

Hidrogeoquímica do Arsênio e de Outros Constituintes Inorgânicos Presentes nas Águas Subterrâneas da Cidade de Ouro Preto-MG

José Augusto Costa Gonçalves
Universidade Federal do Espírito Santo
augusto@cca.ufes.br

Jorge Carvalho de Lena, Hermínio Arias Nalini Júnior, José Fernando de Paiva
Universidade Federal de Ouro Preto
jorge.delena@degeo.ufop.br, nalini@degeo.ufop.br, ferpa@iceb.ufop.br

Janice Cardoso Pereira
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
janicecardosopereira@gmail.com

Recebido: 19/11/09 - revisado: 16/09/10 - aceito: 14/12/10

RESUMO

Águas com concentrações de As (arsênio) acima dos limites estabelecidos pelos órgãos de controle ambiental são consideradas perigosas para a saúde humana. O As é um elemento tóxico e carcinogênico. A fácies hidroquímica das águas subterrâneas estudadas é o resultado da interação entre diferentes fases presentes na solução, especificamente das relações iônicas que se estabelecem entre a fase sólida e a água. A baixa mineralização da água é resultado das condições climáticas, constituição das rochas, relevo e processos intempéricos dominantes. Os tipos e as quantidades dos componentes solubilizados nas águas estão diretamente ligados ao tempo de residência das mesmas nos aquíferos. Dentre os principais cátions a predominância é $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$. Para os ânions, a grande predominância do $\text{HCO}_3^- >> \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ estabelece para as águas um caráter bicarbonatado que é decorrente do sistema $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, determinado principalmente pela circulação das águas próximas da área de recarga e da superfície do terreno. A evolução das concentrações de As, ao longo do ano, reside nas reações hidrogeoquímicas controladas pelo potencial redox $Eh - pH$. O pH das amostras analisadas apresentaram valores entre 5,93 e 7,92, com um valor médio de 6,72. Para o Eh foram encontrados valores entre 335 e 532 mV e um valor médio de 427. No diagrama $Eh - pH$, em condições de equilíbrio químico, verificou-se que as espécies de As presentes são controladas pelas condições de $Eh - pH$. As espécies As^{5+} de oxianions (H_2AsO_4^- e HASO_4^{2-}) são predominantes. O diagrama mostra que as águas analisadas são de ambientes próximos do contato com a atmosfera, e que são de origem pluvial, de circulação mais próxima da superfície topográfica e que se acumulam de forma geralmente descontínua ao longo dos fissuramentos das rochas. Os principais fatores de liberação, mobilização e evolução do As para as águas subterrâneas são específicos e peculiares à área de estudo, tais como os condicionantes hidrológicos, geoquímicos, hidrogeológicos e topográficos. Após o período da seca, os processos oxidantes atuantes na superfície e subsuperfície das rochas deixam sobre as coberturas detríticas intemperizadas e nas rochas mineralizadas de corpos de minérios sulfetados, alvéolos ou camadas superficiais de minerais secundários de As, representados principalmente pela escorodita. Esses minerais são encontrados sobre minerais autigênicos em afloramentos e nas paredes das minas abandonadas, representados principalmente, pela arsenopirita, pirita, pirrotita e que são observadas em toda área de estudo. Com o início das chuvas, os fluxos de água superficial e subterrânea, potencializados pelo forte gradiente hidráulico do relevo, solubilizam e lixiviam os compostos presentes sobre e entre os minerais das rochas e as partículas do solo.

Palavras-chave: arsênio, água subterrânea, hidrogeoquímica

INTRODUÇÃO

O As (arsênio) é um elemento muito comum na atmosfera, litosfera, hidrosfera e biosfera. A mobilização do As no meio ambiente se dá através

da combinação de eventos que incluem processos naturais como a meteorização das rochas, emissões vulcânicas e atividades biológicas, bem como processos antropogênicos, uso de pesticidas e herbicidas, combustíveis fósseis, atividades de mineração.

O As é encontrado na constituição de uma longa lista de minerais, em que os sulfetos, arsenetos e sulfoarsenetos são os mais comuns.

O As é um elemento extremamente tóxico para o organismo humano. A exposição a altas concentrações pode causar efeitos agudos e chegar a ser letal. De todo modo, mesmo a exposição a baixas concentrações durante longos períodos de tempo (como por exemplo, pela ingestão de água), podem ter efeitos negativos crônicos para a saúde humana.

A via mais comum de exposição humana ao As é o consumo de água contaminada, inalação de gases e ingestão de pó, ocasionando efeitos tóxicos subagudos, agudos até crônicos, podendo envolver os sistemas respiratório, cardiovascular e nervoso (WHO, 1981; USEPA, 2000). As principais patologias provocadas pela intoxicação aguda e crônica de As são problemas no metabolismo, tumores cutâneos, úlceras, gastrites, diarreias, arritmias cardíacas, câncer do pâncreas e pulmão, maior frequência de abortos espontâneos, fetos com baixo peso, dores de cabeça, confusão mental e anemias (Hutton, 1987; Morton & Dunnette, 1994; Chen & Lin, 1994; USEPA, 2000; WHO, 2001; De Capitani et al., 2005; Pereira et al., 2010).

A toxidez do arsênio depende das espécies químicas presentes. A ordem decrescente de toxicidade dos compostos de As é: compostos de As^{3+} inorgânico > compostos de As^{5+} inorgânico > compostos de As^{3+} orgânico > compostos de As^{5+} orgânico (Anderson et al., 1986; Burguera et al., 1997; USEPA, 2000). O As^{3+} (arsenito) é cerca de 60 vezes mais tóxico do que a forma oxidada pentavalente As^{5+} (arsenato) (Marbuchi et al., 1979).

Até a poucos anos, o As não estava entre os constituintes que são rotineiramente analisados nas águas de consumo, porque as informações sobre a sua distribuição não eram bem conhecidas como as de outros constituintes. Por isso a presença do As nas águas superficiais e subterrâneas, utilizadas para o consumo humano, constitui uma grande ameaça para a saúde. Este fato levou organismos como a Organização Mundial de Saúde (OMS), a União Européia, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) a estabelecerem a redução do limite dos teores de As nas águas utilizadas para consumo de 50 a 10 $\mu\text{g/L}$ (WHO, 1993). No Brasil segundo a Portaria 1.469 da FUNASA de dezembro de 2000, também os limites para As nas águas fornecidas para população é de 10 $\mu\text{g/L}$.

A presença natural de arsênio em concentrações anômalas, com valores acima dos limites recomendados para consumo humano pela OMS,

vem sendo encontradas em águas subterrâneas em diversas localidades ao redor do mundo. Inúmeros estudos vêm sendo realizados buscando a caracterização e compreensão dos processos hidrogeoquímicos destas anomalias, de modo permitir, que medidas preventivas sejam tomadas, reduzindo os riscos de exposição das populações que fazem uso desses recursos hídricos (Sracek et al., 2005; Vivona et al., 2007; Angelone et al., 2009; Wang et al., 2009; Gastmans et al., 2010).

Águas utilizadas para consumo humano com concentrações de As acima dos limites estabelecidos pelos órgãos de controle ambiental são consideradas perigosas para a saúde humana (Hopenhayn – Rich et al., 1996; National Research Council, 1999). As maiores concentrações de As são encontradas nas águas subterrâneas, cujo enriquecimento é decorrente dos ambientes de circulação das mesmas (Smedley e Kinnburg, 2002). Nessas águas as altas concentrações de As não seguem um comportamento “padrão”, aparecendo em aquíferos com condições oxidantes e pH alto, aquíferos em condições redutoras, aquíferos com circulação geotermal, aquíferos afetados por processos ligados a atividades de minerações ou relacionadas com depósitos minerais, e por fim, aquíferos ligados a outros processos antropogênicos (atividades industriais, assentamentos urbanos, atividades agropecuárias, etc).

Problemas de saúde causados pelo consumo de água subterrânea contaminada por As provenientes de poços e fontes são reconhecidos atualmente em muitos países do mundo, e têm sido relatados nos Estados Unidos (Robertson, 1989; Fuji & Swain, 1995; Welch & Lico, 1998), México (Del Razo et al., 1990), Argentina (Nicolli et al., 1989), Chile (Cáceres et al., 1992), Mongólia (Smedley et al., 2001), Índia (Acharyya et al., 2000) e Bangladesch (Bhattacharya et al., 1997; Nickson et al., 2000; McArthur et al., 2001).

No Brasil, especificamente na região do Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais, estudos anteriores em sítios contaminados por arsênio e outros metais pesados foram realizados (Pimentel, 2001; Costa, 2007; Figueiredo et al., 2007; Gonçalves et al., 2005; Basílio et al., 2005; Veado et al., 2006).

CONTEXTO HIDROGEOLÓGICO

A cidade de Ouro Preto está assentada geologicamente sobre um conjunto de rochas metasse-

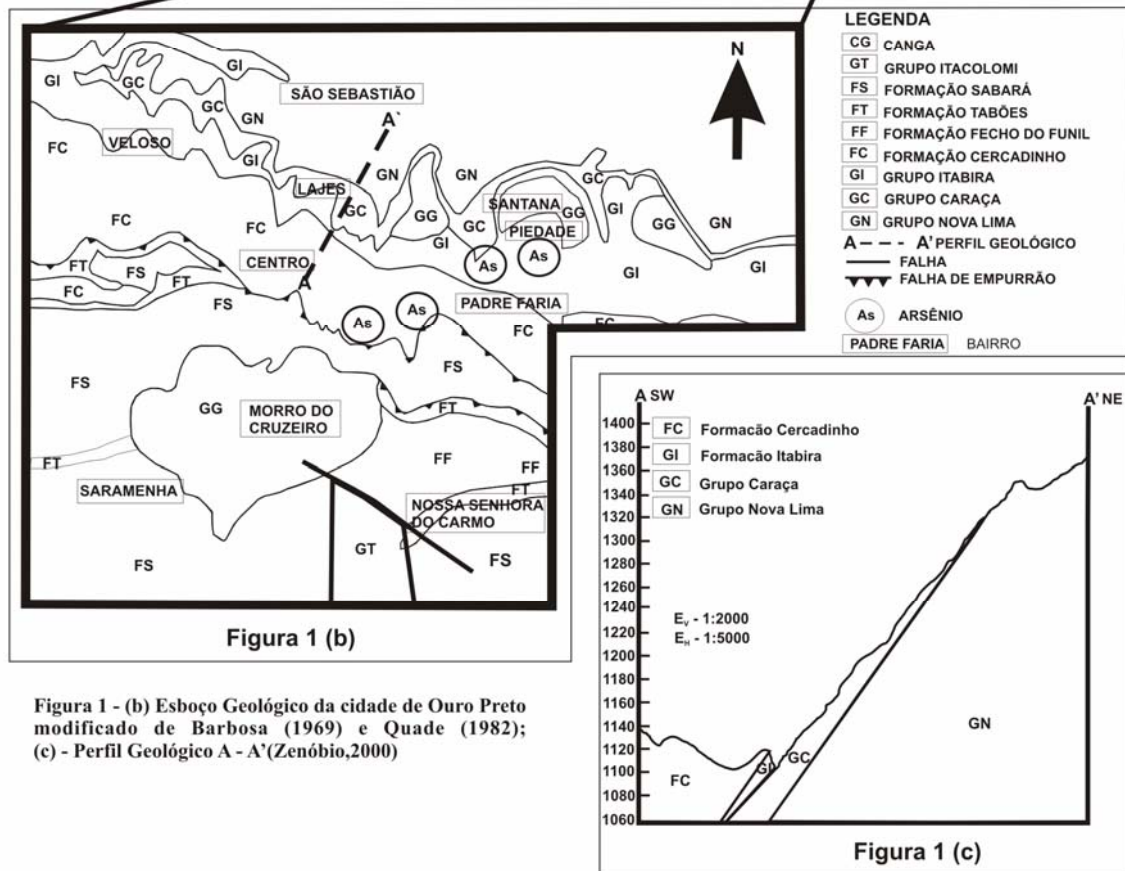
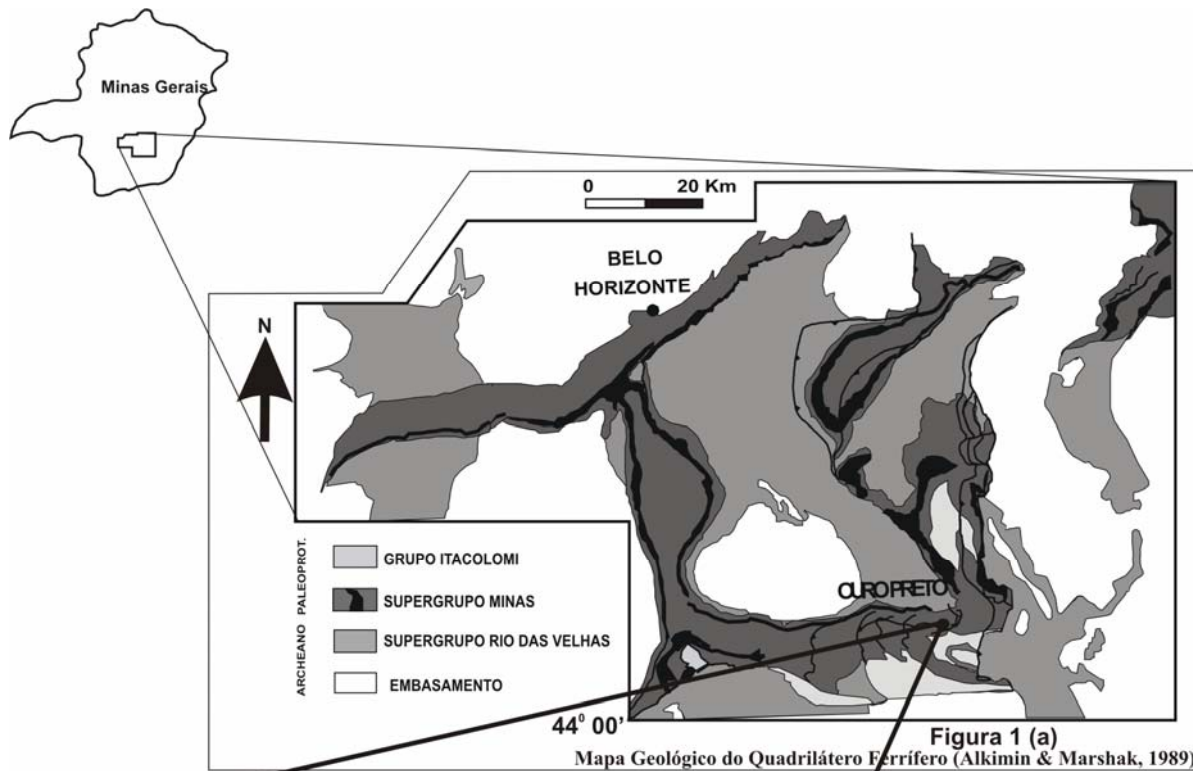


Figura 1 - (b) Esboço Geológico da cidade de Ouro Preto modificado de Barbosa (1969) e Quade (1982); (c) - Perfil Geológico A - A' (Zenóbio, 2000)

Tabela 1 – Sistemas aquíferos, litologias predominantes e unidades geológicas associadas (Modificado de IGA, 1995).

Sistemas Aquíferos	Litologia Predominante e Unidades Geológicas
Meio Granular	
Aquíferos em Manto de alteração e Coberturas detríticas indiferenciadas	Saprólitos, colúvios, areias finas, capas lateríticas e de canga.
Meio Granular – Fissurado	
Aquífero Itabirítico	Itabirito e itabirito dolomítico da Formação Cauê / Filito dolomítico e formações ferríferas dolomíticas da Formação Gandarela
Meio Fissurado	
Aquífero Xistoso	Xisto, clorita-filito e xisto, quartzo-clorita e quartzo-clorita-sericita xisto do Grupo Nova Lima / Filito dolomítico, filito e siltito da Formação Fecho do Funil / Mica e clorita-xisto, quartzito da Formação Sabará
Aquífero Quartzítico	Quartzito, quartzito ferruginoso, filito da Formação Cercadinho / Quartzito conglomerático do Grupo Itacolomi

dimentares e metavulcânicas pertencentes aos Supergrupos Minas e Rio das Velhas, mostradas no âmbito regional na Figura 1a e localmente na Figura 1b.

Localmente, na área estudada, as unidades estratigráficas encontradas são: Grupo Nova Lima, Formação Moeda, Formação Batatal, Formação Cauê e Formação Gandarela, representadas respectivamente por rochas metapelíticas sericíticas, quartzíticas, metapelíticas carbonosas, ferríferas bandadas e carbonáticas dolomíticas.

Por toda a área, estas unidades se apresentam como camadas contínuas, variando lateral e verticalmente (Cavalcanti, 1999).

Estes litotipos possibilitam, em um primeiro momento, a identificação da predominante presença de aquíferos do meio fissural. O alto grau de compactação e foliação dessas rochas as tornam de baixa permeabilidade primária, caracterizando-se pela ausência ou presença muito reduzida de espaços vazios na rocha. Nesse sistema aquífero, a água se encontra em espaços representados por fissuras ou fraturas, juntas ou ainda falhas.

Contudo, algumas litologias apresentam boa porosidade, podendo funcionar como aquíferos granulares ou granular-fissural, em decorrência da grande densidade de superfícies de fraturas, aliadas à ação dos processos de intemperismo e lixiviação das rochas. Apesar disso, esses aquíferos ainda mantêm a heterogeneidade e anisotropia como caracte-

rísticas fundamentais dos meios fissurais (IGA, 1995).

Os sistemas aquíferos foram agrupados e individualizados, considerando o ambiente geológico e o caráter litológico predominante, sendo identificados: os aquíferos granulares, caracterizados por mantos de alteração e coberturas detríticas indiferenciadas; os aquíferos granulares-fissurados, constituídos por rochas itabiríticas; e um aquífero fissural, representado por rochas xistosas e quartzíticas, conforme Tabela 1.

MATERIAIS E MÉTODOS

A caracterização hidroquímica das águas subterrâneas baseou-se nas análises de 24 amostras. As amostras de águas subterrâneas analisadas foram coletadas em 17 pontos de captação (nascentes e minas de ouro abandonadas) de águas utilizadas pela população da cidade de Ouro Preto, conforme Tabela 2.

Quatro pontos (P14 a P17) mereceram estudo aprofundado com acompanhamento bimestral ao longo de um ano.

Tabela 2 - Localização dos Pontos de Amostragem na cidade de Ouro Preto-MG(P.A.)

Ponto de Amostragem	Local/Endereço	Tipo de Captação	As detectado ?
P.A.01	Rua Tomé Vasconcelos – 438 / Bairro São Cristóvão	Antiga mina de ouro	Não
P.A.02	Travessa Sargento Francisco Lopes-1	Nascente	Não
P.A.03	Travessa Sargento Francisco Lopes-2	Antiga Mina de Ouro	Não
P.A.04	Jardim Botânico	Superficial	Não
P.A.05	Água Limpa – Caixa 4 (Quadra de Futebol)	Nascente	Não
P.A.06	Água Limpa – Caixa 5 (Banheira)	Nascente	Não
P.A.07	Nossa Senhora do Carmo	Superficial	Não
P.A.08	Saramenha de Cima	Superficial	Não
P.A.09	Morro São Sebastião	Poço Tubular	Não
P.A.10	Estação de Tratamento do Itacolomi	Superficial	Não
P.A.11	Biquinha – Rua 13 de Maio (Frente ao número 160)	Antiga Mina de Ouro	Não
P.A.12	Mina do Bem Querer	Antiga Mina de Ouro	Não
P.A.13	Morro São João	Poço Tubular	Não
P.A.14	Mina do Chiquinho	Poço Tubular	Sim
P.A.15	Chafariz – Rua do Barão-30 (Vicentão)	Nascente	Sim
P.A.16	Piedade	Antiga Mina de Ouro	Sim
P.A.17	Biquinha da rua Santa Rita (Mina Velha)	Antiga Mina de Ouro	Sim

Em cada ponto de coleta de água foram medidos in situ a temperatura, a condutividade elétrica, o pH e o Eh. As amostras de água em réplica foram coletadas e filtradas através de uma membrana de acetato de celulose de 0,45 μm , aciduladas com 0,2% de HNO_3 P.A., mantidas sob refrigeração a 4°C, para análise de cátions por ICP-OES (Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado). A amostra não filtrada, de 500 mL foi utilizada para determinação da alcalinidade do bicarbonato por titulação, usando ácido sulfúrico (0,16 N) e indicador verde de bromocresol. Outras duas amostras de água não filtrada, aciduladas com 0,2% de HCl, foram coletadas para especiação de As e analisadas imediatamente após a coleta. O tempo entre a coleta das amostras e análise de especiação de As, foi de no máximo 6 horas, dentro das recomendações para este procedimento (Borba, 2002).

O método de análise de especiação de As utilizado foi voltametria de onda quadrada. Os experimentos voltamétricos foram realizados em um polarógrafo Metrohm, modelo 757 VA Computrace, dotado de um eletrodo de trabalho de gota pendente de mercúrio, um eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl 3 mol.L⁻¹ e um eletrodo auxiliar de platina.

Os reagentes utilizados foram todos de pureza P.A. e a água utilizada foi ultrapurificada, tendo condutividade da ordem de 0,05 μS . As soluções-

padrão, de 5 a 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$ em As^{+3} e de 2,5 a 150 $\mu\text{g.L}^{-1}$ em As^{+5} , foram obtidas a partir de soluções estoque contendo 1000 mg.L⁻¹ da respectiva espécie. O meio suporte constituiu-se de HCl 1 mol.L⁻¹ e 45 mg.L⁻¹ de Cu^{+2} para o As^{+3} ou 400 mg.L⁻¹ de Cu^{+2} para o As^{+5} . Como o As^{+5} não é polarograficamente ativo, antes de cada medida, sendo previamente reduzido a As^{+3} adicionando-se 500 μL de solução 0,032 mol.L⁻¹ de tiosulfato de sódio a 25 mL de solução-padrão ou de amostra natural, conforme Ferreira & Barros (2002). A temperatura ambiente foi mantida em cerca de 22°C.

Cada medida foi realizada em triplicata, tendo sido utilizadas varreduras de potencial de – 0,50 a –0,90 volts, com pulsos de onda quadrada. Antes de cada varredura efetuou-se a deposição superficial de um composto de arsênio, que efetivamente é a espécie eletroativa, conforme descrição de Li & Smart (1996). Esta etapa teve duração de 3 minutos, e foi realizada sob agitação do meio. Após cada etapa de deposição ocorreu um período de tempo de repouso (tempo de equilíbrio), e a varredura de potencial foi então realizada sem a agitação do meio. As condições instrumentais para as análises das espécies inorgânicas de As são resumidas na Tabela 3.

As análises de águas apresentaram erros analíticos inferiores a 6% no balanço iônico, obtido pela diferença entre ânions e cátions expressos em

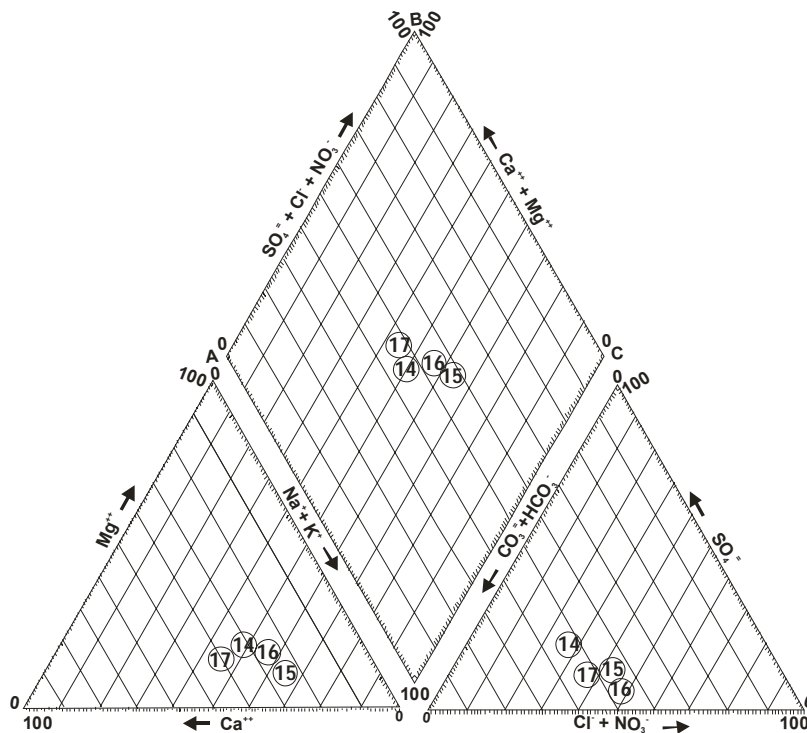


Figura 2 – Classificação da qualidade química das águas utilizando o Diagrama de Piper.

miliequivalentes/L. A interpretação das classes geoquímicas foi realizada com base no diagrama de Piper (Hem, 1985).

Tabela 3 – Condições instrumentais para análise das espécies inorgânicas de As

Parâmetro	As ⁺³	As ⁺⁵
Potencial de deposição	-0,4	-0,4
Tempo de equilíbrio	15 s	8 s
Frequência	90 Hz	90 Hz
Salto de potencial	0,002 volts	0,002 volts
Amplitude de salto	0,04 volts	0,04 volts
Velocidade de agitação	1800 rpm	1200 rpm
Tamanho da gota de Hg	0,50 mm ²	0,30 mm ²
Tempo de purga	10 minutos	10 minutos

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 4 apresenta os resultados das análises químicas enquanto a Tabela 5 apresenta a distribuição estatística dos pontos analisados. Em sua grande maioria, as águas são levemente ácidas (pH médio de 6,73) e pouco mineralizadas (CE média de

73,78 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) e STD médio de 48,97 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Para os sólidos totais dissolvidos, os valores máximos e mínimos (em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) apresentaram baixas variações dentro de cada ponto estudado, P14 (14,22 – 17,39), P15 (48,23 – 54,21), P16 (41,47 – 49,22) e P17 (80,90 – 90,74).

Esse fato mostra que as águas analisadas circulam muito próximas da área de recarga e da superfície do terreno, pois os tipos e as quantidades dos componentes dissolvidos estão diretamente ligados ao tempo de residência das águas nos aquíferos.

De maneira geral, os principais íons não apresentam valores excessivamente altos. Entre os principais ânions, a predominância é representada por $\text{HCO}_3^- \gg \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$. Esse caráter bicarbonatado é decorrente do sistema $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ estabelecido, principalmente nas áreas próximas à recarga (Hem, 1985). Para os cátions predominantes tem-se a seguinte ordem de concentração: $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$.

A fácies hidroquímica é o resultado das relações iônicas que se estabelecem entre a fase sólida e a água.

As águas pesquisadas dos pontos 14 e 17 apresentaram fácies bicarbonatadas cálcico-magnesianas, que são oriundas de quartzitos, xistos/filitos,

Tabela 4 - Composição química das águas subterrâneas dos Pontos de Amostragem 14 a 17.

P14	Mina do Chiquinho			Tipo de Captação: Antiga Mina de Ouro											
	pH	Tem p °C	STD	CE $\mu\text{S.cm}^{-1}$	Eh mV	As ⁺³ $\mu\text{g.L}^{-1}$	As ⁺⁵ $\mu\text{g.L}^{-1}$	Na mg.L^{-1}	Mg mg.L	Al mg.L^{-1}	K mg.L^{-1}	Ca mg. L ⁻¹	Mn mg.L^{-1}	Fe mg.L^{-1}	Ba mg.L^{-1}
A.1	7,43	19,7	14,12	21,38	0,397	< 5	27,0	1,06	0,26	< L.Q.	0,94	1,35	58,80	< L.Q.	7,87
A.2	6,62	19,0	16,38	25,15	0,433	< 5	14,8	1,80	0,40	< L.Q.	1,03	1,35	127,90	< L.Q.	6,27
A.3	6,57	17,5	17,39	25,99	0,488	< 5	< 5	1,78	0,50	< L.Q.	1,03	1,23	124,40	< L.Q.	5,96
A.4	6,37	18,3	16,63	25,90	0,398	< 5	< 5	1,58	0,49	< L.Q.	1,00	1,20	53,10	< L.Q.	26,87
A.5	6,30	20,0	16,50	25,35	0,383	< 5	< 5	1,61	0,48	< L.Q.	1,04	1,22	7,58	< L.Q.	14,13
A.6	6,59	20,6	15,13	22,63	0,387	< 5	< 5	1,68	0,44	< L.Q.	0,88	1,23	18,05	< L.Q.	4,75
P15	Chafariz – Rua do Barão-30 (Vicentão)			Tipo de Captação: Nascente											
	pH	Temp °C	STD	CE $\mu\text{S.cm}^{-1}$	Eh mV	As ⁺³ $\mu\text{g.L}^{-1}$	As ⁺⁵ $\mu\text{g.L}^{-1}$	Na mg.L^{-1}	Mg mg.L^{-1}	Al mg.L^{-1}	K mg.L^{-1}	Ca mg.L^{-1}	Mn mg.L^{-1}	Fe mg.L^{-1}	Ba mg.L^{-1}
A.1	7,16	19,6	54,21	80,85	0,399	< 5	71,0	7,15	1,12	< L.Q.	2,80	4,28	10,34	< L.Q.	9,03
A.2	6,24	19,4	48,24	73,33	0,497	< 5	62,9	7,32	1,02	< L.Q.	2,62	2,97	15,51	< L.Q.	7,42
A.3	6,28	18,6	48,23	71,49	0,469	< 5	48,0	7,00	1,10	1,76	2,53	2,45	14,95	4,33	7,59
A.4	6,67	18,2	49,03	75,45	0,335	< 5	25,0	6,90	1,08	< L.Q.	2,60	2,43	15,04	< L.Q.	39,61
A.5	7,92	19,5	49,25	74,65	0,412	< 5	25,0	7,14	1,02	3,13	2,64	2,46	15,38	5,05	28,50
A.6	7,31	20,7	49,95	73,90	0,365	< 5	26,5	1,26	0,44	38,20	0,35	1,22	9,49	12,30	4,72
P16	Piedade			Tipo de Captação: Antiga Mina de Ouro											
	pH	Temp °C	STD	CE $\mu\text{S.cm}^{-1}$	Eh mV	As ⁺³ $\mu\text{g.L}^{-1}$	As ⁺⁵ $\mu\text{g.L}^{-1}$	Na mg.L^{-1}	Mg mg.L^{-1}	Al mg.L^{-1}	K mg.L^{-1}	Ca mg.L^{-1}	Mn mg.L^{-1}	Fe mg.L^{-1}	Ba mg.L^{-1}
A.1	7,21	18,7	46,70	69,50	0,420	< 5	29,0	5,65	0,93	3,35	2,30	3,63	29,60	< L.Q.	13,61
A.2	6,65	18,6	48,43	73,55	0,488	< 5	22,8	6,70	1,00	7,97	3,17	3,38	31,54	< L.Q.	12,95
A.3	6,61	18,4	47,15	69,83	0,517	< 5	< 5	6,23	1,07	5,83	2,92	2,75	32,38	< L.Q.	12,13
A.4	6,55	18,1	49,22	75,75	0,414	< 5	< 5	5,65	1,04	< L.Q.	2,78	2,73	27,19	< L.Q.	25,25
A.5	6,53	19,0	42,87	64,88	0,400	< 5	15,2	5,46	0,99	3,83	2,72	2,73	31,63	< L.Q.	22,16
A.6	6,73	20,4	41,47	61,13	0,408	< 5	9,0	6,60	1,12	4,49	2,93	3,58	30,26	< L.Q.	13,20

P17	Biquinha da rua Santa Rita (Mina Velha)					Tipo de Captação: Antiga Mina de Ouro									
	pH	Temp OC	STD	CE $\mu\text{S.cm}^{-1}$	Eh mV	As ⁺³ $\mu\text{g.L}^{-1}$	As ⁺⁵ $\mu\text{g.L}^{-1}$	Na mg.L^{-1}	Mg mg.L^{-1}	Al mg.L^{-1}	K mg.L^{-1}	Ca mg.L^{-1}	Mn mg.L^{-1}	Fe mg.L^{-1}	Ba mg.L^{-1}
A.1	7,00	19,2	90,74	135,70	0,420	< 5	224,0	8,36	2,02	30,40	3,86	11,96	29,53	< L.Q.	12,73
A.2	6,92	19,2	82,05	125,00	0,495	< 5	125,9	8,97	1,74	27,76	3,60	9,53	38,60	< L.Q.	11,51
A.3	6,42	18,6	82,88	123,01	0,532	< 5	68,0	9,39	1,84	7,41	3,75	6,79	57,30	< L.Q.	14,61
A.4	5,93	18,4	82,00	126,50	0,408	< 5	17,0	9,47	1,85	< L.Q.	3,90	6,30	68,00	< L.Q.	33,84
A.5	6,56	18,6	80,90	122,70	0,388	< 5	< 5	9,93	1,74	11,53	3,97	6,09	71,10	< L.Q.	25,86
A.6	6,87	19,1	85,94	127,10	0,397	< 5	27,0	9,44	2,03	25,33	3,37	10,73	30,18	< L.Q.	11,30

*A: AMOSTRAGEM **L.Q. LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO

Tabela 5- Distribuição estatística dos parâmetros estudados nas 24 análises (Pontos 14 a 17).

No de Análises	Estatística	pH	STD	CE	Eh	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
24	Mínimo	5,93	14,12	21,38	335	1,20	0,26	1,06	0,35	4,58	1,92	0,32	1,40
	Mediana	6,63	48,33	73,44	410	2,74	1,03	6,65	2,68	16,85	4,32	2,75	6,55
	Média	6,73	48,97	73,78	427	3,90	1,07	5,75	2,44	17,53	5,35	3,21	6,17
	Máximo	7,92	90,74	135,70	532	11,9	2,03	9,93	3,97	37,83	11,33	8,06	13,29

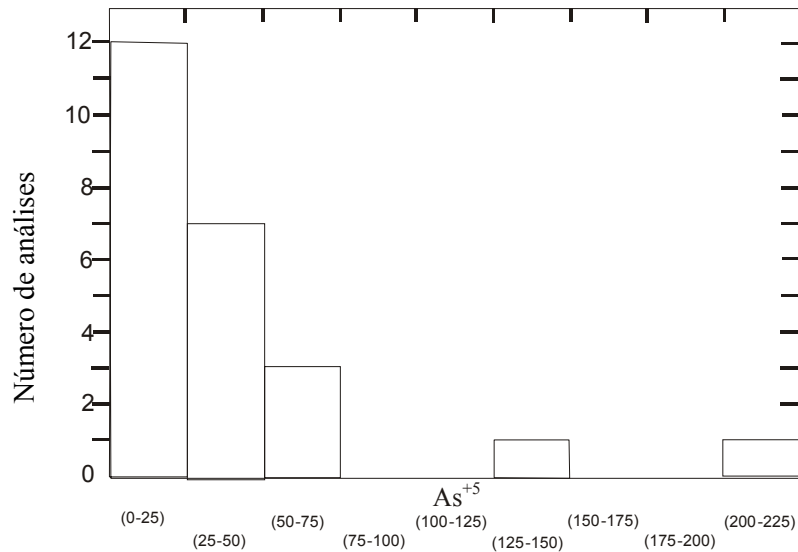


Figura 3 – Distribuição das concentrações de As⁺⁵ (em µg.L⁻¹) durante o período de estudo

enquanto as águas dos pontos 15 e 16, procedentes de rochas itabiríticas, são de fácies cloro sulfatadas-sódicas, indicativos de uma possível e prévia evaporação e/ou condições locais de infiltração diferenciadas, como em áreas desnudas, sem cobertura vegetal, de acordo com o Diagrama Triangular de Piper, conforme (Figura 2).

Destaca-se também a presença muitas vezes elevada e até excessiva do Mn e do Ba, e a do As.

PROCESSOS DE MINERALIZAÇÕES E EVOLUÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS

As águas subterrâneas estudadas têm como uma das principais características físico-químicas a baixa mineralização, que é resultado das condições climáticas, constituição das rochas, topografia e processos intempéricos dominantes.

Nos aquíferos de rochas quartzosas da área de estudo, fatores como a baixa reatividade da sílica e dos óxidos e hidróxidos de alumínio e ferro, a ausência de minerais para a dissolução, não favorecem o aporte de sais minerais para as águas.

A isto se associa a proximidade das captações de água para as áreas de recarga dos aquíferos, o que reduz a possibilidade da evolução química das águas.

Nessas condições, o enriquecimento químico natural das águas, é controlado pelo CO₂ dissol-

vido do ar e do solo, dando à água um caráter mais agressivo, e assim propiciando o ataque às argilas e a dissolução de minerais de cálcio, sódio e magnésio principalmente, o que resulta em águas predominantemente de composição bicarbonatada.

O COMPORTAMENTO DO AS NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE OURO PRETO

Das várias captações de água utilizadas pela população da cidade de Ouro Preto (MG), em quatro delas (pontos 14, 15, 16 e 17) foi detectada a presença do As em suas composições químicas conforme Tabela 4.

A concentração média de As foi de 35,74 µg.L⁻¹ (n=24) e a distribuição das concentrações é mostrada na Figura 3.

VARIAÇÃO SAZONAL DAS CONCENTRAÇÕES DE AS

As amostras de águas subterrâneas dos pontos 14,15,16 e 17 analisadas ao longo do ano nos meses de janeiro, março, maio, julho, setembro e novembro revelaram a presença e evolução das concentrações de As.

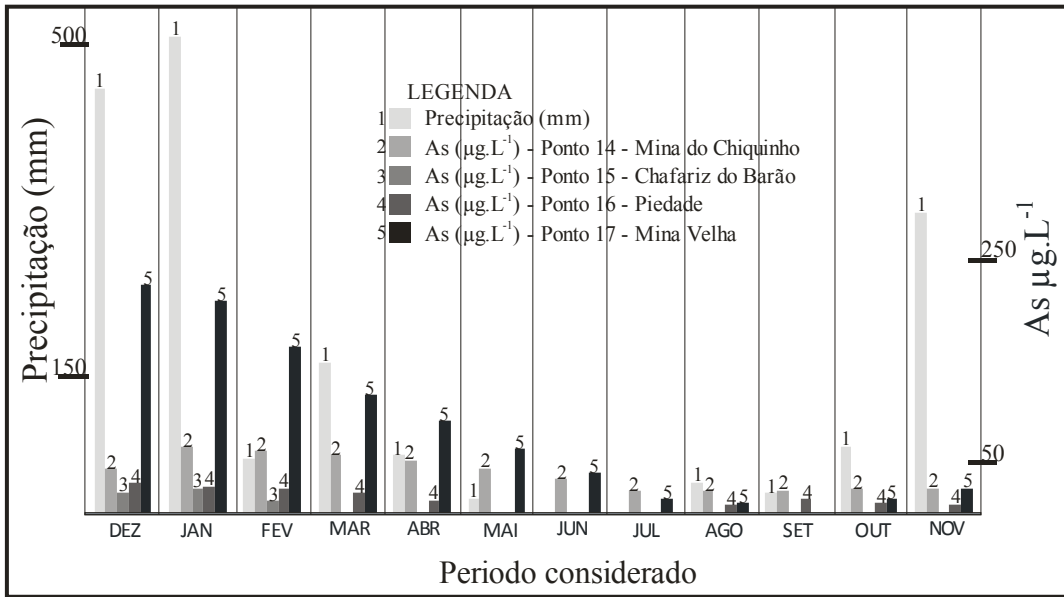


Figura 4 – Representação gráfica da relação entre as precipitações atmosféricas e as concentrações de As^{5+} , em pontos de captação de água para uso doméstico.

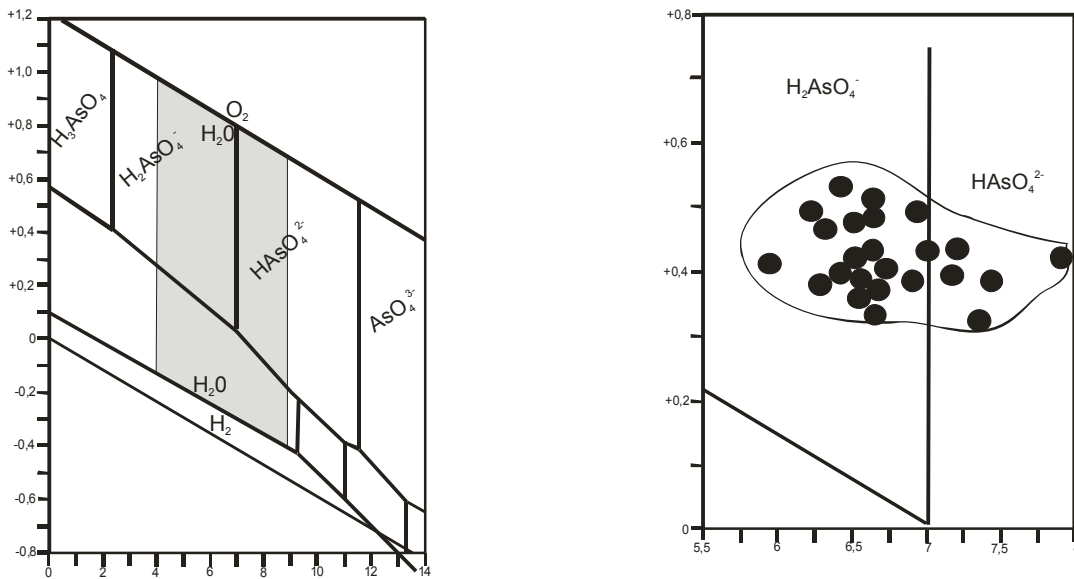


Figura 5a - Diagrama Eh-pH de espécies de As em meio aquoso, $As-O_2-H_2O$, a $25^{\circ}C$;

Figura 5b - Diagrama Eh-pH para o As no sistema aquífero As-O-H.

Os pontos escuros representam as amostras analisadas dos pontos 14, 15, 16 e 17.

Os resultados do estudo da relação do regime hidrológico da região com a presença e evolução das concentrações de As são apresentados na Figura 4. Nessa figura, fica evidenciada uma direta e estreita

relação entre a sazonalidade do clima e os valores das concentrações de As^{5+} .

Em todos estes pontos, as curvas representativas dos índices de chuva e dos valores das concen-

trações de As, mostram a mesma tendência, ou seja, nos meses de novembro, janeiro e março, períodos de maior incidência de chuva são também os que apresentam os maiores valores das concentrações de As nas águas subterrâneas. Entretanto, na estação mais seca, as concentrações do mesmo foram reduzidas ou até mesmo não detectadas. Em todos os pontos estudados, os valores máximos e mínimos de As coincidem com os valores máximos e mínimos dos índices pluviométricos.

Na Tabela 6 são mostradas as correlações entre as concentrações de As e os parâmetros, pH, Eh e CE.

O pH das amostras analisadas apresentou valores compreendidos entre 5,93 e 7,92, com um valor médio de 6,72. Foram encontrados valores de Eh entre +335 e +532 m V.

As espécies de As presentes são controladas pelas condições de Eh – pH, conforme demonstrado pelos dados plotados no diagrama de equilíbrio conforme as Figuras 5a e 5b, considerando somente o sistema As–O–H (VinK, 1996).

Tabela 6 – Coeficientes de correlação entre os elementos analisados.

Correlações significativas dos parâmetros As / Eh / pH / CE Período de Chuvas de 2004 (Jan/Fev/Mar/Nov/Dez)				
	Ponto 14	Ponto 15	Ponto 16	Ponto 17
As / Eh	-----	0,567	-----	-----
As / pH	0,854	-----	0,644	0,990
As / CE	-----	0,587	0,806	0,756
Correlações significativas dos parâmetros As / Eh / pH / CE Período Seco de 2004 (Mai/Jun/Jul/Ago/Set)				
	Ponto 14	Ponto 15	Ponto 16	Ponto 17
As / Eh	-----	0,820	-----	0,994
As / pH	-----	-----	-----	-----
As / CE	-----	-----	-----	-----

A espécie As^{5+} dos oxiânions ($H_2AsO_4^-$ e $HAsO_4^{2-}$) é predominante nas condições de Eh e pH das águas subterrâneas analisadas. O diagrama de Eh – pH também mostra que as águas analisadas são de ambientes sem a presença de oxigênio, contudo de aquíferos próximos do contato com a atmosfera, o que ajuda no entendimento do modelo hidrogeológico existente nestes pontos estudados. Assim, fica caracterizado que as águas são de origem pluvial, de circulação mais próxima à superfície topográfica.

A ORIGEM DO AS NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

A presença do As nas águas subterrâneas e superficiais se deve a ocorrência desse elemento nas coberturas intemperizadas oxidadas, nas rochas mineralizadas e enriquecidas de corpos de minérios sulfetados encontrados em afloramentos e nas paredes das minas abandonadas, representados principalmente pela arsenopirita, pirita, pirrotita, observadas em toda a área de estudo.

Os processos intempéricos atuantes sobre os corpos de minério e em suas coberturas detríticas promovem a oxidação dos sulfetos existentes. O processo de oxidação atua de forma mais intensa na zona de aeração (superfície e subsuperfície), e com menor intensidade em veios, fissuras e fraturas dos aquíferos profundos. A partir dessa oxidação, que é realizada através de processos inorgânicos ou bióticos (Nordstron & Southam, 1997), ocorre a liberação do As, tanto do manto superficial alterado, bem como das rochas mineralizadas.

É através da oxidação da arsenopirita, mineral sulfetado mais comum de As (Smedley & Kinniburgh, 2002), que se dá a liberação do As para o ambiente (Plumlee, 1999). Nesse processo oxidativo é formado um invólucro ou uma camada superficial sobre o mineral autigênico, fato esse constatado em experimentos com a arsenopirita (McGuire et al., 2001; Richardson & Vaughan, 1989). Essa camada oxidada é constituída principalmente por minerais secundários de As, como a escorodita, que possivelmente é o arsenato mais comum (Alpers et al., 1994).

Quatro pontos de captação de águas utilizadas pela população da cidade de Ouro Preto, onde foi detectado As, são nascentes e antigas minas de ouro. Estes pontos estão em altitudes que variam entre 1045 a 1180 metros, localizados topograficamente na porção intermediária das encostas da Serra de Ouro Preto, conforme Figura 6a.

Os principais fatores de liberação, mobilização e evolução do As para as águas subterrâneas, específicos e peculiares à área de estudo são os condicionantes hidrológicos, geoquímicos, hidrogeológicos e topográficos.

Após o período de recessão hidrológica (entre os meses de maio a outubro), os processos oxidantes atuantes nas superfícies e subsuperfícies das rochas deixam sobre os minerais sulfetados, coberturas (alvéolos) de minerais secundários de As (Borba, 2002). Com o início do período das chuvas

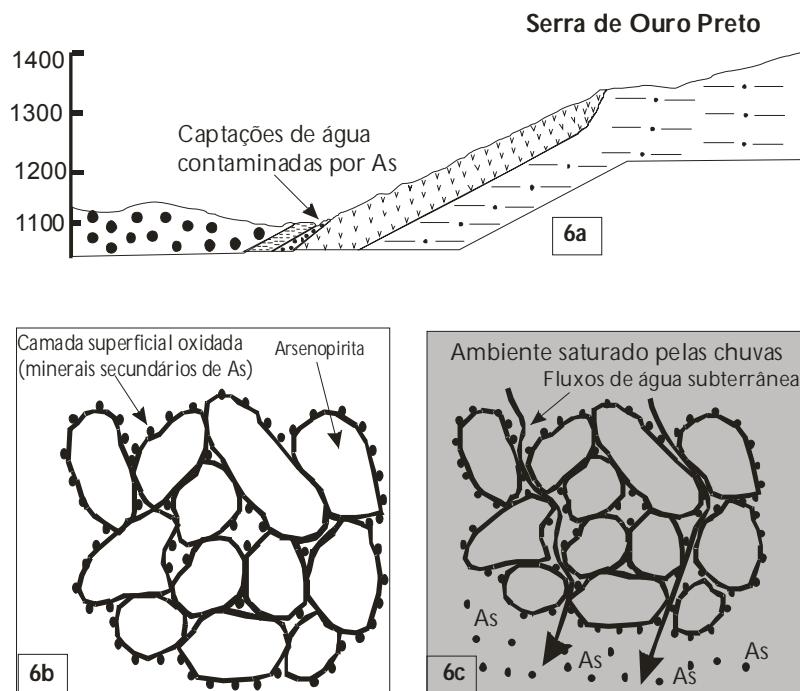


Figura 6(a) - Perfil topográfico da área de ocorrência de As nas águas subterrâneas.
6(b) - Modelo conceitual dos processos oxidativos durante período seco,
6(c) - Modelo conceitual dos processos de lixiviação do As, durante período chuvoso.

(meses de novembro a abril), os primeiros fluxos de água, tanto superficiais como subterrâneos, potencializados pelo forte gradiente hidráulico da Serra de Ouro Preto (Figura 6b), solubilizam e lixiviam com elevada eficiência as substâncias e compostos presentes entre os minerais das rochas e as partículas do solo (Figura 6c).

CONCLUSÕES

Sendo o As um elemento tóxico e extremamente agresivo à saúde humana, considerando que os teores do mesmo nas águas utilizadas por parte da população da cidade de Ouro Preto é superior aos valores estabelecidos pelos órgãos de controle, providências dos órgãos municipais responsáveis pela distribuição de água se fazem necessárias. A constituição de um eficaz e eficiente sistema de abastecimento de água que contemple a identificação e caracterização das captações contaminadas, bem como a elaboração de um plano de controle e monitoramento constante dessas águas são ações prementes.

A presença e evolução do As nas águas subterrâneas de quatro captações de água, utilizadas pela população da cidade de Ouro Preto-MG, é uma contaminação natural, temporal localizada e peculiar da área estudada. Uma característica da área em que as águas subterrâneas apresentam elevados teores de As com relação aos valores permissíveis para o consumo humano, é o grau de variabilidade espacial em concentrações de As.

A contaminação das águas pelo As é proveniente da paragênese mineral de alguns tipos de rochas, regime hidrológico, ambiente geoquímico, controle hidrogeológico e topográfico.

Nas captações estudadas, as águas analisadas apresentaram marcantes variações nas concentrações de As. Nos períodos de seca, com a redução do nível de água nos aquíferos, ocorre diminuição da concentração de As. Já na estação chuvosa, a precipitação mobiliza e lixivia o As para o ambiente, aumentando as concentrações do mesmo nas águas subterrâneas. Os valores das concentrações de As determinadas nas amostras de água são representativas do momento da amostragem e da estação do ano, podendo sofrer variações em seus valores, para mais ou para menos, ao longo do tempo.

As espécies de As presentes são controladas pelas condições de Eh – pH. A espécie As^{5+} dos oxianions ($H_2AsO_4^-$ e $HAsO_4^{2-}$) são predominantes nas condições de Eh e pH das águas subterrâneas analisadas. O diagrama de Eh – pH mostra que as águas analisadas são de ambientes pobres em oxigênio, entretanto de aquíferos próximos do contato com a atmosfera, o que auxilia no entendimento do modelo hidrogeológico existente nestes pontos estudados. Assim, fica caracterizado que as águas são de origem pluvial, de circulação mais próxima à superfície topográfica.

O menor tempo de residência das águas nos aquíferos, em função do condicionante topográfico e hidrogeológico, e a maior taxa de renovação das águas subterrâneas, acarretam uma maior quantidade de As a ser levada pelos fluxos hídricos superficiais, subsuperficiais e subterrâneos.

REFERÊNCIAS

- ACHARYYA, S. K., LAHIRI, S.; RAYMAHASHAY, B. C.; BHOWMIK, A. Arsenic toxicity of groundwater in parts of the Bengal Basin in Índia and Bangladesh: the role of Quaternary stratigraph and Holocene sea-level fluctuation. *Environmental Geology* **39**, 1127 – 1137, 2000.
- ALKMIM, F. F., MARSHAK, S. Proterozoic extension/contraction tectonics of the southern São Francisco Craton and adjacent regions Minas Gerais, Brazil. A kinematic model relating Quadrilátero Ferrífero, São Francisco Basin and Cordilheira do Espinhaço. *Tectonics* **8** (3): 555 – 571, 1989.
- ALPERS, C.N.; BLOWES, D.W.; NORDSTRON, D.K.; JAMBOR, J.L. Secondary minerals and acid mine-water chemistry. In: J. L. Jambor, D.W. Blowes (Ed.) *The environmental geochemistry of sulfide mine-water*. Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook, v. 22: 247 – 270, 1994.
- ANDERSON, R. K.; THOMPSON, M.; CUIBARD, E. Selective reduction of arsenic species by continuous hydride generation, Part 1. Reaction meadia. *Analyst*, 111: 1143 – 1152, 1986.
- ANGELONE, M.; CREMISINI, C.; PISCOPO, V.; PROPOSITO, M.; SPAZIANI, F. Influence of hydrostratigraphy and structural setting on the arsenic occurrence in groundwater of the Cimino-Vico volcanic area (central Italy). *Hydrogeology Journal*, v. 17, n. 4, p. 901-914 (doi: 10.1007/s10040-008-0401-3), 2009.
- BASÍLIO, M.S., FRIESE, K., LENA, J.C., NALINI JÚNIOR, H.A., ROESER, H.M.P. Adsorption of As, Cu, Pb and Cr for the assessment of metal retention by two different residues from iron ore mines. *Química Nova*, 28, 822–828, 2005.
- BARBOSA, A. L. M. Geologic map of the Ouro Preto, Mariana, Antonio Pereira e São Bartolomeu quadrangles, Minas Gerais, Brazil. Washington, DNPM/USGS, U.S. Geological Survey Professional Paper, 641. Plates 7,8,9,10, 1969.
- BHATTACHARIA, P.; CHATTERJEE, D.; JACKS, G. Occurrence of arsenic-contaminated groundwater in alluvial aquifers from Delta Plain, Easter India : options for a safe drinking water supply. *Water Resources Development* **13**, 79 – 92, 1997.
- BORBA, R.P. Arsênio em ambiente superficial: processos geoquímicos naturais e antropogênicos em uma área de mineração aurífera. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas. Campinas – São Paulo. 113p, 2002.
- BURGUERA, M.; BURGUERA, J.L. Analytical methodology for speciation of arsenic in environmental and biological samples. *Talanta*, 44: 1581 – 1604, 1997.
- CÁCERES, L.; GRUTTNER, E.; CONTRERAS, R. Water recycling in arid regions-chilean case. *Ambio* **21**, 138 – 144, 1992.
- CAVALCANTI, J. A. D.; Mineralização aurífera de Lages-Antônio Dias, Ouro Preto – MG, controles litoestratigráficos e estruturais. Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 108 p, 1999.
- CHEN, C.; LIN, L. Human carcinogenity and atherogenicity induced by chronic exposure to inorganic arsenic. In: Nriagu, J. O. (Ed.) *Arsenic in environmental. Part II: Human health and ecosystem effects*. New York: John Wiley & Sons, 109 – 132, 1994.
- COSTA, AT. Registro histórico de contaminação por metais pesados associados à exploração aurífera no alto e médio curso da Bacia do Ribeirão do Carmo. Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, Tese de Doutorado, 257p, 2007.
- DE CAPITANI, E. M., SAKUMA, A. M., PAOLIELLO, M. M. B., FIGUEIREDO, B. R., OKADA, I. A., DURAN, M. C., OKURA, R. I. Exposição humana ao arsênio no Médio Vale do Ribeira, São Paulo, Brasil. *Proceedings of the International on Medical Geology*, Rio de Janeiro, CPRM/SGB, 2005.
- DEL RAZO, L.M., ARELLANO, M.A., CEBRIÁN, M.A. The Oxidation States of Arsenic in Well Water from a Chronic Arsenicism Area of Northern Mexico...*Environmental Pollution*, 64:143-153, 1990.
- FERREIRA, M. A.; BARROS, A. A. Determination of As(III) and As(V) in natural waters by cathodic stripping voltametry at a hanging mercury drop electrode. *Anal. Chem. Acta*, 459: 151 – 159, 2002.

- FIGUEIREDO, B.R., BORBA, R.P., ANGELICA, R.S. Arsenic occurrence in Brazil and human exposure. *Environmental Geochemistry Health* 29:109–118, 2007.
- FUJI, R.; SWAIN, W.C. Areal Distribution of Selected Trace Elements, Salinity, and Major Ions in Shallow Groundwater, Tulare Basin, Southern San Joaquin Valley, California. *US Geol. Surv. Water-Resources Investigation, Rep. 95*, 1995.
- GASTMANS, D.; VEROSLAVSKY, G.; CHANG H.K.; MARMISOLLE, J.; OLEAGA, A. Influência do Arcabouço Hidroestratigráfico nas Ocorrências de Arsênio em águas Subterrâneas ao longo do corredor termal do Rio Uruguai (Argentina – Brasil – Uruguai). *Geociências*, v. 29, n. 1, p. 105-120, 2010.
- GONÇALVES, J.A.C., PEREIRA, M.A., PAIVA, J.F., LENA, J.C. O Arsênio nas águas subterrâneas de Ouro Preto, Minas Gerais. *Geologia Médica, Rio de Janeiro, CPRM/SGB – 71 a 77*, 2005.
- HEM, J. D. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. Third Edition, U.S Geological Survey Water-Supply Paper 2254, 1985, 263 p.
- HOPENHAYN-RICH, C., M.L. BIGGS, A.H. SMITH, D.A. KALMAN, L.E. Methylation Study in a Population Environmentally Exposed to High Arsenic Drinking Water. *Environmental Health Perspect*, 104(6): 620-8, 1996.
- HUTTON, M. Human health concerns of lead, mercury, cadmium and arsenic. In: Huthinson, T. C.; Meema, K. (Ed.) lead, mercury, cadmium and arsenic in the environmental. New York: John Wiley & Sons, 53 – 68, 1987.
- IGA. Instituto de Geociências Aplicadas. Desenvolvimento Ambiental de Ouro Preto – Microbacia do Ribeirão do Funil, 1995.
- LI, H.; SMART, R.B. Determination of sub-nanomolar concentration of arsenic (III) in natural waters by square wave cathodic stripping voltametry. *Anal. Chemistry Acta*, 325: 25 – 32, 1996.
- MABUCHI, K.; LILIENTELD, A.M.; SNELL, L.M. Lung-cancer among pesticide workers exposed to inorganic arsenicals. *Archives Environmental Health*, 34 (5): 312 – 320, 1979.
- McARTHUR, J.W.; RAVENSCROFT, P.; SAFIULLAH, S.; THIRLWALL, M.F. Arsenic in groundwater: testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh. *Water Resources Research*, 37, 109 – 117, 2001.
- McGUIRE, M.M.; EDWARDS, K.J.; BANFIELD, J.F.; HAMERS, R.J. Kinetics, surface chemistry, and structural evolution of microbially mediated sulfide mineral dissolution. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 65 (8): 1243-1258, 2001.
- MORTON, W. E.; DUNNETTE, D. A. Health effects environmental arsenic. In: Nriagu, J. O. (Ed.) *Arsenic in environmental. Part II: Human health and ecosystem effects*. New York: John Wiley & Sons, 17 – 34, 1994.
- NCR. National Research Council - Arsenic in drinking water. Washington, DC. National Academic Press, 310 p, 1999.
- NICKSON, R.T., MCARTHUR J.M., RAVENSCROFT, P., BURGESS, W.G., AND AHMED K.M. Mechanism of Arsenic Release to Groundwater, Bangladesh and West Bengal *Applied Geochemistry* 15:403-413, 2000.
- NICOLLI, H. B.; SURIANO, J. M.; PERAL, M. A. G.; FERPOZZI, L. H.; BLEANI, O. A. Groundwater contamination with arsenic and other trace-elements in an area of the Pampa, province of Cordoba, Argentina. *Environmental Geology Water Science*, 14, 3 – 16, 1989.
- NORDSTRON, D.K.; SOUTHAM, G. Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. In: Banfield, J.F.; Neelson, K. (Ed.) : *Geomicrobiology–Interactions between microbes and minerals*. Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, v.35 : 361 – 390, 1997.
- PEREIRA, S.F.P., SARAIVA, A.F., ALENCAR, M.I.F., RONAN, S.E., ALENCAR, W.S., OLIVEIRA, G.R.F., SILVA, C.S., MIRANDA, R.G. Arsenic in the Hair of the Individuals in Santana-AP-Brazil: Significance of Residence Location. *Bulletin Environmental Contaminant Toxicology* (2010) 84:368–372, 2010.
- PIMENTEL, H. S. Caracterização Geoquímica da Contaminação das Águas na Serra de Ouro Preto, Minas Gerais. *Dissertação de Mestrado. Degeo, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto*, 2001.
- PLUMLEE, G. S. The environmental geology of mineral deposits. In: G. S. Plumlee, M. J. Logsdon, (Ed.) *The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: Processes, techniques, and health issues*. *Economic Geology*, v.6A, 71 – 116, 1999.
- QUADE, H.W. Mapa Geológico da Região de Ouro Preto – Escala 1:10.000. *Universidade Federal de Ouro Preto*, 1982.
- RICHARDSON, S.; VAUGHAN, D. J. Arsenopyrite: a spectroscopic investigation of altered surfaces. *Mineral. Mag.* 53, 223 – 229, 1989.
- ROBERTSON, F.N. Arsenic in groundwater under oxidizing conditions, south-west United States. *Environmental Geochemistry and Health*, 11, 171-185, 1989.
- SMEDLEY, P.L.; ZHANG, M.; ZHANG, G.; LUO, Z. Arsenic and other redox-sensitive elements in groundwater from the Huhhot Basin, Inner Mongolia. In: Cidu, R. (Ed.), *Water-Rock Interactions*, 2001, v.1. Swets & Zeitlinger, Lisse, 581 -584, 2001.
- SMEDLEY, P. L.; KINNIBURGH, D. G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, v.17, 517 – 568, 2002.

- SRACEK, O.; BHATTACHARYA, P.; von BRÖMSEN, M.; JACKS, G.; AHMED, K.M. Natural enrichment of arsenic in groundwaters of Brahmanbaria district, Bangladesh: geochemistry, speciation modeling and multivariate statistics. In: BUNDSCHUH, J.; BATTACHARYA, P.; CHANDRASEKHARAM, D. (Eds.), Natural arsenic in groundwater: occurrence, remediation and management. London: Taylor & Francis Group, p. 133-143, 2005.
- USEPA 2000. National Primary Drinking Water Regulations; Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring; Proposed Rule. Federal Register, 65, 121, June 22, 2000; 38888 – 38983, 2000.
- VEADO, M.A.R.V., ARANTES, I.A., OLIVEIRA, A.H., ALMEIDA, M.R.M.G., MIGUEL, R.A., SEVERO, M.I., et al.. Metal pollution in the environment of Minas Gerais State–Brazil. Environmental Monitoring and Assessment, 117, 157–172, 2006.
- VINK B.W. Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-Ph diagrams. Chem. Geol., 130: 21-30, 1996.
- VIVONA, R.; PREZIOSI, E.; MADÉ, B.; GIULIANO, G. Occurrence of minor toxic elements in volcanic-sedimentary aquifers: a case study in central Italy. Hydrogeology Journal, v. 15, p. 1183-1196, 2007.
- WANG, Y.; SHVARTSED, S.L.; SU, C. Genesis of arsenic/fluoride-enriched soda water: A case study at Datong, northern China. Applied Geochemistry, v. 24, p. 641-649, 2009.
- WELCH, A.H., LICO, M.S. Factors controlling As and U in shallow groundwater, southern Carson Desert, Nevada. Applied Geochemistry, 13, 521-539, 1998.
- WHO. World Health Organization - Arsenic: Environmental Health Criteria Criteria 18: Geneva, International Programme on Chemical Safety, 174 p. 1981.
- WHO. World Health Organization - Guidelines for drinking water quality. Revision of the 1984 guidelines. Final task group meeting. Geneva, 188, 1993.
- WHO. World Health Organization – United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water, Geneva, World Health Organization, 2001.
- ZENÓBIO, A. A. Avaliação Geológica-Geotécnica de Encostas Naturais Rochosas por meio de Classificações Geomecânicas : Área urbana de Ouro Preto (MG) Escala 1:5000. EESC, USP. São Paulo. Dissertação de Mestrado. 130 p, 2000.

Hydrogeochemistry of Arsenic and Other Inorganic Constituents in the Groundwater of Ouro Preto (MG) City, Brazil

ABSTRACT

Waters with As (arsenic) concentrations above the limits set by environmental control agencies are considered dangerous to human health. As is a toxic and carcinogenic element. The groundwater hydrochemical facies which was studied in Ouro Preto - Minas Gerais is a result of the interaction among different phases presented in the solution, particularly the ionic relationships which are established between the solid phase and the water. Low water mineralization is the result of interaction between weather conditions, rock constituents, relief, and dominant weathering processes. The types and quantities of the solubilized components in the water have been linked directly to their time of residence in the aquifers. Among the main cations, have been predominantly $Na^+ > Ca^{2+} > K^+ > Mg^{2+}$. For the anions, the high presence of $HCO_3^- >> Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^-$ offers water a bicarbonated feature that comes from the system, determined mainly by water circulation near the recharge area and terrain surface. The evolution of the As concentrations during the year occurs as a result of the hydrogeological reactions controlled by the redox potential Eh – pH. The pH values of the analyzed samples ranged from 5.93 to 7.92, with a mean value of 6.72. For Eh values were found between 335 and 532 mV and a mean value of 427. In diagram Eh – pH, under chemical balance conditions, it was found that the types of As presented have been controlled by the conditions of Eh – pH. The As^{5+} species of oxianions ($H_2AsO_4^-$ and $HAsO_4^{2-}$), predominate. The diagram shows that the analyzed waters are from environments close to contact with the atmosphere and that they are of pluvial origin, with circulation close to the topographic surface, which accumulates in a generally discontinuous way along the rock fissures. The main factors in the release, mobilization and evolution of As to the groundwater have been specific and particular to the areas of research, such as the hydrological, geochemical, hydrogeological, and topographical conditioning factors. After the dry season, the oxidation processes that act on the surface and subsurface of the rocks deposit bodies of sulfated ores, alveoli, or surface layers of secondary As minerals, represented mainly by scorodite, on the unweathered detrititic cover and on the mineralized and enriched rocks. Those ores are found on autigenic ores in outcroppings and on the walls of abandoned mines, represented mainly by the arsenopyrite, pyrite, pyrrhotite, and they are seen in every area studied. By the rainy season, the surface and subsurface flows are potentiated by the strong hydraulic gradient

of the relief and solubilize and leach the compounds present on and among the rock minerals and soil particles.

Key-words: *arsenic, ground water, hydrogeochemistry.*