



PARTIÇÃO DE METAIS PESADOS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS IMPACTADAS POR MINERAÇÃO – MINAS DO CAMAQUÃ, RS

L. Laybauer¹ & E.D. Bidone²

¹Curso de Pós-graduação em Geociências - UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9.500, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS

²Departamento de Geoquímica, Instituto de Química - UFF, Outeiro de São João Batista, s/n, CEP 24020-007, Niterói, RJ

Recebido em 10/97; aprovado para publicação em 03/98

ABSTRACT

The partition of Cu, Pb, Zn, Cd, As, Mn, Al and Fe in the superficial waters around the Minas do Camaquã (RS) was investigated, including the geochemical availability, the transference form and the residence time of the heavy metals. The results show that mining operations produce partition changes in most of the heavy metals studied and consequently in the three selected parameters. Cu and Zn reduce their residence time and availability in the waters influenced by the mining effluent release. Mn, Cd, As and Pb increase their residence time and availability in the creek segments impacted by mining. Finally, Fe and Al do not show important changes in their partitions. They are bounded, preferentially, in particulate material both in the background station and in the area under mining influence.

RESUMO

Com a finalidade de avaliar a influência da mineração sobre a disponibilidade geoquímica, a forma de transferência e o tempo de residência de metais pesados (Cu, Pb, Zn, Cd, As, Mn, Al e Fe) nas águas fluviais da região das Minas do Camaquã (RS), foi realizada uma análise da partição dos metais entre suas frações dissolvida e particulada. Os resultados deste estudo evidenciaram que a mineração gera modificações na partição, e, conseqüentemente, nos três atributos considerados. Cu e Zn tendem a reduzir seu tempo de residência e sua disponibilidade geoquímica da área controle para a região sob influência da mineração, enquanto Mn, Cd, As e Pb tendem a aumentá-los. Fe e Al não mostraram modificações importantes nas suas partições e, tanto na área controle, quanto na região impactada, encontram-se ligados ao material em suspensão.

INTRODUÇÃO

Em função das características toxicológicas dos metais pesados, existe uma grande preocupação no sentido de avaliar-se a biodisponibilidade e toxicidade dos mesmos, ou seja, a capacidade destes elementos químicos serem incorporados por organismos (inclusive o homem), que, direta ou indiretamente, estão em contato ou fazem uso dos recursos hídricos.

A água é a principal via de transporte de metais pesados. Nesse compartimento ambiental, os metais são transportados, principalmente, de duas formas: as espécies dissolvidas e as espécies associadas a partículas sólidas (Förstner & Wittmann, 1981; Lacerda, 1983; Rubeska, 1988).

Segundo Florence (1982), a determinação da concentração de metais totais em águas naturais, ou seja, o somatório dos metais na fração dissolvida e ligada aos sólidos em suspensão, não dá nenhuma informação à respeito da biodisponibilidade ou da interação desses metais com o sedimento e o material particulado. Piscator (1986) enfatiza que a toxicidade e biodisponibilidade dos metais é controlada pela especiação química do elemento e varia de acordo com o estado de oxidação do mesmo. Entretanto, a determinação dessas diferentes espécies físico-químicas é uma tarefa muito complexa e de difícil execução. Mills (1986) salienta que as características físico-químicas dos metais pesados influenciam todos os estágios de transferência do metal, desde a sua fonte, coluna d'água até as cadeias alimentares.

O conhecimento dos processos e mecanismos que controlam a ciclagem de metais no

ambiente aquático é fundamental para a compreensão da real dimensão do impacto causado por diversas atividades antropogênicas, dentre as quais destacam-se os setores industrial, agrícola e mineral.

A mineração produz uma série de metais essenciais à manutenção da qualidade de vida da sociedade humana e persistirá como tal durante muito tempo. O efeito danoso e poluidor dessa atividade é histórico, porém medidas, visando a redução destes impactos, são cada vez mais frequentes (Laybauer, 1995).

Este estudo tem por objetivo avaliar o efeito da mineração sobre a partição dos metais em águas superficiais e, assim, estimar a disponibilidade geoquímica, a forma de transferência e o tempo de residência do Cu, Pb, Zn, As, Cd, Fe, Al e Mn na coluna d'água.

ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo corresponde à região das Minas do Camaquã e está situada na porção central do Estado do Rio Grande do Sul, cerca de 300 Km a oeste de Porto Alegre, capital do estado. As Minas do Camaquã estão localizadas no segmento centro-sul da sub-bacia hidrográfica do Arroio João Dias, que possui uma área total de 308 km². O Arroio João Dias, principal receptor dos efluentes e rejeitos da mineração de cobre, deságua no alto curso do Rio Camaquã, que é o mais importante eixo de drenagem do Escudo Sul-riograndense para a Lagoa dos Patos (Fig.1).

As Minas do Camaquã tiveram suas atividades paralisadas no início de 1996, mas foram, durante mais de um século, o

principal depósito metálico do sul do Brasil. A jazida está localizada no interior da área denominada Janela Bom Jardim, que é uma feição estrutural formada por rochas sedimentares com pequena contribuição de rochas vulcânicas, delimitada por estruturas tectônicas de expressão regional. O cobre ocorre como minério sulfetado de duas formas distintas: minério filoneano, explotado desde o início da lavra, e minério disseminado, estratiforme, de baixo teor, explotado somente à época da lavra a céu aberto, que trabalhava com *cut-off* de 0,3% Cu (Ribeiro, 1991). Os sulfetos mais frequentes na mina são calcopirita, bornita, calcocita e pirita.

O principal dispositivo de controle ambiental nas Minas do Camaquã é uma barragem de rejeitos, construída no início da década de 80, que recebeu os rejeitos sólidos e efluentes líquidos, principalmente do processo de beneficiamento e, parcialmente, do processo de lavra (bombeamento de água das minas). Uma boa parte dos rejeitos e efluentes provenientes do último processo foi lançada, mesmo após a implantação da barragem, diretamente na drenagem fluvial (Laybauer, 1995; Laybauer & Bidone, 1996).

MATERIAIS E MÉTODOS

A amostragem das águas superficiais foi realizada em dezembro de 1993, num período de baixas vazões (e, conseqüentemente, de menor capacidade de diluição das águas), em 6 estações localizadas no Arroio João Dias, que é a drenagem receptora dos efluentes da mineração (Fig.1).

A estação 1 ou estação de controle do *background* natural,

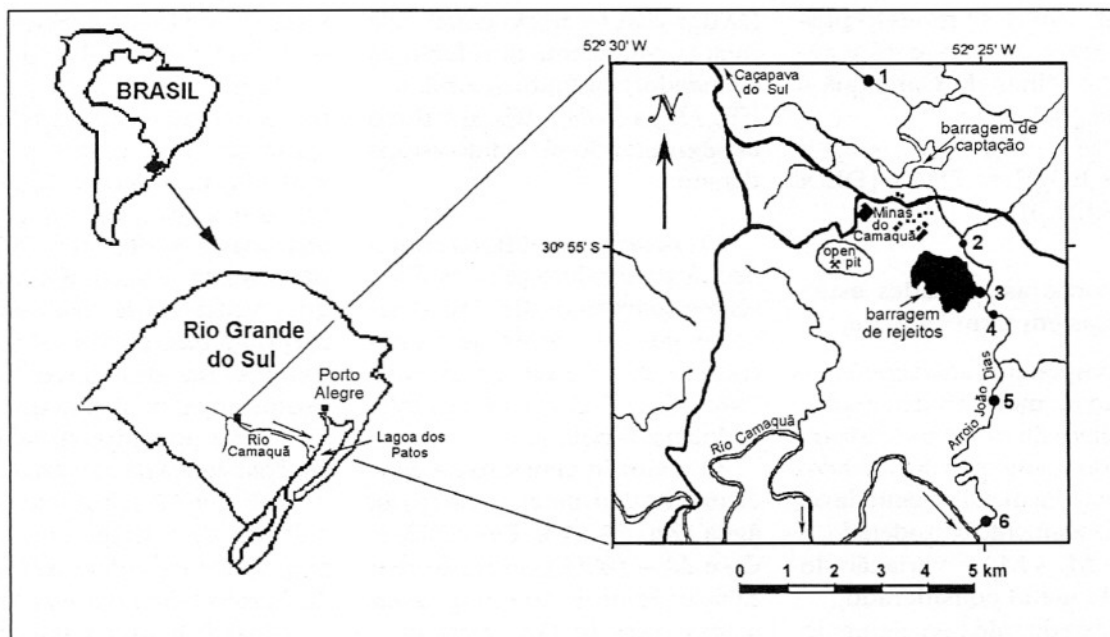


Figura 1 - Mapa de localização da área de estudo com as estações de amostragem.

i.e., não impactada pelas atividades de mineração na área do estudo, está localizada no curso superior da drenagem, a montante das demais. As outras estações (2 a 6) encontram-se sob influência da atividade de mineração (Fig. 1).

As amostras de água bruta (metais totais) foram coletadas em frascos de polietileno de 1 litro. Em campo, uma alíquota (250 ml) das mesmas foi filtrada, através de filtros milipore de 0,45 μm , para análise dos metais associados à "fração dissolvida". As amostras de água bruta e sua "fração dissolvida" foram preservadas com HNO_3 1:1 e refrigeradas ($\pm 4^\circ\text{C}$), em frascos de polietileno, até a preparação para a análise, conforme APHA (1985).

A comunidade científica internacional envolvida com análises de água tem utilizado o termo "dissolvido" para referir-se à fração de água e a seus constituintes, que passam através de uma membrana de 0,45 μm . Porém, esta classifica-

ção foi definida e baseada muito mais em procedimentos operacionais do que em base científica (Hall *et al.*, 1996). Os sólidos dissolvidos possuem tamanhos da ordem de 10^{-3} a 10^{-5} mm, enquanto os sólidos coloidais variam de 10^{-3} a 1 mm. Como os filtros utilizados na segregação da fração dissolvida apresentam 0,45 μm de diâmetro, não resta dúvida de que a fração filtrada representa uma mistura de material dissolvido e coloidal, enquanto o material retido na membrana é uma mistura de sólidos em suspensão e partículas coloidais.

Todas as análises químicas foram realizadas no Espectrofotômetro de Absorção Atômica da marca Perkin Elmer, modelo 2380, equipado com atomização em chama, forno de grafite HGA 400, com amostrador automático AS40 e sistema de geração de hidretos MHS-10, no Centro de Ecologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Os metais associados aos

sólidos suspensos ou material particulado (P) foram quantificados através da diferença obtida entre os metais totais (T) e os metais dissolvidos (D).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Utilizando-se séries temporais de monitoramento mensal de qualidade das águas na região das Minas do Camaquã (RS), evidenciou-se incrementos significativos, tanto das concentrações, quanto dos fluxos totais de alguns metais pesados da área controle para a região sob influência da mineração (Laybauer, 1995; Laybauer & Bidone, 1996; Laybauer *et al.*, 1996). Esta influência antrópica, exercida pela atividade da mineração, pôde ser confirmada a partir de um modelo baseado nos balanços de massa dos fluxos de metais, considerando a segregação (diferenciação) entre as suas componentes natural e antrópica (Laybauer &

Bidone, 1998). O modelo proposto pelos autores para a região das Minas do Camaquã é o que segue:

$$A_c = (M_o - M_i) - [(E_o - E_i) \times (MB_o / EB_o)] = DM - [DE \times (MB_o / EB_o)]$$

Onde todas as unidades estão expressas em t.km⁻².ano⁻¹ e,

A_c = componente antropogênica do fluxo do metal considerado,

M_o = fluxo de metal na saída ou *output* do segmento considerado,

M_i = fluxo de metal na entrada ou *input* do segmento considerado,

$(DM = M_o - M_i)$ = variação do fluxo de metal considerado,

E_o = fluxo de saída do elemento de referência (indicador) de fonte natural,

E_i = fluxo de entrada do elemento de referência (indicador) de fonte natural,

$(DE = E_o - E_i)$ = variação do fluxo do elemento de referência (indicador) de fonte natural,

MB_o = fluxo do metal considerado na saída ou *output* do segmento fluvial de *background* natural (área controle),

EB_o = fluxo do elemento de referência/indicador de fonte natural na saída (output) do segmento fluvial de *background* natural (área controle),

(MB_o / EB_o) = razão entre cada metal e o elemento de referência (indicador) de fonte natural, e $[(E_o - E_i) \times (MB_o / EB_o)]$ = fluxo *background* do elemento considerado.

Os resultados obtidos com o uso deste modelo para os diferentes segmentos fluviais definidos pelas estações de amostragem das águas do Arroio João Dias (Fig. 1) estão sintetizados na Tabela 1.

O maior incremento na concentração dos metais pesados na água (Zn ~ 150%; Fe ~ 200%; Cu e Al ~ 400%) ocorre entre a estação controle do *background* natural (estação 1) e a estação 2, localizada na região sob influência da mineração. Aproximadamente 98% dos incrementos de metais de origem antropogênica ocorrem no segmento A, o mais impactado pelas atividades da mineração.

A estimativa proposta demonstrou que a bacia do Arroio João Dias exporta cerca de 410 t.ano⁻¹ de metais (considerando somente Cu, Zn, Fe e Al) de origem antropogênica. Deste montante, destacam-se as contribuições de Fe e Al, que, juntas, totalizam cerca de 96% do fluxo total, seguidas do Cu (15,6

t.ano⁻¹) e do Zn (2,6 t.ano⁻¹), que perfazem os 4% restantes.

Para estes cálculos, foram utilizadas análises totais de concentração dos metais pesados (Cu, Zn, Fe e Al) na água bruta, sem segregação (partição) das suas frações dissolvida e particulada, o que impede qualquer tentativa de avaliação do efeito da mineração sobre mudanças na disponibilidade geoquímica, na forma de transferência e no tempo de residência dos metais na coluna d'água.

A Figura 2 apresenta os resultados da partição dos metais analisados na coleta das águas do Arroio João Dias em dez/93.

A partição dos metais na região impactada pela mineração (estações 2 a 6) mostra que os elementos podem ser separados, de forma preliminar, em 3 grupos distintos: (i) metais que estão, preferencialmente, na fração dissolvida – caso do Pb, Zn, Cd, As e Mn; (ii) metais que estão nitidamente ligados ao material particulado – caso do Fe e Al, e (iii) metal com aproximadamente 50% da sua concentração em cada fração (dissolvida e particulada) – caso do Cu.

Os gráficos da Figura 2 mostram, além da partição dos me-

Tabela 1 - Estimativa dos fluxos de metais (Cu, Zn, Fe e Al) de origem antropogênica (t.ano⁻¹) no Arroio João Dias. () porcentagem do fluxo do metal em cada segmento de drenagem e na bacia; (i) estação de *input* (o) estação de *output*.

Segmentos	Estações	Cu	Zn	Fe	Al	Total
A	1(i) - 2(o)	15,0 (3,7)	2,5 (0,6)	255,0 (63,4)	130,0 (32,3)	402,5 (98,1)
B	2(i) - 4(o)	0,2 (6,5)	0,1 (3,2)	2,8 (90,3)	0,0 (0,0)	3,1 (0,8)
C	4(i) - 6(o)	0,4 (7,7)	0,0 (0,0)	4,8 (92,3)	0,0 (0,0)	5,2 (1,1)
Fluxo total (%)		15,6 (3,7)	2,6 (0,6)	262,6 (64,0)	130,0 (31,7)	410,3 (100)

tais, alguns gradientes espaciais significativos das concentrações totais dos elementos estudados (soma do metal na fração dissolvida e ligado à fração particulada) de montante (1)

para jusante (6). Dentre eles destaca-se o gradiente de Cu, principal elemento de exploração da jazida e, conseqüentemente, aquele que melhor retrata o impacto da mineração nas

águas do Arroio João Dias, assim como, os gradientes de Zn, Fe e Mn, especialmente nas estações 2, 3 e 4, que representam o segmento mais impactado pela mineração. Pb,

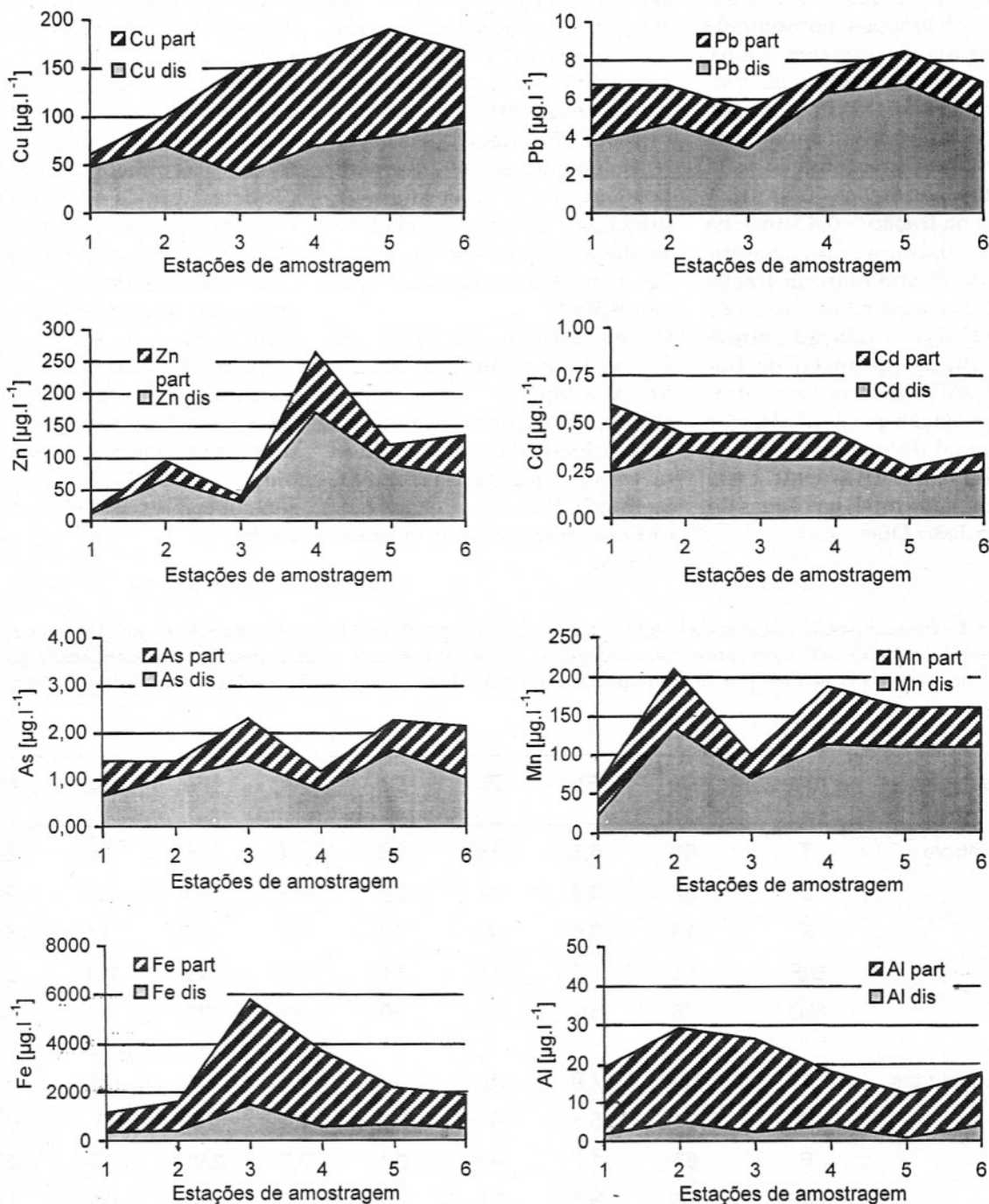


Figura 2 - Concentrações de Cu, Pb, Zn, Cd, As, Mn, Fe e Al nas frações dissolvida e particulada da água do Arroio João Dias (de montante -1 para jusante - 6) nas Minas do Camaquã, RS.

Cd, As e Al mostram variações nos teores, mas não chegam a duplicar as suas concentrações em relação à área controle.

A Tabela 2 mostra uma síntese das variações de concentração e partição dos metais, considerando duas áreas, isto é, a área controle (representada pela estação 1) e a área sob influência da mineração (representada pela média das estações 2 a 6). Nesta tabela, constam as concentrações de Cu, Pb, Zn, As, Cd, Fe, Al e Mn na água bruta superficial (concentração total = metais na fração $< 0,45\mu\text{m}$ + metais na fração $> 0,45\mu\text{m}$), na fração $< 0,45\mu\text{m}$ (aqui denominada de dissolvida), na fração $> 0,45\mu\text{m}$ (aqui denominada de particulada); a relação entre a concentração de metal na fração dissolvida e sua concentração na fração particulada, e o percentual de metais na fração dissolvida, relativamente à sua concentração total, nas águas do Arroio João Dias.

Os dados da Tabela 2 permitem a segregação dos metais em três grandes grupos:

a) O primeiro grupo é formado por metais que apresentam-se, preferencialmente, associados à fração $< 0,45\mu\text{m}$ (dissolvida), i.e., com %D nitidamente superior a 50%:

(i) na estação controle do *background* natural o Cu e o Zn;

(ii) nas estações impactadas pela mineração, considerando os valores médios das mesmas, os metais Pb, Zn, Cd, As e Mn.

b) O segundo grupo é formado por metais que apresentam-se, preferencialmente, associados à fração $> 0,45\mu\text{m}$ (particulada), i.e., com %D nitidamente inferior a 50%:

(i) na estação controle do *background* natural, os metais Fe, Al e Mn;

(ii) nas estações impactadas pela mineração, considerando os valores médios das mesmas, os metais Fe e Al.

c) O terceiro grupo é formado

por metais que não apresentam preferência por uma fração de referência em detrimento da outra, i.e., com %D em torno de 50%:

(i) na estação controle do *background* natural os metais Cd, As e Pb;

(ii) nas estações impactadas pela mineração, considerando os valores médios das mesmas, o Cu.

Portanto, a partir da comparação entre dos dados de D/P da estação controle e os valores médios das estações impactadas (Tabela 2), pode-se sugerir três comportamentos distintos relacionados com as atividades de mineração na área:

(i) metais que sofreram um nítido aumento da fração dissolvida relativamente à fração particulada, da área controle para a área impactada, i.e., a diferença observada entre os valores de D/P das duas áreas são superiores a 100% - Pb, Cd e Mn;

Tabela 2 - Concentrações de metais ($\mu\text{g.l}^{-1}$) na água bruta superficial (T), na fração $< 0,45\mu\text{m}$ (D), na fração $> 0,45\mu\text{m}$ (P), relação D/P e percentual dos metais na fração $< 0,45\mu\text{m}$, relativamente a sua concentração total (%D), nas estações controle (1) e impactadas (2 a 6) pela mineração (valores médios arredondados) no Arroio João Dias.

Estações	Fração	Cu	Pb	Zn	Cd	As	Fe	Al	Mn
Controle	T	60	6,8	16	0,6	1,4	1150	19	60
	D	47	3,8	12	0,3	0,7	370	2	20
	P	13	3,0	4	0,3	0,7	780	17	40
	D/P	3,6	1,3	3,0	1,0	1,0	0,5	0,1	0,5
	%D	78	56	75	50	50	32	11	33
Impactadas	T	154	7,0	131	0,4	1,9	3040	21	164
	D	71	5,3	85	0,3	1,2	738	3	108
	P	83	1,7	46	0,1	0,7	2302	18	56
	D/P	0,9	3,1	1,8	3,0	1,8	0,3	0,2	1,9
	%D	46	76	65	75	64	24	14	66

(ii) metais que sofreram uma nítida redução da fração dissolvida relativamente à fração particulada, da área controle para a área impactada, i.e., a diferença observada entre os valores de D/P das duas áreas são inferiores a 100% - Cu;

(iii) metais que não sofreram modificação notável na razão da fração dissolvida relativamente à fração particulada, da área controle para a área impactada, i.e., a diferença observada entre os valores de D/P das duas áreas são inferiores a 100% - Fe, Al, As e Zn.

Metais associados à fração dissolvida da água apresentam uma tendência pela forma iônica. Segundo o modelo proposto Morel *et al.* (*apud* Förstner & Wittmann, 1981), dependendo das condições de pH e Eh, essas espécies iônicas solúveis são frequentes e, junto com a fase sólida na forma de hidróxido, óxido, silicato, carbonato e sulfeto, representam 90% das formas predominantes desses metais nas águas. A análise de diagramas de pH-Eh para os metais considerados (Garrels & Christ, 1965; Brookins, 1988) corrobora a interpretação e o modelo sugerido por Morel *et al.* (*apud* Förstner & Wittmann, *op.cit.*), pois essas são as formas dominantes em águas com pH neutro a levemente ácido e Eh oxidante como aqueles da área de estudo (Laybauer, 1995).

Este aspecto é da maior relevância porque a forma iônica dos metais favorece a sua disponibilidade geoquímica (e, conseqüentemente, a sua biodisponibilidade) e o aumento do seu tempo de residência na coluna d'água, favorecendo a sua exportação para áreas distantes da mineração. Ao contrário, metais associados, preferencial-

mente, à fração particulada são menos disponíveis geoquimicamente e apresentam uma maior tendência a serem retirados da coluna d'água (i.e., diminuem o seu tempo de residência na mesma), especialmente por processos que favorecem a decantação das partículas no leito sedimentar (Balls, 1989).

O coeficiente de partição é um bom indicador do tempo de residência dos elementos na coluna d'água (Amazarray, 1992). Portanto, as relações de concentração observadas entre D/P (Tabela 2) servem para estimar o tempo de permanência dos metais neste compartimento, ou seja, quanto maior for a razão (D/P), maior será a tendência do metal de permanecer na coluna d'água.

A partir destas considerações, são relacionados a seguir, em ordem decrescente de tempo de residência, os metais nas águas do Arroio João Dias, considerando-se:

(i) a estação controle: $Cu > Zn > Pb > As = Cd > Mn = Fe > Al$;

(ii) as estações impactadas pela mineração: $Pb \cong Cd > Mn \cong Zn \cong As > Cu > Fe > Al$.

Essas relações demonstram nítidas mudanças no tempo de residência de alguns metais, da área controle para a região sob influência da mineração. Cu e Zn reduzem seu tempo de permanência na coluna d'água, enquanto Mn, Cd, As e Pb aumentam. Fe e Al mostram um padrão uniforme, associando-se, preferencialmente, ao material em suspensão, tanto na área controle, quanto na região impactada.

CONCLUSÕES

Três grupos distintos de elementos foram segregados

nas águas superficiais impactadas pela mineração, associados a mecanismos preferenciais de transferência. O primeiro grupo é formado por metais que apresentam mais de 50% das suas concentrações na fração dissolvida da água, como é o caso do Cu e Zn, na estação controle, e do Pb, Cd, Zn, Mn e As, na média das estações impactadas pela mineração. Dos elementos estudados, estes metais são os que apresentam maior disponibilidade geoquímica, em função dos seus conteúdos metálicos estarem, preferencialmente, na fração "dissolvida" da água, onde são mais facilmente assimilados por outros organismos. O segundo grupo é formado por metais que possuem suas concentrações nitidamente associadas à fração particulada, como é o caso do Fe, Al e Mn, na estação *background*, e do Fe e Al, na região sob influência da mineração, o que torna esses metais pouco disponíveis a outros organismos. O terceiro grupo possui, aproximadamente, 50% dos teores de metal na fração dissolvida e é representado por Cd, As e Pb na área controle e, na região impactada, por Cu, principal elemento explotado nas Minas do Camaquã.

A mineração gera modificações na partição, disponibilidade geoquímica e, conseqüentemente, no tempo de residência da maior parte dos metais estudados. Cu e Zn reduzem seu tempo de permanência na coluna d'água, na região impactada pela exploração de cobre, enquanto Mn, Cd, As e Pb aumentam. Fe e Al mostram-se ligados, preferencialmente, ao material em suspensão, tanto na área controle, quanto na região impactada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMAZARRAY, M.T.R. (1992) Origem, Distribuição e Formas de Transferência de Elementos - Traço na Lagoa Emboaba - uma Lagoa Costeira do Estado do Rio Grande do Sul. Tese de Doutorado, PPGERN-UFSCar, 291p.
- APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (1985) Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 16. ed., Washington, 1268p.
- BALLS, P.W. (1989) Trend Monitoring of Dissolved Trace Metals in Coastal Sea Water - A waste of effort ? Marine Pollution Bull., **20**(11):546-548.
- BROOKINS, D.G. (1988) Eh-pH Diagrams for Geochemistry. Springer-Verlag, New York, 176p.
- FLORENCE, T.M. (1982) The Speciation on Trace Elements in Waters. Talanta, **29**:345-364.
- FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G.T.W. (1981) Metal Pollution in the Aquatic Environment. 2 ed., Springer-Verlag, Berlin, 486p.
- GARRELS, R.M. & CHRIST, C.L. (1965) Solutions, Minerals and Equilibria. Harper International Student Reprint, New York, 450p.
- HALL, G.E.M.; BONHAM-CARTER, G.F.; HOROWITZ, A. J.; LUM, K.; LEMIEUX, C.; QUEMERAIS, B.; GARBARINO, J.R. (1996) The effect of using 0,45µm filter membranes on "dissolved" element concentrations in natural waters. App. Geochem., **11**:243-249.
- LACERDA, L.D. (1983) Aplicação da metodologia de abordagem pelos parâmetros críticos no estudo da poluição por metais pesados na Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. Tese de Doutorado, Inst. de Biofísica, UFRJ, 166p.
- LAYBAUER, L. (1995) Análise das transferências de metais pesados em águas e sedimentos fluviais na região das Minas do Camaquã, RS. Dissert. Mestrado, CPGGeo-UFRGS, 164p.
- LAYBAUER, L. & BIDONE, E.D. (1996) Gradientes espaciais e distribuição sazonal das concentrações de metais pesados nas águas fluviais da região das Minas do Camaquã, RS. *In*: Congr. Bras. Geol.,39, Salvador. Anais, **2**:194-197.
- LAYBAUER, L. & BIDONE, E.D. (1998) Mass Balance Estimation of Natural and Anthropogenic Heavy Metal Fluxes in Streams Near Camaquã Copper Mines, Rio Grande do Sul, Brazil. *In*: J.C. WASSERMAN; E.V. SILVA-FILHO; R. VILLAS-BOAS (Eds.) Environmental Geochemistry in the Tropics. Springer-Verlag, Berlin, p.127-137.
- LAYBAUER, L.; BIDONE, E.D.; NARDI, L.V.S. (1996) Fluvial heavy metal contamination in the Camaquã copper mine region, southern Brazil: an approach based on natural and anthropogenic metal flow component segregation. *In*: Encontro da Academia Brasileira de Ciências. Anais, **68**(2):292-293.
- MILLS, C.F. (1986) The Influence of Chemical Species on the Absorption and Physiological Utilization of Trace Elements from Diet or Environment. *In*: M. BERNHARD; F.E. BRINCKMAN; P.J. SADLER (Eds.) The Importance of Chemical Speciation in Environmental Processes. Springer-Verlag, Berlin, p.71-83.
- PISCATOR, M. (1986) The Dependence of Toxic Reactions on the Chemical Species of Elements. *In*: M. BERNHARD; F.E. BRINCKMAN; P.J. SADLER (Eds.) The Importance of Chemical Speciation in Environmental Processes. Springer-Verlag, Berlin, p.59-70.
- RIBEIRO, M. (1991) Sulfetos em Sedimentos Detríticos Cambrianos do Rio Grande do Sul. Tese de Doutorado, CPGGeo-UFRGS, 2 v.
- RUBESKA, I. (1988) Determination of Trace Elements in Natural Waters by Atomic Absorption Spectrometry. *In*: T.S. WEST & H.W. NURNBERG (Eds.) The Determination of Trace Metals in Natural Waters. Blackwell Scientific Publications, London, p.91-104.