral de extrações seletivas seqüenciais. Modificado de TESSIER et al, (1979)

Análise mineralógica

As amostras de sedimentos foram levadas aos laboratórios da Universidade de Halle, na Alemanha, onde foi realizada a separação granulométrica. Foram selecionados minérios de interesse utilizando microscópio óptico e foi feita análise mineralógica por difração de raios X.

As diversas análises realizadas em sedimentos, os métodos empregados e os laboratórios nos quais foram desenvolvidas estão indicados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 Análises químicas e mineralógicas em sedimentos: Método analítico utilizado e Laboratórios nos quais se realizaram as determinações.

ANÁLISES	MÉTODO (NAC.UNID & USGS, 1977; INGEOMINAS, 1994, CHEMEX Labs).	LABORATÓRIO (*)
Elementos maiores	Digestão ácida HF-NO ₃ -HClO ₄ / F-AAS: (AAS-chama), ICP-AES (Inductively Coupled Plasma- Atomic Emission spectroscopy).	CHEMEX INGEOMINAS
Metais pesados: Cu, Pb, Zn, Cd, Ag, Bi	Totais: Digestão ácida HF-HNO ₃ -HClO ₄ / ICP-AES Fração móvel: lixiviação HCl 0,1N - AAS (chama), GFAAS (Graphite furnace-AAS), ICP-AES Espéciação química: Extrações seletivas seqüenciais- AAS, GFAAS.	CHEMEX LAB. QUIMIA
Hg	Total: Cold Vapor HG-AAS (Hydride Generation-AAS) Fração móvel: lixiviação com HCl 0,1N - Cold vapor HG-AAS	CHEMEX LAB.
Au	Total: Digestão ácida/ MIBK (leached wet) / ICP-AES Fração móvel: lixiviação com HCl 0,1N ICP-AES	CHEMEX LAB.
As, Sb	Total: Digestão ácida água-régia (HCL-HNO ₃)/ HG-AAS Fração móvel: lixiviação com HCl 0,1N - HG-AAS Espéciação química: Extrações seletivas - GFAAS -HGAAS	CHEMEX LAB. QUIMIA
Minerais	Separação granulométrica Microscopia óptica y eletrônica Difração de raios X. (XRD) - Siemens Diffraktometer D5000, Kristalloflex - Software Diffract	U.Halle

(*)

CHEMEX LABS LTDA: Vancouver, British Columbia, Canadá.

UFPÁ: Universidade Federal do Pará- Centro de Geociencias.

U.Halle: Institut für Geologische Wissenschaften Martin-Luther Universität - Halle-Alemanha.

2.6 ANÁLISE DE ROCHAS E MINERAIS

Foram preparadas lâminas delgadas e seções polidas, nos laboratórios de Petrografia e Mineralogia da UFPA no Brasil. Efetuaram-se análises petrográficas (microscopia óptica) nos laboratórios de INGEOMINAS e análises por microscopia eletrônica de varredura (SEM), na Universidade de Halle, na Alemanha, análises mineralógicas por difração de raios X em minerais selecionados (separados macroscopicamente da amostra de rocha total) e em amostra total de rochas. A interpretação das análises por difração de raios X foi realizada na Universidade Martin-Luther em Halle, Alemanha - Institut für Geologische Wissenschaften - Martin-Luther Universität, utilizando o programa Diffract (Tabela 2.5).

Tabela 2.5 Análises químicas e mineralógicas de rochas: Método analítico utilizado e Laboratórios nos quais se realizaram as determinações.

ANÁLISES	MÉTODO	LABORATÓRIO (*)
Petrográficas	Seções delgadas e polidas/ Microscopia óptica	INGEOMINAS-UFPA
	Microscopia óptica	U Halle
	Microscopia eletrônica de varredura (SEM) JEOL- JSM 6300 -Scanning microscope- Baltec SCD 050-Link-ISIS/EDX Software	
Mineralógicas	XRD: Difração de Raios X: Philip PW3710, anodo de Cu, monochromator, scan continuo.	UFPA
	XRD: Siemens Diffraktometer D5000, Kristalloflex - Diffract software	U. Halle

(*)

INGEOMINAS: Instituto de Investigaciones en Geociencias, Minería y Química de Colômbia- Lab. de Petrografia.

UFPA: Universidade Federal do Pará - Centro de Geociências.

U.Halle: Institut für Geologische Wissenschaften Martin-Luther Universität - Halle - Alemanha.

2.7 TRATAMENTO DE DADOS

Os dados obtidos das análises das amostras de água, sedimentos e material particulado, foram submetidos a tratamento estatístico, operado em micro computador, utilizando os programas PlotiT v 1.1, Excel v 5.0 e StatGraph-Spss. Foi desenvolvido tratamento estatístico e elaboradas matrizes de correlação, diagramas de correlação linear e desenhadas os gráficos pertinentes.

A interpretação dos difratogramas de raios X foi realizada com o programa Diffract de Siemens. A identificação de elementos nas análises de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foi feita usando o programa Link-ISIS/EDX.

Os conteúdos dos metais Cu, Pb, Zn, Cd, Ag, Au, Hg, As, Sb e Bi, nos compartimentos estudados (águas - sedimentos - material em suspensão) e foram estudados estatisticamente, calculando-se os fatores de enriquecimento e/ou acumulação destes metais em sedimentos. Foram estudadas as espécies e associações dos metais nas diferentes frações químicas dos sedimentos e/ou material em suspensão (extrações seletivas). Foi analisada a possibilidade de dispersão e/ou acumulação destes metais em Marmato e no rio Cauca e sua bio-disponibilidade potencial. Foi efetuada uma aproximação gráfica a um balanço da vazão destes metais da zona de Marmato, em direção ao rio Cauca.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EM ÁGUAS

Os resultados das medições efetuadas em campo e em laboratório na primeira amostragem (verão - fevereiro/95) e segunda amostragem (inverno - dezembro/95) aparecem no Anexo C. A média de valores das medições efetuadas na amostragem de verão é indicada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Média de valores dos parâmetros físico-químicos em águas

Água *	T°C	pH	Condutividade μScm^{-1}	Turbidez NTU	Sulfetos mgL^{-1} (LD= 0,01)	Vazão m^3s^{-1}	
Medições em campo - primeira amostragem (verão)							
QAc	21,6	7,5	250	2,57	0,10	0,0053	
E1	25,1	6,1	1115	M	< 0,1	ND	
DM1	25,0	3,2	5383	M	< 0,1	ND	
QCa	23,4	5,1	1707	M	0,20	0,0253	
E2	26,8	7,2	2920	M	< 0,1	ND	
DM2	25,6	4,4	2820	M	0,40	ND	
QPa	26,6	6,3	2505	M	1,80	0,0300	
QM	24,9	6,7	1950	M	1,30	0,0796	
QAr	24,4	7,5	152	181,00	0,40	0,6690	
QChi	25,3	7,9	221	3,96	0,10	0,0375	
RCaM	26,9	7,2	196	40,80	1,07	605,3 **	
RCdM	27,9	7,2	197	53,10	0,33		
RCaAr	27,5	7,3	202	62,70	0,80		
RCaChi	27,1	7,4	199	50,05	0,67		
RCdChi	27,6	7,3	198	52,70	< 0,01	641,8 **	
	Sólidos Totais mgL^{-1}	Sólidos Dissolvidos mgL^{-1}	DQO $\text{mgL}^{-1}\text{O}_2$ (LD= 0,5)	NH ₃ ppm (LD=0,01)	Cloretos mgL^{-1} (LD= 0,0001)	COT mgL^{-1}	Cianeto Total mgL^{-1} (LD= 0,03)
Medições em campo - primeira amostragem (verão)							
QAc	199	115	7,16	0,033	0,002	11,5	0,29
E1	13405	968	42,33	1,040	0,013	7,7	1,21
DM1	10648	7772	8,93	0,770	0,007	4,3	0,13
QCa	9422	1713	33,10	0,600	0,005	2,8	0,29
E2	81010	3012	177,87	5,900	0,044	17,9	3,82
DM2	3571	3171	< 0,1	0,360	0,039	2,7	0,39
QPa	39952	2532	22,96	3,150	0,013	ND	1,56
QM	26099	2013	54,94	3,250	0,007	2,5	0,33
QAr	873	64	15,20	0,041	0,006	4,1	0,31
QChi	163	162	< 0,5	0,020	0,003	1,6	0,25
RCaM	219	107	8,32	0,051	0,006	2,5	0,27
RCdM	234	147	18,36	0,046	0,007	3,0	0,05
RCaAr	212	179	9,51	0,118	0,007	ND	ND
RCaChi	229	124	9,56	0,058	0,002	3,0	0,31
RCdChi	208	91	7,65	0,033	0,004	ND	0,23

ND Não determinado LD Limite de detecção M Corrente com turbidez máxima (águas lamacentas)

* Vide significado da abreviatura no Anexo A.

** Média de valores da vazão do rio Cauca, nos últimos 29 anos (1965 a 1993), nos meses de fevereiro/ Março, nas 2 estações Hidrometeorológicas do HIMAT, que abrangem a área de estudo (Estações La Pintada e Irra). (HIMAT, 1994).

A análise do comportamento dos diferentes parâmetros foi realizada com base nas determinações efetuadas na época do verão (primeira amostragem) e as determinações de inverno foram tomadas como referência para quantificar as mudanças mais significativas.

3.1.1 Zona mineira de Marmato

Na Figura 3.1 acham-se representadas as variações dos parâmetros DQO, cianeto total, ST, condutividade e pH nas diversas drenagens da zona de Marmato. A figura foi elaborada seguindo a ordem em que cada uma das drenagens hídricas da zona contribui com sua descarga até confluir no riacho Marmato.

Os sulfetos nas águas das diversas correntas estão em concentrações muito baixas, na maioria dos casos abaixo do limite de detecção ($LD = 0,01 \text{ mgL}^{-1}$), refletindo boa disponibilidade de oxigênio nas águas da zona, o que é natural, pois fluem livremente numa topografia acidentada de grandes encostas.

O riacho Aguas Claras (QAc) é a drenagem que apresenta a menor influência antropogênica causada pelas atividades de mineração na zona de Marmato, motivo pelo qual foi selecionada como drenagem de referência (base ou "background") para esta zona.

Aguas Claras apresenta valores de pH (7,3 a 7,6) característicos de águas naturais, com tendência a basicidade (DREVER, 1988), fato explicado pela existência de rochas básicas e carbonatos na zona de Marmato (ALVAREZ & ARIAS, 1970; MORA & CUELLAR, 1982; LOPEZ, 1993). A condutividade ($249\text{-}250 \text{ }\mu\text{Scm}^{-1}$), turbidez (1,8-3,5 NTU) e carga de sólidos (ST 191-211 mgL^{-1} , SD 92-138 mgL^{-1}), acham-se dentro dos limites aceitos pelas diversas legislações, como sendo apropriados para águas de consumo doméstico (U.S.E.P.A., 1976, 1982; O.P.S., 1985, 1987).

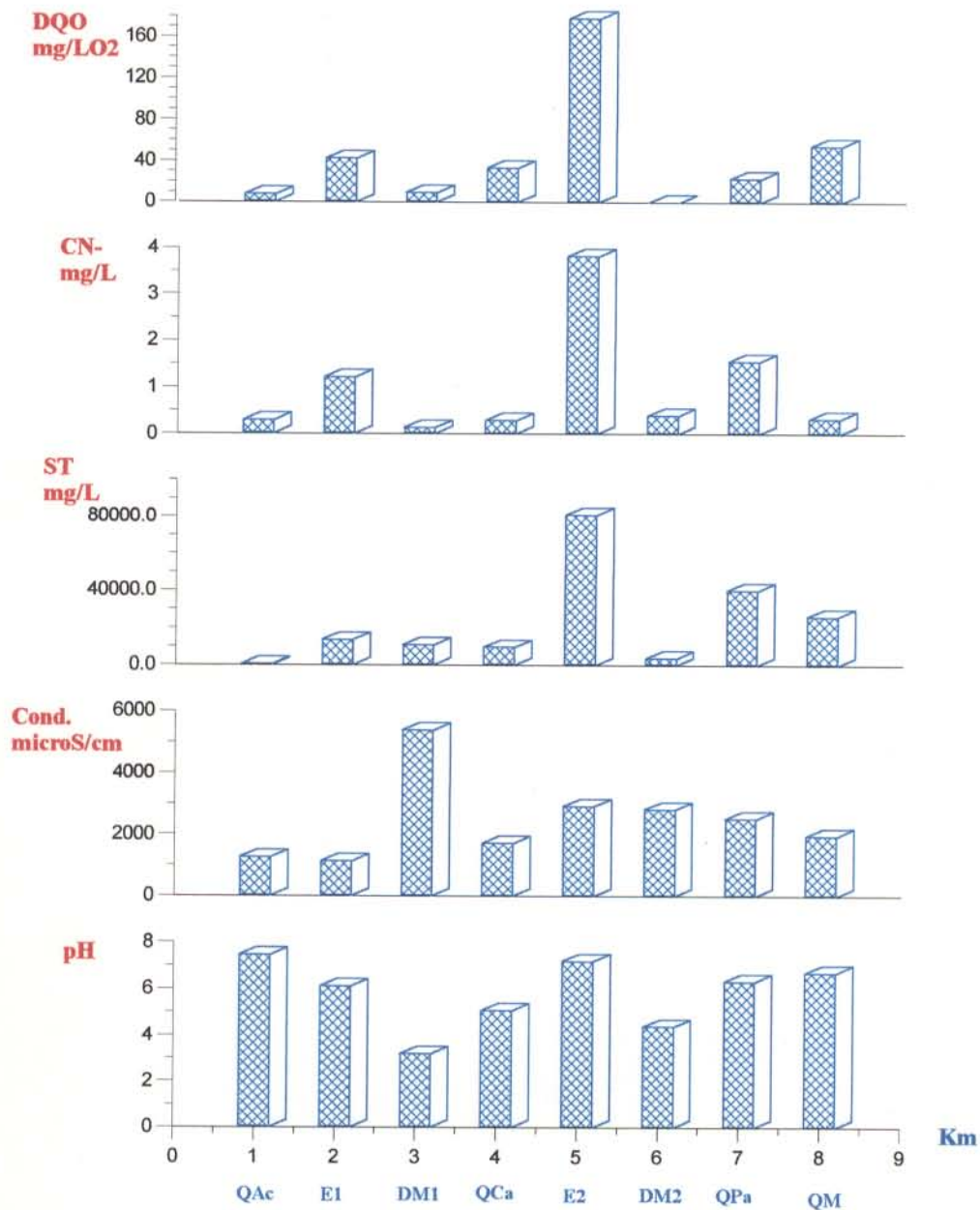


Figura 3.1 Variação dos parâmetros DQO, cianetos (CN⁻ total), ST, condutividade e pH nas drenagens da zona de Marmato (verão). Para descrição detalhada da amostragem e identificação das amostras, ver Anexo A, e Figuras 2.1 e 2.2.

Os valores de DQO e NH_3 , apesar de serem baixos em Aguas Claras, revelam certo grau de decomposição de resíduos orgânicos, trazidos por drenagens de águas residuais domésticas, fato que se correlaciona com os valores relativamente altos de carbono orgânico total (COT $11,5 \text{ mgL}^{-1}$). Os valores de cianeto total (0,12, 0,27, 0,31 mgL^{-1}) estão acima das concentrações máximas permitidas pelas legislações internacionais para águas de consumo, vida aquática e uso agrícola (U.S.E.P.A., 1976, 1982; O.P.S., 1985, 1987). A presença de cianetos pode ser devida a contribuições indiretas de drenagens residuais do processo de beneficiamento, de explorações mineiras localizadas acima do nível topográfico de Marmato.

Os riachos Cascabel (QCa), Pantanos (QP_a) e Marmato (QM) coletam todas as drenagens da zona de Marmato, o que se manifesta especialmente nos elevados conteúdos de sólidos totais (5017-5329 mgL^{-1}), e sólidos dissolvidos (1563-2772 mgL^{-1}), assim como na turbidez máxima das suas águas. A condutividade alta (15770-2730 μScm^{-1}), reflete a presença, nas três drenagens, de apreciáveis quantidades de espécies iônicas em solução (metais e complexos). Os valores de carbono orgânico total (COT 2,4-5,6 mgL^{-1}) são relativamente baixos e revelam conteúdos menores de espécies orgânicas em solução.

Ao comparar os três riachos, pode-se observar que o riacho Pantanos (QP_a) apresenta os valores mais altos (ST 26606-53297 mgL^{-1}), condutividade 2280-2730 μScm^{-1} , COT 5,6 mgL^{-1}), o que concorda com a carga contínua e em maior volume que recebe dos efluentes da zona Baixa de Marmato (mineração mediana). O riacho Cascabel (QCa) apresenta valores relativos mais baixos (ST 5017-16202 mgL^{-1} , condutividade 1570-1780 μScm^{-1} , COT 2,4 mgL^{-1}), correspondendo a carga menor recebida dos drenagens provenientes da mineração da zona Alta de Marmato (pequena mineração).

O riacho Marmato (QM) apresenta valores intermédios (ST 19274-4778 mgL^{-1} , condutividade 1819-2120 μScm^{-1} , COT 2,5 mgL^{-1}), devido a que, embora seja receptor dos dois riachos anteriores, também recebe as contribuições do riacho Aguas Claras, o que gera fenômenos de diluição; adicionalmente e apesar

da forte topografia (encostas de 45°-60°), parte do material em suspensão deposita-se no leito dos riachos antes de confluir no riacho Marmato. O pH resultante nas águas do riacho Marmato (após receber a carga total dos drenagens da zona mineira), acha-se dentro da faixa geralmente considerada como própria de águas neutras (5.8-7.1), devido a fenômenos de diluição já mencionados e a reações de neutralização que se operam neste sistema.

O pH das drenagens de minas ativas (DM1 e DM2) (pH 2,9 a 4,4) é o reflexo de reações de oxidação dos sulfetos do depósito mineral de Marmato (Tabela 3.1, Anexo D), com o que se geram drenagens ácidas de mineração (DAM) típicas. De acordo com os valores de condutividade (2820-5440 μScm^{-1}), pode-se deduzir que estas DAM apresentam altos conteúdos de espécies iônicas em solução, as quais devem ser principalmente inorgânicas, de acordo com os valores relativamente baixos de COT (2,1-5,7 mgL^{-1}). É de se notar que, apesar da acidez das drenagens de minas, as demais drenagens têm a capacidade de neutralizar estas contribuições e, no riacho Marmato, as águas são neutras.

O pH dos efluentes de processo (E1 e E2) apresenta grande variabilidade e tende à basicidade com o aumento da carga de solução residual (pH 4,3 - 8,7), o que deve ter origem nos resíduos de sais básicos, carbonatos e cal que são adicionados durante o processo. Estes efluentes possuem as mais elevadas concentrações de cianeto total (2,57, 3,98 e 5,30 mgL^{-1}), e, conseqüentemente, as mais elevadas concentrações de COT (12,5, 17,5, 23,2 mgL^{-1}); também apresentam os maiores conteúdos de sólidos totais (75400, 82094 e 85536 mgL^{-1}), o que é muito lógico, por tratar-se de efluentes de benefício sem tratamento. Dos dois efluentes amostrados, o efluente que coleta os aportes do beneficiamento da zona Baixa (E2), apresenta pH mais básico (6,4 - 8,3), maiores concentrações de cianetos (2,1-5,3 mgL^{-1}), e valores mais altos de COT (12,5-23,2 mgL^{-1}). Pelos valores de condutividade, pode-se dizer que os dois efluentes carregam espécies químicas iônicas inorgânicas e orgânicas em solução (2840, 3100 μScm^{-1}), as quais podem ser provenientes de íons liberados no processo e de aditivos químicos orgânicos (cianetos alcalinos, tenso-ativos, floculantes) e inorgânicos (bases, Zn). Nestes efluentes, apresentam-se os mais elevados

valores para DQO (92,9, 209,9 e 275,5 mg/IO₂), NH₃ (3,2, 5,9 e 8,8 ppm) e Cloretos (0,025, 0,055 e 0,066 mgL⁻¹), fato relacionado com maiores conteúdos de componentes orgânicos, provenientes dos mencionados aditivos e produzidos pela degradação de cianetos (COT 12,5-23,2 mgL⁻¹).

De acordo com os parâmetros físico-químicos determinados nas águas dos diversos riachos e drenagens da zona mineira de Marmato, pode-se dizer que não são aptas para consumo humano, para vida aquática, para fins agrícolas nem para uso industrial; especialmente com referência aos sólidos totais (9222-39952 mgL⁻¹), e cianeto total (0,13-3,8 mgL⁻¹). Isto confirma apreciações visuais (turbidez máxima) e conclusões de outros estudos realizados em águas superficiais da zona (CATAÑO, 1990).

Toda a zona de Marmato mostra correlação positiva entre condutividade e SD, o que é muito normal se considerarmos que a condutividade reflete a presença de espécies iônicas em solução. Os ST mostram correlação positiva com cianetos (total), COT, DQO, NH₃ e cloretos, comportamento comum para sistemas que recebem contribuições residuais de espécies orgânicas e inorgânicas.

As drenagens de Marmato recebem drenagens com resíduos dos aditivos orgânicos utilizados no processo de beneficiamento (tenso-ativos, espumantes, coagulantes), que são transportados como espécies químicas associadas à carga sólida das diversas drenagens. O parâmetro DQO apresenta uma alta correlação com cianetos e, em menor grau, com cloretos e NH₃; por sua vez, os cloretos correlacionam-se positivamente com cianetos, refletindo degradação de cianetos. O COT correlaciona-se positivamente com cianetos (total), exceto no riacho Aguas Claras, confirmando para este riacho a correlação de COT com contribuições de águas residuais domésticas. Identifica-se correlação negativa entre pH e condutividade e entre pH e SD. Isto é muito natural, posto que o pH é controlador de espécies e de íons em solução em sistemas aquosos e sua correlação com as espécies em solução é, geralmente, inversa.

No riacho Marmato, especialmente, confirmam-se as correlações presentes nas drenagens de toda a zona mineira, no entanto é notória a significativa correlação negativa existente entre DQO e NH₃ e entre DQO e cloretos, neste riacho. Se levarmos em conta que altos valores em DQO estão relacionados com

presença de espécies orgânicas potencialmente oxidáveis, os conteúdos de nitrogênio poderiam estar associados, principalmente, a formas reduzidas, tais como amoníaco e nitrogênio orgânico; não havendo correlação positiva entre DQO e amoníaco, pode-se deduzir que as espécies orgânicas presentes estão sobretudo associadas às formas mais reduzidas do nitrogênio, por exemplo cianetos, o que confirma a elevada correlação existente entre DQO e cianeto total e entre este último e COT. Isto também pode estar indicando que, embora exista degradação de cianetos, este processo ocorre em baixo grau e algumas espécies cianetadas permanecem e são levadas ao rio Cauca. No caso dos cloretos, a correlação encontrada no riacho Marmato, tratado individualmente como receptor das contribuições da zona, é contrária à que se encontra ao processar conjuntamente todos os dados de todas as drenagens. Isto se explica se se considera que, em alguns sub-sistemas ou drenagens, predominam algumas associações, por exemplo nos efluentes do processo de beneficiamento (E1 e E2), os cloretos estão associados com cianetos, enquanto em outras drenagens a correlação é inversa.

3.1.2 Zonas adjacentes a Marmato

Na Figura 3.2 estão representadas as variações dos parâmetros DQO, cianetos (total), ST, condutividade e pH, nos riachos Marmato, Arquía e Chirapotó. A figura foi elaborada seguindo a ordem em que cada uma delas desemboca no rio Cauca, a jusante de Marmato.

De todas as drenagens amostradas, o riacho Arquía (QAr) apresenta os mais baixos valores de condutividade ($112-160 \mu\text{Scm}^{-1}$), $103 \mu\text{Scm}^{-1}$), o que leva a pensar que tem muito pouca carga de espécies iônicas em solução, sendo isto explicado pelo seu pH com tendência á basicidade (7,2-8,2). Sua turbidez (181 NTU) e a presença de sólidos totais ($398-1850 \text{mgL}^{-1}$), estão relacionadas com a atividade mineira desenvolvida na região superior do seu curso. Nesta drenagem, foram encontrados valores de cianeto total ($0,27-0,35 \text{mgL}^{-1}$) acima dos valores máximos permitidos pelas legislações internacionais (U.S.E.P.A., 1976, 1982; OPS, 1985, 1987), espécies trazidas por efluentes de processo.

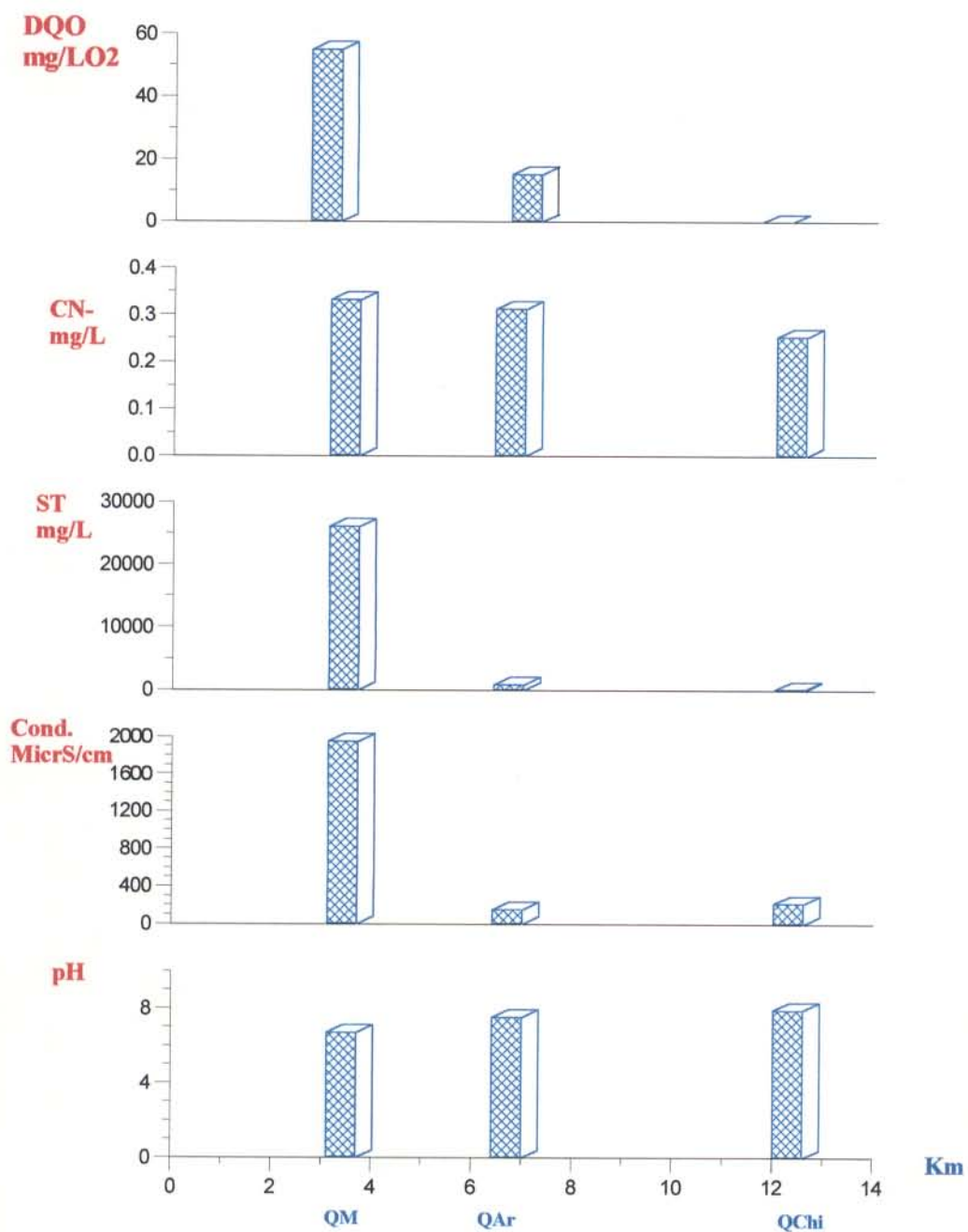


Figura 3.2 Variação dos parâmetros DQO, cianetos (CN⁻ total), ST, condutividade e pH, nos afluentes do rio Cauca (verão). Para descrição em detalhe da amostragem e identificação das amostras, ver Anexo A e Figuras 2.1 e 2.2.

Os dados correspondentes a DQO (1,4-34,4 mg/1O₂), NH₃ (0,03-0,05 ppm) e COT (4,1 mgL⁻¹) relacionam-se com contribuições de águas domésticas residuais e com degradação de cianetos. Os diferentes valores encontrados coincidem com uma atividade mineira intermitente, que traz, fundamentalmente, sólidos em suspensão e que é menos intensiva do que em Marmato.

O riacho Chirapotó (QChi) caracteriza-se por manter um pH (7,2-8,2), com tendência à basicidade, devido a contribuições das unidades litológicas que atravessa (CHAMORRO, 1984). Os valores de cianeto total encontrados (0,2-0,3 mgL⁻¹), embora sejam relativamente baixos, devem ser estudados com mais regularidade, a fim de determinar a sua origem. Esta drenagem representa condições regionais "base" ou "background", dado que em seu curso não se reportam atividades recentes de mineração.

Em Chirapotó apresentam-se correlações comuns para sistemas aquosos naturais, com pouca influência antropogênica. Correlacionam-se positivamente ST com DQO e SD com cloretos indicando presença de espécies orgânicas no material em suspensão e de cloretos em forma de íons em solução. Os cianetos correlacionam-se positivamente com ST e DQO e negativamente com SD, confirmando que os cianetos presentes estão sendo degradados e, ao mesmo tempo, transportados em forma de sólidos em suspensão e não como íons em solução.

3.1.3 Rio Cauca

Na Figura 3.3 representa-se graficamente a variação dos parâmetros DQO, cianeto total, ST, condutividade e pH nas águas do rio Cauca (zona de influência de Marmato). A figura foi elaborada representando as diferentes estações sobre o rio Cauca, seguindo em direção à sua desembocadura no rio Magdalena (a montante de Marmato → Marmato → a jusante de Marmato). Na Figura 3.4, são comparados os diversos parâmetros no rio Cauca e seus afluentes (Marmato, Arquía e Chirapotó).

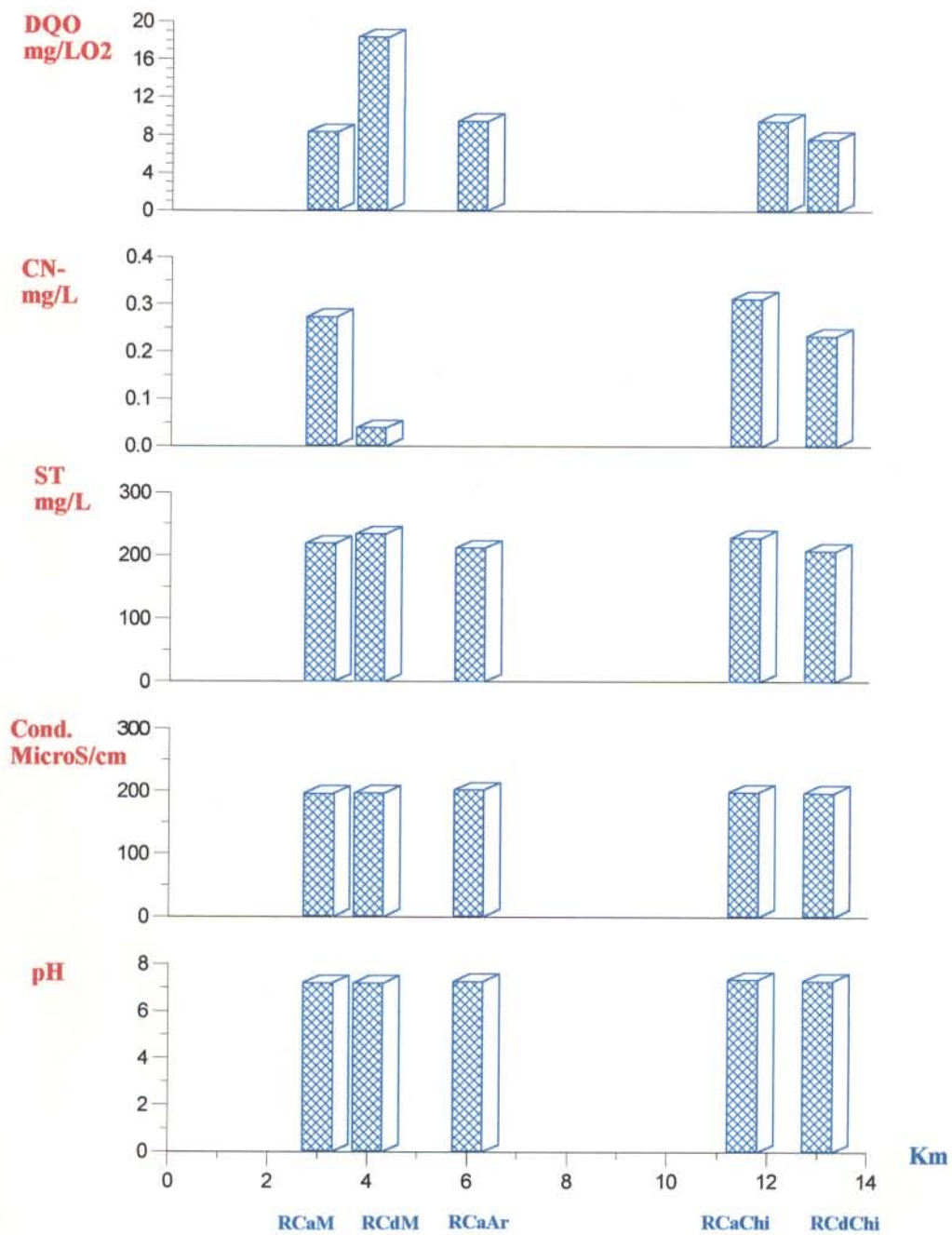


Figura 3.3 Variação dos parâmetros DQO, cianetos (CN⁻ total), ST, condutividade e pH no rio Cauca (verão). Para descrição em detalhe da amostragem e identificação das amostras, ver Anexo A e Figuras 2.1 e 2.2.

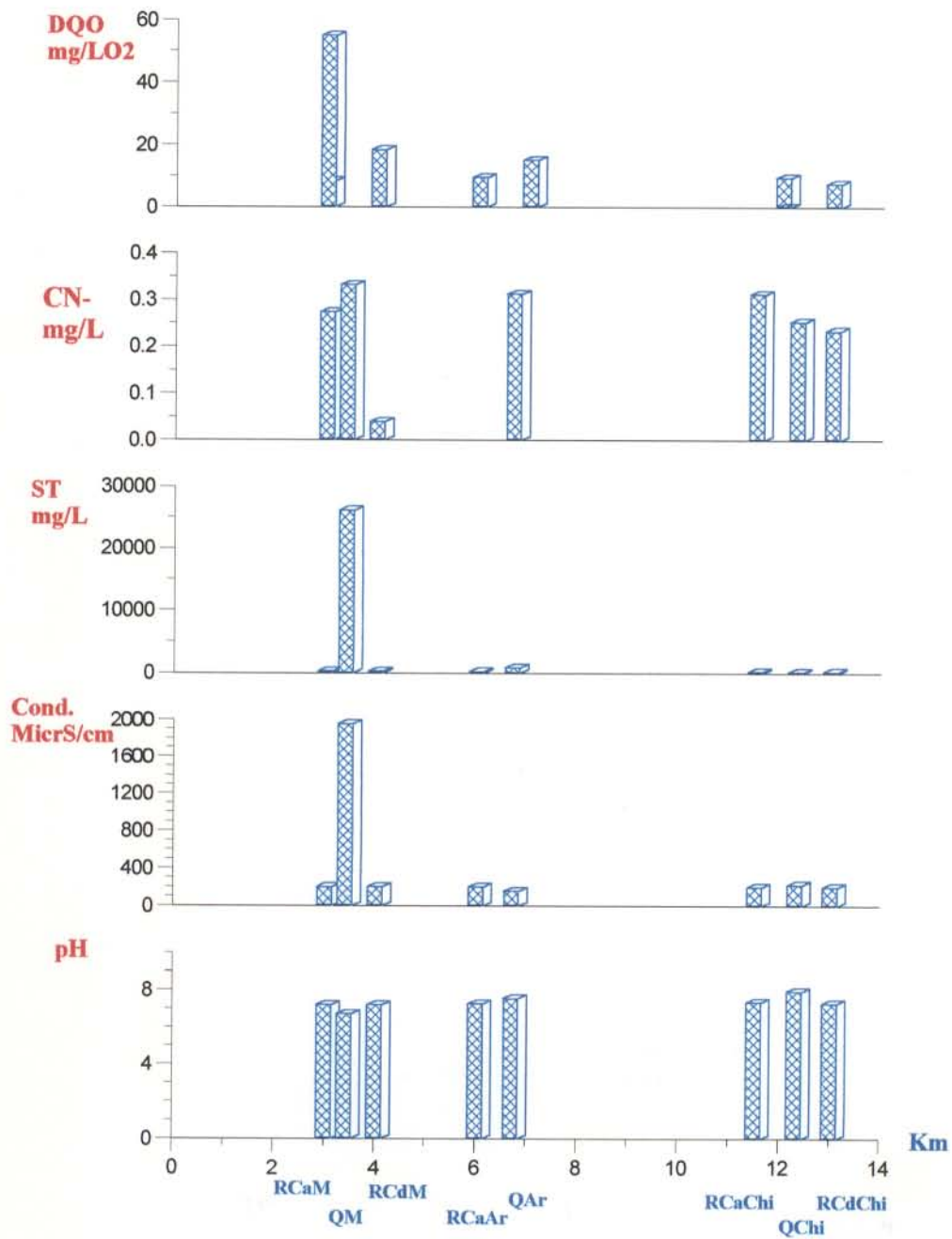


Figura 3.4 Comparação dos parâmetros DQO, cianetos (CN⁻ total), ST, condutividade e pH no rio Cauca e seus afluentes na zona de Marmato (verão). Para descrição em detalhe da amostragem e identificação das amostras, ver Anexo A e Figuras 2.1 e 2.2.

Os valores dos diferentes parâmetros físico-químicos nas águas do rio Cauca acham-se dentro dos limites máximos aceitos pelas organizações internacionais (U.S.E.P.A, 1976, 1982; O.P.S., 1985, 1987) para águas de consumo, com exceção de alguns valores de cianeto total (0,23, 0,27 e 0,31 mgL⁻¹). Os cianetos (total) encontrados podem ser trazidos pelas múltiplas drenagens de efluentes de zonas de pequena mineração, que vertem suas drenagens no rio Cauca, os quais podem permanecer por algum tempo sem degradar-se, a jusante das zonas de mineração.

Os valores de sólidos totais estão dentro da categoria referenciada por SIGG et al. (1984) para rios tropicais com cargas apreciáveis de sólidos em suspensão. O pH das águas do Cauca (7,2-7,4), acha-se dentro da categoria de águas naturais neutras e os valores de DQO (7,75-18,36 mg/1O₂) apresentam uma variabilidade que se correlaciona com as contribuições dos seus diversos afluentes. Os valores de COT (2,5-3,0 mgL⁻¹) são relativamente baixos, comparados com as concentrações comumente encontradas em rios similares (HEAD, 1976; SALOMONS & STIGLIANI, 1995).

A Figura 3.4 mostra claramente que as contribuições provenientes dos drenagens da zona de Marmato (QM) e dos outros afluentes mostrados (QAr e QChi) na zona de influência de Marmato são assimilados pelas águas do Cauca. Isto é muito lógico, por tratar-se de contribuições de afluentes com pequenas vazões (QM 0,08, QAr 0,67, QChi 0,04 m³s⁻¹), comparados com a vazão do rio Cauca (605,3-641,8 m³s⁻¹). Confirma-se que o rio Cauca apresenta características comuns de grandes drenagens que carregam e assimilam as contribuições recebidas de pequenos afluentes, tais como os riachos Marmato, Arquía, Chirapotó.

O pH experimenta um ligeiro descenso após receber a carga do riacho Marmato (RCdM), no entanto recupera rapidamente sua tendência à basicidade, após receber as contribuições dos outros dois riachos, portanto pode-se considerar que este parâmetro não é afetado pelas contribuições recebidas.

A condutividade apresenta um leve aumento após receber as contribuições do riacho Marmato e depois decai ligeiramente, assimilando também as contribuições de íons em solução. Os sólidos totais

aumentam com a carga do riacho Marmato, mas voltam rapidamente ao valor anterior a elas (RCaM); incrementam-se novamente ao receber o riacho Arquía e decrescem depois do riacho Chirapotó (RCdChi), fatos que refletem a ocorrência de diluição das contribuições da zona mineira ao desembocarem no rio Cauca.

Os cianetos (cianeto total) apresentam um comportamento muito particular, pois na primeira estação de amostragem, a jusante de Marmato, sua concentração decresce, em vez de aumentar, como seria mais lógico, devido às contribuições da mineração; depois aumenta ligeiramente e volta aos seus valores mais baixos depois de Chirapotó. Isto revela que as espécies cianetadas se diluem e degradam ao entrarem no ecossistema do rio Cauca.

O parâmetro DQO apresenta notável aumento ao receber as contribuições de Marmato, indicando aportes de espécies orgânicas potencialmente oxidáveis provenientes da zona de mineração, mas o sistema absorve este aumento, decresce novamente e incrementa-se após, ligeiramente, com a contribuição de Arquía, para recuperar seu valor depois de Chirapotó. Os valores de COT são, em geral, baixos e dentro dos níveis considerados normais em rios similares.

3.1.4 Cianetos

Os cianetos, espécies químicas consideradas altamente tóxicas para os seres vivos, constituem um caso especial, pois embora não tivessem sido detectados em seu estado livre, foram detectados como cianeto total em todas as drenagens da zona de Marmato e no rio Cauca. A média dos valores de cianetos de três campanhas de amostragem é apresentada na Tabela 3.2.

No processo de beneficiamento utilizado em Marmato, mediante lixiviação com cianetos (cianetação alcalina direta) e precipitação com zinco (processo Merrill Crowe), geram-se soluções residuais, que são recicladas até alcançarem um nível de concentração de íons que competem com o ouro e, portanto, perdem sua capacidade de extração preferencial por este elemento, momento no qual são rejeitadas como

soluções residuais.

Tabela 3.2 Média de valores de cianetos em águas (total e livre) (N=3).

Água	Cianeto Total mgL ⁻¹ (LD=0,03) (1- fevereiro/95)	Cianeto Total mgL ⁻¹ (LD=0,03) (2- dezembro/95)	Cianeto Livre mgL ⁻¹ (LD=0,03) (2- dezembro/95)	Cianeto Total mgL ⁻¹ (LD=0,03) (3- abril/96)	Cianeto Livre mgL ⁻¹ (LD=0,03) (3- abril/96)
QAc	0,29	0,12	<0,03	0,33	<0,03
E1	1,21	ND	ND	ND	ND
DM1	0,13	0,36	<0,03	ND	ND
QCa	0,29	ND	ND	ND	ND
E2	3,82	0,36	<0,03	1,4	<0,03
DM2	0,39	ND	ND	ND	ND
QPa	1,56	ND	ND	ND	ND
QM	0,33	1,96	<0,03	0,33	<0,03
QAr	0,31	0,12	<0,03	0,41	<0,03
QChi	0,25	0,06	<0,03	0,33	<0,03
RCaM	0,27	0,3	<0,03	0,18	<0,03
RCdM	0,05	<0,03	<0,03	0,49	<0,03
RCdAr	ND	<0,03	<0,03	ND	ND
RCaChi	0,31	ND	ND	ND	ND
RCdChi	0,23	0,06	<0,03	0,33	<0,03

ND - Não determinado

LD - Limite de detecção

N - Campanhas de amostragem

Recomendou-se que, antes de serem descarregadas no meio ambiente, as soluções residuais fossem submetidas a tratamento para permitir a decomposição dos cianetos remanescentes e redução de sua concentração até um nível de cianeto total “aceitável”. A degradação dos cianetos remanescentes nestas soluções residuais pode realizar-se mediante processos de oxidação (cloretação, ozonização, oxidação com peróxido de hidrogênio, etc.), acidificação, volatilização e neutralização, processos eletrolíticos, processos de troca iônica e degradação bacteriana. Nenhum dos processos anteriores é realizado em Marmato, como demonstram as altas concentrações de cianeto total que foram encontradas nos efluentes de processo (E1 1,21 mgL⁻¹ e E2 0,36 a 3,82 mgL⁻¹).

As Figuras 3.5 e 3.6 representam a variação e correlação positiva existente entre COT e cianetos em Marmato, rio Cauca e zonas adjacentes (dados da primeira amostragem - verão - COT1 e CN⁻¹ tl).

As Figuras 3.5 e 3.6 mostram a permanência de espécies cianetadas nos ecossistemas de Marmato, rio Cauca e riachos Arquía e Chirapotó.

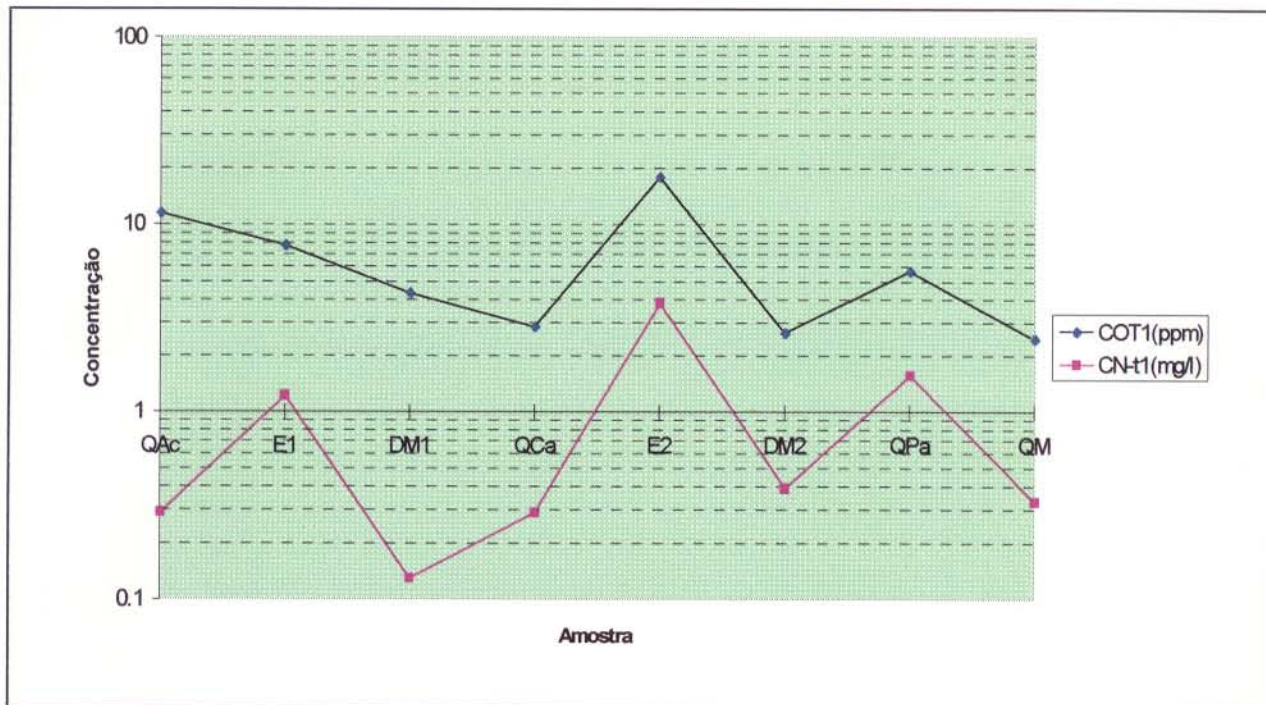


Figura 3.5 Variação dos parâmetros COT e CN⁻ total na zona de Marmato (primeira amostragem - verão, COT1, CN⁻t1). Para descrição em detalhe da amostragem e identificação das amostras, ver Anexo A, e Figuras 2.1 e 2.2.

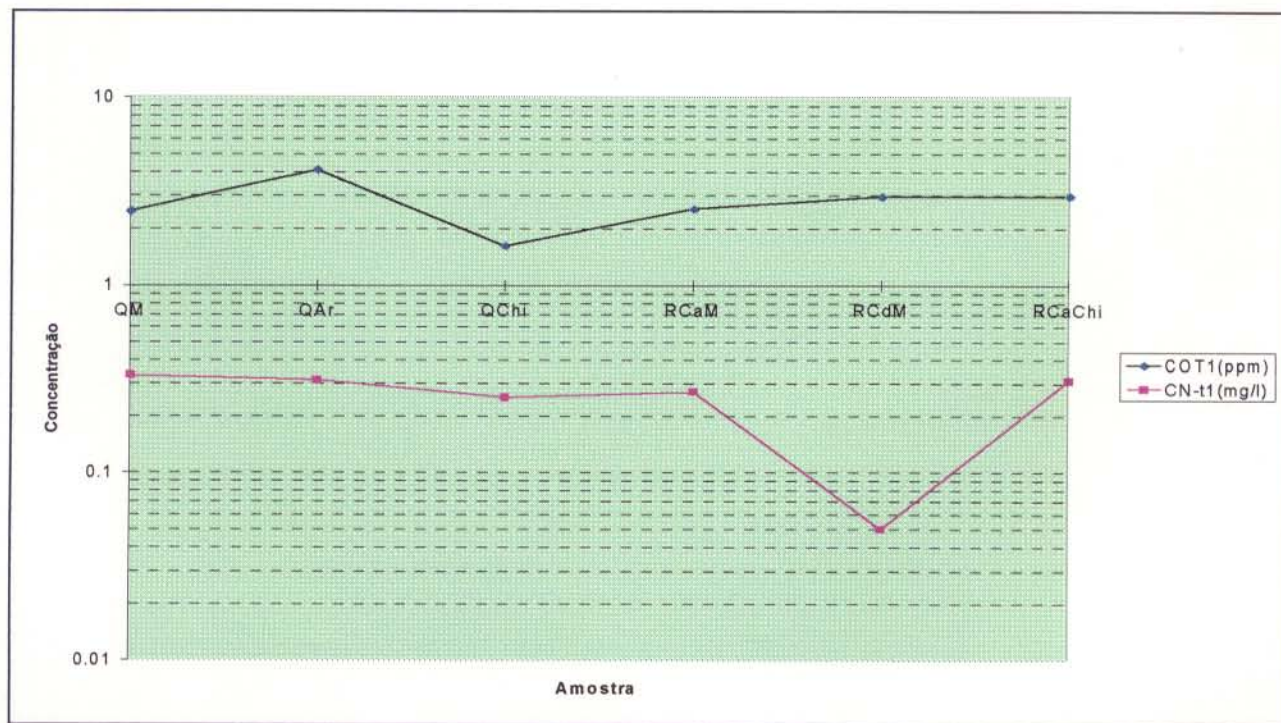


Figura 3.6 - Variação dos parâmetros COT e CN⁻ total no rio Cauca e seus afluentes (primeira amostragem - verão, COT1, CN⁻t1). Para descrição em detalhe da amostragem e identificação das amostras, ver Anexo A, e Figuras 2.1 e 2.2.

Os cianetos nos efluentes de Marmato podem estar presentes como íon cianeto livre, cianeto de hidrogênio molecular, formando complexos metálicos, ou podem estar associados física ou quimicamente à superfície de material particulado. Sua permanência em solução depende da solubilidade de cada espécie, do pH, temperatura, tipo de radiação à qual sejam submetidos, relação cianeto livre/íons ligantes e da constante de estabilidade dos complexos que forme (SCOTT & INGLES, 1981).

Como já foi verificado anteriormente observa-se correlação positiva entre CN^- (total) e SD, ST, DQO, COT, NH_3 , Na^+ e K^+ , correlações essas muito lógicas que mostram que os cianetos estão sendo transportados em solução e no material em suspensão, sofrendo algum grau de degradação e, também, que existe cianeto residual do processo de beneficiamento em forma de sais de Na^+ e K^+ .

Na Tabela 3.3, estão sintetizadas as principais espécies químicas de cianetos que podem estar presentes em efluentes de lixiviação de minas auríferas e, na Tabela 3.4, estão referenciados alguns complexos metálicos, com sua respectiva constante de estabilidade.

Tabela 3.3 Principais espécies químicas de cianetos presentes em efluentes de cianetação de minérios auríferos (SCOTT & INGLES, 1981).

Espécie química	Espécie em soluções de cianetação
Cianeto livre	CN^- , HCN
Derivados simples facilmente solúveis	NaCN, KCN, $Ca(CN)_2$, $Hg(CN)_2$
Derivados simples relativamente insolúveis	$Zn(CN)_2$, $Cu(CN)$, $Ni(CN)_2$, $Ag(CN)$
Complexos débeis	$Zn(CN)_4^{2-}$, $Cd(CN)_3^-$, $Cd(CN)_4^{2-}$
Complexos moderadamente fortes	$Cu(CN)_2^-$, $Cu(CN)_3^{2-}$, $Ni(CN)_4^{2-}$, $Ag(CN)_2^-$
Complexos fortes	$Fe(CN)_6^{4-}$, $Co(CN)_6^{4-}$, $Au(CN)_2^-$

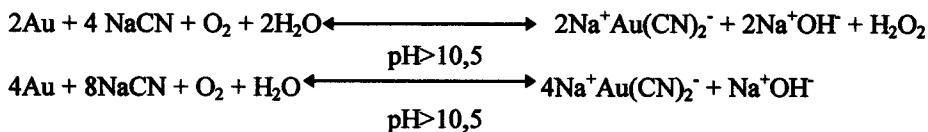
Tabela 3.4 Complexos metálicos de cianeto e sua correspondente constante de estabilidade (KUNZ et al, 1978; JORGENSEN, 1979).

Metal	Complexo formado	Constante de estabilidade K_e (25°C)
Co^{+3}	$Co(CN)_6^{3-}$	10^{64}
Fe^{+3}	$Fe(CN)_6^{3-}$	10^{42}
Fe^{+2}	$Fe(CN)_6^{4-}$	10^{47}
Hg^{+2}	$Hg(CN)_4^{2-}$	$10^{41,1}$
Ni^{+2}	$Ni(CN)_4^{2-}$	$10^{31,3}$
Cu^{+1}	$Cu(CN)_4^{3-}$	$10^{30,3}$
Cu^{+2}	$Cu(CN)_4^{2-}$	$10^{27,3}$
Cd^{+2}	$Cd(CN)_4^{2-}$	$10^{16,9}$
Zn^{+2}	$Zn(CN)_4^{2-}$	$10^{16,7}$
Mn^{+2}	$Mn(CN)_6^{3-}$	$10^{9,7}$

No processo de extração de ouro mediante cianetação e posterior recuperação com zinco, ocorrem as seguintes reações principais (DAYTON, 1987).

Lixiviação

Lixiviação



Floculação ou precipitação



Como dito anteriormente os principais minerais aos quais está associado o ouro em Marmato são os sulfetos (pirita, esfalerita, galena, calcopirita e, arsenopirita) (Tabela 1.1 e Anexo D). Segundo isto, a possibilidade de formação de complexos de cianeto com metais diferentes do ouro é muito grande e, pela presença de minerais "refratários" (arsenopirita), a quantidade de cianeto empregada no processo é apreciável.

Tal como foi mencionado em parágrafos anteriores, os cianetos podem sofrer degradação natural, por volatilização na forma de HCN, podem interagir com o CO₂ atmosférico, produzindo decréscimo de pH do sistema, com o que se propicia a hidrólise do produto da oxidação do cianeto a cianato (em condições de disponibilidade de oxigênio). A reação de oxidação é catalisada pela radiação proveniente da luz solar (fotólise). Na zona de Marmato, as condições de temperatura (20-29 °C), disponibilidade permanente de luz solar, disponibilidade de oxigênio (alta aeração na zona de topografia abrupta - encostas entre 45° a 60°), disponibilidade de CO₂ atmosférico, fazem prever uma degradação rápida e natural dos cianetos residuais do processo de lixiviação; no entanto, apesar disso, os cianetos não se degradam por completo e permanecem em soluções em altas concentrações no riacho Marmato, na estação de amostragem perto da sua desembocadura no rio Cauca (CN⁻ total - 1,96 mgL⁻¹).

A estabilidade dos cianetos nas drenagens da zona de Marmato pode ser explicada se

considerarmos que este riacho recebe cargas apreciáveis de cianetos dos efluentes diretos (E1 e E2) das instalações de processamento, os quais possuem pH relativamente alto (6,1-8,6) e conduzem grande quantidade de sólidos em suspensão (turbidez máxima - aspecto de lodo), motivo pelo qual a disponibilidade de radiação solar na solução é mínima e, adicionalmente, as partículas em suspensão fornecem grande quantidade de superfícies disponíveis para a adsorção dos cianetos metálicos presentes. Outro fator a levar em conta é a natureza dos metais presentes na mineralização aurífera de Marmato, os quais podem formar complexos cianetados muito estáveis, tal como no caso do Fe, Cu, Cd, Hg, Ag; portanto, pode-se presumir que os complexos formados têm a capacidade de permanecer nas drenagens durante bastante tempo sem sofrer degradação apreciável. Ao processar todos os dados da zona de Marmato, foram encontradas associações que podem confirmar o dado anterior, como no caso da correlação significativa de CN⁻ total com Ag, Cu, Pb, Sb, Bi e da correlação destes metais com Na⁺, K⁺, ST, DQO e NH₃.

Embora em nenhum caso fosse detectada em sua forma livre, deve-se levar em conta que a toxicidade dos cianetos não pode ser tomada somente com base na concentração desta espécie, posto que outras formas complexas podem produzir cianeto livre, se forem geradas mudanças físico-químicas apropriadas no ambiente.

3.1.5 Cátions dissolvidos

Os conteúdos de cátions nos riachos Águas Claras (QAc) e Chirapotó (QChi) estão dentro das concentrações normais para águas naturais com pouca influência antropogênica. A presença de íon cálcio é maior, devido à presença de rochas básicas e de carbonatos nesta zona. A dureza das águas dessas drenagens acha-se dentro dos limites aceitos pelos organismos internacionais para águas de consumo (U.S.E.P.A., 1976, 1982; O.P.S., 1985, 1987). Isto também se aplica às águas do rio Cauca, as quais, como é lógico, apresentam concentrações menores de íon cálcio, devido a fenômenos de diluição causados pela maior vazão do rio.

Tabela 3.5 Cátions dissolvidos em águas (verão - fev/95).

Água	Na ⁺ mgL ⁻¹ (LD=0,5)	K ⁺ mgL ⁻¹ (LD=0,5)	Ca ²⁺ mgL ⁻¹ (LD=1,0)	Mg ²⁺ mgL ⁻¹ (LD=1,0)	Dureza mgL ⁻¹ CaCO ₃
QAc	14	3,2	33	3,7	97,6
E1	40	7,8	182	14	512,1
DM1	26,6	6,0	370	282	2085,2
QCa	25	6,7	247	49,7	821,4
E2	95	28	532	87	1686,7
DM2	24	6,5	450	105,0	1556,0
QPa	62,5	15,5	477,5	59,8	1438,5
QM	33	11,5	380	48,8	1149,8
QAr	10,7	1,7	16	3,3	53,5
QChi	11	2,7	28	4,7	89,3
RCaM	13	2,5	17	5,7	65,9
RCdM	14,3	2,2	15,7	5,8	63,1
RCaAr	14,5	3,3	16	6,3	65,9
RCaChi	14,3	3,0	15,7	5,8	63,8
RCdChi	14	3,0	16,3	5,5	63,3

LD Limite de detecção

As drenagens provenientes da zona mineira de Marmato apresentam elevados valores de cátions Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺, evidenciando contribuição antropogênica, como produto do uso de sais e compostos destes cátions nas atividades de mineração e processamento de minerais (adição de cianetos alcalinos, cal, soda, tenso-ativos, etc.). A dureza das águas as classifica como sendo inadequadas para consumo, atividades industriais ou agrícolas e seus valores acham-se em níveis inadmissíveis em drenagens de águas residuais (U.S.E.P.A., 1976, 1982; O.P.S., 1985, 1987).

As correlações positivas significativas entre Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ e K⁺ evidenciam a presença de sais destes elementos nas drenagens e efluentes e contribuições de cátions produzidos pela meteorização de minerais presentes nas rochas da zona (Tabela 1.1 e Anexo D). As correlações positivas de Na⁺ e K⁺ com ST, DQO, NH₃ e CN⁻, refletem a presença de cianetos de Na⁺ e K⁺ associados com os sólidos, assim como o processo de degradação que estão sofrendo as espécies cianetadas.

Não foi encontrada correlação significativa entre Ca²⁺, Na⁺ e K⁺ em solução, com seus respectivos conteúdos em sedimentos e material em suspensão, o que leva a supor a existência de fontes antropogênicas adicionais à contribuição litológica natural da zona; tais contribuições, como vem sendo mencionado, estão

representadas por cianetos de sódio e potássio e bases de sódio e cálcio, utilizados no processo de beneficiamento.

3.2 MINERALOGIA

A possibilidade de lixiviação e a bio-disponibilidade dos metais depende da fortaleza dos seus enlaces químicos, portanto o conhecimento das fases minerais presentes é de grande utilidade para avaliar a disponibilidade e toxicidade potencial dos metais pesados provenientes da zona mineira de Marmato.

As análises mineralógicas efetuadas demonstram que a principal fonte de metais pesados nas drenagens da zona de Marmato são os sulfetos presentes no corpo mineralizado.

No Anexo D aparecem em detalhe os minerais identificados neste trabalho no corpo mineralizado, rocha encaixante e sedimentos de Marmato, Arquía, Chirapotó e rio Cauca.

As análises mostraram a presença de sulfetos no corpo mineralizado e sedimentos de Marmato (pirita, esfalerita, esfalerita cadmífera, galena, galena bismutífera, calcopirita, arsenopirita, siderita, pirrotita) e também revelaram a presença de sulfetos nos sedimentos do rio Cauca e de Arquía (pirita, esfalerita, esfalerita cadmífera, pirrotita, argentopirita, siderita, galena, calcopirita, arsenopirita). A abundância de sulfetos em sedimentos evidencia a pouca degradação química sofrida por estes minerais em Marmato, Arquía e no rio Cauca, nas proximidades da zona mineira de Marmato.

3.2.1 Rocha encaixante

A mineralogia da rocha encaixante de diversas frentes de exploração de Marmato e de afloramentos de zonas adjacentes acha-se representadas por anfibólios, quartzo, feldspatos, olivinas, serpentinas, argilas, cloritas (Anexo D).

Marmato - Zona alta:

Rocha ígnea porfírica (andesito ou dacito) com matriz micro-cristalina, constituída principalmente por fenocristais uniformes de plagioclásio alterado a calcita (principalmente nas bordas). Encontram-se também, biotita, clorita, tremolita, anfibólios e minerais opacos em grande quantidade. Os minerais máficos acham-se alterados, por actinolitização (hornblenda) e biotitização com sobreposição potássica. A alteração potássica está constituída por faixas de plagioclásio, quartzo e faixas intercaladas de mica (biotita).

Marmato MM-I - Zona baixa:

Formada por andesito porfírico com matriz micro-cristalina, constituído-se principalmente por micro-cristais anhedrais de fedspato e fenocristais de quartzo (em pouca quantidade). Apresentam-se fenocristais de plagioclásio com zonação (várias linhas e níveis de crescimento), de tamanhos entre 1,2 e 3 mm, hornblenda alterada (actinolitização e cloritização), resíduos de carbonatos, epidoto e olivina sobre cristais de plagioclásio e cristais minerais cúbicos de pirita.

Marmato - Riacho (Rio Cauca):

Compõe-se de dacito porfírico (hornbléndico alterado), com matriz micro-cristalina constituída por plagioclásio euédrico e quartzo anédrico. A hornblenda se mostra completamente alterada a clorita. Contém sericita, evidenciando um fácies hidrotermal filica, ou mescla de alteração propílica e filica. Ocorrem opacos como pirita.

Chirapotó - 01 e Chirapotó - 02:

Representa região de rochas metamórfica com aspecto de ortognaisse cataclástico, constituído de plagioclásio, quartzo e biotita. Os plagioclásios apresentam-se como porfiroclastos. Aparece biotita em cachos, evidenciando alteração hidrotermal (zona potássica) de alta temperatura, clorita, anfibólios, tremolita, calcita, quartzo e grande quantidade de minerais opacos (pirita). Aparece hornblenda parcialmente alterada (actinolitizada), plagioclásio alterado, epidoto, anfibobólios, piroxênio, biotita, clorita, quartzo (pouca quantidade) e opacos (magnetita e/ou pirita).

3.2.2 Corpo mineralizado

Nas Figuras 3.7 a 3.22 apresentam-se fotografias obtidas por microscopia óptica em amostras do corpo mineralizado da zona de Marmato.

Marmato zona Alta (Marmato nível 200, 201 e 202):

- **Pirita:** É o mineral principal, apresenta-se isolado, intercrescido com outros sulfetos ou como inclusões em esfalerita, em cristais subédricos e anédricos. (Figuras 3.8, 3.9, 3.11, 3.12, 3.13, 3.17 e 3.20).
- **Esfalerita:** Segundo sulfeto em abundância, incluída na pirita ou intercrescida com esta, e ainda com galena e ouro (Figuras 3.9, 3.10, 3.11, 3.13, 3.14, 3.16 e 3.18).
- **Galena:** Apresenta-se em cristais isolados, ou como incluída em pirita, esfalerita (lentilhas) e pirrotita, ou intercrescida com pirita, ouro e esfalerita ou em pits triangulares (Figuras 3.8, 3.11, 3.12, 3.13, 3.14 e 3.20).
- **Calcopirita:** Apresenta-se intercrescida com esfalerita e minerais de ganga, ou como inclusões ou preenchendo fraturas em esfalerita e arsenopirita (Figuras 3.16 e 3.21).
- **Pirrotita:** apresenta-se intercrescida com pirita, esfalerita e arsenopirita, ou como inclusões em pirita e galena ou intercrescida com minerais de ganga (flames) (Figura 3.17).
- **Arsenopirita:** Aparece incluída na pirita e na esfalerita (Figuras 3.21 e 3.22).
- **Ouro:** Ocorre intercrescido com minerais de ganga, com esfalerita, galena e pirita ou como microinclusões de diferentes tamanhos e formas (1.5 - 70µm) nos sulfetos (Figuras 3.7, 3.9, 3.10 e 3.15).
- **Mineral não-identificado:** Apresenta-se anisotrópicos e com hábito concêntrico (framboédrico), possivelmente marcassita ou pirita (Figuras, 3.8, 3.18 e 3.19).
- **Mineral não identificado:** Identifica-se pela cor azul na imagem.

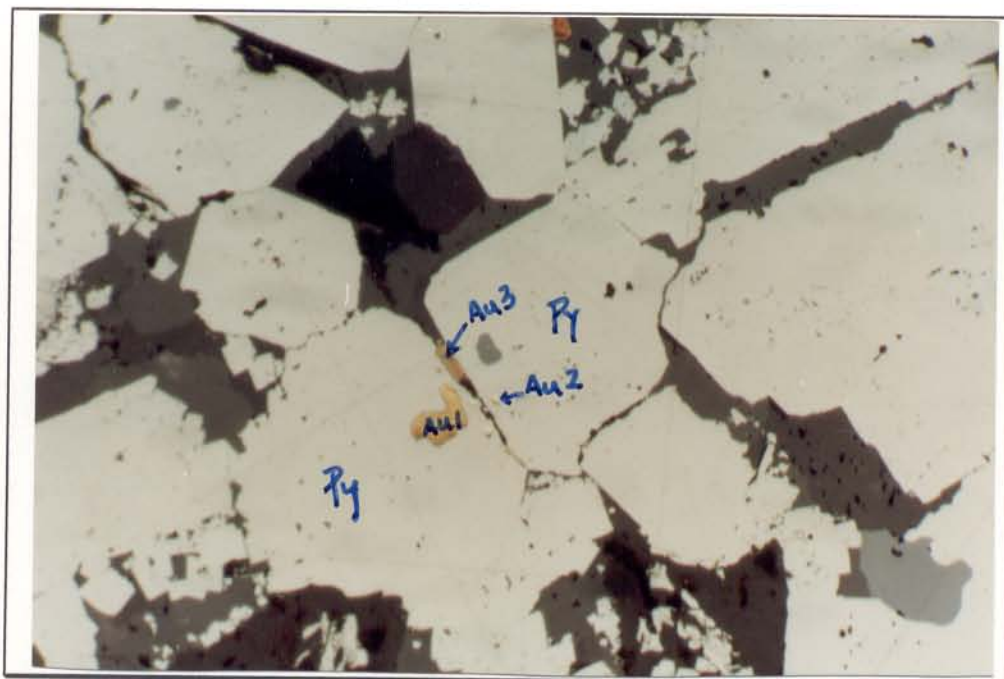


Figura 3.7 Ouro (Au) em pirita (Py), como micro-inclusões e preenchendo contatos, de diversos tamanhos e com formas irregulares (0,5 μ m, 4-6 μ m). (200X). Marmato nível 200.

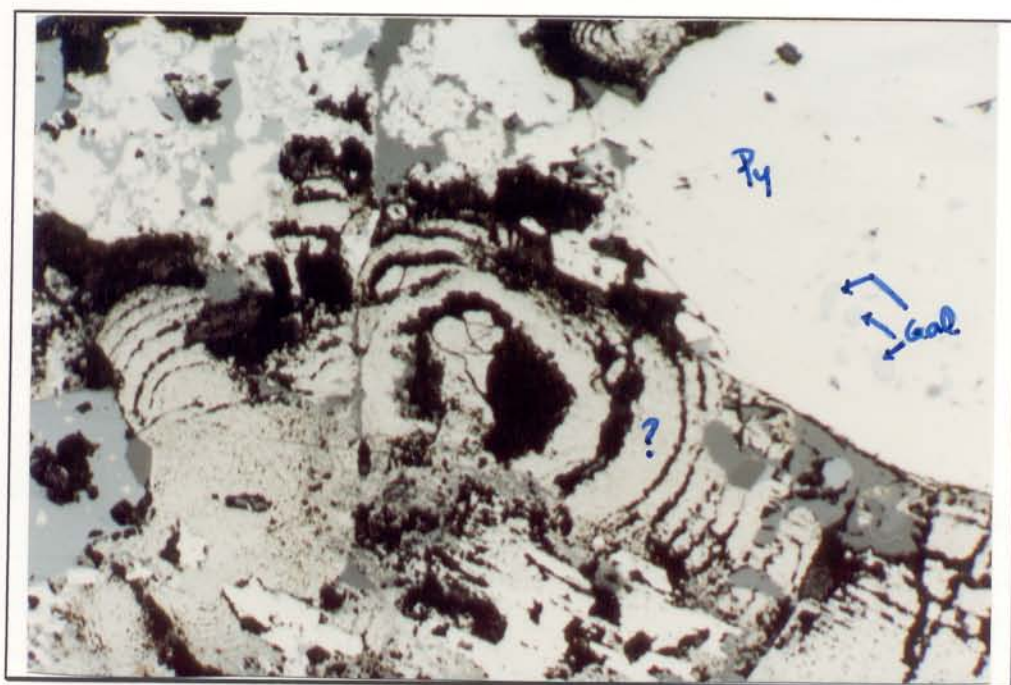


Figura 3.8 Mineral de hábito concêntrico e anisotrópico (framboédrico), em contato com pirita (Py) com inclusões de galena (Gal). (200X). Marmato nível 200.

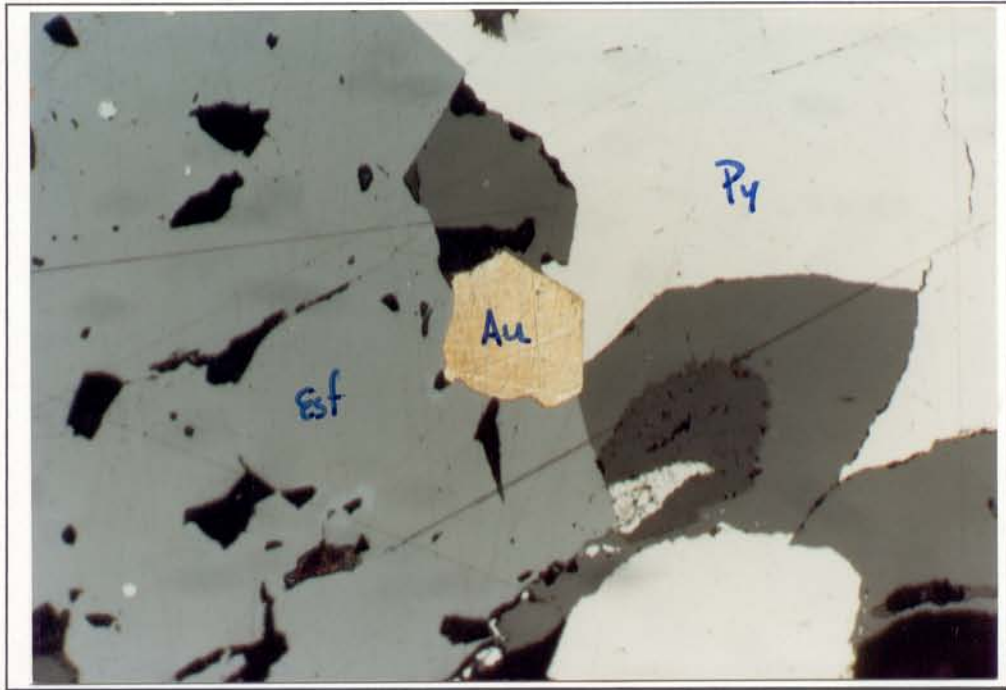


Figura 3.9 Cristal subédrico (hexaédrico) de ouro (Au) intercrescido entre esfalerita (Esf) e pirita (Py) (12 a 22 μm). (320X). Marmato nível 200 - 1.

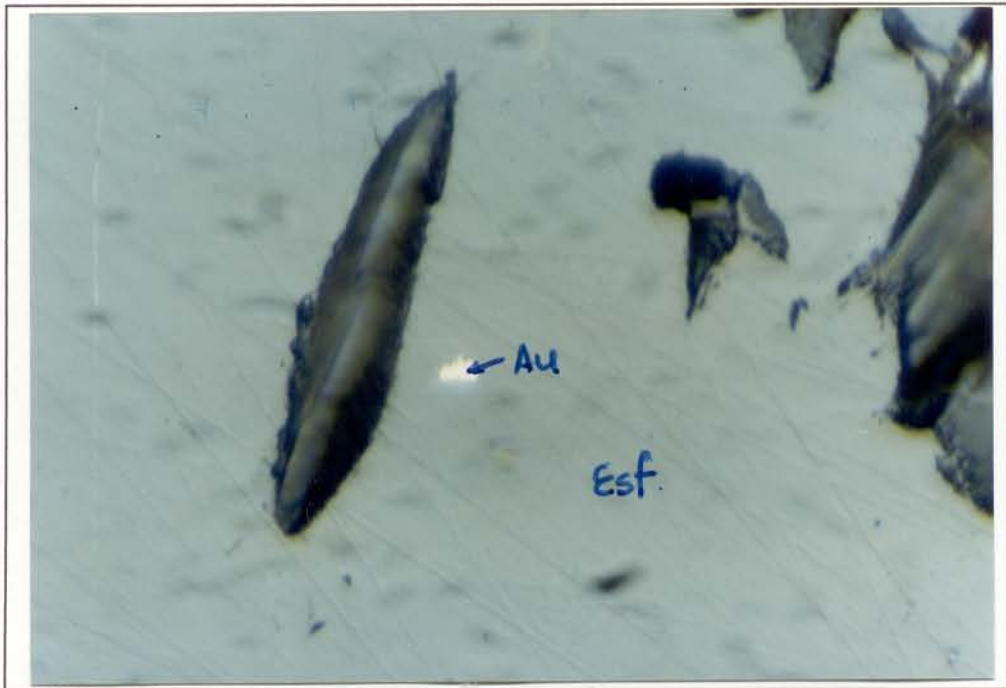


Figura 3.10 Micro-inclusão de ouro (Au) em esfalerita (Esf). (1250X). Marmato nível 200-1.

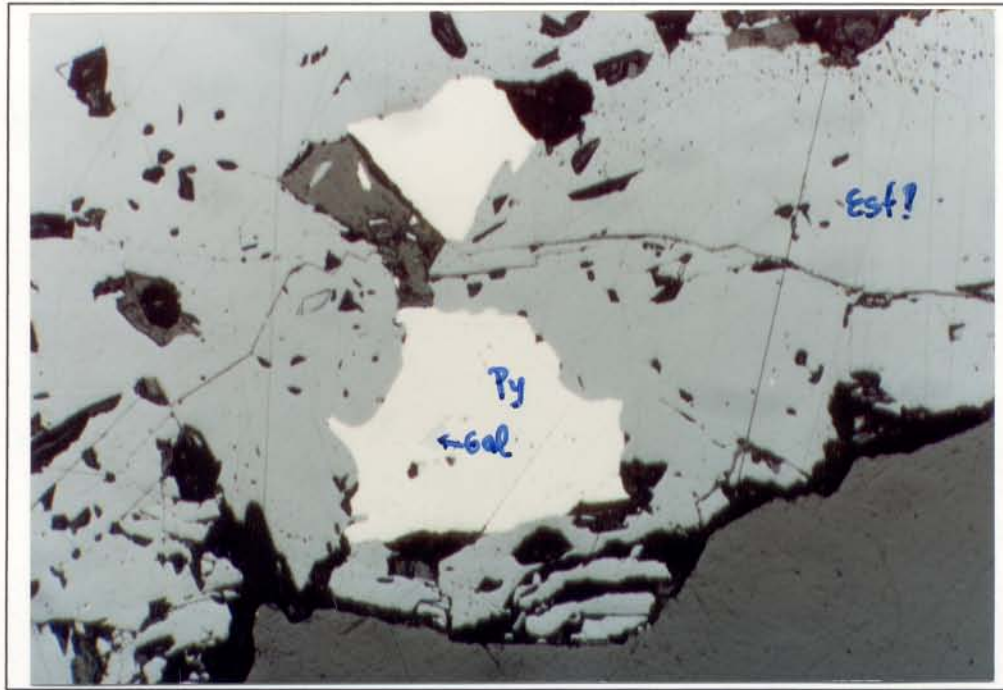


Figura 3.11 Inclusões de pirita (Py) em esfalerita (Esf) e de galena (Gal) em pirita e esfalerita (200X). Marmato nível 200 -1.

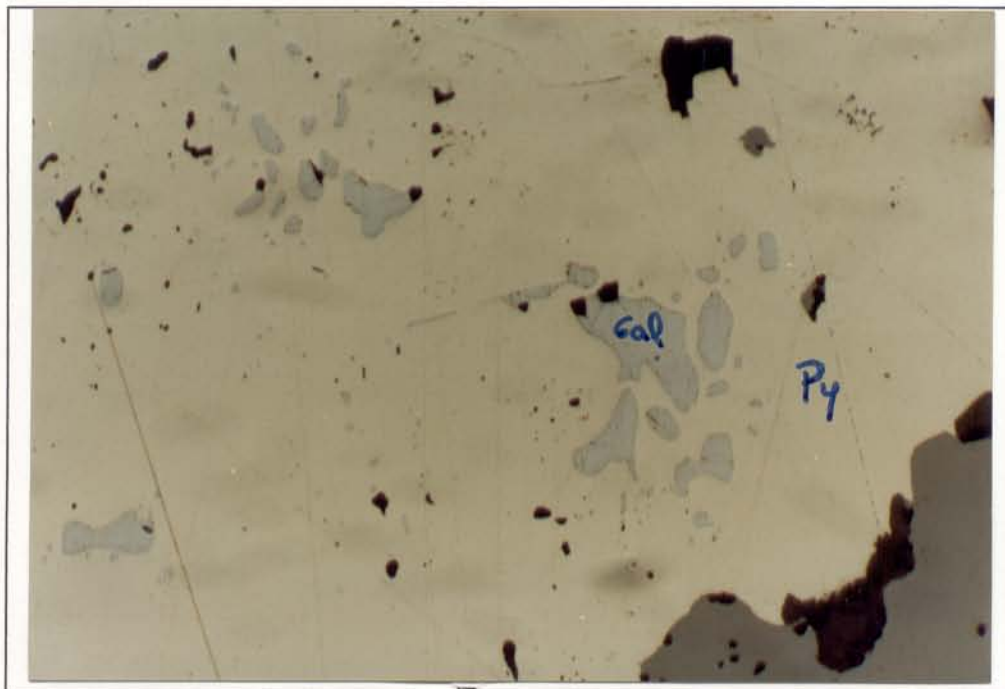


Figura 3.12 Inclusões de galena (Gal) em pirita (Py). (200X). Marmato nível 200-1.

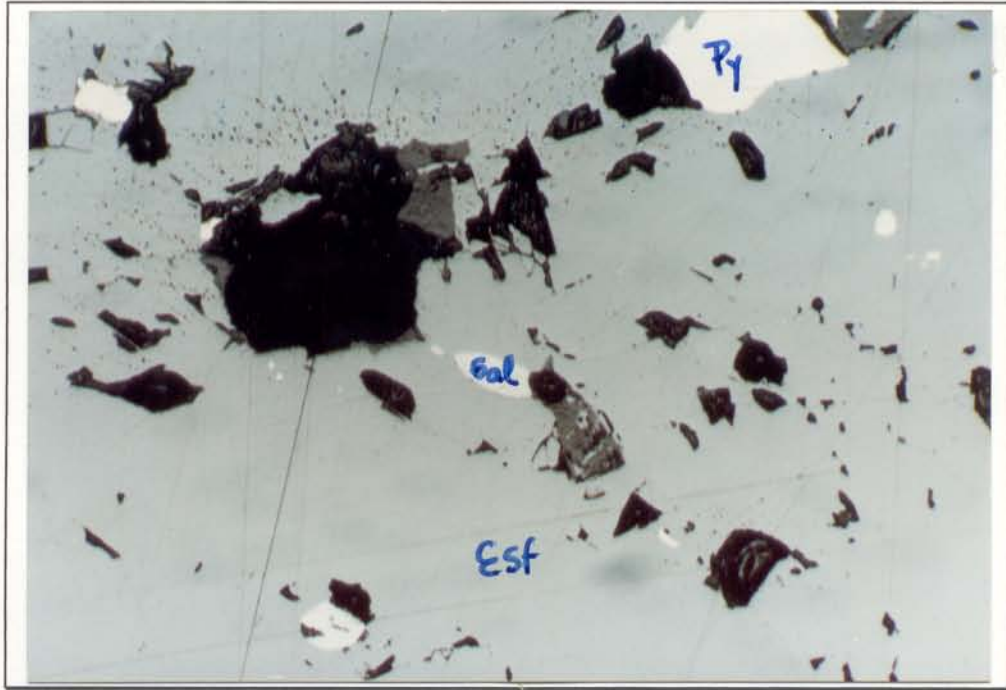


Figura 3.13 Inclusões de galena (Gal) e pirita (Py) em esfalerita (Esf). (200X). Marmato nível 200-1.

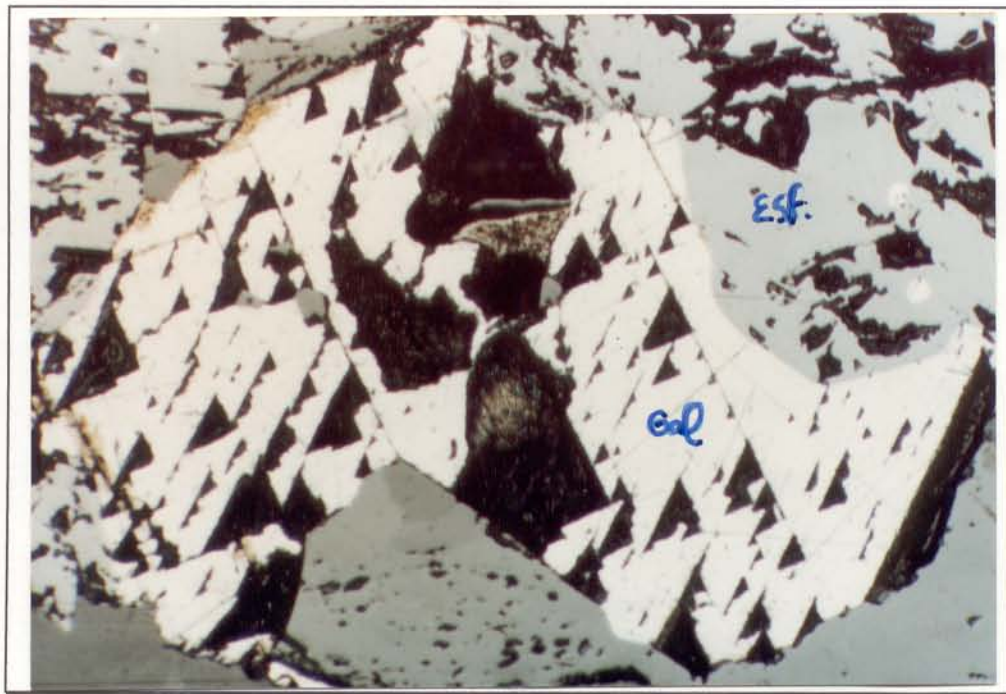


Figura 3.14 Galena (Gal) em cristais euédricos e anédricos e em "pits" triangulares, com esfalerita (Esf). (200X). Marmato nível 200-1.



Figura 3.15 Ouro (Au) ocupando plano de clivagem da esfalerita (Esf). (200X). Marmato nível 200-1.

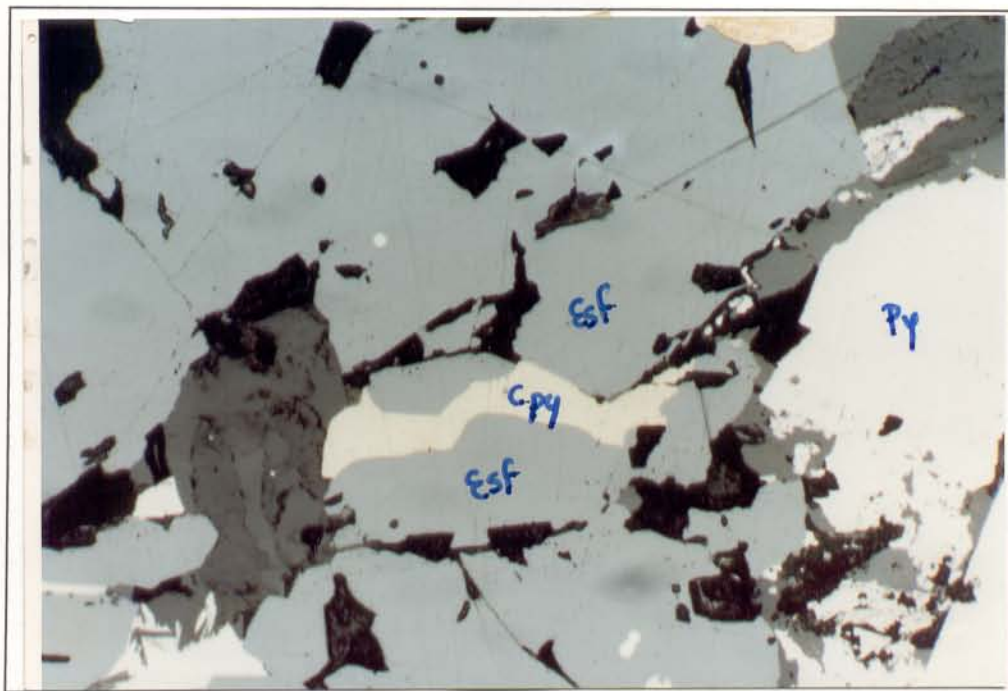


Figura 3.16 Calcopirita (Cpy) intercrescida com esfalerita (Esf). (200X). Marmato nível 200-1.

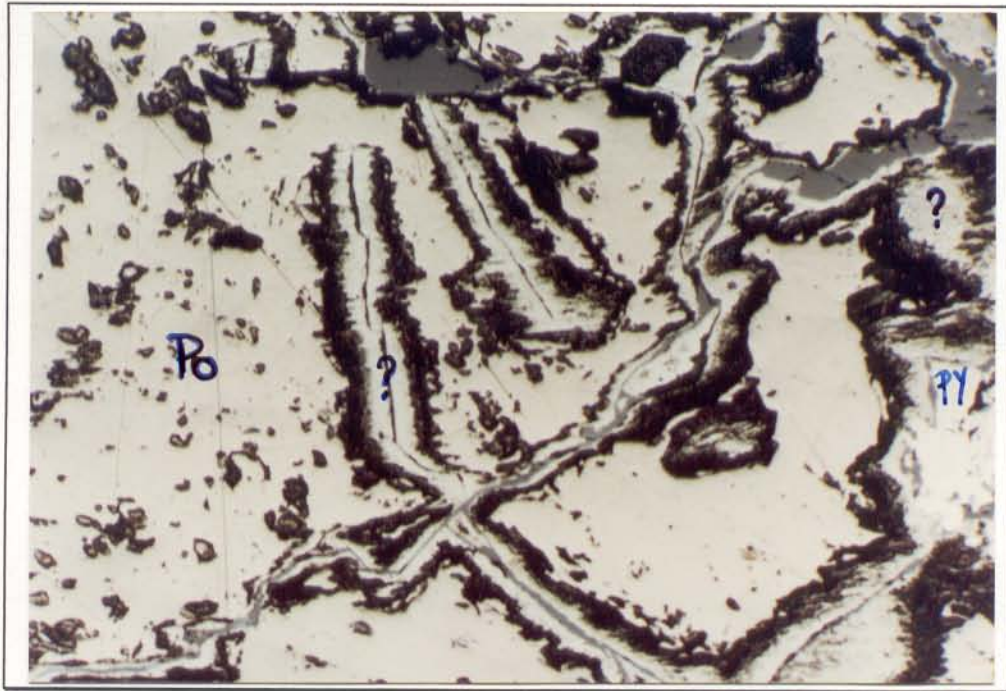


Figura 3.17 Pirrotita (Po) (flames) e cristais micro-cristalinos de pirita (Py) (200X). Marmato nível 200-2.

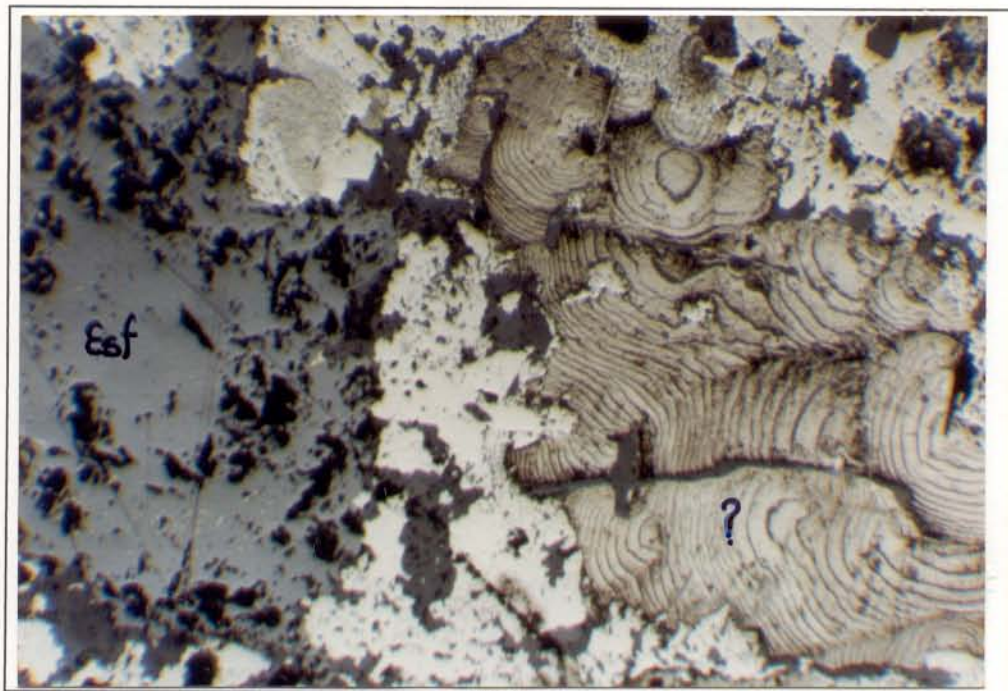


Figura 3.18 Esfalerita (Esf) e mineral com hábito concêntrico, framboédricos (32X). Marmato nível 200-2.



Figura 3.19 Mineral em hábito concêntrico, framboédricos. (32X). Marmato nível 200-2.

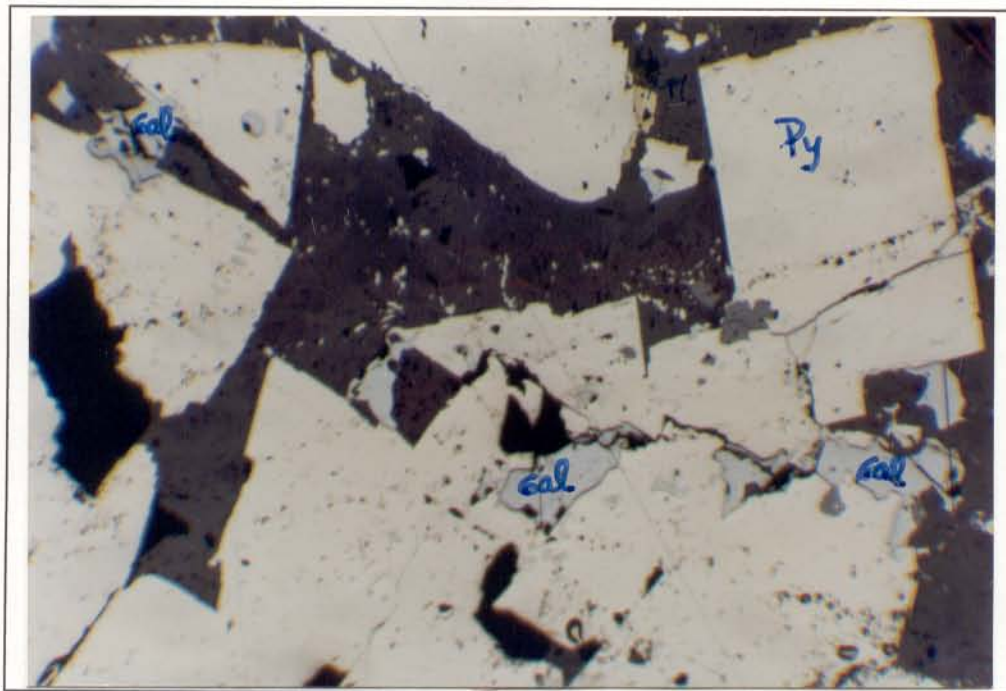


Figura 3.20 Pirita (Py) (euédrico e anédrico) com cristais de galena (Gal) intercrescidos. (32X). Marmato nível 200-2.

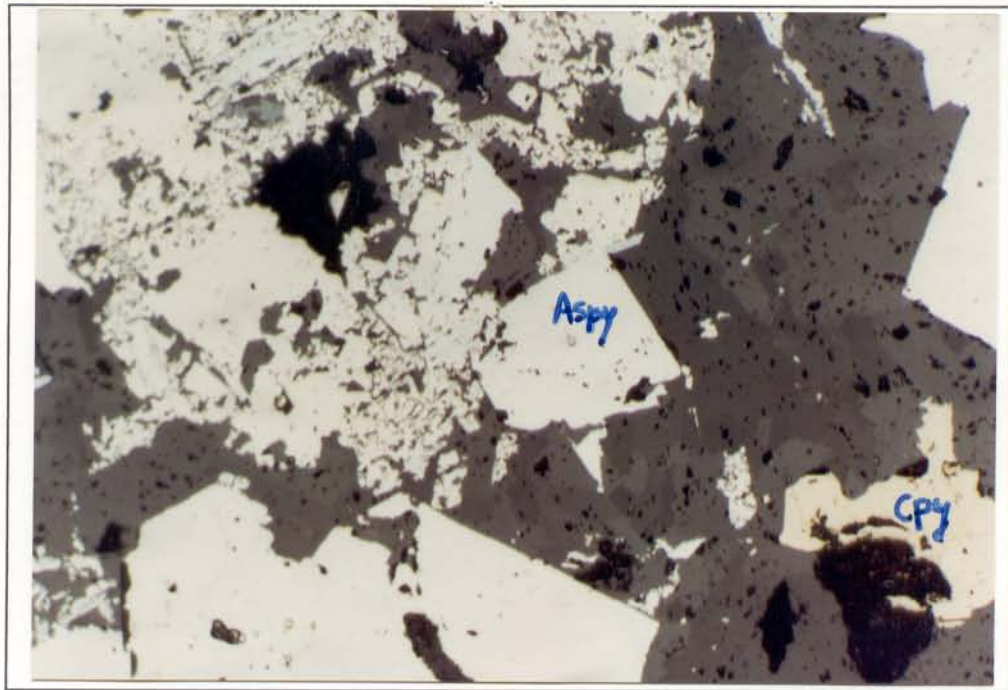


Figura 3.21 Cristais anédricos e subédricos de arsenopirita (Aspy), intercrescidos com pequenos cristais de pirita e minerais de ganga. Calcopirita (Cpy) anédrica. (200X). Marmato nível 200-2.

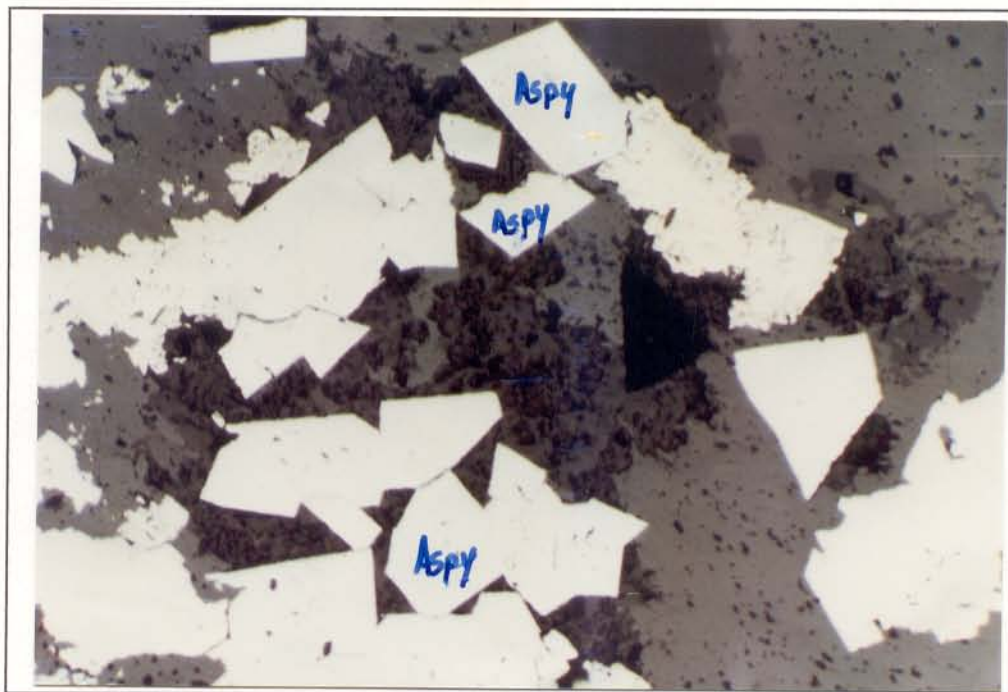


Figura 3.22 Cristais anédricos a euédricos de arsenopirita (Aspy). (200X). Marmato nível 200-2.

Marmato Zona Baixa (La Maruja, Nível Superior):

- **Pirita:** Nesta zona também é o mineral principal; apresenta-se em cristais anédricos e subédricos (50µm) e como inclusões em pirita.
- **Pirrotita:** Encontra-se inclusa na pirita (5-6µm) e arsenopirita.
- **Arsenopirita:** Mostra-se em cristais anédricos e subédricos (50µm) e como inclusões na pirita.
- **Calcopirita:** Aparece intercrescida com minerais de ganga, em tamanho variável, e como inclusões na pirita.

Marmato Zona Baixa (La Maruja, Nível Inferior):

- **Pirita:** É também o mineral principal.
- **Esfalerita, calcopirita e galena:** Minerais mais abundantes depois da pirita.
- **Mineral não-identificado:** Anisotrópico, frambroédrico e de cor prateada (possivelmente marcassita), similar aquele de Marmato zona Alta.

3.2.3 Sedimentos

Os sedimentos de Marmato e Arquía são constituídos pelos mesmos minerais que constituem o corpo mineralizado e a rocha encaixante, ou seja sulfetos (pirita, esfalerita, esfalerita cadmífera, pirrotita, argentopirita, siderita, galena, galena bismutífera, calcopirita, arsenopirita) e outros minerais (anfíbólios, silicatos, quartzo, feldspatos, olivinas, serpentinas, micas, argilas, cloritas e gipso).

Não foram identificados minerais produtos de alteração supergênica dos minerais primários. Minerais como as argilas, cloritas e gipso, que podem ser supergênicos, foram encontrados também como minerais hidrotermais. Gipso acha-se na área, como produto atual de processamento.

A mineralogia dos sedimentos do rio Cauca demonstram que, embora estejam constituídos por diversos minerais provenientes de outras fontes a montante de Marmato, também concentram sulfetos

aportados da zona mineira de Marmato, os quais permanecem sem sofrer degradação química ou seja na forma original como pirita, esfalerita, esfalerita cadmífera, pirrotita, argentopirita, siderita, galena, calcopirita e arsenopirita. Descrição detalhada dos minerais identificados apresenta-se no Anexo D.

3.3 METAIS PESADOS

3.3.1 Metais Dissolvidos

Os conteúdos de metais dissolvidos (Ag, Cu, Pb, Zn, As, Hg, Cd e Sb) em águas das drenagens na zona mineira de Marmato, zonas limítrofes e rio Cauca, aparecem na Tabela 3.6.

Tanto no verão como no inverno, todas as drenagens de Marmato são portadoras de metais em solução, alguns dos quais estão em concentrações maiores que os valores-base, referenciados para águas doces naturais (FÖRSTNER & WITTMAN, 1983). Os níveis mais elevados são para Zn, Cd, Cu e As.

Apesar dos possíveis fenômenos de diluição, a concentração de alguns metais é maior na época de inverno, refletindo maior atividade mineira e maior disponibilidade de agente lixiviante (água), o que propicia a oxidação dos sulfetos, com o que se liberam metais pesados e se geram drenagens com pH mais ácido (2,9-7,4), condições que, por sua vez, possibilitam maior lixiviação de metais a partir das suas fontes primárias.

O riacho Águas Claras não conduz Ag, Pb, Hg e Sb em solução. Em concentrações baixas, apresenta As e Cu no verão e, com os níveis mais baixos da zona, apresenta Zn > As > Cu e >Cd no inverno. Isto pode ser explicado a través do fato de ser esta a drenagem que recebe menores aportes antropogênicos da atividade mineira, e concorda com sua baixa condutividade e com seu pH (7,5).

Tabela 3.6 Metais Dissolvidos (continua)

Amostra	Ag μgL^{-1} LD 0,5	Cu μgL^{-1} LD 1,0	Pb μgL^{-1} LD 5	Zn μgL^{-1} LD 10	Cd μgL^{-1} LD 1,0	As μgL^{-1} LD 25	Hg μgL^{-1} LD 0,5	Sb μgL^{-1} LD 5
Base águas naturais *	0,3	1,8 - 2	0,2	0,5 - 10	0,07	2	0,01	0,1
Primeira amostragem - verão								
Intervalo para Marmato	<0,5 - 3,8	25 -3800	<5 - 34,5	<10- 41000	<1,0 - 1470	<25 - 166	<0,5	<5 - 38
QAc	<0,5	25	<5	<0,5	<1,0	34	<0,5	<5
E1	ND	3400	ND	5500	ND	52	<0,5	ND
DM1	ND	2400	ND	6200	ND	166	<0,5	ND
QCa	3,8	200	34,5	41000	1470	61	<0,5	38
E2	<0,5	3800	10	2600	150	<25	<0,5	18
DM2	ND	900	ND	34000	ND	31	<0,5	ND
QPa	ND	2900	ND	3600	ND	34	<0,5	ND
QM	<0,5	1900	ND	2400	ND	<25	<0,5	ND
QAr	<0,5	30	<5	<10	1,0	<25	<0,5	<5
QChi	<0,5	36	<5	<10	<1,0	<25	<0,5	<5
RCaM	<0,5	27	10	200	<1,0	<25	<0,5	<5
RCdM	<0,5	40,7	<5	<10	1,1	<25	0,6	5
RCaAr	0,58	55	<5	<10	<1,0	33	ND	<5
RCdAr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
RCaChi	<0,5	43	<5	<10	<1,0	<25	0,8	<5
RCdChi	<0,5	32,3	<5	<10	<1,0	<25	<0,5	<5

Tabela 3.6 Metais dissolvidos (conclusão)

Amostra	Ag μgL^{-1} LD 0,5	Cu μgL^{-1} LD 1,0	Pb μgL^{-1} LD 5	Zn μgL^{-1} LD 10	Cd μgL^{-1} LD 1,0	As μgL^{-1} LD 25	Hg μgL^{-1} LD 0,5	Sb μgL^{-1} LD 5
Segunda amostragem - inverno								
Intervalo para Marmato	<0,5 - 1,5	25 - 3800	<5 - 37	100 - 250000	10,4 - 6500	<25 - 157	<0,5 - 46,8	<5 - 18
QAc	<0,5	25	<5	100	10,4	41	<0,5	<5
E1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DM1	1,5	1400	35	250000	6500	157	46,8	<5
QCa	<0,5	500	37	57000	1470	ND	ND	<5
E2	<0,5	3800	8	2600	150	<25	<0,5	18
DM2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Qpa	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
QM	1,5	500	14	2500	730	31	<0,5	<5
QAr	<0,5	7,0	<5	<10	13,2	<25	<0,5	<5
QChi	<0,5	2,0	<5	<10	<1,0	<25	<0,5	<5
RCaM	<0,5	2,0	9,0	<10	1,7	<25	<0,5	<5
RCdM	<0,5	3,0	10	1500	4,2	<25	<0,5	<5
RCaAr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
RCdAr	<0,5	3,0	<5	450	12,2	<25	>0,5	<5
RCaChi	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
RCdChi	<0,5	2,0	10	40	1,8	<25	<0,5	<5

* Valores-base para águas doces naturais segundo FORSTNER & WITTMAN (1983).

ND - Não determinado

LD - Limite de detecção

O riacho Cascabel carrega Zn > Cd > Cu e > Pb no verão e de Zn > Cd > Cu > As > Sb > Pb e > Ag no inverno. Nessa drenagem foram encontrados os mais altos níveis de Pb (34,5 e 37 μgL^{-1}), revelando a presença de galena no corpo mineralizado da zona Alta de Marmato, fato que concorda com os elevados

valores de Pb encontrados em seus sedimentos (1300 ppm). Os níveis significativamente altos de metais em solução refletem o alto conteúdo de sulfetos provenientes do depósito mineral de Marmato, os quais são oxidados liberando metais e gerando drenagens ácidas que, por sua vez, contribuem para aumentar o poder de solubilização dessa drenagem (pH 5,1).

O riacho Pantanos porta em solução Zn > Cu e >As no verão. Os níveis destes metais revelam também o alto conteúdo de sulfetos na Zona Baixa de Marmato (esfalerita, calcopirita e arsenopirita), em concordância com as altas concentrações de Zn (5120 ppm), Cu (619 ppm) e As (1850 ppm) em seus sedimentos. Ao contrário de Cascabel, há maior liberação de Cu, devido, possivelmente, à maior presença de calcopirita na Zona Baixa de Marmato. O pH (6,3) dessa drenagem revela que, embora haja oxidação de sulfetos e liberação de metais, as drenagens ácidas são neutralizadas por reação com carbonatos que desempenham o papel de reguladores e, assim, a dissolução de metais a partir de sulfetos é desfavorecida.

O efluente E1 transporta, no verão, Zn > Cu e >As, enquanto o efluente E2 porta, tanto no inverno como no verão, Cu > Zn > Cd > Sb e >Pb. Os dois efluentes são portadores de quantidades relativamente altas de metais em solução, refletindo a liberação destes metais a partir de sulfetos do corpo mineralizado. O Zn pode ser proveniente tanto da oxidação da esfalerita, como do Zn residual do processo de beneficiamento (zincagem). O conteúdo de Zn solúvel é maior no efluente E1, o que é muito lógico, considerando que a eficiência do processo de beneficiamento menor na Zona Alta de Marmato e, portanto, a perda de Zn é apreciável.

O drenagem de mineração DM1 leva, no verão, Zn > Cu e > As no inverno, como consequência da maior disponibilidade de água, oxigênio e CO₂ nessa época, tomando assim possível a maior oxidação de sulfetos e a geração de drenagens ácidas (pH 2,9), que, por sua vez, contribuem para aumentar a capacidade de oxidação e dissolução de metais pesados, a partir do corpo mineralizado. É notável o alto nível de As em solução, o que revela a presença do elevado conteúdo de arsenopirita na Zona Alta de Marmato. A drenagem DM2, assim como DM1, porta Zn > Cu e >As, refletindo a oxidação dos sulfetos na

Zona Baixa de Marmato (esfalerita, calcopirita, arsenopirita), a liberação de metais pesados e a geração de drenagens ácidas (pH 4,4). As duas drenagens apresentam altos níveis de metais em solução, o que transparece em sua alta condutividade e corresponde às características ácidas das suas águas (pH 2,9-4,4).

O riacho Marmato, como receptor de todas as drenagens da zona, apresenta conteúdos intermediários de metais em solução. Isto mostra que os metais liberados pela oxidação de sulfetos se precipitam com os óxidos e sais (adsorção) e se concentram nos sedimentos, ou se adsorvem e formam complexos e, assim, são transportados como material em suspensão, de tal forma que, ao confluir no riacho Marmato, os conteúdos de metais em solução são menores que em seus afluentes. No verão, apresenta Zn e Cu e, no inverno, Zn > Cd > Cu > As > Pb e > Ag. Os valores de Cu ($1900\mu\text{g l}^{-1}$) no verão e Cd ($730\mu\text{g l}^{-1}$) no inverno, ultrapassam as concentrações máximas para águas de consumo, de acordo com as normas de entidades de saúde da Colômbia e as internacionais (U.S.E.P.A, 1976, 1982; O.P.S., 1985, 1987).

O riacho Arquía transporta Cu e Cd e Chirapotó Cu (verão e inverno), em concentrações mais baixas que em Marmato e dentro dos limites máximos aceitos para águas de consumo a nível internacional. A fonte principal dos metais detectados nestes riachos está nos sulfetos dos afloramentos rochosos presentes nas respectivas zonas de influência destes riachos (corpos mineralizados em Arquía e mineralizações esporádicas em Chirapotó), com o que existe menor disponibilidade de sulfetos com suficiente superfície específica descoberta (propiciada pela redução de tamanho na trituração) para serem oxidados e, deste modo, liberar metais pesados.

À montante de Marmato (RCaM), as águas do Cauca apresentam Zn > Cu e > Pb no verão e Pb > Cu e > Cd no inverno, refletindo aporte de metais de diferentes fontes, antes de receber a carga da zona mineira. Uma das fontes de Zn, Cu e Cd acha-se nos agroquímicos utilizados intensivamente nas zonas agrícolas que margeiam o rio e a de Pb nos aportes das emissões de combustíveis dos veículos que transitam pela estrada paralela ao rio Cauca.

Após receber o aporte de Marmato (RCdM), o rio Cauca é portador de maiores concentrações de

metais em solução (exceto Cu no verão). Apresenta Cu > Sb > Cd e >Hg no verão e Zn > Pb > Cd > Cu no inverno, espelhando a contribuição dos metais provenientes dos sulfetos do corpo mineralizado de Marmato.

Na estação à jusante de Marmato (RCdChi), o rio Cauca apresenta Cu no verão e Zn > Pb > Cu e >Cd no inverno, em níveis muito baixos, reflexo dos processos de adsorção, complexação e precipitação que ocorrem neste ecossistema.

As águas do rio Cauca transportam Cu, Pb, Zn, Cd, As e Hg em solução, em quantidades relativamente mais altas do que as encontradas nos riachos Arquía e Chirapotó, o que está de acordo com seu caráter de receptor de múltiplos afluentes que lhe aportam metais em solução, principalmente da área de Marmato.

Cd foi detectado em todas as amostras coletadas ao longo do rio na época de inverno e sua concentração na estação posterior à confluência do riacho Arquía ($12,2\mu\text{g l}^{-1}$) ultrapassou os limites máximos para água de consumo (U.S.E.P.A. 1976, 1982; O.P.S., 1985, 1987).

3.3.2 Metais Totais

Os conteúdos totais de Au, Ag, Cu, Pb, Zn, As, Hg, Cd, Sb e Bi em sedimentos e material em suspensão de Marmato, zonas limítrofes e rio Cauca no inverno e no verão, aparecem no Anexo E. No Anexo H, estão indicados os conteúdos totais de elementos maiores em sedimentos e material em suspensão de Marmato, áreas adjacentes e rio Cauca, no inverno e no verão.

Os níveis de metais pesados em sedimentos e material em suspensão são da mesma ordem ~~para as~~ épocas de verão e de inverno, portanto a discussão concentrar-se-á nos resultados obtidos para verão e os resultados correspondentes ao inverno serão considerados para avaliar as diferenças mais significativas.

3.3.2.1 Sedimentos

Zona Mineira de Marmato

Os conteúdos totais de Au, Ag, Cu, Pb, Zn, As, Hg, Cd, Sb e Bi, em sedimentos das drenagens da zona de Marmato e zonas limítrofes figuram no Anexo E. A média dos valores para verão e inverno estão na Tabela 3.7. A variação dos conteúdos totais de metais na zona Mineira de Marmato acha-se representada nos gráficos das Figuras 3.23 (verão) e 3.24 (inverno).

Tabela 3.7 - Média de valores de metais totais.

Amostra	Au(ppb) (LD=10)	Ag(ppm) (LD=0,2)	Cu(ppm) (LD=1,0)	Pb(ppm) (LD=1,0)	Zn(ppm) (LD=1,0)	As(ppm) (LD=2,0)	Hg(ppb) (LD=10)	Cd(ppm) (LD=1,0)	Sb(ppm) (LD=2,0)	Bi(ppm) (LD=2)
Sedimentos - Marmato e adjacentes- primeira amostragem (verão)										
Intervalo	450 -	10,2 -	187 -	451 -	2740 -	218 -	95 -	48,5 -	6,8 -	6 -
Marmato	15,22*	>200	619	2,28%	1,8%	1850	510	240	56	306
QAc	2755	26,5	187	665	3480	735	370	68	9,4	10
E1	1415	27	278	615	1,8%	585	95	177,25	7,6	16
DM1	810	10,2	185,5	451	4130	218	180	95,5	6,8	6
QCa	15,22 *	55	551	1300	1,16%	1610	110	240	9,2	30
E2	1880	>200	578	2,28%	5290	1400	310	118	56	306
DM2	450	13,8	342	550	2740	1100	510	48,5	15	8
QPa	3120	45	619	2400	5120	1850	160	111	15	22
QM	2780	37	439	1280	5720	1600	130	119,5	11	22
QAr	110	1,7	70,5	101	248	160	160	4	12,25	3
QChi	20	<0,2	81	16	162	10	130	1,0	3,6	4
Sedimentos - Marmato e adjacentes- segunda amostragem (inverno)										
Intervalo	670 -	12 -	224 -	400 -	4300 -	460 -	130 -	95 -	6,6 -	16 -
Marmato	3870	35	396	1700	6140	1400	540	134	11	34
DM1	3420	18	224	540	4640	630	540	95	10	16
Qca	3280	28,4	283	760	6140	1050	130	127	8	18
E2	3870	35	396	1700	5780	940	290	134	9,8	34
Qpa	2300	28,8	322	1340	5220	1400	380	122	11	34
QM	670	12	334	400	4300	460	190	95,5	6,6	16
QAr	590	2,4	93	270	236	440	160	7,5	32	<2

* - Concentração em ppm

LD - Limite de detecção

VERÃO

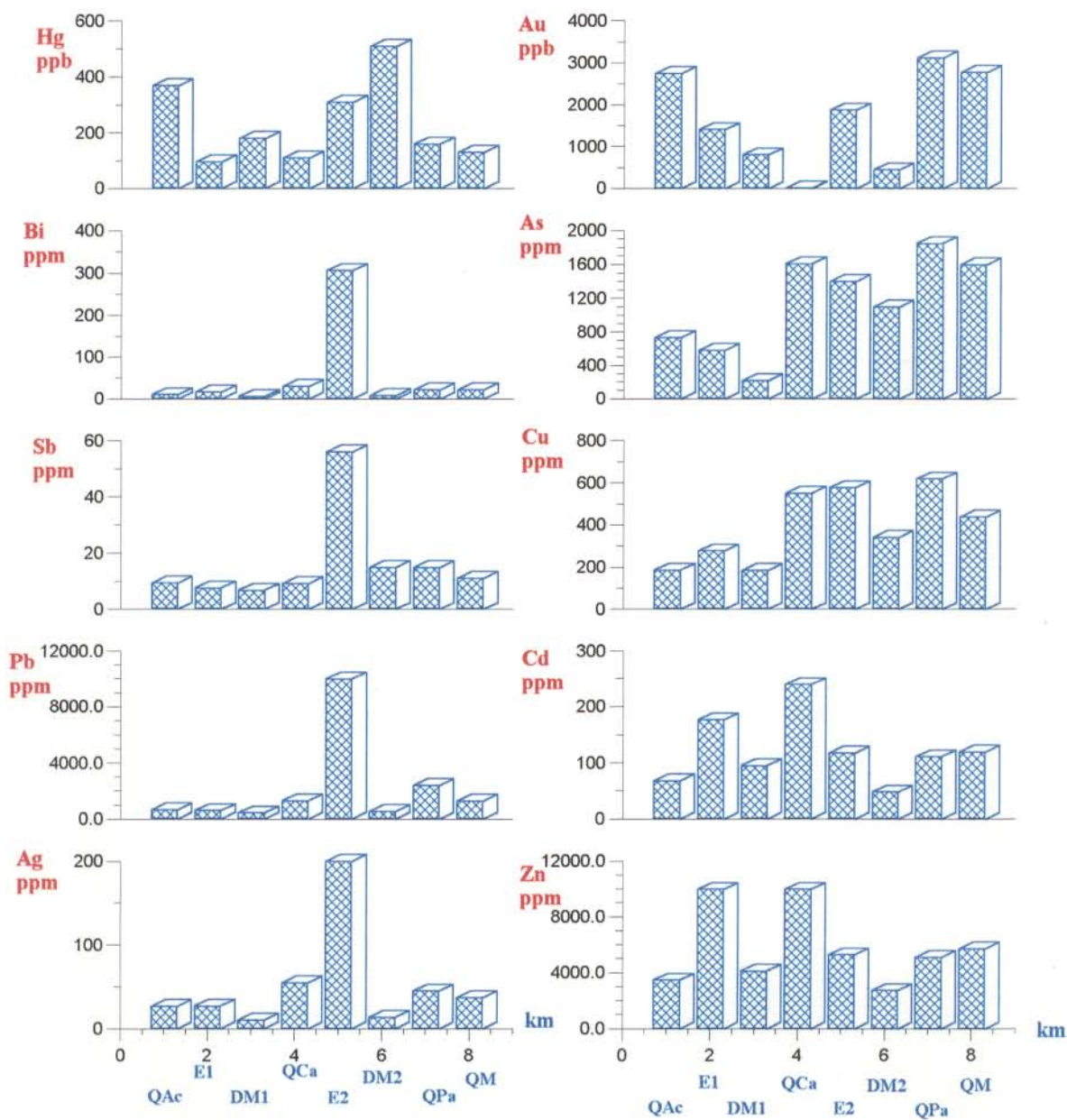


Figura 3.23 Variação das concentrações de Ag, Pb, Sb, Bi, Hg, Zn, Cd, Cu, As e Au, em sedimentos das drenagens de Marmato. Para descrição detalhada da amostragem e identificação das amostras, ver Anexo A e Figuras 2.1 e 2.2.

INVERNO

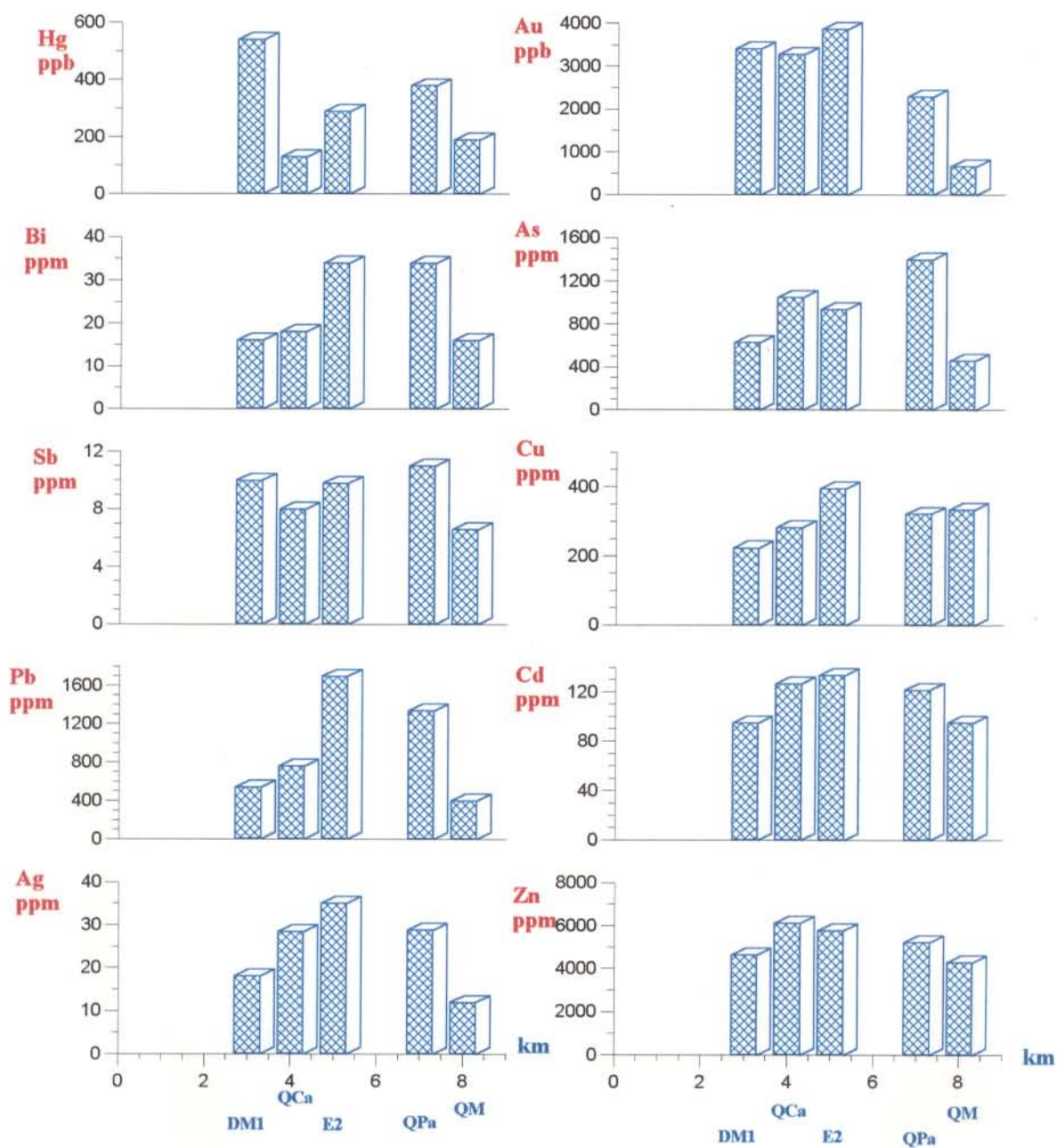


Figura 3.24 Variação das concentrações de Ag, Pb, Sb, Bi, Hg, Zn, Cd, Cu, As e Au, em sedimentos das drenagens de Marmato. Para descrição detalhada da amostragem e identificação das amostras, ver Anexo A e Figuras 2.1 e 2.2.

Os metais pesados provenientes da zona mineira de Marmato acumulam-se em grande parte nos sedimentos dos riachos, efluentes e drenagens, antes de confluir no riacho Marmato (Anexo E, e Tabela 3.7). Também são transportados como íons e complexos em solução (Tabela 3.6) e são carregados como minerais ou formando complexos no material em suspensão (Anexo E), e assim são, finalmente, transferidos ao rio Cauca.

Como consequência da atividade mineira mais intensa durante o inverno, a concentração de metais é um pouco mais elevada na drenagem de mineração DM1 e, em menor extensão, no riacho Arquía, fenômeno que também se refletiu no aumento dos conteúdos de metais dissolvidos no inverno.

Nas demais drenagens de Marmato, apesar da maior atividade mineira observada durante o inverno, os conteúdos de metais totais são um pouco menores (exceto para Hg), o que é explicável, se considerarmos que as drenagens possuem maior poder de erosão no inverno e podem arrastar material estéril, com o que se produz diluição dos metais provenientes da mineralização. Devido à maior disponibilidade de água e pelas altas inclinações topográficas da zona (45 a 60°), as drenagens têm maior capacidade para transportar minérios metálicos das suas fontes (rejeitos de processo, rocha mãe) e para transportá-los como material em suspensão. Isto está correlacionado com os maiores conteúdos de metais pesados dissolvidos que foram encontrados nas águas durante o inverno (Tabela 3.6) e com o maior conteúdo de metais totais encontrados durante esta mesma época no material em suspensão das drenagens da zona de Marmato e nos sedimentos do rio Cauca (Anexo E), como receptor principal destes aportes.

Os conteúdos de Au (450 ppb a 15,2 ppm), Ag (10,2 a >200 ppm), Cu (187 a 619 ppm), Pb (400 a 2,28%), Zn (2740 a 1,8%), As (218 a 1850 ppm), Hg (95 a 540 ppb), Cd (48,5 a 240 ppm), Sb (6,6 a 56 ppm) e Bi (6 a 306 ppm), nos sedimentos das diversas drenagens da zona de Marmato (verão e inverno) são extremamente anômalos e estão muito acima da média de valores para folhelhos, granitos, basaltos, sedimentos lacustres e sedimentos recentes de grandes rios (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961; KRAUSKOPF, 1982; SALOMONS & FORSTNER, 1984).

A elevada concentração de metais pesados nos sedimentos retrata claramente as mineralizações sulfetadas, aumentados pelas atividades de mineração e beneficiamento do ouro.

Em comparação com a média crostal, a concentração de metais em sedimentos da zona mineira de Marmato acha-se várias vezes acima de tais valores, refletindo claramente a zona mineralizada e mostrando acúmulo de metais nos sedimentos das drenagens.

Metal	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	As	Hg	Cd	Sb	Bi
EM/MC	1x10 ⁵ a 4x10 ⁸	1x10 ³ a 2x10 ³	2 a 6	11,8 a 671	23 a 153	22 a 185	271 a 1543	78 a 387	4,5 a 37	30 a 1530

EM/MC = Enriquecimento de Marmato em relação à media crostal = CQM/CMC

onde:

CQM = Nível de concentração para a zona mineira de Marmato (ppb, ppm, %) (Tabela 3.7 e Anexo E)

CMC = Concentração média da costra terrestre, ou média crostal (ppb, ppm, %) (Tabela 3.7 e Anexo E)

O metal que se acha em maior concentração e que aparece em todos as drenagens da zona é Zn, seguido de Pb, As e Cu, fato que espelha o aporte dos minerais presentes no depósito de Marmato (esfalerita, galena, calcopirita e arsenopirita (Tabela 1.1 e Anexo D).

Em toda a zona de Marmato, correlacionam-se significativamente Fe com Ag, Cu, As, Zn e Cd, como reflexo dos sulfetos provenientes da zona mineira (calcopirita, arsenopirita, pirrotita, argentopirita) e da presença de pirita como sulfeto mais importante. Outras correlações significativas em todo o sistema são Pb com Bi (galena bismutífera) e Zn com Cd (esfalerita cadmífera) (Anexo D).

As observações de campo mostram pouca atividade antropogênica na área de influência de Águas Claras, fato que coincide com os níveis mais baixos de metais encontrados em seus sedimentos (Zn, As, Pb, Cd, Ag, Sb e Bi). Isto indica uma área com mineralizações esporádicas e não impactada por atividades antropogênicas (mineiras) e, portanto, as concentrações de metais em Águas Claras podem ser consideradas como valores-base ou "background" para a zona mineira de Marmato.

O riacho Cascabel exhibe os valores mais elevados da zona para Au (15,22 ppm) e conteúdos

relativamente altos em Zn, As, Pb, Cu, Cd, Ag e Bi, retratando modificações mineralógicas locais, próprias das minas da zona Alta de Marmato (Tabela 1.1 e Anexo D), (ALVAREZ & ARIAS, 1970).

O alto conteúdo de Au mostra que existe perda deste metal durante o processamento, especialmente nas etapas de moagem e concentração gravimétrica. Isto é explicável, se considerarmos que o ouro se apresenta em forma de pequenas inclusões nos sulfetos (0,5, 1,5µm) (Figuras 3.7 e 3.15, e Anexo D) e, portanto, não é recuperável com os métodos de beneficiamento empregados em Marmato.

No riacho Pantanos foram encontrados os valores mais altos da zona para Cu (322-619 ppm) e As (1400-1850 ppm), valores relativamente altos de Zn, Pb, Cd, Ag, Sb e Au e níveis intermédios de Hg e Bi. As mudanças relativas de concentração quanto às outras drenagens representam modificações mineralógicas locais, nas minas da zona Baixa de Marmato (Tabela 1.1, Anexo D), (LOPEZ, 1993), situação que foi também apreciada nos conteúdos relativamente maiores de Zn, Cu e As em solução. Assim como no caso do riacho Cascabel, o alto conteúdo de Au reflete a perda deste elemento durante as etapas de moagem e concentração gravimétrica.

Em comparação com Pantanos e Cascabel, o riacho Marmato apresenta valores mais baixos em Ag, Cu e Sb e valores intermédios em Zn, As, Pb, Cd, Bi e Au, o que se explica porque, ao misturarem-se as diferentes drenagens, ocorrem interações químicas entre seus componentes, operam-se fenômenos de precipitação, co-precipitação e diluição e, ao mesmo tempo, ocorrem reações de solubilização e complexação de metais.

Comparados com Águas Claras, valores-base da zona mineira, os níveis de metais no riacho Marmato acham-se notavelmente enriquecidos, com exceção de Hg.

Metal	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	As	Hg	Cd	Sb	Bi
EM/QAc	5,5	7,5	3,3	34,3	5,2	2,5	0,7	3,5	6	30,6

$EM/QAc = \text{Enriquecimento de Marmato em relação ao riacho Águas Claras} = CQM/CQAc$

onde:

$CQM = \text{Concentração no riacho Marmato (ppb, ppm) (Tabela 3.7 e Anexo E)}$

$CQAc = \text{Concentração no riacho Águas Claras (ppb, ppm) (Tabela 3.7 e Anexo E)}$

Comparada com Chirapotó, valores-base regionais, a concentração de metais em Marmato acha-se várias vezes acima desta, com exceção de Hg.

Metal	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	As	Hg	Cd	Sb	Bi
EM/QChi	139	37	5,4	80	35	160	1	119	3	5,5

$EM/Qchi = \text{Enriquecimento de Marmato em relação ao riacho Chirapotó} = CQM/CQChi$

onde:

$CQM = \text{Concentração no riacho Marmato (ppb, ppm) (Tabela 3.7 e Anexo E)}$

$CQChi = \text{Concentração no riacho Chirapotó (ppb, ppm) (Tabela 3.7 e Anexo E)}$

Comparando Marmato com Arquía, zona de mineração menos intensiva, é notável o enriquecimento de metais em Marmato, com exceção de Hg e Sb.

Metal	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	As	Hg	Cd	Sb	Bi
EM/QAr	25	22	6,2	12,7	23	10	0,8	30	0,9	7,3

$EM/QAr = \text{Enriquecimento de Marmato em relação ao riacho Arquía} = CQM/CQAr$

onde:

$CQM = \text{Concentração no riacho Marmato (ppb, ppm) (Tabela 3.7 e Anexo E)}$

$CQAr = \text{Concentração no riacho Arquía (ppb, ppm) (Tabela 3.7 e Anexo E)}$

No efluente E1 apresentam-se valores relativamente baixos para Pb, As, Cu, Ag, Bi, Sb, Au e Hg, mostrando concentrações mais baixas de sulfetos (calcopirita, galena) e mercúrio no material beneficiado da parte Alta de Marmato. Os valores significativamente altos para Zn (1,8%) e Cd (177,25 ppm) mostram maiores concentrações de esfalerita cadmífera na zona Alta de Marmato. Adicionalmente, os valores excessivamente altos de Zn refletem resíduos do Zn metálico provenientes do processo de beneficiamento.

No efluente E2 apresentam-se valores muito altos para Pb (2,28%), Zn, As e Cu e concentrações significativas de Bi, Ag, Cd, Sb, Au e Hg, mostrando abundância de galena bismutífera, calcopirita e arsenopirita no material beneficiado na zona Baixa de Marmato. É notável a alta concentração de Ag (>200 ppm), o que coincide com o fato de que, em forma intermitente e em diferentes períodos, a Ag metálica tem sido recuperada como sub-produto da exploração das minas da zona Baixa de Marmato, ou seja que o minério está mineralizado neste metal.

A diferença na composição química dos sedimentos dos efluentes amostrados espelha as mudanças composicionais dos minerais beneficiados na zona alta (E1) e na zona baixa de Marmato (E2), o que também se refletiu nos sedimentos dos riachos Cascabel (zona Alta) e Pantanos (zona Baixa).

Nos sedimentos das drenagens DM1 e DM2, os metais se encontram em níveis relativamente baixos, com exceção de Hg em DM2. Em DM1, as concentrações foram maiores para a segunda amostragem (inverno), refletindo maior acumulação de resíduos, devido maior atividade mineira observada nesta época. A baixa concentração de metais em sedimentos dessas drenagens é explicável, se considerarmos que são drenagens ácidas típicas de mineração (pH 2,9-4,4) gerados por oxidação dos sulfetos do corpo mineralizado de Marmato. Ao oxidar-se, os sulfetos liberam metais pesados, que são transportados como íons em solução (alta condutividade e alta concentração de metais dissolvidos) e, portanto, nos sedimentos se acumulam menores quantidades dessas espécies químicas.

Hg constitui um caso especial, encontrado em concentrações significativas em sedimentos da drenagem DM2 ($510\mu\text{g l}^{-1}$), e do efluente E2 ($310\mu\text{g l}^{-1}$). Na drenagem DM1, foi detectado em sedimentos ($180-540\mu\text{g l}^{-1}$) material em suspensão ($6390\mu\text{g l}^{-1}$) e como metal em solução ($48,8\mu\text{g l}^{-1}$). A fonte de Hg está relacionada principalmente ao minério e a litologia da área e, em escala muito pequena, é produzido pelo uso, restrito e não declarado, de amalgamação com mercúrio, para recuperar o ouro.

Zonas Adjacentes a Marmato

Na Figura 3.25 se compara graficamente o nível de concentração de metais nos riachos Marmato, Arquía e Chirapotó (verão).

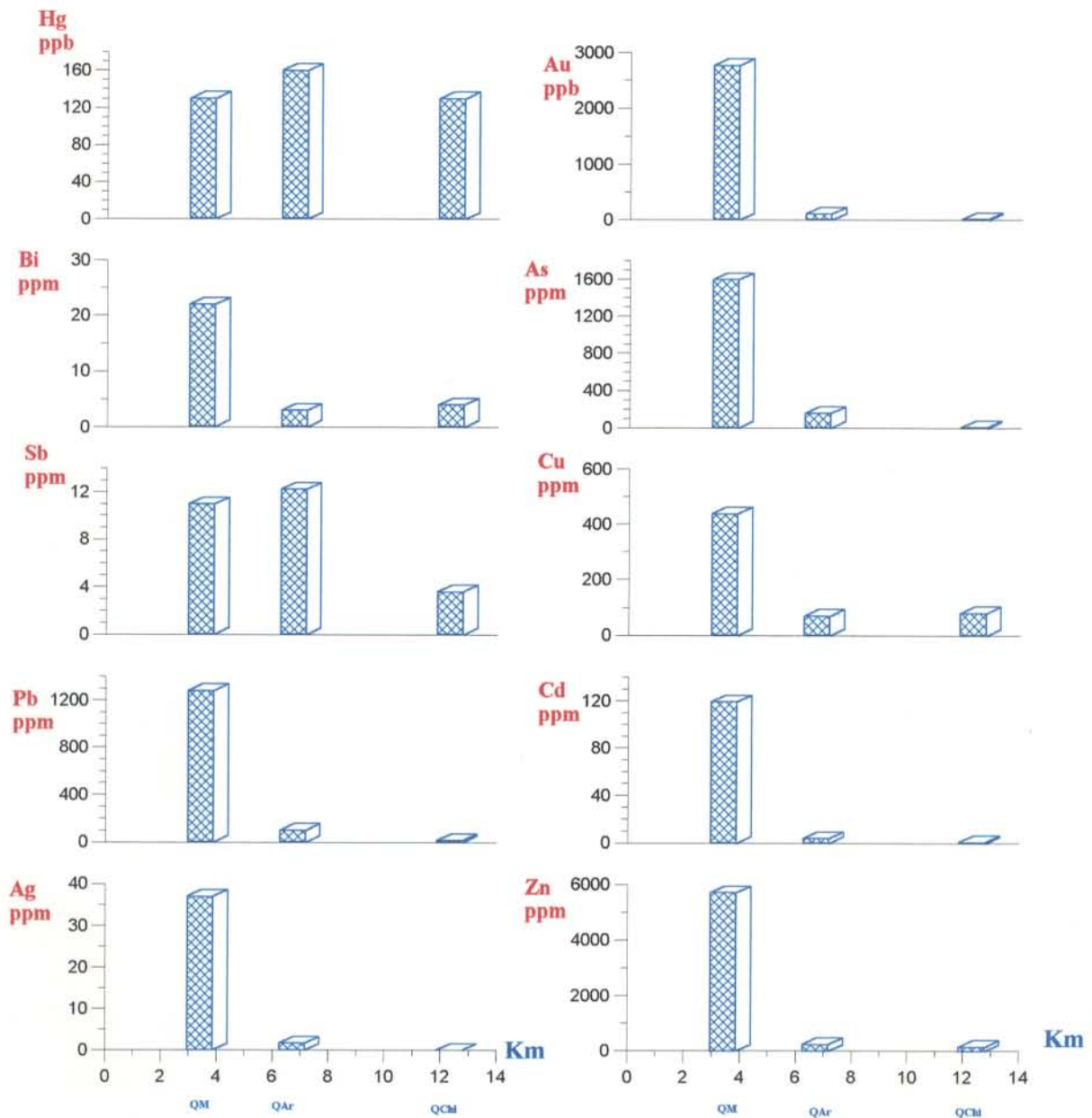


Figura 3.25 Comparação do nível de concentrações de Ag, Pb, Sb, Bi, Hg, Zn, Cd, Cu, As e Au em sedimentos dos riachos Marmato, Arquía e Chirapotó (verão). Para descrição detalhada da amostragem e identificação das amostras, ver Anexo A e Figuras 2.1 e 2.2.

A concentração de metais pesados no riacho Arquía acha-se acima da média de valores da média crustal e da média de valores para folhelhos, granitos, basaltos, sedimentos lacustres e sedimentos recentes de grandes rios, refletindo a influência da zona mineralizada existente em Arquía.

No riacho Arquía, assim como no riacho Marmato, o metal que se concentra em maior grau é Zn, seguido de As, Pb e Cu. Os sulfetos encontrados (pirita e esfalerita) no corpo mineralizado da zona de Arquía são a fonte principal dos metais pesados encontrados nos sedimentos deste riacho (Anexo D). Apesar da menor atividade mineira em Arquía, Hg e Sb estão em concentrações mais altas que em Marmato, mostrando maior abundância destes elementos nos corpos mineralizados desta área. Os demais metais apresentam-se em concentrações menores, refletindo atividade mineira menos intensiva que em Marmato e evidenciando a presença de menor número de mineralizações em Arquía.

No inverno, os sedimentos exibem maior acúmulo de metais, como reflexo das atividades de mineração mais intensas durante este período, fato que também concorda com as maiores concentrações transportadas no material em suspensão e com os maiores níveis de metais em solução para esta época.

O riacho Chirapotó exhibe níveis mais baixos de metais do que Marmato e Arquía, mas, apesar disso, os conteúdos de Zn (162 ppm), Cd (1 ppm), Bi (4 ppm), Sb (3,6 ppm), Au (20 ppb) e Hg (130 ppb), acham-se acima dos valores da média crustal e da média de valores para folhelhos, granitos, basaltos, sedimentos lacustres e sedimentos recentes de grandes rios). A presença de metais em Chirapotó indica ocorrências minerais isoladas, que se apresentam em sua zona de influência, fato que é corroborado pela presença de sulfetos nas amostras de rochas e sedimentos deste riacho (Anexo D).

Ao comparar os níveis de metais de Chirapotó com Marmato e Arquía (Figura 3.25), pode-se concluir que Chirapotó apresenta muito poucas ocorrências minerais e muito pouca influência antropogênica e, portanto, seus valores podem ser tomados como valores-base ou "background" para toda a região de Marmato.

Rio Cauca

Os resultados dos conteúdos totais para Au, Ag, Cu, Pb, Zn, As, Hg, Cd, Sb e Bi nos sedimentos do rio Cauca aparecem no Anexo E. A variação nos conteúdos de metais pesados nos sedimentos do rio Cauca (verão) apresentada na Figura 3.26.

A concentração dos metais na estação anterior à confluência do riacho Marmato é menor e, em geral, eles se acham dentro dos valores da média crustal e da média de valores para folhelhos, granitos, basaltos, sedimentos lacustres e sedimentos recentes de grandes rios, referidos por TUREKIAN & WEDEPOHL (1961), KRAUSKOPF (1982) e SALOMONS & FORSTNER (1984).

Em suas águas, as zonas Marmato e Arquía transportam ao rio Cauca metais em forma solúvel (Tabela 3.6) e em forma de minerais ou de complexos no material em suspensão, que produzido por erosão e/ou vertimento direto de rejeitos do processo de beneficiamento e de resíduos estéreis de rochas (ST 26099mgL⁻¹) (Tabela 1.1 e Anexo D), motivo pelo qual a concentração de metais pesados nos sedimentos do rio Cauca aumentaram depois da convergência dos riachos Marmato e Arquía (Anexo E).

Uma área de alta acumulação se apresenta depois do riacho Arquía (RCdAr), na qual os sedimentos do rio Cauca acham-se sensivelmente enriquecidos em metais pesados (Au 330ppb, Ag 8,8ppm, Cu 28 ppm, Pb 224 ppm, Zn 548ppm, As 256ppm, Hg 1520ppb, Cd 4ppm, Sb 11ppm) (AnexoE), fato explicável, porque neste ponto o rio forma meandros e a velocidade da drenagem diminui, permitindo a deposição e permanência de metais nos sedimentos.

Um aumento similar ao observado nos sedimentos apresentou-se nos níveis de metais em solução (Tabela 3.6) e de metais no material particulado do rio Cauca (Anexo E), após receber a carga dos afluentes da zona mineira.

Ao comparar os metais no rio Cauca com os metais em Águas Claras (valores-base locais para Marmato), observa-se que, no Cauca, os níveis são menores, confirmando que a zona de Marmato é uma zona mineralizada.

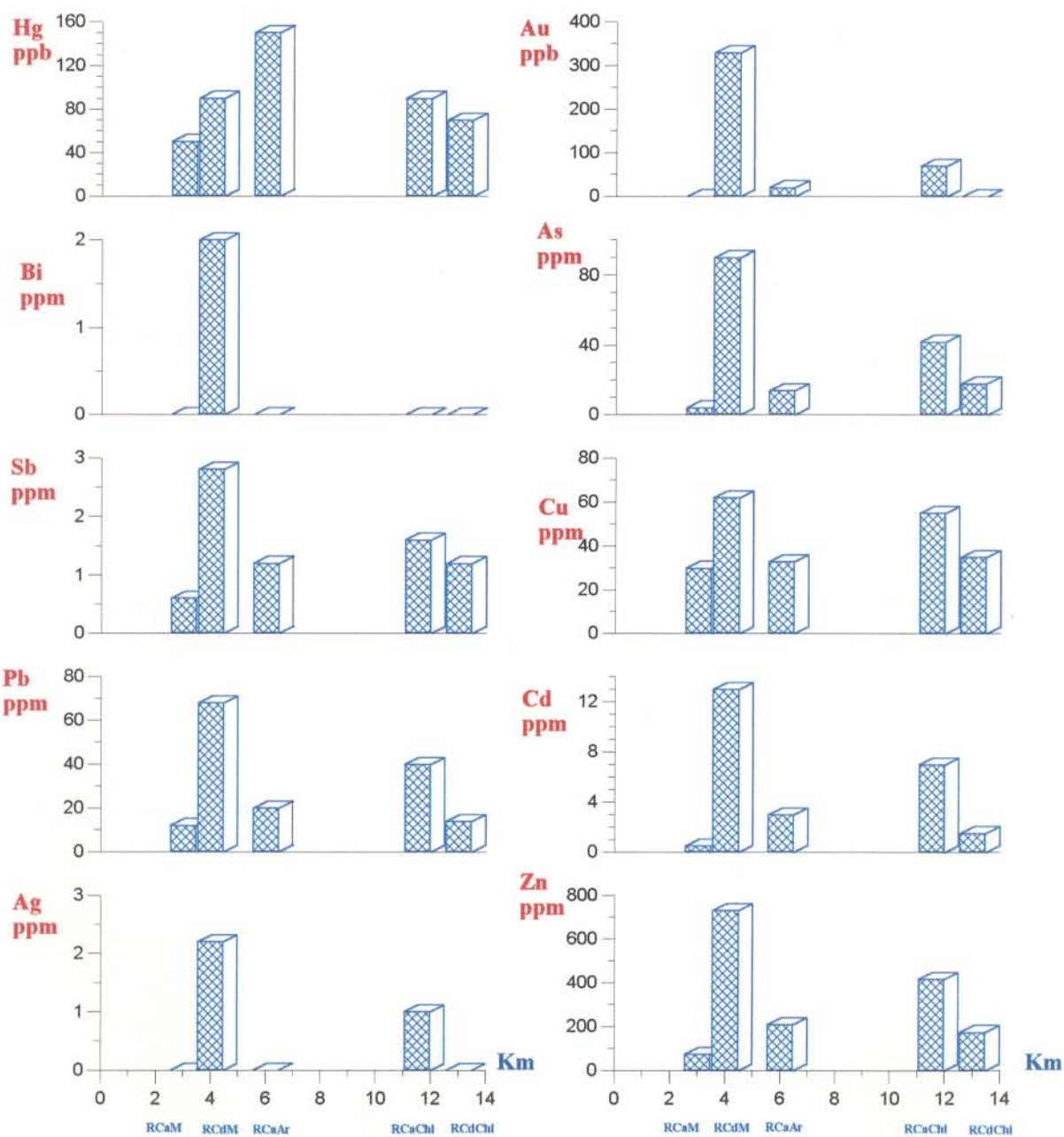


Figura 3.26 Variação das concentrações de Ag, Pb, Sb, Bi, Hg, Zn, Cd, Cu, As e Au em sedimentos do rio Cauca (verão). Para descrição detalhada da amostragem e identificação das amostras, ver o Anexo A e Figuras 2.1 e 2.2.

Em relação a Chirapotó (valores-base regionais), os sedimentos do rio Cauca se apresentam enriquecidos em Au, Pb, Zn, As, Hg e Cd no verão, evidenciando os aportes das zonas mineiras e confirmando os baixos níveis de metais em Chirapotó.

Metal	Au	Pb	Zn	As	Hg	Cd
EC/Qchi	16,5	4,9	4,5	9	1,1	13

$$EC/QChi = \text{Enriquecimento do Cauca em relação ao riacho Chirapotó} = CC/CQChi$$

onde:

CQC = Concentração no rio Cauca (ppb, ppm) (Tabela 3.7 e Anexo E)

$CQChi$ = Concentração no riacho Chirapotó (ppb, ppm) (Tabela 3.7 e Anexo E)

Os conteúdos de metais nos sedimentos do rio Cauca decrescem poucos quilômetros após haver recebido o aporte de todas as drenagens da zona mineira (Anexo E), devido à diluição com os aportes de outras zonas não-mineralizadas e, adicionalmente, pela vazão do rio Cauca (605,3-641,8m³/s). Os metais pesados são transportados rapidamente como íons em solução e como partículas em suspensão, fenômenos que são acelerados devido à velocidade das águas do Cauca nesta zona (lugar de alto declive do rio). Apesar disto, depois de Chirapotó e até o rio Armas, os sedimentos do rio apresentam concentrações para Zn, As e Cd (RCdChi: Zn 174 ppm, As 18 ppm, Cd 1,5 ppm, RCdArm: Zn 146 ppm, As 14 ppm, Cd 2 ppm), que estão acima da média crustal e da média de valores para folhelhos, granitos, basaltos, sedimentos lacustres e sedimentos recentes de grandes rios.

Nos sedimentos do rio Cauca, apresenta-se correlação positiva de Au com Ag, Pb, Zn, As, Bi, como reflexo da associação do ouro com os sulfetos provenientes dos corpos mineralizados da zona de Marmato. Não foi encontrada correlação de Cu e Ag com Fe como em Marmato, o que pode indicar que os sulfetos sofreram alguma transformação e/ou que existe uma fonte adicional à calcopirita e argentopirita para estes elementos. Aparece correlação significativa entre Ag e As, refletindo possivelmente a presença de pirargirita, como uma segunda fonte de Ag, associada com As (Tabela 1.1). Pela correlação significativa de Zn com Cd, confirma-se a presença de esfalerita rica cadmífera nos sedimentos do Cauca (Anexo D).

3.3.2.2 Material em suspensão (particulado)

Zona Mineira de Marmato e zonas adjacentes

Os conteúdos totais de Au, Ag, Cu, Pb, Zn, As, Hg, Cd, Sb e Bi, em material em suspensão das drenagens da zona mineira de Marmato e riacho Arquía, aparecem no Anexo E.

A variação de concentração desses metais (verão) está representada nos gráficos da Figura 3.27.

Enquanto os sedimentos atuam como reservatórios, onde os metais pesados se vão acumulando por precipitação gravimétrica ou co-precipitação, o material em suspensão carrega metais pesados, em forma de sulfetos, como metais livres ou aderidos a outras partículas e em forma de complexos (orgânicos e inorgânicos). Adicionalmente, a carga do material particulado reflete a concentração e a qualidade química dos minerais que estão sendo processados no momento da descarga na respectiva drenagem (Tabela 1.1 e Anexo D).

No verão, os metais no material em suspensão têm concentrações mais baixas se comparadas a sedimentos, fato que concorda com a menor intensidade das atividades mineiras nesta época. São exceções o Hg nos efluentes de processo (E1, E2) no riacho Marmato e o Sb no efluente E1 e no riacho Arquía (Anexo E e Figuras 3.23, 3.24 e 3.27). Este fato está de acordo com a origem fundamentalmente litológica atribuída a esses elementos, posto que os metais em material particulado dos efluentes refletem a composição química do material beneficiado no momento da descarga.

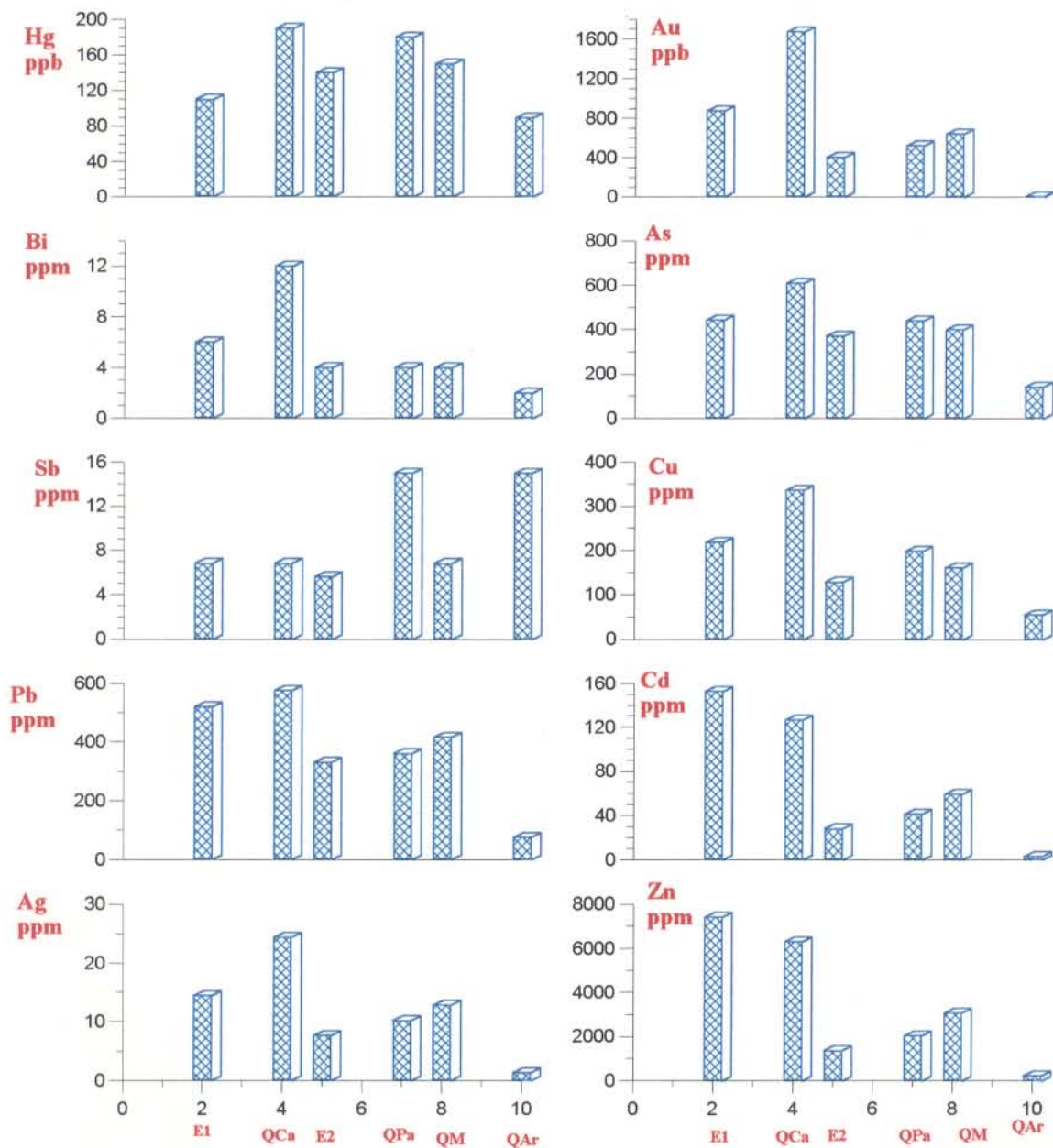


Figura 3.27 Variação das concentrações de Ag, Pb, Sb, Bi, Hg, Zn, Cd, Cu, As e Au em material particulado em suspensão, de diferentes drenagens de Marmato e do riacho Arquia (verão). Para descrição em detalhe da amostragem e identificação das amostras, ver Anexo A e Figuras 2.1 e 2.2.

No inverno, observou-se maior nível de concentração no material em suspensão, comparativamente aos sedimentos (Ag, Pb, Hg e Sb em DM1; Hg e Sb em Cascabel e Au, Ag, Pb, Hg e Sb em Marmato e Ag, Cu, Pb, Zn, Cd, Sb e Bi em Arquía), corroborando o fato de que, durante esta época, o transporte de metais pesados é favorecido, em forma de material particulado em suspensão. A diferença nos conteúdos das diversas drenagens retrata diferenças composicionais do material beneficiado e/ou erodido em cada uma das suas áreas de influência.

Os altos valores de metais em material em suspensão de Cascabel estão correlacionados com as altas concentrações de Ag, Zn, e Cd, encontradas em seus sedimentos (Figura 3.23) e são o reflexo dos minerais da zona Alta de Marmato (esfalerita cadmífera, galena bismutífera, arsenopirita, calcopirita) (Anexo E).

No riacho Pantanos, as concentrações mais altas são para Sb, As e Hg, o que se correlaciona com altas concentrações destes metais nos sedimentos dessa drenagem (Figura 3.23), revelando conteúdos altos de arsenopirita, Sb e Hg na mineralização da zona Baixa de Marmato.

O efluente E1 apresenta valores altos para $Zn > Pb > As > Cu > Cd > Ag > Sb > Bi > Au$ e $>Hg$, como indicação da atividade mineira na zona Alta de Marmato. A menor acumulação relativa dos metais Ag, Cu e Pb nos sedimentos deste efluente, quanto ao seu conteúdo no material particulado em suspensão, está relacionada com fenômenos de adsorção e solubilização, produzidos ao interagirem os aditivos de processo (aditivos inorgânicos - cal e bases halogenadas e orgânicos - cianetos e tenso-ativos), com os componentes próprios do depósito (sulfetos e componentes minerais da rocha) (Tabela 1.1 e Anexo D), interações que permitem a flutuação preferencial de uns metais e a sedimentação de outros. Isto se manifesta em altos níveis de metais em solução (Cu e Zn) e altas concentrações de metais no material particulado em suspensão. Os níveis de Zn são os maiores da zona, evidenciando a abundância de esfalerita nos corpos mineralizados da zona Alta e o aporte adicional de Zn residual do processo de beneficiamento (processo Merrill Crowe utilizando Zn metálico).

O material particulado do efluente E2 transporta Zn> As> Pb> Cu> Cd> Ag> Sb> Bi> Au e >Hg. Nesse efluente, os metais mostram níveis mais baixos em comparação com o efluente E1 e, ao mesmo tempo, sua concentração em sedimentos é muito maior que em material em suspensão, evidenciando acumulação gravimétrica de metais perto de sua fonte (Anexo E). A menor concentração de metais no material em suspensão pode ter sido favorecida pela maior eficiência do processo de beneficiamento, quando são liberados, em maior proporção, metais do minério beneficiado e, conseqüentemente, aumenta sua concentração em solução; adicionalmente, produz-se menor perda de Au e se otimizam as quantidades de Zn adicionado no processo, reduzindo portanto as perdas como Zn residual.

No riacho Marmato, apresentam-se valores intermediários para Ag, Cu, Zn e Hg, espelhando sedimentação gravimétrica de metais, antes de sua confluência neste riacho e solubilização e/ou diluição ao mesclarem-se as diferentes drenagens. A fonte principal dos metais pesados, que são transportados no material em suspensão, assim como para os sedimentos, acha-se nos minerais, especialmente sulfetos, presentes no depósito mineral de Marmato (pirita, esfalerita, galena, arsenopirita, calcopirita, pirrotita) e nas espécies químicas adicionadas durante a extração e processamento dos minerais auríferos (Anexo D).

No riacho Marmato observa-se um significativo aumento de metais no material particulado de inverno, refletindo maior erosão de material que concentra metais (drenagens e rejeitos de processo); adicionalmente, a maior vazão e a velocidade das diversas drenagens provenientes da zona mineira fazem com que diminua a sedimentação e concentração gravimétrica dos metais, do material em suspensão aos sedimentos.

O material em suspensão do riacho Arquía contém metais em concentrações inferiores aos do riacho Marmato, refletindo a menor atividade mineira e menor concentração de minerais sulfetados no depósito mineral dessa zona. O conteúdo de Sb (15 ppm) em material em suspensão e em sedimentos é apreciavelmente maior em Arquía em relação a Marmato, possivelmente devido a diferenças litológicas existentes, que mostram maior conteúdo deste metal na mineralização existente em Arquía. No inverno,

assim como no riacho Marmato, observa-se um aumento na concentração de metais totais, refletindo maior vazão e maior velocidade, desde a zona de exploração mineira até o lugar de amostragem, antes da sua confluência no rio Cauca.

No material em suspensão, Au correlaciona-se positivamente com Ag, Bi, Cu e As e a Ag com Cu, Pb, As e Bi, mostrando a associação desses metais com os minerais de sulfetos presentes no corpo mineralizado dessa zona (Anexo D, Figuras 3.7, 3.9, 3.10 e 3.15). Foi encontrada correlação significativa de Ag com Fe e As, Cu com Fe e Zn com Cd, mostrando sua associação nos sulfetos provenientes da mineralização (pirargirita, argentopirita, calcopirita e esfalerita rica em cádmio).

Rio Cauca

Marmato e Arquía aportam metais ao Cauca, em forma solúvel nas águas e como minerais ou complexos no material em suspensão, produzido por erosão e/ou vertimento direto de rejeitos do processo de beneficiamento e de resíduos estéreis de rochas ($ST\ 26099\ mgL^{-1}$) (Tabela 1.1 e Anexo D). Ao ingressarem no rio Cauca, os metais pesados sofrem fenômenos de precipitação, motivo pelo qual se acumulam nos sedimentos (Anexo E) e/ou se solubilizam e são transportados na forma de metais dissolvidos (Tabela 3.6) e/ou são carregados em forma de partículas em suspensão, sendo dispersados a grandes distâncias de sua fonte. A dispersão dos metais carregados das zonas mineiras é bastante rápida, devido ao gradiente topográfico existente nesta zona, possibilitando altas velocidades da vazão da drenagem. Ademais, a diluição e a dispersão dos metais é intensificada pela elevada vazão do rio, comparado com seus afluentes nesta zona (vazão do Cauca $605,3-641,8\ m^3/s$).

O material particulado do rio Cauca transporta metais pesados provenientes de múltiplas fontes, à montante e à jusante da zona mineira de Marmato. No material em suspensão do rio Cauca foram detectados Ag, Cu, Pb, Zn, As, Hg, Cd, Sb e Bi, em diferentes níveis de concentração (Anexo E). As

concentrações de Cu, Zn, Hg e Cd aumentaram nas estações localizadas à jusante de Marmato (RCdM) e Arquia (RCdAr), indicando o aporte de minerais provenientes das zonas mineiras.

3.3.3 Fração móvel (HC1 0,1N)

A fração móvel obtida mediante extração com ácido, evidencia que todos os metais pesados acumulados nos sedimentos, com exceção de Sb, Hg e Bi no caso do rio Cauca, apresentam disponibilidade e mobilidade potencial, para serem transferidos a outros compartimentos ambientais e/ou para serem assimilados pela biota e a fauna da zona mineira de Marmato, zona limítrofes e rio Cauca.

3.3.3.1 Sedimentos

Zona Mineira de Marmato e zonas Adjacentes

A fração móvel para Ag, Cu, Pb, Zn, As, Hg, Cd, Sb e Bi, em sedimentos das drenagens da zona mineira de Marmato e zonas adjacentes, aparecem no Anexo F. A média dos valores e as porcentagens de fração móvel são indicados nas Tabelas 3.8 e 3.9. Na Figura 3.28, compara-se a fração móvel de cada elemento com seus respectivos conteúdos totais.

Na maior parte dos casos, as porcentagens de fração móvel são mais baixas nas amostras coletadas no inverno, entretanto as concentrações totais sejam também inferiores nessa época, fato que possibilitaria maior extração, devido à maior disponibilidade de elemento de extração para os diversos elementos presentes. Este fato pode ser devido à diferença na composição química das espécies minerais, por exemplo, a presença de sulfetos pouco alterados, que provêm diretamente das frentes mineiras ou que foram preservados em camadas de sedimentos mais profundos e que foram descobertos pela erosão mais intensa nesta época. Cu e Ag em E2 e As em QAr constituem exceções.

Tabela 3.8 Média de valores da fração móvel de Ag, Cu, Pb, Zn, As, Hg, Cd, Sb e Bi.

Amostra	Ag(ppm) (LD=0,2)	Cu(ppm) (LD=1,0)	Pb(ppm) (LD=2,0)	Zn(ppm) (LD=1,0)	As(ppm) (LD=2,0)	Hg(ppb) (LD=10)	Cd(ppm) (LD=0,5)	Sb(ppm) (LD=2,0)	Bi(ppm) (LD=2)
Sedimentos - Marmato e áreas adjacentes - primeira amostragem (verão)									
Intervalo	3,2 -	11 -	59 -	1195 -	28 -	<10	24 -	<2	1,5 -
Marmato	12,8	209	5880	3270	74		67		25
QAc	11,5	59,5	354	2025	51	<10	37,5	<2	8,5
E1	6,3	28,5	355	2475	28	<10	44,0	<2	7
DM1	6,1	104	59	2685	31	<10	65,0	<2	1,5
QCa	7,6	61	732	3270	66	<10	67,0	<2	21
E2	3,2	11	5880	1195	58	<10	24,0	<2	25
DM2	12,8	209	196	2470	42	<10	39,0	<2	3
QPa	7,8	28	1220	1520	74	<10	30,0	<2	20
QM	6,8	43	646	1780	56	<10	33,5	<2	16
QAr	1,5	24	29	104	3	<10	3,3	<2	<2
QChi	0,4	30	8	50	<2	<10	0,5	<2	<2

LD - Limite de detecção

Tabela 3.9 Porcentagem de fração móvel de Ag, Cu, Pb, Zn, As, Hg, Cd, Sb e Bi

Amostra	Ag %	Cu %	Pb %	Zn %	As %	Hg %	Cd %	Sb %	Bi %
Sedimentos - Marmato e áreas adjacentes - primeira amostragem (verão)									
Intervalo	1,6 -	1,9 -	13,1 -	22,6 -	3,2 -	0	20,3 -	0	8,2 -
Marmato	92,8	61,1	58,8	90,1	14,2		80,4		90,9
QAc	43,4	31,8	53,2	58,2	6,9	0	55,1	0	85
E1	23,3	10,2	57,7	24,7	4,8	0	24,8	0	43,7
DM1	59,8	56,0	13,1	65,0	14,2	0	68,0	0	25
QCa	13,8	11,0	56,3	32,7	4,1	0	27,9	0	70
E2	3,2	1,9	58,8	22,6	4,1	0	20,3	0	8,2
DM2	92,8	61,1	35,6	90,1	3,2	0	80,4	0	37,5
QPa	17,3	4,5	50,8	29,7	4	0	27,1	0	90,9
QM	18,4	9,7	50,5	31,1	3,5	0	28,0	0	72,7
QAr	88,2	34,0	28,7	41,9	1,9	0	82,5	0	0
Qchi	100	37,0	50	30,8	0	0	50	0	0
Sedimentos - Marmato e áreas adjacentes - segunda amostragem (inverno)									
Intervalo	2,1 -	2,2 -	4,8 -	4,3 -	0,3 -	0	ND	0	12,5 -
Marmato	12,2	9,4	47,5	37,1	5,1				44,4
							ND		
DM1	12,2	9,4	4,8	37,1	5,1	0,	ND	0	12,5
QCa	6,3	7,4	41,8	7,8	1,9	0	ND	0	44,4
E2	3,4	3,8	25,4	5,8	0,9	0	ND	0	23,5
QPa	2,1	2,2	22,4	4,3	0,3	0	ND	0	17,6
QM	5	4,4	47,5	11,3	2,2	0	ND	0	37,5
QAr	8,3	17,2	11,1	11	3,2	0	ND	0	0

ND - Não determinado

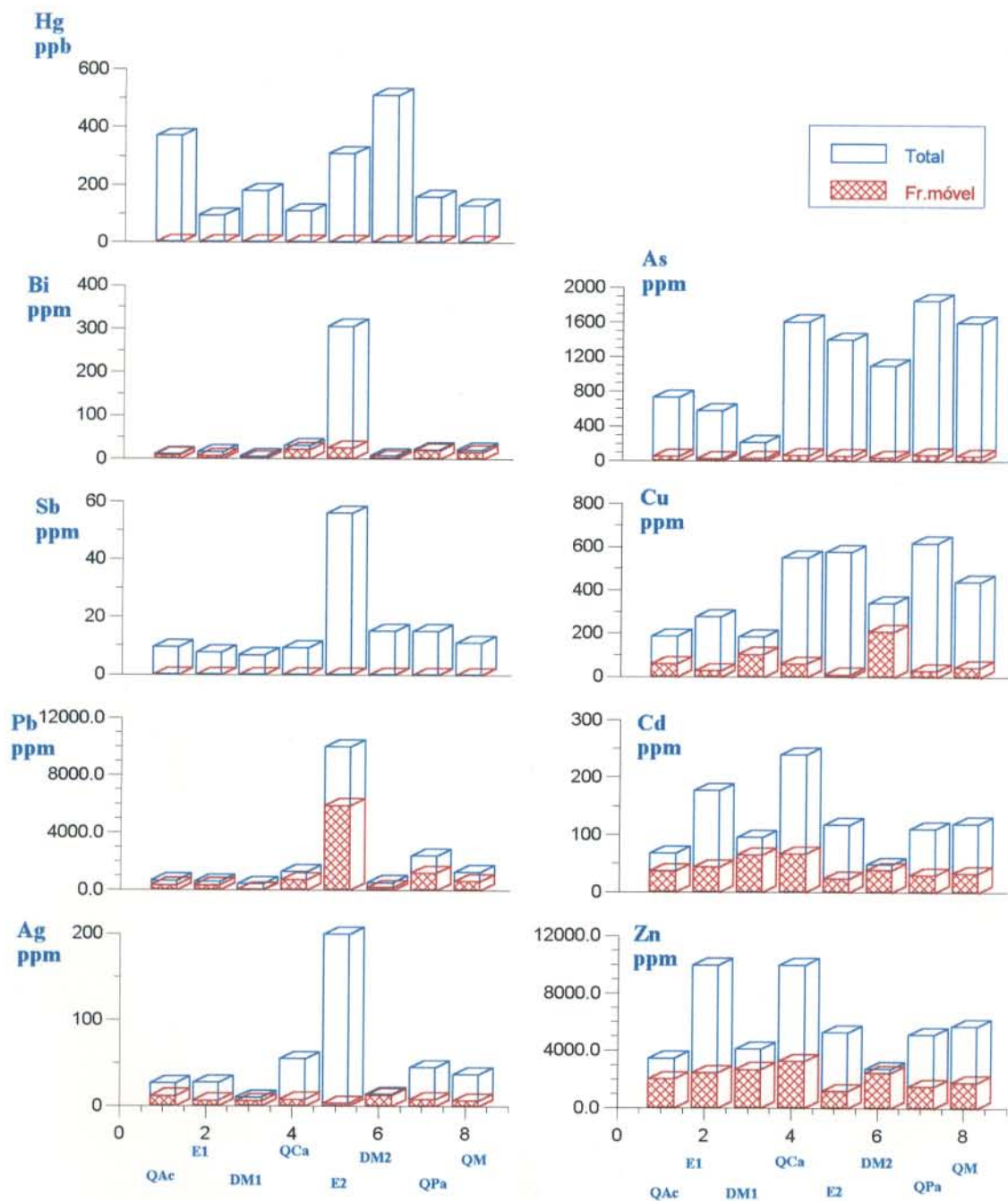


Figura 3.28 Comparação de fração móvel e conteúdos totais de Ag, Pb, Sb, Bi, Hg, Zn, Cd, Cu e As, em sedimentos das drenagens de Marmato (verão). Para a descrição detalhada da amostragem e identificação das amostras, ver Anexo A e Figuras 2.1 e 2.2.

O Sb e o Hg não são lixiviados em nenhum grau, em nenhuma das drenagens, revelando ligações bastante fortes e pouca degradação química dos seus componentes primários (sulfetos estáveis). Cu apresenta porcentagens de fração móvel menores que 11% em todas as drenagens, com exceção do riacho Águas Claras (31,8%) e das drenagens de mineração (DM1 56%, DM2 61,1%), mostrando estabilidade relativa de suas fontes (exemplo: calcopirita) e maior facilidade de extração nos sedimentos submetidos a drenagens mais ácidas, tais como as drenagens de mineração, nos quais as ligações foram enfraquecidas relativamente, por degradação química. Bi é o metal mais extraído nos riachos Águas Claras (85%), Cascabel (44,4-70%), Pantanos (17,6-90,9%) e Marmato (QM 37,5-72,7%), evidenciando degradação química de seus minerais primários (exemplo: galena bismutífera), o que origina espécies menos estáveis, que aumentam a mobilidade do Bi (espécies de intercâmbio, carbonatos e espécies ligadas à óxidos hidratados de Fe).

O riacho Águas Claras mostra porcentagens de fração móvel superiores a 30% para Bi, Zn, Cd, Pb, Ag e Cu, evidenciando que, embora as concentrações totais de metais em seus sedimentos sejam as mais baixas da zona, apresentam alta disponibilidade potencial para serem transferidos a outros compartimentos, e a biota. Isto pode ser devido a avançada degradação química que experimentam seus componentes, pois, em vista dos mais baixos aportes litológicos, por tanto podem degradar-se em maior extensão (oxidação, reação com carbonatos).

Em Cascabel, Pantanos e Marmato, as porcentagens de fração móvel são > 10% para Ag, Pb, Zn, Cd e Bi (verão), mostrando que suas fontes primárias (sulfetos e resistatos) sofreram degradação química e possuem alta disponibilidade para outros compartimentos e para os seres vivos. A alta mobilidade apresentada em Cascabel e Pantanos é compatível com o fato de que estes riachos recebem os aportes provenientes da primeira etapa do beneficiamento dos minerais (trituração), processo que aumenta sua área superficial e, portanto, sua reatividade e possibilidade de degradação.

Nos efluentes de processo E1 (zona Alta) e E2 (zona Baixa), o Pb apresenta a maior

disponibilidade (58% em ambos), evidenciando alta mobilidade desse elemento, que se apresenta em altas concentrações nos sedimentos desses efluentes (E2 2,3%), uma de cujas fontes é a galena (Anexo D). A maior mobilidade de Pb nesses efluentes pode ser explicada, se considera que é durante o processo de beneficiamento a galena se torna instável, seus metais se solubilizam, convertendo-se em íons, que posteriormente interagem com óxidos de Fe e carbonatos de drenagens do mesmo processo e, assim, aumenta sua disponibilidade.

As altas porcentagens de extração para Bi, Cd, Zn e Ag no efluente E1 mostram que podem ser liberados facilmente e em grandes quantidades, se ocorrerem mudanças propícias (especialmente de pH) no ambiente. A fonte principal desses elementos são os minerais, especialmente sulfetos, presentes na mineralização (pirita, esfalerita, arsenopirita, calcopirita, pirrotita), que sofrem oxidação parcial, fato que aumenta a solubilidade dos metais. No caso de Zn, suas concentrações também são aumentadas pelo Zn remanescentes do processo de beneficiamento. No efluente E2, devido às condições de pH (7,2), as espécies fonte de Bi e Ag não se degradam apreciavelmente e os elementos permanecem ligados a sulfetos e resíduos, de tal modo que, apesar de suas altas concentrações (Bi 306 ppm e Ag >200 ppm), as porcentagens de sua fração móvel são baixas (Bi 8,2% e Ag 3,2%).

Nas drenagens de mineração DM1 e DM2, as porcentagens de fração móvel são, em geral, elevadas (Ag 60 e 93%, Zn 65 e 90%, Cd 68 e 80%, Cu 56 e 61%), mostrando um enfraquecimento das ligações, devido ao maior avanço nos processos de meteorização química, fato que é propiciado pelo pH ácido, resultante da oxidação de sulfetos.

Nos riachos Arquía e Chirapotó, Hg, Sb e Bi não apresentaram nenhuma porcentagem de extração, enquanto que o As apresentou pequenas porcentagens de fração móvel (0-2%), confirmando a estabilidade das ligações destes elementos. A baixa mobilidade de metais, observada nesses riachos, deve-se às condições físico-químicas (pH 7,5-7,9 e T 24,4-25,3 °C), geológicas (mineralização) e de menor atividade mineira existentes nestas zonas.

No riacho Chirapotó, as porcentagens de fração móvel para os metais Cu, Pb, Zn e Cd, são bastante similares às apresentadas no riacho Águas Claras, mostrando propriedades físico-químicas e geológicas semelhantes nos dois riachos. Os resultados são muito lógicos, se considerarmos que essas são as drenagens que apresentam menores aportes antropogênicos por atividades de mineração, com a diferença de que, nos sedimentos do riacho Chirapotó, o nível de concentração de metais pesados é mais baixo, como resultado do menor número de ocorrências minerais em sua zona de influência.

Ao comparar a fração móvel nos riachos Marmato e Arquía, observa-se que o riacho Marmato apresenta as maiores porcentagens para Bi, Pb e As, ao passo que o riacho Arquía apresenta maiores porcentagens para Ag, Cd, Zn e Cu, o que evidencia que, apesar das menores concentrações totais no riacho Arquía para estes elementos, sua disponibilidade potencial para outros compartimentos ou para os seres vivos é maior. As diferenças observadas também revelam que, embora as principais fontes primárias de metais pesados em Marmato e Arquía sejam similares (minerais, especialmente sulfetos), os processos e interações em cada um deles são diferentes, devido às condições físico-químicas e geológicas particulares, que resultam em diferenças significativas na disponibilidade potencial dos elementos para outros compartimentos ambientais, e a biota.

Rio Cauca

Os conteúdos de fração móvel para os metais Ag, Cu, Pb, Zn, As, Hg, Cd, Sb e Bi nos sedimentos do rio Cauca aparecem no Anexo F. As porcentagens de fração móvel para cada um dos metais aparecem na Tabela 3.10. Na Figura 3.29 a fração móvel de cada elemento é comparada com seu respectivo conteúdo total.

Assim como em Arquía e Chirapotó, os metais Sb, Hg e Bi não são lixiviados em nenhum grau, demonstrando alta estabilidade dos seus compostos e resistência de suas ligações químicas, devido às condições físico-químicas existentes (pH 7,2-7,4 e T 26,9-29,7°C), as quais permitem que os aportes litológicos permaneçam sem degradar-se quimicamente, e comportam-se como minerais resistatos.

Tabela 3.10 Porcentagens de fração móvel de Ag, Cu, Pb, Zn, As, Hg, Cd, Sb e Bi.

Amostra	Ag %	Cu %	Pb %	Zn %	As %	Hg %	Cd %	Sb %	Bi %
Sedimentos - rio Cauca - primeira amostragem (verão)									
Intervalo	0 -	29 -	0 -	31,1 -	0 -	0	0 -	0	0
	40	53,3	70,6	44,8	14,3		33,3		
RCaM	0	53,3	0	43,2	0	0	0	0	0
RCdM	36,3	29	70,6	40,7	4,4	0	3,1	0	0
RCaAr	0	48,4	60	44,8	14,3	0	33,3	0	0
RCaChi	40	60	70	31,1	0	0	21,4	0	0
RCdChi	0	40	42,8	40,8	0	0	33,3	0	0
Sedimentos - rio Cauca -segunda amostragem (inverno)									
Intervalo	0 -	17,1 -	12,5 -	10,3 -	0 -	0	ND	0	0
	86	23,3	100	24,8	7				
RCaM	0	23,3	100	21	0	0	ND	0	0
RCdM	0	17,1	12,5	12,1	0	0	ND	0	0
RCaAr	0	18,9	25	10,3	0	0	ND	0	0
RCdAr	11,4	21,4	40,2	24,8	7	0	ND	0	0
RCdChi	0	20,5	66,7	10,3	0	0	ND	0	0
RCaArm	0	21,1	50	11	0	0	ND	0	0

ND - Não determinado

As porcentagens de fração móvel para os diferentes metais são mais baixas na estação localizada a montante da zona de Marmato, com exceção do Cu (23,3 e 53,3%) e o Pb no inverno (RCaM 100%). Apesar das condições físico-químicas existentes no Cauca, a porcentagem de fração móvel para Cu em todas as estações sobre o rio Cauca é relativamente alta, se comparada com a fração móvel deste metal na zona mineira de Marmato e evidencia outra fonte adicional a os sulfetos, na qual Cu apresenta enlaces mais fracos e/ou sofreu decomposição química, com o que se possibilita sua extração. Considerando que o rio Cauca recebe, a montante de Marmato, afluentes provenientes de zonas agrícolas cafeeiras, é possível que agroquímicos tais como o oxiclreto de cobre, freqüentemente utilizado no combate à ferrugem do café, seja uma segunda fonte importante de Cu nesse rio.

O Pb apresenta altas porcentagens de fração móvel, especialmente nas estações de amostragem localizadas a jusante da zona de Marmato (RCdM 70,6%, RCaAr 60%, RCaChi 70%), evidenciando os aportes da zona mineira e das emissões de veículos que transitam pela estrada paralela ao Cauca, os quais contribuem para aumentar a disponibilidade deste elemento a outros compartimentos, e a biota.

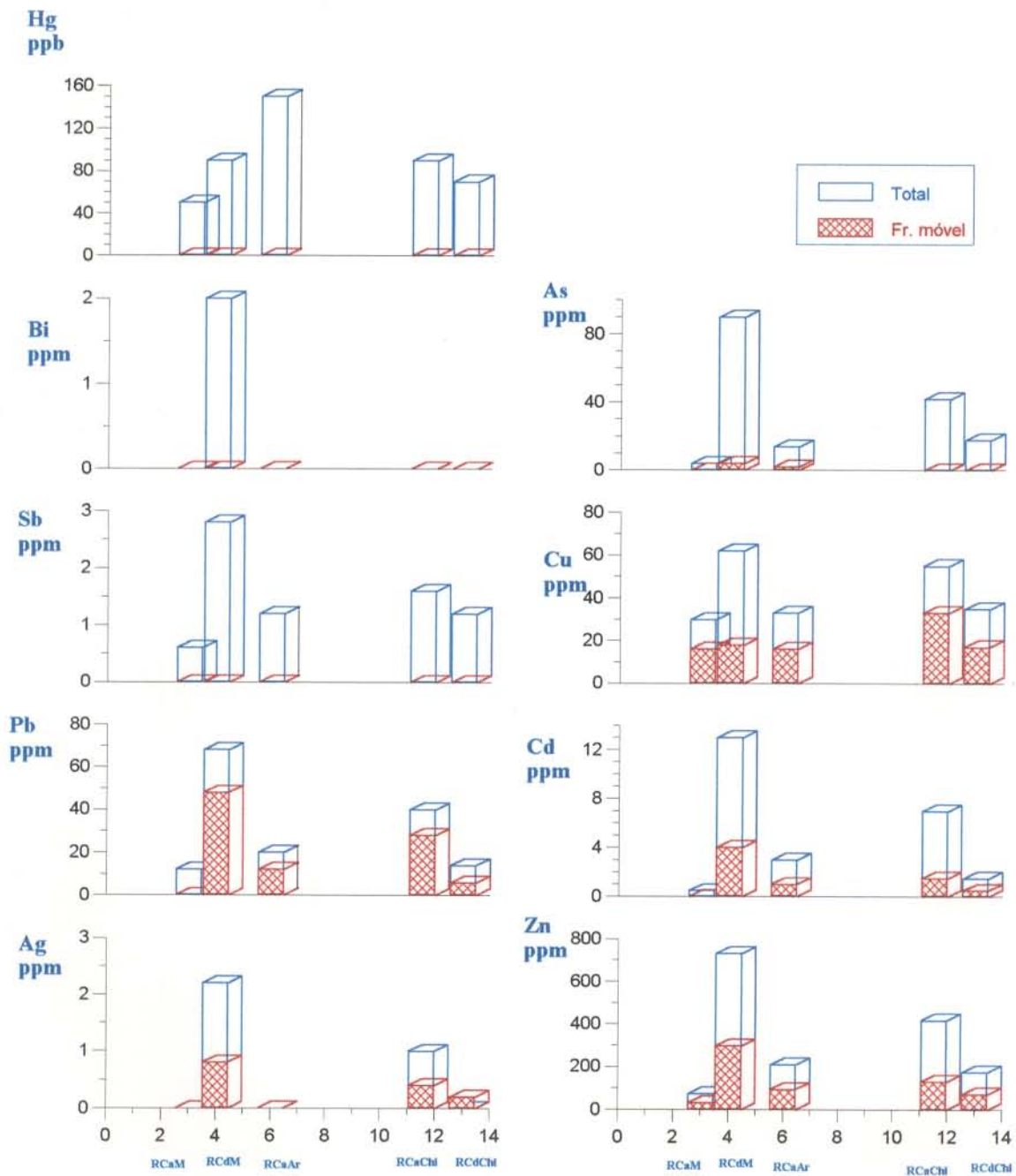


Figura 3.29 Comparação de fração móvel e conteúdo total de Ag, Pb, Sb, Bi, Hg, Zn, Cd, Cu e As em sedimentos do rio Cauca (verão). Para descrição em detalhe da amostragem e identificação das amostras, ver Anexo A e Figuras 2.1 e 2.2.

3.3.3.2 Material em suspensão

Zona Mineira de Marmato e Zonas Adjacentes

Os conteúdos de fração móvel para os metais Ag, Cu, Pb, Zn, As, Hg, Cd, Sb e Bi em material em suspensão aparecem no Anexo F. As porcentagens de extração ou fração móvel para cada um dos metais são apresentadas na Tabela 3.11. A comparação da fração móvel de cada elemento com seu respectivo conteúdo total está representada nos gráficos da Figura 3.30.

Tabela 3.11 Porcentagens de fração móvel de Ag, Cu, Pb, Zn, As, Hg, Cd, Sb e Bi.

Amostra	Ag %	Cu %	Pb %	Zn %	As %	Hg %	Cd %	Sb %	Bi %
Material particulado em suspensão - Marmato e áreas adjacentes - primeira amostragem (verão)									
Intervalo	28,9 -	10,6 -	56,7 -	39,2 -	5,2 -	0	37,3 -	0	75 -
Marmato	48,4	23,6	75,4	69,5	11,5		55,5		100
E1	40,3	17,4	75,4	39,2	6,8	0	37,6	0	100
QCa	31,2	16,0	61,8	40,1	5,2	0	38,2	0	91,7
E2	28,9	11,6	59,4	53,3	9,1	0	42,9	0	75
QPa	35,3	10,6	56,7	14,0	9,5	0	37,4	0	100
QM	48,4	23,6	72,1	69,5	11,5	0	55,5	0	100
QAr	85,7	32,7	28,9	40,5	1,4	0	57,1	0	0
Material particulado em suspensão - Marmato e áreas adjacentes - segunda amostragem (inverno)									
Intervalo	4 -	2 -	1 -	13,1 -	4,2 -	0	ND	0	12,5-
Marmato	18,9	3,1	74,4	75,2	9,8				33,3
							ND		
DM1	18,9	1,4	1	75,2	9,8	0	ND	0	16,7
QCa	9,5	1,1	19,5	13,1	4,2	0	ND	0	12,5
E2	4	3,1	74,4	28,9	5,2	0	ND	0	33,3
QM	10,5	2	31,1	25,7	4,9	0	ND	0	25
Qar	31,8	0	24	32,4			ND	0	0

ND - Não determinado

Na zona de Marmato, as porcentagens de metal móvel em material em suspensão são mais altas, em comparação com esta fração nos sedimentos correspondentes, mostrando maior mobilidade e disponibilidade potencial destes metais, a partir do material em suspensão, para outros compartimentos, a flora e a fauna. Este fato merece especial atenção, posto que os metais aportados no material em suspensão são os que podem sofrer maior dispersão ao entrar no rio Cauca, no qual, devido à velocidade e a vazão de sua águas, podem ser transportados rapidamente a grandes distâncias à jusante de Marmato.

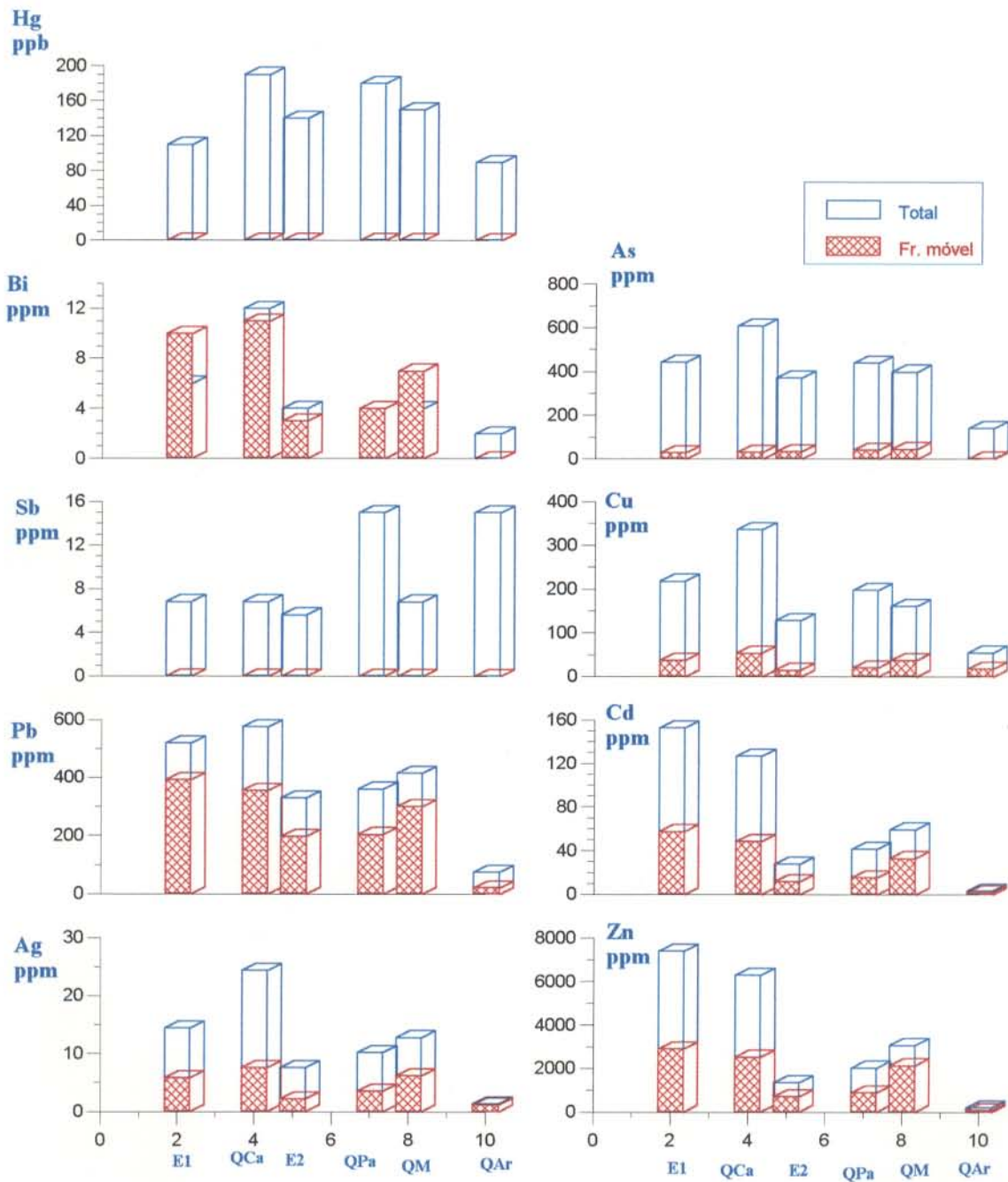


Figura 3.30 Comparação entre a fração móvel e o conteúdo total de Ag, Pb, Sb, Bi, Hg, Zn, Cd, Cu e As em material em suspensão das drenagens da zona de Marmato e adjacentes (verão). Para descrição detalhada da amostragem e identificação das amostras, ver Anexo A e Figuras 2.1 e 2.2.

As amostras coletadas durante o inverno apresentaram porcentagens mais baixas de fração móvel, do que as de verão, independentemente da quantidade e qualidade dos metais, indicando aporte de material menos intemperizado. O menor tempo de residência dos metais nos sistemas correspondentes faz com que se operem menos interações e processos, de tal modo que os metais permanecem ainda na estrutura dos minerais primários, os sulfetos e resistatos.

Assim como nos sedimentos, Sb e Hg não apresentam nenhum grau de extração. As apresenta as menores porcentagens de fração móvel (5,2-11,5%), enquanto que Bi (75-100%) é Pb (56,7-75,4%), são os metais que apresentam maior disponibilidade potencial. As porcentagens mais altas de fração móvel aparecem no material em suspensão dos riachos Marmato e Arquía, que, assim, conduzem ao rio Cauca apreciáveis quantidades de metais pesados em forma de material particulado em suspensão, metais que, por sua vez apresentam apreciável mobilidade e disponibilidade potencial para outros compartimentos ambientais, como a biota.

Rio Cauca

Os conteúdos da fração móvel para os metais Ag, Cu, Pb, Zn, As, Hg, Cd, Sb e Bi no material em suspensão do rio Cauca (inverno) aparecem no anexo F. As porcentagens de fração móvel aparecem na Tabela 3.12.

Tabela 3.12 Porcentagens de fração móvel de Ag, Cu, Pb, Zn, As, Hg, Cd, Sb e Bi.

Amostra	Ag %	Cu %	Pb %	Zn %	As %	Hg %	Sb %	Bi %
Material particulado em suspensão - rio Cauca - segunda amostragem (inverno)								
Intervalo	0 - 100	27,7 - 46,2	57,1 - 100	22,4 - 41,2	0 - 16,7	0	0	0
RCaM	0	46,2	57,1	41,2	0	0	0	0
RCdM	0	35,6	100	23,2	0	0	0	0
RCdAr	0	33,3	100	22,4	16,7	0	0	0
RCdChi	100	27,7	66,7	28,7	0	0	0	0

Os metais Hg, Sb e Bi, assim como nos sedimentos, não apresentaram fração móvel no material em suspensão do rio Cauca. As maiores porcentagens de fração móvel foram para o Pb (57,1-100%), seguido pelo Cu e Zn e, em menor proporção, o As.

A maior disponibilidade apresentada pelo Cu e Pb no material em suspensão do rio Cauca, em comparação com Marmato e Arquía, correlaciona-se com a maior fração móvel apresentada para esses elementos nos sedimentos correspondentes, confirmando, para esses metais, várias fontes adicionais à dos sulfetos provenientes das zonas mineiras (agroquímicos para Cu e emissões de gasolina para Pb). As altas porcentagens de fração móvel apresentadas (Cu, Pb e Zn), permitem concluir que o rio Cauca é portador de metais pesados no material em suspensão, os quais apresentam alta mobilidade e disponibilidade potencial também para compartimentos, biota e fauna.

3.3.4 Especificação geoquímica em sedimentos e material em suspensão

Os conteúdos de cada fração para os elementos Cu, Pb, Zn, Cd, Sb e Bi aparecem no Anexo G e as respectivas porcentagens são apresentadas na Tabela 3.13.

Tabela 3.13 Especificação química (% de extração) (continua)

Amostra	F1 % Trocável	F2 % Carb	F3 % Redut	F4 % M.Org	F5 % Resid	F1 % Trocável	F2 % Carb	F3 % Redut	F4 % M.Org	F5 % Resid
	Cu					Pb				
QAc	6,13	6,13	7,38	7,38	72,98	0,03	1,94	15,02	0,5	82,51
E2 (MS)	0	0	18,75	25	56,25	0,22	7,8	75,05	0,36	16,57
QM	0	0	4,81	4,98	90,21	0,03	9,87	64,53	0,29	25,28
QM (MS)	0	0	3,81	3,81	92,38	0,08	7,46	55,62	0,22	36,62
QAr	0	0	24,64	11,45	63,91	0,23	0	13,31	1,16	85,3
RCaM	1,12	1,12	24,62	24,62	48,52	1,5	0	92,6	5,9	0
RCdChi	0	0	20,38	20,38	59,24	1,32	0	88,5	10,18	0
RCdChi (MS)	0	0	19	19	62	3,3	0	86,08	10,62	0
RCaArm	0	0	20,09	20,96	58,95	6,45	0	80,65	12,9	0

Tabela 3.13 Especificação geoquímica (% de extração) (conclusão).

Muestra	F1 % Trocáv	F2 % Carb	F3 % Redut	F4 % M.Org	F5 % Resid	F1 % Trocáv	F2 % Carb	F3 % Redut	F4 % M.Org	F5 % Resid
	Zn					Cd				
QAc	5,85	1,68	10,25	56,92	25,3	14,43	4,38	4,38	15,46	61,35
E2 (MS)	0,06	8,28	18,36	63,96	9,34	4,04	14,8	14,8	28,25	38,11
QM	1,38	4,11	12,92	56,51	25,08	11,73	7,2	7,2	13,87	60
QM (MS)	0,04	5,02	28,85	49,77	16,32	12,2	16	16	24,4	31,4
QAr	2,32	4,53	33,23	13,1	46,82	4,94	13,58	13,58	34,57	33,33
RCaM	0,79	4,72	39,37	15,75	39,37	12,5	0	0	12,5	75
RCdChi	0	17,35	40,82	34,69	7,14	3,44	6,9	6,9	0	82,76
RCdChi (MS)	0	9,4	28,9	20	41,7	0	6,45	6,45	0	87,1
RCaArm	0	5,19	22,96	20,74	51,11	0	0	0	0	100
	Sb					Bi				
QAc	0	20,28	1,14	0	78,58	0,55	13,40	65,13	0	20,92
E2 (MS)	0	29,97	4,86	0	65,17	2,61	40,6	52,22	0	4,57
QM	2,16	39,92	4,38	13,62	39,92	0,67	17,27	73,61	5,31	3,14
QM (MS)	0	34,99	12,12	0	52,89	0	23,23	53,73	0	23,04
Qar	0	13,57	0	0	86,43	0	49,64	18,25	0	32,11
RCaM	0	0	0	0	100	0	0	74,07	0	25,93
RCdChi	0	35,21	0	0	64,79	0	72,16	20,62	0	7,22
RCdChi (MS)	0	6,33	0	0	93,67	0	30,46	0	0	69,54
RCaArm	0	29,82	0	0	70,18	0	43,4	13,6	0	43

MS - Material em suspensão

F1 - trocável, F2 - associado a carbonatos, F3 - Associado às formas redutíveis, F4 - Associado à matéria orgânica, oxidáveis, sulfetos, F5 - associado à fração residual.

3.3.4.1 Cobre

Na zona de Marmato, zonas adjacentes e rio Cauca, Cu está associado, principalmente, à fração residual (Figura 3.31). Uma situação similar foi encontrada para Cu em sedimentos fortemente enriquecidos em metais pesados, de Los Angeles Harbor, fato que foi explicado pela formação de sulfetos estáveis durante a especiação da amostra, devido ao tratamento com ditionito-citrato (GUPTA & CHEN, 1975). No esquema de extrações seletivas aplicado às amostras de Marmato, não foi utilizado o par ditionito-citrato, portanto a presença de Cu na fase residual deve-se, fundamentalmente, ao aporte litológico de sulfetos estáveis (calcopirita), que permanecem nos sedimentos e sofrem maior enriquecimento, devido à lixiviação das fases menos estáveis. A presença de alta porcentagem de Cu associado à fração residual no rio Cauca segue o padrão observado para diferentes metais em rios e drenagens, que apresentam pouca ou nenhuma contaminação (FORSTNER & WITTMANN, 1983).

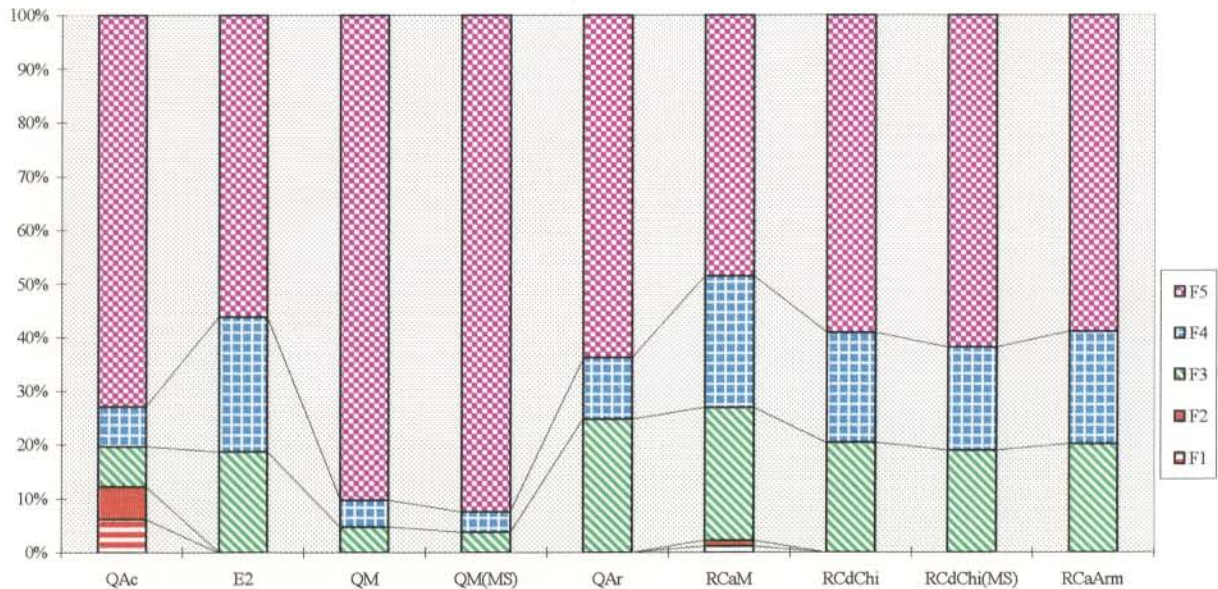


Figura 3.31 Especiação química para Cu em sedimentos e material em suspensão.

O Cu trocável e o Cu associado a carbonatos aparecem somente no riacho Águas Claras e no rio Cauca antes da afluição do riacho Marmato (RCaM), mostrando maior aporte antropogênico, por exemplo oriundo de resíduos agroquímicos e maior facilidade de lixiviação e disponibilidade de Cu nos sedimentos dessas drenagens.

Em Águas Claras, condições-base local para Marmato, o Cu encontra-se em alta porcentagem associado à fração residual que permanece sem degradar-se (minerais resistatos), devido às condições físico-químicas presentes (pH 7,5 e T 21,6°C). O Cu trocável (F1) e Cu associado a carbonatos (F2) encontram-se em porcentagens mais altas do que as das demais drenagens da zona, fato que se correlaciona com a alta porcentagem de fração móvel encontrada para este elemento, nos sedimentos desta drenagem e que evidencia aportes antropogênicos de Cu, provavelmente derivados de resíduos de degradação de agroquímicos comumente utilizados em zonas cafeeiras (oxicloreto de Cu para eliminação da ferrugem). O Cu também está associado (co-precipitado ou adsorvido) a óxidos hidratados de Fe e Mn e ligado a formas oxidáveis, especialmente sulfetos provenientes das mineralizações existentes nesta zona.

Em sedimentos e material em suspensão de Marmato, O Cu está associado, principalmente, aos minerais resistatos provenientes das unidades litológicas da área de Marmato; em menores porcentagens, existe o Cu associado a sulfetos (<2% de calcopirita na mineralização) e à matéria orgânica. Devido às condições de neutralidade existentes nessa drenagem (pH 6,2-7), há pouca sorção de Cu a óxidos hidratados de Fe e Mn. A oxidação dos sulfetos provenientes do depósito de Marmato propicia a lixiviação das formas mais solúveis e faz com que se acumulem e permaneçam nos sedimentos as formas residuais, que são mais resistentes à degradação física ou química.

No material em suspensão do efluente E2, aparece maior porcentagem de Cu associado a óxidos hidratados de Fe. Este fato produzido pela solubilização de metais durante o processo de cianetação e sua posterior floculação e sorção em óxidos hidratados de Fe resultantes do mesmo processo, fato que é altamente favorecido pelo pH (>10,5), que se mantém nas soluções lixiviantes. O Cu associado a formas

oxidáveis e sulfetos é também maior, porque os minerais (residuais não-lixiviados), têm menos tempo de interação com complexantes e resíduos do processo de beneficiamento e permanecem como espécies de Cu não degradadas.

Em Arquía, o Cu se acha associado, principalmente, a formas residuais, a formas redutíveis, em menor proporção existe Cu associado à formas oxidáveis e sulfetos, e não se apresenta Cu trocável, nem Cu unido a carbonatos. Isto mostra aporte litológico de minerais resistatos de Cu, interação do Cu com óxidos hidratados de Fe e pouco aporte por outras atividades antropogênicas (diferentes de mineração).

Em sedimentos e material em suspensão do rio Cauca, o Cu apresenta-se ligado, principalmente, à fração residual, às formas redutíveis e oxidáveis. À montante da zona mineira (RCaM), a porcentagem de Cu residual é mais baixo, e se apresenta Cu trocável, como reflexo de aporte antropogênico diferente do proveniente das atividades mineiras, provavelmente originado pelos resíduos degradados de agroquímicos (oxicloreto de Cu), utilizados em zonas cafeeiras que margeiam o rio Cauca, à jusante de Marmato.

3.3.4.2 Chumbo

O Pb está enriquecido na fração associada a formas redutíveis e, em menor proporção, acha-se associado a formas residuais (galena) (Figura 3.32). O Pb trocável apresenta-se em todas as drenagens da zona e, especialmente, no rio Cauca, embora em porcentagens bastante baixas, evidenciando a presença de apreciáveis quantidades de Pb antropogênico, que é facilmente lixiviável e disponível, dos sedimentos e material em suspensão, a outros compartimentos e para os seres vivos.

Em Águas Claras, o Pb encontra-se também fortemente associado a minerais resistatos provenientes das unidades litológicas da área. O Pb associado a formas oxidáveis e sulfetos está em baixa porcentagem, em correspondência com a baixa proporção de galena na mineralização de Marmato (<2%, segundo BOTERO & ZULUAGA, 1980; MORA & CUELLAR, 1982; LOPEZ, 1993). Embora em

pequena porcentagem, existe Pb unido a carbonatos e Pb trocável, refletindo a formação de fases carbonatadas e a presença de Pb antropogênico, que pode ser facilmente liberado.

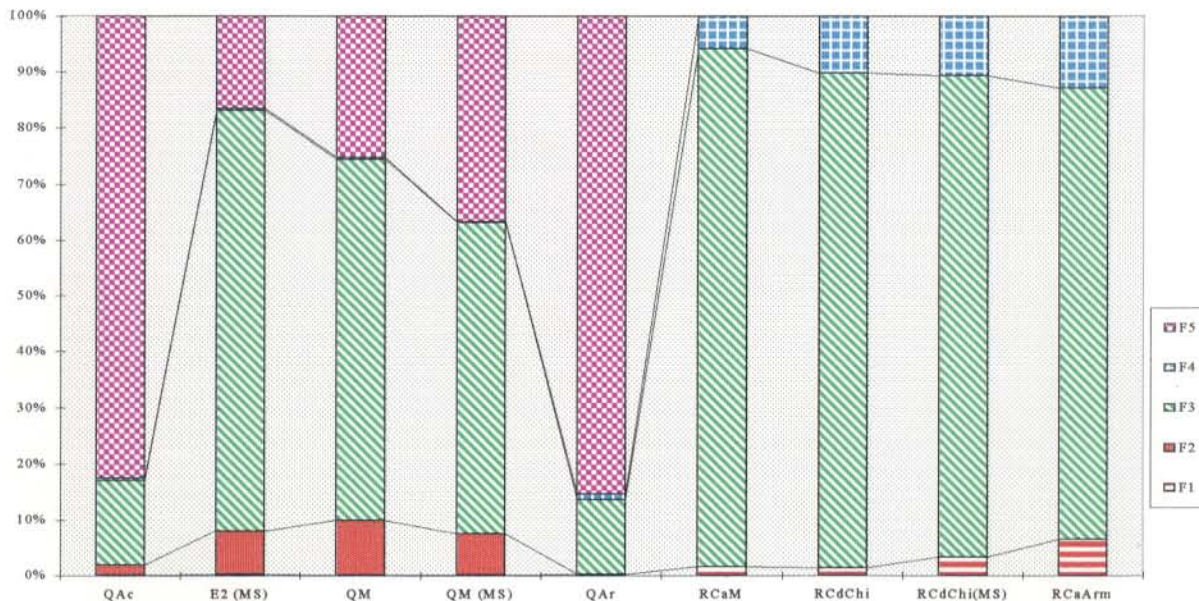


Figura 3.32 Especiação química para Pb em sedimentos e material em suspensão.

Em Marmato, a maior porcentagem corresponde ao Pb unido a óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, fato que se explica pela alta porcentagem de Fe presente (21,3%) e pela facilidade de adsorção e coprecipitação de metais com os óxidos deste elemento. O Pb associado a formas residuais é sensivelmente baixo, indicando baixo acúmulo de minerais resistentes ricos em Pb, nos sedimentos de Marmato e, portanto, maior disponibilidade e mobilidade potencial desse elemento. O Pb associado às formas oxidáveis e sulfetos é notavelmente baixo, mostrando baixa proporção de galena na mineralização de Marmato (<2%), e sugerindo que esse sulfeto sofreu degradação química.

O material em suspensão do riacho Marmato exhibe padrão de especiação para Pb muito similar aos sedimentos, no entanto apresenta um aumento em Pb, associado às formas residuais em detrimento de Pb relacionado às formas redutíveis. Este fato é possível, devido a interação entre compostos e soluções residuais, o que produz co-precipitação dos metais dissolvidos ou adsorvidos a óxidos e hidróxidos, antes de confluir em Marmato e enriquecimento de formas residuais.

O Pb solubilizado durante o beneficiamento acha-se disponível para ser adsorvido ou floculado em óxidos hidratados de Fe, processo que é favorecido pelo pH (>10,5) das soluções de cianetação, fato que se reflete na alta porcentagem de Pb associado às formas redutíveis, apresentada no efluente E2.

Em Arquia, o Pb está associado, principalmente, às formas residuais e à fração redutível, evidenciando aporte litológico e sua associação com óxidos hidratados de Fe. Apresenta-se uma pequena porcentagem de Pb, associado a formas oxidáveis e sulfetos e, do mesmo modo, à fração trocável, refletindo a presença de galena e mostrando aportes antropogênicos nessa drenagem.

No Cauca, não se apresenta Pb associado a carbonatos, nem a formas residuais e, pelo contrário, encontra-se altamente enriquecido na fração redutível, o que confirma a importância dos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn como concentradores e carregadores de Pb, devido à sorção específica de chumbo em hidróxidos de ferro (JENNE, 1968). Em porcentagens apreciáveis, apresenta-se Pb trocável, originado principalmente por aportes antropogênicos, derivados especialmente das emissões de automotores que transitam pela estrada que margeia, num amplo setor, o curso do rio Cauca. O Pb associado a formas oxidáveis e sulfetos, aumentam-se à jusante de Marmato, refletindo acumulação de Pb associado a minerais de sulfeto aportados pela zona mineira (galena).

3.3.4.3 Zinco

O Zn em Marmato acha-se associado, principalmente, a formas oxidáveis e sulfetos, como reflexo da alta porcentagem de esfalerita presente nos corpos mineralizados da zona de Marmato (segundo mineral em importância depois da pirita), ao passo que no rio Cauca e no riacho Arquía a maior porcentagem de Zn relacionado à fração redutível (Figura 3.33). É apreciável o teor de Zn associado a formas redutíveis, mostrando a facilidade de adsorção de Zn em óxidos e hidróxidos de Fe, compostos cuja presença é favorecida pela disponibilidade de Fe no sistema (5,6 % no rio Cauca - > 25% em Marmato) e pelas condições de pH existentes (6,7-7,5).

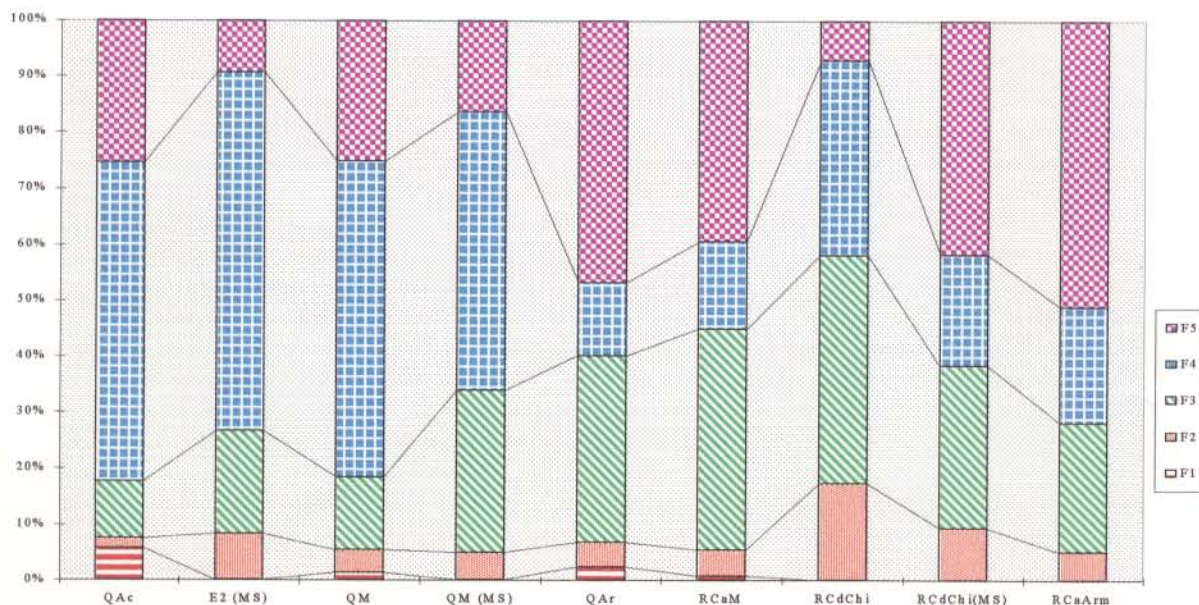


Figura 3.33 Especiação química para Zn em sedimentos e material em suspensão.

O Zn trocável se apresenta em Marmato, Arquía e no rio Cauca, antes da confluência das drenagens da zona mineira (RCaM), mostrando aporte antropogênico desse metal, devido aos procesos mineiros (mineração e beneficiamento) e por outras atividades diferentes da mineração (resíduos domésticos). O Zn associado a carbonatos é notável em todas as drenagens, especialmente no rio Cauca,

refletindo a alta estabilidade e afinidade do Zn com as fases carbonatadas nas condições de Eh e pH existentes em águas superficiais (JENNE, 1968). O Zn associado a fases residuais está relativamente baixo, o que confirma seu enriquecimento devido, fundamentalmente, às atividades antropogênicas.

Em Águas Claras, a presença de esfalerita e a afinidade de Zn por espécies orgânicas (JENNE, 1968) refletem-se na alta porcentagem de Zn associado a fases oxidáveis e sulfetos. O Zn trocável está em nível alto, confirmando seu aporte antropogênico (fração móvel de 58,2%) e, conseqüentemente, maior disponibilidade deste elemento para outros compartimentos.

Em sedimentos e material em suspensão de Marmato, as reações de precipitação e sorção que ocorrem nas drenagens da zona mineira e a presença de Zn solúvel (residual do processo Merrill Crowe), fazem com que o Zn precipite e se acumule como carbonato (alta estabilidade). Do mesmo modo, por processos de adsorção e floculação, Zn se une a óxidos e hidróxidos de Fe presentes nesta drenagem.

No efluente E2, as apreciáveis quantidades de esfalerita e a presença de Zn metálico, residual do processo de beneficiamento e com alto potencial de oxidação, incrementam Zn associado a sulfetos e a fases oxidáveis.

Os sedimentos de Arquía acumulam Zn litológico (resistatos) e Zn associado a óxidos e hidróxidos de Fe. O Zn trocável é maior do que em Marmato, o que está de acordo com a maior porcentagem de fração móvel de Zn nessa drenagem.

À montante de Marmato, evidencia-se aporte litológico de Zn (fases residuais) e a ocorrência de processos de adsorção de Zn em óxidos e hidróxidos de Fe e Mn. Em pequena porcentagem, apresenta-se Zn associado a compostos oxidáveis (possivelmente a complexos orgânicos), Zn em forma de sulfeto e Zn ligado a carbonato. À jusante de Marmato, em correspondência com o aporte de Marmato, aumenta o Zn associado a óxidos e hidróxidos de Fe, ou associado a sulfetos e oxidáveis e o ligado a carbonatos. Na última estação de amostragem, à jusante de Marmato, o rio assimila os aportes da zona mineira e diminui a disponibilidade e mobilidade do Zn e, em conseqüência, as espécies principais de Zn são as que estão

associadas às fases residuais e às que estão relacionadas com a fração redutível. Como resultado do aporte da zona mineira, permanece o Zn associado às formas oxidáveis e sulfetos.

3.3.4.4 Cádmio

O Cd encontra-se associado, principalmente, a fases residuais (sulfetos), no entanto, sua forma trocável é apreciável em Marmato e no rio Cauca, antes de Marmato (Figura 3.34). Este fato concorda com a alta disponibilidade encontrada para este elemento em ambiente aquático; por exemplo, a porcentagem de Cd trocável (18%), encontrada em sedimentos do rio Rin (FÖRSTNER & WITTMAN, 1983). O Cd associado a carbonatos aparece em Marmato, Arquía e em algumas estações sobre o rio Cauca, confirmando a afinidade e estabilidade de Cd-carbonatos em ambientes aquáticos superficiais (JENNE, 1968). É evidente a associação de Cd com espécies oxidáveis e sulfetos, fato que se correlaciona com o aporte de esfalerita cadmífera, proveniente do corpo mineralizado de Marmato.

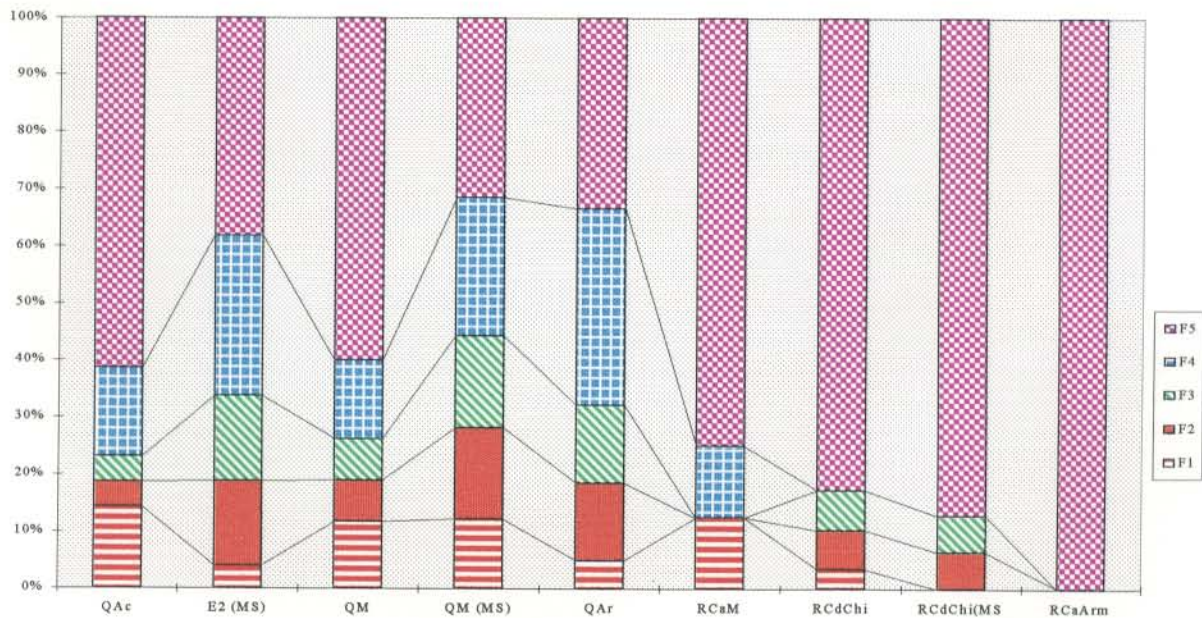


Figura 3.34 Especiação química para Cd em sedimentos e material em suspensão.

Em Águas Claras, existe acumulação de minerais residuais, aos quais acha-se associado Cd, com alta disponibilidade (Cd trocável e fração móvel), cuja fonte pode estar relacionada com fertilizantes agrícolas (fosfatos) utilizados na zona e em resíduos domésticos (pinturas, utensílios, etc.). Também o Cd apresenta-se associado a sulfetos provenientes do corpo mineralizado da zona (especialmente esfalerita cadmífera).

O modelo de especiação de Cd em Marmato revela disponibilidade a partir da sua fração trocável, associação a formas oxidáveis e sulfetos e acumulação das suas formas mais estáveis na fração residual. Por outro lado, o material em suspensão de Marmato transporta espécies de Cd tornando-o mais facilmente disponível para outros compartimentos, fato que se reflete no incremento de Cd trocável, Cd ligado a carbonatos, Cd associado a óxi-hidróxidos de Fe e a formas oxidáveis e sulfetos.

O material em suspensão do efluente E2 apresenta padrão de especiação de Cd similar ao do material particulado de Marmato, com a diferença de que a fração trocável é bastante inferior, devido a mais baixa concentração de Cd proveniente de outras fontes antropogênicas (fertilizantes).

Em Arquia, a maior porcentagem de Cd está associada a formas oxidáveis e sulfetos, indicativo de aporte a partir do corpo mineralizado desta área.

No rio Cauca, à montante de Marmato, acumulam-se as fase mais estáveis do Cd (residuais), e também Cd trocável, proveniente de fontes antropogênicas, tais como fertilizantes. Após receber o aporte de Marmato, aumenta Cd residual, aparecem espécies de Cd unidas a carbonatos e a óxidos hidratados de Fe e Mn e desaparecem as espécies associadas a fases oxidáveis e sulfetos. Na estação localizada a maior distância, à jusante de Marmato, o Cd está totalmente associado a fases residuais. O modelo de especiação anterior é explicável, quando se considera que o Cd presente em fases menos estáveis se solubiliza, complexa, ou sofre processos de sorção, e é transportado no material em suspensão ou em solução, e, assim, somente o Cd relacionado a resistatos se acumula nos sedimentos.

3.3.4.5 Antimônio

O padrão de especiação de Sb corresponde a de um elemento pouco móvel, que se apresenta principalmente associado às fases residuais, exibe afinidade por carbonatos e tem pouca associação com espécies oxidáveis e sulfetos (Figura 3.35).

Assim que em Águas Claras Sb está associado às espécies residuais (origem litológica) e, em porcentagem mais baixa, a carbonatos.

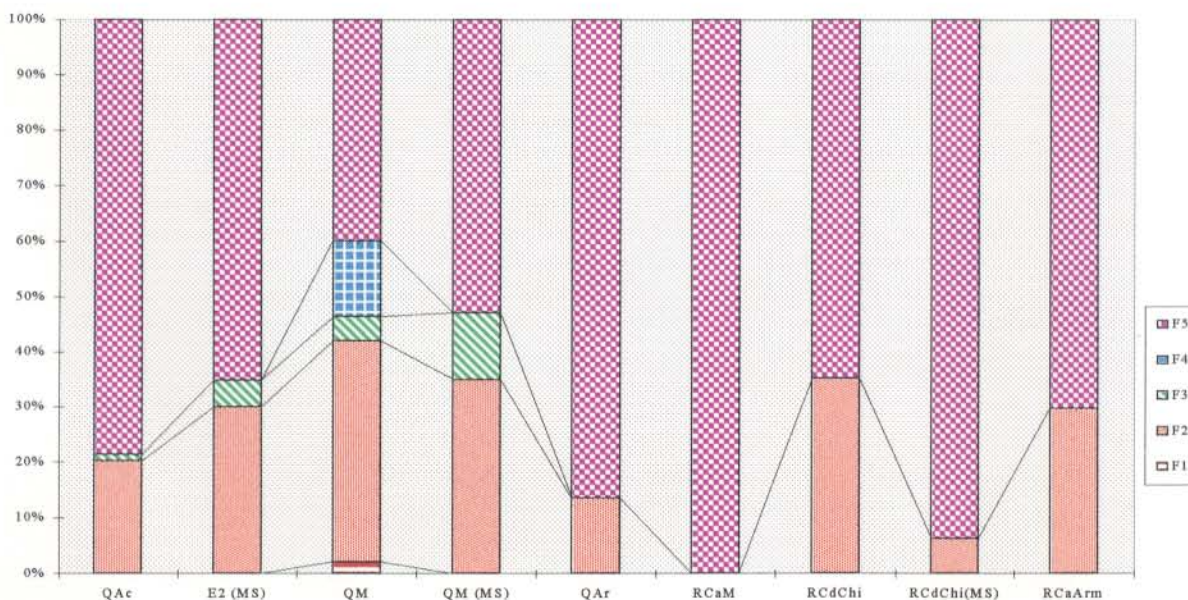


Figura 3.35 Especiação química para Sb em sedimentos e material em suspensão.

A especiação de Sb em Marmato corresponde a um sistema complexo, já que recebe aporte de diversas drenagens, nas quais se ocorrem várias reações. A fração mais importante é a residual, cuja fonte principal são as unidades litológicas da zona. O Sb trocável acha-se em pequena porcentagem, (representa somente 46 ng/g), motivo pelo qual não sendo detectado como fração móvel. O Sb também se apresenta

associado aos carbonatos, aos óxidos hidratados de Fe, a espécies oxidáveis e ainda a sulfetos carregados do corpo mineralizado e/ou produzido por associação a espécies oxidáveis (possivelmente compostos orgânicos). Isto mostra que, apesar da sua alta estabilidade e baixa mobilidade, o Sb tem afinidade especial pelos óxidos e carbonatos (RANKAMA & SAHAMA, 1962).

O padrão de especiação de Sb no rio Cauca e no riacho Arquia é similar ao de Águas Claras, indicativo principalmente de aporte litológico e pouca disponibilidade e mobilidade desse elemento.

3.3.4.6 Bismuto

O Bi interage com óxidos e hidróxidos de Fe (sorção) e tem afinidade com fases carbonatadas (Figura 3.36).

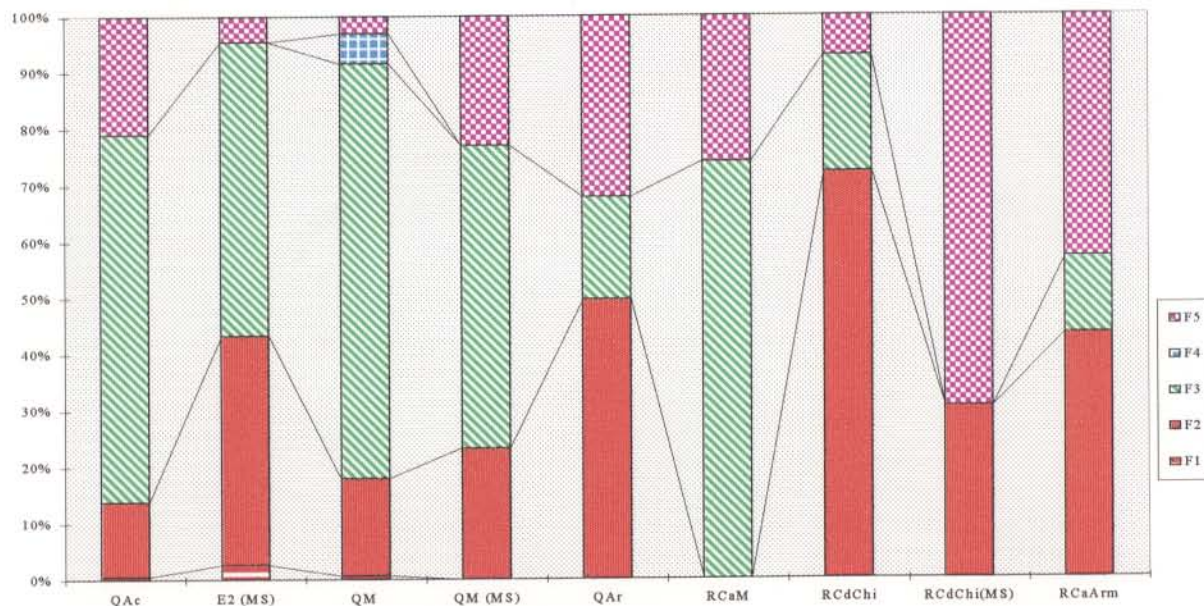


Figura 3.36 Especiação química para Bi em sedimentos e material em suspensão.

Em Marmato e no efluente E2, o Bi comporta-se como móvel e disponível (Bi trocável). É também notável sua associação com óxidos hidratados de Fe e com carbonatos, confirmando as características geoquímicas peculiares que apresenta esse elemento em outros sistemas naturais (RANKAMA & SAHAMA, 1962). Em pequena porcentagem, apresenta-se o Bi associado a espécies oxidáveis e sulfetos, revelando os aportes do corpo mineralizado e/ou a presença de espécies oxidáveis, possivelmente orgânicas, às quais pode estar associado esse elemento.

Em Arquía, a maior porcentagem de Bi está associada aos carbonatos, seguida pela fração residual, indicativo de maior estabilidade e menor disponibilidade de Bi nesse riacho.

No rio Cauca, o Bi apresenta especiação variada. À montante de Marmato, está associado a óxidos de Fe e Mn e a formas residuais, e à jusante, associado a carbonatos, enquanto o Bi associado a espécies redutíveis está muito baixo, especiação que reflete claramente o aporte da zona mineira. Na estação localizada à maior distância, à jusante de Marmato (RcaArm), o Bi está associado aos carbonatos, a óxidos hidratados de Fe e Mn e a fases residuais, mostrando que, embora exista disponibilidade potencial de Bi, as formas residuais começam a ter maior importância.

4. CONCLUSÕES

As análises geoquímicas apresentadas neste trabalho e os dados obtidos são úteis em estudos ambientais para determinar fontes, disponibilidade e comportamento geoquímico dos metais, e são também úteis em programas de exploração geoquímica de minerais. Os resultados obtidos permitiram estudar o comportamento geoquímico dos metais pesados provenientes da zona mineira de Marmato e elucidar o impacto ambiental, que produzem sobre os compartimentos águas, sedimentos e material em suspensão do riacho Marmato e do rio Cauca.

Os parâmetros físico-químicos (pH, ST, condutividade elétrica, DQO, cianetos, NH_3) em águas das drenagens da zona de Marmato, zonas adjacentes e rio Cauca, refletem claramente a diferença em espécies químicas que recebe cada corpo d'água da sua zona de influência.

Conteúdos e associações específicas dos metais pesados, assim como correlações particulares entre os parâmetros físico-químicos, evidenciam a existência de 4 ecossistemas diferentes: drenagens da zona mineira de Marmato, riacho Arquía, riacho Chirapotó e rio Cauca.

Os resultados obtidos para os diferentes parâmetros físico-químicos, especialmente ST (9222-39952 mgL^{-1}), cianetos (0,13-3,8 mgL^{-1}) e dureza, permitem concluir que as águas de Marmato não são adequadas para consumo humano, vida aquática, fins agrícolas, nem para uso industrial, e que seus valores encontram-se em níveis não admissíveis em drenagens de águas residuais.

Os metais pesados em sedimentos e material em suspensão de Marmato estão altamente enriquecidos, em comparação com os valores da média crustal, sendo que os níveis de Águas Claras podem representar valores-base local, os de Arquía a zona mineira menos ativa, e os níveis de Chirapotó os valores-base regionais.

Os sulfetos presentes no corpo mineralizado de Marmato se oxidam parcialmente e geram drenagens ácidas de mineração (DAM), que são neutralizadas pelas demais drenagens, produzindo ao final, uma drenagem com pH neutro (riacho Marmato, receptor de todos os aportes da zona).

A fração móvel obtida mediante extração com ácido fraco (HCl 0,1N) e a especiação química realizada em sedimentos e material em suspensão evidenciam que os metais pesados acumulados nesses compartimentos, com exceção de Sb e Hg, apresentam disponibilidade e mobilidade potencial para serem transferidos a outros compartimentos ambientais, e/ou para serem assimilados pela biota da zona mineira de Marmato, zonas adjacentes e rio Cauca.

A especiação química mostrou que Cd, Zn, Pb e Bi têm os potenciais mais altos de bio-disponibilidade, e podem ser transferidos de sedimentos e material em suspensão, para a biota e ainda serem incorporados à cadeia trófica.

Pelo exposto, pode-se concluir que o ecossistema de Marmato acha-se fortemente impactado e apresenta poluição por metais pesados, cuja fonte principal são aportes naturais e antropogênicos (atividades mineiras) provenientes da zona mineira de Marmato.

Por outro lado, embora receptores, as águas e os sedimentos do rio Cauca nesta região não mostram ainda contaminação por metais pesados provenientes da zona mineira de Marmato.

O ecossistema do rio Cauca nesta área diluiu e assimilou até este momento, os aportes da zona mineira. Diferentemente de Marmato, os parâmetros físico-químicos das suas águas, assim como os níveis e padrões de especiação para Cu, Pb, Sb, Bi, Ag e Hg em sedimentos e material em suspensão do rio nesta zona, são comparáveis com os encontrados em outros sistemas de rios não contaminados. Isto significa que as condições naturais existentes nesta zona do Cauca propiciaram a ocorrência de menos reações geoquímicas, em comparação com outros sistemas de rios tropicais. É provável que algumas dessas reações físico-químicas normais neste ambiente devam estar acontecendo apenas à jusante da zona de Marmato.

ZONA MINEIRA DE MARMATO - Na zona de Marmato aparecem espécies orgânicas, representadas em formas reduzidas de nitrogênio, tais como cianetos e NH_3 . Os cianetos estão sofrendo degradação, mas também são transportados como carga sólida, em forma de resíduos de sais cianetadas do processo de beneficiamento.

As drenagens de Marmato transportam altas concentrações de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , refletindo o substrato litológico e, adicionalmente, aporte antropogênico originado nas atividades de mineração e processamento de minerais (uso de cianetos alcalinos, cal, soda, tenso-ativos, etc.). Todos os corpos aquosos da área carregam metais pesados em solução, encontrando-se, em maiores níveis, Zn, Cd, Cu e As.

Os conteúdos de metais pesados em sedimentos e material em suspensão mostram que Marmato é, de fato, uma zona geoquimicamente anômala: Zn (2740-1,8%), Pb (400-2,28%), As (218-1850 ppm), Cu (187-619 ppm), Cd (48,5-240 ppm), Ag (10,2->200 ppm), Bi (6,6-306 ppm), Sb 6,6-56 ppm), Au (450 ppb-15,2 ppm) e Hg (95-540 ppb). A concentração de cada elemento depende obviamente da composição mineralógica na zona de captação de cada drenagem, bem como, das atividades de mineração e beneficiamento, que aceleram os aportes litológicos naturais.

Como já mostrado a fonte principal de metais pesados em Marmato está nos sulfetos presentes nos corpos mineralizados da área (Pb, Zn, Cu, As e Fe), aos quais estão associados Au, Ag, Bi, Hg, Cd e Sb, tal como acontece em outros depósitos de origem hidrotermal a pirita, esfalerita, galena, calcopirita, arsenopirita, pirrotita, siderita, argentopirita, etc..

Sob valores menores de pH, os metais pesados são transportados preferencialmente sob a forma de material em suspensão, que por sua vez apresenta maior fração móvel, favorecendo a dispersão a grandes distâncias e a transferência a outros compartimentos.

Riacho Águas Claras - O riacho Águas Claras (QAc) é a drenagem menos afetada pela atividade mineira em Marmato e, como tal, os valores obtidos para esta drenagem representam condições "base" ou background local para zona mineira de Marmato.

Riachos Cascabel, Pântanos e Marmato - Os sedimentos e material em suspensão dos três riachos acham-se sensivelmente enriquecidos, em comparação com o riacho Águas Claras. Em Cascabel e Pântanos, os conteúdos de metais nos sedimentos e material em suspensão refletem as mineralizações em sua zona de captação e a área de beneficiamento do minério das Zonas Alta e Baixa de Marmato. O riacho

Marmato, como receptor dessas drenagens recebe, transporta, e acumula metais pesados em elevados níveis, onde ocorrem os processos de diluição, solubilização, precipitação e complexação, ao mesclar as cargas dos seus diferentes afluentes.

Drenagens de mineração - Pelas características das drenagens de minas ativas (DM1 - zona Alta e DM2 - zona Baixa) (pH 2,9-4,4 e condutividade 2820-5440 μScm^{-1}), pode-se dizer que os sulfetos presentes nos corpos mineralizados sofrem reações de oxidação, gerando assim drenagens ácidas de mineração típicas, que lixiviam e transportam consideráveis quantidades de espécies iônicas em solução e, em consequência, acumulam menores quantidades de metais em seus sedimentos.

Efluentes de processo (beneficiamento) - Os efluentes de processo (E1 - zona Alta e E2 - zona Baixa) apresentam as maiores concentrações de cianetos e os mais altos conteúdos de sólidos totais, fatos muito lógicos, por tratar-se de efluentes de beneficiamento sem qualquer tratamento. Transportam e acumulam metais pesados, que representam os aportes de minérios processados na zona Alta e Baixa de Marmato e os resíduos de reagentes químicos acrescentados no processo de beneficiamento (aditivos inorgânicos - sais alcalinos, Zn e orgânicos - tenso-ativos, complexantes).

RIACHO ARQUIA - Os parâmetros físico-químicos em Arquia mostraram atividade mineira intermitente, que concentra, fundamentalmente, sólidos em suspensão. Suas águas transportam Cu e Cd em solução, em concentrações menores que o riacho Marmato e dentro dos limites máximos aceitos para águas de consumo a nível internacional. Assim como no riacho Marmato, Zn é o metal que se apresenta em concentrações mais elevadas, seguido de As, Pb, Cu e Sb. A diferença nas concentrações de metais nos sedimentos e material em suspensão dos dois riachos está relacionada com mineralização mais pobre em sulfetos e maior concentração de Sb em Arquia. se comparados com o riacho Chirapotó, os sedimentos e material em suspensão de Arquia acham-se sensivelmente enriquecidos em metais pesados (valores-base background para a região).

RIACHO CHIRAPOTO - Chirapotó apresenta valores relativamente baixos em seus diferentes parâmetros físico-químicos e também mais baixas as concentrações de metais pesados em sedimentos em toda a região. Os aportes são indicativos apenas de unidades litológicas não mineralizadas, suas características são típicas de sistemas aquosos naturais com pouca influência antropogênica, dentro dos limites máximos aceitos para águas de consumo.

RIO CAUCA - Exibe níveis físico-químicos dentro dos limites máximos aceitáveis pelas organizações internacionais para águas de consumo. Suas águas, entretanto, transportam ainda Cu, Pb, Zn, Cd, As e Hg em solução, em quantidades relativamente mais altas do que as encontradas nos riachos Arquía e Chirapotó.

Os conteúdos elevados de metais em seus sedimentos mostram claramente aportes recebidos de cada um de seus afluentes, embora e decrescam poucos quilômetros após ter recebido o aporte de todas as drenagens da zona mineira, devido à diluição que tem lugar neste ecossistema, em função de sua alta vazão (605,3-641,8 m³/s), e do desnível topográfico do Cauca nesta área. Apesar disto, depois de Chirapotó e até o rio Arma, os sedimentos do rio apresentam concentrações de Zn, As e Cd, que estão acima de valores da média crustal e da média de valores para folhelhos, granitos, basaltos, sedimentos lacustres e sedimentos recentes de grandes rios.

FRAÇÃO MÓVEL

Em sedimentos e material em suspensão das drenagens de Marmato e zonas adjacentes (Figura 4.1), Sb e Hg não se encontram na fração móvel, enquanto aumenta ligeiramente nas drenagens de mineração. Cu encontra-se abaixo de 11% em todas as drenagens, exceto no riacho Águas Claras e nas drenagens de mineração. Bi é o metal extraído em maior proporção em Águas Claras, Cascabel, Pântanos e Marmato, seguido em ordem decrescente pelo Pb > Zn > Cd > Ag e > Cu.

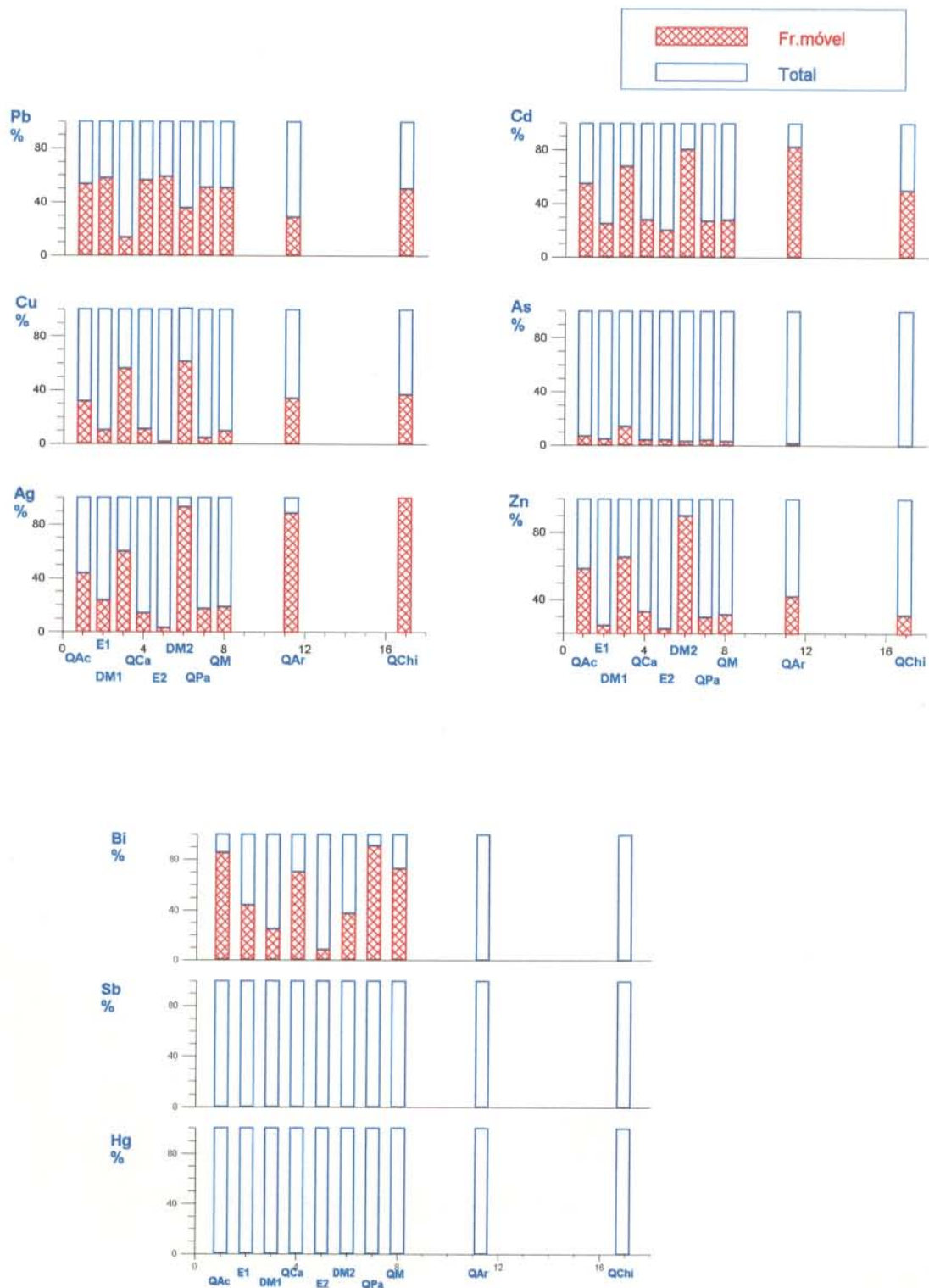


Figura 4.1 Porcentagem de fração móvel de Cu, Pb, Zn, Cd, As, Ag, Bi, Sb e Hg em sedimentos de Marmato, Arquía e Chirapotó.

Em Águas Claras, embora as concentrações totais de Bi, Zn, Cd, Pb, Ag e Cu em sedimentos sejam bastante baixas, mostram alta disponibilidade potencial para serem transferidas a biota. Nas drenagens de mineração a porcentagem de fração biodisponível é elevada, devido ao maior nível de meteorização química, que é propiciada pelo pH ácido das águas. Nos efluentes de processo E1 e E2, a maior disponibilidade de Pb, evidenciando alta mobilidade deste elemento, que se encontra em altas concentrações em seus sedimentos.

A alta concentração de metais pesados nas drenagens de Marmato e as porcentagens relativamente altas da sua fração móvel evidenciam a disponibilidade potencial de grandes quantidades desses elementos para outros compartimentos e para os seres vivos.

Na zona de Marmato, as porcentagens de fração móvel no material em suspensão são maiores do que comparados nos sedimentos, mostrando maior mobilidade e biodisponibilidade de metais a partir deste compartimento, chegando ao Cauca, onde, pela velocidade e a vazão de suas águas, são rapidamente dispersos, a grandes distâncias, à jusante de Marmato.

Em Marmato e Arquía, as porcentagens de fração móvel no inverno foram menores, independentemente da quantidade e qualidade das espécies, operando assim menos reações e devido ao aporte maior de material primário o não intemperizado. Ao comparar os riachos Marmato e Arquía, fica evidente que, apesar do menor nível de metais totais em Arquía, sua disponibilidade potencial para outros compartimentos ou para os seres vivos é maior. Em Chirapotó, as porcentagens de fração móvel para Cu, Pb, Zn e Cd são bastante similares aos do riacho Águas Claras, mostrando pouco aporte antropogênico e qualidade química semelhante dos sedimentos dos dois riachos.

Nos sedimentos e material em suspensão do rio Cauca (Figura 4.2), os metais Sb, Hg e Bi não são lixiviáveis. A fração móvel para Cu em todas as estações sobre o rio Cauca é relativamente alta, ao compará-la com sua fração móvel na zona de Marmato, fato que confirma outra fonte de Cu, adicional aos sulfetos aportados pelas zonas mineiras (agroquímicos).

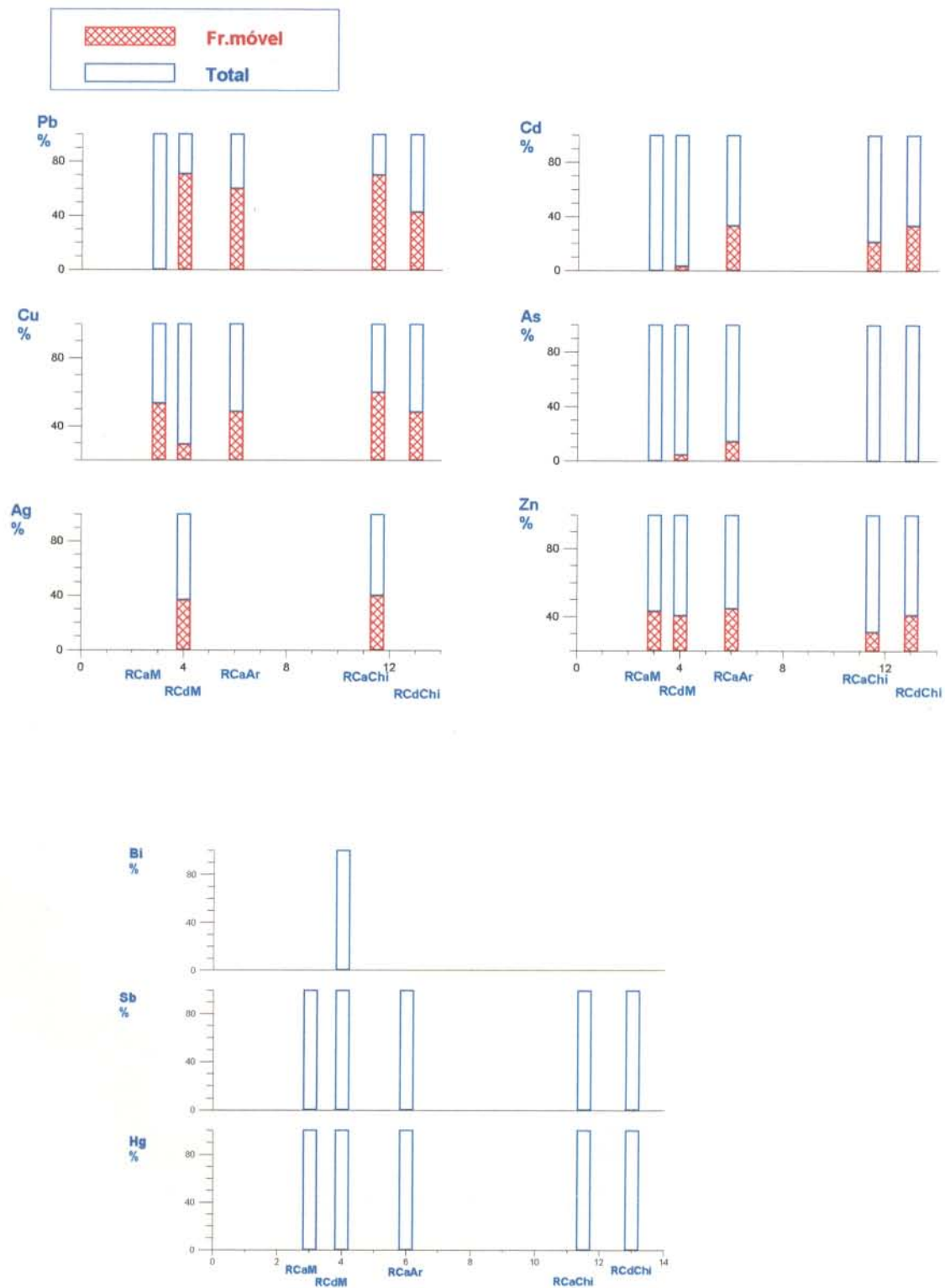


Figura 4.2 Percentagem de fração móvel de Cu, Pb, Zn, Cd, As, Ag, Bi, Sb e Hg em sedimentos do rio Cauca.

Nos sedimentos, Pb apresenta as maiores porcentagens de fração móvel nas estações de amostragem localizadas a jusante de Marmato, com reflexo do aporte da zona mineira. Zn mostra porcentagens intermediárias de fração móvel, e segue-lhe Cd. As comporta-se do mesmo modo que na zona mineira, apresentando um incremento nas duas estações posteriores afluência do riacho Marmato. No material em suspensão do Cauca, Pb apresenta a maior porcentagem de fração móvel, seguido em ordem decrescente por Cu e Zn e, em menor quantidade, As. As altas porcentagens de fração móvel encontradas permitem concluir que o rio Cauca é portador de metais pesados no material em suspensão, os quais apresentam alta mobilidade e bio-disponibilidade potencial para outros compartimentos, a biota e a fauna.

ESPECIAÇÃO GEOQUÍMICA

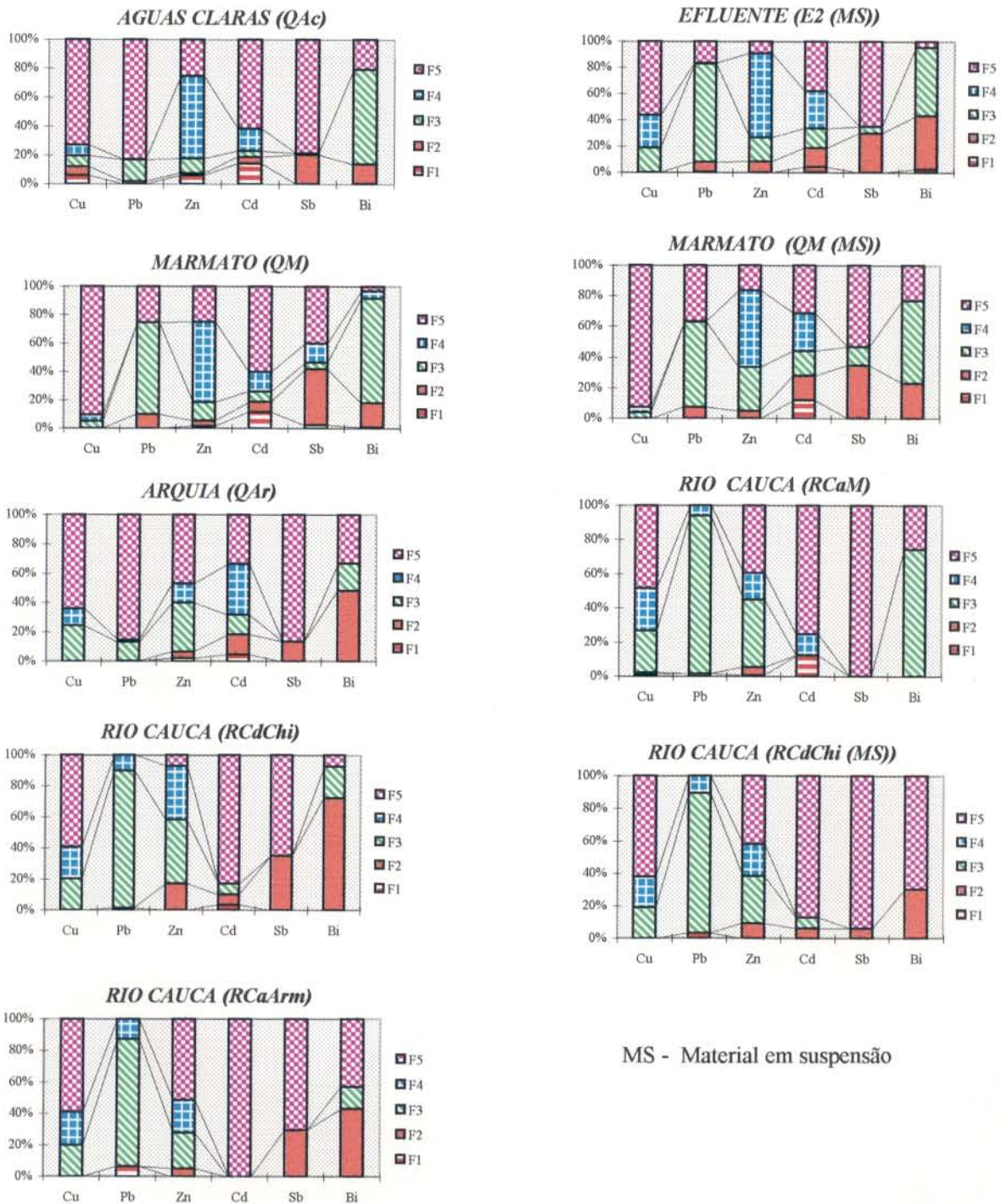
A Figura 4.3 sintetiza os padrões de especiação geoquímica de Cu, Pb, Zn, Cd, Sb e Bi em sedimentos e material em suspensão de Marmato, riacho Arquía e no rio Cauca.

Cu está associado, principalmente, à fração residual. No riacho Águas Claras e Cauca ocorre ainda Cu trocável e associado a carbonatos, demonstrando aporte antropogênico e facilidade de lixiviação e disponibilidade de Cu.

Pb concentra-se nos óxidos hidratados de Fe e, em menor proporção nas formas residuais. Pb trocável (biodisponível e móvel) apresenta-se em todas as drenagens da zona e no rio Cauca. As maiores porcentagens de Pb trocável está no rio Cauca (reflexo de emissões de automotores (gasolina) que circulam pela estrada que margeia o Cauca, num amplo setor de seu curso.

Zn trocável aparece em Marmato, Arquía e no rio Cauca, antes da confluência das drenagens da zona mineira, indicativo de influência de mineração e beneficiamento, e resíduos domésticos, confirmados, pelos valores relativamente baixos, nas fases residuais.

Cd se acha unido, principalmente, às fases residuais, no entanto sua forma trocável está com valores apreciáveis em Marmato e no rio Cauca, antes de Marmato.



MS - Material em suspensão

Figura 4.3 Especificação química em sedimentos e material em suspensão.

Sb apresenta-se, associado principalmente, às fases residuais, mostrando aporte fundamentalmente litológico, pouca disponibilidade e mobilidade deste elemento. Sb trocável apresenta-se unicamente no riacho Marmato, em baixa porcentagem. É notável a afinidade do Sb pelos carbonatos e sua pouca associação com espécies oxidáveis e sulfetos.

Bi encontra-se associado, principalmente, a espécies redutíveis e, em menor proporção, a carbonatos, fato que revela a interação deste elemento com óxidos e hidróxidos de Fe (sorção) e sua afinidade com fases carbonatadas. Bi trocável ocorre apenas em Marmato, mostrando mobilidade e disponibilidade a partir dos sedimentos dos drenagens desta zona.

As Figuras 4.4 a 4.9 sintetizam as condições na área de estudo: o riacho Marmato (Figuras 4.4, 4.6 e 4.9) recebe aportes de origem natural e antropogênico, provenientes do corpo mineralizado (drenagens de minas e efluentes de processo), rejeitos de beneficiamento, estéreis de rochas e resíduos domésticos, que interagem e dão como resultado um ecossistema fortemente impactado, com águas inadequadas para consumo humano, vida aquática, agricultura e indústria; e com grande quantidade de material em suspensão e sedimentos, que se acham altamente enriquecidos em metais pesados.

O rio Cauca (Figuras 4.5, 4.7, 4.8 e 4.9) recebe metais pesados de fontes naturais e antropogênicas, representadas em efluentes de zonas de mineração, efluentes domésticos, resíduos agrícolas e industriais e emissões de gasolina (estrada), os quais, ao interagirem, são assimilados e transportados à jusante de Marmato e, em consequência, as águas do rio Cauca nesta zona são aptas para consumo humano, vida aquática e uso agrícola ou industrial e, seus sedimentos e material em suspensão não se acham enriquecidos em metais pesados.

Os ensaios de mobilidade e especiação química (Figuras 4.6, 4.7 e 4.8) mostram que os metais pesados são disponíveis para outros compartimentos, a flora e a fauna, possuem fração residual apreciável e, ao mesmo tempo, estão associados a carbonatos, hidróxidos de ferro, sulfetos e oxidáveis e também apresentam fração trocável em diferente grau.

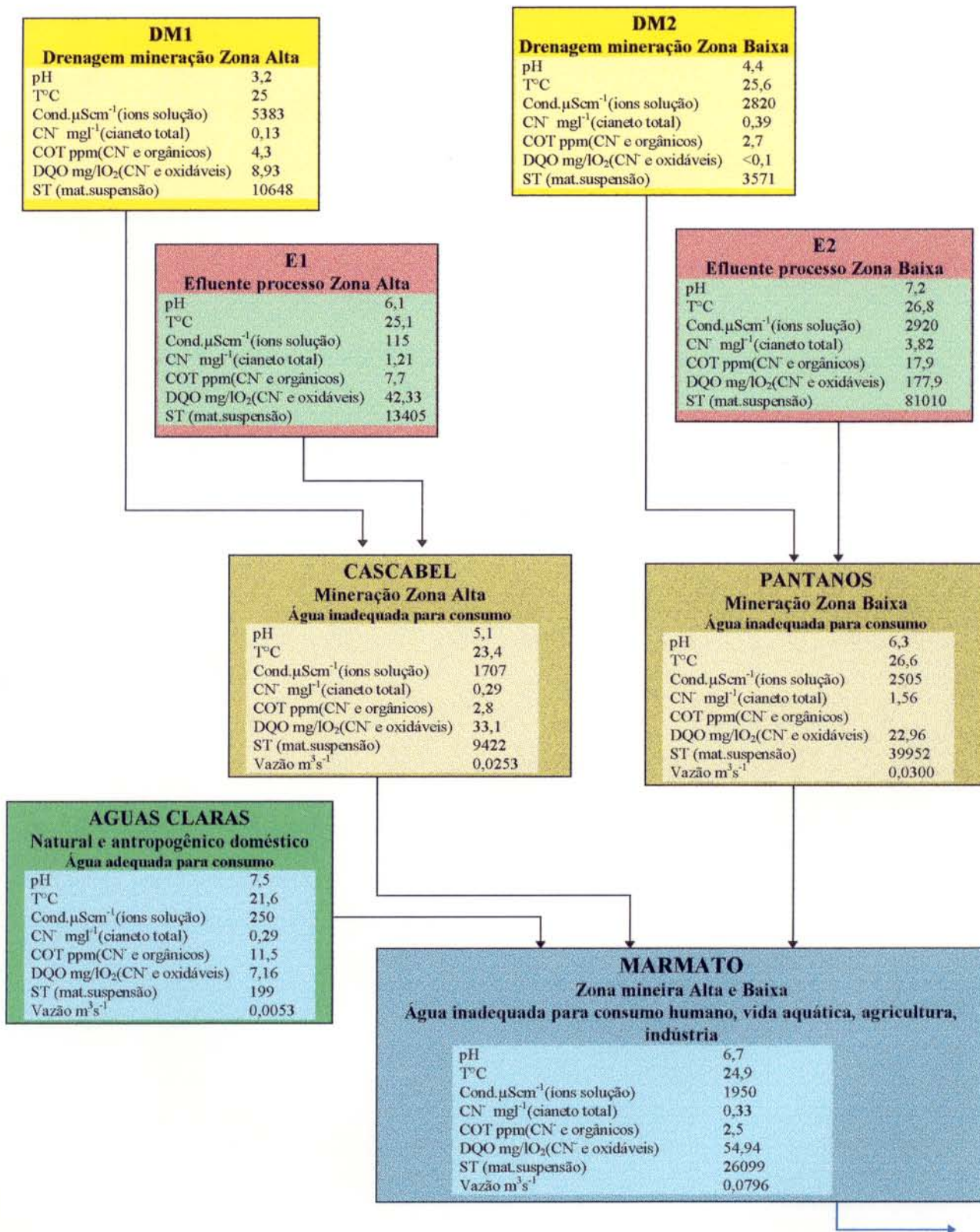


Figura 4.4 Diagrama resumo dos parâmetros físicoquímicos das águas de Marmato

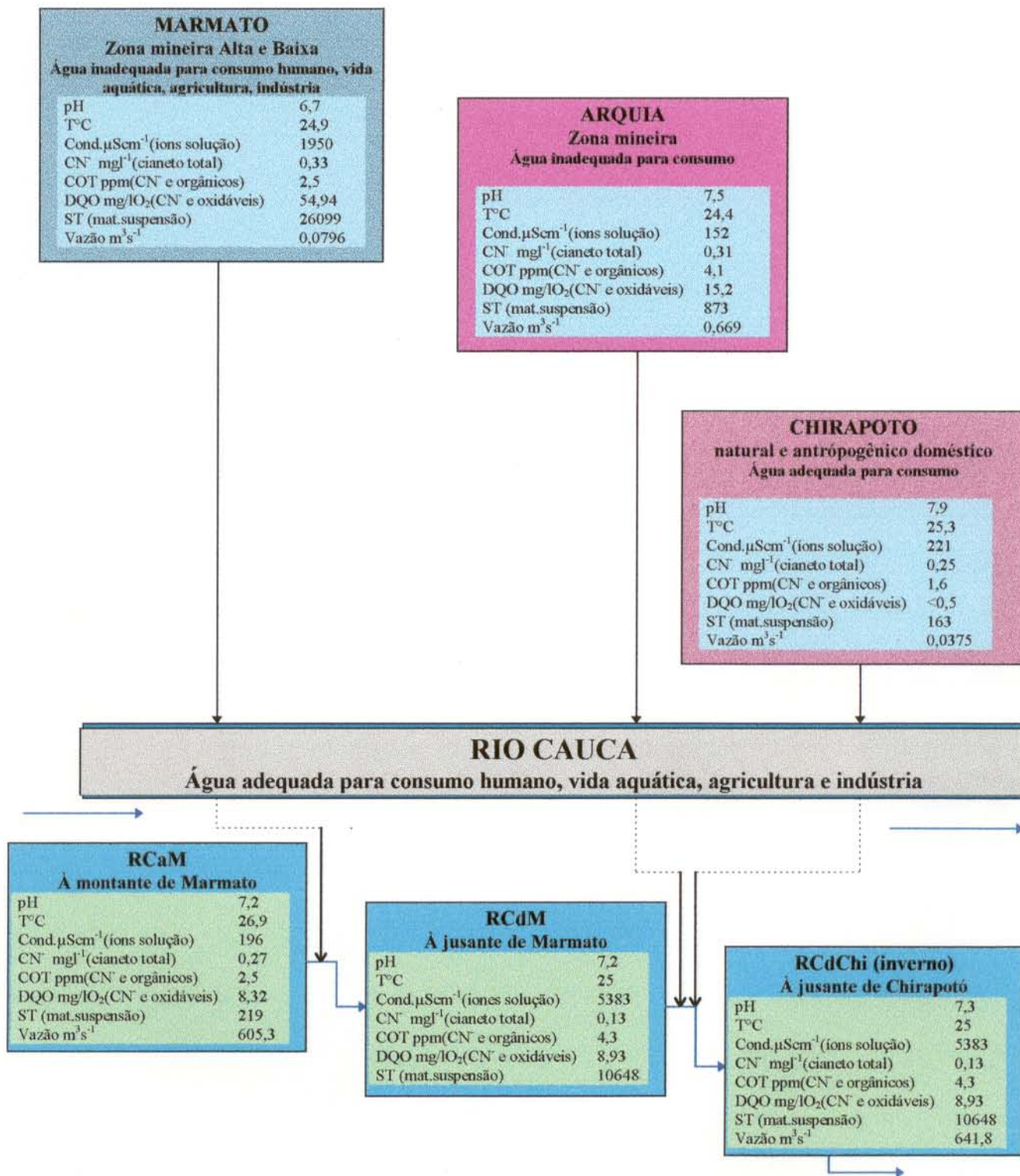


Figura 4.5 Diagrama resumo dos parâmetros físicoquímicos das águas do rio Cauca

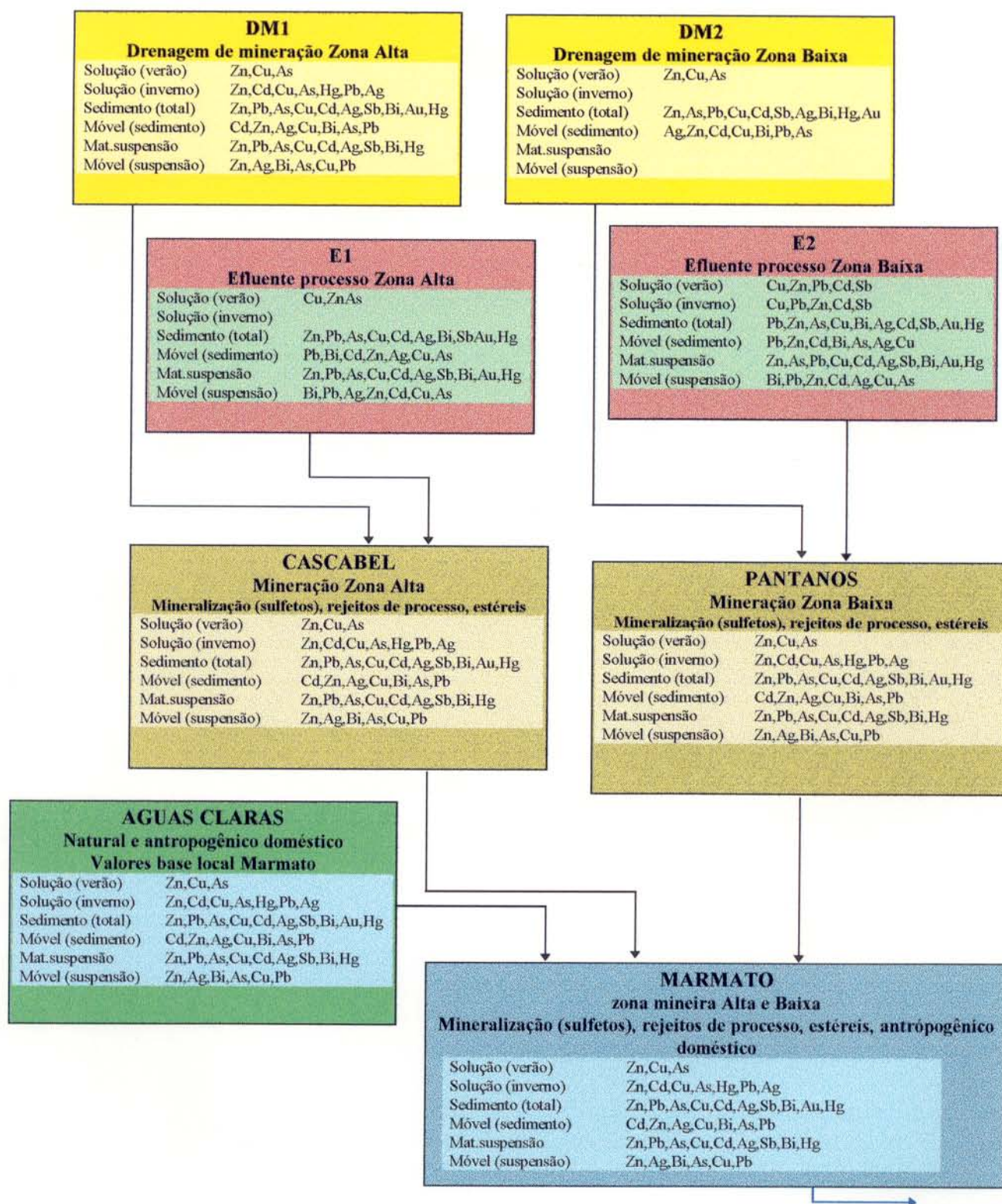


Figura 4.6 Diagrama resumo de metais pesados em águas, sedimentos e material em suspensão de Marmato

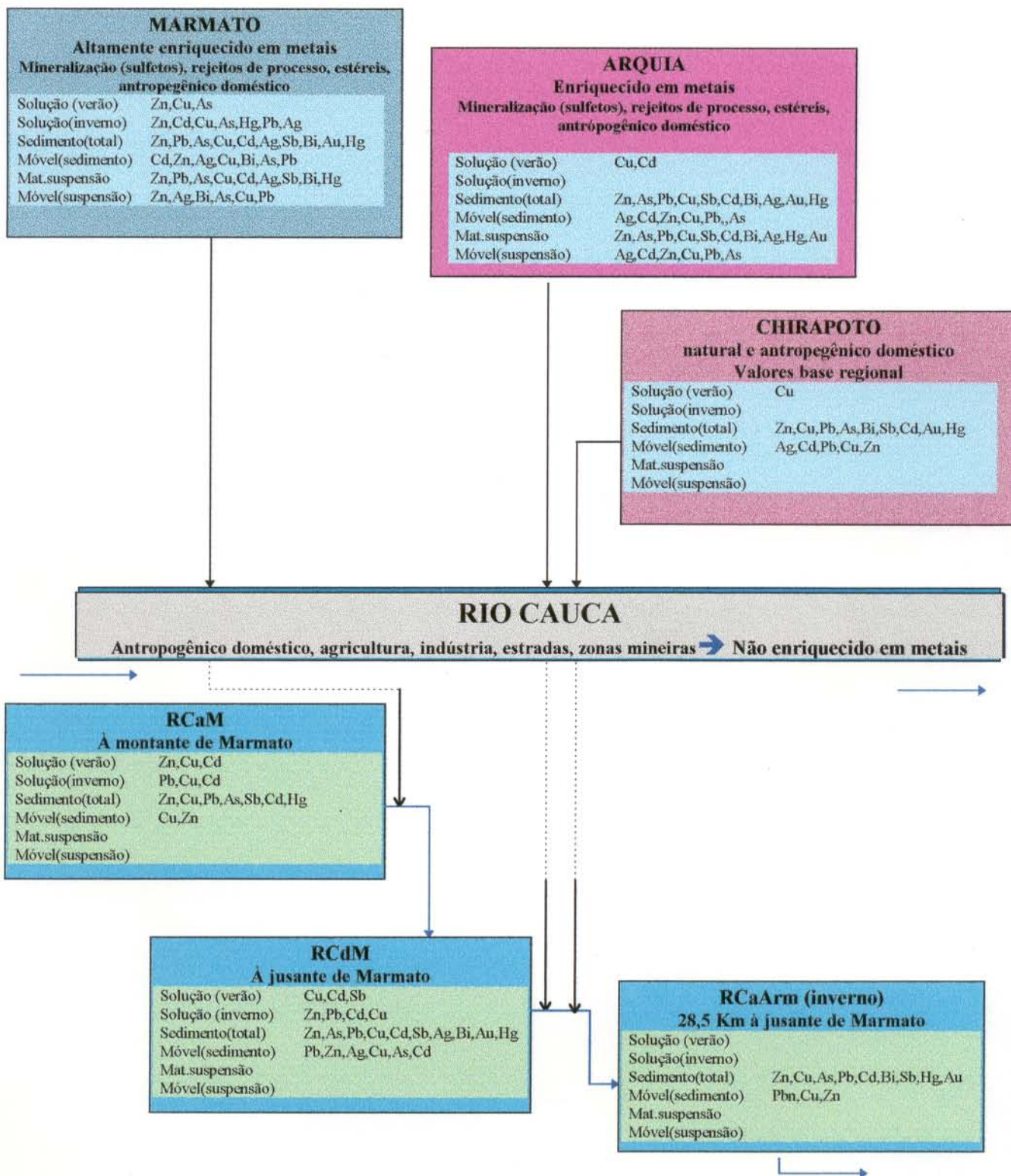


Figura 4.7 Diagrama resumo de metais pesados em águas, sedimentos e material em suspensão do rio Cauca e áreas adjacentes

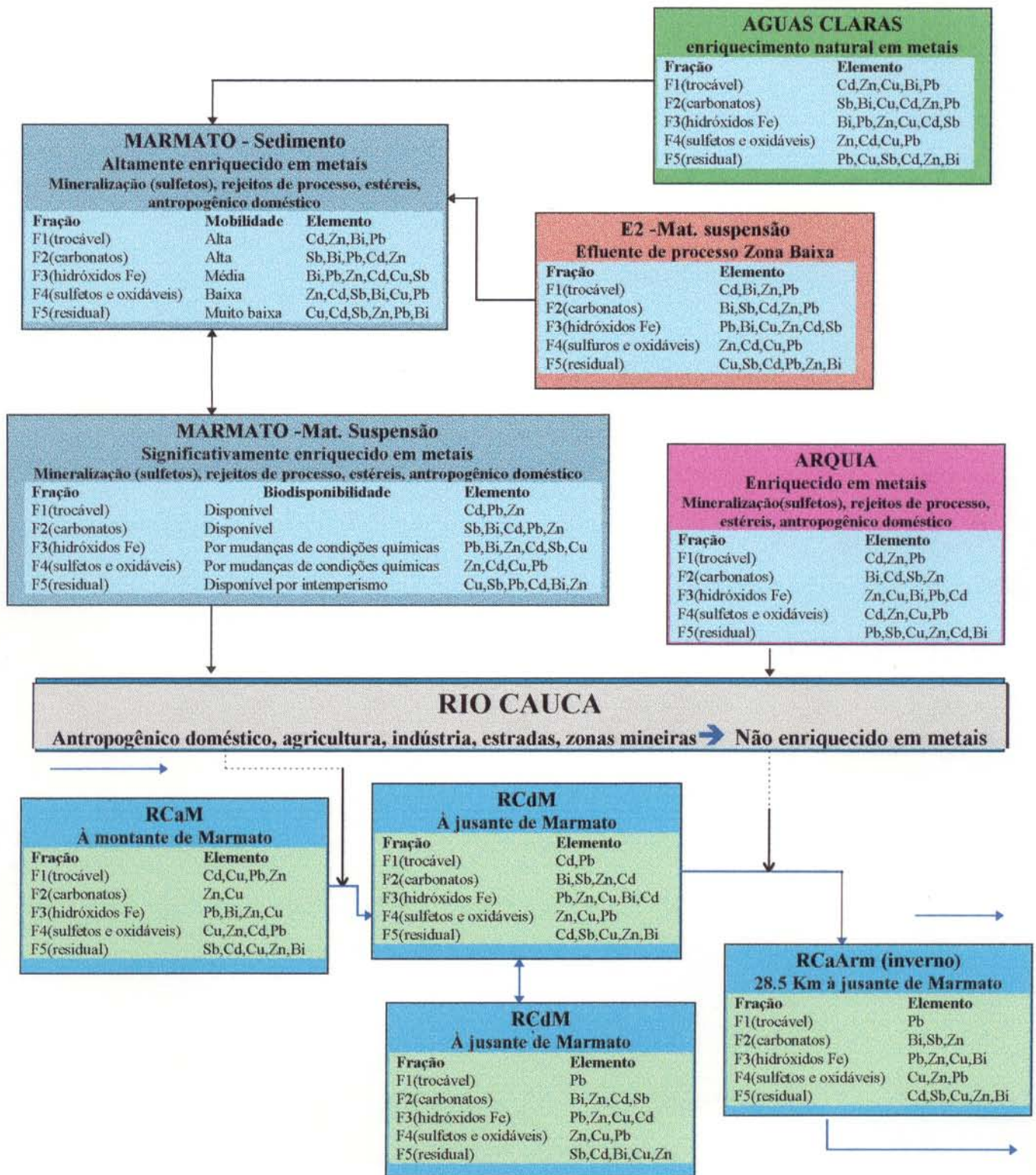


Figura 4.8 Diagrama resumo da especiação de metais em sedimentos e material em suspensão

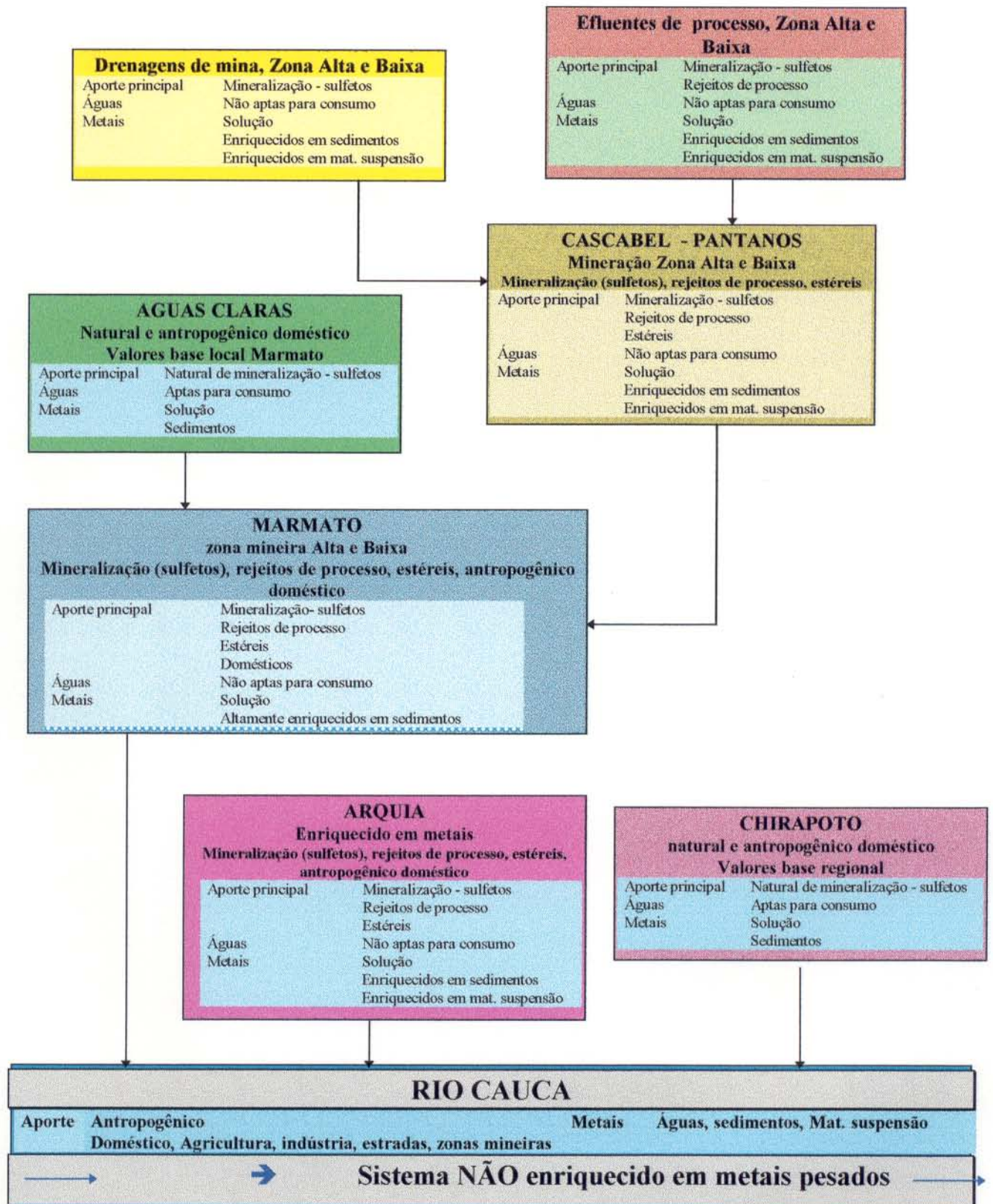


Figura 4.9 Diagrama resumo do impacto por metais pesados em águas, sedimentos e material em suspensão de Marmato, áreas adjacentes e rio Cauca

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMSON, R.S. 1972. The chemistry of the extraction of gold from its ores. In: CAPE and TRANSVAAL Printers, Ltda. **Gold Metallurgy in South Africa**. Cape Town, South Africa.. p.112- 140.
- ALPERS, C.N. & BLOWES, D.W. 1994. Environmental geochemistry of sulfide oxidation. Washington D.C.. **ACS symposium series 550**. 681p.
- ALVAREZ, J .& ARIAS, A. 1970. **Geología local del área de Marmato; informe 1573**. Medellin, INGEOMINAS. 47p.
- APHA; AWWA; WPCF. 1989. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 17. ed. Washington D.C., American Public Health Asociation, American Water Works Association, and Water Polution Control Federation. 1268p.
- ARIAS, L. & CABALLERO, H. 1978. **Petrología metamórfica del Grupo Arquía**. Medellin, Universidad Nacional de Colombia. Fac. de Minas. 103 p.Tesis (Grado en Ing.Geológica)- Dpto. Ing. Geológica, UN, 1990.
- AZCUE, J.M.; MUDROCH, A.; ROSA, F.; HALL, G.E.M.; JACKSON, T.A.; REYNOLDSON, R. 1995. Trace elements in water, sediments, porewater, and biota polluted by tailings from an abandoned gold mine in British Columbia, Canada. **J. Geochem. Explor.**, 52:25-34.
- BOTERO, G. 1963. Contribución al conocimiento de la geología de la zona central de Antioquia. In: FACULTAD DE MINAS, Medellin, 1963. **Anales**. Medellin, V.57, 101p.
- BOTERO, G.& ZULUAGA, C. 1980. **Geoquímica y estructura de los depósitos de oro de Marmato**. Medellin, Universidad Nacional de Colombia. Fac. Minas.141p.Tesis (Grado en Geología)- Dpto de Ciencias de la Tierra , UN, 1980.

- CABALLERO, H. & MEJIA, P.I. 1989. **Problemas de inestabilidad en Marmato Caldas; informe final.** Medellín, INGEOMINAS. 34p.
- CACERES, I. & RAMIREZ, Y. 1985. **Estudio para la formulación del plan nacional de desarrollo minero; Informe Interno.** Bogotá, Instituto de Estudios Colombianos, Ministerio de Minas y Energía.. 526p.
- CALMAO, W. & FÖRSTNER, U. 1995. **Sediments and toxic substances.** Berlin. Springer-Verlag.
- CATAÑO, A.D.P. 1990. **Geoquímica ambiental de las aguas superficiales del Distrito Minero de Marmato, Departamento de Caldas, Colombia.** Medellín, Universidad EAFIT- escuela de Ingenierías. 198 p. Tesis (Grado en Geología)- Dpto de geología, EAFIT, 1990.
- CHAMORRO, M.E. 1984. **Prospección geoquímica en suelos de la quebrada Chirapotó, al sur del Departamento de Antioquia.** Medellín, Universidad Nacional - Fac. Minas. 105p. Tesis (Grado en Ing. Geológica)- Dpto de Ing. Geológica, UN, 1984.
- CETEM. 1989. **Projeto Poconé; relatorio anual.** Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia Mineral. 287p.
- CODECHOCO. 1991. **Estudio impacto ambiental, zonas mineras de los municipios de Tadó, Condoto e Itsmina.** Informe Final. Medellín, CODECHOCO. V.1,2 ,3. 600p.
- COLEMAN, R.G. 1971. Plate tectonic emplacement of upper mantle peridotites along continental edges. **J. Geophys. Res.**, 76:1212-1222.
- CORNELIS, K. & CORNELIUS, S.H. 1985. **Manual of mineralogy.** 20. Ed. New York, John Wiley & Sons. 596p.
- CORPONARIÑO. 1991. **Programa de fomento a la pequeña minería de los metales preciosos en el departamento de Nariño.** Pasto, Profomin- Corponariño. 50 p.

- CRAMSA & MINERALCO, S.A. 1982. **Estudio general de Marmato; Informe técnico.** Marmato, MINERALCO. 80p
- CUELLAR, J.; CALVACHE, J; MUÑOZ, F. 1985. **Estudio geológico y geofísico del deslizamiento (en potencia) del Cerro Alto del Burro; Informe final.** Bogotá, INGEOMINAS. 50p.
- DAYTON, S.H. 1987. **Gold Processing Update. E & M.J.,** June: 25-29.
- DNPM, 1983. **Garimpos do Brasil.** Brasilia, D.F., Dept. Nac. Produção Mineral. 378p. (Publ. Avulsa, 5).
- DREVER, J.I. 1988. **The geochemisrtry of natural waters.** N.Jersey, Prentice Hall. 437p.
- ERDMAN, J.E. & SMITH, K.S. 1993. **Impact of the summitville Mine on irrigation water, agricultural soils, and alfalfa in the suothwestern San Luis Valley, Colorado. US Geological Survey Open File Report, 93-616,** 4p.
- ESCOBAR, J. & ECHEVERRY, A. 1942. **Comentarios relacionados a minería de filón y cianuración.** Medellín, Fundición Escobar. 145p.
- ESPINAL, L. 1964. **Formaciones vegetales del Departamentro de Antioquia. Rev. Fac. Nal de Agronomía.** 24(60):21-30.
- ETAYO, F. 1983. **Mapa de terrenos geológicos de Colombia.** Bogotá, INGEOMINAS. 236p. (Publ. Geol. Esp. 14-1).
- FERNANDEZ, H.M.; PEIXOTO, H.L.; BARCELLOS, N.C. 1987. **Investigação da poluição do arroio Pavuna, R.J., por metais pesados, através do uso do sedimento como parâmetro geoquímico.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 1., Porto Alegre, 1987. **Anais. Porto Alegre, SBGq. v.2, p.171-183.**

- FISZMAN, M.; PFEIFFER, W.C.; LACERDA, L.D. 1984. Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba bay, Rio de Janeiro. *Environ. Techn. Lett.*, 5: 567-575.
- FÖRSTNER, U. 1987a. *Contaminated Sediments and soil systems*. Berlin, Springer Verlag. 157p. (Lecture notes in Earth Sciences, 21).
- FÖRSTNER, U. 1987b. Metal speciation in solid wastes, factors affecting movility. In: LADNER, L. (Ed.), *Speciation of metals in water, sediments and soil systems*. Berlin, Springer Verlag. p 13-41. (Lecture notes in Earth Sciences, 11).
- FÖRSTNER, U. 1992. Metal speciation- general concepts and applications. *Int. J. Environm. Anal. Chem.*, 51: 5-23.
- FÖRSTNER, U. 1993. Metal speciation: General concepts and applications. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 51:5-23.
- FÖRSTNER, U. & MÜLLER, G. 1981. The concentration of heavy metals and polynuclear aromatic hydrocarbons in river sediments: Geochemical background, man's influence and environmental impact. *Geojournal*, 5: 417-432.
- FÖRSTNER, U. & PATCHINEELAM, S.R. 1982. Chemical associations of heavy metals in polluted sediments from the lower Rhine river: Particulates in water. *Am. Chem. Soc. Adv. Chem Ser.*, 189: 177-193.
- FÖRSTNER, U. & SALOMONS, W. 1980. Trace metals analysis on polluted sediments, assesment of sources and intensities. *Environ. Technol. Lett.*, 1:494-505.
- FÖRSTNER, U. & WITTMAN, G.T.W. 1983. *Metal polution in the aquatic environment*. 2. ed. Berlin, Springer-Verlag. 486p.

- FÖRSTNER, U.; CALMANO, W.; CONRADT, K.; JAKSCH H.; SCHIMKUS, C.; SCHOER, J. 1981. Chemical speciation of heavy metals in solid waste materials (sewage sludge, mining wastes, dredged materials, polluted sediments) by sequential extraction. In: INT. CONF. HEAVY METALS IN THE ENVIRONMENT. *Proceedings*. Amsterdam. p.698-704.
- FOSTER, R.P. 1993. *Gold metallogeny and exploration*. London, Chapman & Hall. 432p.
- GARCIA, L.C.E. & RUANO, R.J.M. 1992. *Estudio minero ambiental del Distrito Minero de Marmato*. Manizales, Universidad de Caldas- Fac. Minas. 120p. Tesis (Grado en Geología y Minas)- Depto. de Geología y Minas, UC, 1992.
- GIBBS, R.J. 1967. The geochemistry of the Amazon river system. I. The factors that control the salinity, the composition and the concentration of the suspended solids. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 78:1203-1232.
- GOBERNACION DE CALDAS. 1992. *Proyecto Marmato; informe interno*. Manizales, Gob. Caldas. p14-26.
- GOBERNACION DE CALDAS. 1995. *Plan de Desarrollo Minero de Caldas; informe técnico*. Manizales, Gob. Caldas. 240p.
- GOBERNACION DE CALDAS & COMITE REGIONAL DE EMERGENCIA. 1992. *Marmato: Problemas y soluciones; informe especial*. Manizales, Gob. Caldas. 30 p.
- GONZALEZ, H. 1976. *Geología del cuadrángulo J-8 Sonsón; informe 1704*. Bogotá, INGEOMINAS. 421p.
- GONZALEZ, H. 1980. Geología de las planchas 167 (Sonsón) y 187 (Salamina). *Bol. Geol. INGEOMINAS*. 23 (1): 1-174.
- GONZALEZ, L.M. & PRIETO, G. 1993a. *Diagnostico del impacto ambiental ocasionado por la minería del oro en Colombia*. Bogotá, INGEOMINAS. 80p.

- GONZALEZ, L.M. & PRIETO, G. 1993b. **Manual de métodos analíticos de muestras geoquímicas, recopilación, Laboratorio de Geoquímica. Bogotá, INGEOMINAS 120p.**
- GROSSE, E. 1926. **El Terciario carbonífero de Antioquia. Medellín, INGEOMINAS. v.1. 262p.**
- GUPTA, S.K. & CHEN K.Y. 1975. Partitioning of trace metals in selective chemical fractions on nersshore sediments. **Environmental letter, 10:129-1158.**
- GUTIERREZ, G. 1953. **Informe sobre unas visitas a las minas Nacionales de Marmato; informe 956. Medellín, INGEOMINAS. 100p.**
- HEAD, P.C. 1976. Organic process in estuaries. In: BURTON, J.D. & LISS, P.S., Eds. **Estuarine chemistry. London, Academic Press. P. 53-91.**
- HIMAT, 1994. **Sistema de información hidrometereológica, Estaciones San Felix, La Pintada, La María; informe técnico. Bogotá, SIH. 44p.**
- INGEOMINAS. 1983. **Mapa geológico de Colombia, escala 1:1.500.000, Memoria Explicativa. INGEOMINAS, Bogota. 71p.**
- INGEOMINAS. 1987. **Recursos Minerales de Colombia. Bogotá, INGEOMINAS. v.1. 563p.**
- INGEOMINAS. 1993. **Mapa Geológico Generalizado del Departamento de Caldas, Geología y recursos minerales: Memoria explicativa. Bogotá, INGEOMINAS.62p.**
- INGEOMINAS. 1994. **Manual de técnicas, Laboratorio de Química Ambiental. Bogotá, INGEOMINAS. 120p.**
- INGEOMINAS. 1995. **Colombia una mina de oro. Bogotá, INGEOMINAS. 24p.**

- INGEOMINAS- JICA. 1982. **Report on geological survey area, Project ING-IMAJ, Phase II; technical report.** Bogotá, INGEOMINAS. 130p
- INGEOMINAS- JICA. 1983. **Report on geological survey of Piedrancha Area, Project ING-JICA, Phase III; technical report.** Bogotá, INGEOMINAS. 95p.
- INGEOMINAS & UPME. 1996. **Colombia mining scenario 96.** Bogotá, INGEOMINAS-UPME. 89p.
- JARAMILLO, J.M. 1976. **Rocas volcánicas de la Formación Combia. Resúmen de la tesis "Volcanic rocks of the rio Cauca valley, Colombia, S.A.".** *Boletín Ciencias de la Tierra*, 2:163-164.
- JENNE, E.A. 1968. **Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe-oxides.** *Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser.* 73:337-387.
- JICA & INGEOMINAS. 1992. **Tendencias recientes sobre la tecnología de procesamiento de minerales auríferos; texto de referencia, proyecto de cooperación técnica sobre procesamiento de minerales auríferos complejos en la República de Colombia.** Tokyo, JICA-IMAJ. 51p.
- JORGENSEN, S.E. 1979. **Handbook of environmental data and ecological parameters.** New York, Int. Soc.Ecol. Modelling ed. 300p.
- KEMP, A.L.W. & THOMAS R.L. 1976. **Impact of man's activities on the chemical composition in the sediments of lakes Ontario, Erie and Huron.** *Water Air Soil Poll.*, 5:469-490.
- KRAUSKOPF, K.B. 1982. **Introduction to geochemistry.** 2. ed. New York, McGraw Hill. 617p.
- KRUSE, J.M. & THIBAUT, L.E. 1973. **Determination of free cyanide in ferro and ferricyanides.** *Anal. Chem.*, 45:2260-2261.
- KUNZ, R.G.; CASEY, J.P.; HUFF, J.E. 1978. **Refinery cyanides: a regulatory dilemma.** *Hydrocarbon Processing*, oct: 98-106.

- LACERDA, L.D. & SALOMONS, W. 1992. **Mercurio na Amazonia..** Rio de Janeiro, CETEM/CNPq. 76p. (Reports).
- LACERDA, L.D.; PFEIFER, W.C.; OTT, A.T.; SILVEIRA, E.G. 1989. Mercury contamination in the Madeira River, Amazon: Mercury inputs to the environment. **Biotropica**, 21:91-93.
- LACERDA, L.D.; SALOMONS, W.; PFEIFER, W.C.; BASTOS, W.R. 1991. Mercury distribution in sediment profiles of remote high Pantanal lakes, central Brasil. **Biogeochemistry**, 14:91-97.
- LANDNER, L. 1987. **Speciation of metals in water, sediments and soils systems.** Berlin, Spring-Verlag. 190p. (Lecture Notes in Earth Sciences, 11).
- LEWIS, A. 1983. Leaching and precipitation technology for gold and silver ores. **E & M.J.**, 184(6): 48-56.
- LIEBERMANN, T.D., MIDDELBURG, R.F., IRVINE, S.A. 1987. **User's manual for estimation of dissolved solids concentrations and loads in surface water.** 51p. (USGS water resources investigations Report, 86-4124).
- LOPEZ, J.H. 1971. **Ocurrencias minerales del Departamento de Caldas; informe 1602.** Bogotá, INGEOMINAS. 118 p.
- LOPEZ, J.H. 1986. **Estudios relacionados con la minería del oro en Colombia.** Medellín, Fundación Gutierrez. 65p.
- LOPEZ, R. J.E. 1993. **Geología, mineralogía y aspectos genéticos de la mina La Maruja.** Distrito Minero de Marmato, Departamento de Caldas. In: CONGRESO COLOMBIANO DE GEOLOGIA, 6, Medellín, 1993. **Resúmenes.** Medellín. p85.

- LOPEZ, R. J.E. & BEDOYA, G. 1989. Geología, mineralogía y aspectos genéticos de la Mina Echandía, Distrito de minero de Marmato, Departamento de Caldas, Colombia, Niveles La Palma y La Negra. In: CONGRESO COLOMBIANO DE GEOLOGIA, 5., Bucaramanga, 1989. *Memorias*. Bucaramanga, v.1, p. 561-588.
- LOPEZ, R.J.E. & TOBON, O.L. 1992. Evaluación de la calidad química de las aguas superficiales en el Distrito minero de Marmato, Departamento de Caldas, Colombia. p. 379- 397. (AGID Report, 13).
- LOZANO, H. 1985. Oro y plata en Colombia- Areas promisorias. In: CONGRESO LATINOAMERICANO DE GEOLOGIA, 6., Bogotá, Colombia, 1985. *Memorias*. Bogotá, v. 8, p 35-92.
- LOZANO, H. & PULIDO, O. 1986. Situación actual del oro y la plata en Colombia. *Boletín Geológico*. 27 (3): 1-56.
- LUIGI, R. & PAGNACCO, P. 1962. Informe geológico de Marmato; informe 1443. Bogotá, INGEOMINAS. 40p.
- MACDIARMID, A.G. & HALL, N.F. 1954. Ilumination and pH effects in solutions of complex cyanides. *J. Am. Chem. Soc.*, 76: 5204-5207.
- MARINS, R.V. 1989. Desenvolvimento da determinação analítica de cianeto em efluentes de beneficiamento do minério de ouro por cianetação. Rio de Janeiro, Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química. 104p. Tese (Mestrado em Geoquímica)- Programa de Geoquímica, Curso de Pós-Graduação em Geoquímica, UFF. 1989.
- McCOURT, W.; ASOEN, J.A.; BROOK, M. 1984. New geological and geochronological data from the Colombian Andes: continental growth by multiple accretion. *J. Geol. Soc.* p110.
- MEJIA, M. 1986. Riesgo de derrumbamiento en el Cerro de Marmato; informe 2002. Bogotá, INGEOMINAS. 30p.

- MILLER, W.R. & McHUGE, J.B. 1994. **Natural acid drainage from altered areas within and adjacent to the Upper Alamosa river Basin, Colorado.** 47p. (U.S. Geological Survey Open File Report, 94-144).
- MINERALCO, S.A. 1994. **Colombia: Estadísticas del sector minero No.9; informe estadístico.** Bogotá, Ministerio de Minas y Energía. 40p.
- MINEROS NACIONALES, S.A. 1994. **Marmato; Informe de actividades.** Marmato. 50p.
- MINES & ENERGY MINISTRY OF COLOMBIA. 1993. **Colombia: Mineral Potential & Investment Opportunities.** Bogota, INGEOMINAS- MINISTERIO DE MINAS Y ENERGIA.. 20p.
- MINISTERIO DE MINAS Y ENERGIA DE COLOMBIA. 1996. **Estadísticas Mineras.** Bogotá, Boletín UIME. 6p
- MORA, B.M. & CUELLAR, J. 1982. **Paragénesis y origen del yacimiento de las minas Nacionales de Marmato (Caldas).** Bogotá, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias. 56p. Tesis (Grado en Geología)- Departamento de Geociencias, UN, 1982.
- NACIONES UNIDAS & USGS. 1977. **Proyecto de Metales Básicos en las Cordilleras Central y Occidental, Colombia, métodos de análisis químico; Informe Técnico.** New York, USGS. 81p.
- NRIAGU, J.O. 1990. **Global metal pollution poisoning the biosphere.** *Environment*, 32(7):7-33.
- NRIAGU, J.O. & PACYNA, J.M. 1988. **Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metal.** *Nature*, 333: 134-139.
- O.P.S. 1985. **Guías para la calidad de agua potable.** Washington,D.C. 136p. v.1: Recomendaciones: Organización Panamerica de la Salud/ Organización Mundial de la Salud.
- O.P.S. 1987. **Guías para la calidad de agua potable.** Washington,D.C. 350p. v.2: Criterios para la Salud y otra información de base: Organización Panamerica de la Salud/ Organización Mundial de la Salud.

- OSTLUND, P.; TORSSANDER, P.; MORTH C.M.; CLAEISSON, S. 1995. Lead and sulfur isotope dilution during dispersion from the Falun mining area. **J. Geochem. Explor.**, 52: 91-95.
- PARKER, C.R. 1972. **Water analysis by Atomic Absorption Spectroscopy**. Springvale, Australia, Varian Techtron Pty.Ltd. ed. 78p.
- PESTANA, M. H. & LACERDA L.D. 1989. Especificação geoquímica aplicada a estudo de mobilização de metais pesados em sedimentos estuarinos dos rios do Frade e da Guarda, R.J. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 2., Rio de Janeiro, 1989. **Anais. Rio de Janeiro, SBGq, CPRM, DNPM,(Ed.)**. p.321-328.
- PFEIFFER, W.C. & LACERDA, L.D. 1988. Mercury inputs into the Amazon Region, Brazil. **Environ. Technol. Lett.**, 9:325-330.
- PHELPS DODGE CORPORATION. 1985. **Marmato zona baja, proyecto de factibilidad mineral; Informe Interno**. Medellín, MINERALCO. 120p.
- PLUMLEE, G.S.; FICLIN, W.H.; MOUNTOUR, M.; SMITH, K.S.; MEIER, A.; BRIDGGS, P.H. 1994. The geochemistry and environmental degradation of cyanide at the Summitville mine, Colorado. **U.S. Geological Survey Circular**, 1103-A.: 77-78.
- POLENSKY, E. 1990. **Biological Treatment of Golden Minerals, Geochemistry Study of Mining in Vetas and California Santander**. Bogotá, COLCIENCIAS. 100p.
- PRIESTER, M.; HAGELGANS, V.; HENTCHEL, T.; BENTHIN, B. 1992. **Heavy Metal Contents of Stream Sediments in a Gold Mining Area near Los Andes, Southern Colombia: Technical and Ecological Perspectives**. Pasto, CORPONARIÑO. 20p.
- PRIETO, G. & GONZALEZ, L.M. 1994. **Estudio de la Movilizacion Geoquimica del oro en Ambientes Tropicales**. Bogotá , INGEOMINAS. 90p.

- RADELLI, L. & PAGNACCO, P. 1962. **Informe geológico de Marmato; informe 1433.** Bogotá, Servicio Geológico Nacional. 30p.
- RAMOS, J.F.F. & COSTA, M.Q. 1991. Distribuição de mercúrio em dois garimpos do Estado do Pará. In: S.HACON; L.D. LACERDA; W.C. PFEIFFER; D.C. CARVALHO (ed.), **Riscos e Conseqüências do Uso de Mercurio.** Río de Janeiro, FINEP/CNPq/MS/IBAMA. p70-79.
- RANKAMA, K. & SAHAMA, T.G. 1962. **Geoquímica.** España, Aguilar S.A. Ediciones. 862p.
- RESTREPO, J.J. 1979. **Estudio sobre las minas de oro y plata en Medellín, Colombia.** 5. ed. Medellín, FAES. 259p.
- RESTREPO, J. & TOUSSAINT, F. 1973. **Obducción cretácea en el Occidente Colombiano.** 26p. (Pub. esp. Medellín. Fac. Nal. Min., 3).
- RESTREPO, J. & TOUSSAINT, F. 1975. **Edades radiométricas de algunas rocas de Antioquia.** 24p. (Pub. esp. Medellín, Fac. Nal. de Min., 6).
- RESTREPO, J.; TOUSSAINT, F.; GONZALEZ, H. 1981. Edades Mio-Pliocenas del magmatismo asociado a la Formación Combia, departamentos de Antioquia y Caldas. Colombia. **Geología Norandina**, 3:21-26.
- RITSON, P.I.; ESSER, B.K.; NIEMEYER, S.; FLEGAL, A.R. 1994. Lead isotopic determination of historical sources of lead to Lake Erie, North America. **Geoch. et Cosm. Acta**, 58(15): 3297-3305.
- ROSMAN, K.J.R.; CHISHOLM, W.; BOUTRON, C.F.; CANDELONE, J.P.; HONG, S. 1994. Isotopic evidence to account for changes in the concentration of lead in Greenland snow between 1960 and 1988. **Geochem. et Cosm. Acta**, 58(15): 3265-3269.
- SALOMONS, W. 1995. Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention. **J. Geochem. Explor.**, 52: 5-23.

- SALOMONS, W. & EAGLE, A.M. 1990. Hydrology, sedimentology and the fate and distribution of copper in mine related discharges in the Fly river system, Papua New Guinea. *Sci. Tot. Environ.*, 97/98: 315-334.
- SALOMONS, W. & FORSTNER, U. 1984. **Metals in the Hydrocycle**. Berlín, Springer- Verlag. 349p.
- SALOMONS, W. & FORSTNER, U. 1988. **Chemistry and Biology of solid waste (dredged material and mine talings)**. Berlín, Spring Verlag. 304p.
- SALOMONS, W. & GERRETS, H. 1993. Environmental issues of a gold mine in a tropical environment, cyanide and metal levels in a tailing pond. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM: PERSPECTIVES FOR ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY IN TROPICAL COUNTRIES, Niterói, 1993. **Proceedings**. Niterói, UFF. p99.
- SALOMONS, W. & STIGLIANI, W.M. 1995. **Biogedynamics of pollutants in soils and sediments**. Berlín, Spring Verlag. 352p.
- SALOMONS, W.; FORSTNER, U.; MADER, P. 1995. **Heavy Metals**. Berlín, Springer- Verlag. 412p.
- SCHELL, W.R. & BARNES, R.S. 1986. Environmental isotope and anthropogenic tracers of recent lake sedimentation. In: FRITZ, P. & FONTES, J.CH. ed. **Handbook of environmental isotope geochemistry**. Amsterdam, Elsevier. v.4, p.168-206.
- SCHMIDT, S.W.; SIMOVIC, L.; SHANNON, E. 1981. Natural degradation of cyanides in gold milling effluents. In: **CYANIDES AND THE GOLD MINING INDUSTRY SEMINAR**, Ottawa, 1981. **Proceedings**. Ottawa. p.200-205.
- SCOTT, J.S. & INGLES, S.C. 1981. Removal of cyanides from gold mill effluents. In: **CANADIAN MINERAL PREOCESSORS, ANNUAL MEETING, 13.**, Ottawa, 1981. **Proceedings.**, CMP. p.120-124.

- SIGG, L.; STUMM, W.; ZINDER, B. 1984. Chemical processes at the particle-water interface; implications concerning the form of occurrence of solute and adsorbed species. M.N/ Dr.W.J. publ. **The Hague**: 251-256. Complexation of trace metals in natural waters.
- SINGER, P.C. & STUMM, W. 1970. Acidic mine drainage: The rate determination step. **Science**, 167: 1121-1123.
- SKOUGSTAD, M.W.; FISHMAN, M.J.; FRIEDMAN, L.C.; ERDMAN, D.E.; DUNCAN, S.S. 1979. **Methods for determination of inorganic substances in water and fluvial sediments: laboratory analysis**. 626p. (USGS Techniques of water resources investigations, 5(A1)).
- TADA, F.; NISHIDA, H.; MIYAI, M.; SUZUKI, S. 1983. Classification of Japanese rivers by heavy metals in bottom mud. **Environ. Geol.**, 4:217-222.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSOM, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate metals. **Anal. Chem.**, 51(7): 844-851.
- THORNTON, I. 1983. **Applied Environmental Geochemistry**. London, Academic press. 501p.
- TUREKIAN, K.K. & WEDEPHOL, K.H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. **Bull. Geol. Soc. Am.** 72:175-192.
- U.S.E.P.A. 1976. **Quality criteria for water**. New York, United States Environmental Protection Agency. 256p.
- U.S.E.P.A. 1982. **Manual of individual water supply systems**. N.York, United States Environmental Protection Agency. 156p.
- USGS. 1994. U.S. Geological Survey, assesses the impact of Summitville, Colorado. **Min. Res. Newsletter**, 5(2): 10.

- USGS. 1995. Environmental considerations of active and abandoned mine lands, lessons from Summitville, Colorado. *U.S. Geological survey Bulletin*, 222: 38.
- VAN LOON, J.C. 1980. *Analytical Atomic Absorption Spectroscopy, (Selected Methods)*. New York, Academic Press, Inc. 180p.
- VAN LOON, J.C. 1990. *Environmental Analysis Related to the Mining and Processing of Geological Materials*. Ontario, University of Toronto. 20p.
- VAN LOON, J.C. & BAREFOOT R.R., 1989. *Analytical Methods for Geochemical Exploration*. New York, Academic Press, Inc. 400p.
- VAN LOON, J.C. & BAREFOOT R.R., 1991. *Determination of the precious metals, selected methods*. London, John Wiley & Sons Ltda. 280p.
- VERÓN, A.J.; CHURCH, T.M.; PATTERSON, C.C.; FLEGAL, A.R. 1994. Use of stable isotopes to characterize the sources of anthropogenic lead in North Atlantic surfaces waters. *Geochem. et Cosm. Acta*, 58(15): 3199-3206.

ANEXOS

ANEXO A - AMOSTRAGEM DE ÁGUAS, SEDIMENTOS E ROCHAS

ZONA DE AMOSTRAGEM	ESTAÇÃO DE AMOSTRAGEM (localização: figuras 2.1 e 2.2)
ÁGUAS E SEDIMENTOS	
Riachos - zona de Marmato	
Riacho Águas Claras (QAc)	Amostragem no ponto onde não apresenta contribuição de explorações mineiras ou de processamento de minérios motivo pelo qual foi selecionado como referência "base ou background" da área de Marmato.
Riacho Cascabel (QCa)	Amostragem no ponto onde coleta todos as drenagens da mineração e processamento de minérios da zona Alta de Marmato.
Riacho Pantanos (QPa)	Amostragem no ponto onde coleta todos os drenagens da mineração e processamento de minérios da zona Baixa de Marmato.
Riacho Marmato (QM)	Amostragem no ponto antes de confluir no rio Cauca após receber a descarga total das drenagens da zona mineira de Marmato e do riacho Águas Claras.
Drenagens ácidas de Minería - Marmato	
Drenagem ácida (DM1)	Amostragem no ponto onde recebe a contribuição de minas da zona Alta de Marmato.
Drenagem ácida (DM2)	Amostragem na entrada, no ponto onde recebe a contribuição da mina La Maruja (zona Baixa - Mineros Nacionales).
Efluentes de plantas de processamento - Marmato	
Efluente de processo (E1)	Amostragem no ponto após receber as contribuições das usinas (processamento) da zona Alta de Marmato.
Efluente de processo (E2)	Amostragem no ponto após receber as contribuições das usinas (processamento) da zona Baixa de Marmato. (Empresa Mineros nacionales).
Riachos - adjacentes a Marmato	
Riacho Arquía (QAr)	Amostragem no ponto após receber a descarga total de sua área, antes de confluir no rio Cauca.
Riacho Chirapotó (QChi)	Amostragem no ponto após receber a descarga total de sua área, antes de confluir no rio Cauca.
Rio Cauca	
Rio Cauca à montante do riacho Marmato (RCaM)	Amostragem sobre o leito do rio, 2 km (aprox.) à montante do riacho Marmato.
Rio Cauca à jusante do riacho Marmato (RCdM)	Amostragem sobre o leito do rio 0,5 km (aprox.) à jusante do riacho Marmato.
Rio Cauca à montante do riacho Arquía (RCaAr)	Amostragem sobre o leito do rio 0,5 km (aprox.) à montante do riacho Arquía (2,8 km a jusante de Marmato).
Rio Cauca à jusante riacho Arquía (RCdAr)	Amostragem sobre o leito do rio 0,5 km (aprox.) à jusante do riacho Arquía.
Rio Cauca à montante do riacho Chirapotó (RCaChi)	Amostragem sobre o leito do rio 0,5 km (aprox.) à montante do riacho Chirapotó. (11,5 km a jusante de Marmato)
Rio Cauca à jusante do riacho Chirapotó (RCdChi)	Amostragem sobre o leito do rio 0,5 km (aprox.) à jusante do riacho Chirapotó.
Rio Cauca à montante do rio Arma (RCaArm)	Amostragem sobre o leito do rio 12 km (aprox) à jusante do riacho Chirapotó e antes da povoação de Irrá (28,5 Km à jusante do riacho Marmato).

ANEXO A - AMOSTRAGEM DE ÁGUAS, SEDIMENTOS E ROCHAS (continuação)

TIPO DE AMOSTRA	IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS
	ROCHAS
Rocha mineralizada - zona Alta de Marmato	Marmato - nível 200 Marmato - nível 200-1 Marmato - nível 200-2
Rocha mineralizada - zona Baixa de Marmato	La Maruja - nível superior La Maruja - nível inferior)
Rocha encaixante - Marmato	Marmato - (zona Alta) Marmato - MM-1. (zona Baixa). Marmato - Quebrada (perto da sua desembocadura no rio Cauca).
Roca encaixante - Chirapotó	Chirapotó 01 Chirapotó 02

ANEXO B- TIPO DE AMOSTRAS COLETADAS

ÁGUAS	TIPO	SEDIMENTO	TIPO	MATERIAL EM SUSPENSÃO	TIPO
PRIMEIRA AMOSTRAGEM - VERÃO (FEVEREIRO/95)					
Área de Marmato (Localização Figura 2.1)					
1QAc	Específica	1QAc	Composta		
2QAc		2QAc			
3QAc		3QAc			
1QCa	Específica	1QCa	Composta	1QCa	Composta
2QCa		2QCa		2QCa	
3QCa					
2QPa	Específica	2QPa	Composta	2QPa	Composta
3QPa		3QPa		3QPa	
1E1	Específica	1E1	Composta	1E1	Composta
2E1		2E1		3E1	
3E1		3E1			
1E2	Específica	1E2	Composta	1E2	Composta
2E2		2E2		2E2	
3E2		3E2		3E2	
1DM1	Específica				
2DM1		2DM1	Composta		
3DM1		3DM1			
3DM2	Específica	3DM2	Composta		
1QM	Composta	1QM	Composta	1QM	Composta
2QM		2QM			
3QM		3QM		3QM	
Zonas adjacentes a Marmato (localização Figura 2.2)					
1QAr	Composta	1QAr	Composta	1QAr	Composta
2QAr		2QAr		2QAr	
3QAr		3QAr			
1QChi	Composta	1QChi	Composta		
2QChi		2QChi			
3QChi		3QChi			
Rio Cauca (Localização Figura 2.2)					
1RCaM	Específica	1RCaM	Composta		
2RCaM		2RCaM			
3RCaM		3RCaM			
1RCdM	Específica	1RCdM	Composta		
2RCdM		2RCdM			
3RCdM		3RCdM			
2RCaAr	Específica	2RCaAr	Composta		
3RCaAr		3RCaAr			
1RCaChi	Específica	1RCaChi	Composta		
2RCaChi		2RCaChi			
3RCaChi		3RCaChi			
1RCdChi	Específica	1RCdChi	Composta		
2RCdChi		2RCdChi			
3RCdChi		3RCdChi			

ANEXO B- TIPO DE AMOSTRAS COLETADAS (Continuação)

ÁGUAS	TIPO	SEDIMENTO	TIPO	MATERIAL EM SUSPENSÃO	TIPO
SEGUNDA AMOSTRAGEM - INVERNO (DEZEMBRO /95)					
Área de Marmato e zonas adjacentes (localização Figuras 2.1 e 2.2)					
QAc	Composta				
QCa	Composta	QCa	Composta	QCa	Composta
QPa	Composta	QPa	Composta		
E1	Composta				
E2	Composta	E2	Composta	E2	Composta
DM1	Composta	DM1	Composta	DM1	Composta
DM2	Composta				
QM	Composta	QM	Composta	QM	Composta
QAr	Composta	QAr	Composta	QAr	Composta
QChi	Composta				
Rio Cauca					
RCaM	Composta	RCaM	Composta	RCaM	Composta
RCdM	Composta	RCdM	Composta	RCdM	Composta
RCaAr	Composta	RCaAr	Composta		
RCdAr	Composta	RCdAr	Composta	RCdAr	Composta
RCaChi	Composta				
RCdChi	Composta	RCdChi	Composta	RCdChi	Composta
		RCaArm	Composta		
CIANETOS EM ÁGUAS					
Verão - fevereiro/95		Inverno- dezembro/95		Inverno - abril/96	
QAc	Composta	QAc	Composta	QAc	Composta
E1	Composta				
DM1	Composta	DM1	Composta		
QCa	Composta				
E2	Composta	E2	Composta	E2	Composta
DM2	Composta				
QPa	Composta				
QM	Composta	QM	Composta	QM	Composta
QAr	Composta	QAr	Composta	QAr	Composta
QChi	Composta	QChi	Composta	QChi	Composta
RCaM	Composta	RCaM	Composta	RCaM	Composta
RCdM	Composta	RCdM	Composta	RCdM	Composta
		RCdAr	Composta		
RCaChi	Composta				
RCdChi	Composta	RCdChi	Composta	RCdChi	Composta

ANEXO C - PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DETERMINADOS EM ÁGUAS.

Amostra	Dia / Hora Fev/95	T, °C Fev/95	pH Fev/95	Conduct. µScm ⁻¹ Fev/95	Turbidez NTU Fev/95	Sulfetos mgL ⁻¹ Fev/95	Vazão m ³ s ⁻¹ Fev/95	T, °C Dez/95	pH Dez/95	Conduct µScm ⁻¹ Dez/95
MARMATO										
DETERMINAÇÕES EM CAMPO - primeira amostragem (fevereiro/95) e segunda amostragem (dezembro/95)										
1QAc	10/ 13	18,1	7,6	249	2,40	< 0,10	0,0030	25	7,4	153
2QAc	12/ 14:15	23,1	7,5	250	3,50	0,20	0,0040			
3QAc	14/ 12	23,5	7,3	250	1,80	ND	0,0090			
1QCa	10/ 17	22,7	4,8	1780	M	< 0,10	0,0180	25	4,1	1191
2QCa	12/ 16	22,6	5,1	1570	M	0,40	0,0300			
3QCa	14/ 12:45	24,9	5,4	1771	M	ND	0,0280			
2QPa	12/ 17:15	25,5	6,0	2730	M	2,00	0,0310			
3QPa	14/ 13:45	27,6	6,6	2280	M	1,60	0,0290			
1E1	10/ 15	24,0	4,3	1700	M	< 0,10	ND	25	4,7	585
2E1	12/ 15:45	24,4	5,3	361	M	< 0,10	ND			
3E1	14/ 11:15	26,8	8,7	1283	M	< 0,10	ND			
1E2	10/ 18:10	25,2	8,3	2840	M	ND	ND	25	6,5	2570
2E2	12/ 14:45	26,8	6,4	3100	M	< 0,10	ND			
3E2	14/ 12:30	28,3	6,8	2820	M	ND	ND			
1DM1	10/ 15:30	26,0	3,1	5300	M	< 0,10	ND	25	2,9	4250
2DM1	12/ 15:45	24,4	2,9	5440	M	< 0,10	ND			
3DM1	14/ 11:15	24,7	3,5	5410	M	< 0,10	ND			
3DM2	14/ 10:10	25,6	4,4	2820	M	0,40	ND			
1QM	11/ 8:45	20,8	6,5	2090	M	< 0,10	0,0920	25	5,8	1325
1QM	11/ 13:20	26,0	7,0	1960	M	1,20				
1QM	11/ 16:45	25,4	6,7	2120	M	ND				
2QM	13/12:30	26,7	6,2	1813	M	ND	0,0760			
2QM	13/ 16:15	25,1	7,0	1916	M	2,00				
2QM	13/ 17:30	24,9	7,0	1850	M	2,00				
3QM	15/ 8:30	21,2	6,2	1882	M	ND	0,0710			
3QM	15/ 11:35	26,4	6,7	1819	M	ND				
3QM	15/ 14	27,6	7,0	2100	M	ND				

**ANEXO C - PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DETERMINADOS EM ÁGUAS
(Continuação)**

Águas Marmato	Sólidos Totais mgL ⁻¹	Sólidos Dissolvidos mgL ⁻¹	DQO mg/IO ₂ LD= (0,5)	NH ₃ ppm (LD= 0,01)	Cloretos mgL ⁻¹ (LD= 0,0001)	COT mgL ⁻¹	Cianeto Total mgL ⁻¹ (LD= 0,03)
MARMATO							
DETERMINAÇÕES EM LABORATÓRIO - Primeira amostragem (Fevereiro/95)							
1QAc	211	114	1,3	0,06	0,004	17,7	0,31
2QAc	195	138	9,8	0,03	< 0,0001	5,2	ND
3QAc	191	92	10,3	0,01	0,004	ND	0,27
1QCa	16202	1758	47,2	0,69	ND	3,2	0,39
2QCa	5017	1563	17,7	0,55	0,005	ND	0,12
3QCa	7046	1818	34,4	0,57	0,005	2,4	0,35
2QPa	53297	2772	11,5	2,15	0,016	5,6	1,56
3QPa	26606	2292	34,4	4,15	0,009	ND	ND
1E1	24442	1380	32,8	1,40	ND	3,4	0,98
2E1	3545	368	1,3	0,46	< 0,0001	2,3	0,08
3E1	12228	1157	92,9	1,25	0,025	17,5	2,57
1E2	82094	2894	209,9	8,80	0,049	23,2	3,98
2E2	85536	3254	275,5	5,80	0,066	ND	5,30
3E2	75400	2888	48,2	3,20	0,016	12,6	2,18
1DM1	12837	7645	9,8	0,69	ND	5,2	< 0,03
2DM1	8012	7906	< 0,5	0,84	0,071	5,7	0,31
3DM1	11096	7764	117,0	0,79	ND	2,1	0,08
3DM2	3571	3171	< 0,5	0,36	0,039	2,7	0,39
1QM	34778	2083	65,6	1,75	0,002	2,5	0,52
1QM		2072	68,9				
1QM							
2QM	23954	2060	32,8	6,60	0,007	ND	ND
2QM	24534						
2QM							
3QM	19274	1836	52,5	1,40	0,012	ND	0,16
3QM							
3QM							

ND - Não determinado

LD - Limite de detecção

M - Corrente com turbidez máxima por material em suspensão. Água com aspecto de lodo.

ANEXO C - PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DETERMINADOS EM ÁGUAS (Continuação)

Amostra	Dia / Hora Fev/95	T, °C Fev/95	pH Fev/95	Conduc. µScm ⁻¹ Fev/95	Turbidez NTU Fev/95	Sulfetos mgL ⁻¹ Fev/95	Vazão m ³ s ⁻¹ Fev/95	T, °C Dez/95	pH Dez/95	Conduc. µScm ⁻¹ Dez/95
---------	----------------------	-----------------	--------------	---	---------------------------	---	---	-----------------	--------------	---

(LD= 0,1)

ZONAS ADJACENTES A MARMATO

DETERMINAÇÕES EM CAMPO - primeira amostragem (Fevereiro/95) e segunda amostragem (dezembro/95)

1QAr	11/ 10	22,0	8,2	160	181,00	< 0,1	0,6570	25	7,3	103
1QAr	11/ 14:50	25,0	7,2	150	181,00					
1QAr	11/ 16:20	24,0	7,5	112	ND					
2QAr	13/ 13:30	26,4	7,6	154	ND	1,20	0,6990			
2QAr	13/ 16:45	25,3	7,4	154	ND					
2QAr	13/ 17:45	24,4	7,8	159	ND					
3QAr	15/ 9:15	22,4	7,3	159	ND	< 0,1	0,6510			
3QAr	15/ 12:35	24,9	7,2	157	ND					
3QAr	15/14:30	25,7	7,6	160	ND					
1QChi	11/12:15	25,0	7,8	219	3,20	< 0,1	0,0410	25	7,8	186
1QChi	11/ 15:10	25,4	7,8	221	2,10	0,40				
1QChi	11/ 16	25,0	7,8	222	ND					
2QChi	13/ 14:45	26,7	8,2	218	2,20	< 0,1	0,0340			
2QChi	13/ 17	25,3	7,8	223	5,10					
2QChi	13/ 18	24,6	8,0	225	4,60					
3QChi	15/ 10:40	23,8	7,8	221	ND	< 0,1	ND			
3QChi	15/ 12:50	25,7	8,2	220	ND					
3QChi	15/ 14:50	26,1	8,0	220	ND					

DETERMINAÇÕES EM LABORATÓRIO - primeira amostragem (fevereiro/95)

	Sólidos Totais mgL ⁻¹	Sólidos Dissolvidos mgL ⁻¹	DQO mg/10 ₂ (LD= 0,5)	NH ₃ ppm (LD= 0,01)	Cloretos mgL ⁻¹ (LD= 0,0001)	COT mgL ⁻¹	Cianeto Total mgL ⁻¹ (LD= 0,03)
1QAr	1850	51	9,8	0,053	0,011	4,1	0,35
1QAr							
1QAr							
2QAr	372	101	1,4	0,037	0,0002		ND
2QAr							
2QAr							
3QAr	398	41	34,4	0,033	0,007		0,27
3QAr							
3QAr							
1QChi	186	98	1,3	0,021	0,002	1,6	0,31
1QChi							
1QChi							
2QChi	158	160	< 0,5	0,013	0,0002		ND
2QChi							
2QChi							
3QChi	146	229	< 0,5	0,026	0,007		0,20
3QChi							
3QChi							

ND - Não determinado
LD - Limite de detecção

ANEXO C - PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DETERMINADOS EM ÁGUAS (Continuação).

Amostra	Dia / Hora Fev/95	T, °C Fev/95	pH Fev/95	Conduc. μScm^{-1} Fev/95	Turbidez NTU Fev/95	Sulfetos mgL^{-1} Fev/95 (LD= 0,1)	Vazão * m^3s^{-1} Fev/95	T, °C Dez/95	pH Dez/95	Conduc. μScm^{-1} Dez/95
RIO CAUCA										
DETERMINAÇÕES EM CAMPO - primeira amostragem (fevereiro/95) e segunda amostragem (dezembro/95)										
1RCaM	11/ 13:20	27,0	7,0	191	43,5	1,20	605,3	23	6,4	157
2RCaM	13/ 12:30	28,0	7,7	184	46,0	2,00				
3RCaM	15/ 8:40	25,4	6,9	212	33,0	< 0,1				
1RCdM	11/ 14:20	28,0	6,7	199	44,0	1,00		25	7	145
2RCdM	13/ 16:25	28,4	7,7	188	57,4	< 0,1				
3RCdM	15/ 12:15	27,4	7,2	203	58,0	ND				
2RCaAr	13/ 17:45	29,0	7,4	192	49,4	1,20				
3RCaAr	15/ 9:40	26,0	7,2	212	76,0	0,40				
RCdAr								25	7,1	149
1RCaChi	11/ 14:40	27,0	7,2	194	50,0	ND				
2RCaChi	13/ 14:50	27,9	7,6	191	51,0	1,0				
3RCaChi	15/ 10:40	26,3	7,2	212	50,0	< 0,1				
1RCdChi	11/ 14:45	27,6	7,0	191	52,0	ND	641,8	25	7,7	158
2RCdChi	13/ 14:50	28,0	7,6	190	53,4	< 0,1				
3RCdChi	15/ 10:45	27,2	7,3	213	52,0	< 0,1				
DETERMINAÇÕES EM LABORATORIO - primeira amostragem (fevereiro/95)										
	Sólidos Totais mgL^{-1}	Sólidos Dissolvidos mgL^{-1}	DQO mg/O_2 (LD= 0,5)	NH_3 ppm (LD= 0,1)	Cloretos mgL^{-1} (LD= 0,0001)	TOC ppm	Cianeto Total mgL^{-1} (LD= 0,03)			
1RCaM	222	85	9,84	0,075	0,005	2,5	0,27			
2RCaM	221	70	4,80	0,029	ND		ND			
3RCaM	213	167	10,32	0,048	0,007		ND			
1RCdM	246	101	16,40	0,039	0,005	3,0	0,08			
2RCdM	228	183	14,43	0,052	0,009		ND			
3RCdM	227	158	24,27	0,047	0,007		< 0,03			
2RCaAr	204	146	11,15	0,160	ND		ND			
3RCaAr	220	211	7,87	0,077	0,007		ND			
1RCaChi	272	93	4,59	0,052	< 0,0001	3,0	0,31			
2RCaChi	203	192	6,90	0,054	< 0,0001		ND			
3RCaChi	212	88	17,20	0,070	0,007		ND			
1RCdChi	207	110	6,56	0,054	0,005		ND			
2RCdChi	206	76	6,56	0,009	0,002		ND			
3RCdChi	211	88	9,84	0,038	0,004		0,23			

ND - Não determinado

LD - Limite de detecção

* - Valores médios da vazão do rio Cauca, nos últimos 29 anos (1965 a 1993), nos meses de fevereiro/ Março, nas estações hidrometeorológicas do HIMAT, na área de estudo (Estações La Pintada e Irra). (HIMAT, 1994).

ANEXO D - MINERALOGIA

Análises mineralógicas por difração de raios X - (DRX)

Amostra	Descrição geral	Sulfetos	ROCHAS	Outros minerais
G1- Marmato zona Alta Nível 200-2	Mineral em veios brancos	Pirita, FeS ₂ Esfalerita Cadmífera (Zn,Cd)S Siderita FeCO ₃		Quartzo, SiO ₂ Nimita- 1Mia, (Ni,Mg,Fe) ₃ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈ Ortoclássio, KAlSi ₃ O ₈
G2- Marmato zona Alta Nível 200-2	Mineral cor cinza escuro	Pirita, FeS ₂ Esfalerita, ZnS Siderita, FeCO ₃		
G3- Marmato zona Alta Nível 200-2	Mineral amarelo brilhante	Pirita, FeS ₂ Esfalerita, ZnS Siderita, FeCO ₃ Galena, PbS		Nimita-1MIIB (Ni,Mg,Al) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈ Moscovita-1M, magnésifera, K,MgAlSi ₄ O ₁₀ (OH) ₂
G4- Marmato Nível 200	Amostra total	Pirita, FeS ₂ Esfalerita cadmífera, (Zn,Cd)S Siderita, FeCO ₃ Calcopirita, CuFeS ₂		Moscovita-3T, (K,Na)(Al,Mg,Fe) ₂ (SiAl)O ₁₀ (OH) ₂ Clinocloro-1MIIB (Mg,Al) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂
G5- Marmato zona Alta Nível 200-1	Amostra total	Pirita, FeS ₂ Esfalerita cadmífera, (Zn,Cd)S Siderita, FeCO ₃ Galena, PbS		Quartzo, SiO ₂ Nimita-1MIIB, (Ni,Mg,Al) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈
G6- Marmato zona Alta	Amostra total	Pirita, FeS ₂		Quartzo, SiO ₂ Orticlássio, KAlSi ₃ O ₈ Albita calcica, (Na,Ca)Al(Si,Al) ₃ O ₈ Clinocloro-1MIIB ferífero, (Mg,Fe) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈ Moscovita-3T, (K,Na)(Al,Mg,Fe) ₂ (SiAl)O ₁₀ (OH) ₂
G7- Marmato zona Baixa M-M-1	Mineral em cristais brancos			Quartzo, SiO ₂ Albita calcica, (Na,Ca)Al(Si,Al) ₃ O ₈ Anortita, CaAl ₂ Si ₂ O ₈ Andesina baixa, NaAlSi ₂ O ₈ CaAl ₂ Si ₂ O ₈ Clinocloro-1MIIB ferífero (Mg,Fe,Al) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈
G8- Marmato zona Baixa M-M-1	Amostra total			Quartzo, SiO ₂ Albita, Na ₂ AlSi ₃ O ₈ Nimita-1MIIB, (Ni,Mg,Al) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈ Ortoclássio, KAlSi ₃ O ₈ Tremolita, sódica, Na(Ca,Na) ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ OH ₂

ANEXO D - MINERALOGIA (Continuação)

Amostra	Descrição geral	Sulfetos	Outros minerais
ROCHAS			
G9-Marmato zona Baixa - La Maruja Nível Inferior	Amostra total		Quartzo, SiO ₂ Nimita-1MIlb, (Ni,Mg,Al) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈ Clinocloro-1MIlb ferífero, (Mg,Fe) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈ Microclina, KAlSi ₃ O ₈ Moscovita-2M1, KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂
G10- Marmato zona Baixa - La Maruja Nível Superior	Amostra total	Pirita, FeS ₂ Calcopirita, CuFeS ₂ Esfalerita, ZnS Siderita, FeCO ₃ Galena, PbS	Quartzo, SiO ₂ Clinocloro-1MIlb, Mg ₅ Al(Si ₃ ,Al)O ₁₀ (OH) ₈
G11- Marmato zona Baixa - La Maruja Nível Superior	Mineral em veios oscuros	Pirita, FeS ₂ Esfalerita, ZnS	Quartzo, SiO ₂ Clinocloro-1MIlb ferífero, (Mg,Fe) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈ Moscovita-3T, (K,Na)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si _{3,1} Al _{0,9})O ₁₀ (OH) ₂
G12- Marmato zona Baixa - Quebrada	Amostra total	Galena, PbS Calcopirita, CuFeS ₂	Quartz, SiO ₂ Moscovita-3T, (K,Na)(Al,Mg,Fe) ₂ (SiAl)O ₁₀ (OH) ₂ Clinocloro-1MIlb ferífero, (Mg,Fe) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈ Albita, NaAlSi ₃ O ₈
G13- Chirapoto 01	Amostra total	Pirita, FeS ₂ Galena bismutífera, Bi _{0,22} Pb _{0,89} S _{1,22}	Quartzo, SiO ₂ Biotita-1M, K ₂ Mg ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ Clinocloro-1MIlb ferífera, (Mg,Fe) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈ Andesina baixa, NaAlSi ₂ O ₈ CaAl ₂ Si ₂ O ₈
G14- Chirapoto 02	Amostra total		Actinolita, Ca ₂ (Mg,Fe) ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ Albita, cálcica, ordenada, (Na,Ca)Al(Si,Al) ₃ O ₈ Tremolita, Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ Anortita, sódica, (Ca,Na)(Si,Al) ₄ O ₈ Magnesiohornblenda, (Ca,Na)(Mg,Fe,Al)(Si,Al) ₈ O ₂₂ (OH) ₂ Clinocloro-1MIlb, (Mg,Al,Fe) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈
SEDIMENTOS			
G15-QM	Sulfetos (fr.125µm)	Pirita, FeS ₂ Esfalerita, ZnS	
G16- QM	Sulfetos (fr.125µm)	Pirita, FeS ₂ Esfalerita cadmífera (ZnCd)S Pirrotita FeS	

ANEXO D - MINERALOGIA (Continuação)

Amostra	Descrição geral	Sulfetos	Outros minerais
SEDIMENTOS			
G17-QM	Minerais de cor preta (fr.63µm)		Quartzo, SiO ₂ Moscovita-3T, (K,Na)(Al,Mg,Fe) ₂ (SiAl)O ₁₀ (OH) ₂ Tremolita, Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ Anortita, sodica, (Ca,Na)(Si,Al) ₄ O ₈
G18- QAc	(fr.125µm)	Pirita, FeS ₂ Esfalerita, ZnS	Tremolita, Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂
G20- QAc	(fr.125µm)	Pirita, FeS ₂ Esfalerita, ZnS Arsenopirita, FeAsS	Quartzo, SiO ₂ Tremolita Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ Gipso, Ca SO ₄ .2H ₂ O
G21- QAc	(fr.125µm)	Pirita, FeS ₂ Esfalerita, ZnS Argentopirita, AgFe ₂ S ₃ Pirrotita-1T Fe _{1-x} S	
G22- QAc	(fr.125µm)	Pirita, FeS ₂ Esfalerita, ZnS	Quartzo, SiO ₂
G23-QAc	Minerais de cor vermelha (fr.125µm)		Quartzo, SiO ₂ Tremolita, Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ Clinocloro-1MIlb, (Mg,Al,Fe) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈
G24- QAc	Minerais de cor preta (fr.125µm)	Pirita, FeS ₂ Esfalerita, ZnS Argentopirita, AgFe ₂ S ₃ Arsenopirita, FeAsS	Quartzo, SiO ₂
G25-QAc	Minerais de cor preta (fr.125µm)	Esfalerita, ZnS	Tremolita, Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂
G26- QM	(fr.125µm)	Pirita, FeS ₂ Esfalerita, ZnS	
G27- RCaM	Minerais de cor vermelha (fr.400µm)		Quartzo, SiO ₂ Moscovita-2M2, calcica, (K,Ca,Na)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ Anortita, sódica, Ca,Na(Al,Si) ₂ Si ₂ O ₈
G28- RCaM	Minerais de cor verde (fr.250µm)		Antigorita 6M MgSi ₂ O ₅ (OH) ₄ Clinocloro-1MIlb, ferifera, (Mg,Al) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈ Tremolita, Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ Quartzo, SiO ₂ Moscovita-2M1, K,Al ₂ , Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂
G29- DM1	(fr.125µm)	Pirita, FeS ₂ Arsenopirita, FeAsS Esfalerita, ZnS	Moscovita-2M2, cálcica, (K,Ca,Na)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂

ANEXO D - MINERALOGIA (Continuação)

Amostra	Descrição geral	Minerais de sulfetos	Outros minerais
SEDIMENTOS			
G30- RCaM	Minerais de cor preta (fr. 125µm)		Quartzo, SiO ₂ Moscovita-2M1, KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂ Clinocloro-1MIIb ferífero, (Mg,Fe) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈ Albita cálcica, (Na,Ca)Al(Si,Al) ₃ O ₈
G32- RCaArm	Minerais de cor preta		Actinolita, Ca ₂ (Mg,Fe) ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ Clinocloro-1MIIb ferífero, (Mg,Fe) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈ Tremolita, Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ Moscovita-3T, (K,Na)(Al,Mg,Fe) ₂ (SiAl)O ₁₀ (OH) ₂ Quartzo, SiO ₂
G33- RCaArm	Minerais de cor vermelha		Quartzo, SiO ₂ Tremolita, Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ Moscovita-2M2, (K,Na)Al ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂
G34- RCaArm	Minerais em camadas (fr. 400µm)		Kinochitalita, BaMg ₃ Al ₂ Si ₂ O ₁₀ (OH) ₂ Clinocloro-1MIIb, Mg ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈ Biotita-1M, KMg ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ Flogopita-1M, KMg ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ F ₂ Moscovita-2M1, KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂
G35- RCaArm	Minerais de cor verde		Antogorita 6M Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ Tremolita Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ Clinocloro (Mg,Al) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈
G36- QAr	Minerais de cor preta		Quartzo, SiO ₂ Biotita-1M, KMg ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ Clinocloro-lib, Mg ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈
G38-QAr	Minerais de cor vermelha		Quartzo, SiO ₂ Moscovita-3T, (K,Na)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si _{3,1} Al _{0,9})O ₁₀ (OH) ₂ Clinocloro-lib, Mg ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈ Tremolita, Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂
G39- E2		Pirita, FeS ₂ Esfalerita, ZnS	Hidrobiotita, K-Mg-Fe-Si-Al-Fe-O-OH-H ₂ O
G41- QChi	Minerais de cor verde		Tremolita, sódica, Na(Ca,Na) ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ Clinocloro-1MIIb, ferífero, (Mg,Fe,Al) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈ Quartzo, baixo, SiO ₂ Biotita-1M, KMg ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ Moscovita-2M2, calcica, (K,Ca,Na)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂
G42- QChi	Minerais de cor vermelha		Sanidina, K(Si ₃ Al)O ₈ Tremolita, Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ Quartzo, baixo, SiO ₂
G43- QAr		Pirita, FeS ₂ Esfalerita, ZnS	Moscovita-3T, (K,Na)(Al,Mg,Fe) ₂ (SiAl)O ₁₀ (OH) ₂ Actinolita, Ca ₂ (Mg,Fe) ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ Clinocloro-1MIIb, (Mg,Fe) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈ Quartzo, baixo, SiO ₂

ANEXO D - MINERALOGIA (Continuação)

Amostra	Descrição geral	Sulfetos	Outros minerais
SEDIMENTOS			
G44- QAr	Minerais de cor preta		Moscovita-2M1, $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$ Clinocloro, Mg-Fe-Al-Si-O-OH Quartzo, baixo, SiO_2
G46- RCaM	Minerais de cor verde		Quartzo, SiO_2 Tremolita, sódica, $Na(Ca,Na)_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ Antogorita, 1M $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
G48- QM		Pirita, FeS_2 Esfalerita, ZnS	Quartzo, SiO_2
G46- RCaM	Minerais de cor verde		Quartzo, SiO_2 Tremolita, sódica, $Na(Ca,Na)_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ Antogorita 1M, $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
G48- QM		Pirita, FeS_2 Esfalerita, ZnS	Quartzo, SiO_2
G49- QM		Pirita, FeS_2 Esfalerita, ZnS Galena, PbS	Quartzo, baixo, SiO_2
G50- QM		Calcopirita, $CuFeS_2$ Pirita, FeS_2 Calcopirita, $CuFeS_2$ Esfalerita, ZnS	Clinocloro-2A, crômico, $(Mg,Cr)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$
G51 QM		Pirita, FeS_2 Esfalerita, ZnS	
G52- QM		Pirita, FeS_2 Arsenopirita, $FeAsS$ Esfalerita, ZnS Siderita, $FeCO_3$	

ANEXO E - METAIS PESADOS - CONTEÚDOS TOTAIS

Amostra	Au(ppb) (LD=10)	Ag(ppm) (LD=0,2)	Cu(ppm) (LD=1,0)	Pb(ppm) (LD=1,0)	Zn(ppm) (LD=1,0)	As(ppm) (LD=2,0)	Hg(ppb) (LD=10)	Cd(ppm) (LD=1,0)	Sb(ppm) (LD=2,0)	Bi(ppm) (LD=2)
Sedimentos de Marmato e áreas adjacentes - primeira amostragem (verão)										
QAc	2580	21	133	450	2750	770	550	52,5	8,8	4
QAc	2930	32	241	880	4210	700	190	83,5	10	16
E1	1150	17	125	470	2390	320	70	46,5	6	10
E1	1680	37,6	431	760	1,8%	850	120	308	9,2	22
DM1	240	9	207	550	2750	180	300	81	8	10
DM1	1380	11,4	164	352	5510	256	60	110	5,6	2
QCa	15,22 *	55	551	1300	1,16%	1610	110	240	9,2	30
E2	1880	>200	578	2,28%	5290	1400	310	118	56	306
DM2	450	13,8	342	550	2740	1100	510	48,5	15	8
QPa	3120	45	619	2400	5120	1850	160	111	15	22
QM	2780	37	439	1280	5720	1600	130	119,5	11	22
QAr	110	1,4	60	98	234	180	160	3,5	13,5	<2
QAr		2	81	104	262	140	160	4,5	11	4
QChi	20	<0,2	81	16	162	10	130	1,0	3,6	4
Sedimentos de Marmato e áreas adjacentes - segunda amostragem (inverno)										
Intervalo	670 -	12 -	224 -	400 -	4300 -	460 -	130 -	95 -	6,6 -	16 -
Marmato	3870	35	396	1700	6140	1400	540	134	11	34
DM1	3420	18	224	540	4640	630	540	95	10	16
QCa	3280	28,4	283	760	6140	1050	130	127	8	18
E2	3870	35	396	1700	5780	940	290	134	9,8	34
QPa	2300	28,8	322	1340	5220	1400	380	122	11	34
QM	670	12	334	400	4300	460	190	95,5	6,6	16
QAr	590	2,4	93	270	236	440	160	7,5	32	<2
Sedimentos do rio Cauca - primeira amostragem (verão)										
Intervalo	<10 -	<0,2 -	30 -	12 -	74 -	4 -	50 -	0,5 -	0,6 -	<2 -
	330	2,2	62	68	732	90	150	13	2,8	2
RCaM	<10	<0,2	30	12	74	4	50	0,5	0,6	<2
RCdM	330	2,2	62	68	732	90	90	13	2,8	2,0
RCaAr	20	<0,2	33	20	210	14	150	3,0	1,2	<2
RCaChi	70	1,0	55	40	418	42	90	7,0	1,6	<2
RCdChi	<10	<0,2	35	14	174	18	70	1,5	1,2	<2
Sedimentos do rio Cauca - segunda amostragem (inverno)										
Intervalo	20 -	<0,2 -	28 -	4 -	124 -	10 -	60 -	0,5 -	1,2 -	<2 -
	330	8,8	44	224	548	256	1520	4	11	2
RCaM	100	<0,2	43	4	124	10	100	0,5	1,2	2
RCdM	30	<0,2	41	16	132	12	70	1,5	1,2	<2
RCaAr	20	0,2	37	16	156	20	60	2,0	1,6	<2
RCdAr	330	8,8	28	224	548	256	1520	4	11	<2
RCdChi	20	<0,2	44	6	174	12	120	1	1,6	<2
RCaArm	30	<0,2	38	4	146	14	70	2	1,8	2

* - concentração em ppm.

LD - Limite de detecção.

ANEXO E - METAIS PESADOS - CONTEÚDOS TOTAIS (Continuação)

Amostra	Au(ppb) (LD=10)	Ag(ppm) (LD=0,2)	Cu(ppm) (LD=1,0)	Pb(ppm) (LD=1,0)	Zn(ppm) (LD=1,0)	As(ppm) (LD=2,0)	Hg(ppb) (LD=10)	Cd(ppm) (LD=1,0)	Sb(ppm) (LD=2,0)	Bi(ppm) (LD=2)
Material particulado em suspensão de Marmato e áreas adjacentes - primeira amostragem (verão)										
Intervalo	405 -	76 -	129 -	330 -	1365 -	372 -	110 -	28 -	5,6 -	4 -
Marmato	1680	24,4	337	576	7420	610	190	153	15	12
E1	880	14,4	218	520	7420	444	110	153	6,8	6
QCa	1680	24,4	337	576	6310	610	190	127	6,8	12
E2	405	7,6	129	330	1365	372	140	28	5,6	4
QPa	525	10,2	198	360	2030	440	180	41,5	15	4
QM	645	12,8	161	416	3080	400	150	59,5	6,8	4
QAr	80	1,4	55	76	222	144	90	3,5	15	2
Material particulado em suspensão de Marmato e áreas adjacentes - segunda amostragem (inverno)										
Intervalo	240 -	5 -	64 -	180 -	1835 -	154 -	100 -	30,5 -	5,8 -	6 -
Marmato	2640	29,6	197	780	3500	530	6390	72	12	16
DM1	ND	29,6	147	780	1835	408	6390	30,5	12	12
QCa	2640	21	183	584	3500	530	170	72	8,8	16
E2	240	5	64	180	2390	154	100	51	5,8	6
QM	960	22,8	197	700	3250	410	300	59,5	10	16
QAr	ND	4,4	147	408	408	ND	ND	15	40	4
Material particulado em suspensão do rio Cauca - segunda amostragem (inverno)										
Intervalo		<0,2 -	47 -	4 -	152 -	12	70 -	1,5 -	1,6	<2 -
		1	87	14	174		160	2		2
RCaM	ND	<0,2	65	14	170	12	70	1,5	1,6	2
RCdM	ND	<0,2	87	6	164	12	150	1,5	1,6	<2
RCdAr	ND	<0,2	84	4	152	12	120	1,5	1,6	<2
RCdChi	<5	1	47	6	174	12	160	2	1,6	<2

LD - Limite de detecção

ANEXO F - METAIS PESADOS - FRAÇÃO MÓVEL

Amostra	Ag(ppm) (LD=0,2)	Cu(ppm) (LD=1,0)	Pb(ppm) (LD=2,0)	Zn(ppm) (LD=1,0)	As(ppm) (LD=2,0)	Hg(ppb) (LD=10)	Cd(ppm) (LD=0,5)	Sb(ppm) (LD=2,0)	Bi(ppm) (LD=2)
Sedimentos de Marmato e áreas adjacentes - primeira amostragem (verão)									
QAc	9,0	27	378	1530	48	<10	25,5	<2	7
QAc	14,0	92	330	2520	54	<10	49,5	<2	10
E1	10,2	43	110	1210	12	<10	22,0	<2	2
E1	2,4	14	600	3740	44	<10	14,0	<2	12
DM1	6,6	165	38	2320	28	<10	74,5	<2	2
DM1	5,6	43	80	3050	34	<10	55,5	<2	3
QCa	7,6	61	732	3270	66	<10	67,0	<2	21
E2	3,2	11	5880	1195	58	<10	24,0	<2	25
DM2	12,8	209	196	2470	42	<10	39,0	<2	3
QPa	7,8	28	204	1520	74	<10	30,0	<2	20
QM	6,8	43	646	1780	56	<10	33,5	<2	16
QAr	1,2	23	26	106	6	<10	3,0	<2	<2
QAr	1,8	25	32	102	<2	<10	3,5	<2	<2
QChi	0,4	30	8	50	<2	<10	0,5	<2	<2
Sedimentos de Marmato e áreas adjacentes - segunda amostragem (inverno)									
Intervalo	0,6 -	7 -	26 -	224 -	4 -	<10	ND	<2	2 -
Marmato	22	21	432	1720	32				8
DM1	2,2	21	26	1720	32	<10	ND	<2	2
QCa	1,8	21	318	476	20	<10	ND	<2	8
E2	1,2	15	432	334	8	<10	ND	<2	8
QPa	0,6	7	300	224	4	<10	ND	<2	6
QM	0,6	16	190	486	10	<10	ND	<2	6
QAr	0,2	16	30	26	14	<10	ND	<2	<2
Sedimentos do rio Cauca - primeira amostragem (verão)									
Intervalo	<0,2 -	16 -	<2 -	32 -	<2 -	<10	<0,5 -	<2	<2
	0,8	33	48	298	4		4		
RCaM	<0,2	16	<2	32	<2	<10	<0,5	<2	<2
RCdM	0,8	18	48	298	4	<10	4,0	<2	<2
RCaAr	<0,2	16	12	94	2	<10	1,0	<2	<2
RCaChi	0,4	33	28	130	<2	<10	1,5	<2	<2
RCdChi	0,2	17	6	72	<2	<10	0,5	<2	<2
Sedimentos do rio Cauca - segunda amostragem (inverno)									
Intervalo	<0,2 -	6 -	2 -	16 -	<2 -	<10	ND	<2	<2
	1	10	90	136	18				
RCaM	<0,2	10	4	26	<2	<10	ND	<2	<2
RCdM	<0,2	7	2	16	<2	<10	ND	<2	<2
RCaAr	<0,2	7	4	16	<2	<10	ND	<2	<2
RCdAr	1	6	90	136	18	<10	ND	<2	<2
RCdChi	<0,2	9	4	18	<2	<10	ND	<2	<2
RCaArm	<0,2	8	2	16	<2	<10	ND	<2	<2

LD - Limite de detecção.

ANEXO F - METAIS PESADOS - FRAÇÃO MÓVEL (Continuação)

Amostra	Ag(ppm) (LD=0,2)	Cu(ppm) (LD=1,0)	Pb(ppm) (LD=2,0)	Zn(ppm) (LD=1,0)	As(ppm) (LD=2,0)	Hg(ppb) (LD=10)	Cd(ppm) (LD=0,5)	Sb(ppm) (LD=2,0)	Bi(ppm) (LD=2)
Material particulado em suspensão de Marmato e áreas adjacentes - primeira amostragem (verão)									
Intervalo	2,2 -	15 -	196 -	728 -	30 -	<10	12 -	<2	3 -
Marmato	7,6	54	392	2910	46		57,5		11
E1	5,8	38	392	2910	30	<10	57,5	<2	10
QCa	7,6	54	356	2530	32	<10	48,5	<2	11
E2	2,2	15	196	728	34	<10	12,0	<2	3
QPa	3,6	21	204	894	42	<10	15,5	<2	4
QM	6,2	38	300	2140	46	<10	33,0	<2	7
QAr	1,2	18	22	90	2	<10	2,0	<2	<2
Material particulado em suspensão de Marmato e áreas adjacentes - segunda amostragem (inverno)									
Intervalo	0,2 -	<2 -	8 -	458 -	8 -	<10	ND	<2	<2 -
Marmato	5,6	4	218	1380	40				4
DM1	5,6	2	8	1380	40	<10	ND	<2	2
QCa	2,0	2	114	458	22	<10	ND	<2	2
E2	0,2	2	134	690	8	<10	ND	<2	2
QM	2,4	4	218	836	20	<10	ND	<2	4
QAr	1,4	<2	98	132	26	<10	ND	<2	<2
Material particulado em suspensão do rio Cauca - segunda amostragem (inverno)									
Intervalo	<0,2 -	13 -	4 -	34 -	<2 -	<10	ND	<2	<2
1	1	31	8	70	2				
RCaM	<0,2	30	8	70	<2	<10	ND	<2	<2
RCdM	<0,2	31	6	38	<2	<10	ND	<2	<2
RCdAr	<0,2	28	6	34	2	<10	ND	<2	<2
RCdChi	1	13	4	50	<2	<10	ND	<2	<2

LD - Limite de detecção

ANEXO G - ESPECIAÇÃO GEOQUÍMICA

Amostra	F1	F2	F3	F4	F5	F1	F2	F3	F4	F5
	Cu (µg/g)					Pb (µg/g)				
QAc	7,9	7,9	9,5	9,5	94	0,20	12	93	3,1	511
E2 (MS)	<0,1	<0,1	3,0	4,0	9,0	0,45	16	154	0,75	34
QM	<0,1	<0,1	5,6	5,8	105	0,13	41	268	1,22	105
QM (MS)	<0,1	<0,1	4,0	4,0	97	0,23	22	164	0,65	108
QAr	<0,1	<0,1	18,5	8,6	48	0,39	<5	22	1,91	141
RCaM	0,6	0,6	13,2	13,2	26	0,13	<5	8	0,51	<10
RCdChi	<0,1	<0,1	8,6	8,6	25	0,09	<5	6	0,69	<10
RCdChi (MS)	<0,1	<0,1	9,2	9,2	30	0,23	<5	6	0,74	<10
RCaArm	<0,1	<0,1	9,2	9,6	27	0,40	<5	5	0,8	<10
	Zn (µg/g)					Cd (µg/g)				
QAc	185	53	324	1800	800	5,6	1,7	1,7	6,0	23,8
E2 (MS)	1,8	259	574	2000	292	0,9	3,3	3,3	6,3	8,5
QM	53	158	496	2170	963	4,4	2,7	2,7	5,2	22,5
QM (MS)	1,6	190	1092	1884	618	4,2	5,5	5,5	8,4	10,8
QAr	4,6	9	66	26	93	0,4	1,1	1,1	2,8	2,7
RCaM	1	6	50	20	50	0,4	<0,1	<0,1	0,4	2,4
RCdChi	<0,1	17	40	34	7	0,1	0,2	0,2	<0,5	2,4
RCdChi (MS)	<0,1	17	52	36	75	<0,1	0,2	0,2	<0,5	2,7
RCaArm	<0,1	7	31	28	69	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5	2,9

MS - Material em suspensão

ANEXO G - ESPECIAÇÃO GEOQUÍMICA (Continuação)

Amostra	F1	F2	F3	F4	F5	F1	F2	F3	F4	F5
	Sb (ng/g)					Bi (ng/g)				
QAc	<20	800	45	<25	3100	30	720	3500	<25	1124
E2 (MS)	<20	345	56	<25	750	20	311	400	<25	35
QM	46	850	93	290	850	30	774	3300	238	141
QM (MS)	<20	430	149	<25	650	<10	389	900	<25	386
QAr	<20	300	<25	<25	1910	<10	272	100	<25	176
RCaM	<20	<20	<25	<25	510	<10	<10	100	<25	35
RCdChi	<20	375	<25	<25	690	<10	350	100	<25	35
RCdChi (MS)	<20	50	<25	<25	740	<10	46	<50	<25	105
RCaArm	<20	340	<25	<25	800	<10	319	100	<25	316

MS - Material em suspensão

ANEXO H - COMPOSIÇÃO QUÍMICA PARCIAL - CONTEÚDOS TOTAIS

Amostra	Al(%) LD=0,01	Ca(%) LD=0,01	Fe(%) LD=0,01	K(%) LD=0,01	Mg(%) LD=0,01	Na(%) LD=0,01	Ti (%) LD=0,01	P(ppm) LD=10	Mn(ppm) LD=5
Sedimentos - Marmato e áreas adjacentes - primeira amostragem (verão)									
QAc	6,35	0,53	8,94	1,63	0,50	1,10	0,25	590	625
QAc	6,53	0,31	9,10	2,92	0,48	0,96	0,17	680	590
E1	6,12	0,32	4,30	3,45	0,32	1,04	0,13	610	445
E1	4,74	0,54	14,2	2,41	0,34	0,95	0,10	680	660
DM1	10,30	0,28	5,02	3,98	0,87	0,60	0,12	880	845
DM1	6,05	0,45	5,94	2,97	0,49	1,11	0,13	760	635
QCa	3,99	0,52	22,6	1,95	0,31	0,66	0,11	730	740
E2	4,83	1,12	18,20	2,05	0,52	0,92	0,14	840	865
DM2	7,75	0,61	9,9	2,52	0,64	0,58	0,11	650	880
QPa	6,06	0,78	>25	1,55	0,40	0,72	0,14	980	675
QM	4,17	0,78	21,3	1,89	0,40	0,77	0,13	910	725
QAr	8,83	0,60	3,19	1,85	0,45	1,24	0,25	760	440
QAr	10,85	0,41	3,88	1,94	0,43	1,01	0,20	890	445
QChi	8,99	0,70	6,06	1,63	1,04	1,11	0,39	1030	980
Sedimentos - Marmato e áreas adjacentes - Média de valores - primeira amostragem									
QAc	6,44	0,42	9,02	2,28	0,49	1,03	0,21	635	607,5
E1	5,43	0,43	9,25	2,93	0,33	0,99	0,12	645	552,5
DM1	8,18	0,37	5,48	3,48	0,68	0,86	0,13	820	740
QCa	3,99	0,52	22,6	1,95	0,31	0,66	0,11	730	740
E2	4,83	1,12	18,2	2,05	0,52	0,92	0,14	840	865
DM2	7,75	0,61	9,9	2,52	0,64	0,58	0,11	650	880
QPa	3,80	0,78	>25	1,55	0,40	0,72	0,14	980	675
QM	4,17	0,78	21,3	1,89	0,40	0,77	0,13	910	725
QAr	8,83	0,51	3,54	1,89	0,44	1,13	0,23	825	442,5
QChi	7,44	0,70	6,06	1,63	1,04	1,11	0,39	1030	980
Sedimentos - rio Cauca - primeira amostragem (verão)									
RCaM	6,05	2,31	3,13	0,95	1,78	1,72	0,27	420	530
RCdM	6,73	2,15	5,61	1,44	1,68	1,69	0,45	570	745
RCaAr	6,43	2,62	4,44	0,97	2,24	1,70	0,40	480	760
RCaChi	7,14	2,23	4,63	1,05	1,74	1,72	0,40	520	680
RCdChi	6,54	2,43	4,27	0,99	1,97	1,73	0,37	500	665
Material particulado em suspensão - Marmato e áreas adjacentes - primeira amostragem (verão)									
E1	5,73	0,43	6,44	2,88	0,43	1,14	0,12	610	590
QCa	6,03	0,87	10,50	2,80	0,43	0,86	0,13	710	975
E2	6,31	1,17	5,98	2,54	0,57	1,42	0,15	770	755
QPa	6,06	0,90	7,11	2,41	0,54	1,28	0,13	730	720
QM	6,59	0,85	6,24	2,77	0,65	1,20	0,15	730	905
QAr	8,99	0,54	2,96	1,83	0,45	1,18	0,23	610	370

LD - Limite de detecção

ANEXO H - COMPOSIÇÃO QUÍMICA PARCIAL - CONTEÚDOS TOTAIS

(Continuação)

Amostra	Al(%) LD=0,01	Ca(%) LD=0,01	Fe(%) LD=0,01	K(%) LD=0,01	Mg(%) LD=0,01	Na(%) LD=0,01	Ti (%) LD=0,01	P(ppm) LD=10	Mn(ppm) LD=5
Sedimentos - Marmato e áreas adjacentes - segunda amostragem (inverno)									
DM1	6,23	0,47	8,97	2,64	0,47	1,11	0,16	790	600
QCa	4,34	0,52	17,25	2,28	0,36	0,64	0,13	790	685
E2	4,69	1,20	15,40	2,27	0,47	0,76	0,12	850	985
QPa	3,79	1,33	21	1,85	0,42	0,58	0,13	960	1040
QM	5,69	0,93	9,84	2,92	0,56	0,95	0,17	760	905
QAr	8,84	0,45	3,99	2,72	0,56	0,71	0,51	820	370
Sedimentos - rio Cauca - segunda amostragem (inverno)									
RCaM	7,09	2,81	4,56	0,89	2,07	1,75	0,48	520	745
RCdM	6,95	3,38	5,06	0,84	2,16	1,77	0,56	16	835
RCaAr	6,84	2,95	4,29	0,95	1,94	1,80	0,41	480	695
RCdAr	8,82	1,15	3,75	1,51	0,81	1,44	0,42	730	965
RCdChi	7,40	3,12	4,33	0,98	2,02	1,82	0,46	510	760
RCaRa	6,98	3,08	4,38	0,87	2,00	1,76	0,46	480	750
Material particulado em suspensão - Marmato e áreas adjacentes - segunda amostragem (inverno)									
DM1	7,58	0,26	5,93	2,75	0,53	0,99	0,14	960	595
QCa	6,14	0,56	7,78	3,05	0,47	1,01	0,16	800	675
E2	7,43	1,50	6,80	3,59	0,86	0,86	0,19	770	1425
QM	6,61	0,65	8,03	3,01	0,61	0,89	0,17	860	815
QAr	12,30	0,36	5,10	3,44	0,68	0,54	0,62	1450	555
Material particulado em suspensão - rio Cauca - segunda amostragem (inverno)									
RCaM	8,14	2,15	4,29	1,02	1,66	1,48	0,42	810	835
RCdM	8,01	2,32	5,60	0,90	2,74	1,35	0,51	760	1075
RCdAr	8,13	2,42	5,58	0,92	2,80	1,42	0,51	750	1105
RCdChi	7,39	2,55	4,03	1,06	1,88	1,62	0,38	580	745

LD - Limite de detecção