



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

HEBER LUIZ CAPONI ALBERTI

ESTUDO HIDROQUÍMICO E ISOTÓPICO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS
IMPACTADAS PELA DRENAGEM ÁCIDA DA MINA DE URÂNIO - OSAMU UTSUMI,
PLANALTO DE POÇOS DE CALDAS (MG)

CAMPINAS

2017

HEBER LUIZ CAPONI ALBERTI

ESTUDO HIDROQUÍMICO E ISOTÓPICO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS
IMPACTADAS PELA DRENAGEM ÁCIDA DA MINA DE URÂNIO - OSAMU UTSUMI,
PLANALTO DE POÇOS DE CALDAS (MG)

TESE APRESENTADA AO INSTITUTO DE
GEOCIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE
CAMPINAS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR
EM CIÊNCIAS NA ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS
NATURAIS

ORIENTADOR(A): PROF(A). DR(A). SUELI YOSHINAGA PEREIRA

COORIENTADOR(A): PROF(A). DR(A). RICARDO PEROBELLI BORBA

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL
DA DISSERTAÇÃO/TESE DEFENDIDA PELO ALUNO
HEBER LUIZ CAPONI ALBERTI E ORIENTADO PELA
PROF(A). DR(A). SUELI YOSHINAGA PEREIRA

CAMPINAS

2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): Não se aplica.

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Geociências
Marta dos Santos - CRB 8/5892

AL14e Alberti, Heber Luiz Caponi, 1980-
Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas impactadas pela drenagem ácida da mina de urânio - Osamu Utsumi, planalto de Poços de Caldas (MG) / Heber Luiz Caponi Alberti. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Sueli Yoshinaga Pereira.
Coorientador: Ricardo Perobelli Borba.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.

1. Geoquímica - Poços de Caldas (MG). 2. Minas - Drenagem. 3. Urânio - Aspectos ambientais. I. Pereira, Sueli Yoshinaga, 1961-. II. Borba, Ricardo Perobelli, 1963-. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Geociências. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Hydrochemical and isotopic study of groundwater impacted by the acid drainage of uranium mine - Osamu Utsumi, Poços de Caldas Plateau (MG)

Palavras-chave em inglês:

Geochemistry - Poços de Caldas (MG)

Mines - Drainage

Uranium - Environmental Aspects

Área de concentração: Geologia e Recursos Naturais

Titulação: Doutor em Geociências

Banca examinadora:

Sueli Yoshinaga Pereira [Orientador]

Jacinta Enzweiler

Miriam Gonçalves Miguel

Cesar Augusto Moreira

Daniel Marcos Bonotto

Data de defesa: 18-10-2017

Programa de Pós-Graduação: Geociências



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

AUTOR: Heber Luiz Caponi Alberti

Estudo Hidroquímico e Isotópico das Águas Subterrâneas Impactadas pela
Drenagem Ácida da Mina de Urânio - Osamu Utsumi, Planalto de Poços de
Caldas (MG)

ORIENTADORA: Profa. Dra. Sueli Yoshinaga Pereira

COORIENTADOR: Prof. Dr. Ricardo Perobelli Borba

Aprovado em: 18 / 10 / 2017

EXAMINADORES:

Profa. Dra. Sueli Yoshinaga Pereira - Presidente

Profa. Dra. Miriam Gonçalves Miguel

Profa. Dra. Jacinta Enzweller

Dr. César Augusto Moreira

Dr. Daniel Marcos Bonotto

***A Ata de Defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora,
consta no processo de vida acadêmica do aluno.***

Campinas, 18 de outubro de 2017.

AGRADECIMENTO

Esta tese de doutorado idealizada pelo autor e amparada pelo programa de pós-graduação em Geociências da Unicamp só foi realizada com o apoio constante de diversos professores, pesquisadores e técnicos de diversas instituições.

Primeiramente minha profunda gratidão ao programa de Geociências da Unicamp por todo conhecimento e formação acadêmica que tive nesta última década. Especialmente minha querida orientadora Sueli Yoshinaga Pereira, meu profundo agradecimento por ter acreditado no meu trabalho e ter me acolhido desde 2006, quando iniciei meu mestrado. Ao grande amigo e co-orientador Ricardo Perobelli Borba pelas longas reuniões e produtivas discussões. A secretaria de pós-graduação pelo carinho que possui com todos seus alunos.

Aos técnicos, bolsistas e pesquisadores do laboratório de poços de caldas – LAPOC/CNEN pelo incentivo, transferência de conhecimento e suporte analítico. São muitos agradecimentos, Sr. Wilson, Rodrigo, Marcos Roberto, Luiza, Juan, os alquimistas do laboratório analítico. Henrique, Alexandre e Nivaldo obrigado pela transferência conhecimento. Prezados Flavio Moreira e Ricardo Tadashi, obrigado por estarem sempre dispostos a ajudar nos trabalhos de campo.

Ao apoio e suporte constante da INB/Caldas durante a execução desta tese, aos coordenadores Walter Scassioti e Maurício Ribeiro, a equipe técnica na execução das campanhas de amostragem de água subterrânea e respectivas análises químicas das amostras, Fabio Rodrigues, Dirnei e Gustavo Ferrari sempre apoiando com entusiasmos e interesse no tema. Abraço especial à equipe de campo: Adão, Marcão e Marcelo.

Agradecimento especial aos colegas do CDTN/CNEN: Dr. Rubens Moreira, Dr. Carlos Alberto Carvalho e Mister Peter Fleming, pelo apoio técnico e discussões científicas durante toda a execução do projeto. Ao prezado colega Zildete Rocha execução das análises de Trítio ambiental.

A equipe do laboratório isotópico do Helmholtz Centre for Environmental Research em Halle, Alemanha, Dr. Kay Knoller, Sandra e Petra por permitir meu livre acesso ao laboratório isotópico, pela agradável recepção, por me ensinar os métodos analíticos e executar todas minhas análises sem nenhuma restrição.

SÚMULA

Formação profissional:

2000 a 2005 – Graduação em Engenharia Ambiental na UFOP

2006 a 2008 – Mestrado em Geociências no Instituto de Geociências - UNICAMP

Histórico profissional:

2008 a 2010 - Professor de Química Ambiental, hidrologia e Geoprocessamento em diversas instituições de ensino: Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais - PUC Minas, Centro Universitário da Fundação Educacional Guaxupé – UNIFEG e Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais –IFSULDEMINAS,

2010 a atual - Pesquisador na Comissão Nacional de Energia Nuclear atuando no:

- (i) Desenvolvimento de diversos projetos de pesquisas com enfoque na remediação ambiental em minerações e monitoramento ambiental de bacias hidrográficas;
- (ii) Inspeção residente na mina de urânio da INB/Caldas;
- (iii) Inspeção de diversas instalações minero-industriais classificadas como NORM's (Naturally Occurring Radioactive Materials)
- (iv) Orientador de diversas bolsas de iniciação científica, trabalhos de conclusão de curso e bolsas de produtividade Técnica do Cnpq.

RESUMO

A Mina Osamu Utsumi - MOU, pertencente às Indústrias Nucleares do Brasil – INB, iniciou suas atividades de deca-pagem em 1977 e se manteve em operação até 1995. Neste período foram removidos cerca de 94 milhões de toneladas de rochas, o que ocasionou a geração de grandes pilhas de estéril depositadas nos vales adjacentes. A elevada precipitação na região de estudo favorece a oxidação e lixiviação das pilhas de estéril, ocasionando a Drenagem Ácida de Mina – DAM e gerando efluentes com baixo pH e elevadas concentrações de fluoreto, alumínio, ferro, manganês, sulfato, zinco, urânio e rádio, entre outros. Atualmente a MOU encontra-se em processo de descomissionamento e remediação ambiental. O entendimento dos processos hidrogeoquímicos e do comportamento do fluxo d'água através de diferentes aquíferos é extremamente importante para que as ações de remediação ambiental e controle da DAM sejam realmente efetivos. Neste sentido, neste trabalho foram utilizadas técnicas de geoprocessamento e hidroquímica para propor um modelo hidrogeoquímico conceitual no sistema cava da MOU e pilhas de estéril (BF4). As técnicas de geoprocessamento permitiram caracterizar e dimensionar a área em estudo e integrar as informações sobre a geologia e mineralogia com os dados hidroquímicos. Os estudos hidroquímicos foram baseados em três campanhas de amostragem de água subterrânea, utilizando o método de baixa vazão em 17 poços de monitoramento, além de 3 reservatórios de água na área em estudo. Nas amostras coletadas foram determinados: (i) os principais cátions e ânions para classificação das águas subterrâneas utilizando os diagramas de *Piper* e *Stiff* e pelos métodos estatísticos multivariados (*cluster* e Análise das Principais Componentes); (ii) os principais radionuclídeos de meia vida longa e o ^{222}Rn para avaliar a radioatividade e o desequilíbrio entre eles; (iii) os isótopos estáveis de ^{18}O e ^2H para fornecer informações sobre os fluxos subterrâneos e origem das águas; (iv) os valores de Trítio encontrados nas amostras para estimar a idade das água subterrâneas; (v) os isótopos de enxofre e oxigênio presente no sulfato dissolvido para fornecer informações sobre os processos de oxirredução da pirita e geração DAM. Além disto, foi elaborada a superfície potenciométrica dos aquíferos e calculada a condutividade hidráulica dos poços de monitoramento. A modelagem hidrogeoquímica realizada no programa PHREEQC consistiu apenas na especiação dos íons dissolvidos e determinação dos índices de saturação dos principais minerais em cada amostra. E finalmente, o modelo hidrogeológico conceitual teve como objetivo sistematizar e simplificar as informações geradas neste trabalho.

Palavras-chave: hidrogeoquímica, drenagem ácida, mineração de urânio.

ABSTRACT

The Osamu Utsumi Mine - MOU, belonging to the Brazilian Nuclear Industries - INB, began in 1977 with pickling activities and remained in operation until 1995. During this period, 94 million tons of rocks were removed, which caused the generation of large wasted rock piles. The intense drainage and precipitation in the study region favored the oxidation and leaching of the wasted rock piles, causing the Acid Drainage of Mine - DAM and generating effluents with low pH and high concentrations of fluoride, aluminum, iron, manganese, sulfate, zinc, uranium and Radio, among others. Currently the MOU is in the process of decommissioning and environmental remediation. The understanding of the hydrogeochemical processes and the behavior of the water flow through different aquifers is extremely important so that the actions of environmental remediation and control of the DAM are really effective. In this sense, in this work, geoprocessing and hydrochemical techniques were used to propose a conceptual hydrogeochemical model in the MOU cavity system and wasted rock pile number 4 - BF4. The geoprocessing techniques allowed to characterize and size the area under study and to integrate information on geology and mineralogy with the hydrochemical data. The hydrochemical studies were based on three groundwater sampling campaigns, using the low flow method in 17 monitoring wells, as well as 3 water reservoirs in the study area. In the collected samples were determined: (i) the main cations and anions for groundwater classification using Piper and Stiff diagrams and multivariate statistical methods (cluster and Principal Component Analysis); (ii) the major long half radionuclides and ^{222}Rn to assess radioactivity and imbalance between them; (iii) the stable isotopes of ^{18}O and ^2H to provide information on the underground flows and water source; (iv) the Tritium values found in the samples to estimate the age of the groundwater; (v) the sulfur and oxygen isotopes present in the dissolved sulfate to provide information on pyrite oxidation and DAM generation processes. In addition, the potentiometric surface of the aquifers was elaborated and the hydraulic conductivity of the monitoring wells was calculated by the low flow method. The hydrogeochemical modeling consisted only in the speciation of the dissolved ions and determination of the saturation indexes of the main minerals in each sample, elaborated by the PHREEQC program. Finally, the conceptual hydrogeological model aimed to systematize and simplify the information generated in this work.

Keywords: Hydrogeochemistry, acid drainage, uranium mining.

Lista de Figuras

Figura 1: Localização do Complexo Mínero-Industrial de Poços de Caldas – CIPC/INB e localização das principais drenagens do Planalto de Poços de Caldas.	20
Figura 2: Visão geral do complexo industrial da INB/Caldas e localização das principais pilhas de estéril (BF4 e BF8), cava da MOU, estação de tratamento de águas ácidas – ETA, área industrial de beneficiamento, bacia de contenção de águas ácidas (D1, D2, D3, D4, BNF e BIA), Bacia de Rejeitos, rede hidrográfica e o divisor de bacias hidrográficas.	21
Figura 3: Seção transversão da MOU mostrando a localização dos poços de monitoramento e profundidade de amostragem de água, frente de oxidação das rochas, zonas de mineralização do urânio, e generalização do fluxo de água subterrânea (Fonte: Nordstrom <i>et al.</i> , 1992).	24
Figura 4: Vista aérea da cava da MOU sentido Oeste-Leste e localização dos poços de monitoramento, resíduos do tratamento de águas ácidas – DUCA, da pilha de estéril de triagem do corpo E – BFCV.	25
Figura 5: Vista panorâmica no sentido Oeste-Leste da pilha de estéril - BF4 (platô inferior e superior) e cava na MOU ao fundo da foto. Localização dos poços de monitoramento, desvio do consuta no canto direito do foto e bacia de contenção de águas ácidas – BNF.	26
Figura 6: Experimento proposto por Henry Darcy para o cálculo da condutividade hidráulica. Fonte: Feitosa & Filho (2000).	28
Figura 7: Condutividade hidráulica para diferentes litologias e depósitos materiais inconsolidados. Destaque em vermelho para a faixa de condutividade hidráulica para os domínio das rochas ígneas e metamórficas. Fonte: Adaptado de Freeze & Cherry (1979).	30
Figura 8: Classificação das rochas ígneas proposta por Streckeisen (1976) apud TEIXEIRA <i>et al.</i> (2009).	32
Figura 9: Sequência de cristalização dos minerais segundo série de Bowen, teor de elementos máficos e sílica, densidade, alterabilidade dos minerais e temperatura de cristalização dos minerais. Fonte: Teixeira <i>et al.</i> (2009) 33	33
Figura 10: Trajetórias de formação de minerais durante o desenvolvimento de perfis lateríticos – adaptado de Anand & Paine (2002).	38
Figura 11: Séries radioativas naturais, tempo de decaimento e tipo de partícula emitida no decaimento. Fonte: (https://qualidadeonline.wordpress.com)	46
Figura 12: Concentrações médias anuais de trítio estimadas para as precipitações em Cauê, MG. Fonte: Mourão (2007)	51
Figura 13: Linha meteórica global e a relação existente entre a composição isotópica da água em diferentes sistemas. Fonte: cierzo.sahra.arizona.edu	52
Figura 14: Relevo do Planalto de Poços de Caldas, estruturas circulares e principais associações de ocorrências radioativas	58
Figura 15: Mapa radiométrico e sistema de fraturamento do Planalto de Poços de Caldas (Nuclebras, 1975).	59
Figura 16: Mapa geológico do Planalto de Poços de Caldas adaptado de Fraenkel <i>et al.</i> , 1985.	60
Figura 17: Esquema geológico da chaminé em formato cônico e as mineralizações de U (BIONDI, 1976).	63
Figura 18: Mapa geológico da cava da MOU, adaptado de Waber <i>et al.</i> (1991) na escala de maior detalhamento e complementado com mapeamento geológico regional.	65

Figura 19: Perfil de alteração das rochas alcalinas da MOU e principais processos hidrogeoquímicos envolvidos na mineralização das águas subterrâneas.....	69
Figura 20: Balanço de minerais (em percentagem) em cada região estratigráfica da MOU e BF4.	71
Figura 21: Localização da área de estudo e pontos de amostragem de água, sedimento e material rochoso (análise isotópica do enxofre).	75
Figura 22: Regime pluviométrico registrado na estação meteorológica localizada no laboratório de Poços de Caldas/CNEN (cerca de 25 km de distância da INB/Caldas) e o período das três campanhas de amostragens.	76
Figura 23: Modelos e equações propostas por Hvorslev, 1951 – Full Ellipsoid e Muskat, 1937 – Radial Flow para cálculo da condutividade hidráulica – K.	77
Figura 24: Modelo Digital de Terreno pré-operacional e drenagem original.	85
Figura 25: Modelo Digital de Terreno pós-operacional de mineração. Os canais de desvio das águas meteóricas no BF4 estão representados em azul escuro.....	86
Figura 26: Mapa de isópacas da cava da MOU e BF4	87
Figura 27: Mapa radiométrico da cava da MOU e pilha de estéril BF4.	89
Figura 28: Mapa potenciométrico e histograma de distribuição de frequência da carga hidráulica nas três campanhas de monitoramento.....	93
Figura 29: Superfície potenciométrica plotadas sobre as curvas de nível (cota altimétrica em negrito). Localização dos poços de monitoramento indicando valores altimétricos e o valor médio do nível d'água.	94
Figura 30: Mapa da condutividade hidráulica dos poços monitorados na MOU e pilha de estéril BF4.	98
Figura 31: Distribuição dos erros positivos e negativos nas três campanhas de amostragem.....	100
Figura 32: Principais parâmetros físico-químicos monitorados nas três campanhas de amostragem.....	102
Figura 33: espacialização dos valores médios de OD, CE, pH e Eh dos poço de monitoramento.	104
Figura 34: Concentrações de Mg, Si, Na, K e Ca (1ª coluna) e a proporção entre eles em cada campanha de amostragem (2ª coluna).....	106
Figura 35: Concentrações dos ânions HCO_3^- , NO_3^- , F^- e SO_4^{4-} (1ª coluna) e a proporção entre eles em cada campanha de amostragem (2ª coluna)	108
Figura 36: Concentrações dos metais Zn, Mn, Fe e Al (1ª coluna) e a proporção entre eles em cada campanha de amostragem (2ª coluna).....	109
Figura 37: Diagramas de Piper nas campanhas de novembro de 2013 a Janeiro de 2014 (a), de julho a Agosto de 2014 (b) e de abril a junho de 2015.	113
Figura 38: Diagrama de Stiff gerado com os resultados da primeira campanha	114
Figura 39: Diagrama de Stiff gerado com os resultados da segunda campanha.....	115
Figura 40: Diagrama de Stiff gerado com os resultados da terceira campanha	116
Figura 41: Dendogramas elaborados com os resultados da primeira, segunda e terceira campanha de amostragem	118

Figura 42: Projeção espacial dos coeficientes de correlação das variáveis físico-químicas e químicas nas duas primeiras componentes principais (campanha 1, 2 e 3).....	121
Figura 43: Gráfico de dispersão das componentes principais PC1 e PC2 em cada uma das campanhas de monitoramento	123
Figura 44: Distribuição dos radionuclídeos naturais em cada ponto de coleta (em escala logarítmica) e a relação entre eles na composição da amostra (em porcentagem).	125
Figura 45: composição média de radionuclídeos em cada ponto de monitoramento.	127
Figura 46: Comparação entre as concentrações de ²²² Rn encontradas nas campanhas dois e três.....	128
Figura 47: Mapa das concentrações de ²²² Rn nas amostras de água coletadas na segunda campanha.	129
Figura 48: Mapa das concentrações de ²²² Rn nas amostras de água coletadas na terceira campanha.	130
Figura 49: Mapa da concentração de Trítio nas amostras coletadas.....	132
Figura 50: Distribuição dos valores de $\delta^2\text{H}$ e o $\delta^{18}\text{O}$ ao longo da GMW	133
Figura 51: Relação o $\text{U}^{6+}/\text{U}^{4+}$ e $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ nas amostras coletadas na MOU.....	140
Figura 52: Índice de saturação dos principais argilominerais encontrados na MOU.	142
Figura 53: Índice de saturação dos principais oxi-hidróxidos de Fe e Al, Uraninita e Piro luista.....	143
Figura 54: Índice de saturação dos principais minerais sulfatados e fluorita.	144
Figura 55: Mapa potenciométrico e seções hidrogeológicas utilizadas na elaboração do modelo hidrogeoquímico conceitual.	146
Figura 56: Modelo hidrogeoquímico conceitual da cava da MOU.....	147
Figura 57: Modelo hidrogeoquímico conceitual da pilha de estéril BF4.....	155
Figura 58: Modelo hidrogeoquímico conceitual do sistema cava da MOU e pilha de estéril BF4	160

Lista de Tabelas

Tabela 1: Concentração média de parâmetros químicos na BNF (Franklin, 2007).	27
Tabela 2: Divisão de classes de aquíferos em função da condutividade hidráulica. Fonte: CPRM (2010)	31
Tabela 3: Sequência de estabilidade dos minerais propôs estágios de alterações no solo. Fonte: Jackson (1975).	35
Tabela 4: Composição geoquímica das rochas encontradas na MOU	61
Tabela 5: Balanço dos principais minerais (em porcentagem) encontrados na MOU segundo diferentes autores.	70
Tabela 6: Erro prático permitido em relação à Condutividade Elétrica, segundo Custodio e Llamas (1983).	81
Tabela 7: Volume de material movimentado na cava da MOU e BF4.	84
Tabela 8: Variação da radioatividade gama terrestre em cada litologia da MOU e pilha de estéril BF4	90
Tabela 9: Variação da carga hidráulica (metros) nas três campanhas de monitoramento	91
Tabela 10: parâmetros monitorados utilizando no cálculo da K durante a 3ª campanha.	97
Tabela 11: Erro analítico das amostras em relação à condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$).	100
Tabela 12: Média, máxima, mínima e o desvio padrão dos parâmetro físico-químico nas três campanhas de amostragem	101
Tabela 13: Média, máxima, mínima e o desvio padrão de cada elemento utilizando as três campanhas de amostragem	105
Tabela 14: Classificação das águas segundo diagrama de piper.	112
Tabela 15: Vetores, autovalores e variância acumulada obtidos da matriz de correlação.	119
Tabela 16: Coeficiente de variância de cada variável gerado na matriz de variância	120
Tabela 17: Escores de cada ponto de amostragem e em cada uma das componentes principais	122
Tabela 18: Resultados das análises de ^3H realizadas na terceira campanha.	131
Tabela 19: Valores de $\delta^{34}\text{S}$ extraídos pelos métodos CRS e AVS	134
Tabela 20: Resultados das análises isotópicas de $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$	136
Tabela 21: Principais minerais secundários de ocorrência na MOU (Fonte: Waber, 1991).	141
Tabela 22: Principais minerais secundários com tendência a precipitação e solubilização	153
Tabela 23: Principais minerais secundários com tendência a precipitação e solubilização	158
Tabela 24: Principais minerais secundários com tendência a precipitação e solubilização	165

Anexos

Anexo I	Principais classes de minerais encontrados na MOU	183
Anexo II	Caracterização dos poços de monitoramento	184
Anexo III	Continuação da caracterização dos poços de monitoramento	185
Anexo IV	Coleta, preservação e técnicas utilizadas nas amostras de água	186
Anexo V	Diagrama de pourbaix dos elementos Ca, K, Na, Si, Mg, F, SO ₄ , N e C	187
Anexo VI	Diagrama de pourbaix dos elementos Zn, Sr, Ba, Al, Fe, Mn, U e Y	188
Anexo VII	Principais parâmetros físico-químicos encontrados nas águas subterrâneas da MOU por Waber <i>et al.</i> (1991)	189

Apêndices

Apêndice I	Parâmetros físico-químicos nas amostra de água da primeira e segunda campanha de amostragem de água	190
Apêndice II	Parâmetros físico-químicos nas amostra de água da terceira campanha de amostragem de água	191
Apêndice III	Principais cátions e ânions nas amostras de água da primeira e segunda campanha de amostragem de água	192
Apêndice IV	Principais cátions e ânions nas amostras de água da terceira campanha de amostragem de água	193
Apêndice V	Principais metais encontrados na primeira campanha de amostragem de água	194
Apêndice VI	Principais metais encontrados na segunda campanha de amostragem de água	195
Apêndice VII	Principais metais encontrados na terceira campanha de amostragem de água	196
Apêndice VIII	Elementos radioativos na primeira e segunda campanha de amostragem de água	197
Apêndice IX	Elementos radioativos na terceira campanha de amostragem de água	198

Sumário

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	19
2.1. Objetivo principal	19
2.2. Objetivos específicos	19
3. LOCALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	20
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	28
4.1. Hidrodinâmica dos aquíferos	28
4.2. Introdução à formação e classificação das rochas ígneas	31
4.3. O intemperismo químico dos minerais	34
4.4. A influência dos parâmetros físico-químicos na mineralização das águas	41
4.5. Drenagem ácida de mina	42
4.6. Radioelementos naturais	45
4.7. Isótopos ambientais aplicados na hidrogeologia	50
4.8. Modelos hidrogeoquímicos de especiação-solubilidade	54
5. GEOLOGIA DO PLANALTO DE POÇOS DE CALDAS E DA MOU	57
5.1. Geologia do Planalto de Poços de Caldas	57
5.2. Geologia da Mina Osamu Utsumi – MOU	61
5.3. Zona de intemperismo e minerais de alteração	67
6. MATERIAIS E MÉTODOS	72
6.1. Caracterização e dimensionamento da área em estudo	72
6.1.1. Banco de dados Georreferenciados	72
6.1.2. Elaboração do mapa de isópacas e cálculo do volume das pilhas	73
6.1.3. Elaboração do mapa radiométrico	73
6.2. Amostragem de água superficial, subterrânea e rocha	74
6.3. Hidrodinâmica dos poços de monitoramento	76
6.4. Hidroquímica dos poços de monitoramento	77
6.4.1. Elementos e compostos estáveis (cátions e ânions)	78
6.4.2. Radioelementos naturais	78
6.4.3. Isótopos estáveis de ^{18}O e ^2H nas amostras de água	79
6.4.4. Isótopo radioativo de Trítio (^3H) nas amostras de água	79

6.4.5.	Razão isotópica do $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ no sulfato dissolvido na água	79
6.4.6.	Razão isotópica do $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ no sulfeto das rochas e sedimento	80
6.4.7.	Avaliação da consistência dos dados – Erro analítico	81
6.4.8.	Interpretação de análises químicas – métodos gráficos e estatísticos	82
6.4.9.	Especiação dos elementos químicos e Índices de Saturação dos minerais	83
6.5.	Elaboração de um modelo hidrogeoquímico conceitual	83
7.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
7.1.	Mapa de isópacas e volume das pilhas de estéril	84
7.2.	Mapa radiométrico (Gama terrestre)	88
7.2.	Hidrodinâmica	90
7.2.1.	Elaboração do mapa potenciométrico	90
7.2.2.	Cálculo da condutividade Hidráulica – K	95
7.3.	Hidroquímica	99
7.3.1.	Balanço iônico e erros nas análises químicas	99
7.3.2.	Parâmetros físico-químicos das águas da MOU	101
7.3.3.	Principais constituintes iônicos das águas coletadas na MOU	104
7.3.4.	Métodos gráficos de classificação de dados hidroquímicos (<i>Piper e Stiff</i>)	111
7.3.5.	Métodos estatísticos multivariados de agrupamentos	116
7.3.6.	Radioatividade das águas	124
7.3.7.	Isótopos de Trítio – ^3H	130
7.3.8.	Isótopos de $^{18}\text{O}/^2\text{H}$	132
7.3.9.	Isótopos de Enxofre ($\delta^{34}\text{S}$ – sulfeto, $\delta^{34}\text{S}$ – SO_4 e $\delta^{18}\text{O}$ – SO_4)	134
7.3.10.	Modelos hidrogeoquímicos de especiação-solubilidade	137
8.	MODELO HIDROGEOQUÍMICO CONCEITUAL DA MOU	145
8.2.	Seção hidrogeológica A-B (Cava da MOU)	146
8.3.	Seção hidrogeológica C-D (BF4)	153
8.4.	Seção hidrogeológica E-F (Sistema cava da MOU e BF4)	159
9.	CONCLUSÕES	166
10	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	172

1. INTRODUÇÃO

A Mina Osamu Utsumi- MOU encontra-se na região conhecida como Planalto de Poços de Caldas, localizado no sudoeste do Estado de Minas Gerais e está inserida no Complexo Mínero-Industrial de Poços de Caldas – CIPC, pertencente às Indústrias Nucleares do Brasil – INB. Embora as atividades de decapagem nesta mineração se iniciaram no ano de 1977, o complexo industrial foi oficialmente inaugurado somente em 1982 e foi explorado até 1995. Estima-se que no período de operação da mina foram removidas $94,5 \times 10^6$ toneladas de rocha, sendo que apenas 2% deste material foram enviados para processamento, o restante foi depositado em pilhas de estéreis denominados bota-foras-BFs, que foram dispostos nos vales adjacentes a cava da mina, transformando-os em grandes depósitos de material rochoso. As principais pilhas de estéril, sob ponto de vista da proteção do meio ambiente, é a de número 4 (BF4), que ocupa uma área de 56,9 ha e contém cerca de 12 milhões m^3 de estéril, com altura de talude de 90 metros e inclinação de 70 graus e o número 8 (BF8), que ocupa uma área de 64,4 ha e contém cerca de 15 milhões m^3 de estéril (CIPRIANI, 2002).

A água meteórica que infiltra na cava da MOU e nas pilhas de estéreis ao percolar na rocha promove interação química do oxigênio da água ou do ar com diversos minerais, entre eles a pirita – FeS_2 , gerando a Drenagem Ácida de Mina (DAM). Segundo Nóbrega *et al.* (2008) a DAM é o passivo ambiental de maior relevância, tanto nas questões ambientais e radiológicas quanto pelos custos envolvidos no tratamento desses afluentes. Desde a paralisação da instalação, os efluentes ácidos da MOU passam por um sistema de manutenção ativo, cujo foco principal é o tratamento da drenagem ácida gerada na cava da mina a céu aberto e nas pilhas de estéreis.

A Drenagem Ácida Mina - DAM é um fenômeno conhecido mundialmente, que se inicia quando rochas contendo minerais sulfetados oxidam-se por reações com a água e o oxigênio atmosféricos, acidificando o meio e alterando o equilíbrio físico-químico entre rocha/água (AKCIL, A. & KOLDAS, 2006).

A água é um solvente quimicamente muito ativo e reativo, responsável pela dissolução dos minerais constituintes das rochas e solo. Em um aquífero natural a água tende a aumentar ou diminuir as concentrações de substâncias dissolvidas à medida que percola no solo e rocha, até que se atinja o equilíbrio físico-químico entre rocha/água. Em ambientes ácidos a capacidade de dissolução dos minerais e mineralização das águas é amplificada em várias ordens de grandeza aumentando as concentrações de contaminantes nos ambientes naturais. Este fenômeno tende a ser acentuando quando a mineração expõe o material rochoso

aos processos de intemperismo, como no caso da Mina Osamu Utsumi – MOU. Os efluentes ácidos gerados nas pilhas de estéril e na cava da mina percolam no solo e podem atingir e contaminar os aquíferos próximos.

Segundo Franklin (2007), as águas subterrâneas na cava da MOU estão contidas num sistema de aquífero poroso formado pelo solo de alteração sobreposto a um aquífero fissural formado por rochas ígneas fraturadas. A camada de solo de alteração pode atingir dezenas de metros de profundidade. A profundidade de penetração da água é controlada pelo grau de fraturamento e pelas condições de alteração da rocha, as quais exercem influência na velocidade e no fluxo dessas águas. O comportamento do fluxo d'água através destes meios (poroso e fraturado) é extremamente complexo, tanto devido às formas geométricas muito irregulares destes sistemas, quanto pela diversidade dos fenômenos responsáveis pelo escoamento. Os processos geoquímicos responsáveis pela mobilização e transporte de contaminantes envolvem sistemas reacionais mistos (reações cinéticas em conjunto com reações em equilíbrio) e sofrem influência direta do escoamento hídrico.

A intensa drenagem e a precipitação na região de estudo favoreceram a oxidação e lixiviação do estéril, tornando-o uma fonte de drenagem ácida com baixo pH e elevadas concentrações de fluoreto, alumínio, ferro, manganês, sulfato, terras raras, zinco, urânio e rádio, entre outros, até os dias atuais (RODGHER *et al.*, 1994). O regime de fluxo hídrico do BF4 ainda não foi bem definido e, desta forma, os contribuintes para a geração de drenagem ácida em sua região de abrangência são ainda desconhecidos (FAGUNDES, 2005).

Geralmente, o tratamento dos efluentes ácidos envolve a adição de carbonato de cálcio e óxido de cálcio para elevação do pH além da utilização de floculantes para favorecer a precipitação dos contaminantes, gerando assim um grande volume de resíduos deste tratamento. Atualmente, sabe-se que quando uma mineração apresenta DAM e não promova a remediação ambiental, os resíduos gerados no tratamento de efluentes ácidos um dia acabam enchendo todos os locais disponíveis para sua deposição. Estima-se que os custos de uma remediação ambiental de uma instalação nuclear deste porte e complexidade podem chegar a um bilhão de reais e, além disto, pode ser considerada como um projeto pioneiro no Brasil.

Neste sentido, a elaboração de um modelo conceitual do sistema cava da mina e pilha de estéril - BF4 poderá auxiliar no estabelecimento do diagnóstico geral da área e elaboração de projetos executivos mais detalhados para a remediação ambiental desta instalação nuclear.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo principal

Este trabalho teve por finalidade elaborar um modelo hidrogeoquímico conceitual do sistema cava da MOU e pilha de estéril BF4.

2.2. Objetivos específicos

- Elaborar uma base cartográfica topográfica e um banco de dados georreferenciado contendo informações pré e pós lavra, calcular o volume do BF4, elaborar perfil topográfico e determinar os limites físicos da área de influência da cava e BF4.
- Monitorar o nível freático e elaborar o mapa potenciométrico. Determinar a condutividade hidráulica – K pelo método de purga de baixa vazão e controle do nível estático e dinâmico do aquífero.
- Classificar as águas subterrâneas através de testes gráficos (*Piper* e *Stiff*) e estatísticos (*cluster* e Análise Principais Componentes - APC).
- Determinar a radioatividade das águas subterrâneas e avaliar o desequilíbrio entre os radioativos naturais.
- Utilizar o δD (H_2O) e $\delta^{18}O$ (H_2O) para diferenciar os aquíferos e estimar a idade das águas utilizando o trítio ambiental – 3H .
- Determinar o fracionamento isotópico do $\delta^{34}S$ e $\delta^{18}O$ presente no íon sulfato (SO_4^{2-}) dissolvido nas águas naturais e impactadas pela drenagem ácida de mina para avaliar os processos geoquímicos de oxidação da pirita (ar e/ou água).
- Determinar as principais espécies químicas aquosas e índice de saturação dos principais minerais utilizando o software de modelagem hidrogeoquímica PHREEQC.

3. LOCALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O Planalto de Poços de Caldas ocupa uma área de aproximadamente 700 km² onde se situam os municípios de Poços de Caldas/MG, Caldas/MG, Águas da Prata/SP e Andradas/MG. O Planalto de Poços de Caldas se destaca pela a formação geológica bem peculiar devido ocorrência de rochas ígneas alcalinas onde são encontradas ocorrências de anomalias de urânio e tório. Com o objetivo de explorar uma destas anomalias foi construído o Complexo Mínero-Industrial de Poços de Caldas das Indústrias Nucleares do Brasil - CIPC/INB, localizado no município de Caldas/MG. A mina Osamu Utsumi - MOU está inserida dentro do deste complexo industrial e está localizada exatamente no divisor de águas das duas das principais bacias hidrográficas do Planalto de Poços de Caldas, a do Rio Verde e do Ribeirão das Antas, ambas afluentes do Rio Pardo. Todas estas bacias hidrográficas estão inseridas na grande bacia hidrográfica do Rio Paraná (Figura 1).

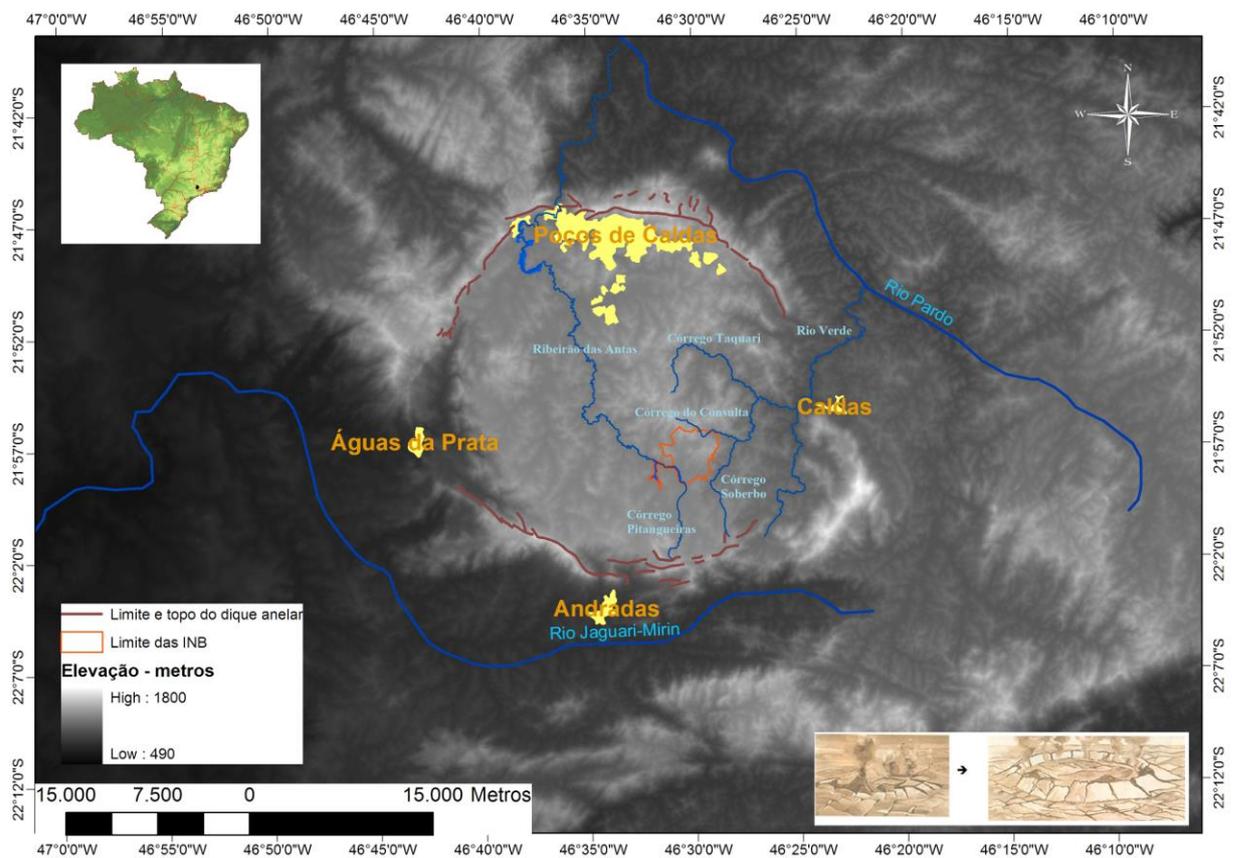


Figura 1: Localização do Complexo Mínero-Industrial de Poços de Caldas – CIPC/INB e localização das principais drenagens do Planalto de Poços de Caldas.

Todo o CIPC/INB ocupa uma área de aproximadamente 15 km² onde se encontram a Cava da MOU, diversas pilhas de estéril denominadas Bota Fora - BF, uma

planta industrial de beneficiamento desativada, uma barragem de rejeitos, as bacias contenção de águas ácidas (D1, D2, D3, D4, D5 e D6) utilizadas para barramento e bombeamento das águas ácidas para a estação de tratamento de águas ácidas – ETA e um reservatório de águas, denominado Águas Claras, que recebe os efluentes tratados na ETA (Figura 2). Nesta mesma figura pode-se observar a rede hidrográfica e o antigo divisor de águas entre a bacia do Rio Verde (composta pelos afluentes Consulta e Soberbo) e Ribeirão das Antas (composta pelos afluentes córregos do Soberbo e Pitangueira).

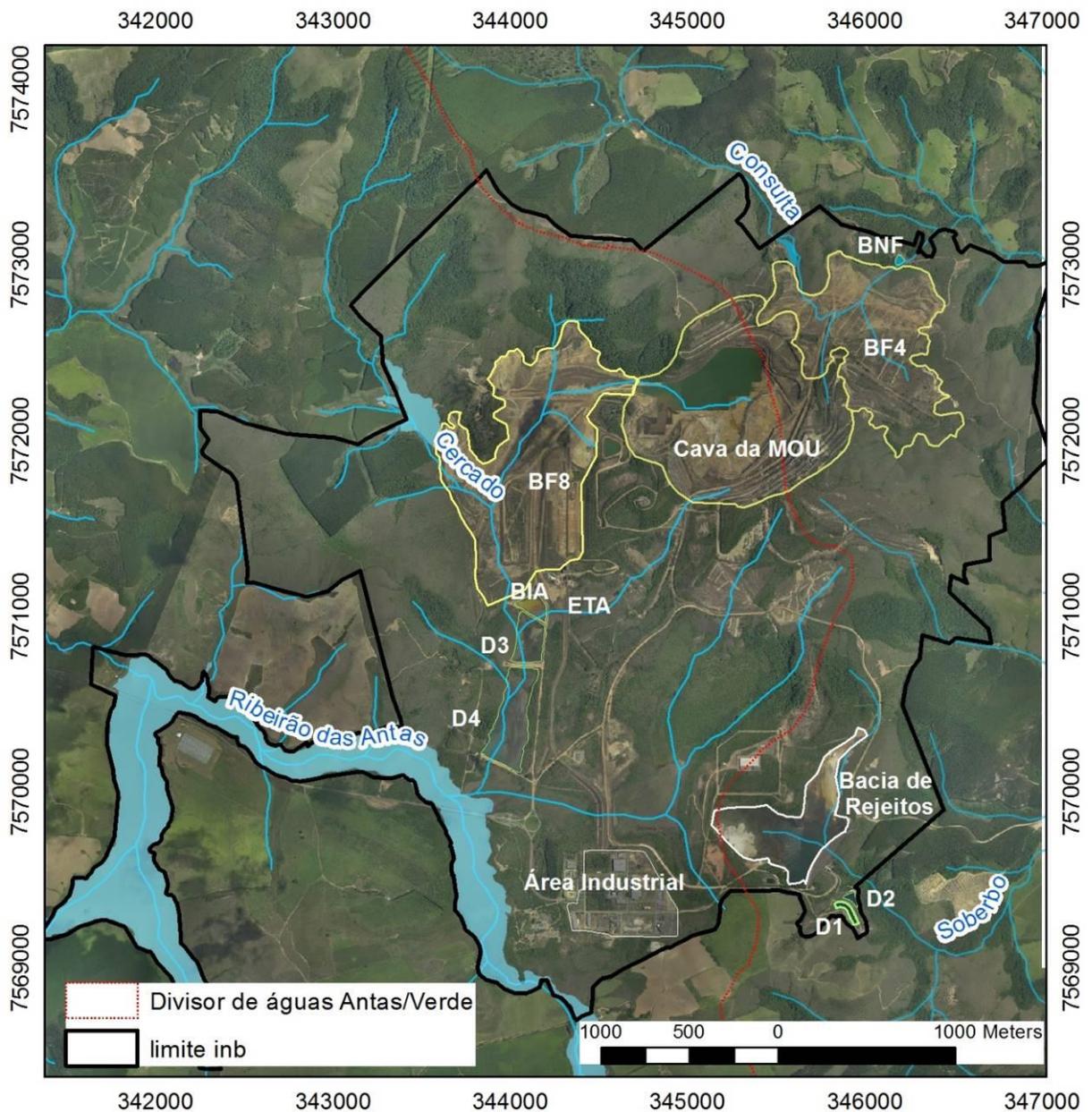


Figura 2: Visão geral do complexo industrial da INB/Caldas e localização das principais pilhas de estéril (BF4 e BF8), cava da MOU, estação de tratamento de águas ácidas – ETA, área industrial de beneficiamento, bacia de contenção de águas ácidas (D1, D2, D3, D4, BNF e BIA), Bacia de Rejeitos, rede hidrográfica e o divisor de bacias hidrográficas.

Segundo Cipriani (2002) a cava da mina foi aberta em formato circular com aproximadamente 1,2 km de diâmetro onde foram removidos cerca de 45 milhões de m³ de material, sendo que 33 milhões foram material de decapagem. O restante foi considerado material rochoso de estéril. A lavra foi feita a céu aberto usando bermas entre 5 e 6 metros e taludes de 16 metros altura. A diferença máxima entre as cotas da situação atual e da original foi de 125 metros. O material removido da cava da MOU foi depositado dentro da própria instalação, nos vales e encostas adjacentes, além da pilha de estéril localizado no interior da própria cava. Parte do material retirado da cava da MOU foi utilizado na construção de plataformas, vias de acesso e aterros. No total as pilhas de estéril chegam a ocupar uma área de 140 ha e foram identificadas como:

- BF1 – 4,4 milhões de m³ com material de decapagem
- BF3 – 9,8 milhões de m³ com material de decapagem
- BF4 – 12,4 milhões de m³ com material de decapagem e triagem do corpo B
- BF7 – 2,4 milhões de m³ com material de decapagem
- BF8 – 15 milhões de m³ com material de decapagem e triagem dos corpos A e E
- BFCV – 0,5 milhões de m³ com material de triagem do corpo E

Após a paralisação das atividades de lavra ocorreu a interrupção do rebaixamento da superfície freática, conseqüentemente, o nível da superfície freática voltou a subir ocasionando o enchimento definitivo do reservatório na cava da MOU, com águas meteóricas e descargas de águas subterrâneas. Logo em seguida a Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN estipulou a cota máxima da lâmina d'água no interior da cava da MOU de 1328 metros e desde então as águas ácidas do reservatório da cava da MOU são constantemente bombeadas para a Estação de Tratamento de Águas ácidas – ETA. Eventualmente este reservatório também recebe águas ácidas bombeadas da bacia de contenção Nestor Figueiredo, denominada – BNF, localizadas na base da pilha de estéril BF4. A partir de 1998 os resíduos gerados no tratamento das águas ácidas, denominado Diuranato de Cálcio - DUCA, que eram lançados na bacia de rejeitos, também passaram a ser direcionados para o reservatório da cava da MOU.

Antes da abertura da cava da mina o relevo local era formado por vales muito entalhados com encostas íngremes e cursos d'água efêmeros. A água subterrânea, nesta época, tinha como zona de recarga, as encostas superiores dos vales e interflúvios e as descargas ocorriam nos fundos dos vales. Além disto, a condição hidroquímica original da recarga nos interflúvios era oxidante (CONSÓRCIO GEOTECH-SRK, 2005).

Segundo Franklin (2007) a hidrogeologia da MOU é definida em função de suas condições litológicas e estruturais, constituindo-se em um aquífero fraturado, onde o padrão das juntas define os caminhos preferenciais de fluxo. As alterações hidrotermais dentro da chaminé de brecha alteraram as rochas, tornando-as plásticas ou friáveis, aumentando a porosidade e permeabilidade em relação as demais rochas da MOU.

A porosidade das rochas, o fraturamento e a condutividade hidráulica possuem tendência a diminuir com a profundidade, embora em regiões mais profundas podem ocorrer o aumento da condutividade hidráulica devido a ocorrência de regiões com elevado fraturamento. Segundo Waber *et al.* (1991) a porosidade das rochas na MOU variou de 2 a 6% na zona redox para 15 a 20 % na zona de rochas oxidada. Na zona de laterização, caracterizada por Barreto (2011), os valores de porosidade atingem 50%, mesmo valores considerados por Franklin (2007) para a pilha de estéril BF4.

Nos locais onde ocorreram os processos de lavra o solo residual foi removido e depositado nos vales adjacentes, deixando as rochas alcalinas da cava da MOU expostas aos agentes intempéricos. As alterações topográficas decorrentes das atividades de mineração provocaram mudanças nos fluxos de água subterrânea e na drenagem superficial. O trabalho de desmonte das rochas com utilização de explosivos provocou alterações no arranjo natural das fraturas próximas a superfície do terreno. Fraturas que originalmente estariam fechadas e com pouca circulação de água podem estar abertas e conseqüentemente com maior percolação de água. Espera-se que, com o grau de fraturamento diminuindo com a profundidade, somente as grandes fraturas e de caráter regional, podem dar continuidade ao fluxo subterrâneo. Nestes sistemas, em grandes profundidades, o aquífero é exclusivamente fissural, com direções de fluxo dependentes da direção e mergulho das grandes fraturas e falhas.

Os estudos realizados por Nordstrom *et al.* (1992), já com a mina aberta e antes do preenchimento do reservatório de águas ácidas, indicaram a generalização do fluxo de água subterrânea. A Figura 3 mostra a localização dos piezômetros, a frente redox, zonas mineralizadas, pontos de amostragem de água na sessão transversal – ABC. Os piezômetros indicados com a sigla “SW” (*shallow*) foram posicionados para representarem os aquíferos rasos, enquanto que os piezômetros indicados com a sigla “F” foram localizados em diferentes profundidades (F1=125m, F2=60m, F3=77m e F5=300m) referem-se aos poços mais profundos.

O ANEXO VII apresenta os valores médios encontrados por Nordstrom *et al.* (1992) nas águas subterrâneas da MOU, referentes aos pontos F1, F2, F3, F5, SW1, SW2 e SW3 da Figura 3. Neste estudo a águas apresentaram condições atípicas, pois eram ricas em

K, Fe, SO_4^{2-} e F^- e baixas concentrações de Cl⁻. Os valores de acidez em alguns piezômetros mais rasos atingiram 3,3.

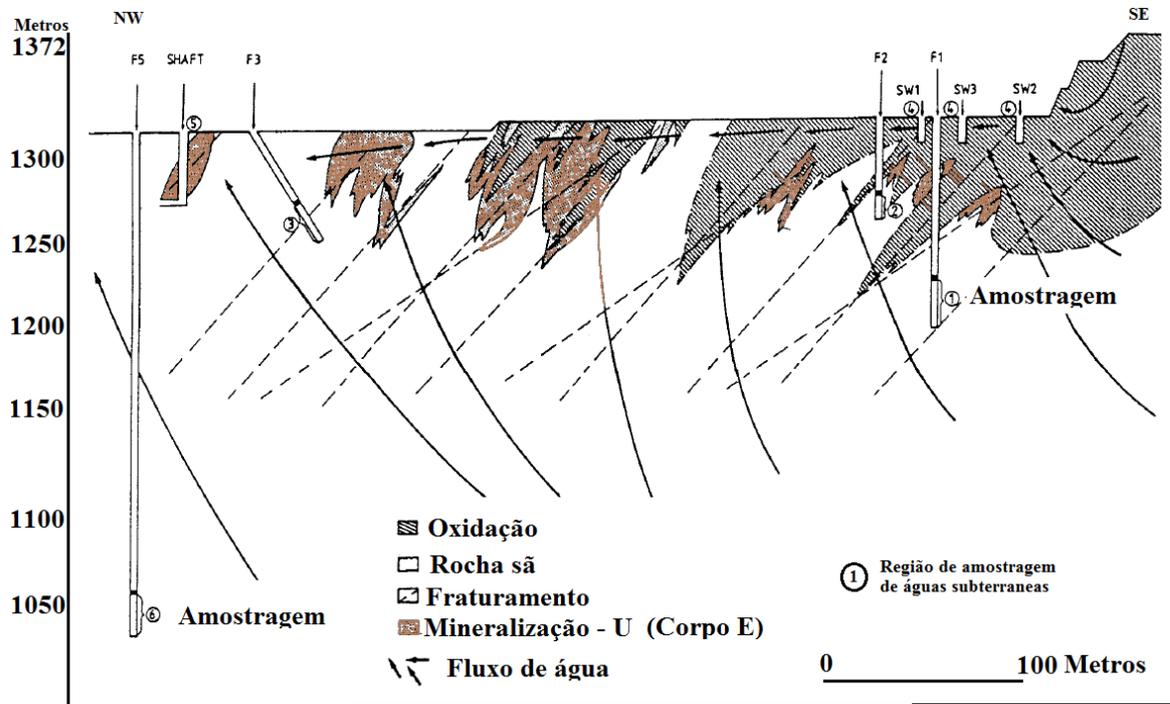


Figura 3: Seção transversão da MOU mostrando a localização dos poços de monitoramento e profundidade de amostragem de água, frente de oxidação das rochas, zonas de mineralização do urânio, e generalização do fluxo de água subterrânea (Fonte: Nordstrom *et al.*, 1992).

Após retirada do minério de urânio do corpo E ocorreu a paralização definitiva das atividades de extração. Deste então, formou-se no fundo da cava da MOU um reservatório de águas ácidas, que se tornou um receptor de águas subterrâneas e superficiais, resíduos do tratamento de águas ácidas denominado – DUCA, além de eventualmente receber águas ácidas da bacia BNF por bombeamento (Figura 4).

Tedesck (2005) determinou a composição química das águas ácidas contidas no reservatório da cava da MOU e quantificou os seguintes elementos como sendo os majoritários, encontrados acima de 1,0mg/L: Al, Fe, Mn, Zn, Na, K, Ca, Mg, Sr, Si e Y. O ânion SO_4^{2-} pode ser considerado o mais importante. Os elementos Cu, Mo, Sn, V, Zr, Sb e Bi apresentaram todas as concentrações abaixo dos limites de quantificação, Pb e Cr apresentaram valores próximos ao limite de quantificação, finalmente os elementos Cd, Co, Li, Sc, Ni, Be foram definidos como elementos traços.



Figura 4: Vista aérea da cava da MOU sentido Oeste-Leste e localização dos poços de monitoramento, resíduos do tratamento de águas ácidas – DUCA, da pilha de estéril de triagem do corpo E – BFCV.

O vale do Consulta, onde foi construído do BF4, é constituído de um solo residual da alteração de rochas potássicas onde a drenagem original foi soterrada com material de decapagem e rochas em diferentes estágios de oxidação. Atualmente, sob o ponto de vista ambiental, a pilha de estéril BF4 se tornou um dos passivos ambientais de maior relevância pelo fato de ter sido construída sobre o vale do córrego do Consulta e ser constituída de minerais contendo teores de pirita e urânio. A DAM gerada na base da pilha de estéril BF4 vem sendo coletada na bacia de contenção de águas ácidas denominada – BNF, como demonstrado na Figura 5.

A topografia atual da pilha de estéril apresenta diferentes platôs, em forma de bancadas, em decorrência da variação topográfica. Como o desenvolvimento da pilha de estéril BF4 ocorreu utilizando a disposição do em camadas horizontais ou em ponta de aterros, o platô superior recebeu inicialmente o material de decapagem da cava da MOU, que foi sendo depositado nas cabeceiras dos afluentes do córrego do Consulta. O plato superior é delimitado ao sul pela enconsta que delimita a área de drenagem da pilha de esteril.

O platô inferior da pilha de estéril BF4 foi construído com material rochoso proveniente da triagem do corpo de minério B, sua base é formada por matações de rocha que rolaram durante sua construção. Desta forma, o platô inferior é extremamente poroso e possui a encosta exposta às correntes de vento que percorrem o vale do córrego do Consulta, favorecendo a circulação de ar no interior da pilha e potencializando a oxidação de minerais.



Figura 5: Vista panorâmica no sentido Oeste-Leste da pilha de estéril - BF4 (platô inferior e superior) e cava na MOU ao fundo da foto. Localização dos poços de monitoramento, desvio do consulta no canto direito do foto e bacia de contenção de águas ácidas – BNF.

Segundo Wiikmann (1998) o terreno natural deste vale é constituído por uma superfície contínua de material de alteração de rochas alcalinas e de elevada rigidez. O fundo do vale constitui a base do BF4 e foi preparado com a construção de drenos, constituídos de matações de rochas recobertos com material de decapagem (*top soil*) e argila, para possibilitar o escoamento das águas. De modo a reforçar a estabilização física do BF4 o córrego do Consulta foi desviado, sendo lançado à jusante do BF4.

Fagundes *et al.* (2008) através da análise do balanço Hídrico do BF4, concluíram que a contribuição das águas subterrâneas ascendentes para o volume de água coletado no barramento de água da BNF é insignificante, podendo o leito da pilha ser considerado impermeável. No entanto, existem grandes incertezas associadas às estimativas sobre a contribuição efetiva dessas fontes para as águas de drenagem da BF4.

Segundo Franklin (2007) as drenagens principais e secundárias da sub-bacia de deposição do BF4 que desaguavam no Córrego da Consulta foram soterradas com os estéreis à medida que a pilha foi sendo desenvolvida. Existe a possibilidade do solo natural, não estar sendo efetivo no barramento das águas subterrâneas ascendentes (do maciço sotoposto que funcionaria como um aquífero fraturado confinado/semi –confinado), que poderiam propiciar o contato dessas águas com o depósito de estéril sobreposto. A tabela 1 apresenta a concentração média de alguns parâmetros químicos na águas ácidas da BNF, segundo os estudos de Franklin (2007).

Tabela 1: Concentração média de parâmetros químicos na BNF (Franklin, 2007).

Parâmetros		Concentração	Parâmetros		Concentração
²²⁶ Ra	Bq/L	0,300	K	mg/L	8,24
²²⁸ Ra	Bq/L	0,293	Fe	mg/L	1,78
²¹⁰ Pb	Bq/L	0,361	U	mg/L	6,51
²³² Th	Bq/L	0,470	Th	mg/L	0,18
²³⁸ U	Bq/L	62,400	Mg	mg/L	5,9
Al	mg/L	117	Zn	mg/L	153
Mn	mg/L	73	Pb	mg/L	0,295
F	mg/L	100	Cu	mg/L	1,16
SO₄	mg/L	1040	pH		3,36
Ba	mg/L	0,035	Eh	V	508
Ca	mg/L	72			

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1. Hidrodinâmica dos aquíferos

Em hidrogeologia denomina-se um aquífero um estrato ou formação geológica capaz de armazenar e transmitir água através de seus poros e vazios. Em um meio poroso a condutividade hidráulica pode ser definida como a velocidade aparente da água devido a um gradiente hidráulico criado pela formação aquífera, que funciona como condutor hidráulico. Em 1856 Henry Darcy elaborou a primeira equação utilizada para caracterizar o movimento das águas subterrâneas. Esta equação estabelece a quantidade de água que atravessa um meio cilíndrico poroso saturado, por unidade de tempo e área, proporcionalmente a variação do potencial hidráulico. A Lei de DARCY é a lei básica que explica o movimento de fluidos em meios porosos e descreve o fluxo em função do gradiente de energia, o potencial hidráulico. Deste experimento (Figura 6) surgiu o conceito de condutividade hidráulica, que representa a propriedade de um meio transmitir a passagem de água por unidade de área, ou seja, expressa a facilidade com que a água se movimenta no aquífero (FEITOSA & FILHO, 2000).

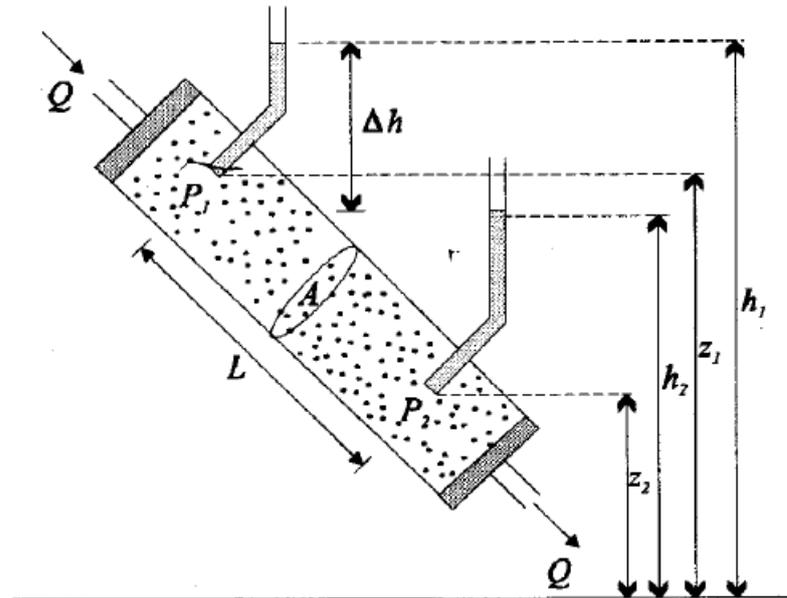


Figura 6: Experimento proposto por Henry Darcy para o cálculo da condutividade hidráulica. Fonte: Feitosa & Filho (2000).

Este experimento permitiu estabelecer os princípios da hidrodinâmica e aplicar em elementos com volume representativos que tratam o meio como um contínuo dotado de propriedades médias bem definidas, de acordo com a equação 1 (FEITOSA & FILHO, 2000).

$$Q = KA \left(\frac{h_1 - h_2}{L} \right) \quad (1)$$

Sendo: Q é a vazão de água que passa pela área da seção transversal do cilindro (A); h_1 e h_2 representam a carga hidráulica nos poços; L representa a distância entre os poços. A diferença de cargas hidráulicas (h_1-h_2) dividida pelo comprimento L , representa a taxa de perda por unidade de comprimento e recebe o nome de gradiente hidráulico. O coeficiente de proporcionalidade – K da equação representa a condutividade hidráulica.

Em aquíferos não confinados, expostos a pressão atmosférica, pode-se assumir que a carga hidráulica – h é a pressão de coluna d'água acima do ponto e que o nível d'água representa a superfície potenciométrica (FEITOSA & FILHO, 2000). As curvas potenciométricas podem ser definidas como as linhas que unem todos os pontos de igual valor do nível estático ou de pressão potenciométrica. Na prática, a carga hidráulica ou superfície potenciométrica é delimitada pela altura dos níveis estáticos de um aquífero, medidos no momento da amostragem e determinados pelo nível do lençol freático. No caso dos poços jorrantes esta superfície pode estar situada em diferentes alturas devido à carga hidráulica produzida pela conexão com outro aquífero.

A condutividade hidráulica (K) refere-se à facilidade da formação aquífera de exercer a função de um condutor hidráulico e depende tanto das características do meio (porosidade, tamanho, distribuição, forma e arranjo das partículas), quanto da viscosidade do fluido. A porosidade total de uma rocha é definida como a relação entre o volume de vazios e o volume total, pode ser dividida entre porosidade primária (poros das rochas) ou porosidade secundária (fraturas e fissuras). Em um aquífero a condutividade hidráulica pode apresentar diferentes valores em função de cada litologia sob um gradiente hidráulico potencial. Os aquíferos formados no domínio das rochas ígneas são caracterizados pela reduzida porosidade das rochas e presença de fraturamento. Alguns estudos sugerem que a permeabilidade média das rochas ígneas e metamórficas possui uma tendência de diminuir com a profundidade, devido à diminuição da porosidade, entretanto o aumento da presença de fraturamento pode aumentar a condutividade hidráulica. O gradiente hidráulico, a condutividade hidráulica e a porosidade efetiva determinam a velocidade de fluxo das águas subterrâneas (FEITOSA & FILHO, 2000).

Freeze & Cherry (1979) estipularam a condutividade hidráulica para diferentes litologias e depósitos materiais inconsolidados (Figura 7). Os vazios entre os minerais das rochas ígneas e metamórficas, não fraturadas, são extremamente pequenos, por este motivo a porosidade primária é praticamente nula e os valores de condutividade hidráulica são baixos (10^{-11} a 10^{-13} m/s). Entretanto, em rochas cristalinas observa-se a ocorrência de fraturas,

Tabela 2: Divisão de classes de aquíferos em função da condutividade hidráulica. Fonte: CPRM (2010)

K (m/s)	Produtividade	Classe
$\geq 10^{-4}$	Muito alta: fornecimentos de água de importância regional (abastecimento de cidades e grandes irrigações). Aquíferos que se destaquem em âmbito nacional	1
$10^{-5} \leq K < 10^{-4}$	Alta: Características semelhantes à classe anterior, contudo situando-se dentro da média nacional de bons aquíferos.	2
$10^{-6} \leq K < 10^{-5}$	Moderada: Fornecimento de água para abastecimento local em pequenas comunidades, irrigação em áreas restritas.	3
$10^{-7} \leq K < 10^{-6}$	Geralmente baixa, porém localmente moderada: Fornecimentos de água para suprir abastecimentos locais ou consumo privado.	4
$10^{-8} \leq K < 10^{-7}$	Geralmente muito baixa, porém localmente baixa: Fornecimentos contínuos dificilmente são garantidos.	5
$K < 10^{-8}$	Pouco Produtiva ou Não Aquífera: Fornecimento insignificante de água. Abastecimentos restritos ao uso de bombas manuais.	6

4.2. Introdução à formação e classificação das rochas ígneas

Os sienitos, principais rochas do planalto de Poços de Caldas são rochas ígneas alcalinas, de composição félsicas (clara), composta principalmente por feldspatos alcalinos, (microclina/ortoclase), anfibólios, clinopiroxênios, alguma biotita, pouco ou nenhum plagioclásio e Quartzo. Quando insaturadas em sílica, ocorre minerais denominados feldspatóides, como a Nefelina (Na,K)(AlSiO₄). Os sienitos com mais que 10% de nefelina são denominados nefelina sienito. O nome nefelina-sienito costuma ser associado ao foaitos (intrusivos com textura fanerítica) enquanto que os tinguitos e fonólitos são considerados os correspondentes hipobissais e efusivos da nefelina sienito (com textura afanítica) (GARDA, 1990).

Segundo a classificação das rochas ígneas proposta por Streckeisen em 1967 (TEIXEIRA *et al.*, 2009), os sienitos ocupam a posição 7^o no losango cujos vértices representam o conteúdo de Quartzo, Plagioclásios, Feldspatos e Feldspatos alcalinos. São rochas ígneas com caráter alcalino e presença de feldspatóides, ou seja, são pobremente saturadas, ou insaturadas em sílica e possuem cerca de 75 a 100% de feldspato potássico, 0 a 35% de plagioclásio, 0 a 20% de quartzo ou 0 a 10% de feldspatóide (Figura 8).

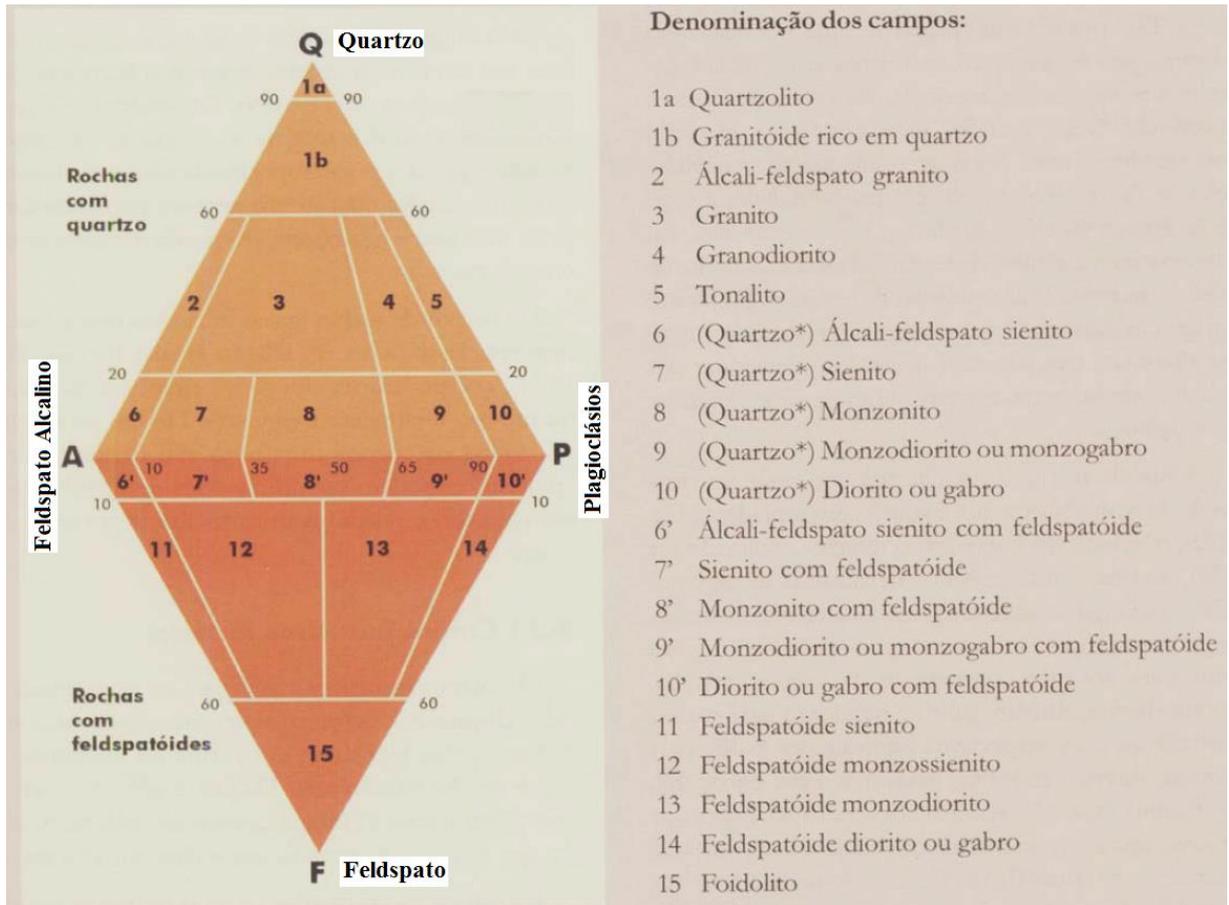


Figura 8: Classificação das rochas ígneas proposta por Streckeisen (1976) apud TEIXEIRA *et al.* (2009).

Após a formação ígnea do Planalto de Poços de Caldas ocorreram os processos hidrotermais ocasionando transformações mineralógicas e geoquímicas nas rochas alcalinas (GARDA, 1990). O metamorfismo hidrotermal é o resultado da percolação de águas quentes ao longo de fraturas e dos poros das rochas. Os processos hidrotermais são caracterizados por soluções aquosas com alta salinidade e temperatura em torno de 50 a 450°C, onde os minerais primários perdem estabilidade e recristalizam-se. A percolação desta solução ao longo das fraturas e poros das rochas provoca alteração e recristalização dos minerais. As principais alterações hidrotermais são a alteração potássica, sericítica e carbonatada (REED, 1997).

Contudo, a maioria das rochas ígneas, de uma forma muito geral, são semelhantes em composição, consistindo predominantemente de sílica (SiO₂) com proporções menores de alumínio, ferro, magnésio, cálcio, sódio, potássio. Estes elementos agrupados formam a classe dos minerais denominado silicatos. Além dos silicatos outros minerais podem ser agrupados em função do ânion na fórmula química do mineral, segundo classificação proposta por Dana (1974): elementos nativos, sulfetos, óxidos, haloides, carbonatos, nitratos, boratos sulfatos e

cromatos, fosfatados, tungstatos e molibdatos (TEIXEIRA *et al.*, 2009). Os principais minerais encontrados na MOU e suas respectivas classes estão separados no ANEXO I.

Os silicatos, maiores constituintes dos magmas, tendem a seguir uma sequência previsível de cristalização, conhecida como Série de Reações de Bowen, ilustrado na Figura 9. Aqueles minerais que tendem a cristalizar nas altas temperaturas são mostrados próximos ao topo da sequência e os minerais próximos à base do diagrama, são os últimos a se formarem, em baixa temperatura. A porção de alta temperatura é dividida numa sequência denominada ferromagnesianos e uma sequência contendo os feldspatos plagioclásios (TEIXEIRA *et al.*, 2009).

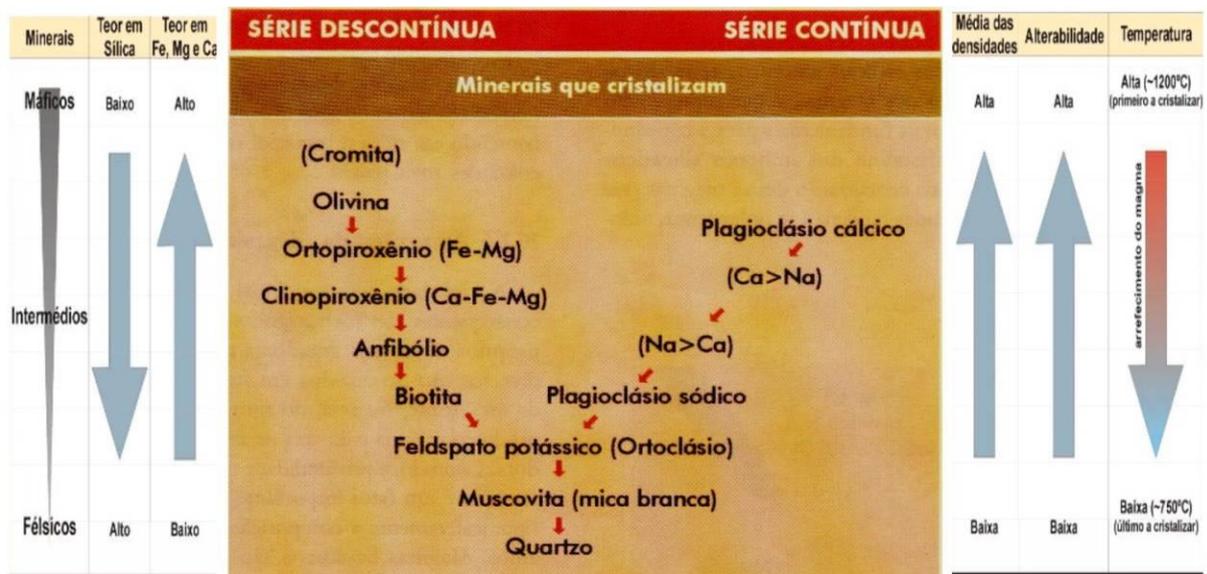


Figura 9: Sequência de cristalização dos minerais segundo série de Bowen, teor de elementos máficos e sílica, densidade, alterabilidade dos minerais e temperatura de cristalização dos minerais. Fonte: Teixeira *et al.* (2009)

O lado do plagioclásio apresenta uma série de reação contínua. Nesta série o primeiro plagioclásio a cristalizar no magma, em alta temperatura, será o cálcico ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Na medida em que o magma esfria, o cristal já formado reagirá continuamente com a fusão, formando o plagioclásio sódico ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). Na série dos ferromagnesianos (série de reação descontínua) a olivina ($\text{Mg,Fe}_2\text{SiO}_4$) é o primeiro mineral ferromagnesiano a cristalizar, em seguida o piroxênio (FeSiO_3) e o último ferromagnesiano a cristalizar é a biotita. No final da sequência de cristalização, a mais baixa temperatura, cristaliza feldspato potássico, mica muscovita e quartzo (KLEIN & DUTROW, 2012).

A quantidade de feldspatos e quartzo (sílica) na rocha indica um estágio final de cristalização da série dos plagioclásios e por isto são denominadas félsicas. As rochas denominadas félsicas, de coloração clara, são ricas em elementos leves como o silício,

oxigênio, alumínio, sódio e potássio. Os principais minerais félsicos são: quartzo, feldspato potássico (ortoclásio, microclínio, sanidina), mica muscovita e plagioclásio - também denominado feldspato calco-sódio (albita e anortita). O magma máfico, com raras exceções, é mais denso e mais escuro do que uma rocha félsicas. Os principais minerais são: mica biotita, o grupo anfibólio, o grupo piroxênio e olivina (TEIXEIRA *et al.*, 2009).

Conforme o teor relativo entre os álcalis e a sílica presentes no magma, a composição mineralógica da rocha ígnea varia significativamente. Esta relação química e mineralógica determina índice de saturação álcali – sílica, atribuindo às rochas sub-saturadas em sílica a denominação rochas alcalinas. Há ainda um grupo de feldspatos que se diferencia dos demais por conterem menor quantidade de sílica, são denominados feldspatóides, como a nefelina (LEINZ & AMARAL, 2001).

O termo rochas agpaíticas também se refere à deficiência em sílica e alumínio e formação de máficos sódicos e feldspatóides: egrina, nefelina e leucita. O termo leucocráticos se refere às rochas com predominância de minerais claros e menos de 15% de minerais máficos escuros (KLEIN & DUTROW, 2012).

4.3.O intemperismo químico dos minerais

O intemperismo químico dos minerais ocorre devido à interação da água e oxigênio, no qual os constituintes mais solúveis das rochas intemperizadas são transportados pelas águas que drenam o perfil de alteração, originando a fase solúvel. As rochas ao se fragmentarem liberam elementos (cátions e ânions) que podem se organizar em novas estruturas, originando novos minerais através do intemperismo químico. Assim os minerais primários, através do intemperismo químico originam os minerais secundários (fase residual) e liberam íons solúveis (solução de lixiviação), responsáveis pela mineralização das águas (LOUGHNAN, 1969).

Mineral I + solução de alteração => Mineral II + solução de lixiviação

Um mineral primário é aquele que não foi alterado quimicamente desde a sua cristalização, são formados em temperaturas elevadas e, em geral, são derivados de rochas ígneas ou metamórficas. Os principais minerais primários encontrados nos solos são o quartzo, feldspatos e em menores quantidades piroxênios, micas, anfibólios e olivinas. Estes

minerais primários ocorrem, principalmente, nas frações areia e silte, mas podem ser encontrados em frações da argila levemente intemperizadas (DEUTSCH, 1997).

Um mineral secundário é aquele resultante da alteração de um mineral primário, que pode ser devido à alteração estrutural ou pela precipitação de produtos da intemperização de um mineral primário. Estes minerais secundários são menos solúveis e cristalizam em temperaturas mais baixas, sendo que os minerais mais comuns em solos tropicais são os filossilicatos (argilominerais), os óxidos e hidróxidos de Fe e Al (LOUGHNAN, 1969). As águas impactadas pela DAM com pH entre 2 a 4 produzem grande quantidade de minerais sulfatados e hidróxidos Fe e Al, alguns altamente e outros pouco solúveis, que precipitam durante os processos de oxidação, hidrólise e neutralização (BIGHAM & NORDSTROM, 2000).

A série de Goldich (1928) determina a sequência de minerais mais susceptíveis ao intemperismo químico, definindo a alterabilidade dos minerais (TEIXEIRA *et al.*, 2009). Basicamente, a série de Goldich (1928) segue no sentido inverso da serie de cristalização da série BOWEN (Figura 6). Aqueles minerais próximos ao topo, que se cristalizam a altas temperaturas, são os mais susceptíveis ao intemperismo químico, por outro lado, os minerais próximos a base do diagrama, que se formam em baixa temperatura, são os mais resistentes ao intemperismo. Jackson (1975) através da sequência de estabilidade dos minerais propôs estágios de alterações no solo e seus minerais predominantes (Tabela 3).

Tabela 3: Sequência de estabilidade dos minerais propôs estágios de alterações no solo. Fonte: Jackson (1975).

Índice de Intemperismo	Mineral
Estágios Recentes (solos jovens)	
1	Gipso, halita, sais solúveis
2	Calcita, dolomita e apatita
3	Olivina, anfibólios e piroxênios
4	Biotita, clorita
5	Albita plagioclásios
6	Quartzo
Estágios Intermediários	
7	Muscovita, ílitas
8	Esmectitas
Estágios Avançados	
11	Caulinta
12	Gibbsita
13	Óxidos e hidróxidos de Fe

As micas biotita e muscovita formadas por processos magmáticos hidrotermais e metamórficos quando submetida a processos intempéricos originam outros argilominerais, como: (a) a illita, que se trata de uma mica muscovita hidratada, contendo menos potássio e não apresenta expansão entre as camadas; (b) a sericita, outra variedade da muscovita, entretanto apesar de possuir mesma fórmula química, apresenta um arranjo cristalino diferente, geralmente é encontrada em rochas que sofreram ação de fluidos hidrotermais. (c) as esmectitas, que se originam principalmente do intemperismo das micas biotita através das substituições do Al^{3+} por Fe^{2+} e Mg^{2+} , originando assim cargas negativas na estrutura do mineral. Assim, as esmectitas apresentam alta capacidade de troca iônica e grande expansividade das camadas; e (d) a montmorilonita é o mineral mais expressivo do grupo das esmectitas. A biotita, devido a presença do Fe, apresenta decomposição mais facilmente que a muscovita. (MACKINTOSH & LEWIS, 1968; LOUGHNAN, 1969)

A caulinita é um argilomineral presente na maioria dos solos ácidos tropicais e subtropicais, juntamente com os óxidos de ferro e alumínio. São argilas mais pobres em sílica e ausência de elementos alcalinos na estrutura. A alta ocorrência de caulinita nos solos tropicais deve-se em parte à possibilidade de sua formação a partir das alterações de vários minerais, ou seja, qualquer mineral primário fonte de Si e Al tem potencial de formação de caulinita desde que haja remoção de cátions básicos (Na, K, Mg e Ca), Fe e de Si (KAMPF & CURI, 2003).

A clorita ocorre em rochas ígneas e metamórficas, provavelmente de origem secundária, origina da alteração hidrotermal de minerais ferromagnesianos primários e não são tão abundantes como outros argilominerais nos solos. A clorita é menos estável em condições de solos ácidos e pode ser rapidamente alterada, dependendo das condições pode gerar esmectitas (PINTO & KAMPF, 2003).

Os óxidos e hidróxidos de Fe e Al são minerais abundantes em solos formados em condições tropicais cuja drenagem que favorece o enriquecimento relativo em Fe e Al devido à perda de sílica e demais cátions. Esses elementos formam óxidos, hidróxidos ou oxihidróxidos que são estáveis em solos intemperizados. Os óxidos de Fe são originários da decomposição de minerais primários como olivinas, piroxênios, biotita e anfibólios (KAMPF & CURI, 2000).

A goethita possui coloração amarela a marrom, ocorre em solos formados a partir de rochas com baixa concentração de Fe em sua composição, possui maior formação em ambientes oxidantes, úmidos e elevado teor de matéria orgânica. É formada nas primeiras etapas do intemperismo dos minerais primários e acumula, portanto nos horizontes mais

próximo à rocha. A hematita é um óxido de Fe de grande abundância na natureza, possui coloração vermelha intensa e ocorre com a desidratação da goethita. A hematita forma-se em condições opostas às da goethita e preferencialmente em rochas com alta concentração de minerais ferro-magnesianos. A goethita e hematita são estáveis em solos oxidados e instáveis em condições de redução. A ferridrita é um hidróxido de Fe pobremente ordenado encontrado em precipitados recentes devido ao Fe^{+2} em solução entrar em contato com o ar. A Gibbsita é um hidróxido de Al encontrada em solos residuais originários de rochas ricas em Al. Esse mineral pode se formar da alteração de qualquer aluminossilicato em ambiente de forte intemperização. Sua ocorrência é favorecida em condições de clima quente e úmido, materiais de origem bastante envelhecidos, relevo suavizado, favorecendo rápido fluxo de água no solo e conseqüentemente lixiviação da sílica e perda das bases. A laterização do solo ocorre quando as formações são constituídas principalmente por oxi-hidróxidos de Al/Fe e caulinita (KAMPF & CURI, 2003).

As vias de formação dos diferentes óxidos de Fe são complexas (Figura 10). Em condições aeróbicas e na faixa de pH característico de ambientes naturais não impactados e acidificados, os óxidos de Fe^{3+} são muito estáveis e persistem para muito tempo. No entanto, em ambiente anaeróbico o Fe^{3+} pode ser dissolvido por meio de microrganismos, através da transferência enzimática de elétrons da Biomassa em decomposição. Em ambiente anaeróbico o Fe^{2+} torna-se móvel por redução e pode ser redistribuído dentro de um perfil de intemperismo, podendo formar hematita e goethita. A goetita pode precipitar diretamente da solução enquanto que a hematita certamente também se forma por desidroxilação da goethita e por oxidação de magnetita. Em alguns casos, hematita é um produto de intemperismo relativamente adiantado, ocorrendo disseminada ou segregada em profundidade no perfil. Na parte superior do perfil, particularmente nos solos, a hematita alterou-se comumente a goethita por rehidratação (Anand & Paine, 2002).

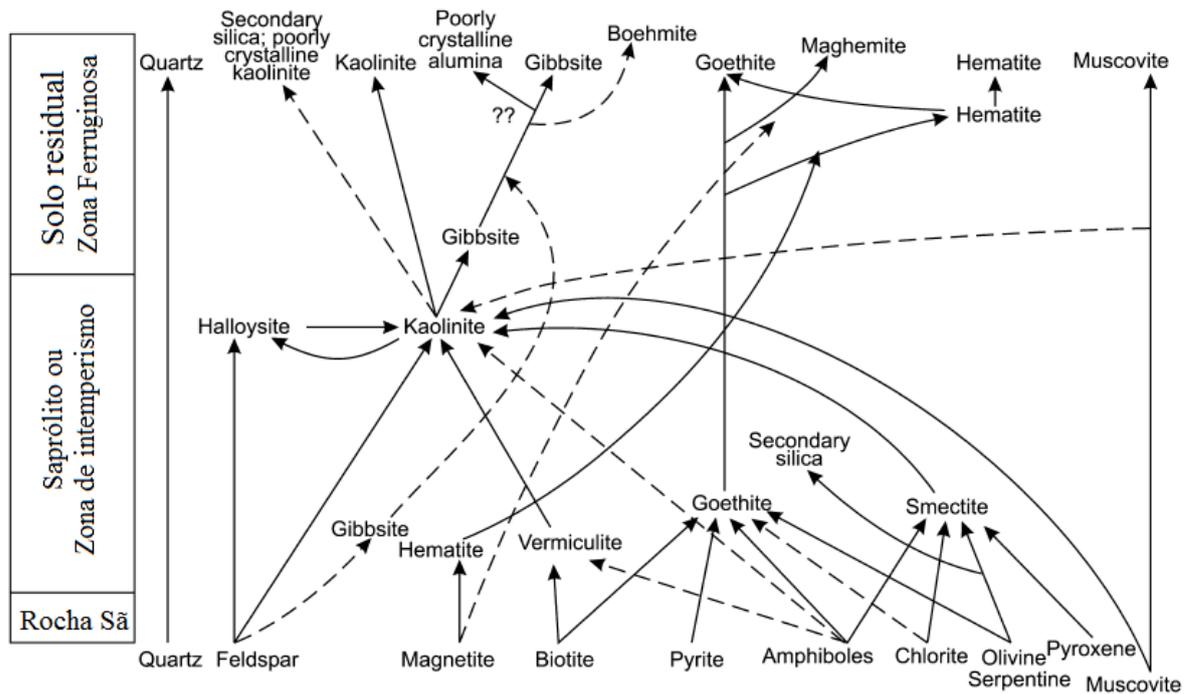


Figura 10: Trajetórias de formação de minerais durante o desenvolvimento de perfis lateríticos – adaptado de Anand & Paine (2002)

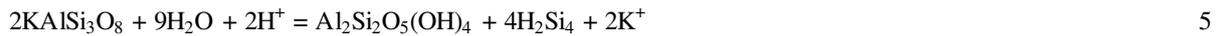
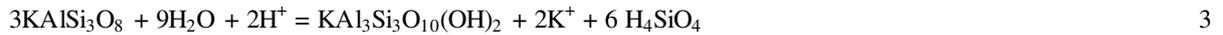
As principais reações geoquímicas de intemperismo químico são a hidrólise (total e parcial), acidólise, dissolução de carbonatos e oxidação dos minerais ferrosos e sulfetos. Diferente dos processos magmáticos estas reações ocorrem em baixas temperaturas. A hidrólise é a principal reação responsável pela alteração dos silicatos e ocorre com a entrada de H^+ na estrutura do mineral, liberando principalmente os alcalinos (Na e K) e alcalinos terrosos (Mg e Ca) e sílica. O fato das reações de hidrólise utilizar o próton H^+ das soluções aquosas favorece a formação de soluções mais alcalinas e enriquecidas com os elementos Mg, Na, Ca e K. Por outro lado, o material que resta no perfil de alteração (fase residual) torna-se progressivamente enriquecido por óxidos de alumínio, ferro, silício e minerais secundários (FAUST & ALY, 1981). A hidrólise pode ser total ou parcial. Na hidrólise total do K-feldspato (Equação 2), todos os alcalinos e sílica são removidos e o resíduo é o hidróxido de alumínio (gibbsita).



2

No exemplo da hidrólise parcial, parte da Si permanece no mineral secundário, sendo que o K pode ser ou não totalmente removido. Quando parte do potássio, juntamente com a sílica, ainda se encontra na estrutura do argilomineral, formam-se as muscovita (Equação 3), que, por sequência de intemperismo, pode se transformar na gibbsita (Equação

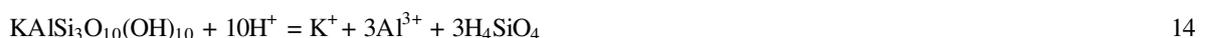
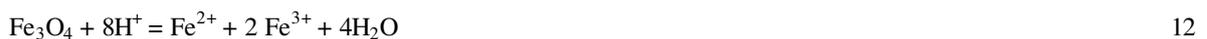
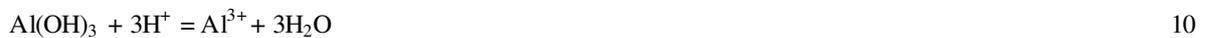
4). Porém, quando todo K é eliminado da estrutura do feldspato, restando ainda parte da sílica, origina-se a caulinita (Equação 5) até que o intemperismo químico forneça condições para a formação de gibbsita (Equação 6) no final do processo de intemperismo dos aluminossilicatos (MATHESS, 1982).



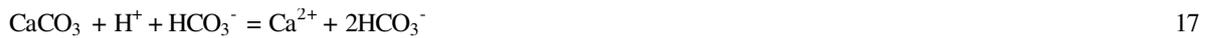
Assim como os feldspatos, os plagioclásios (Albita – equação 7 e Anortita – equação 8) ao trocarem os cátions de Ca e Na, através da hidrólise, podem originar no final do processo de intemperismo a caulinita (PEDRO *et al.*, 1969).



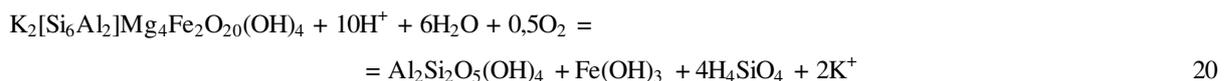
Em ambientes com pH inferior a 5, a reação predominante é a acidólise, que acelera a dissolução dos minerais e aumenta a concentração de íons na solução. O Feldspato (Equação 9), Gibbsita (Equação 10), Hematita (Equação 11), Magnetita (Equação 12), Caulinita (Equação 13), Muscovita (Equação 14), Piroxênios (Equação 15) e Albita (Equação 16) quando em contato com soluções com pH menor que 3, ocorre a dissolução total, onde todos elementos entram em solução (FRANKLIN, 2007).



A capacidade do meio aquoso em neutralizar ácidos é influenciada pela alcalinidade do meio, que é determinada pela concentração de íons bicarbonato e carbonatos. O gás carbônico ao ser incorporado nos aquíferos torna as águas subterrâneas mais ácidas, favorecendo a dissolução completa dos carbonatos e geração do íon bicarbonato. As reações de dissolução dos principais carbonatos são: Equação 17 (calcita), Equação 18 (dolomita) e Equação 19 (siderita). (DEUTSCH, 1997; DREVER, 1997).



Além da hidrólise, os minerais ferromagnesianos como biotita, anfíbolios e piroxênios são susceptíveis aos processos de oxidação. Os minerais máficos, como as biotitas, originam as esmectitas e nos estágios avançados podem se transformar em caulinitas e óxidos e hidróxidos de Fe, produtos da oxidação do ferro (Equação 20). O Fe reduzido na constituição dos piroxênios na forma de Fe^{2+} é oxidado e liberado em solução na forma de Fe^{3+} , o qual reagirá com o oxigênio e a água para a formação da hematita (Equação 21) e Goethita (Equação 22). Na **hidratação** da hematita (Equação 23) moléculas de água entram na estrutura mineral formando um novo mineral (Goethita) (CARROL, 1970).



A presença de minerais portadores de elementos alcalinos e alcalinos-terrosos possibilita a instalação de um pH mais alcalino nas águas que os percolam, enquanto minerais sem estes elementos geram condições de pH mais ácidas. Nas águas subterrâneas, a grande maioria das substâncias dissolvidas se encontra no estado iônico e alguns íons estão presentes em quase todas as águas. Apesar da variada composição química das rochas, os silicatos são predominantes e alguns íons entram em solução facilmente. Estes íons podem reagir entre si e com outros elementos em solução, formando compostos insolúveis (CUSTODIO E LLAMAS, 1983).

Embora as reações geoquímicas de intemperismo químico dos minerais silicatos ao consumirem H^+ contribuam para neutralizar a acidez, esses minerais se decompõem mais lentamente que a oxidação da pirita. Conseqüentemente, a geração de H^+ ocorre em taxas de dissolução até 10.000 vezes maiores do que as reações de dissolução de alguns silicatos (NAGY, 1995; BANFIELD & HANNERS, 1997).

4.4.A influência dos parâmetros físico-químicos na mineralização das águas

A importância dos parâmetros físico-químicos na hidroquímica se deve ao fato de que são responsáveis por controlar principalmente a espécie química do elemento, implicando na mudança de seu comportamento na solução. Os parâmetros físico-químicos das soluções aquosas influenciam diretamente na mobilidade e solubilidade dos minerais envolvidos no intemperismo químico (DREVER, 1997). Os principais parâmetros físico-químicos monitorados foram a condutividade, pH, potencial redox e oxigênio dissolvido.

A **condutividade elétrica (CE - $\mu S/cm$)** expressa a condutância de eletricidade na água em função da presença de substâncias dissolvidas, que se dissociam em ânions e cátions, sendo diretamente proporcional à concentração iônica (LIBÂNIO, 2005). Ou seja, a Condutividade Elétrica é diretamente proporcional ao teor de sólidos totais dissolvidos sob a forma de íons. Os sais dissolvidos e ionizados presentes na água transformam-na num eletrólito capaz de conduzir a corrente elétrica (CUSTODIO E LLAMAS, 1983).

O **potencial hidrogeniônico (pH)**, indica a acidez ou basicidade de uma solução aquosa, também influencia o grau de solubilidade de diversos minerais, na distribuição das formas livres e ionizadas de diversos compostos. Em ambientes ácidos, os íons H^+ reagem com os cátions do mineral promovendo a hidrólise e acidólise dos silicatos. Em ambientes muito ácidos ou muito básicos, aumentam a solubilidade dos elementos e conseqüentemente a condutividade elétrica (DEUTSCH, 1997).

O **oxigênio dissolvido (OD - mg/L)** na água, influencia nas reações de oxidação e conseqüentemente no comportamento das espécies na solução. Em condições anaeróbicas os elementos químicos ocorrem na forma reduzida. Altas concentrações de oxigênio favorecem a atividade das bactérias oxidantes e portanto na taxa de oxidação do Fe e geração de DAM. Em águas subterrâneas, a concentração de oxigênio dissolvido é menor do que em ambientes aquáticos superficiais (DREVER, 1997).

O **potencial de oxi-redução (Eh - Volts)** mede a tendência da espécies químicas de adquirir elétrons indicando se um ambiente é redutor ou oxidante. O Eh é uma expressão usada para determinar o grau de processos químicos em que ocorrem reações de redução-oxidação, mede a intensidade da reação global do potencial de oxi-redução no sistema. Se há um alto conteúdo de oxigênio (O_2), os valores redox são altos, enquanto que, em caso de concentração baixa de O_2 , ou em sua ausência, processos redutivos são dominantes (CUSTODIO E LLAMAS, 1983).

Muitas reações de importância na natureza envolvem transferência de elétrons e são governadas tanto pelo pH como pelo Eh. As medidas de Eh e pH de uma amostra podem indicar a espécie mais estável e de ocorrência mais provável. Dependendo destas duas variáveis as espécies químicas do ferro, manganês, alumínio, urânio, enxofre e demais elementos são alteradas e apresentam comportamento diferentes no meio aquoso, como solubilidade e mobilidade (DEUTSCH, 1997).

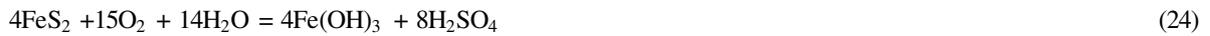
A partir de um banco de dados termodinâmico, Pourbaix (1966) e Brookins (1988) elaboraram diagramas onde é possível identificar as espécies aquosas dominantes e as fases sólidas de cada um dos elementos químicos, em função do pH e Eh da solução. O Anexo V e VI contém os diagramas para os principais elementos encontrados na MOU.

4.5.Drenagem ácida de mina

A drenagem ácida de Mina – DAM é um grave problema ambiental conhecido pela liberação de sulfato e metais em ambientes aquáticos. As pilhas de estereis e todo material rochoso contendo pirita, quando expostos pelas atividades de mineração, aceleram os processos de oxidação e geração de acidez, conseqüentemente aumentam da dissolução de minerais e liberação de íons. Atividades como decapeamento, escavação, desmonte e disposição de rochas alteraram a permeabilidade do solo ao ar, facilitando o contato do oxigênio com o material reativo. O rebaixamento do lençol freático também pode gerar um efeito semelhante, já que deixa a área suscetível à penetração do oxigênio.

Segundo USEPA (1994) as reações que ocorrem no processo de oxidação da pirita e geração da DAM podem ser descritas por várias equações. A equação (24) descreve a equação geral da pirita (oxidação direta); a equação (25) descreve a oxidação da pirita pelo O_2 atmosférico; a equação (26) descreve a oxidação da pirita pelo Fe^{3+} (oxidação indireta); a

equação (27) descreve a oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} e finalmente a equação (28) que descreve a precipitação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



Segundo Singer & Stumm (1970) a velocidade da reação da equação (25) é dependente da superfície da pirita exposta ao oxigênio, da concentração de oxigênio no meio e da temperatura. A equação (26) é uma reação rápida desde que exista Fe^{3+} em concentração suficiente para que ela ocorra. À medida que o Fe^{3+} presente no sistema é consumido, a velocidade de oxidação decresce e passa a ser dependente da velocidade de produção desse íon, representada pela equação (27). A cinética da oxidação do íon ferroso (Fe^{2+}) a férrico (Fe^{3+}), representada pela equação (27), além de dependente do pH, a oxidação do Fe é catalisada também pela ação de bactérias, em especial as do tipo *Acidithiobacillus Ferrooxidans*. Para valores de pH acima de 4, a velocidade de oxidação do Fe^{2+} aumenta rapidamente com o aumento do pH. Entretanto, nestas condições, o Fe^{3+} não estará disponível para oxidação da pirita, tendendo a precipitar como hidróxido férrico (equação (28)). Para pH inferior a 4,5, a velocidade de oxidação do íon ferroso é mais lenta (APELLO & POSTMA, 1994).

Segundo Evangelou (1995), as *Acidithiobacillus Ferrooxidans* são uma espécie bactéria não patogênica, a faixa de temperatura de seu crescimento situa-se entre 5 e 40 °C, sendo 30° a temperatura ótima para seu desenvolvimento. O pH ótimo é em torno de 3. Essa espécie utiliza o substrato inorgânico para seu crescimento, além de fonte de energia (Fe^{2+} ou formas reduzidas de enxofre, incluindo sulfetos metálicos), suprimentos de nitrogênio, fósforo e magnésio. Os elétrons transferidos da reação de oxidação do íon Fe^{2+} dos sulfetos via cadeia respiratória, liberam a energia necessária para a fosforilação do difosfato de adenosina (ADP) e consequente formação do trifosfato de adenosina (ATP), responsável pela circulação de energia da célula.

A oxidação da pirita é descrita em vários estágios, alguns simultâneos e depende do tempo de exposição ao oxigênio atmosférico, dos processos microbiológicos, das condições físico-químicas e hidrológicas no interior do material rochoso. Segundo Kleinmann

et al. (1981) os estágios a seguir representam, de forma resumida, as características gerais dos três principais estágios de oxidação da pirita,

Estágio 1:

- Reação (25): desenvolve-se em meio abiótico e por ação de bactérias;
- Reação (28) desenvolve-se em meio abiótico e é mais lenta a medida que o pH decresce.
- Observações: pH acima de 4,5; alto teor de sulfato e baixa concentração de ferro total; pouca ou nenhuma acidez. Ao produzir-se a oxidação química dos minerais sulfurosos e gerar-se acidez, existe uma alcalinidade suficiente (CaCO_3) para neutralizar a acidez e precipitar o ferro em forma de hidróxido e ainda manter a água a que escoar sobre a rocha neutra a alcalina ($\text{pH} > 7$).

Estágio 2:

- Reação (25): desenvolve-se em meio abiótico e por ação direta de bactérias;
- Reação (28): desenvolve-se a uma velocidade determinada primeiramente pela atividade da bactéria *T. ferrooxidans*.
- Observações: pH entre 2,5 e 4,5; elevado teor de sulfato e elevada acidez: cresce concentração de ferro total; reduzida relação $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Ao diminuir a fonte alcalina (esgotamento ou inacessibilidade aos minerais carbonatados, CaCO_3) o pH da água decresce desde 4,5 a 3,5 e ocorrem reações de oxidação químicas e biológicas; a água drena com altas concentrações de Fe^{2+} e SO_4^{2-} .

Estágio 3

- Reação (27) desenvolve-se a uma velocidade determinada pela ação da bactéria *T. ferrooxidans*.
- Reação (26) desenvolve-se a uma velocidade determinada principalmente pela velocidade da reação (27)
- Observações: pH inferior a 2,5; alta concentração de sulfato, elevada acidez e relação $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Ao diminuir o pH, a acidez aumenta, as reações de oxidação química transformam-se em biologicamente catalisáveis e o Fe^{2+} transforma-se em Fe^{3+} . A água que drena é ácida ($\text{pH} < 3,5$) com SO_4^{2-} e metais dissolvidos em alta concentração.

Segundo NORDSTROM (1982), em ambientes com baixos valores de pH, as bactérias *Acidithiobacillus Ferrooxidans* podem acelerar a produção de Fe^{3+} em mais de cinco vezes em relação aos sistemas puramente abióticos.

Por outro lado, as bactérias redutoras de sulfato – BRS podem atenuar a drenagem ácida num processo denominado redução dissimilatória do sulfato, que se caracteriza por

consumir o sulfato e utilizar o H^+ como fonte de energia ocasionando a geração do gás sulfídrico - H_2S . Neste processo, o íon sulfato é utilizado como um agente oxidante para a dissimilação da matéria orgânica. O sulfato é aceptor final de elétrons e o sulfeto de hidrogênio formado é excretado. Em ambientes aeróbios o sulfato é termodinamicamente estável e em ambientes reduzidos o sulfeto é mais estável (GOTTSCHALK, 1979).

As BRS são estritamente anaeróbicas, têm crescimento relativamente lento comparado aos demais organismos presentes no solo e na água, mas podem sobreviver em ambientes terrestres e aquáticos. As BRS crescem melhor em temperaturas por volta de $30^\circ C$, potencial redox abaixo de $-100mV$ e um pH acima de 5.5. Porém, pode-se observar em alguns casos atividade biológica em pH por volta de 3. As BRS utilizam os produtos finais de outras fermentações, tais como lacto, malato e etanol como doadores de H^+ : esses compostos são oxidados a acetato e CO_2 . A energia gerada é utilizada na redução do sulfato a sulfeto (POSTGATE, 1979).

4.6.Radioelementos naturais

Os radionuclídeos primordiais, encontradas naturalmente na rochas, consistem basicamente em três séries: a do ^{238}U , do ^{235}U (ou série do Actínio) e a do ^{232}Th , com abundância relativa aos seus isótopos de 99,27, 0,72 e 100%, respectivamente. Estes radionuclídeos originam as séries naturais de decaimento que se caracterizam pelas transformações sucessivas. Os radionuclídeos U e Th, de meia vida longa, iniciam as séries de decaimento que terminam em um isótopo estável do chumbo. Em cada série, o nuclídeo pai decai em um nuclídeo filho, que decai por sua vez, e assim por diante, até que alcancem um produto final estável (WISSER & WILKEN, 2003). As séries naturais estão apresentadas na Figura 11.

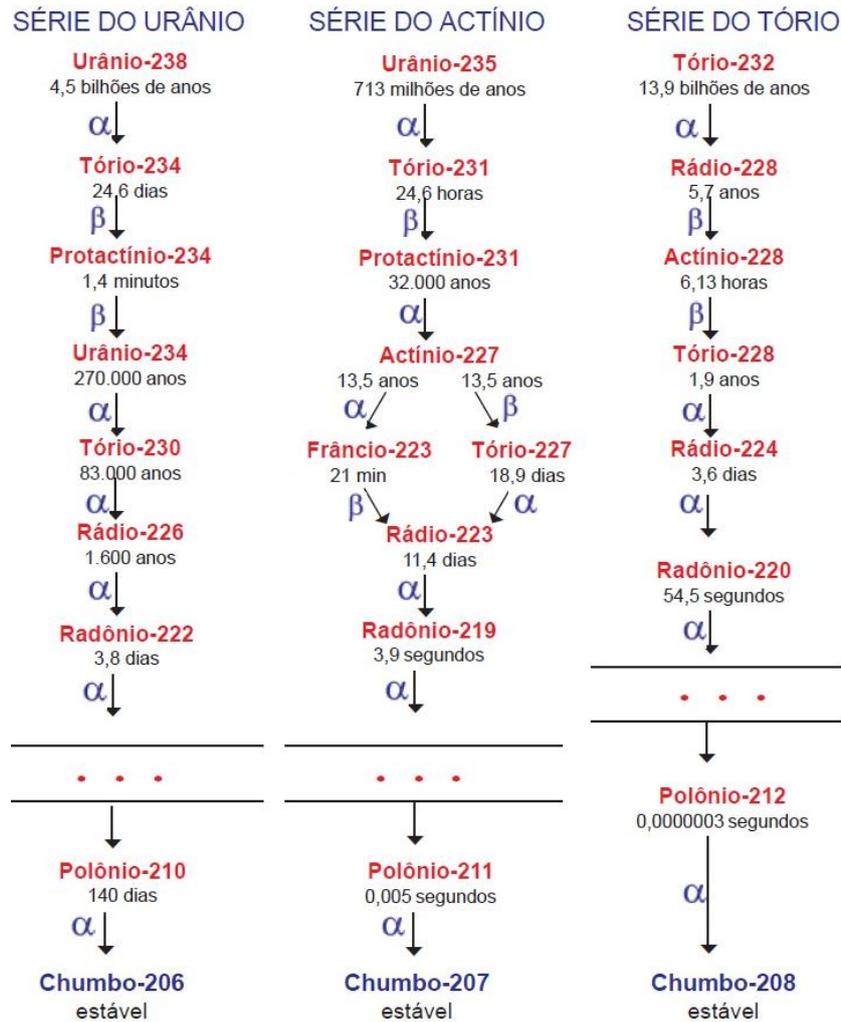


Figura 11: Séries radioativas naturais, tempo de decaimento e tipo de partícula emitida no decaimento. Fonte: (<https://qualidadeonline.wordpress.com>)

Os isótopos de ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th apresentam meias-vidas muito maiores do que qualquer um dos seus produtos de decaimento. Devido a este fenômeno é possível que seja atingida a condição de equilíbrio radioativo secular, na qual as atividades de todos os membros da cadeia são iguais àquela do isótopo que inicia a série. Entretanto, essa condição só ocorre se o sistema permaneceu fechado, ou seja, não tenha havido trocas químicas e físicas, durante um período longo de tempo.

A série do ^{235}U , devido a seu valor ser relativamente baixo na composição isotópica do urânio, não foi utilizada nos cálculos de radioatividade das águas. Os radionuclídeos considerados para a análise de radioatividade foram os de meia vida relativamente longa da séries do ^{238}U (^{238}U , ^{226}Ra e ^{210}Pb) e do ^{232}Th (^{232}Th e ^{228}Ra).

A presença de radionuclídeos nas águas subterrâneas é causada pelos mesmos processos responsáveis pela presença de outros cátions e ânions dissolvidos. Numa escala de

micro-fraturamento, os radionuclídeos são influenciados pelo deslocamento denominado recuo alfa, no qual o radionuclídeo produzido no decaimento radioativo, após a emissão de uma partícula alfa, resulta no recuo de 10 a 20 nm do meio cristalino da matriz rochosa. Este deslocamento aumenta a vulnerabilidade do radionuclídeo gerado ao ataque químico (IVANOVICH & HARMON, 1992).

Na interação das águas meteóricas e subterrâneas com os minerais portadores de radionuclídeos as cadeias de decaimento dos radionuclídeos são frequentemente rompidas pelos processos geoquímicos. Este processo causa a perda ou adição de radionuclídeos ao sistema, ocasionando mudanças nas proporções dos isótopos pais em relação a seus filhos, causando desequilíbrio radioativo. Em ambientes superficiais, praticamente ocorre o desequilíbrio radioativo secular entre todos os membros das séries, devido às diferenças de solubilidade dos radionuclídeos envolvidos, seus estados de oxidação e suas mobilidades (IVANOVICH & HARMON, 1992). A lixiviação seletiva é um processo comum e as diferenças entre os radionuclídeos dissolvidos estão relacionadas aos seus teores na rocha, ao tipo de rocha, às características químicas da água percolante e as características individuais dos radionuclídeos. Em ambientes abertos, a interação dos diferentes radionuclídeos com a água, ar e a superfície do aquífero promove a quebra do equilíbrio radioativo. Uma vez em solução os radionuclídeos possuem comportamento e mobilidade diferenciados. O comportamento dos elementos radioativos varia de simples para complexo.

O elemento Ra possui uma geoquímica relativamente simples devido a existência de somente um estado de valência (+2). O Urânio possui um comportamento mais complicado devido à existência de vários estados de valência e capacidade de se complexar. A solubilização da maioria dos contaminantes radioativos é alta para baixos valores de pH. Contudo, a neutralização do pH utilizando carbonatos deve ser aplicada adequadamente, caso seja adicionado carbonatos deliberadamente ou encontrados no ambiente, pois pode ocorrer a mobilização de urânio sob a forma de complexo de carbonato solúvel. O urânio também pode ser mobilizado em ambiente oxidante ou com certas matérias orgânicas (LANDA, 2003).

As espécies de U e sua mobilidade em sistemas aquosos são controladas principalmente pelo pH, potencial de oxi-redução e tipos de complexos presentes, como carbonatos, fluorita, sulfatos e silicatos. O urânio embora presente nas rochas ígneas no estado +4 é facilmente oxidado para o estado +6, formando complexos altamente solúveis na forma de UO_2^{2+} . O urânio no seu estado oxidado pode formar complexos com ânions comuns em águas naturais: carbonato, hidróxidos, fosfato, fluoreto e sulfato. Concentrações moderadas

de íons complexantes, tais como carbonatos, inibem a adsorção na superfície do aquífero e são responsáveis pelo aumento de sua mobilidade (LANGMUIR, 1978).

O tório possui menor capacidade de lixiviação das rochas e menor mobilidade e transporte do que o U. Entretanto, a mobilidade do Th aumenta quando complexado (SCOTT *et al.*, 1992). A química do Th no ambiente é completamente controlada pelas limitações de solubilidade e pelas reações de sorção. Em solução e em presença de Si, Fe e Al, o Th encontra-se preferencialmente na fase coloidal (LISER, 1992).

O ^{226}Ra com meia vida de 1600 anos e o ^{228}Ra com meia vida de 5,7 anos possuem comportamentos diferentes. Enquanto o ^{226}Ra (produto do decaimento do urânio) pode migrar a grandes distâncias devido a sua elevada meia vida, o ^{228}Ra possui mobilidade reduzida, devido à baixa solubilidade do Th e a meia vida mais curta. O Rádio é um metal alcalino terroso, por isto possui comportamento parecido com o Ca. Altas concentrações de SO_4 favorecem sua remoção na forma de cristais de sulfato como $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ ou em águas com altas concentrações de CO_2 , como RaCO_3 . O rádio em solução não é muito dependente das espécies aniônicas, pois, apesar de formar complexos sulfáticos não apresenta tendência de formar carbonatos (MANCINI, 2002).

O Pb tem uma aptidão extremamente elevada para ficar ligado à fase sólida, particulados e sedimentos. O Pb possui uma mobilidade bastante restrita, no entanto, condições especiais como altas concentrações de ácidos húmicos em água podem ser responsáveis por elevar as concentrações de Pb (LAURIA *et al.*, 2004).

Nas séries de decaimento do ^{238}U ocorrem possíveis quebras de equilíbrio secular em decorrência da emissão de ^{222}Rn . O gás ^{222}Rn é um isótopo radioativo emissor de partículas alfa, produto de decaimento da série radioativa natural do urânio ($^{238}\text{U} - ^{234}\text{Th} - ^{234}\text{U} - ^{230}\text{Th} - ^{226}\text{Ra} - ^{222}\text{Rn}$) e apresenta meia vida de 3,8 dias. O ^{222}Rn é um gás nobre gerado pelo decaimento radioativo de ^{226}Ra provenientes das rochas, se difunde facilmente pelos poros das rochas, desgaseificando quando em contato com o ar. Desta forma, o ^{222}Rn é encontrado em diferentes concentrações nas águas subterrâneas, por se difundir facilmente pelos poros das rochas e se concentra na fase aquosa (GASCOYNE, 1998).

O ^{222}Rn apresenta uma boa solubilidade em água e está sempre presente em toda água subterrânea, como consequência do decaimento do rádio que pode estar contido na água, rocha e/ou solo. A concentração de ^{222}Rn pode ser utilizada para traçar processos hidrológicos tais como estimar a taxa de infiltração de água de chuva no aquífero, delimitar zonas de recarga, porosidade entre outras (HAMADA, 2000; LEE & HOLLYDAY, 1987; HOENHN & GUNTEN, 1989).

Grande parte do ^{222}Rn na água é liberado da rocha nas proximidades de onde é encontrado. Sua concentração não é controlada pela concentração de seu pai na água, o rádio (^{226}Ra), mas depende basicamente do conteúdo de urânio ou rádio na rocha (LAURIA, 2004). Em particular, as concentrações do ^{238}U e de seus descendentes radioativos ^{226}Ra e ^{222}Rn estão relacionadas com a natureza física do aquífero e com o conteúdo de urânio das formações geológicas envolvidas (ASIKAINEN, 1981).

Kraemer & Genereux (1997) realizaram uma discussão detalhada utilizando o ^{222}Rn em modelos de mistura para determinar as áreas de descarga de água do solo para córregos. A água subterrânea possui maior concentração de ^{222}Rn do que a água de superfície, de forma que qualquer concentração significativa de radônio em um córrego ou rio é um indicador sensível de insumos locais de água subterrânea. Devido a sua meia-vida curta, o ^{222}Rn pode migrar em águas subterrâneas por distâncias relativamente curtas, quando em aquíferos livres. Portanto, grande parte do ^{222}Rn na água é liberado da rocha nas proximidades de onde é encontrado.

Segundo Gascoyne (1998), o ^{222}Rn é encontrado em diferentes concentrações nas águas subterrâneas controladas pelo conteúdo de ^{226}Ra na rocha, o tipo de aquífero e as características físico-químicas das águas. Entretanto, segundo Veeger and Ruderman (1998), a composição química da água subterrânea não afeta as concentrações de ^{222}Rn . Os principais parâmetros que afetam a concentração de ^{222}Rn na água subterrânea são a concentração de ^{226}Ra na rocha e solo, a porosidade e a eficiência de emanação do ^{222}Rn .

Nas rochas, os átomos de ^{222}Rn podem escapar para os poros ou fissuras, permanecer nos grãos minerais de origem ou nos minerais vizinhos (Sakoda et. al, 2010). Quando os poros são preenchidos com água, o ^{222}Rn é retido com maior eficiência do que no ar e fica livre para difusão. Sendo assim, os átomos de ^{222}Rn se difundem mais no material se ele for preenchido com ar do que com água. Em decorrência disto a zona de solo saturada possui concentrações mais elevadas do que a zona insaturada. A difusão e o transporte são bastante complexos e dependem de fatores como concentração de ^{226}Ra , tamanho dos grãos, teor de umidade e composição mineralógica (FLEISCHER, 1987; SEMKOW, 1990).

4.7. Isótopos ambientais aplicados na hidrogeologia

O trítio é um isótopo radioativo do hidrogênio, formado nas altas camadas da atmosfera, simbolizado por ^3H ou T. Uma unidade de Trítio - UT corresponde a um átomo de ^3H por 10^{18} átomos de hidrogênio. Em função de sua meia-vida de 12,2 anos pode ser utilizado em estudos hidrológicos para datar águas recentes, referente à recarga de poucas décadas (CLARK e FRITZ, 1997). Além das ocorrências naturais de Trítio, uma carga adicional foi introduzida na atmosfera a partir de testes nucleares realizados entre 1950 e 1980. A partir desta data as concentrações de trítio começaram a decrescer tendendo a se aproximar das concentrações similares ao período pré-testes nucleares. A chuva transporta uma quantidade natural de trítio da atmosfera para a água que penetra no solo e atinge a água subterrânea. A natureza conservativa do trítio na água subterrânea e o decaimento radioativo são instrumentos adequados para a datação de águas subterrâneas (MOOK, 2000).

A datação da água fundamenta-se no pressuposto de que a concentração de entrada de trítio é conhecida e o valor medido na amostra é o resultado apenas do decaimento. O tempo de residência foi calculado pelo método de fluxo em pistão. Baixos teores de UT é um indício de que a taxa de recarga é relativamente baixa e indicam águas mais antigas, altos valores de UT significam que a entrada de água no aquífero é recente. O modelo de fluxo em pistão estabelece que a parcela de água que entra no aquífero, em um evento de recarga, não se mistura tendo preservada sua identidade original (MOURÃO, 2007). Como ressaltado por Clark e Fritz (1997) esse modelo constitui uma grande simplificação do sistema natural ao assumir que apenas um ano de precipitação contribui para o valor de ^3H encontrado na água subterrânea. Segundo ZUBER e MALOSZEWSKI (2000) o tempo de residência é calculado conforme a equação 29:

$$C_s(t) = C_0 e^{-\lambda t} \quad (29)$$

Onde: $C_s(t)$ = concentração de ^3H no tempo t em que foi realizada a análise; C_0 = concentração inicial; λ = probabilidade de decaimento igual a $\ln 2/12,43$ (meia vida do ^3H), em 1/ano; t = período de tempo, em [ano], entre o ano hidrológico de determinação do trítio na água subterrânea e o ano em que a concentração inicial na precipitação está sendo considerada.

A concentração inicial (C_0) de trítio nas precipitações foi baseada: (i) na curva representativa da concentração média anual de trítio estimada para as chuvas na região do Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais (Figura 12) elaborada por MOURAO (2007) e (ii) na

concentração de trítio encontrada na amostra coletada na represa do Consulta, que apresentou a maior concentração de trítio no conjunto de amostras (2,16 UT). A amostra coletada no Consulta representa, em teoria, águas meteóricas mais recentes com valores de UT semelhantes aos valores de trítio na precipitação, sugeridas por (MOURAO, 2007). Portanto, para efeitos de cálculo o valor (2,16 UT) foi definido como C_0 .

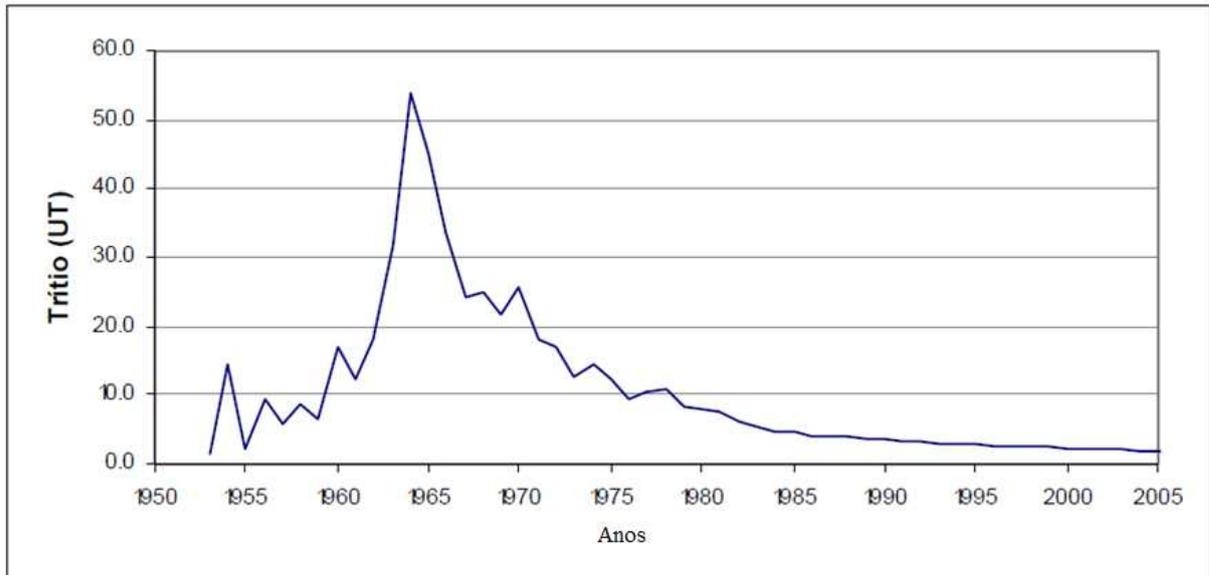


Figura 12: Concentrações médias anuais de trítio estimadas para as precipitações em Cauê, MG. Fonte: Mourão (2007)

A análise isotópica de elementos químicos presentes naturalmente na água possibilita a obtenção de informações relacionadas à sua dinâmica. Os isótopos ^{18}O e ^2H são fracionados em cada etapa do ciclo hidrológico o que define uma “assinatura” isotópica da água, possibilitando o conhecimento dos processos de mudança de fase que ocorreram até sua formação atual. Por causa deste comportamento, os isótopos estáveis do ^{18}O e ^2H foram utilizados como traçadores com objetivo de estudar as condições de fluxo subterrâneo.

A composição isotópica da água é expressa nas equações 30 e 31. Os valores de referência são obtidos pelos padrões preparados pela Agência Internacional de Energia Nuclear. A referência padrão é identificada como *Viena Standard Mean Ocean Water – VSMOW* (CLARK E FRITZ, 1997). A diferença entre a razão isotópica da água e este padrão é expressa em partes por mil (‰).

$$\delta^{18}\text{O}_{amostra} = \frac{[(^{18}\text{O}/_{\text{O}16})_{amostra} - (^{18}\text{O}/_{\text{O}16})_{referência}]}{(^{18}\text{O}/_{\text{O}16})_{referência}} * 1000 \text{ ‰} \quad (30)$$

$$\delta^2\text{H}_{amostra} = \frac{[(\text{H}^2/\text{H}^1)_{amostra} - (\text{H}^2/\text{H}^1)_{referência}]}{(\text{H}^2/\text{H}^1)_{referência}} * 1000 \text{ ‰} \quad (31)$$

A linha meteórica da água é formada pela relação existente entre o fracionamento da composição isotópica de ^2H e ^{18}O das moléculas de água da precipitação de um determinado local e pode ser utilizada como uma ferramenta importante para traçar os ciclos hidrológicos (CLARK & FRITZ, 1997). Graig (1961) estabeleceu a relação linear média entre composição isotópica de ^2H e ^{18}O das moléculas de água terrestre natural e definiu a linha meteórica global (GMW), segundo equação (32).

$$\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10 \quad (32)$$

Onde, o fator 10 representa o excesso de deutério, o coeficiente angular indica a ocorrência de evaporação antes da infiltração. Águas submetidas à evaporação possuem coeficientes angulares menores que 8.

O trabalho de Graig (1961) demonstrou que os isótopos exibem um comportamento previsível em uma escala global. As águas empobrecidas estavam relacionadas as regiões frias, enquanto que as enriquecidas estavam relacionadas a regiões quentes, havendo uma relação linear entre os isótopos de oxigênio e hidrogênio. A Figura 13 define a relação existente entre a composição isotópica da água em diferentes sistemas com a Linha Meteórica Local.

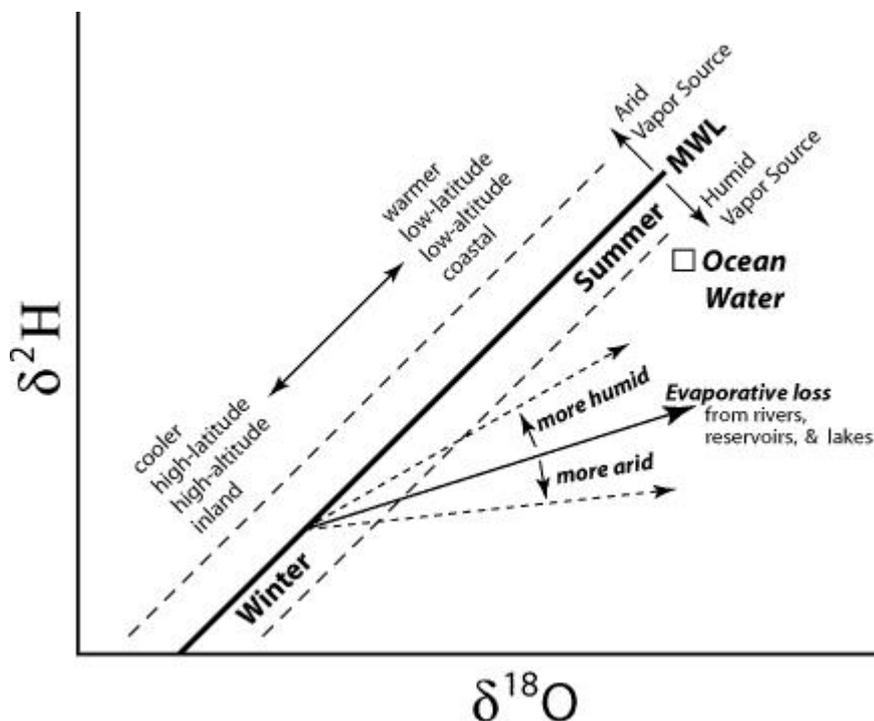


Figura 13: Linha meteórica global e a relação existente entre a composição isotópica da água em diferentes sistemas. Fonte: cierzo.sahra.arizona.edu.

O processo de evaporação provoca o desequilíbrio entre as moléculas mais leves e as mais pesadas, favorecendo a evaporação das moléculas mais leves (^1H e ^{16}O) tornando o sistema inicial da água, mais enriquecido de ^2H e ^{18}O e apresentando assinatura isotópica com valores menos negativos. Além dos efeitos da evaporação, outros processos podem fracionar as moléculas de água como o movimento de massas de ar sobre o continente, temperatura, efeitos sazonais e os efeitos da latitude e altitude. Até a chuva atingir o lençol freático, durante o fluxo subterrâneo na zona não saturada, a água tem sua composição isotópica modificada pelo fracionamento gerado por diversos processos biogeoquímicos realizados pelo metabolismo das plantas e reações entre rocha, solo e água (CLARK & FRITZ, 1997).

Nos estudos aplicados a hidrogeologia, segundo Mazor (1991), a distribuição ao longo da reta meteórica se dá de acordo com a profundidade das amostras, ou seja, amostras mais profundas apresentam valores mais empobrecidos em isótopos pesados (valores mais negativos), e amostras mais rasas, apresentam valores mais enriquecidos em isótopos pesados (valores menos negativos).

A determinação das razões isotópicas do enxofre é uma ferramenta eficaz para identificação das fontes de enxofre e suas transformações, o que é essencial para compreensão dos impactos da drenagem ácida da rocha. A proporção dos quatro isótopos estáveis do enxofre são: $^{32}\text{S} = 94,99\%$, $^{33}\text{S} = 0,75\%$, $^{34}\text{S} = 4,25\%$ e $^{36}\text{S} = 0,01\%$, porém, nos estudos isotópicos são utilizados somente a relação $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ (COURSEY *et al.*, 2009).

As soluções ácidas geradas pela DAM são decorrentes da oxidação de minerais sulfetados presentes nas rochas e liberação de sulfato e metais em ambientes aquáticos. As pilhas de estéreis e todo material rochoso contendo pirita, quando expostos pelas atividades de mineração, aceleram os processos de oxidação e geração de acidez, conseqüentemente ocorre o aumento da dissolução de minerais e liberação de diversos íons, principalmente o sulfato.

As diferenças relativas entre os isótopos podem ser determinadas através de medição da relação diferencial utilizando um espectrômetro de massa. A relação diferencial ou concentração isotópica (δ) é expressa em partes por mil (‰), segundo a equação (33) proposta por Clark & Fritz (1997). As variações da concentração isotópica do $\delta^{34}\text{S}$ são sempre medidas em relação ao padrão - Cañon Diablo Troilite - CDT (THODE, 1991).

$$\delta^{34}\text{S} = \frac{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}}\right)_{\text{amostra}} - \left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}}\right)_{\text{padrão}}}{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}}\right)_{\text{padrão}}} \times 1000 \quad (33)$$

O padrão é sempre nulo na relação isotópica. As amostras enriquecidas com ^{34}S apresentam valores positivos de $\delta^{34}\text{S}$, enquanto que as amostras empobrecidas apresentam valores negativos.

Geralmente na oxidação da pirita, o fracionamento isotópico do enxofre é muito pequeno (MATTHIES *et al.*, 2012). A relação isotópica do sulfato produzido pela oxidação direta do sulfeto metálico presente na rocha apresenta-se semelhante a relação isotópica do enxofre presente na rocha.

Segundo Pisapia *et al.* (2007) o fracionamento isotópico do enxofre pela redução bacteriana do sulfato causa um empobrecimento em ^{34}S , produzindo valores mais negativos. O ^{32}S forma ligações ligeiramente mais fracas que o ^{34}S , por isto, a taxa de redução do ^{32}S é maior, promovendo um sulfeto biogênico enriquecido em ^{32}S quando comparado ao sulfato. Logo, os baixos valores de razão isotópica podem ser justificados pela redução bacteriana dos sulfatos.

A redução bacteriana do sulfato na água (BRS – Bacterial Sulfate Reduction) produz um efeito pronunciado na assinatura isotópica do sulfeto no sedimento. Estudos reportam um empobrecimento isotópico médio de -45 ‰ (AIZENSHTAT e AMRANI, 2004). Essa diferença está relacionada com o processo de formação da pirita secundária ou neogênica. Havendo condições favoráveis, a pirita pode ser formada a partir dos sulfetos reduzidos microbiologicamente e empobrecidos isotopicamente (BUTLER e RICKARD, 2000).

4.8. Modelos hidrogeoquímicos de especiação-solubilidade

Os conceitos fundamentais relacionados aos processos geoquímicos mais importantes no desenvolvimento de uma aproximação da hidroquímica do sistema estão relacionados à termodinâmica e aos mecanismos de reações (HEM, 1985). As interações geoquímicas na água subterrânea promovem a transferência de massa entre minerais e solução devido ao desequilíbrio termodinâmico entre os componentes do sistema.

Os cálculos realizados na determinação da distribuição das espécies químicas utilizam um banco de dados termodinâmicos, com dois procedimentos diferentes: (i) resolução de um conjunto de equações não lineares que resultam das constantes de equilíbrio e balanços de massa do sistema e (ii) determinação do estado termodinâmico mais estável, por meio da minimização das energias livres de Gibbs (estado de menor energia). Os dois

procedimentos pressupõem o estabelecimento do equilíbrio químico e balanço de massa do sistema (PARKHUST & APPELO, 1999).

A teoria do equilíbrio geoquímico está baseada no princípio do balanço molar e na lei de ação de massas. O princípio do balanço de massas se baseia na lei de conservação de massas onde a massa dos reagentes deve ser igual à dos produtos. Ou seja, a massa total presente em um processo é conservativa. A lei de Ação de Massa (FRANKLIN, 2007) relaciona as atividades dos produtos com a dos reagentes, ao estabelecer que a taxa de uma reação química é diretamente proporcional ao produto das massas (concentrações) de cada substância que participou da reação.

Os índices de saturação (SI) descrevem a tendência termodinâmica da água dissolver ou precipitar vários minerais. Os SIs são baseados na composição da água, nas constantes de equilíbrio para as reações de complexação aquosas e nos coeficientes de atividade (DREVER, 1988).

O Phreeqc calcula o Índice de Saturação (SI) para cada mineral em solução. Basicamente, o SI é calculado pelo logaritmo do quociente entre o produto da atividade iônica (IAP) e o produto de solubilidade (Kps) de acordo com a equação 34:

$$\text{Índice de Saturação (SI)} = \log_{10} \frac{IAP}{K_{\text{mineral}}}$$

(34)

Onde: IAP (Ion Activity Product) é o produto da atividade iônica dos íons de uma solução, onde as concentrações dos elementos determinadas nas análises químicas são transformadas em atividades, considerando a força iônica. O Kps é a solubilidade máxima possível, baseada em dados de equilíbrio de solubilidade obtidos em diversas literaturas. Ou seja, apesar dos parâmetros IAP e Kps possuírem similaridades, possuem diferentes origens. O IAP corresponde às atividades dos íons numa solução de interesse e o Kps provem de experimentos laboratoriais e corresponde às atividades dos íons numa solução em equilíbrio com o mineral em questão (Energia livre de Gibbs é igual a zero). Os dados termodinâmicos, tais como constantes de formação de complexos e produtos de solubilidade, são fornecidos pelos bancos de dados geoquímicos contidos no Phreeqc.

A determinação do SI, relativo a diferentes fases minerais, permite avaliar os estados de equilíbrio termodinâmico da solução. O SI indica se a solução está em equilíbrio,

subsaturada ou supersaturada com respeito a alguma fase sólida. Mesmo que não haja o equilíbrio, o SI indica a direção que os processos devem ocorrer (MERKEL, 2008).

- Quando IAP é igual ao K_{ps} ($SI = 0$) significa que a concentração do mineral, dissolvido na fase aquosa, está em equilíbrio com o mineral. Muitos estudos sugerem que para uma variação de $-0,5 > SI < 0,5$ pode-se considerar que o mineral está em equilíbrio com sistema.
- Quando IAP é maior do que a K_{ps} ($SI > 0$) indicam que a solução esta supersaturada, indicando o deslocamento da reação no sentido da precipitação do mineral.
- Quando IAP for menor que a K_{ps} ($SI < 0$) indicam que a solução está subsaturada com respeito ao mineral, favorecendo a dissolução do mineral.

Apesar de o equilíbrio químico ser muito utilizado, em muitos casos seu conceito não fornece uma satisfatória explicação para o entendimento dos fenômenos ocorrentes na evolução química das águas subterrâneas e da degradação de poluentes em aquíferos contaminados (APPELO & POSTMA, 1994), pois, os reagentes podem não reagir completamente durante o período de análise de um experimento, não atingindo o equilíbrio químico (PARKHURST & APPELO, 1999). Algumas reações podem levar anos para atingirem o equilíbrio, enquanto outras podem ocorrer no intervalo de segundos (Merkel & Friedrich, 2008).

5. GEOLOGIA DO PLANALTO DE POÇOS DE CALDAS E DA MOU

5.1. Geologia do Planalto de Poços de Caldas

O Planalto de Caldas possui uma formação geológica bem peculiar caracterizada pela enorme intrusão alcalina onde são encontradas anomalias de urânio e tório. Costa *et al.* (2001) descrevem o Planalto de Poços de Caldas como uma estrutura circular de formato dômico, individualizada por cristas e escarpas abruptas, delimitada por escarpas de falhas que afetaram o embasamento cristalino e facilitaram a intrusão da chaminé em uma zona de fraqueza do embasamento. Está alojado na porção meridional do Escudo Atlântico, próximo a atual borda nordeste da Bacia do Paraná, no âmbito do chamado Maciço Mediano de Guaxupé. Esse complexo é constituído por uma associação sienítica sub-saturada, fortemente alcalina e caracterizado como Província Agraítica (rochas com deficiência em sílica e alumínio). Na fase da intrusão admite-se que houve colapso da parte central da estrutura, com a formação de fendas radiais e anelares, pelas quais o magma ascendeu e extravasou, ocasionando o vulcanismo.

As estruturas circulares foram mapeadas por Almeida Filho e Paradella (1977) através da interpretação de imagens de satélite. A existência destas estruturas circulares no interior da caldeira de Poços de Caldas está possivelmente associada à presença de cones vulcânicos. As mineralizações radioativas do maciço alcalino podem ser agrupadas em três associações: urânio-zircônio, tório-terras raras e urânio-molibdênio (TOLBERT, 1966; FRAENKEL *et al.*, 1985) (Figura 14). As associações urânio-zircônio constituem as mineralizações mais comuns, ocorrendo como depósitos aluviais, eluviais e como veios e lentes. (TOLBERT, 1966).

FRAENKEL *et al.* (1985) mapearam dois sistemas principais no Complexo Alcalino, o primeiro (N60W) relacionado à tectônica regional, sendo reativado, em parte, durante o soerguimento do maciço e o segundo (N40E) resultante da formação da caldeira. Posteriormente, o mapeamento estrutural realizado por SCUDINO (1992) determinou uma orientação preferencial de N55-60W e N30-45E das grandes rupturas, sendo as de direção NW no embasamento cristalino e as de NE no aparelho vulcânico.

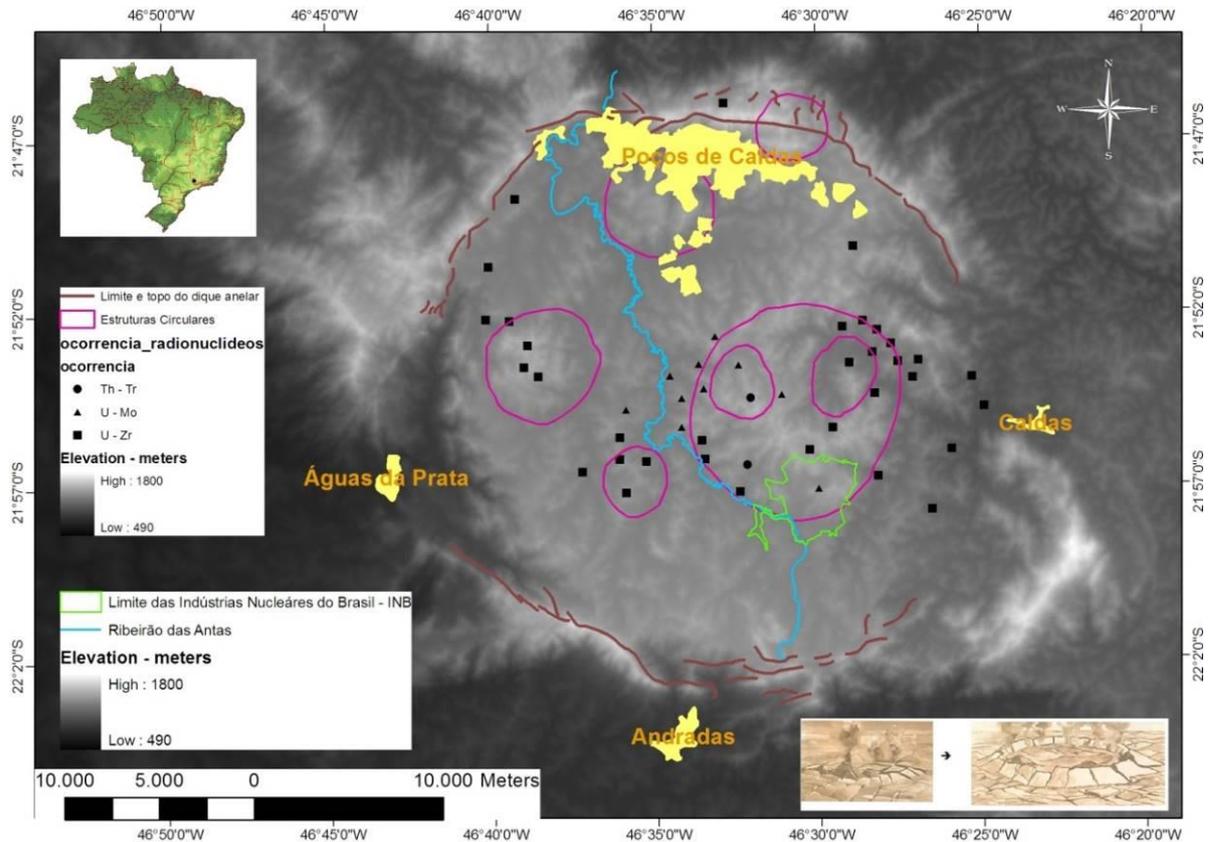


Figura 14: Relevô do Planalto de Poços de Caldas, estruturas circulares e principais associações de ocorrências radioativas

Existem inúmeros trabalhos sobre a geologia do Planalto de Poços de Caldas, os primeiros registros foram Derby (1887) e Machado (1888) e mais recentemente Ulbrich (1984). Entretanto as pesquisas sobre os minerais radioativos no complexo alcalino de Poços de Caldas tiveram início em 1952, com os trabalhos executados pelo Conselho Nacional de Pesquisa (TOLBERT, 1966). Em 1962 os geólogos da CNEN realizaram uma investigação das ocorrências radioativas no Planalto de Poços de Caldas (OLIVEIRA, 1974). Em 1975 foi realizado inicialmente um aereo mapeamento gama radiométrico utilizando um helicóptero, posteriormente, este mapeamento foi detalhado com trabalhos em campo a pé, o que possibilitou a elaboração do Mapa Radiométrico do Planalto de Poços de Caldas (Figura 15).

O mapa radiométrico (NUCLEBRAS, 1975) possibilitou identificar áreas de baixa à alta radioatividade, demonstrando a influência das estruturais circulares no controle das ocorrências dos minerais radioativos. Nota-se que as regiões de maior radioatividade se concentraram nas bordas das estruturas circulares.

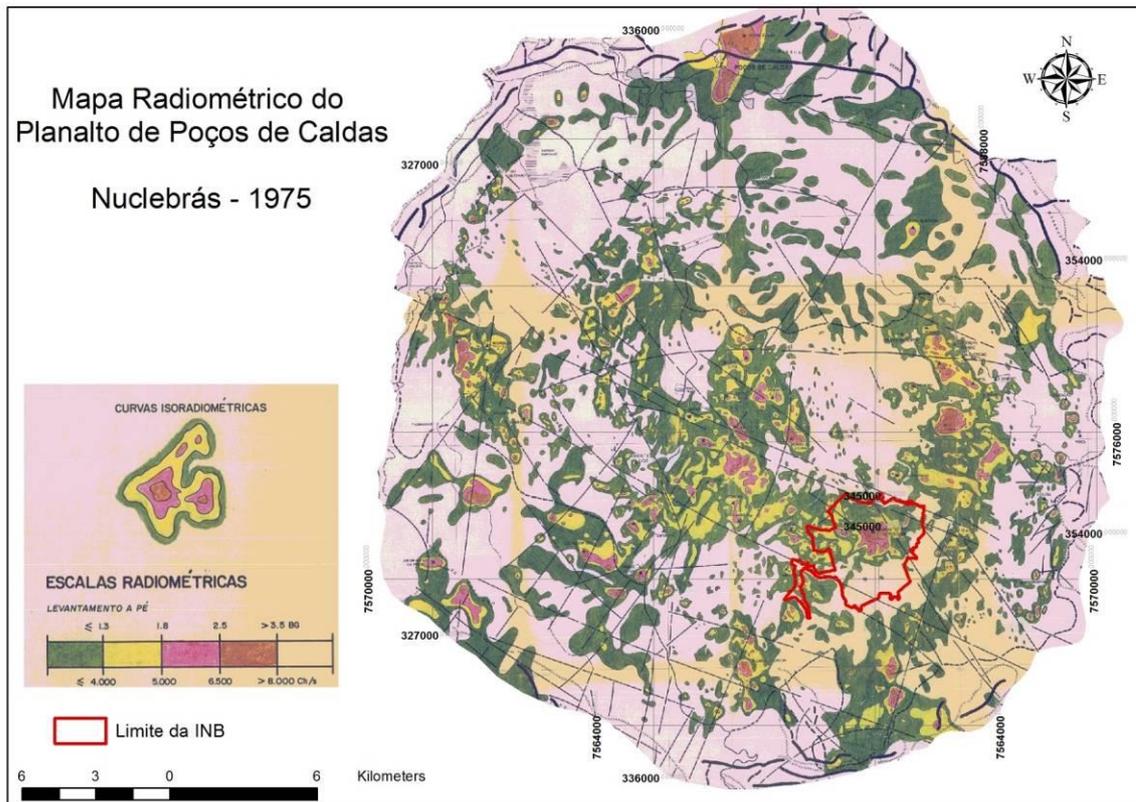


Figura 15: Mapa radiométrico e sistema de fraturamento do Planalto de Poços de Caldas (Nuclebrás, 1975).

A idade do Planalto de Poços de Caldas foi determinada inicialmente por ELLERT (1959) cujas atividades ígneas representam as eras Cretácio superior a terciário inferior. Posteriormente Valenton *et al.* (1997) através de datações K-Ar determinaram uma idade entre 87 a 52 milhões de anos e Shea (1991) utilizando método Rb-Sr determinou a idade média de 78 milhões de anos.

Segundo Fraenkel *et al.* (1985) as principais litologias podem ser subdivididas em três grupos principais: (i) brechas, tufos e aglomerados – formada na maior parte por tinguaitos; (ii) rochas efusivas e hipoabissais – fonólitos e tinguaitos e (iii) rochas plutônicas – são constituídas por foiaitos e ocorrem como encaixantes para efusivas e hipoabissais. Outro aspecto litológico importante é a existência de uma “rocha potássica”, resultante da alteração por processos hidrotermais e de intemperismo do tinguaito, a qual constitui importante controle das mineralizações uraníferas na MOU (Figura 16).

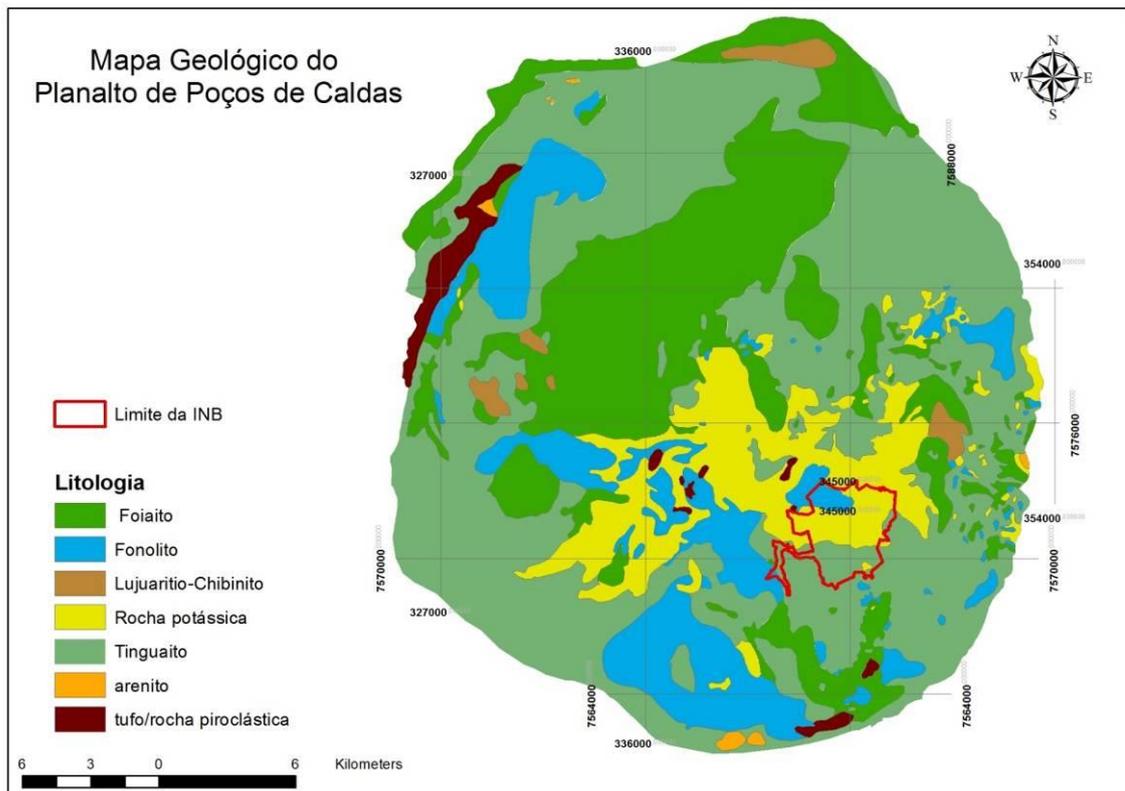


Figura 16: Mapa geológico do Planalto de Poços de Caldas adaptado de Fraenkel *et al.*, 1985.

Os minerais predominantes neste complexo vulcânico, segundo Cruz e Peixoto (1991) são: anortoclásio ($(\text{Na,K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$), sanidina (KAlSi_3O_8), nefelina ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_4$) e aegirita ($\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$). Os minerais acessórios mais frequentes são analcita ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), titanita (CaTiSiO_5), magnetita (Fe_3O_4), cancrinita ($(\text{Na,Ca,K})_{6-8} \text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3, \text{SO}_4, \text{Cl})_{1-2.1-5} \text{H}_2\text{O}$), fluorita (CaF_2), pirita (FeS_2), e zircão (ZrSiO_4).

Aparentemente os eventos hidrotermais foram responsáveis pela formação de muitos depósitos de minérios dentro do complexo da cratera (SHORSCHER & SHEA, 1992; DAHLKAMP, 2010) dentre eles a jazida de urânio denominada Mina Osamu Utsumi – MOU, que continha ocorrências de urânio na forma de uraninita (UO_2).

Segundo Valenton *et al.* (1997) as diferenças entre fonólitos, tinguitos e outra variedade de nefelina-sienitos são basicamente texturais devido as diferentes condições de resfriamento e por este motivo, o comportamento geoquímico destas rochas são similares. Segundo Garda (1990) os minerais félsicos são predominantes em relação aos minerais máficos.

Geoquimicamente existem rochas miasquíticas (coeficiente agpaítico < 1) e agpaíticas (coeficiente agpaítico ≥ 1). Este coeficiente é calculado por meio da razão $(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})/\text{CaO}$ e é geralmente utilizado para classificar rochas alcalinas efusivas e hipoabissais.

Nas rochas agpaíticas predominam minerais máficos alcalinos, enquanto nas rochas miasquíticas predominam os minerais máficos cálcicos. Os tinguaitos são as rochas que apresentaram, em média, este coeficiente mais baixo, sendo este 0,77 (Fraenkel *et.al*, 1985).

Um aspecto geoquímico importante é que uma “rocha potássica” resultou da alteração dos tinguaitos por processos hidrotermais. Esta “rocha” apresenta a razão K_2O/Na_2O de até 14, enquanto que nos tinguaitos não alterados, esta razão é próxima de 1. Isto se deve ao provável enriquecimento de potássio nesta “rocha”, pois este elemento é geoquimicamente incompatível e comumente encontrado em líquidos hidrotermais (Fraenkel *et.al*, 1985).

As rochas alcalinas hidrotermalizadas, encaixantes da mineralização uranífera, evidenciam empobrecimento em sílica e alumínio e um forte enriquecimento em potássio, sódio e cálcio, o que acentua seu caráter agpaítico. Destaca-se o fato de que neste complexo alcalino há uma associação definida por mineralizações uraníferas em rochas com altos teores de titânio, com minerais de molibdênio, zirconita, pirita e fluorita (Fraenkel *et.al*, 1985). A Tabela 4 apresenta a composição geoquímica das rochas encontradas na MOU, segundo autores A, B e C.

Tabela 4: Composição geoquímica das rochas encontradas na MOU

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (tot)	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
A	Zona de oxidação	55,67	23,23	2,83	0,00	0,00	0,39	13,08	0,04
	Rocha sã	56,12	21,53	3,02	<0,01	0,18	0,38	13,29	0,04
	Zona de intemperismo	36,12	33,66	7,65	2,52	0,00	0,18	2,78	0,12
B	Fonólitos	53,06	20,8	4,81		1,29	7,18	8,32	0,1
C	Dique ultra básico Biotita Lamprófiros	34,05	11,8	19,81		7,48	0,01	3,06	1,25

Fontes: A – Waber *et.al.* (1991); B - Cruz & Peixoto (1991); C - Schorscher *et al.* (2007)

5.2.Geologia da Mina Osamu Utsumi – MOU

Segundo Biondi (1976) os corpos mineralizados na MOU formaram-se dentro de uma grande chaminé de brecha, com forma cônica e seção horizontal ovalada, com dimensões, em superfície, de cerca de 1.200 x 600m. A chaminé é quase toda preenchida por brechas tinguaiticas, entrecortadas por inúmeros diques e apófises de tinguaito e fonolito. É limitada, ao sul, por uma falha que põe as brechas em contato com lavas tinguaiticas e fonolíticas. Fora da zona de falha, a chaminé de brecha é envolvida e limitada por foiaítos e

nefelina-sienitos. Todas as rochas dentro e nas bordas da chaminé de brecha estão hidrotermalmente alteradas. Essas alterações afetaram profundamente as rochas, tornando-as plásticas ou friáveis. A fluorita e a calcita são minerais de alteração menos frequentes, ocorrendo, preferencialmente, em fraturas. Os *pipes* e diques de fluidização contêm minério primário, com altos teores de Zr. Nesse minério, o urânio ocorre como uraninita, dentro do zircão ou livre, e o molibdênio ocorre como molibdenita. É também hidrotermal e primário o minério de U-Mo-Zr disseminado, tipo “B”. O minério tipo “E” é secundário e supergênico. Forma-se junto a frente de oxidação formado por água oxidante, meteórica, que lixívia as rochas hidrotermalmente alteradas e concentra o urânio no limite entre rocha oxidada e reduzida. Nos locais de mais alta concentração, formam-se manchas e nódulos pretos de pitchblenda. O dique de brecha de fluidização situado em meio a foiaítos e fonólitos está ilustrado na Figura 17. Ainda, segundo BIONDI (1976) os três tipos principais de minério foram lavrados na MOU:

- (a) Minério tipo “B”, disseminado, alojado no interior do cone de brechas, formado pela alteração hidrotermal de brechas e lavas tinguaiticas e fonolíticas. Esse minério constitui a maior parte das reservas (cerca de 60%). Os minerais de minério foram uraninita, zircão e molibdenita, esta geralmente alterada para jordsita e ilsemannita. A ganga era argilominerais (caulinita), pirita e minerais remanescentes das rochas hidrotermalizadas.
- (b) Minério tipo “brecha de fluidização”. Toda a região da mina está atravessada por diques e *pipes* de brechas de fluidização, que se alojaram preferencialmente no interior da chaminé de brecha, mas também nas encaixantes próximas. Essas brechas, formadas por uma sequência de implosões freáticas seguidas pela percolação de gases sob alta pressão (vapor d’ água + gases vulcânicos), são compostas por fragmentos de todos os tipos de rochas atravessadas, cimentados por uma matriz de rocha pulverizada e lava fonolítica. Formaram corpos mineralizados com uraninita, zircão uranífero, baddeleyita, molibdenita (jordsita), pirita, esfarelita, galena e fluorita. Os teores de Zr dessas brechas variaram entre 0,5 e 1,5% de ZrO_2 , e boa parte do urânio do minério estava contido na malha cristalina do zircão. Esse tipo de minério contribui com cerca de 10% das reservas do depósito (Reynolds, 1954; Lorenz *et al.*, 1970; Burnhan, 1985; Lorenz, 1985).
- (c) Minério tipo “E”, nodular, supergênico, associado a uma frente de oxidação formado por água meteórica, oxidante, vinda da superfície. As brechas hidrotermalizadas da região mineralizada eram rochas permeáveis e facilmente percoláveis por água vinda da superfície.

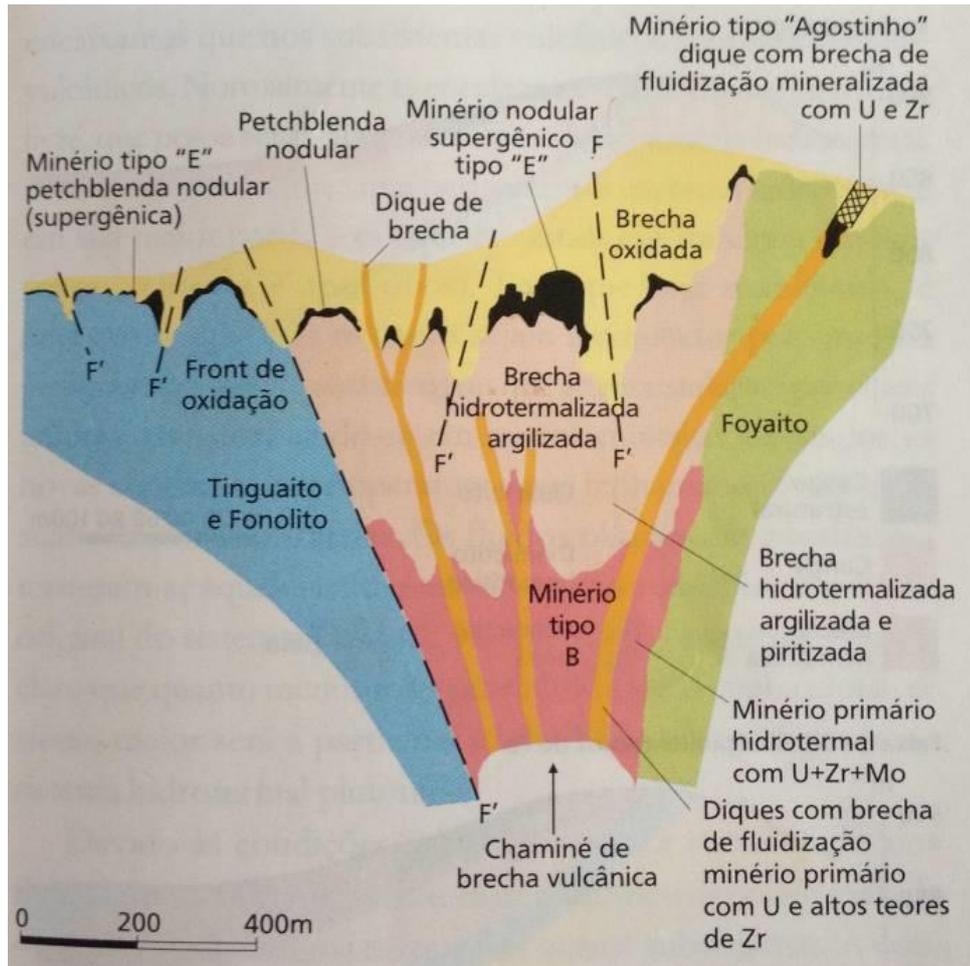


Figura 17: Esquema geológico da chaminé em formato cônico e as mineralizações de U (BIONDI, 1976).

A água ácida lixiviou o urânio disseminado nas brechas e lavas, concentrando-o junto à frente de oxidação, na superfície limítrofe entre as rochas oxidadas e não oxidadas, no lado reduzido. Formaram-se, desse modo, corpos mineralizados irregulares, descontínuos, algumas vezes com a forma de bolsões, fortemente enriquecidos com pitchblenda nas regiões onde a frente de oxidação tinha a forma cônica. Nesses locais a rocha ganhou manchas pretas formadas pelo acúmulo de pitchblenda microcristalina e por nódulos centimétricos de pitchblenda maciça e pirita. Nesses locais, os teores médios ultrapassaram 2% em U_3O_8 . Esse tipo de minério, supergênico nodular, constituiu cerca de 30% das reservas da mina (WABER *et al.*, 1992).

Segundo Franklin (2007) a geologia da MOU foi determinada pela atividade ígneas-policíclicas, aliadas aos processos metassomáticos intensos e um forte intemperismo, que originou rochas do clã dos **Nefelina-sienitos** (*tinguaitos, fonólitos e foiaitos*) e a mineralização de urânio. Uma forte alteração hidrotermal relativa à formação das brechas resultou na alteração potássica e piritização dos fonólitos e sienitos, com baixo gradiente de

mineralização da pitchblenda disseminada. A alteração potássica transformou todo feldspato em feldspato potássico, nefelina em ilita e caulinita, e clinopiroxênio, impregnados de elementos terras raras, em misturas ricas de óxidos de titânio TiO_2 , argilominerais e pirita. A fluorita e a calcita são minerais de alteração menos frequentes, ocorrendo, preferencialmente, em fraturas. Os *pipes* e diques de fluidização contém minério primário, com altos teores de Zr. Segundo Garda (1990) os minerais máficos estão substituídos por ilita, carbonato, argilominerais e minerais de Fe (Pirita em zonas reduzidas, goethita e hidróxidos amorfos e hematita nas zonas oxidadas).

No mapa geológico (Figura 18) elaborado por Waber *et al.* (1991) a litologia é composta basicamente de uma sequência vulcânica e subvulcânica de fonólitos e intrusões de nefelina-sienito similares ao complexo alcalino de Poços de Caldas. Ocorrem brechas e *pipes* de 80 metros de diâmetro caracterizados pela mineralização de U-Th-Zr-TR na matriz.

Resumidamente, as rochas encontradas na MOU constituem-se do grupo de nefelina-sienitos muito ou pouca alteradas pelas soluções hidrotermais durante as fases finais do vulcanismo. As soluções hidrotermais alteraram os feldspatos para K-feldspato, tornaram a matriz sienítica mais friáveis e impregnadas de sulfetos metálicos como a pirita, óxidos de urânio e fluorita. Na borda norte da MOU ocorre a predominância de fonólitos pouco alterado pelos eventos hidrotermais enquanto que na borda sul ocorre a predominância de nefelina-sienito influenciados pelas alterações hidrotermais. A brecha vulcânica ocorre na porção central da MOU intercalada ao corpo de nefelina sienito e em algumas regiões da borda sul.

Estudos das discontinuidades do maciço rochoso da MOU realizados pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT (1982) consideraram a existência de dois padrões locais de fraturamento: N25E, possivelmente associado ao padrão regional da direção NE/SW, e outro aproximadamente E-W. Os diagramas de contorno e dos planos das medidas mostram que a principal direção do plano é NE, seguida por NW e os mergulhos são para NW e NE. O primeiro relacionado à subsidência da caldeira, já o segundo relacionado ao soerguimento do maciço e muito importante para a circulação das águas.

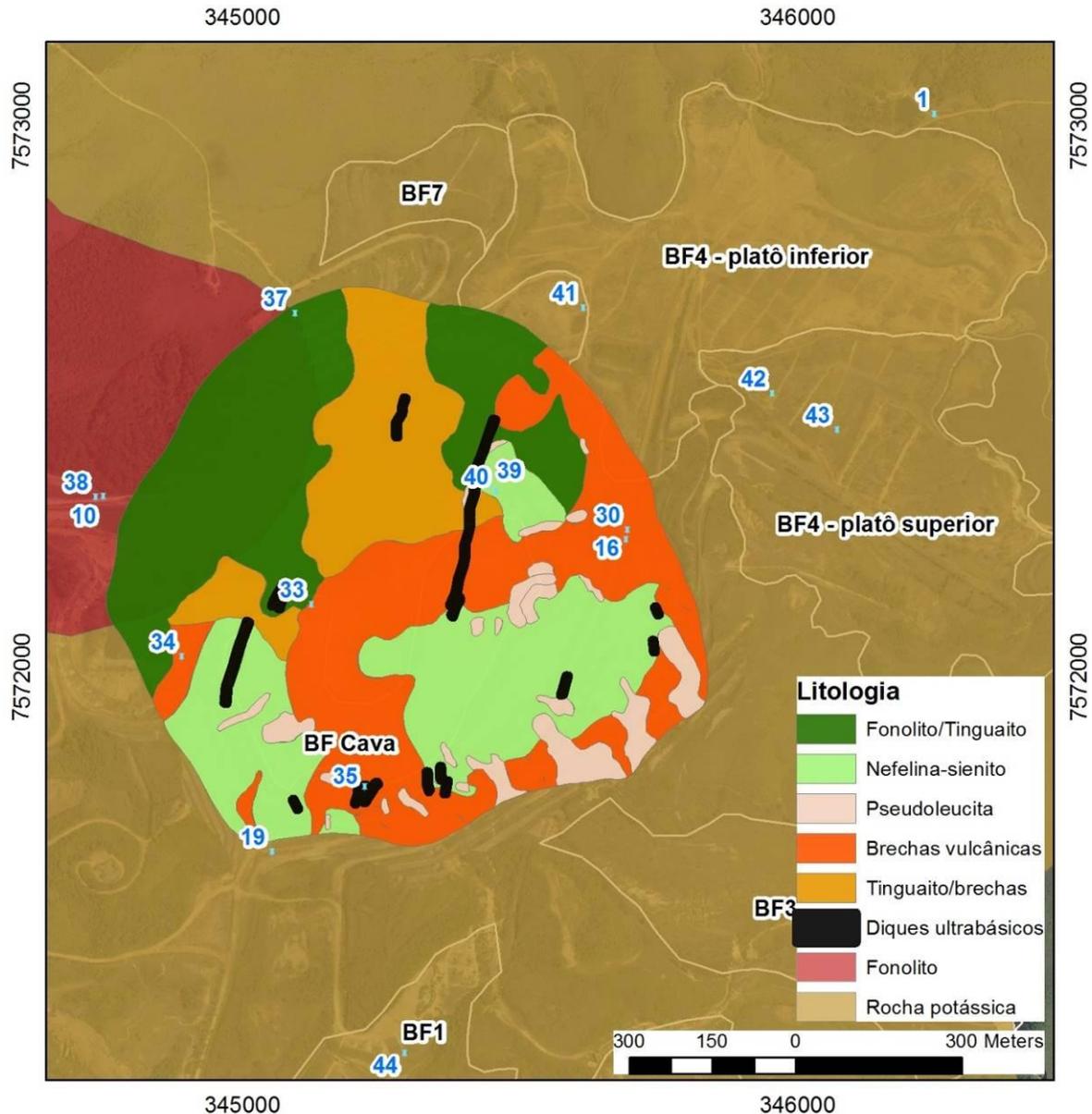


Figura 18: Mapa geológico da cava da MOU, adaptado de Waber *et al.* (1991) na escala de maior detalhamento e complementado com mapeamento geológico regional.

Os **fonólitos** ocupam grande parte da porção norte da MOU. Ocorrem fonólitos inalterados e sem pirita, fonólitos alterados com pouca presença de pirita e fonólitos fortemente alterados, com presença de pirita e forte argilização e se diferenciam pela textura. A mineralogia destes fonólitos é composta por feldspato alcalino alterado para K-feldspato; a nefelina foi substituída por ilita/sericita nas bordas da chaminé e caulinita na porção central, com predominância de ilita/sericita. Os clinopiroxênios (aegirina /augita) constituem-se de agregados de Fe e Ti e traços de U e Th. A fluorita ocorre preferencialmente nas fraturas, vazios e interstícios da matriz rochosa. A barita raramente aparece em fonólitos. Apresentam ampla variedade de elementos terras raras. Clorita e esmectitas são extremamente raras em

fonólitos alterados. Os acessórios magmáticos possuem ocorrência esporádica (0.5 – 1%) incluindo os minerais de Zr. Outros minerais sulfetados além da pirita (como a esfarelita) são mais abundantes nas brechas Waber *et al.* (1991).

A Nefelina sienito ocorre nas porções oeste e sul da MOU e são constituídas por K-feldspato com fraca sericitização e caulinitização. A Nefelina foi completamente substituída por illita e caulinita. Tectonismos indicam formação de pirita contemporânea com alterações de nefelina. Os Clinopiroxênios contém Fe/Ti-óxidos, argilo-minerais e pouca pirita, quando comparada com as brechas. Os argilominerais Illita/sericita são similares aos fonólitos. As esmectitas, similares a montimorilonitas, são encontrados em componentes máficos, juntamente com pouca clorita, que aumenta quanto mais distante das brechas. A relação illita:montimorilonita na média é 3:1, porém, em profundidade essa relação passa a ser 1:1 Waber *et al.* (1991).

As brechas vulcânicas envolvem fragmentos quebrados de derrames anteriores já consolidados, forma-se uma massa heterogênea de blocos cimentados pelo material da última erupção. Ocorre a formação de minerais – Zr-U-Th-Tr, principal constituinte do corpo B. As brechas alteraram os fragmentos marginais, produzindo mudanças nas argilas e aumentando a quantidade de minerais sulfetados. São constituídos de fragmentos de nefelina sienito e fonólitos. Apresentam maior quantidade de fluorita. Os carbonatos (siderita) são mais abundantes nas brechas do que em outra litologia e raramente encontra-se calcita. A presença de óxidos de titânio é resultado da alteração de minerais máficos e possui associação com Mn e Fe. Os argilominerais apresentam grande variação, a illita (incluindo sericita) e caulinita são as mais abundantes. Esmectita e clorita são traços. Em poucos casos especiais, as esmectitas atingem montimorilonita na composição. Na porção central a relação illita:caulinita é de 1:3 Waber *et al.* (1991).

Pseudo-leucita é o silicato de alumínio e potássio, mineral do grupo dos feldspatóides. Ocorre onde a proporção de Si em relação ao Al, K e Na, é insuficiente para se formar feldspatos, dando origem a um grupo de minerais chamados feldspatóides, de fórmulas químicas parecidas com a dos feldspatos. Com o intemperismo químico estes cristais são totalmente alterados para caulinitas Waber *et al.* (1991).

Diques de Biotita Lamprófiros são encontrados em toda a área de mina num número significativo. Esses diques não são de percurso regular. São comuns variações na espessura, com estruturas “*pinch and swell*” ou comuns às trajetórias sinuosas ou irregulares, com mudanças, moderadas, tanto na direção como no mergulho. Os diques de lamprófiro são manifestações tardias. Cortam todos os litotipos encontrados na mina, inclusive as brechas do

conduto central, devendo ser posteriores à alteração hidrotermal. A alteração de origem intempérica é facilitada pela circulação de águas com alto poder de alteração (ácidas, etc.), pelo sistema “poroso” de fraturas da mina. Possuem características vítreas, o piroxênio é o principal constituinte deste lamprófito ultramáfico e possuem altos teores de CaO, podendo ocorrer na forma de carbonatito (GARDA, 1990).

5.3.Zona de intemperismo e minerais de alteração

Observa-se logo abaixo da superfície terrestre uma camada de solo laterítico de 20 a 40 metros de espessura e uma zona de saprolito de 15 a 60 metros. A água que penetra nas fissuras das rochas atinge grandes profundidades determinando uma zona de intemperismo das rochas e ocorrência de um manto de alteração, composto por uma camada de solo laterítico que pode chegar a 30 metros de espessura. Abaixo da camada de solo existe uma zona com característica de saprólito, podendo chegar a 60 metros. A pirita contida nas diferentes litologias vem se oxidando da superfície até profundidades de 80 a 140 metros, tornando as águas ácidas e gerando sulfatos e hidróxidos de ferro. Essas substâncias tingiram as brechas e rochas alcalinas alteradas, de cor cinza-esbranquiçada, deixando-as alaranjadas e amarronzadas, resultando num fronte redox marcado pelo contraste de cores (WABER *et al.*, 1991).

Ainda segundo Waber *et al.* (1991), essa região denominada manto de alteração divide-se em uma separação descontínua de saprólito e laterita. As principais associações de minerais no manto de alteração são: quartzo, micas mais ou menos transformadas, argilominerais do grupo da caulinita e da esmectita e os oxi-hidróxidos de ferro e alumínio. O saprólito constitui-se de caulinita/ilita/sericita e hidróxidos de Fe (ferridrita e goethita), pouco k-feldspato. Gibbsita só é encontrada nas camadas superficiais. Ocorrem traços de Ti, Zr e Mn. Alunita, jarosita e crandalita ocorrem com frequência. Na laterita, caulinita e gibbsita são predominantes, seguido de Fe e Mn hidróxidos e ilita. Amorfos de Fe Al e metais mais resistentes ao intemperismo são encontrados em abundância. Alunita, jarosita e crandalita são mais abundantes do que no saprólito.

Barreto (2011) estudando os solos naturais no entorno da MOU encontrou em média: gibbsita (70%), oxi-hidróxidos de Fe, preferencialmente goethita (12%), caulinita (9%), muscovita (8%) e demais minerais acessórios (1%).

Abaixo do manto de alteração, a região de **rochas oxidadas ou saprólito** contém apenas de 5 a 10 % de minerais remanescentes da rocha sã. Fluorita, carbonatos, esfarelita e pirita desaparecem. Os óxidos e hidróxidos de ferro seguem a sequência da goethita até formarem hematita. Esta região constitui-se de Fe-hidróxidos (ferridrita e goethita), caulinita e ilita, hidróxidos de Mn. As famílias da alunita e da jarosita são encontradas associadas aos hidróxidos de Fe e raramente contém esmectita e clorita. Encontra-se também o grupo da crandalita. (WABER *et al.*, 1991).

Após os eventos hidrotermais no final do processo ígneo de formação das rochas da MOU, os seguintes 70 milhões de anos criaram um perfil de alteração das rochas alcalinas e formação de um solo residual laterítico. Por este motivo a hidrogeologia da MOU é caracterizada pela ocorrência de aquíferos porosos sobrepostos aos fraturados. O meio fraturado é caracterizado por formações de rochas cristalinas enquanto que o aquífero poroso é formado pelo solo residual com características silte-argilosas, com espessura variável entre 20 e 60 m, correspondem ao aquífero poroso.

A Figura 19 apresenta um modelo esquemático do perfil de alteração das rochas alcalinas da MOU, os principais minerais (primários e secundários) separados por diferentes unidades estratigráficas, as principais reações geoquímicas e características físico-químicas nestas unidades estratigráficas. Neste modelo, as unidades estratigráficas representam zonas de intemperismo em diferentes estágios de oxidação. Quanto mais próximo da superfície maior a presença de oxigênio, mais agressivas são as reações de intemperismo químico das rochas e formação do solo, mais rápido ocorrem as transformações de minerais primários em secundários. Por outro lado, a falta de oxigenação no sistema favorece a ocorrência de ambientes com caráter redutor nas regiões mais profundas, influenciando significativamente no intemperismo, solubilidade e especiação dos elementos químicos.

As rochas localizadas na **zona redox** apresentam características de rocha sã e possuem maiores concentrações de minerais primários como K-feldspato, óxidos de U, pirita e menor quantidade de minerais na fração argila e oxi-hidróxido de Fe e Al. Este ambiente é caracterizado pela baixa presença de oxigênio no sistema e baixo intemperismo químico. A **zona de oxidação** é marcada pela transformação dos minerais primários em minerais secundários, através das reações de intemperismo químico (hidrólise, acidólise, dissolução e oxidação). A diferença de coloração das rochas (cinza para amarelada) nesta zona ocorre devido a oxidação da pirita. Nesta zona de oxidação o K-feldspato é transformado em argilominerais (muscovita e ilitas, principalmente), os minerais máficos são transformados em argilominerais (esmectitas, principalmente) e óxi-hidróxidos de Fe (hematita e goethita,

principalmente). A concentração dos minerais secundários na fração argila tende a aumentar quanto mais próximo da superfície devido à oxidação e intemperismo químico mais acentuado de minerais como pirita, fluorita e carbonatos que tendem a diminuir nesta região. A **zona de laterização** é marcada pela ausência quase total dos minerais primários e alta ocorrência de minerais na fração argila (principalmente caulinita) e óxi-hidróxidos de Fe (goethita e ferridrita) e Al (gibbsita). Minerais como pirita, fluorita e carbonatos não ocorrem mais nesta faixa de intemperismo.

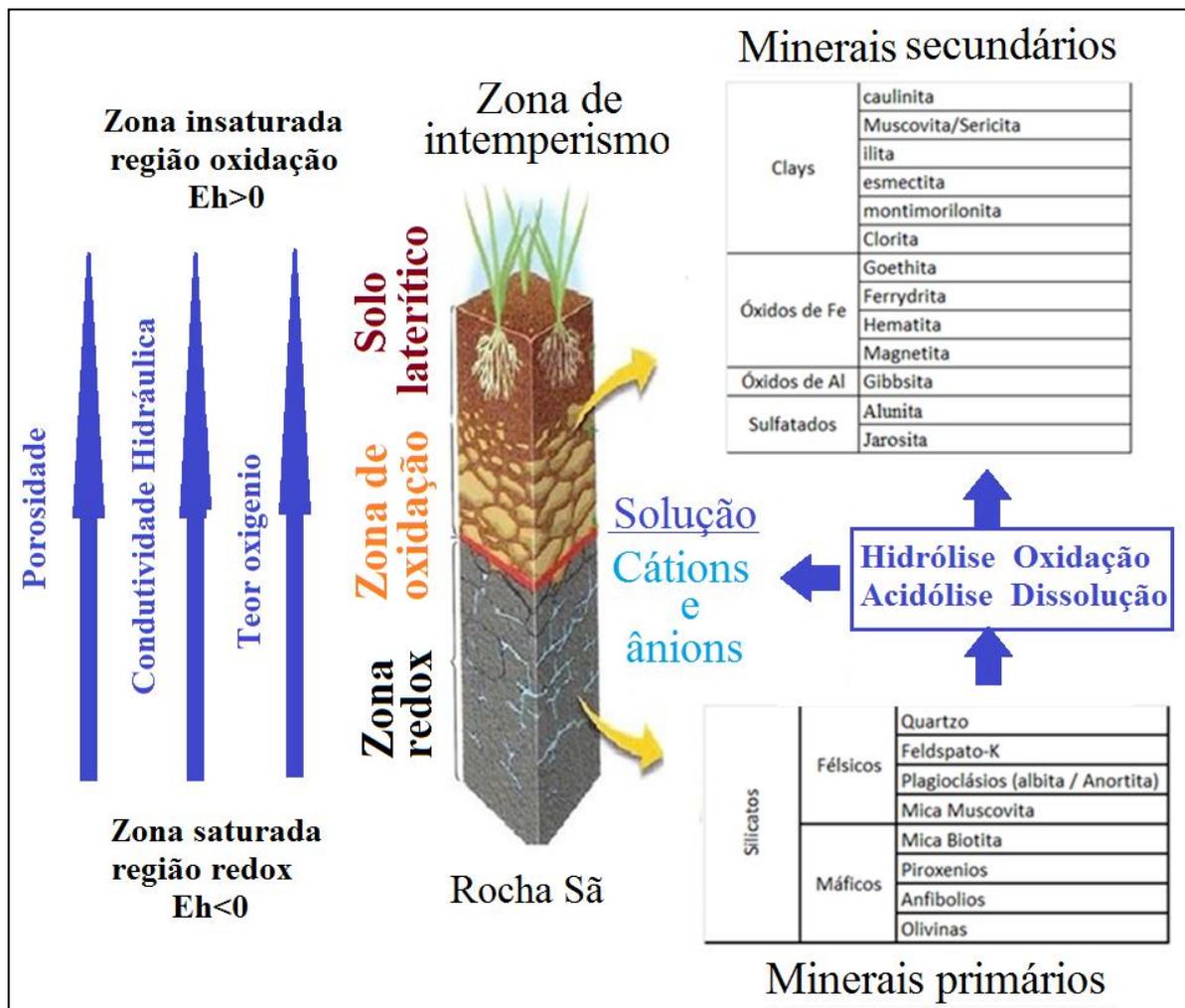


Figura 19: Perfil de alteração das rochas alcalinas da MOU e principais processos hidrogeoquímicos envolvidos na mineralização das águas subterrâneas.

Chula & Brito (1999) compararam a rocha sã da área da MOU com o estéril depositado no BF4 e concluíram que existem poucas diferenças mineralógicas e porcentagem dos minerais entre os diferentes sites, sendo constituídos basicamente de feldspatos alterados para caulinita, muscovita/sericita, pirita, ilmenita, magnetita, goethita e hematita.

A Tabela 5 apresenta um balanço dos principais minerais encontrados no BF4 e na MOU, separados por zonas de alteração das rochas e por seus respectivos autores. A Figura 20 representa de forma gráfica o balanço destes principais minerais.

Tabela 5: Balanço dos principais minerais (em percentagem) encontrados na MOU segundo diferentes autores.

Minerais			Leite (2010)	Franklin (2007)	Waber <i>et. al.</i> (1991)			
			BF4	BF4	Laterita	Saprólito	Rocha Oxidada	Rocha sã
Minerais Primários	Silicato	K-feldspato	60	50	0	35	50	60
	Não silicatos	Pirita	0,5	2	0	0	1,5	2
		Fluorita	0,4	0,4	0	0,1	0,4	0,4
		Barita	0	0	0	0	1,5	2
		Uraninita	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
		Acessórios						

Minerais secundários	Argilomineral	Muscovita/ilitas	1	20	10	20	25	20
		Esmectitas/mont.	0	0	0	0	1	2
		Caulinita	28	20	40	25	15	5
	Hidróxido de Al	Gibbsita	1	1	40	10	0	0
	Óxi-hidróxido de Fe	Ferridrita/Goethita	7	2	5	4	3	2
		Hematita	0	1	1,0	1	0,5	0,5
		Magnetita	0	1	0,5	0,5	1	0,5
		Pirolusita	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17
		Acessórios	2	2,5	2	2	2	3
	Total (%)			100,19	100,19	100,19	99,69	101,69

Segundo Leite (2010) a mineralogia da pilha de estéril BF4 é composta principalmente por minerais majoritários: ortoclásio (61%), caulinita (29,41%), goethita (6,51%) muscovita (1,09%), gibbsita (1,56%) e como minerais acessórios foram observados cristais de fluorita, pirita, pyrolusita e uraninita (U_3O_8 abaixo de 170 ppm). Nos estudos realizados por Franklin (2007) a mineralogia da pilha de estéril BF4 foi caracterizada como sendo constituída de K-feldspato (50%), caulinita (20%), muscovita (20%), gibbsita (1,25%), goethita (2%), pirita (2%), hematita (1,5%), barita (1%), fluorita (0,4%), pyrolusita (0,17%) e magnetita (0,5%). Nos estudos realizados por Abreu (2013) a mineralogia da pilha de estéril BF4 foi caracterizada utilizando as amostras coletadas durante a perfuração dos poços de monitoramento. Neste estudo as amostras continham feldspatos (preferencialmente potássico e raramente calcosódicos - Albita e Anortita), micas (principalmente muscovita) em maiores quantidades e em menores quantidades foi possível identificar a ocorrência de caulinita, gibbsita, hematita e goethita.

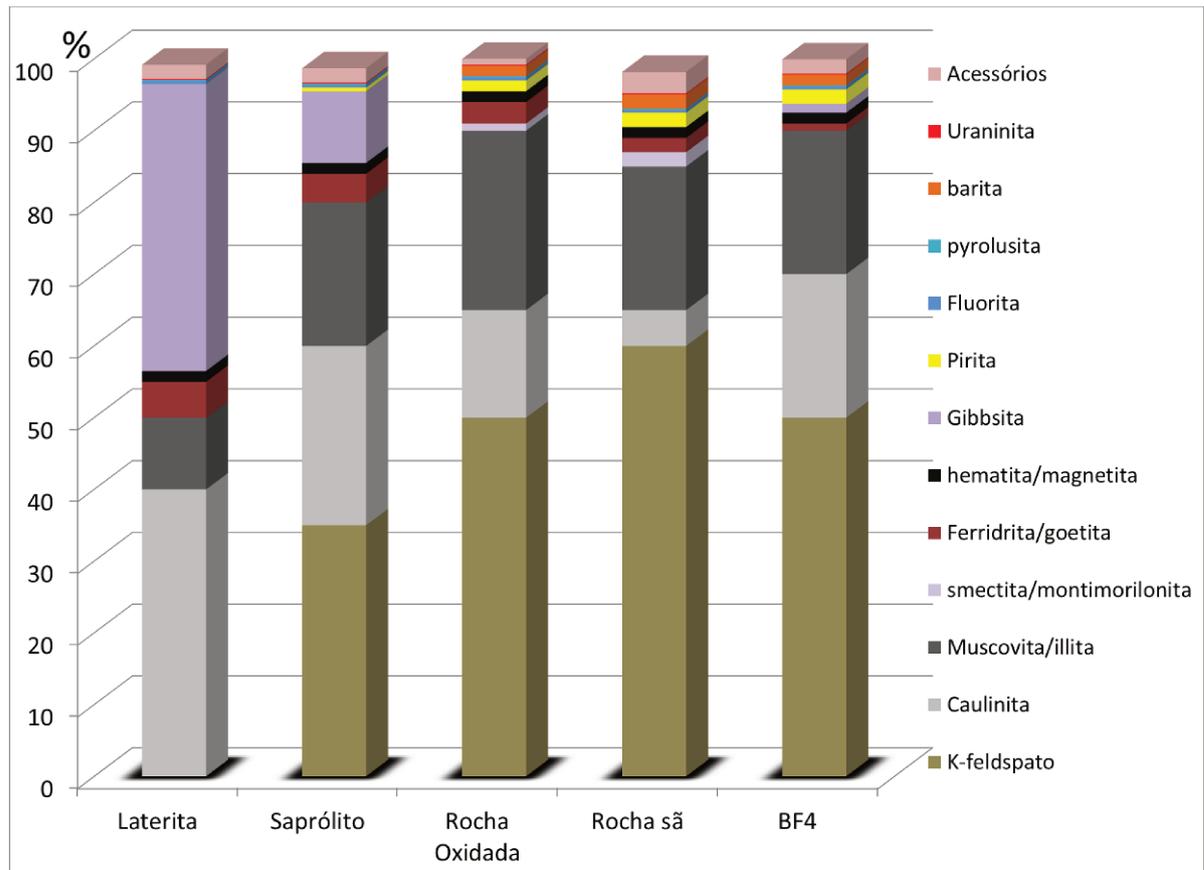


Figura 20: Balanço de minerais (em porcentagem) em cada região estratigráfica da MOU e BF4.

Souza (1995) caracterizou a mineralogia do BF4 como sendo constituída de K-feldspato, Albita, Caulinita, Nefelina, Piroxênios, mica branca, pirita e óxido e hidróxidos de Fe. Os feldspatos encontram-se alterados para a caulinita. A pirita ocorre em pequenas quantidades (0,2%) do total da rocha, possui granulometria fina e alguns grãos parcialmente recobertos por sulfetos de Cu, Zn e Pb.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1. Caracterização e dimensionamento da área em estudo

6.1.1. Banco de dados Georreferenciados

A base cartográfica da MOU foi estruturada em ambiente SIG (Sistema de Informações Geográficas) utilizando o software Arcgis 9.3.1. A base cartográfica foi composta pelos mapeamentos regionais na escala 1:50.000 e outros mapas na escala 1:10.000. Os sistemas de informações geográficas – SIG são um poderoso conjunto de técnicas e procedimentos capazes de coletar, armazenar, recuperar, transformar e exibir dados espaciais do mundo real (BURROUGH, 1986). Os SIG permite integrar dados referenciados espacialmente em um ambiente de respostas a problemas (COWEN, 1988). Segundo Smith *et al.* (1987) o banco de dados especializado opera um conjunto de procedimentos para responder a consultas sobre entidades espaciais. Na escala regional foram utilizados imagens orbitais do satélite SRTM, os cartas topográficos do IBGE (1972), os mapas geológico e radiométrico elaborados pela extinta Nuclebrás (FRAENKEL *et al.*, 1985). No mapeamento local (1:10.000) foi utilizado o mapeamento topográfico pré-operacional elaborado na fase de prospecção mineral, o levantamento aerofotogramético realizado no ano de 2010 para caracterizar o cenário atual e o Mapa geológico elaborado por Waber *et al.* (1991).

Os mapas topográficos (1:10.000) foram utilizados na elaboração do Modelo Digital de Terreno – MDT referente às fases pré e pós atividades de lavra, o que possibilitou dimensionar as alterações topográficas e delimitar as áreas da cava da MOU e pilhas de estéreis. O MDT é uma representação matemática contínua da distribuição espacial das variações de altitude numa área construída a partir das curvas de nível. A sobreposição destes dois MDTs permitiu a elaboração do mapa de isópacas.

Esta base cartográfica permitiu também: (1) identificar a rede hidrográfica e delimitar as áreas de drenagem, (2) localizar os poços de monitoramento e associar o banco de dados georreferenciados contendo os resultados físico-químicos e radiométricos; (3) elaborar diversos mapas temáticos, (4) construir o perfil topográfico e caracterizar as seções hidrogeológicas. Os sistemas de informações geográficas – SIG são um poderoso conjunto de técnicas e procedimentos capazes de coletar, armazenar, recuperar, transformar e exibir dados espaciais do mundo real (BURROUGH, 1986). Os SIG permite integrar dados referenciados espacialmente em um ambiente de respostas a problemas (COWEN, 1988). Segundo Smith *et*

al. (1987) o banco de dados espacializado opera um conjunto de procedimentos para responder a consultas sobre entidades espaciais.

6.1.2. Elaboração do mapa de isópacas e cálculo do volume das pilhas

Inicialmente, para o cálculo do volume das pilhas de estéril é necessária a criação de arquivos “TIN”. A sigla é derivada de *Triangulated Irregular Network* (Rede Triangular Irregular) onde, a partir de curvas de nível e/ou pontos cotados é realizada a interpolação dos valores de altimetria para a criação de triângulos com tamanhos diferentes. O TIN representa o modelo digital de elevação em formato matricial (*raster*). A partir dos arquivos *shapefiles*: curvas de nível e limites das áreas de interesse, foram gerados dois arquivos TIN, antes e depois da modificação do terreno através do conjunto de ferramentas denominado *3D Analyst Tools* e posteriormente convertidos para o formato *Raster*. Em seguida os dois arquivos Raster são submetidos à ferramenta *Cut Fill* do conjunto *Spatial Analyst Tools*. Esta ferramenta delimita as áreas de acúmulo e retirada de material e respectivos volumes.

A fim de se gerar as linhas de contorno estrutural denominadas isópacas foi necessária a obtenção do arquivo de subtração dos dois arquivos *raster* (pré e pós atividades de lavra). O comando a ser utilizado chama-se *Minus*, localizado na ferramenta *Math*. Após obter o arquivo de subtração, as linhas são geradas, com os espaçamentos adequados utilizando o comando *Contour* localizado na extensão *Spatial Analyst Tools*.

6.1.3. Elaboração do mapa radiométrico

O equipamento utilizado para medir radiação gama terrestre na MOU foi o Eberline Modelo FHT 1376. Este equipamento é formado por um detector gama de alta sensibilidade (*5 liter organic scintillation detector*) conectado a um microcomputador e a uma antena de sinal GPS (Global Position System). A unidade de medida do Eberline é o gray (representado por Gy), que representa a quantidade de energia de radiação ionizante absorvida por unidade de massa, ou seja, um joule de radiação absorvida por um quilograma de matéria (J/kg) (CAVALCANTE, 2011; SILVA *et al.*, 2009)

Os pontos coletados pelo detector foram armazenados em arquivos *database file* com as informações necessárias (coordenadas geográficas e taxas de radiação pontuais)

para serem plotados e interpolados em ambiente SIG, permitindo a elaboração do mapa radiométrico.

6.2. Amostragem de água superficial, subterrânea e rocha

No estudo hidroquímico das águas subterrâneas foram utilizados 17 poços de monitoramento, construídos utilizando o método de perfuração roto-pneumático com diâmetro de 8” no topo do poço, seguindo com perfurações de 6”. Segundo os relatório da empresa construtora, foram instalados nos poços perfurados filtros e tubos geomecânicos de PVC onde o espaço anelar ficou preenchido com pré-filtro em todo intervalo de entrada de água e com compactolite, bentonita e selo de cimento na porção superior do poço. A caracterização dos poços está descrita nos Anexos II e III.

As amostras de água subterrânea foram coletadas utilizando os métodos de bombeamento de baixa vazão descritos na norma brasileira – ABNT NBR 15847. O princípio básico deste sistema consiste em coletar água diretamente da seção filtrante do poço, evitando a entrada de água com vazão acima da produção fornecida pelo aquífero, o que faz com que o distúrbio causado no poço seja minimizado. Os parâmetros físico-químicos (Turbidez, Oxigênio Dissolvido, Temperatura, Potencial de Oxi-redução e pH) são monitorados como um indicativo do fluxo de entrada de água do aquífero para o poço de monitoramento. Os parâmetros físico-químicos foram determinados utilizando a sonda multiparamétrica Horiba U-23 acoplado a uma célula de fluxo. Na amostragem de baixa vazão a purga do poço é sempre mantida menor ou igual a de 0,5 L/min e somente após a estabilização dos parâmetros físico-químicos a coleta pode ser realizada.

No total foram monitorados 20 pontos de amostragem de água: (i) 17 poços de monitoramento de água subterrânea; (ii) 3 reservatórios de água - Cava da MOU, BNF e Córrego do Consulta).

Além do monitoramento das águas foram coletadas 4 amostras de material rochoso (2 amostras na cava da MOU e 2 amostras no BF4) e uma amostra de sedimento na bacia de contenção de águas ácidas BNF. As amostras de rochas e sedimento foram utilizadas somente na análise isotópica do enxofre nessas matrizes (Figura 21).

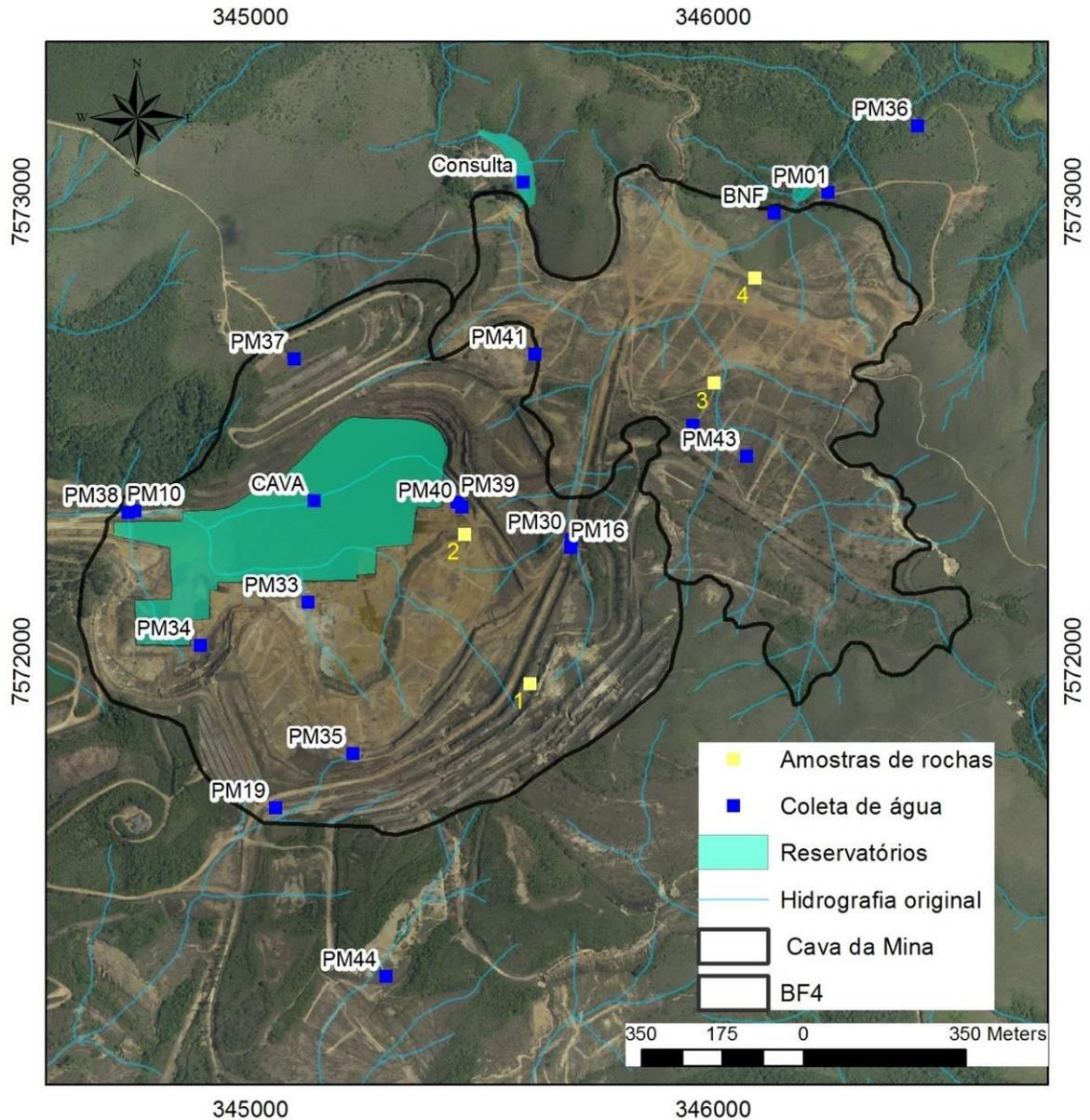


Figura 21: Localização da área de estudo e pontos de amostragem de água, sedimento e material rochoso (análise isotópica do enxofre).

As amostragens de água foram realizadas em três campanhas: (i) novembro de 2013 a janeiro de 2014; (ii) de julho a agosto de 2014 e (iii) de abril a Junho de 2015. A Figura 22 representa o regime pluviométrico durante o período de amostragem (estação meteorológica localizada no Laboratório de Poços e Caldas – CNEN a 15 km da área de estudo).

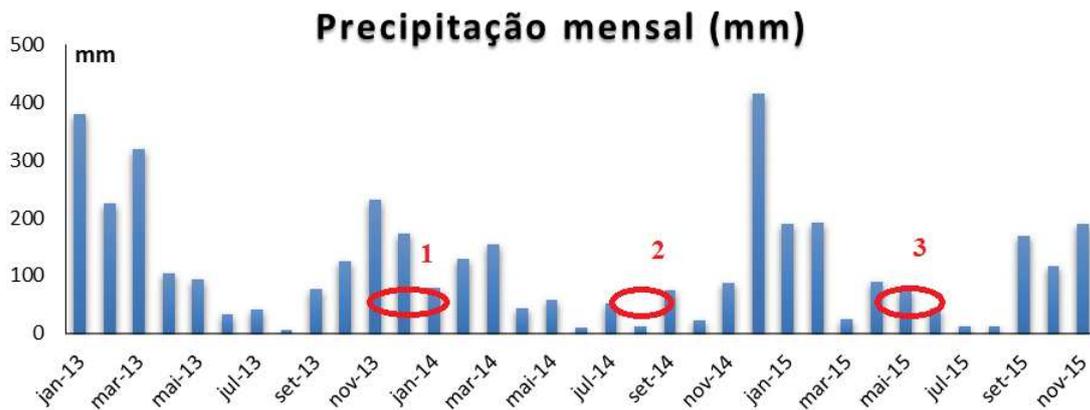


Figura 22: Regime pluviométrico registrado na estação meteorológica localizada no laboratório de Poços de Caldas/CNEN (cerca de 25 km de distância da INB/Caldas) e o período das três campanhas de amostragens.

6.3. Hidrodinâmica dos poços de monitoramento

Durante a amostragem de água subterrânea pelo método de purga de baixa vazão foram gerados dados importantes, como o nível d'água, nível estático e dinâmico da coluna d'água durante o bombeamento e a vazão bombeada. A interpolação do conjunto de níveis d'água dos poços monitorados no momento de cada amostragem permitiu elaborar a superfície potenciométrica do aquífero.

O nível estático e dinâmico do nível freático durante o bombeamento mais as informações da construção dos poços de monitoramento, tais como: profundidade da sessão filtrante e diâmetro dos tubos e filtros, foram utilizados para calcular a condutividade hidráulica - K daquela sessão onde está ocorrendo o bombeamento, conforme metodologia proposta por Aragon e Robbins (2009 & 2011).

Nos trabalhos de Aragon e Robbins (2009 & 2011) a condutividade hidráulica é calculada utilizando as equações propostas por Hvorslev, 1951 – Full Ellipsoid e Muskat, 1937 – Radial Flow (Figura 23). Os valores do nível estático e nível dinâmico, obtidos durante a amostragem de baixa-vazão, juntamente com os parâmetros de construção dos poços são as variáveis utilizadas para calcular a condutividade hidráulica. Devido o método utilizar poucos parâmetros para determinação da condutividade hidráulica, ele é fortemente dependente da precisão das determinações de descarga e de rebaixamento.

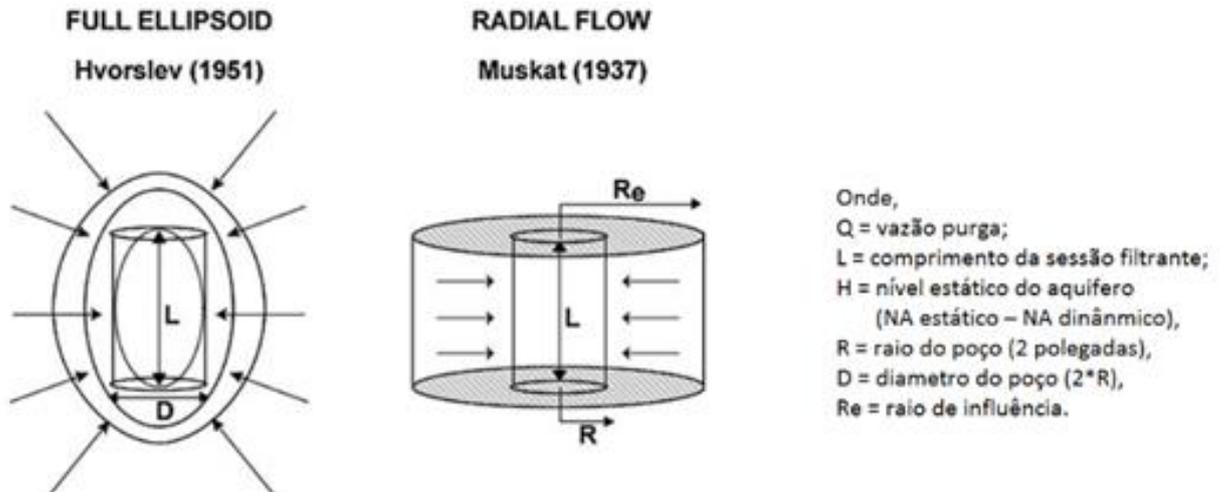


Figura 23: Modelos e equações propostas por Hvorslev, 1951 – Full Ellipsoid e Muskat, 1937 – Radial Flow para cálculo da condutividade hidráulica – K.

A equação 35 proposta por Hvorslev (1951) é utilizada considerando a figura geométrica de um elipsóide completo, onde as linhas de vazão e as superfícies equipotenciais são simétricas em relação ao plano horizontal através do centro da entrada. A solução é aproximada para uma entrada cilíndrica onde L é muito maior do que D. Este método aplica-se nos casos em que a sessão filtrante do poço está totalmente submersa e cercada por um material uniforme.

$$Q = \frac{2\pi LKH}{2,303 \log \left[\frac{L}{D} + \sqrt{1 + \left(\frac{L}{D}\right)^2} \right]} \quad (35)$$

A equação 36 proposta por Muskat (1937) é aplicável ao fluxo radial para um poço completamente penetrante ou em poços parcialmente penetrante, onde se assume que a formação anisotrópica restringe o fluxo ao fluxo radial.

$$Q = \frac{2\pi LKH}{2,303 \log \left(\frac{Re}{R} \right)} \quad (36)$$

6.4. Hidroquímica dos poços de monitoramento

As amostras de água foram preservadas segundo o “Guia Nacional de coleta e preservação de amostras” elaborado pela ANA e Cetesb em 2011. O Anexo IV apresenta o resumo dos parâmetros analisados nas amostras de água, a técnica de coleta e preservação das amostras e as análises químicas utilizadas pelos laboratórios onde foram realizadas as análises químicas, radiométricas e isotópicas. Os limites de detecção estão representados nas próprias tabelas de resultados nos anexos com o símbolo “menor que, <”.

6.4.1. Elementos e compostos estáveis (cátions e ânions)

As análises de **Al, Cr, Fe total, Mn, Zn, Mg, Ba, Ca, Co, Si, Ni, Sr, Ti, V, Y e Zr** foram determinados por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), segundo métodos EPA-USEPA SW-846 6010/2007; O elemento **As** foi determinado por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos Hg-AAS, segundo metodologia descrita EPA-USEPA SW 846 3051A/2007; **Cd, Cu, Mo e Pb** foram determinados por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite GF-AAS; **Cl⁻** foi determinado pelo método de volumetria; **F⁻** foi determinado pelo método Potenciometria; O **Hg** foi determinado por decomposição térmica e espectrometria de Absorção Atômica com amalgamação em ouro, segundo métodos EPA-USEPA SW 846 7473/2007; O **K⁺** e **Na⁺** foram determinado por Absorção Atômica – Chama; O **NO₃** foi determinado seguindo a metodologia descrita por Mackereth, Heron e Tailing (1978); O **P** foi determinado por espectrofotometria com molibdato e o **SO₄²⁻** foi determinado por espectrometria com cloreto de bário.

6.4.2. Radioelementos naturais

Os radionuclídeos considerados para as análises de radioatividade foram os de meia vida relativamente longa das séries do ²³⁸U (**²³⁸U, ²²⁶Ra e ²¹⁰Pb**) e do ²³²Th (**²³²Th e ²²⁸Ra**). O **Th** e **U** foram determinados por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) segundo metodologia descrita USEPA SW-846 6010C/2007. O método usado para as análises de rádio na amostra líquida envolve uma co-precipitação de rádio [Ba(Ra)SO₄] utilizando bário como carreador, filtração em acetocelulose (porosidade de 0,45 µm), e determinações das atividades alfa (**²²⁶Ra**) e beta (**²²⁸Ra**) no precipitado (GODOY, 1983). Neste mesmo procedimento o filtrado resultante da co-precipitação de rádio, o **²¹⁰Pb** foi precipitado como cromato usando Pb estável como carreador e sua concentração de atividade determinada por contagem beta.

A unidade na medição da radioatividade é o Becquerel (Bq), que equivale a uma desintegração por segundo. Um miligrama de ²³⁸U em um quilograma na rocha equivale a 12,2 Bq/kg, e um miligrama de ²³²Th em um quilograma de rocha equivale a 4,1 Bq/Kg (FUKUMA, 2001).

A contagem da concentração de **²²²Rn** em água foi determinada em campo utilizando o equipamento AlphaGUARD, um equipamento portátil, que contém uma câmara

de ionização. Segundo o próprio manual do equipamento *User Manual Portable Radon Monitor Alph Guard* - UMPRMA (1998) a determinação da concentração de ^{222}Rn (o sexto filho do decaimento do ^{238}U) presente na água foi possível através da captação das partículas alfas emitidas pelo decaimento do elemento. A câmara de ionização é cilíndrica, com volume de 0,56L e uma diferença de potencial de +750V. O equipamento possui acessórios externos como: AlphaPUMP – para bombear o gás presente nas amostras de água para a câmara de ionização e o AquaKit, conjunto de tubos de degaseificação (100 mL), mangueiras e filtros.

6.4.3. Isótopos estáveis de ^{18}O e ^2H nas amostras de água

Para as análises de $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ e $\delta^2\text{H-H}_2\text{O}$ foram coletados 100 mL de amostra e utilizado espectrômetro de massa Delta S (Finnigan) no Helmholtz Centre for Environmental Research em Halle, Alemanha. Os resultados são expressos na notação $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em relação ao padrão: Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW).

6.4.4. Isótopo radioativo de Trítio (^3H) nas amostras de água

A determinação do teor de trítio da água foi realizada no Laboratório de Trítio do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). O equipamento utilizado foi um espectrômetro, fabricado pela PerkinElmer, o QuantulusTM 1220, que opera com um background extremamente baixo devido à configuração do seu sistema de dois detectores ser revestido por uma parede de 200 mm de chumbo e um circuito eletrônico de anticoincidência. O analisador de forma de pulso (PSA) permite a separação das contagens geradas por radiações α e β no equipamento de contagem.

6.4.5. Razão isotópica do $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ no sulfato dissolvido na água

Para a determinação do $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ no SO_4^{2-} dissolvido ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$), as amostras de água foram filtradas e acidificadas com HCl 6 N até pH atingir valores entre 2 e 3. Esta solução ácida foi submetida ao aquecimento para eliminação de dióxido de carbono dissolvido. Para precipitar o sulfato foi necessária a adição de 10 mL de solução 0,5 M de cloreto de bário (BaCl_2). O precipitado de sulfato de bário - BaSO_4 foi filtrado a vácuo utilizando uma

membrana de acetato de celulose 0,45 μm e lavado com água destilada até o filtrado apresentar pH neutro. O resíduo obtido foi seco a 95°C por 4 horas e, após esse tempo, foi realizada a raspagem do sulfato a fim de retirá-lo do papel de filtro (KNOLLER & SCHUBERT, 2010). Todo este procedimento foi realizado no Laboratório de Poços de Caldas – LAPOC/CNEN e somente o resíduo seco foi enviado ao Helmholtz Centre for Environmental Research em Halle, Alemanha.

Após filtragem o resíduo seco contendo sulfato de bário foi colocado num cadinho de porcelana, onde a amostra foi calcinada em mufla por 2 horas a 600°C. Após a calcinação, o sulfato de bário foi homogeneizado com gral de ágata, pesado e reservado para determinação da razão isotópica (KNOLLER *et al.*, 2004).

A determinação da razão isotópica $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ($\delta^{34}\text{S}_{\text{so}_4}$) foi realizada após a conversão do sulfato de bário (BaSO_4) a SO_2 utilizando a técnica de combustão em fluxo contínuo acoplada ao espectrômetro de massa de razão isotópica (modelo Finnigan MAT delta S, marca Thermo Scientific). Para isso, uma alíquota entre 350-370 μg de sulfato de bário foi pesada num cadinho de zinco e uma pequena porção de agente oxidante (V_2O_5) foi adicionada. A medida isotópica de enxofre foi efetuada em duplicata, com um erro analítico de medida de $\pm 0,4\%$ e reportada com a notação $\delta^{34}\text{S}$ em partes por mil (‰) em relação ao padrão de *troilite Vienna Cañon Diablo* (VCD) (KNOLLER & SCHUBERT, 2010).

A determinação da razão isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}_{\text{so}_4}$) nas amostras de BaSO_4 foi realizada pela pirólise a 1450°C em um conversor em elevadas temperaturas (TC/EA) acoplado ao espectrômetro de massa (modelo Finnigan MAT delta plus XL, marca Thermo Scientific) com precisão analítica de $\pm 0,6\%$. Para isso, duplicatas de alíquotas de sulfato de bário entre 350-370 μg foram pesadas em cadinho de prata. Os resultados da medida isotópica de oxigênio são reportados com a notação $\delta^{18}\text{O}$ em partes por mil (‰) em relação ao padrão de água de Viena (VSMOW – *Vienna Standard Mean Ocean Water*) (LONSCHINSKI *et al.*, 2004).

6.4.6. Razão isotópica do $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ no sulfeto das rochas e sedimento

A caracterização isotópica $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ($\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfeto}}$) do sulfeto das rochas e sedimento foi realizada através de uma extração sequencial dos sulfetos volatilizados por acidificação. Este método consiste numa destilação fracionada descrita por Knoller *et al.* (2004). A finalidade deste método é diferenciar o sulfeto bacteriano/biogênico do sulfeto pirítico/geogênico. Para extração dos sulfetos bacterianos utiliza-se o método de solubilização

por acidificação, sendo o enxofre extraído nessa etapa denominado AVS (*Acid Volatile Sulfide*). Os sulfetos presentes na pirita geogênica são extraídos utilizando-se o cromo (II) como agente redutor, sendo que o enxofre extraído dessa forma é denominado enxofre redutível por cromo – CRS (*Chromium Reducible Sulfur*) (KNOLLER *et al.*, 2004). O sulfeto extraído é convertido a sulfato e analisado no espectrômetro de massa como descrito no tópico anteriores para as análises isotópicas do sulfato presente nas amostras de água.

6.4.7. Avaliação da consistência dos dados – Erro analítico

Em uma análise hidroquímica completa, a concentração total dos íons positivos (cátions) deve ser aproximadamente igual à concentração dos íons negativos (ânions). O desvio percentual deste equilíbrio é definido Balanço Iônico. A avaliação de consistência dos dados hidroquímicos se fundamenta no Balanço Iônico da solução para avaliar o erro analítico, através da equação 37 (APPELO & POSTMA, 2005):

$$\text{Erro Analítico (\%)} = \left(\frac{|\sum \text{cátions}| - |\sum \text{ânions}|}{|\sum \text{cátions}| + |\sum \text{ânions}|} \right) \times 100 \quad (37)$$

Para Holland e Turetian (2004) a análise pode ser considerada como correta com um coeficiente de erro inferior a 10%. Custodio e Llamas (1983) sugerem que os maiores erros do balanço iônico podem estar associados a águas com baixa condutividade e concentrações muito baixas dos elementos. Por este motivo, propuseram o erro prático permitido em relação à Condutividade Elétrica, conforme a tabela 6.

Tabela 6: Erro prático permitido em relação à Condutividade Elétrica, segundo Custodio e Llamas (1983).

Condutividade Elétrica ($\mu\text{S/cm}$)	50	200	500	2000	>2000
Erro permitido (%)	30	10	8	4	<4

A somatória dos cátions e ânions e o respectivo balanço iônico das amostras foram obtidos na modelagem hidrogeoquímica realizada com o software PHREEQC (PARKHURST & APPELO, 1999).

6.4.8. Interpretação de análises químicas – métodos gráficos e estatísticos

A interpretação de análises químicas podem ser simplificados através de gráficos e diagramas, que tem como objetivo ressaltar as relações e as variações entre os íons. Desta forma, as amostras podem ser agrupadas por similaridade. Basicamente os métodos de avaliação hidroquímica são divididos em dois grupos: (i) métodos gráficos (diagramas): *Piper e Stiff*, elaborados no programa “Qualigraf” da Fundação Cearense de Meteorologia e (ii) métodos estatísticos (multivariados): Análise de agrupamentos – *Cluster* e *Análise das Principais Componentes – APC*, elaborados no programa “Minitab”.

O diagrama de *Piper* é constituído por um triângulo equilátero ABC, cujos vértices representam as concentrações dos íons analisados, sendo utilizado para classificar e comparar os distintos grupos de águas quanto aos íons dominantes. Os Diagramas de *Stiff* apresentam as características hidroquímicas de apenas uma amostra por vez, porém de forma espacializada. As concentrações em meq/L são representadas por linhas paralelas e horizontais elaborando uma figura geométrica característica da amostra. As concentrações de cátions são plotados na esquerda do diagrama e as concentrações de ânions à direita (FETTER, 2001).

O uso de técnicas estatísticas multivariadas nos dados hidroquímicos tem como objetivo a determinação de grupos geoquímicos de águas subterrâneas semelhantes. A análise de agrupamento utiliza a similaridade entre os indivíduos para classificar hierarquicamente em grupos, considerando as variáveis de cada indivíduo (DAVIS, 1986). O método de agrupamento hierárquico realizado foi baseado numa matriz composta por linhas (pontos amostrados) e colunas (variáveis físico-químicas) utilizada para obter pares de maior similaridade. Para cada campanha de amostragem foi elaborada uma matriz de correlação composta por 16 variáveis e 20 amostras de água. A técnica aglomerativa utilizada foi “Complete linkage method” e como medida de separação entre as amostras utilizou-se a distância de “Pearson”. Segundo Johnson & Wichern (1992) a distância é nula quando as amostras apresentam a mesma variável e positiva quando diferem ao menos em um valor. Para eliminar o efeito escala dos diferentes valores de concentração das variáveis foi realizado a conversão dos valores para escores-padrão (z).

6.4.9. Especiação dos elementos químicos e Índices de Saturação dos minerais

Para os cálculos de especiação dos íons dissolvidos e os índices de saturação - SI dos minerais em cada amostra foi utilizado o programa PHREEQC (PARKHURST & APPELO, 1999). As simulações geoquímicas realizadas no programa PHREEQC se baseiam na determinação da forma termodinâmica mais estável por meio da consideração das constantes de equilíbrio envolvidas no sistema. O programa incorpora diversos cálculos geoquímicos baseados na associação iônica aquosa.

6.5. Elaboração de um modelo hidrogeoquímico conceitual

A elaboração do modelo conceitual hidrogeoquímico da MOU teve como objetivo sistematizar e integrar as informações mineralógicas, hidroquímicas e hidráulicas geradas no tratamento dos dados, com finalidade de se obter um entendimento do funcionamento dos aquíferos. Neste sentido, o modelo hidrogeoquímico conceitual da MOU foi elaborado levando em consideração: (i) a geometria dos *sites*, as características litológicas e estruturais; (ii) caracterização do perfil de alteração das rochas; (iii) nível freático e condutividade hidráulica e (iv) características hidroquímicas dos aquíferos (parâmetros físico-químicos, metais, sulfato, radioelementos, isótopos estáveis de ^{18}O e ^2H e trítio - ^3H).

As características litológicas dos aquíferos foram orientadas pelo mapeamento geológico, descrição dos perfis de sondagem durante a perfuração dos poços de monitoramento (ANEXO II e III) e dos perfis de sondagem realizados por Nordstrom *et al.* (1992), além de observações de campo. O mergulho preferencial (NW e NE) do fraturamento foi determinado segundo o relatório do IPT (1976). O primeiro relacionado à subsidência da caldeira, já o segundo relacionado ao soerguimento do maciço.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1. Mapa de isópacas e volume das pilhas de estéril

O mapa topográfico pré-operacional (1975) e o levantamento aerofotogramétrico (2010) permitiram a elaboração dos Modelos Digitais de Terreno - MDT's referente à fase pré-operacional e pós-operacional das atividades de mineração, respectivamente. No MDT gerado pelo mapa topográfico pré-operacional, ou anterior às atividades de mineração, é possível observar claramente os vales da bacia hidrográfica do Ribeirão das Antas (esquerda/oeste) e da bacia hidrográfica do córrego do Consulta (direita/leste) e o divisor de águas entre eles (Figura 24). No MDT gerado pelo mapa topográfico referente ao período pós-mineração é possível observar o vale do Consulta soterrado pelo BF4 e os canais de desvio das drenagens (Figura 25). Nestes mapas, as gradações topográficas do relevo são representadas através das diferentes tonalidades de cor, onde o topo de morro está representado em tons esverdeados, meia encosta e fundo de vales em tons de marrom. A diferença entre os dois MDT's forneceu o volume de material movimentado na cava da MOU e o volume que foi depositado no BF4 (Tabela 7).

Tabela 7: Volume de material movimentado na cava da MOU e BF4.

Local	Volume (m ³)	Área (m ²)	ha
Cava da MOU	40.807.259	1.038.550	103,8
BF4	14.099.497	658.175	65,8

Segundo os cálculos de volume realizados pela sobreposição dos MDT's, o volume retirado da cava da MOU foi de 40.807.259 m³, menor do que o avaliado por Cipriani (2002). Esta diferença pode ser em decorrência da pilha de estéril localizada no interior da cava da MOU, contabilizada como material removido pela mineração e não contabilizada no cálculo de volume utilizando MDT's. O volume calculado da pilha de estéril BF4 foi de 14.099.497 m³, acima do valor estimado por Cipriani (2002), uma vez que a área utilizada no cálculo também foi maior do que a estimada por Cipriani (2002). Além disto, as diferenças entre os valores estimados e calculados pela sobreposição de MDT's se deve à utilização de metodologias distintas na estimativa do volume.

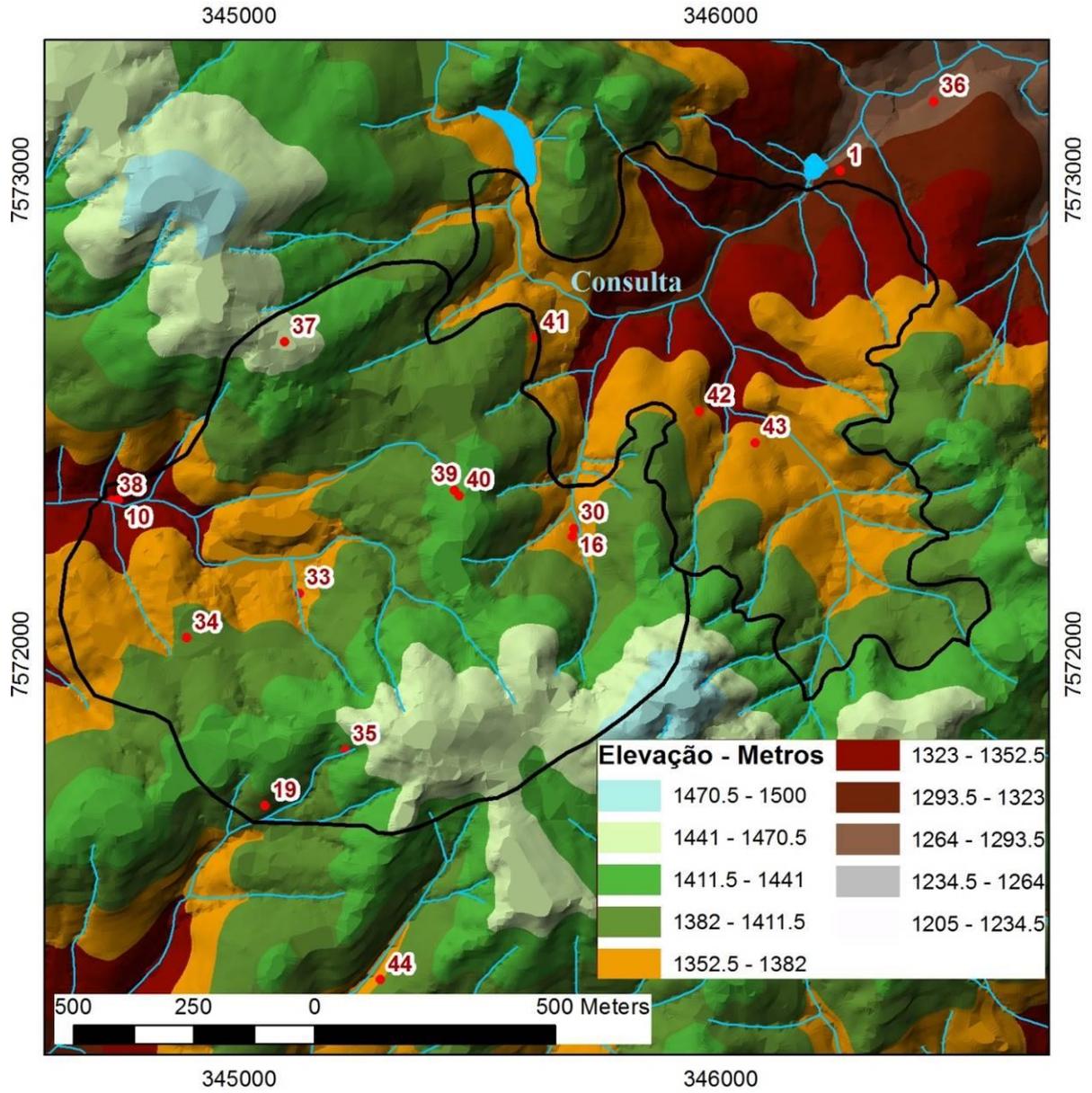


Figura 24: Modelo Digital de Terreno pré-operacional e drenagem original.

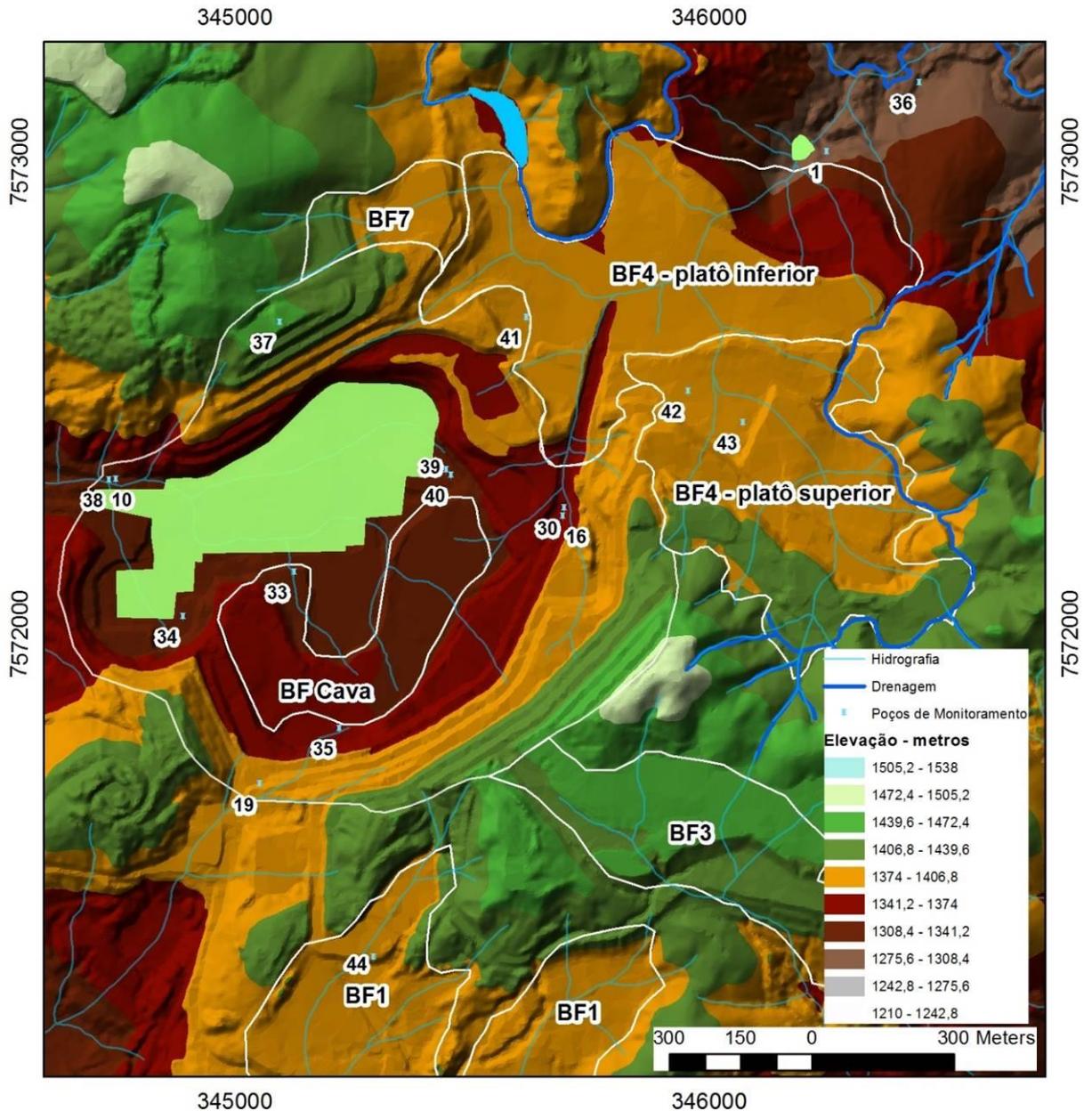


Figura 25: Modelo Digital de Terreno pós-operacional de mineração. Os canais de desvio das águas meteoricas no BF4 estão representados em azul escuro.

Os MDT's foram a base para elaboração dos mapas de isópacas. O mapa de isópacas, elaborado a partir da sobreposição dos MDT's, permitiu dimensionar e quantificar as alterações topográficas provocadas pela mineração durante a movimentação de solo e rocha. No mapa de isópacas (Figura 26) as curvas de contorno (isolinhas) conectam locais de mesma espessura. Na cava da MOU as isolinhas indicam os locais onde ocorreram as movimentações de solo/rocha enquanto que na pilha de estéril BF4 as isolinhas representam a espessura do depósito de material rochoso. A espessura da pilha de estéril BF4 no platô superior foi de cerca de 30 a 35 metros enquanto que no platô inferior a espessura chega a 65

metros. As maiores espessuras ocorrem exatamente nos mesmos locais onde percorriam a drenagem natural do córrego do Consulta e seus afluentes. Na cava da MOU as operações de lavra chegaram a remover cerca de 125 metros de profundidade de material de decapagem e rochoso.

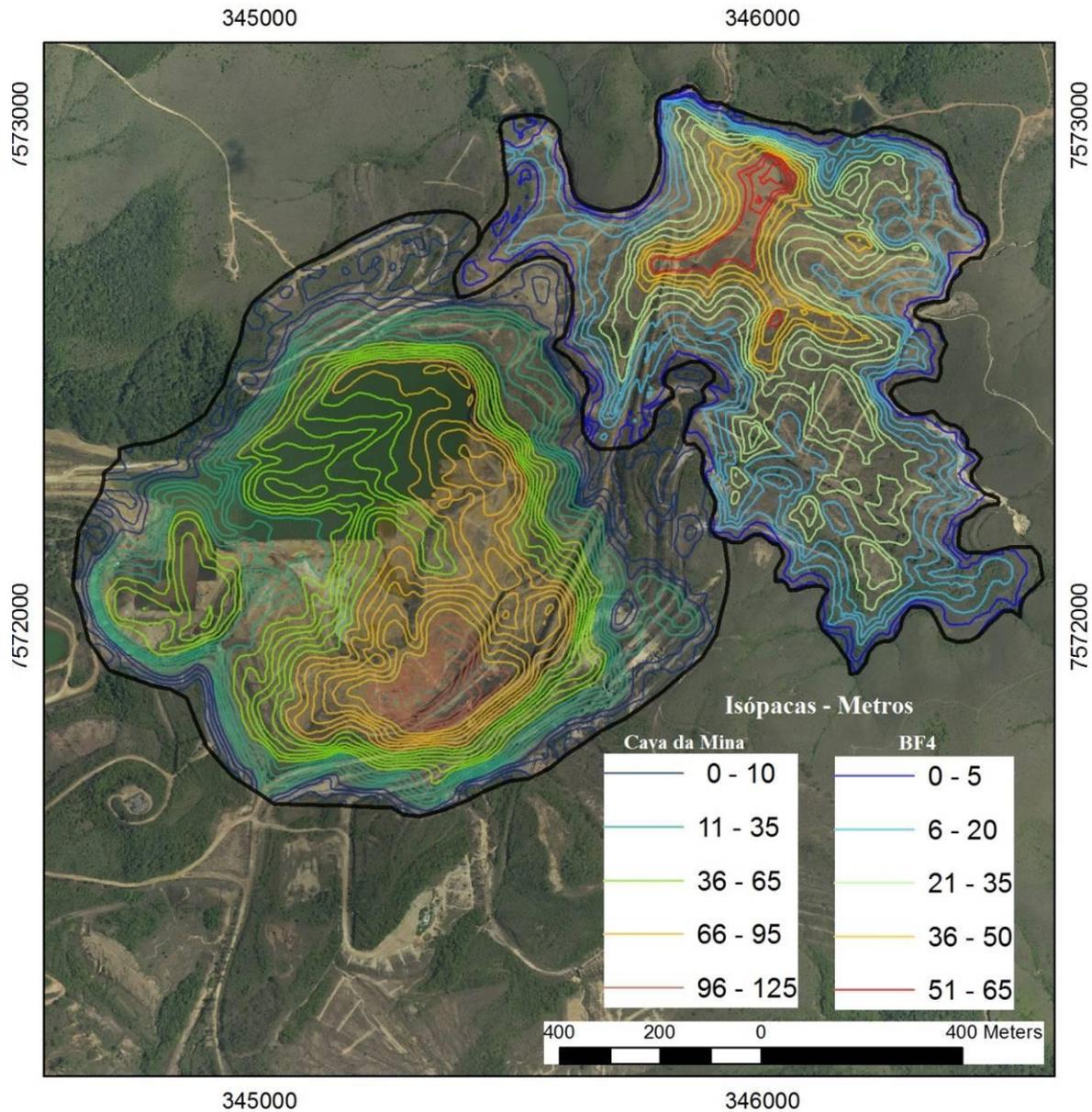


Figura 26: Mapa de isópacas da cava da MOU e BF4

7.2. Mapa radiométrico (Gama terrestre)

As rochas são mais ou menos radioativas, dependem do seu teor de urânio e tório e de seus filhos. A radioatividade é um processo natural, onde os isótopos radioativos decaem, emitindo radiação. A instabilidade dos átomos está associada a um excesso de energia acumulada, que tende a ser liberada sob a forma de radiações. Nesse processo denominado decaimento, o átomo libera o excesso de energia e torna-se mais estável. A maior parte da energia liberada pelos radionuclídeos consiste em partículas alfa, beta e gama. Os raios gamas por serem destituídos de massa possuem maior poder penetrante e são utilizados na maioria dos detectores convencionais de radiação (SILVA *et al.*, 2009).

O mapeamento radiométrico da MOU foi elaborado utilizando 2029 medidas de radiação (mGy/h) georreferenciadas, coletadas pelo detector móvel. Estes pontos foram plotados e interpolados em ambiente SIG para elaboração do mapa radiométrico (Figura 27). Tons amarelos são acima de 1mGy/h.

No mapa radiométrico os valores mais elevados ocorrem no interior da MOU, associados às brechas vulcânicas e rochas adjacentes. A ausência da cobertura do manto de alteração nesta região, deixando a rocha exposta, favorece o aumento da radioatividade nesta região. Contudo, a pilha de estéril do corpo de minério E, depositada dentro da Cava, aparentemente vem funcionando como uma blindagem da radiação emitida pelas brechas vulcânicas.

Durante os eventos hidrotermais a percolação de gases sob alta pressão (vapor d'água + gases vulcânicos) provocou a mineralização do urânio após o resfriamento do fluido hidrotermal na matriz sienítica, aumentando a radioatividade destas rochas. Por outro lado, os fonólitos inalterados ou fracamente alterados pelas soluções hidrotermais apresentam menores concentrações de elementos radioativos. Este grupo de rochas pouco alterado se concentra na borda norte da MOU e algumas regiões da borda sul.

O BF4 apresentou diferentes faixas de radiação. O platô superior (porção sul do BF4), constituído principalmente por material de decapagem, apresentou valores mais baixos de radiação, enquanto que o platô inferior (porção norte do BF4), composto principalmente pelo estéril do corpo de minério B, apresentou valores de radioatividade próximos aos da cava da mina. Os baixos valores de radioatividade na região central do platô inferior da pilha de estéril BF4 podem estar ocorrendo devido a uma cobertura de solo argiloso de poucos centímetros de profundidade, depositados com o objetivo de dificultar a infiltração das águas de chuvas.

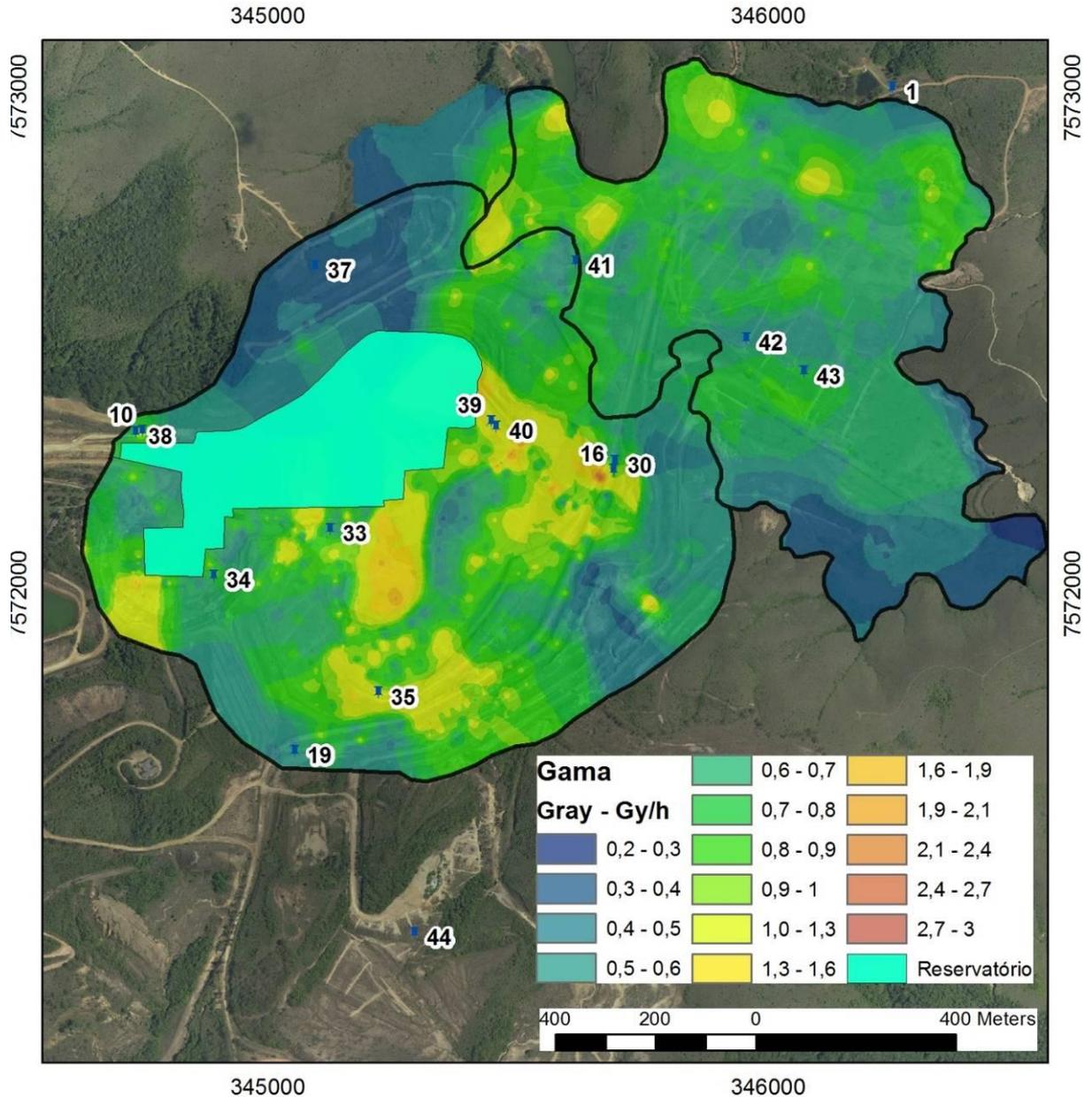


Figura 27: Mapa radiométrico da cava da MOU e pilha de estéril BF4.

O cruzamento do mapa radiométrico com o mapa geológico (WABER *et al.*, 1991) permitiu estimar a radioatividade máxima de cada litologia. Os poços de monitoramento PM39, PM40, PM16 e PM30 estão alinhados a uma estrutura com valores de radioatividade mais elevados. O PM33 e PM35 também encontram-se próximos a áreas de elevada radioatividade. Observa-se valores mais elevados nas brechas vulcânicas, seguidos pelas nefelina-sienitos. As demais litologias apresentaram menor radioatividade (Tabela 8).

Tabela 8: Variação da radioatividade gama terrestre em cada litologia da MOU e pilha de estéril BF4

Litologia	Pontos coletados	Média (mGy/h)	Max (mGy/h)
Brechas	446	1,81	3,06
Nefelina Sienito	251	0,93	2,16
Pseudoleucita	52	0,81	0,95
Diques ultrabásicos	2	1,16	1,27
Tinguaitos/brechas	128	0,71	1,34
Fonólitos	243	0,70	1,47
BF4 - Platô superior	445	0,69	0,94
BF4 - Platô inferior	523	0,73	1,47

Contudo, ressalva-se que para se obter um mapa radiométrico mais detalhado, que possibilite uma comparação melhor com a geologia da cava da MOU, é necessário um mapeamento geológico mais detalhado e utilizando detectores sensíveis que forneçam os espectros eletromagnéticos dos radionuclídeos.

7.2.Hidrodinâmica

7.2.1. Elaboração do mapa potenciométrico

A Tabela 9 apresenta a cota topográfica de poço, os valores de nível d'água nas três campanhas de monitoramento e o desvio padrão médio dos níveis d'água. De uma forma geral o nível d'água nos poços indica que a existência de aquíferos relativamente rasos excetuando os PM37, PM41 e PM44, onde o nível d'água se encontra abaixo de 17, 27 e 18 metros, respectivamente. Os poços de monitoramento apresentaram uma baixa variação no nível água, excetuando os PM10, PM33, PM37, PM38, PM43 e PM44 que apresentaram variações acima de um metro.

Os níveis d'água na primeira campanha apresentaram menor profundidade em relação à segunda e terceira campanha. O nível freático na segunda campanha, realizado no período da seca, apresentou maior profundidade. Os níveis intermediários do nível d'água nos poços de monitoramento na terceira campanha ocorreram logo após período de chuvas e conseqüentemente logo após o período de recarga dos aquíferos, contudo esta recarga não foi suficiente para o retorno do nível dos poços para as condições iniciais da primeira campanha.

Tabela 9: Variação da carga hidráulica (metros) nas três campanhas de monitoramento.

Poços	Cota topográfica (metros)	Profundidade (metros)			Carga Hidráulica (metros)			SD
		1	2	3	1	2	3	
1	1301,0	8,1	8,3	8,3	1292,9	1292,7	1292,8	0,08
10	1335,0	4,9	7,7	7,7	1329,8	1327,3	1327,3	1,32
16	1366,0	1,1	1,3	1,0	1364,9	1364,7	1365,0	0,10
19	1383,0	7,1	9,1	8,2	1375,9	1373,9	1374,8	0,73
30	1366,0	Jorrante	Jorrante	0,2	>1366,0	>1366,0	1365,8	0,07
33	1337,0	4,0	9,2	7,3	1333,1	1327,8	1329,7	2,15
34	1333,0	1,1	2,5	2,3	1332,0	1330,5	1330,8	0,65
35	1349,0	2,3	2,4	2,5	1346,7	1346,6	1346,6	0,08
36	1285,0	3,1	3,7	3,5	1282,0	1281,3	1281,5	0,28
37	1448,0	17,9	19,1	18,3	1432,9	1428,9	1429,8	1,24
38	1333,0	6,0	8,6	8,8	1327,1	1324,4	1324,2	1,87
39	1335,0	1,9	2,3	2,1	1333,1	1332,7	1332,9	0,15
40	1334,0	Jorrante	2,3	Jorrante	>1334,0	1331,7	>1334,0	0,86
41	1378,0	27,4	29,4	28,1	1351,6	1348,6	1349,9	0,92
42	1381,0	6,6	7,4	7,0	1374,5	1373,7	1374,0	0,30
43	1385,0	6,3	7,9	7,2	1380,4	1377,2	1377,8	1,03
44	1394,0	18,1	20,1	20,8	1377,7	1373,9	1373,2	1,63
Cava	1330,0	3,0	4,0	5,0	1327,0	1326,0	1325,0	1,50
BNF	1297,0	0,0	0,0	0,0	1297,0	1297,0	1297,0	0,00
Cons.	1376,0	0,0	0,0	0,0	1376,0	1376,0	1376,0	0,00

1 – Primeira campanha: de dezembro/2013 a janeiro/2014 (estação chuvosa)/ 2 – Segunda campanha: de julho a agosto 2014 (estação seca)/ 3 – Terceira campanha: de abril a junho 2015 (estação seca)/ SD - desvio padrão do nível freático entre as campanhas.

Os poços de monitoramento que apresentaram maior variação do nível foram o PM33, PM38, PM44, PM10 e PM37 situados na cava da mina e arredores. A diminuição do nível d'água nestes poços de monitoramento pode ter ocorrido devido o contínuo rebaixamento da lâmina d'água do reservatório da MOU, provocado pelo constante bombeamento de águas ácidas para tratamento. Este bombeamento vem rebaixando o nível de base local e consequentemente do nível d'água nos aquíferos ao redor do reservatório. O PM43 localizado no BF4 também apresentou uma variação significativa em relação a primeira campanha. Estes poços de monitoramento apresentaram desvio padrão médio do nível freático acima de um metro, ocasionando uma maior alterações entre a zona saturada e não saturada dos aquíferos.

Os poços de monitoramento PM30 e PM40 apresentaram características jorrantes na primeira campanha. Estes poços de monitoramento possuem sessão filtrante localizada entre 18 a 24 e 30 a 48 metros de profundidade, respectivamente, e podem estar sendo influenciados pelo aquífero formado nas plataformas superiores do BF4. A diminuição dos níveis d'água dos poços PM42 e PM43 na segunda e terceira campanha podem ter

influenciado na diminuição do nível freático nos poços PM30 e PM40, que deixaram de ser jorrantes.

O conjunto de níveis d'água dos poços monitorados permitiu elaborar a superfície potenciométrica do aquífero em cada campanha de amostragem. A Figura 28 apresenta os mapas potenciométricos elaborados em cada uma das três campanhas a partir da interpolação do nível d'água dos poços monitorados, além do respectivo histograma de distribuição de frequência destes níveis d'água em cada mapa potenciométrico. A campanha 1 apresentou uma carga hidráulica média (1355,0 metros), máxima (1432 metros) e mínima (1282,0 metros) ligeiramente superior as outras duas campanhas. Sendo que a campanha 2 foi realizada com os aquíferos em condições mais rebaixadas, a diferença dos maiores níveis potenciométricos entre as campanhas foi de 4 metros.

Apesar de alguns poços apresentarem variações significativas do nível freático (acima de 1 metro) durante as três campanhas de monitoramento, os mapas potenciométricos gerados pela ferramenta de interpolação do software Arcgis denominada *Inverse Distance Weighting* - IDW apresentaram alterações sutis. Isto sugere que as variações acima de um metro não provocaram alterações nas direções preferenciais dos fluxos subterrâneos de uma forma geral. Contudo, numa escala mais detalhada em áreas específicas, estas variações acima de um metro podem influenciar na mineralização das águas subterrâneas devido a alteração na zona saturada e não saturada.

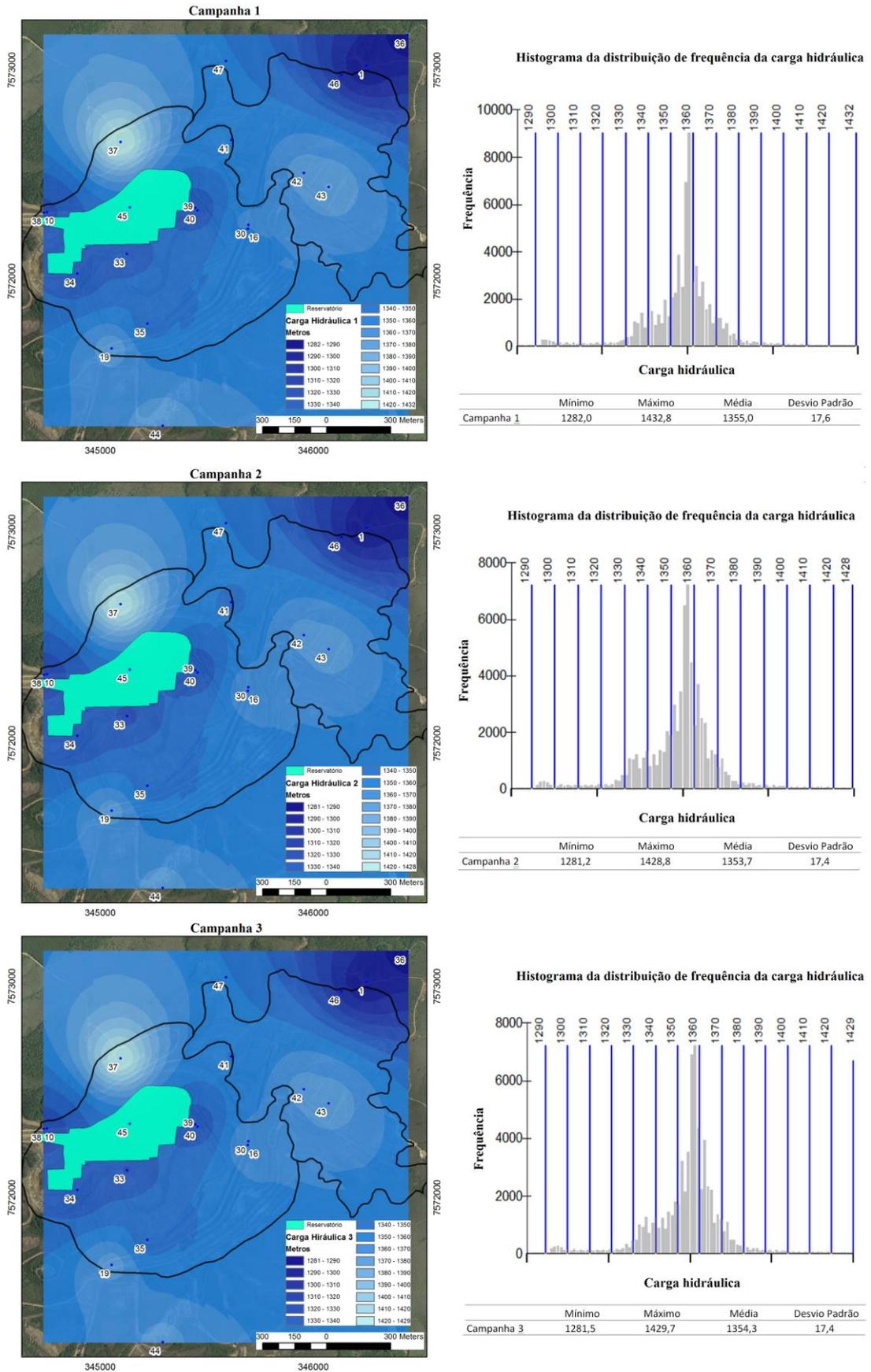


Figura 28: Mapa potenciométrico e histograma de distribuição de frequência da carga hidráulica nas três campanhas de monitoramento.

De uma maneira generalizada, o mapa potenciométrico do sistema cava da MOU e pilha de estéril – BF4 foi elaborado utilizando os valores médios das três campanhas juntamente com as curvas de nível do terreno (Figura 29). Os pontos de localização dos poços de monitoramento indicam a altitude do terreno e a profundidade do nível d'água neste local.

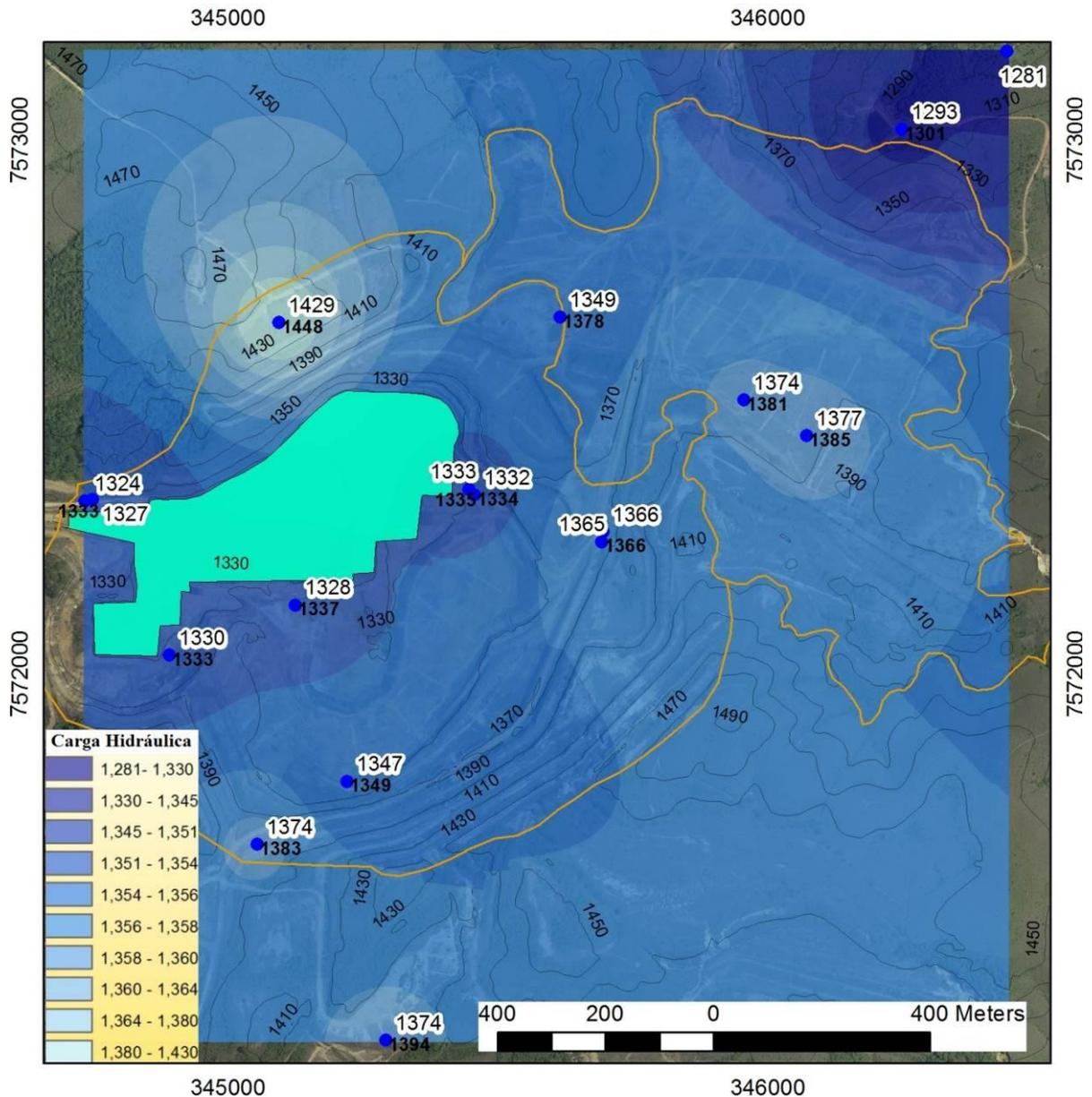


Figura 29: Superfície potenciométrica plotadas sobre as curvas de nível (cota altimétrica em negrito). Localização dos poços de monitoramento indicando valores altimétricos e o valor médio do nível d'água.

A superfície potenciométrica do aquífero acompanha a superfície topográfica. As maiores cargas hidráulicas ocorrem nas regiões de maiores altitudes topografias, delimitada na borda norte da cava da MOU pelo poço PM37, na borda sul da cava da MOU pelos poços PM19 e PM 44 e no platô superior do BF4 (porção sul do BF4) pelos poços PM42 e PM43.

O aquífero formado na plataforma superior do BF4 (PM42 e PM43) exerce carga hidráulica e direciona o fluxo d'água tanto no sentido da cava da mina quanto no sentido da BNF, delimitando um divisor de bacias hidrogeológicas.

Os perfis dos poços de monitoramento plotados sobre o mapa potenciométrico indicam locais onde ocorrem os aquíferos porosos, formados pela cobertura de solo, e os locais de ocorrência dos aquíferos fraturados. As regiões da cava da MOU onde houve o decapeamento o aquífero fraturado encontram-se em contato direto com a atmosfera. A pilha de estéril BF4 pode ser caracterizada como um aquífero extremamente poroso sobre o solo residual natural. O mapa potenciométrico sugere que a zona saturada pode ocorrer tanto no manto de alteração quanto no sistema fraturado.

7.2.2. Cálculo da condutividade Hidráulica – K

A condutividade hidráulica – K foi calculada seguindo os procedimentos descritos nos trabalhos de Aragon e Robbins (2009 & 2011) e utilizando as equações propostas por Hvorslev, 1951 – Full Ellipsoid (equação 35, ver cap. 6.3) e Muskat, 1937 – Radial Flow (equação 36, , ver cap. 6.3).

O método tem uma série de limitações práticas, os resultados podem ser influenciados pelos efeitos da capilaridade, uma vez que pouca água está envolvida no processo de purga. Dada a típica taxa de amostragem máxima autorizada de 0,5 L/min ou menos, em ambientes de alta condutividade, pode-se não ser possível discernir com precisão a quantidade de rebaixamento. Entretanto, de um ponto de vista prático, espera-se uma taxa de bombeamento suficientemente elevada para minimizar a duração da amostragem, dentro das variações aceitáveis do nível estático. Desta forma, o método parece aplicável acima de uma condutividade hidráulica superior a 10^{-8} m/s (HENEGBRY & ROBBINS, 2000). Robbins *et al.* (2009) sugeriram que este método era aplicável para valores de condutividade um pouco maiores que 10^{-6} m/s e até os limites de 10^{-3} a 10^{-2} m/s.

Contudo, segundo Johnson *et al.* (2008), o cálculo da condutividade pelo método do controle estacionário do nível d'água durante o bombeamento de baixa vazão é um método conveniente para monitorar mudanças nos valores de condutividade hidráulica. Trata-se de um método prático e pode ser utilizado para auxiliar na avaliação das alterações na geoquímica da água subterrânea. Tal método também seria um meio de reduzir o esforço e o custo associados com a realização de investigações de área impactadas e remediadas. Os valores de

condutividade calculados usando esta abordagem podem melhorar a amostragem da qualidade da água e evitar a necessidade de *slug*-testes em uma fase subsequente de investigação (BOUWER 1989; BINKHORST & ROBBINS 1998).

Robbins *et al.* (2009) demonstraram que os resultados de condutividade hidráulica obtidos pelo bombeamento de baixa-vazão, controlando o estado estacionário do nível d'água, foram estatisticamente equivalentes aos resultados de condutividade calculados pelo *slug*-test nos mesmos poços, com base em uma análise de variância. Os autores concluíram que os resultados eram altamente reprodutíveis na aplicação prática.

Desta forma, os valores de condutividade hidráulica para os poços da MOU foram calculados utilizando os parâmetros hidrodinâmicos levantados na terceira campanha de amostragem. Os cálculos foram realizados considerando o modelos *full elipsoide* e *radial flow* (Tabela 10). Os valores encontrados variaram de: $2,27 \times 10^{-6}$ a $1,51 \times 10^{-5}$ m/s (Radial Flow) e $2,42 \times 10^{-6}$ a $1,79 \times 10^{-5}$ m/s (Full Ellipsoid). Os valores de K calculados pelo método *full elipsoide* apresentaram valores ligeiramente superiores do que os valores de K calculados pelo método *radial flow*.

Os resultados demonstraram que os valores de condutividade hidráulica obtidos pelo bombeamento de baixa-vazão condizem com os valores propostos por Freeze & Cherry (1979) para os aquíferos formados por rochas ígneas fraturadas e metamórficas. Segundo a classificação proposta pela CPRM (DINIZ, 2014), em função dos valores de condutividade 10^{-5} a 10^{-6} m/s, os aquíferos da MOU podem ser considerados de moderados a baixa produtividade de água. Além disto, os valores de condutividade hidráulica - K calculados para os poços da MOU coincidem com valores sugeridos por outros autores na área de estudo, utilizando poços de monitoramento desativados e empregando diferentes métodos.

Nos estudos realizados por Holmes *et al.* (1992) na cava da MOU antes do enchimento do reservatório de águas, através de ensaios em piezômetros ficou demonstrado que a condutividade hidráulica, assim como a porosidade, tende a diminuir com a profundidade. Contudo, nas regiões mais profundas, cerca de 100m de profundidade, é possível encontrar locais com elevado fraturamento que ocasionaram zonas de elevada condutividade hidráulica. Segundo Holmes *et al.* (1992) determinou valores de K que variaram de 1×10^{-3} a 1×10^{-9} m/s. Em profundidades entre 4 a 10 metros abaixo da superfície do terreno, os valores de K foram elevados devido o fraturamento das rochas (10^{-3} m/s). Os níveis piezométricos nesta faixa respondiam rapidamente a eventos pluviométricos e individuais. De 10 a 96 metros abaixo do nível da superfície do terreno os valores de K variaram de 10^{-5} a 10^{-7} m/s e mostraram uma tendência de diminuir com a profundidade,

atingindo valores de 10^{-9} m/s. Contudo, entre 96 a 124 metros da superfície do terreno, provavelmente em torno de 110 metros, foram encontrados valores mais elevados de K (10^{-5} m/s), provavelmente associado a intersecção de fraturas e consequentemente aumento do fluxo de água. Neste trabalho ficou caracterizado, nas cotas inferiores da cava, a existência de fluxos ascendentes verticais.

Tabela 10: parâmetros monitorados utilizando no cálculo da K durante a 3ª campanha.

Poços	NA	NA	H	L	Vazão	K	K	K	K
	est.	din.				(m/s)	(m/s)	(m/ano)	(m/ano)
	m	m	cm	cm	ml/min	Radial	Full	Radial	Full
1	8,50	8,43	7	400	155	6,1E-06	7,4E-06	189,7	231,4
10	7,02	6,91	11	400	400	9,8E-06	1,2E-05	303,9	379,5
16	1,26	1,15	11	200	280	1,3E-05	1,5E-05	410,6	460,3
19	8,39	8,33	6	400	120	6,4E-06	6,7E-06	198,1	209,0
30	0,00	18,00	18	600	375	4,8E-06	5,0E-06	149,0	156,8
33	7,48	7,33	15	400	400	8,1E-06	9,0E-06	250,7	278,7
34	2,78	2,72	6	400	115	5,7E-06	6,4E-06	176,7	200,3
35	2,63	2,51	12	200	370	1,5E-05	1,8E-05	469,7	556,8
36	3,58	3,47	11	400	400	1,0E-05	1,2E-05	317,3	379,5
37	18,36	18,25	11	1400	415	3,9E-06	4,5E-06	121,3	140,6
38	9,01	8,94	7	600	155	5,0E-06	5,4E-06	155,8	166,4
39	2,38	2,23	15	750	375	4,1E-06	5,0E-06	128,5	156,5
40	0,67	0,63	4	1800	100	2,3E-06	2,4E-06	70,6	75,3
41	28,39	28,23	16	1300	335	2,3E-06	2,7E-06	72,2	83,0
42	7,22	7,07	15	1000	445	4,2E-06	4,7E-06	131,3	146,5
43	7,38	7,28	10	1300	400	4,4E-06	5,1E-06	137,2	158,6
44	21,07	21,00	7	1200	250	3,8E-06	4,9E-06	117,3	151,5

Os estudos técnicos realizados pelo Consórcio Geotech-SRK (2005) também confirmaram a existência de zonas com intenso fraturamento onde foram encontradas condutividades hidráulicas de até 2×10^{-5} m/s, através de fraturas pouco espaçadas. Franklin (2009) utilizando permeâmetro de Guelph, determinou valores de $2,06 \times 10^{-6}$ a $7,51 \times 10^{-5}$ m/s para as camadas mais superficiais no BF4.

Sendo assim, após certificação de que os valores de condutividade hidráulica calculados pelo método de controle do nível estacionário eram válidos e se encaixavam na faixa esperada para a região da MOU, foi elaborado o mapa de condutividade hidráulica, através da interpolação dos resultados (Figura 30).

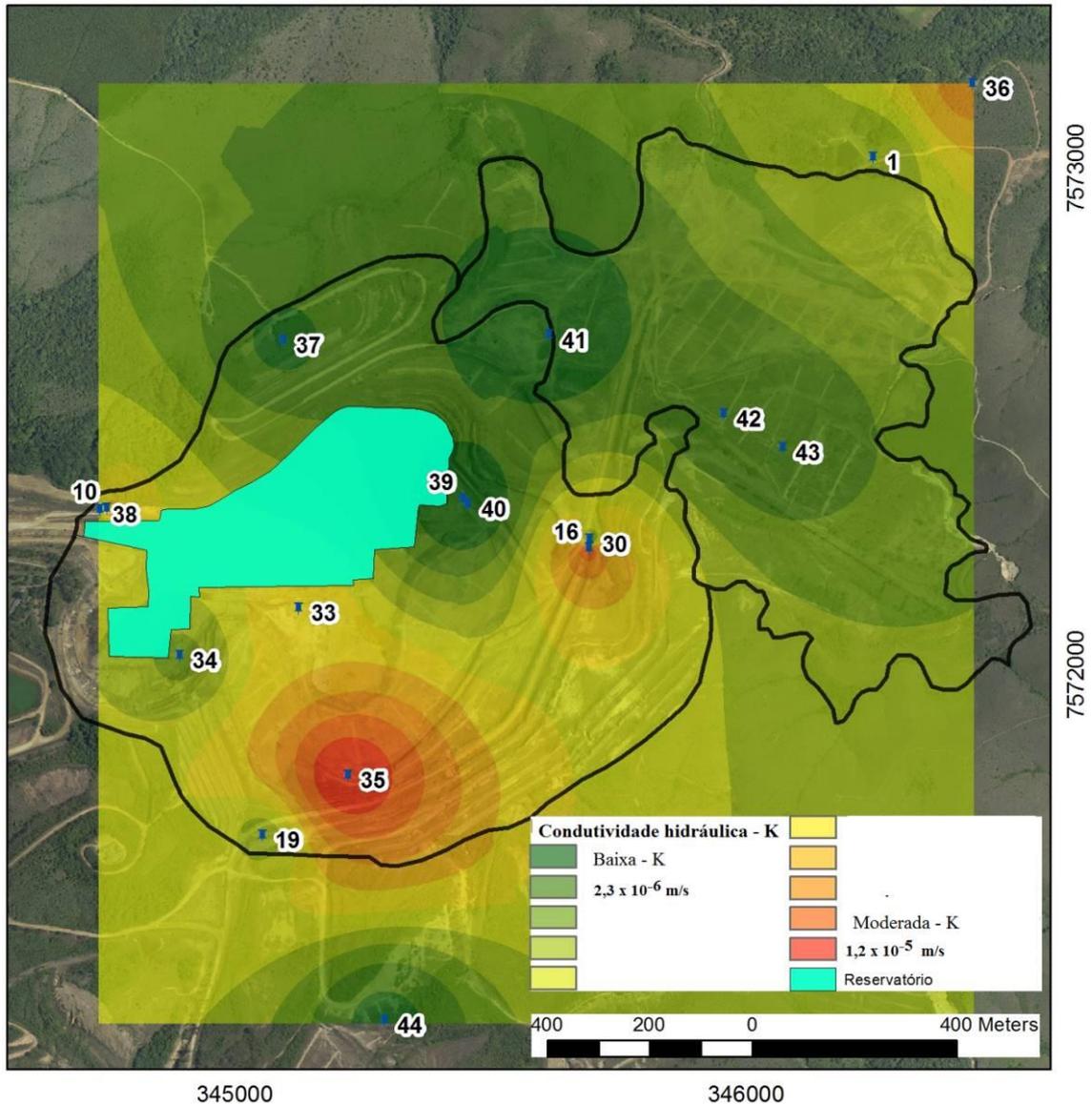


Figura 30: Mapa da condutividade hidráulica dos poços monitorados na MOU e pilha de estéril BF4.

Os poços com maiores valores de condutividade (PM35, PM16 e PM33) se encontram no interior da cava da mina, possuem aquíferos rasos e se encontram na região das brechas vulcânicas e elevado fraturamento. Os poços de monitoramento PM10 e PM36 apesar de não estarem localizados nas regiões de alteração hidrotermal, apresentaram valores mais altos do que os demais, provavelmente devido a baixa profundidade e porosidade do aquífero. Os poços de monitoramento localizados no embasamento na pilha de estéril BF4 (PM41, PM42 e PM43) apresentaram baixa condutividade hidráulica quando comparadas com outras regiões da MOU. Os poços de monitoramento mais profundos PM37, PM40 e PM44 apresentaram os menores valores de condutividade hidráulica devido a maior profundidade da sessão filtrante.

7.3.Hidroquímica

7.3.1. Balanço iônico e erros nas análises químicas

O tratamento inicial realizado no conjunto de resultados das análises químicas foi o balanço iônico das 60 amostras (20 pontos de coleta em três campanhas) e determinação do erro analítico de cada análise. Do total destas 60 amostras cerca de 48% das amostras estão com erro analítico abaixo de 10%, 18% das amostras apresentaram erros entre 10 e 20% e apenas 4% das amostras apresentaram erros acima de 20%.

Contudo, considerando o erro analítico permitido em função da faixa de condutividade elétrica, de acordo com a equação 37 (ver capítulo 6.4.7) proposta por Custodio e Llamas (1983), do total de 60 amostras 20 amostras apresentaram valores acima do permitido (Tabela 11). Os valores em negrito são as amostras com erro acima do permitido naquela faixa de condutividade elétrica. A avaliação do balanço de carga mostrou uma alta variação entre os erros positivos (34,16%) e negativos (-36,25). Os erros negativos indicam maior presença de ânions, provavelmente devido aos íons sulfatos e ausência de metais não analisados. Os erros positivos indicam concentrações superiores de cátions ou erro analítico nas concentrações de ânions. A distribuição dos erros positivos e negativos em função da condutividade elétrica pode ser melhor observada na Figura 31, onde os maiores erros se encontram nas amostras de baixa condutividade elétrica, como por exemplo o PM19 e PM42.

Segundo Deutsch (1997), as principais causas do desequilíbrio iônico e aumento do erro analítico são: (1) Algum elemento químico foi negligenciado; (2) Erro laboratorial durante a execução das análises; (3) Utilização de amostras não filtradas contendo partículas na forma coloidal, que quando acidificada, podem dissolver-se na amostra; (4) Precipitação de mineral no recipiente de coleta da amostra, removendo constituintes do mineral na solução; (5) A espécie dissolvida do elemento ou composto não corresponde à espécie típica para fazer o cálculo do balanço iônico.

As águas subterrâneas da MOU são constituídas de diferentes elementos químicos próximos ou abaixo dos limites de detecção, o que acarreta um aumento na incerteza das análises. Especialmente em ambientes onde a DAM ocasiona uma acidificação das águas e favorece a solubilização de diversos metais considerados traços e não analisados neste trabalho. As diferenças das concentrações das espécies típicas destas amostras da MOU aumentam a complexidade das matrizes analisadas o que dificulta a obtenção de resultados exatos empregando métodos clássicos de análise. Como por exemplo nas análises de ânions a

técnica mais adequada seria a utilização de cromatografia de íons, não utilizada neste trabalho. Contudo, como o objetivo deste trabalho é utilizar somente os íons principais para se obter um conhecimento geral sobre os processos geoquímicos, optou-se em utilizar todas as amostras.

Tabela 11: Erro analítico das amostras em relação à condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

Poços	Campanha 1		Campanha 2		Campanha 3	
	Erro (%)	Cond.	Erro (%)	Cond.	Erro (%)	Cond.
PM1	2,25	4860	5,11	4400	12,33	3990
PM10	-5,01	118	-5,22	92	-8,54	83
PM16	-8,95	60	-11,84	53	-17,2	114
PM19	-32,8	44	-36,25	41	-15,69	37
PM30	-11,46	106	-7,98	95	-12,94	103
PM33	3,47	6670	11,95	6840	-8,72	6620
PM34	-9,08	406	0,53	373	22,58	362
PM35	-0,35	236	-4,7	157	-3,19	233
PM36	3,24	43	2,28	39	-9,25	52
PM37	8,66	13	-21,86	13	0,73	14
PM38	-12,2	1034	-6,84	595	-11,71	593
PM39	8,57	819	8,04	638	3,58	607
PM40	3,68	968	11,97	909	9,97	933
PM41	0,71	1650	6,73	1510	10,31	1365
PM42	-4,06	310	34,16	278	-10,03	253
PM43	14,79	116	17,08	85	9,91	97
PM44	10,47	276	6,83	250	-9,6	288
CAVA	4,64	1800	17,55	1920	5,57	1810
BNF	-0,43	1146	-19,26	1600	13,96	1146
CONS.	-1,07	11	-8,49	10	4,28	14

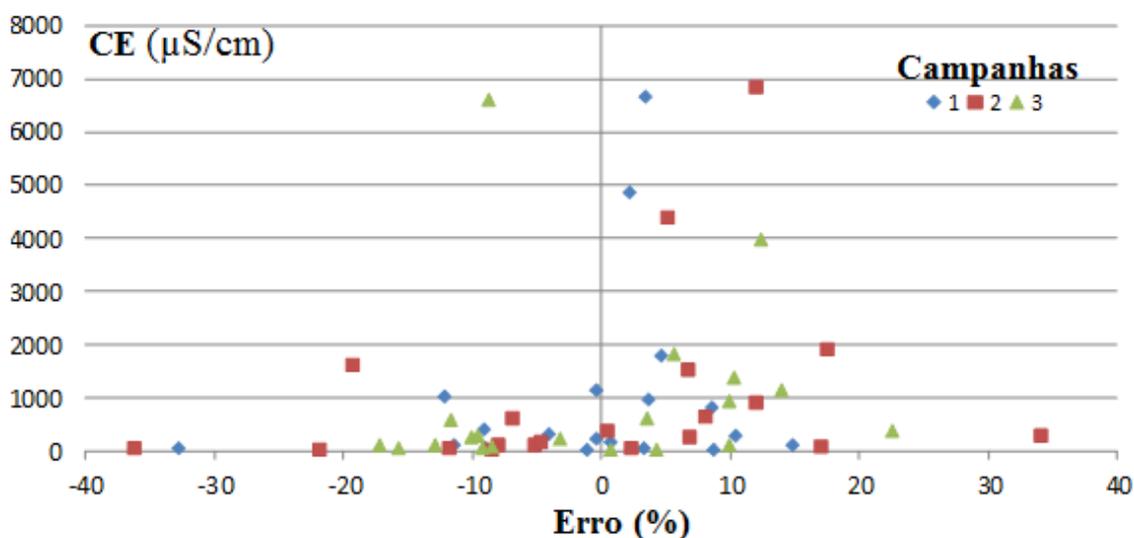


Figura 31: Distribuição dos erros positivos e negativos nas três campanhas de amostragem

7.3.2. Parâmetros físico-químicos das águas da MOU

A Tabela 12 apresenta a média, máxima, mínima e o desvio padrão de cada um dos parâmetros físico-químicos analisados em cada uma das três campanhas de amostragem, demonstrando a variação das amostras. Os resultados da análise dos parâmetros físico-químicos em cada amostra nas três campanhas estão nos Apêndices I e II.

Tabela 12: Média, máxima, mínima e o desvio padrão dos parâmetro físico-químico nas três campanhas de amostragem

Parâmetros	Campanha 1				Campanha 2				Campanha 3			
	Med	Min	Max	SD	Med	Min	Max	SD	Med	Min	Max	SD
CE	1034,3	11,0	6670,0	1095,5	994,9	10,2	6840,0	1129,5	935,6	13,8	6620,0	1025,3
pH	5,2	3,8	7,4	0,9	5,4	3,1	8,6	1,0	5,0	2,3	9,1	1,0
Eh	0,2	-0,2	0,5	0,1	0,2	-0,2	0,5	0,2	0,2	-0,2	0,5	0,2
OD	3,3	0,2	8,5	2,6	2,8	0,2	7,2	2,2	3,5	0,2	8,8	2,7

De uma forma geral, os poços de monitoramento apresentaram características físico-químicas muito diferentes entre si, com grandes faixas de variação entre os valores mínimos e os máximos de pH, CE, Eh e OD, demonstrado na Figura 30. No entanto alguns os poços de monitoramento apresentaram variação sutis nos parâmetros físico-químicos entre as três campanhas.

A maioria dos poços de monitoramento apresentaram características ácidas, com pH em torno de 5. Os poços de monitoramento com maiores acidez são PM01 e PM33, que apresentaram os valores em torno de 3, seguidos da BNF e CAVA com pH em torno de 4. Por outro lado, o poço de monitoramento PM38 apresentou características de águas básicas e manteve o pH acima de 7 em todas as campanhas. Os poços de monitoramento PM42, PM 43 e PM 44 são levemente acidificados.

Os poços de monitoramento PM1, PM33, PM38, PM40, PM41, PM42, PM43, PM44 apresentaram os valores mais baixos de oxigênio dissolvido (menor que 1 mg/L). Enquanto que, os poços de monitoramento PM16, PM36, PM37, CAVA, BNF e Consulta apresentam altos valores de oxigênio dissolvido, típicos de águas superficiais.

Entre os poços de monitoramento que apresentaram baixas concentrações de OD apenas as amostras PM38, PM40, PM41, PM42, PM43, PM44 apresentaram características redutoras, com valores negativos entre 0,0 a -0,2 (V). As amostras PM01 e PM33 apesar de apresentarem baixas concentrações de OD possuem características de ambientes oxidantes. Demais amostras apresentaram características de ambientes oxidantes, com valores de Eh entre 0,2 a 0,5 (V).

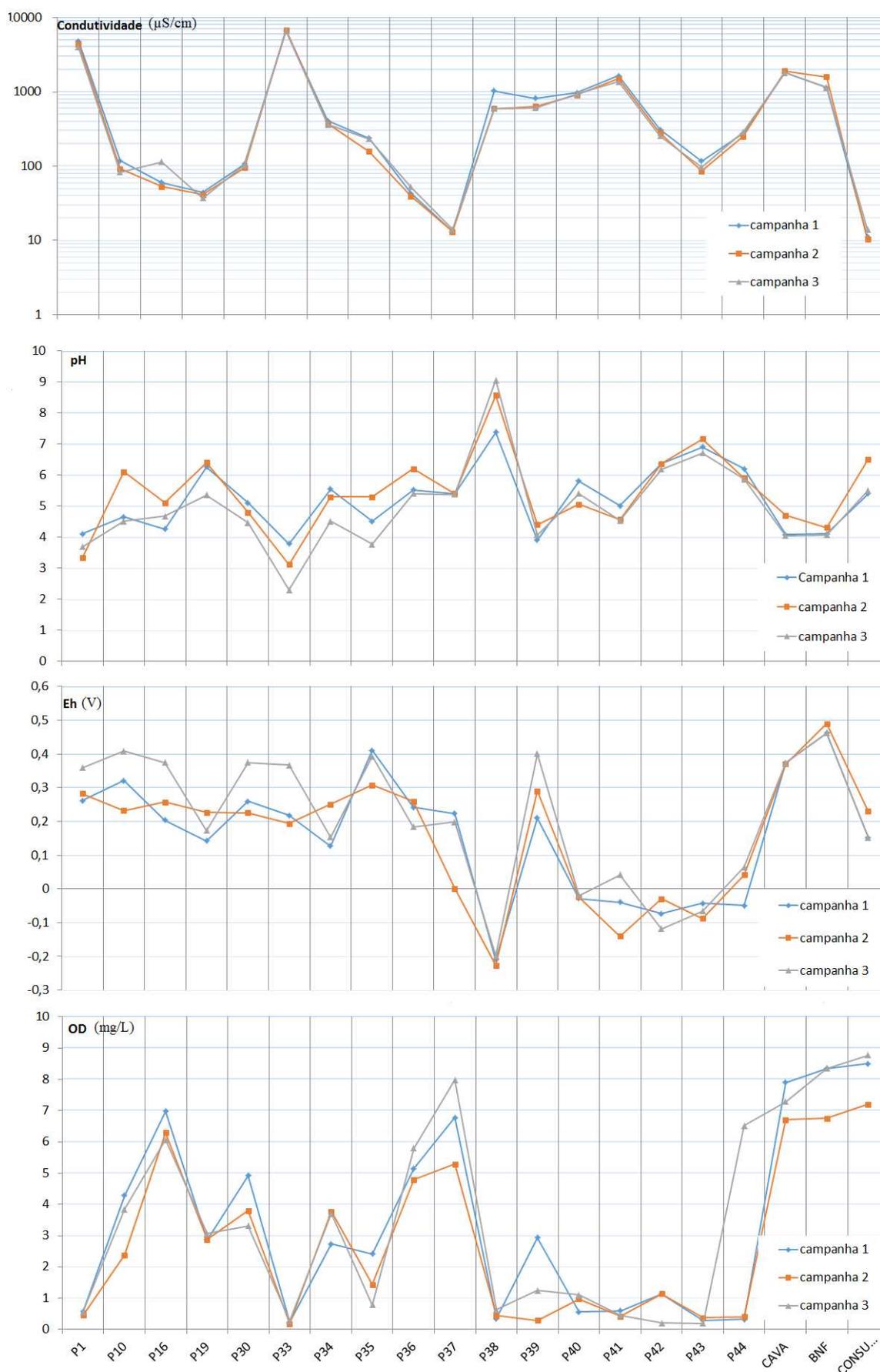


Figura 32: Principais parâmetros físico-químicos monitorados nas três campanhas de amostragem.

As amostras dos poços de monitoramento que apresentaram a maior condutividade elétrica, acima de 5000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, foram o PM01 e PM33 seguido dos poços de monitoramento PM38, PM39, PM40, PM41, CAVA e BNF que apresentaram condutividade em torno de 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Por outro lado os poços de monitoramento PM 10, PM16, PM36, PM37 e Consulta apresentaram valores mais abaixo de condutividade elétrica, em torno de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Os poços de monitoramento PM34, PM35, PM42 e PM44 apresentaram valores intermediários de condutividade em torno de 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

A Figura 33 representa a espacialização da média de OD, CE, pH e Eh das três campanhas de monitoramento. A espacialização dos parâmetros físico-químicos indicaram regiões com alta condutividade elétrica e elevada acidez no interior da cava da MOU (PM33) e na base da pilha estéril – BF4 (PM01). Os mapas também indicaram águas levemente ácidas e pouco afetadas pela DAM tanto na cava da MOU quanto na pilha de estéril BF4, demonstrando que os processos de DAM vem ocorrendo em diferentes intensidades nestes *sites*.

A falta da camada de solo residual, o elevado grau de fraturamento e porosidade das brechas vulcânicas aflorando na cava da MOU em contato direto com ar atmosférico e as águas meteóricas de circulação rápida, favoreceram a ocorrência de ambientes predominantemente oxidantes, acidificados e elevada condutividade elétrica. Exceto as amostras do PM37, localizado na borda norte da MOU, que indicaram águas levemente acidificadas e baixa condutividade elétrica, provavelmente associado a ocorrência de fonólitos pouco alterados pelos processos hidrotermais.

Diferente do PM01 que apresentou pH muito ácido, alta condutividade elétrica e ambiente oxidante, o aquífero formado na plataforma superior da pilha de estéril BF4 apresentou característica de ambiente redutor e levemente acidificado (PM42 e PM43). A sessão filtrante destes poços de monitoramento está localizada no embasamento da pilha de estéril. O PM43 amostrou na região de solo residual com características silte-argilosas, após atravessar uma cama de estéril de 4 metros, enquanto que o PM42 amostrou na rocha sã, logo abaixo do solo residual, após atravessar uma camada de 8 metros de estéril. Apesar da influência da pilha de estéril nas PM42 e PM43, o baixo contato com o oxigênio atmosférico na região de amostragem destes poços de monitoramento favoreceu a formação de um ambiente com caráter redutor. Os minerais presentes no solo residual se encontram em estágios avançados de intemperismo favorecendo a baixa mineralização das águas subterrâneas.

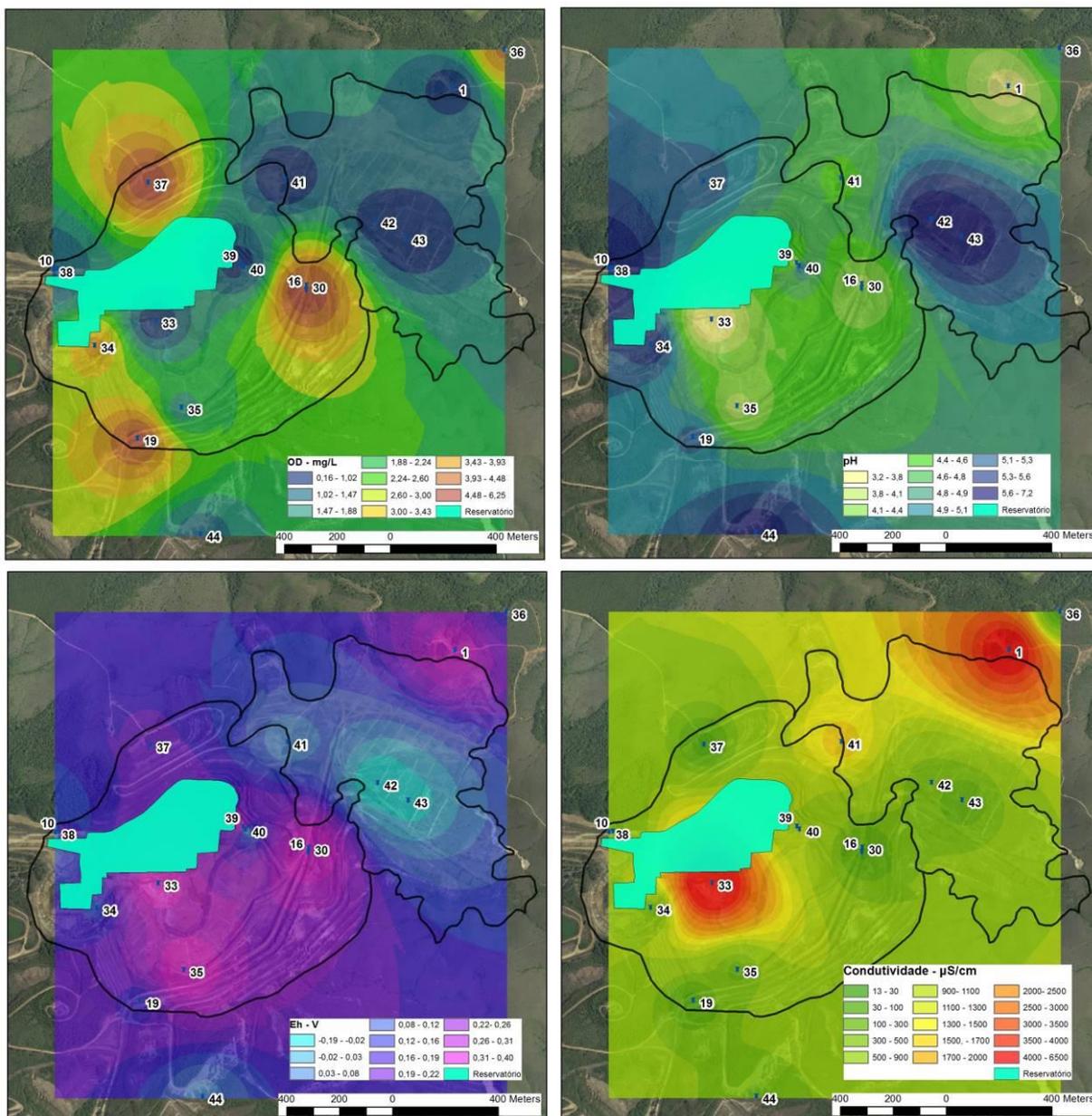


Figura 33: espacialização dos valores médios de OD, CE, pH e Eh dos poço de monitoramento.

7.3.3. Principais constituintes iônicos das águas coletadas na MOU

Apesar da variada composição química das rochas, os silicatos são predominantes e alguns íons entram em solução facilmente. Nas águas subterrâneas, a grande maioria das substâncias dissolvidas se encontra no estado iônico e alguns íons estão presentes em quase todas as águas, como por exemplo os metais alcalinos (Na^+ e K^+) e alcalinos terrosos (Mg^{2+} e Ca^{2+}), que estão ligados fracamente a estrutura dos silicatos, de modo que podem reagir facilmente com os prótons H^+ . Via de regra, os cátions Na^+ , Ca^{++} e Mg^{++} apresentam maior

solubilidade e mobilidade do que o K^+ , que devido seu comportamento geoquímico, possui maior capacidade de adsorção nas partículas sólidas dos aquíferos. Os íons Al^{3+} e Fe^{2+} possuem menor mobilidade e tendem a permanecer no solo (CUSTODIO E LLAMAS, 1983).

Os resultados das concentrações dos cátions e ânions analisados nas três campanhas estão no Apêndices III, IV, V, VI e VII. A Tabela 13 apresenta a média, máximo, mínimo e o desvio padrão de cada constituinte, nas três campanhas de amostragem.

Tabela 13: Média, máxima, mínima e o desvio padrão de cada elemento utilizando as três campanhas de amostragem

Elementos	Concentração	Média	Mínimo	Máximo	SD
Ca	mg/L	90,20	0,29	583,80	92,67
K	mg/L	17,96	1,90	81,76	60,79
Na	mg/L	1,29	0,04	8,39	8,21
Si	mg/L	13,59	2,67	71,71	8,85
Mg	mg/L	6,86	0,10	45,30	12,08
SO ₄	mg/L	884,41	0,00	8523,12	1320,78
F	mg/L	7,81	0,44	86,50	684,86
NO ₃	mg/L	0,94	0,01	6,37	4,19
HCO ₃	mg/L	5,23	0,00	61,40	7,87
Al	mg/L	94,58	0,00	1019,20	159,73
Fe	mg/L	62,18	0,00	1160,00	234,87
Mn	mg/L	36,50	0,01	369,78	134,28
Zn	mg/L	9,41	0,02	90,70	42,78
U	mg/L	2,82	0,00	29,67	11,13
Y	mg/L	2,68	0,00	35,00	7,79
Sr	mg/L	2,03	0,00	10,42	4,34
Ba	mg/L	0,08	0,02	0,62	1,08
Cd	mg/L	0,01	0,00	0,14	0,06
Pb	mg/L	0,06	0,00	1,11	0,11
Co	mg/L	0,05	0,00	0,43	0,16
Cr	mg/L	0,01	0,00	0,08	0,05
Ni	mg/L	0,04	0,00	0,53	0,08
V	mg/L	0,06	0,00	0,73	0,15
Zr	mg/L	0,05	0,00	0,80	0,14
As	µg/L	0,01	0,00	0,14	0,06
Mo	mg/L	0,06	0,00	0,97	0,11

Os principais metais que ocorrem em maiores concentrações são o Al, Fe, Mn e Zn, seguido dos elementos U, Y e Sr. Os elementos Cd, Pb, Co, Cr, Ni, V, Zr, As, Cu, Ti e Hg apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção na maioria das amostras, excetuando os poços PM01 e PM33, que devido aos baixos valores de pH favorece a solubilização de diversos elementos.

Dentre os principais cátions alcalinos e alcalinos terrosos, de origem do intemperismo dos silicatos, o elementos Ca^{2+} e K^+ foram os de maiores ocorrências. As

amostras apresentaram baixas concentrações de Na^+ e Mg^{2+} . A Figura 34 apresenta as concentrações destes cátions em cada amostra nas três campanhas de monitoramento realizada e a relação entre eles em cada amostra. Os poços de monitoramento PM01, PM33 e Cava da mina apresentaram as maiores concentrações destes elementos, da ordem de 500 mg/L, seguido pelos poços de monitoramento PM40 e PM41 que apresentaram cerca de 200 mg/L. As demais amostras apresentaram concentrações abaixo de 100 mg/L.

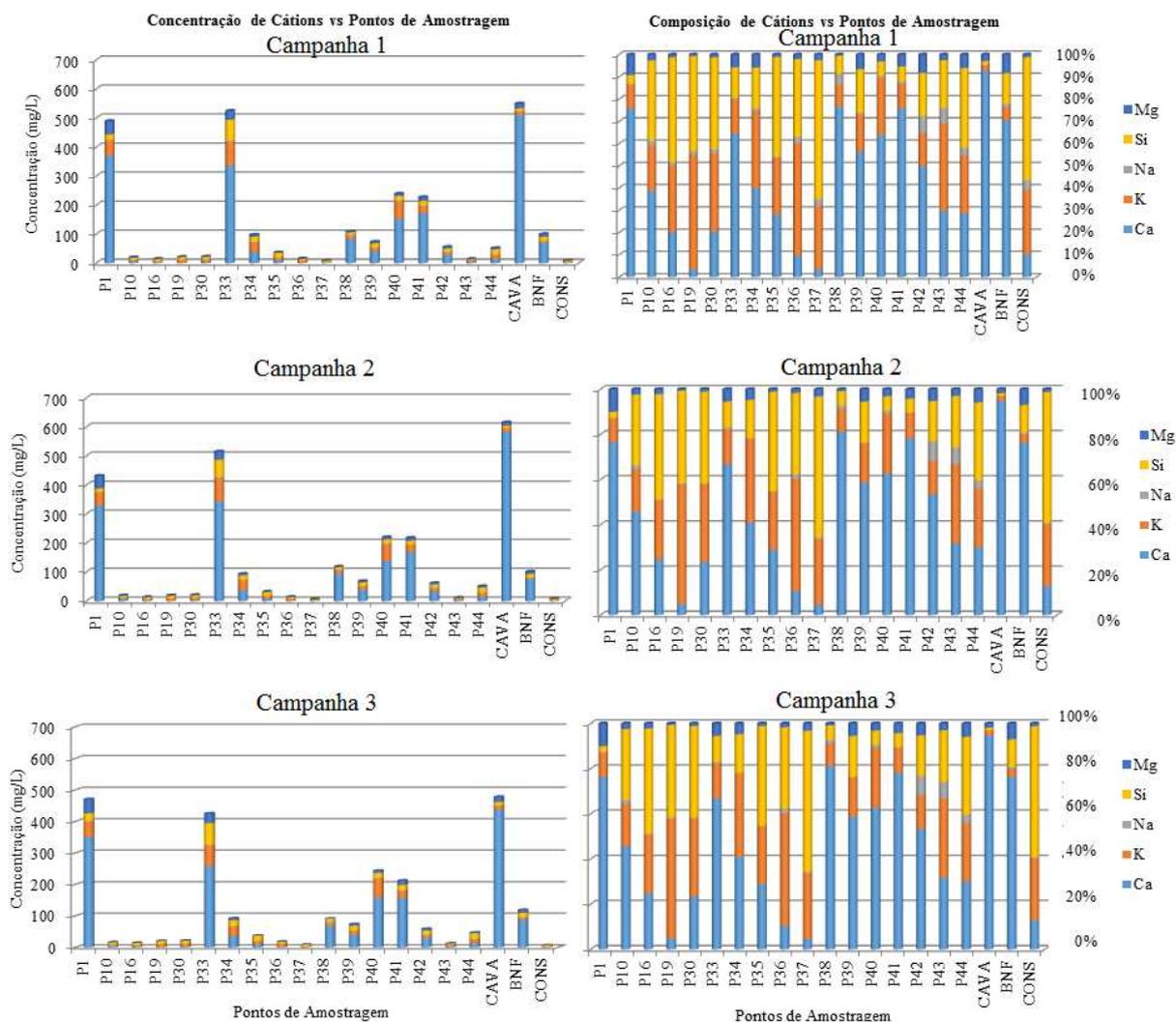


Figura 34: Concentrações de Mg, Si, Na, K e Ca (1ª coluna) e a proporção entre eles em cada campanha de amostragem (2ª coluna)

O Ca é metal alcalino terroso de maior ocorrência nas águas subterrâneas da MOU, provavelmente devido a alta solubilidade deste elemento nas rochas. Suas concentrações variaram de 0,3 a 580 mg/L no poços monitorados. Ocorre principalmente nos plagioclásios cálcicos, calcita, dolomita, apatita e fluorita.

O K é um metal alcalino com alta ocorrência nas águas da MOU, suas concentrações variaram de 1,9 a 81,76 mg/L nas amostras analisadas. Seus principais minerais fonte são K-feldspato, micas e pseudoleucitas.

A sílica (SiO_2) apesar de ser o principal constituinte das rochas não ocorre significativamente nas águas subterrâneas devido a alta estabilidade química na maioria dos minerais (CUSTODIO E LLAMAS, 1983). Apesar disto, as concentrações de silício nas águas subterrâneas da MOU variaram de 2,6 a 71,7 mg/L.

O Na e Mg ocorrem em menores concentrações quando comparados com outros metais alcalinos, as amostras apresentaram concentrações que variaram de 0,1 a 8,4 mg/L e de 0,1 a 45,3 mg/L, respectivamente. Os minerais fonte do Mg são magnetita, biotita, hornoblenda, clorita e olivinas. Os minerais fonte de sódio são plagioclásios cálcicos, feldspatóides (nefelina) anfibólios e piroxênios.

O principal ânion encontrado nas amostras de água, como esperado, foi o SO_4^{2-} , aparecendo em menores quantidade o F^- , HCO_3^- e NO_3^- . Exceto as amostras levemente acidificada a neutra, como no PM37, PM43 e Consulta, onde o íon HCO_3^- foi mais significativo do que o SO_4^{2-} . Apesar do pH acima de 7 no PM38 o íon SO_4^{2-} foi mais significativo. O F^- aparece com frequência porém em menores quantidades do que os demais ânions. As concentrações de Cl apresentaram valores abaixo do limite de detecção. A Figura 35 apresenta as concentrações destes ânions em cada amostra nas três campanhas de monitoramento e a relação entre eles em cada amostra.

Os poços de monitoramento PM01, PM33 apresentaram concentrações muito elevadas de sulfato, em torno de 8.000 mg/L. Em ordem decrescente, as amostras da BNF, Cava da mina, PM41 apresentaram concentrações de sulfato em torno de 1.000 mg/L, seguidos pelos poços PM40, PM38, PM39 e PM34 que apresentaram concentrações de sulfato entre 200 a 500 mg/L. As amostras dos PM19, PM37, PM43 e Consulta apresentaram baixa concentração de sulfato, com características de águas naturais não impactadas pela DAM. O SO_4^{2-} está relacionada à oxidação de sulfetos e lixiviação de minerais sulfatados.

A concentrações de F^- foram mais significativas nas amostras da BNF, PM41 e PM39, onde os valores de concentração variaram em torno de 30 a 80 mg/L. As amostras da Cava, PM35, PM38, PM40, PM42, PM44 apresentaram concentrações de F^- em torno de 4 a 10 mg/L. As amostras PM34, PM30, PM16 e PM01 apresentaram concentrações em torno de 1 a 4 mg/L. O principal mineral fonte do fluoreto (F^-) é a fluorita.

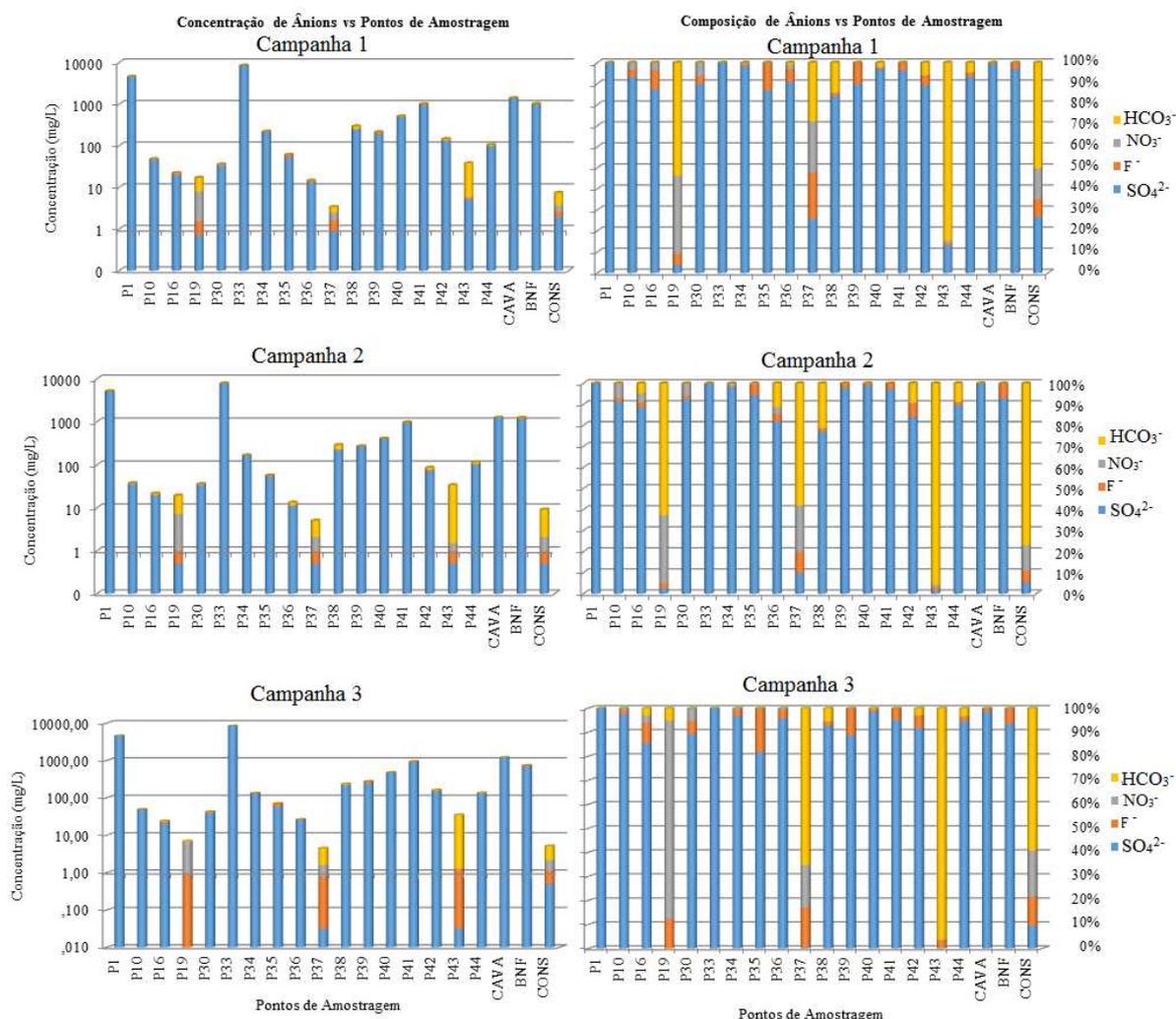


Figura 35: Concentrações dos ânions HCO_3^- , NO_3^- , F^- e SO_4^{2-} (1ª coluna) e a proporção entre eles em cada campanha de amostragem (2ª coluna)

A concentração de HCO_3^- depende da quantidade de gás carbônico e do pH principalmente e não ocorre em ambientes ácidos. Portanto, as concentrações de bicarbonato foram mais significativas nos PM19, PM37, PM38, PM43 e Consulta, onde os valores de pH são mais moderados.

O Nitrato (NO_3^-) ocorre em baixos teores, próximo a 1mg/L, exceto nos PM19 e PM30 que apresentaram concentrações de 6 e 2 mg/L, respectivamente. A principal fonte de nitrato é a oxidação de matéria orgânica.

Os principais metais encontrados nas amostras da MOU (Fe, Mn, Al, Zn) nas três campanhas de monitoramento e a relação entre eles estão descritos na Figura 36.

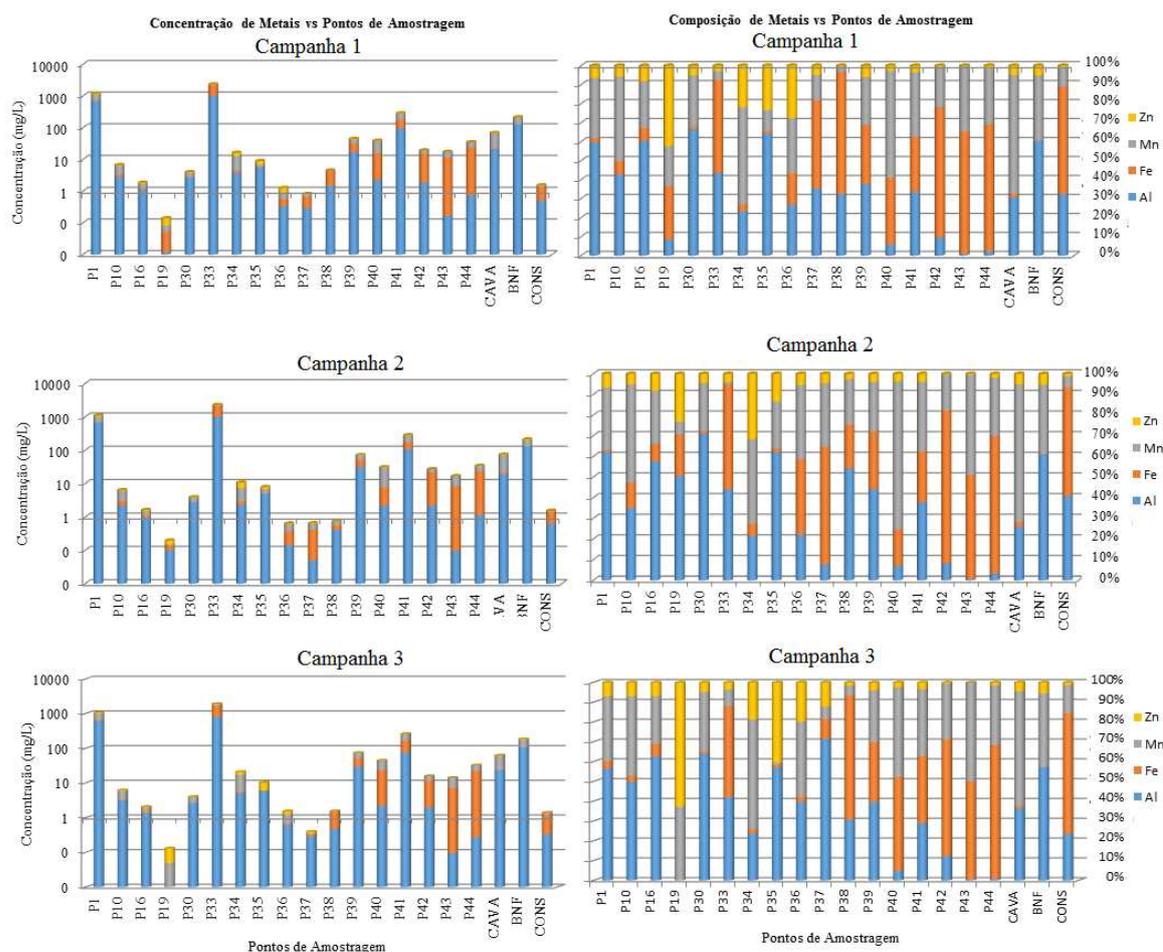


Figura 36: Concentrações dos metais Zn, Mn, Fe e Al (1ª coluna) e a proporção entre eles em cada campanha de amostragem (2ª coluna)

Os poços de monitoramento PM01, PM33 apresentaram concentrações muito elevadas de Al, em torno de 600 e 1.000 mg/L, respectivamente. Em ordem decrescente, as amostras da BNF, PM41, PM39, e Cava apresentaram concentrações de Al em torno de 120, 90, 25 e 20 mg/L, respectivamente. As amostras PM35, PM10, PM30, PM34, PM40 e PM42 apresentaram concentrações entre 5 e 1 mg/L. As demais amostras apresentaram concentrações menores que 1mg/L. O Al apesar de ser um elemento difícil de ser encontrado em solução encontra-se em grande concentração dissolvido nas águas ácidas da MOU devido a acidificação do meio aquoso. Nas águas subterrâneas as fontes de alumínio mais importante são os feldspatos, micas, anfíbolios e óxidos e hidróxidos de alumínio como a gibbsita.

O Fe é um elemento sempre presente em quase todas as águas subterrâneas, frequentemente ocorre associado ao manganês. As amostras do PM33 apresentaram altas concentrações de Fe, próximas a 1000 mg/L. As amostras dos PM41, PM01, PM39, PM40, PM44 também apresentaram altas concentrações de Fe, entretanto abaixo de 100 mg/L. Os

principais minerais fonte são os ferromagnesianos ou máficos (magnetita, biotita, pirita, piroxênios e anfibólios).

O Mn tem comportamento semelhante ao do Fe. As maiores concentrações foram encontradas nas amostras do PM01, PM33, PM41 e BNF cerca de 300, 100, 70 e 40 mg/L, respectivamente. As amostras do PM40, PM39, PM42, PM43 e PM44 também apresentaram altas concentrações de Mn, porém abaixo de 20 mg/L. As demais amostras apresentaram concentrações de Mn abaixo de 1 mg/L. Os principais minerais fonte são os minerais máficos e óxido de Manganês - pirolusita).

O Zn apesar de ser um metal pouco solúvel e encontrado em baixas concentrações nas rochas da MOU foi encontrado frequentemente dissolvido nas amostras de água em concentrações moderadas, exceto nas amostras do PM33, PM01 que apresentaram concentrações de 90 e 70 mg/L. Nas amostras do PM41 e BNF foram encontradas concentrações em torno de 10 mg/L, enquanto que nas amostras do PM34, PM35, PM39 e Cava as concentrações encontradas são menores que 5 mg/L. Nas demais amostras foram encontrados valores abaixo de 1 mg/L. Estão associados principalmente a dissolução de sulfetos.

A mineralização das águas subterrâneas provocou um enriquecimento de Ca^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} , Al^{3+} , Fe^{2+} e Mn^{2+} das águas da MOU. Este enriquecimento vem sendo amplificado pelos efeitos da DAM.

A análise dos gráficos que demonstraram as relações entre as concentrações dos elementos permitiu identificar diferentes grupos: (i) grupo de amostras com características ambientais com menores concentrações de íons dissolvidos e que apresentaram relação de $\text{K} > \text{Ca}$ (PM19, PM30, PM36, PM37, PM43 e Consulta) e (ii) grupo de amostras sob influência da DAM com elevada concentração de íons dissolvidos e que apresentaram relação de $\text{Ca} > \text{K}$, (PM01, PM33, PM38, PM39, PM40, PM41, PM42, CAVA e BNF).

As amostras que apresentaram relação de $\text{K} > \text{Ca}$ também apresentaram uma relação de $\text{Fe} > \text{Al}$ enquanto que as amostras que apresentaram relação de $\text{Ca} > \text{K}$ apresentaram relação de $\text{Al} > \text{Fe}$, excetuando os PM33 e PM38, que apresentaram concentrações de Fe e Al equilibradas.

7.3.4. Métodos gráficos de classificação de dados hidroquímicos (*Piper* e *Stiff*)

Os resultados dos cátions Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} e dos ânions SO_4^{2-} , HCO_3^- e Cl^- foram utilizados para classificar as águas subterrâneas. A Figura 37 (a, b e c) apresenta os diagramas de *Piper* referente a cada uma das três campanhas, onde cada vértice dos triângulos inferiores representa 100% da concentração de determinado cátion ou ânion. A localização da amostra no losango superior é determinada pelo prolongamento das retas paralelas às faces dos triângulos inferiores que determina a classificação hidroquímica de cada amostra.

A Tabela 14 descreve a classificação de cada amostra em cada campanha, segundo os diagramas de *Piper*. A classificação das águas utilizando os diagramas de *Piper* indicou que as amostras são classificadas como cálcica sulfatada. Este grupo de amostras apresenta características de águas fortemente e levemente influenciadas pela elevada presença de sulfato e cálcio, provavelmente associado a DAM (PM01, PM10, PM16, PM33, PM34, PM35, PM36, PM38, PM39, PM40, PM41, PM42, PM44, Cava e BNF). Outro grupo de amostras é caracterizado pela redução de sulfato e cálcio e incremento do teor de sódio e magnésio. Este grupo representa águas pouco impactadas pela DAM e consequentemente com baixo teor de íons dissolvidos (PM19, PM43, PM36, PM37 e Consulta).

Os Diagramas de *Stiff* são polígonos formados pela ligação das concentrações dos cátions e ânions e quando plotados sobre o mapa, possibilitaram uma visualização da distribuição espacial das principais características hidroquímicas, fornecendo informações para zoneamento de diferentes aquíferos. As Figuras 38, 39 e 40 apresentam os diagramas de *Stiff* espacializados, referentes à primeira, segunda e terceira campanha de amostragem, respectivamente. De uma forma geral os diagramas de cada amostra apresentaram semelhança entre as campanhas porém com um ligeiro enriquecimento na segunda campanha (estação seca, de julho a agosto de 2014).

Observa-se claramente polígonos com maiores dimensões nas regiões centrais da MOU e BF4 indicando as amostras com concentrações elevadas de cátions (principalmente o Ca) e ânions (principalmente o sulfato), que é o mesmo local onde ocorreram as amostras com maior condutividade elétrica e acidez. As amostras PM01, PM33, BNF e CAVA apresentaram diagramas de *Stiff* semelhantes e indicaram maior mineralização das águas, seguido das amostras PM40 e PM41. A mineralização das águas ocorre devido a atuação da DAM que aumenta a solubilização dos íons. As amostras PM34, PM38, PM39 e PM42 apresentaram polígonos moderadamente alterados influenciados pela DAM.

As regiões que tangenciam a área central apresentaram diagramas com dimensões bem inferiores devido as baixas concentrações de íons dissolvidos. As amostras PM19, PM43, PM36, PM37 e Consulta que se encontram nas regiões mais elevadas da área de estudo, indicaram águas menos mineralizadas e pouco afetadas pela DAM.

Tabela 14: Classificação das águas segundo diagrama de piper.

Amostra	Campanha 1	Campanha 2	Campanha 3
P01	Cálcica Sulfatada	Cálcica Sulfatada*	Cálcica Sulfatada*
P10	Cálcica Sulfatada	Cálcica Sulfatada	Cálcica Sulfatada
P16	Cálcica Sulfatada	Cálcica Sulfatada	Mista Sulfatada
P19	Sódica Bicarbonatada*	Sódica Bicarbonatada*	Sódica Bicarbonatada
P30	Mista Sulfatada	Cálcica Sulfatada	Mista Sulfatada
P33	Cálcica Sulfatada	Cálcica Sulfatada*	Cálcica Sulfatada*
P34	Cálcica Sulfatada	Cálcica Sulfatada	Cálcica Sulfatada*
P35	Cálcica Sulfatada	Cálcica Sulfatada	Cálcica Sulfatada
P36	Sódica Sulfatada	Cálcica Sulfatada	Sódica Sulfatada
P37	Sódica Mista	Sódica Bicarbonatada	Sódica Bicarbonatada
P38	Cálcica Sulfatada*	Cálcica Sulfatada	Cálcica Sulfatada*
P39	Cálcica Sulfatada*	Cálcica Sulfatada*	Cálcica Sulfatada
P40	Cálcica Sulfatada	Cálcica Sulfatada*	Cálcica Sulfatada*
P41	Cálcica Sulfatada	Cálcica Sulfatada	Cálcica Sulfatada*
P42	Cálcica Sulfatada	Cálcica Sulfatada*	Cálcica Sulfatada
P43	Mista Bicarbonatada	Cálcica Bicarbonatada	Sódica Bicarbonatada
P44	Cálcica Sulfatada*	Cálcica Sulfatada	Cálcica Sulfatada
Cava	Cálcica Sulfatada	Cálcica Sulfatada*	Cálcica Sulfatada*
BNF	Cálcica Sulfatada	Cálcica Sulfatada*	Cálcica Sulfatada*
Consulta	Sódica Bicarbonatada	Mista Bicarbonatada	Sódica Bicarbonatada

* Amostras que apresentaram erro acima do permitido

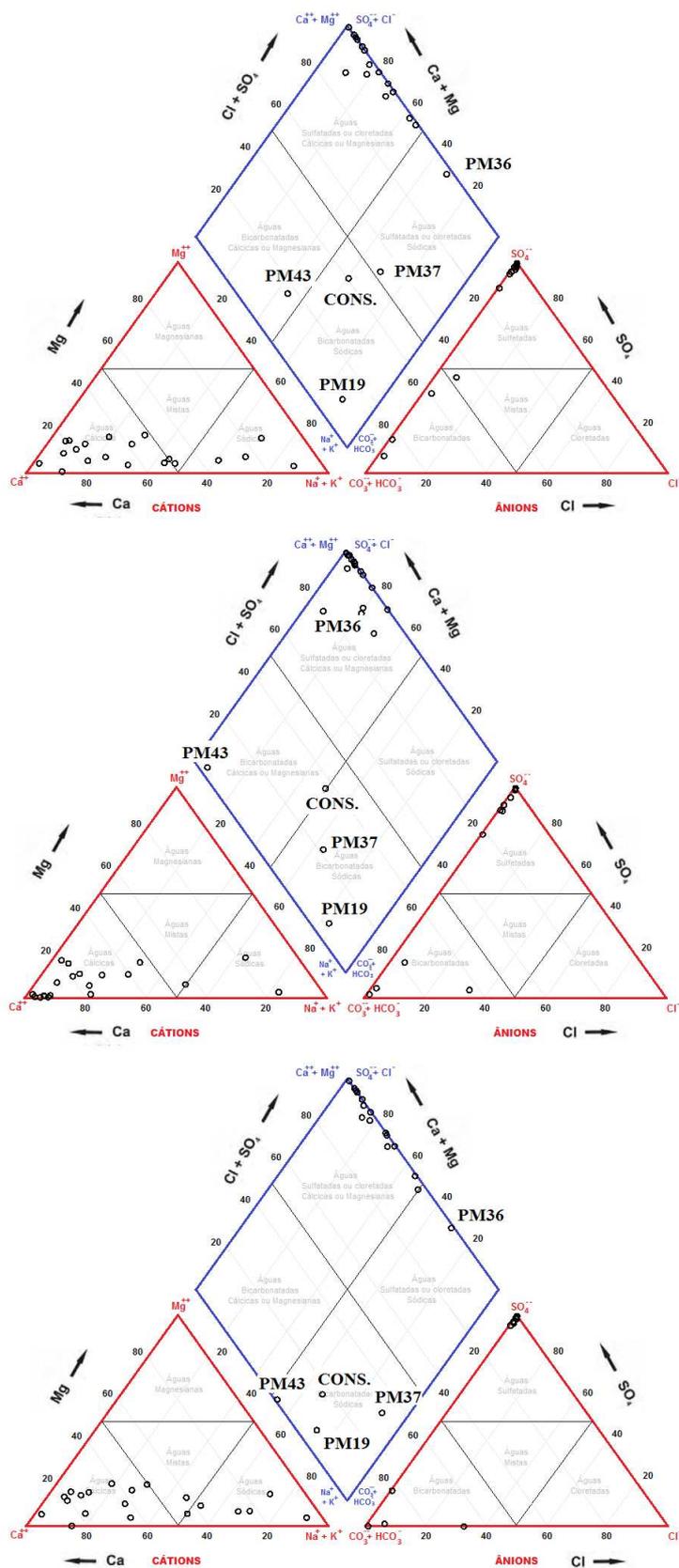


Figura 37: Diagramas de Piper nas campanhas de novembro de 2013 a Janeiro de 2014 (a), de julho a Agosto de 2014 (b) e de abril a junho de 2015.

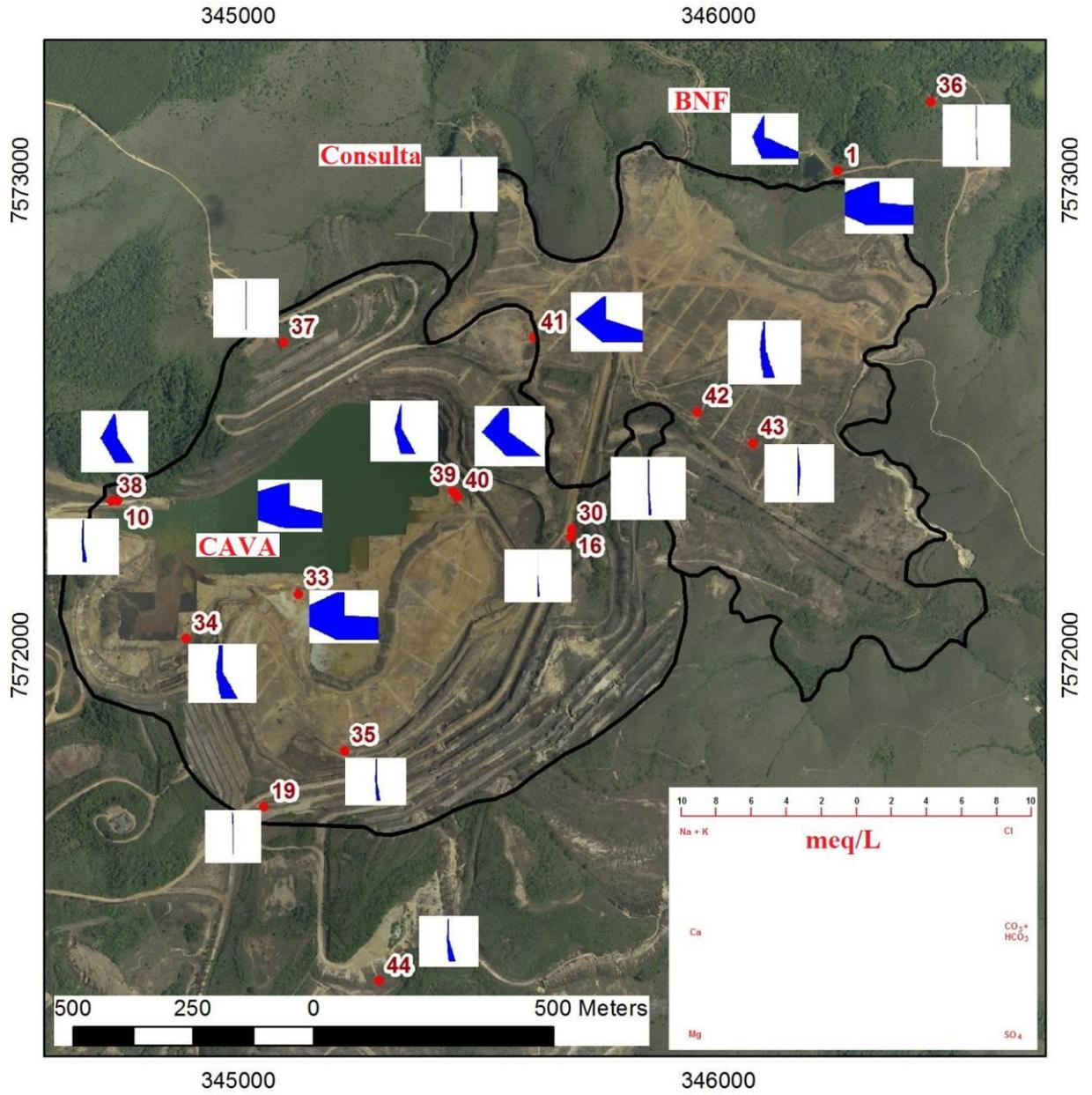


Figura 38: Diagrama de Stiff gerado com os resultados da primeira campanha (novembro/2013 a Janeiro/2014)

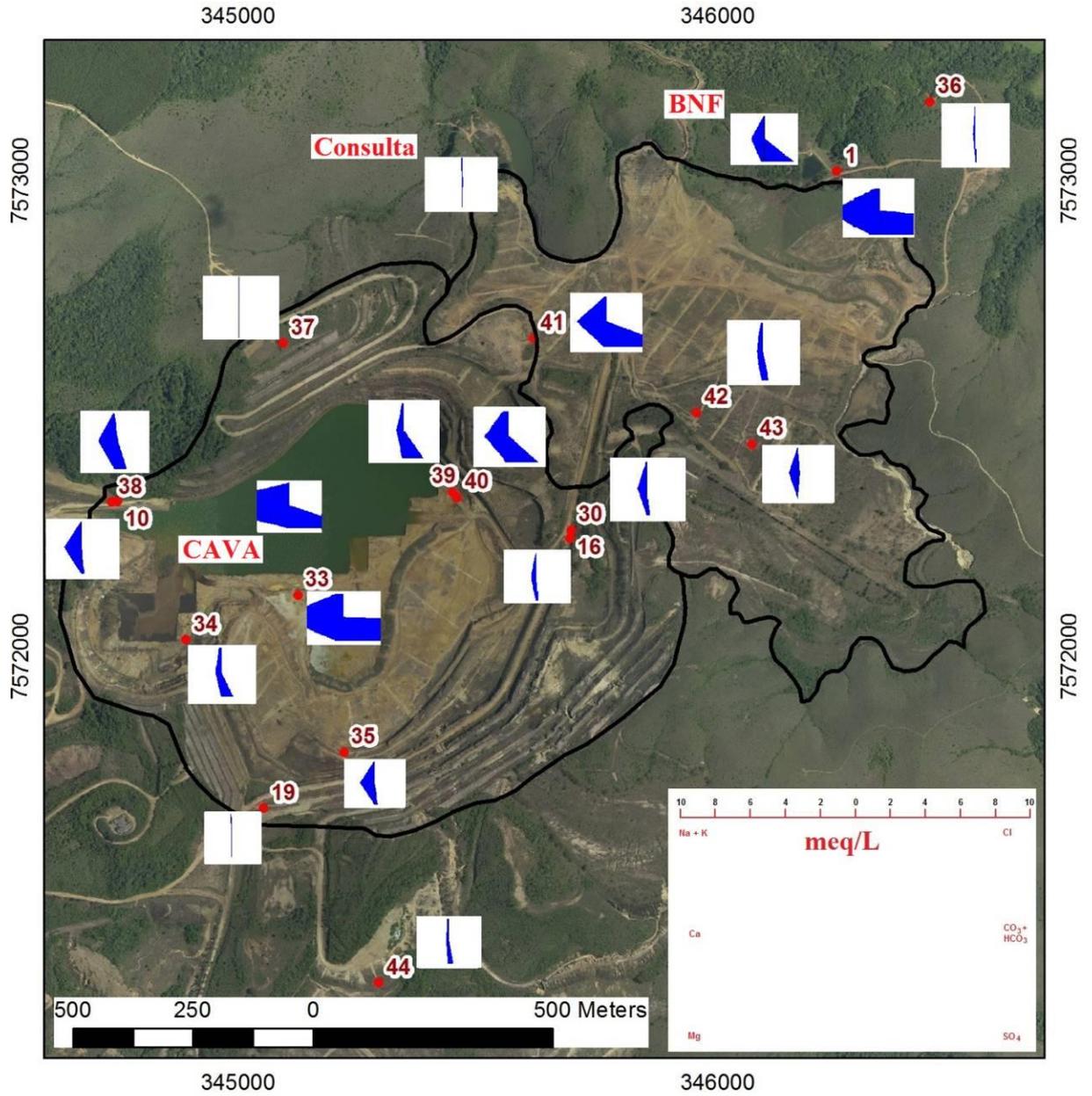


Figura 39: Diagrama de Stiff gerado com os resultados da segunda campanha (julho a Agosto/2014)

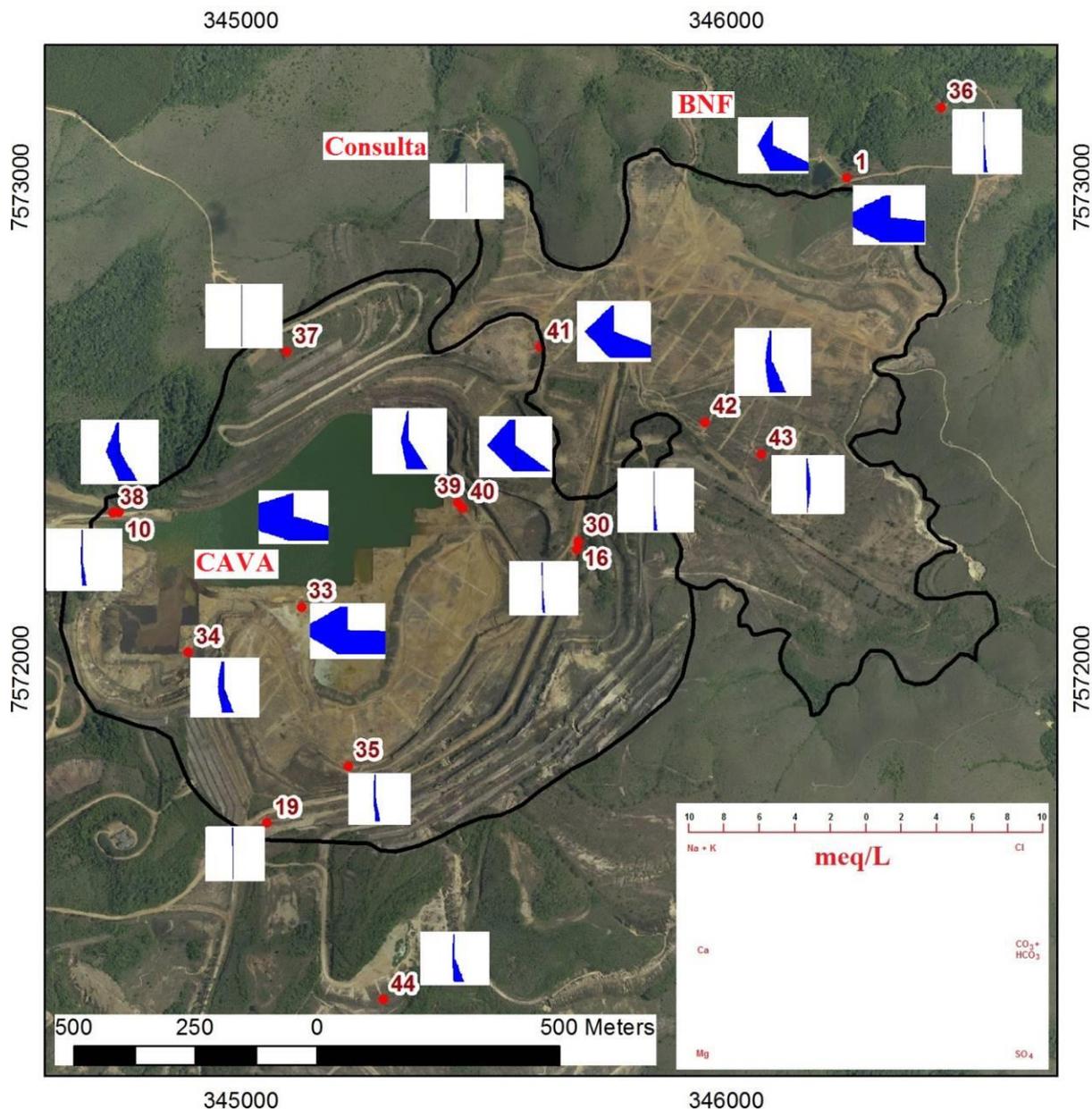


Figura 40: Diagrama de Stiff gerado com os resultados da terceira campanha (abril a junho/2015)

7.3.5. Métodos estatísticos multivariados de agrupamentos

O resultado gráfico desta aglomeração é o Dendograma, que apresenta os grupos estruturados hierarquicamente, onde o eixo Y representa o coeficiente de similaridade e o eixo X os grupos de amostras com características semelhantes. A análise dos três Dendogramas, referente as três campanhas de monitoramento, possibilitou a elaboração de grupos semelhantes definidos pelos níveis de similaridade (Figura 41). Basicamente as amostras podem ser agrupadas da seguinte forma: Grupo 1: P33 e P1 que apresentaram baixa

similaridade com o restante das amostras, evidenciando amostras com elevada DAM; Grupo 2: P10, P30, P16, Consulta, P36 e P37 que apresentaram elevada similaridade entre si e caracterizam águas naturais; Grupo 3: P35, P39, BNF, Cava, P41, P19, P34, P40, P42, P44 que apresentaram águas influenciadas pela DAM, porém diferentes do P33 e P1; e (iv) Grupo 5: P38 e P43 que apresentaram condições anaeróbicas e pH neutro a básico.

A Análise das Principais Componentes (APC) indicou as variáveis mais importantes que estão influenciando no conjunto de dados e fundamentou-se no cálculo dos autovalores (*eigenvalues*) dos correspondentes autovetores (*eigenvectors*) para cada matriz de variâncias-covariâncias ou matriz de coeficientes de correlação entre as variáveis. A primeira componente segue na direção da variação máxima possível do conjunto de dados, a segunda componente segue a segunda maior variância dos dados e assim por diante, até que toda a variação do conjunto seja explicado (BERNARD, 2004).

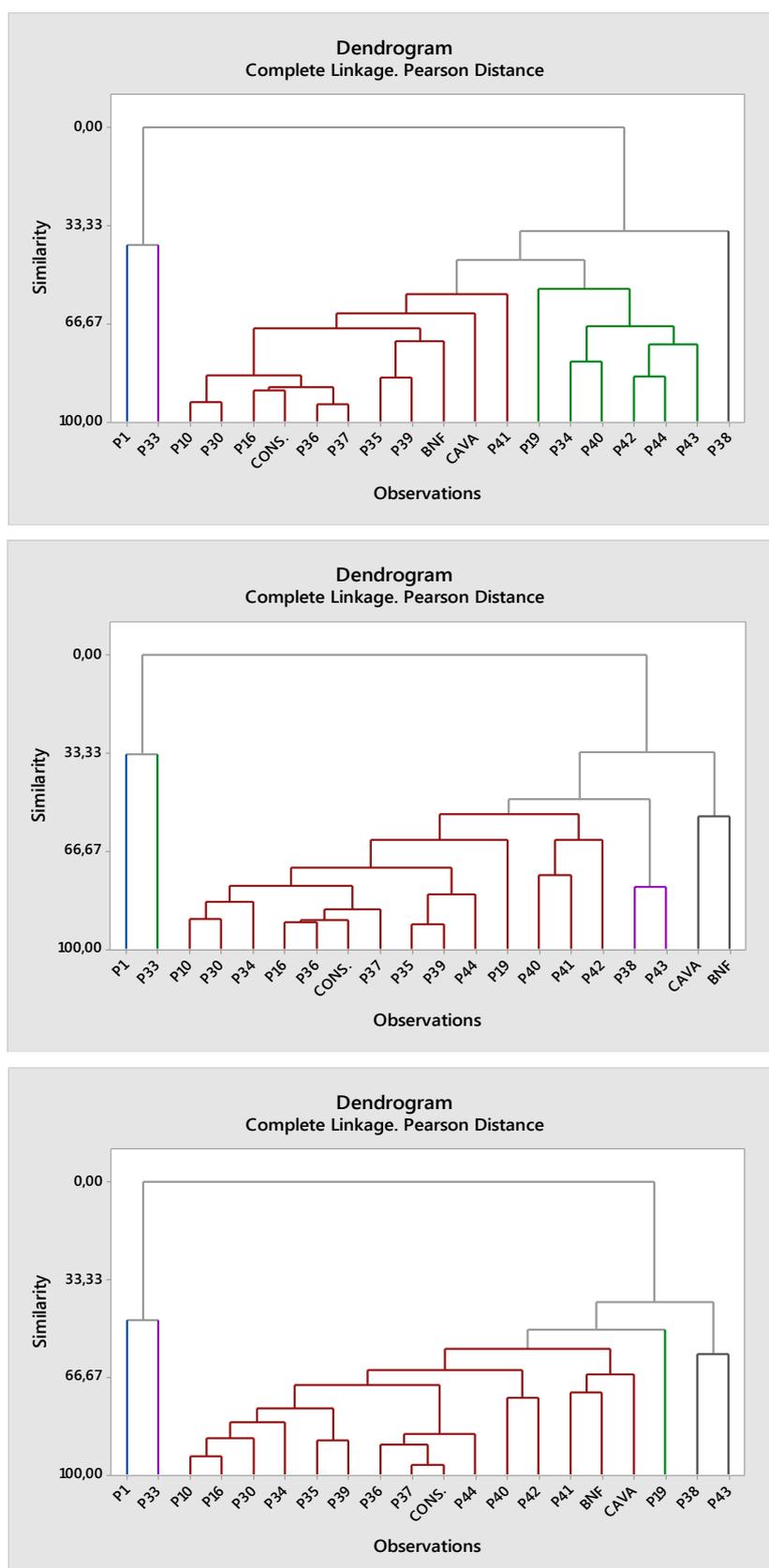


Figura 41: Dendrogramas elaborados com os resultados da primeira, segunda e terceira campanha de amostragem

A Tabela 15 apresenta a contribuição de cada componente principal calculada nas análises de dados. Observa-se que as duas primeiras componentes principais explicam cerca de 68, 68 e 67% da variabilidade total dos dados em cada campanha de monitoramento, respectivamente. Segundo Wang & Du (2000), geralmente, dois ou tres primeiros autovetores encontrados explicarão a maior parte da variabilidade presente, no entanto, quando o primeiro autovetor já explica 90 a 95% da variabilidade, deve-se verificar se não estão presentes variáveis com valores de magnitude muito maiores do que as demais.

Tabela 15: Vetores, autovalores e variância acumulada obtidos da matriz de correlação.

Vetores	Campanha 1		Campanha 2		Campanha 2	
	Eigenvalue	Variância	Eigenvalue	Variância	Eigenvalue	Variância
PC1	7,54	0,471	8,76	0,516	8,63	0,508
PC2	3,43	0,685	2,81	0,681	2,82	0,674
PC3	1,46	0,777	1,29	0,757	1,42	0,757
PC4	1,07	0,843	1,09	0,821	0,00	0,816
PC5	0,00	0,895	0,00	0,874	0,00	0,870
PC6	0,00	0,934	0,00	0,919	0,00	0,912
PC7	0,00	0,958	0,00	0,946	0,00	0,948
PC8	0,00	0,973	0,00	0,969	0,00	0,973
PC9	0,00	0,985	0,00	0,985	0,00	0,990
PC10	0,00	0,994	0,00	0,996	0,00	0,997
PC11	0,00	0,999	0,00	0,998	0,00	0,999
PC12	0,00	1,000	0,00	1,000	0,00	1,000

A determinação da influência de cada variável na APC é determinada pelo coeficiente de variância de cada autovetor (variáveis) gerado na matriz de variância (Tabela 16). A projeção do coeficiente de variância dos autovetores nas duas primeiras componentes mostra as variáveis de maior relevância na determinação de cada grupo e a significância de cada uma. Os autovetores são projetados na direção de maior relevância das variáveis. Quanto maior a distância dos vetores maior a desigualdade da variável em relação ao conjunto de amostras oposto no gráfico (Figura 42).

Tabela 16: Coeficiente de variância de cada variável gerado na matriz de variância

Variáveis	Coeficiente de variância							
	PC1	PC2		PC1	PC2		PC1	PC2
pH	-0,20	-0,41		-0,24	-0,33		-0,22	-0,42
Pe	0,07	0,49		0,05	0,52		0,12	0,50
Cond	0,36	-0,01		0,33	0,00		0,33	-0,05
OD	-0,12	0,41		-0,11	0,41		-0,12	0,35
Ca	0,28	0,05		0,23	0,08		0,25	-0,03
K	0,31	-0,12		0,29	-0,12		0,28	-0,12
Na	0,11	-0,43		0,12	-0,37		0,02	-0,47
Si	0,32	-0,06		0,28	-0,10		0,30	-0,02
Mg	0,33	0,03		0,31	0,06		0,31	-0,03
SO ₄	0,36	-0,03		0,33	0,00		0,33	-0,05
F	0,02	0,11		0,01	0,22		0,02	0,13
NO ₃	-0,08	0,06		-0,11	0,15		-0,02	0,15
HCO ₃	-0,09	-0,45		-0,09	-0,43		-0,10	-0,40
Al	0,35	-0,02		0,33	-0,01		0,33	-0,04
Fe	0,29	-0,07		0,27	-0,12		0,27	-0,05
Mn	0,26	0,05		0,28	0,09		0,29	-0,04
Zn	0,33	-0,01		0,33	0,00		0,32	-0,04

Os resultados indicaram que as variáveis Condutividade, Ca, K, Si, Mg, SO₄, Al, Fe, Mn e Zn apresentaram os maiores coeficientes e portanto possuem maior relevância na primeira componente. Estas variáveis possuem forte correlação positiva entre elas. As variáveis de maior significância na segunda principal componente foram o pH, o Na e o HCO₃, que apresentaram coeficientes de correlação positiva, e o potencial redox (Eh) e oxigênio dissolvido (OD), que apresentaram coeficientes de correlação negativos.

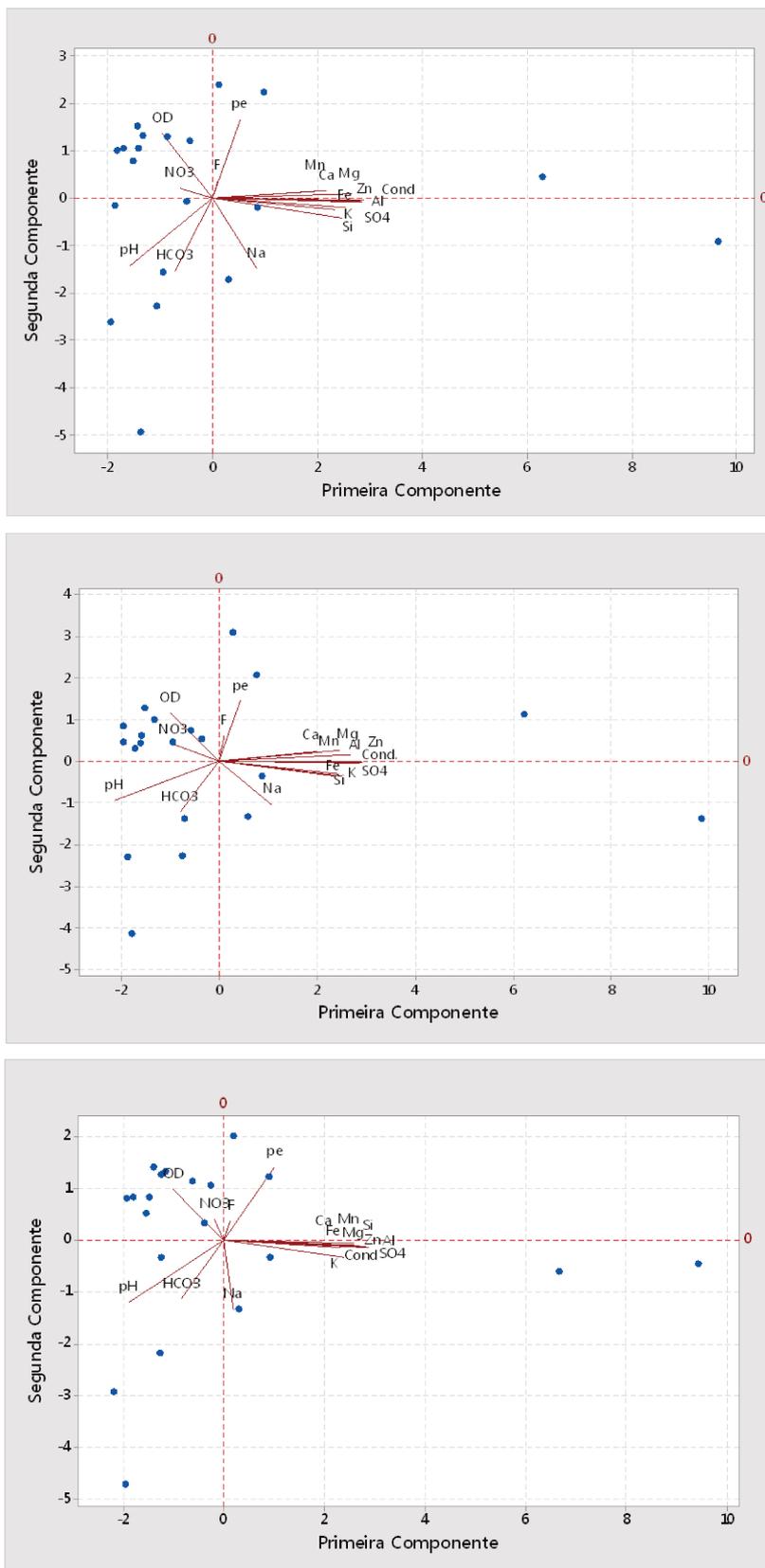


Figura 42: Projeção espacial dos coeficientes de correlação das variáveis físico-químicas e químicas nas duas primeiras componentes principais (campanha 1, 2 e 3)

Os coeficientes de variância dos autovetores são utilizados para calcular os *scores* de cada ponto de amostragem, em cada uma das componentes principais (Tabela 17). A projeção dos escores das duas primeiras componentes principais mostram uma ordenação dos pontos de amostragem influenciado pelas variáveis de maiores cargas vetoriais. As amostras são projetadas na direção dos vetores de maior relevância para aquele grupo (Figura 43).

Tabela 17: Escores de cada ponto de amostragem e em cada uma das componentes principais (campanha 1, 2 e 3).

	Escores para as componentes principais					
	Campanha 1		Campanha 2		Campanha 3	
	PC1	PC2	PC1	PC2	PC1	PC2
P1	5,77	0,45	6,23	1,12	6,67	-0,60
P10	-1,28	1,34	-1,60	0,45	-1,25	1,26
P16	-1,37	1,55	-1,51	1,29	-1,40	1,42
P19	-1,86	-0,14	-1,96	0,47	-1,48	0,84
P30	-1,37	1,07	-1,32	0,99	-1,16	1,33
P33	9,07	-0,94	9,86	-1,36	9,44	-0,44
P34	-0,43	-0,06	-0,57	0,75	-0,38	0,33
P35	-0,78	1,3	-0,95	0,48	-0,61	1,14
P36	-1,47	0,79	-1,59	0,62	-1,54	0,52
P37	-1,66	1,07	-1,71	0,32	-1,80	0,83
P38	-1,33	-4,95	-1,77	-4,13	-1,94	-4,70
P39	-0,34	1,22	-0,35	0,54	-0,26	1,07
P40	0,45	-1,73	0,59	-1,30	0,31	-1,31
P41	0,92	-0,2	0,88	-0,35	0,93	-0,32
P42	-0,99	-2,28	-0,74	-2,25	-1,25	-2,17
P43	-1,93	-2,61	-1,86	-2,28	-2,19	-2,91
P44	-0,86	-1,55	-0,71	-1,38	-1,25	-0,33
CAVA	1,15	2,24	0,77	2,07	0,90	1,24
BNF	0,12	2,41	0,28	3,10	0,19	2,01
CONS.	-1,8	1,02	-1,95	0,85	-1,92	0,81

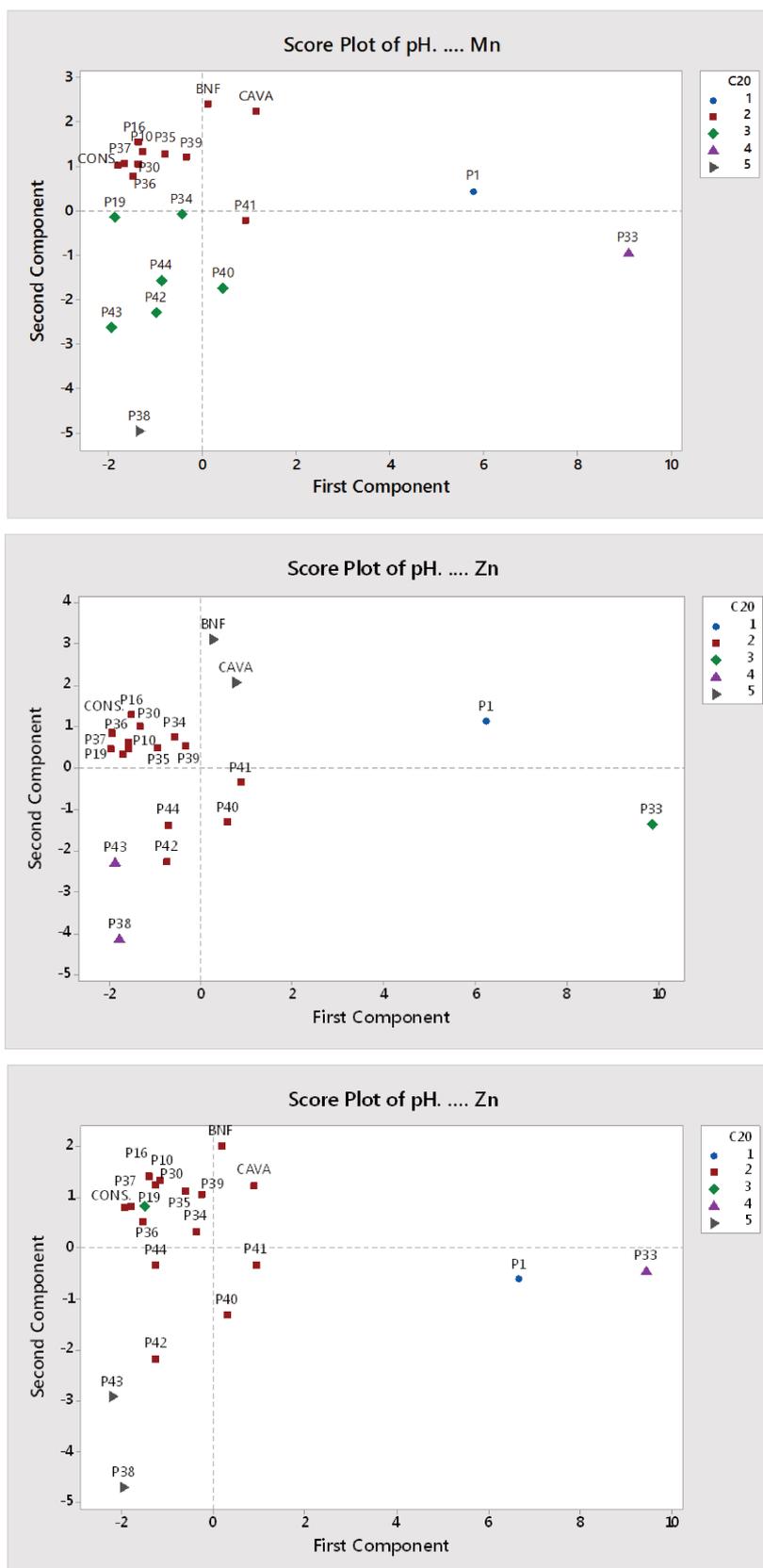


Figura 43: Gráfico de dispersão das componentes principais PC1 e PC2 em cada uma das campanhas de monitoramento

Fica claro que a influência da DAM cresce dos valores negativos para os valores positivos na primeira componente (eixo das abcissas), ou seja, da esquerda para a direita. As amostras com menor influência da DAM se encontram no quadrante da esquerda. O potencial de oxidação decresce para valores negativos na segunda componente (eixo das ordenadas), ou seja, de cima para baixo. As amostras que se encontram no quadrante superior possuem maior potencial de oxidação, devido a correlação positiva com OD e Eh, enquanto que as amostras com valores negativos de Eh, que caracterizam um ambiente redutor, situam-se no quadrante inferior.

As projeções das principais componentes indicaram nitidamente a separação dos pontos PM1 e PM33 das demais amostras, influenciados pela forte correlação positiva com a condutividade elétrica, Ca, K, Si, Mg, SO₄, Al, Fe, Mn e Zn. Estas amostras apresentaram elevada drenagem ácida em relação às outras amostras. No quadrante inferior esquerdo encontram-se o grupo de amostras (PM38, PM42, PM43 e PM44) influenciado pelos maiores valores pH e maiores concentrações de HCO₃.

A maioria das amostras (PM10, PM16, PM19, PM30, PM34, PM35, PM36, PM37, PM39 e Consulta) se encontram no quadrante superior esquerdo e são influenciados principalmente pelo Oxigênio Dissolvido. Provavelmente são águas de circulação rápida e próximas da superfície, levemente acidificadas possuindo baixa correlação com a condutividade e concentrações de Ca, K, Si, Mg, SO₄, Al, Fe, Mn e Zn.

As amostras P40, P41, CAVA e BNF apresentaram correlação positiva com o Eh e possuem maior poder de oxidação, ao contrário das amostras com caráter redutor (P38, P42, P43), que apresentaram uma correlação negativa com os valores de Eh, influenciados pelos valores negativos de Eh.

7.3.6. Radioatividade das águas

Os resultados das análises radiométricas das amostras coletadas na MOU e BF4, nas três campanhas de monitoramento, estão nos Apêndices VIII e IX. A Figura 44 representa a distribuição destes radionuclídeos em cada ponto de coleta (em escala logarítmica) na primeira coluna e a relação entre eles na composição da amostra (em porcentagem) na segunda coluna.

Na água os radionuclídeos presentes em concentrações mais elevadas são na maioria da família do ²³⁸U e em menor quantidade da família do tório. Os poços de

monitoramento PM01 e PM33 apresentaram concentrações elevadas de ^{238}U dissolvido (na média das três campanhas 243 e 299 Bq/L, respectivamente), seguidos pelas amostras da BNF e CAVA (média de 28 e 94 Bq/L, respectivamente) e dos pontos de monitoramento PM39, PM41 (9,5 e 7,4 Bq/L, respectivamente). As amostras PM30, PM34 e PM35 apresentaram concentrações médias mais baixas (1,3, 1,7 e 1,9 Bq/L, respectivamente). Os demais poços apresentaram valores abaixo de 0,5 Bq/L ou próximos do limite de detecção.

Os maiores valores de ^{226}Ra foram encontrados no PM33 (média de 21 Bq/L) seguido do PM35 (média de 3,7 Bq/L) e dos PM16, PM34, PM19, PM40 (média de 1,7, 1,5, 1,3, 1,3 Bq/L, respectivamente). Os demais poços apresentaram valores médios próximos a 1 Bq/L ou próximos ao do limite de detecção.

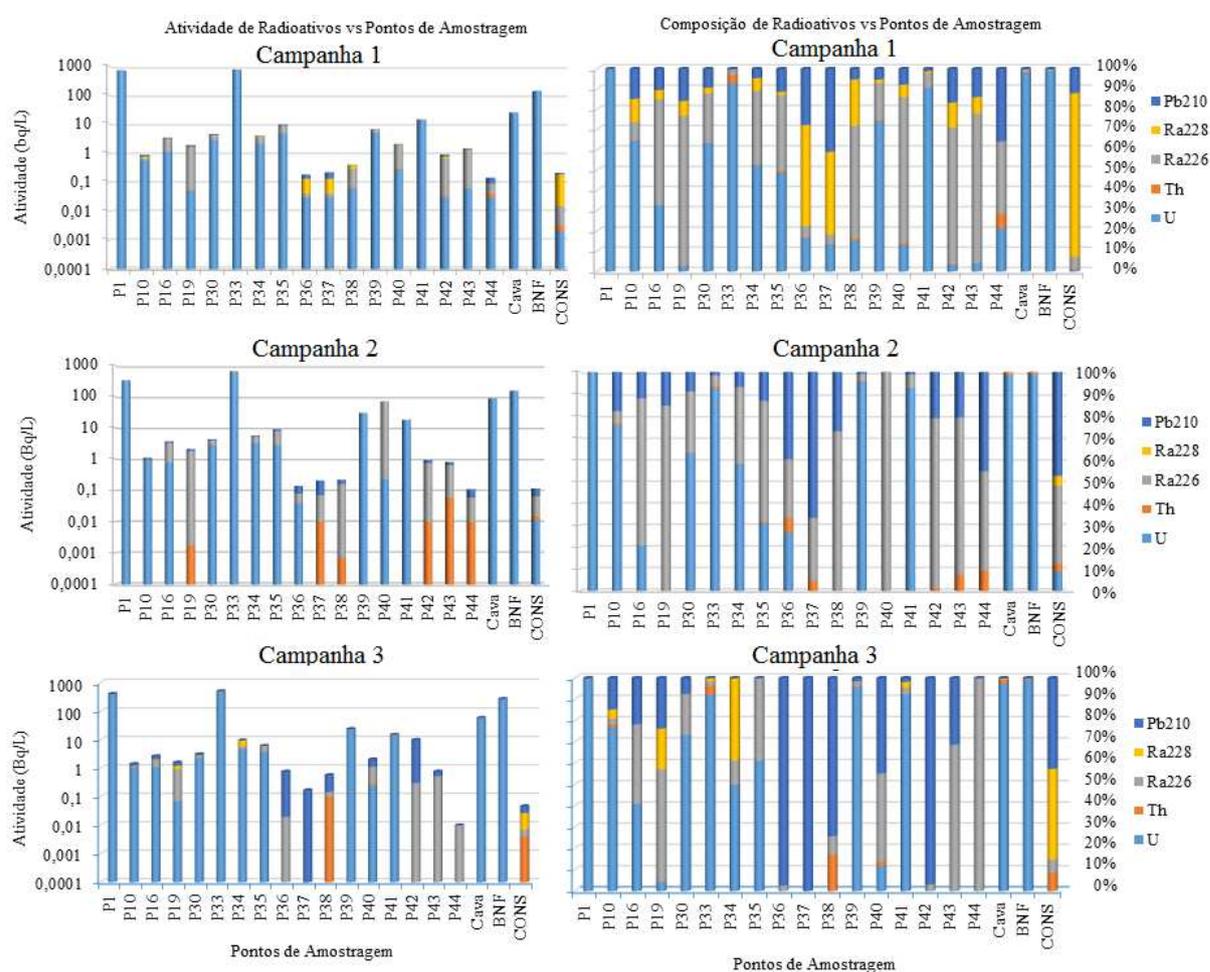


Figura 44: Distribuição dos radionuclídeos naturais em cada ponto de coleta (em escala logarítmica) e a relação entre eles na composição da amostra (em porcentagem).

Os valores de ^{232}Th nas amostras ficaram na maioria próximos ao limite de detecção, exceto o PM33 que apresentou concentração média de 19 Bq/L. As amostras da CAVA e PM01 apresentaram concentrações ligeiramente superiores que a grande maioria, média em torno de 0,6 e 0,5 Bq/L, respectivamente.

O ^{228}Ra foi encontrado nos PM33 e PM34 em concentrações médias em torno de 4 e 2 Bq/L. Na demais amostras, os valores médios de ^{228}Ra ficaram sempre abaixo de 1 Bq/L ou próximos ao Limite de Detecção.

Os resultados mostraram um elevado desequilíbrio radioativo entre o ^{238}U e do ^{226}Ra nas amostras PM01, PM10, PM33, PM39, PM41, CAVA e BNF, onde as concentrações de ^{238}U foram superiores a do ^{226}Ra . Este desequilíbrio pode estar associado a presença de concentrações elevadas de sulfato, que favorecem a precipitação do Ra e aos baixos valores de pH que favorecem a solubilização do U. Por outro lado, as amostras que apresentaram pouca influência da DAM (PM 16, PM19, PM40 e PM43) apresentaram maiores concentrações de ^{226}Ra do que de ^{238}U . A Figura 45 apresenta um mapa com a composição média de radionuclídeos encontrada em cada ponto de monitoramento.

Wiikmann (1998) através da análise de testemunhos de furos de sondagem na cava da MOU e BF4 encontrou valores de urânio e tório nas rochas que variavam de: 439 a 3.700 Bq/kg para ^{238}U e de 32 a 446 Bq/kg para ^{232}Th . Além destes dois radionuclídeos, foram determinadas as atividades dos radionuclídeos filhos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th , que apresentaram concentrações médias de 1510, 413 e 454 Bq/kg, respectivamente. Ainda, segundo Wiikmann (1998) a razão $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ na rocha da MOU é de 0,94 enquanto que na água da BNF é de 0,004, sugerindo que no BF4 está ocorrendo uma lixiviação preferencial do urânio. O motivo deste desequilíbrio se deve ao fato do Ra estar sendo retido por algum processo de co-precipitação, por exemplo, com hidróxido de ferro.

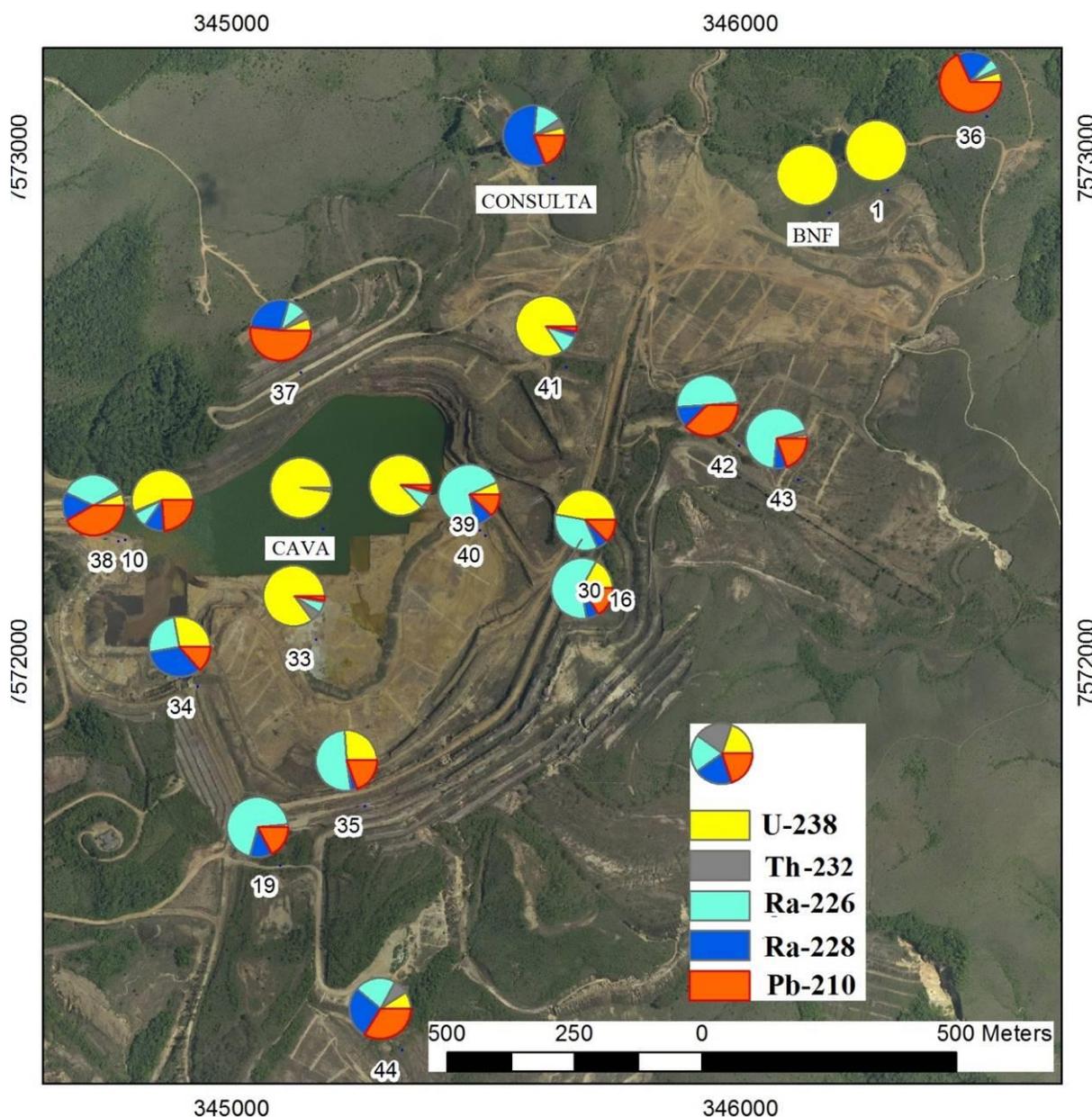


Figura 45: composição média de radionuclídeos em cada ponto de monitoramento.

Os valores de ^{222}Rn encontrados nas amostras coletadas na MOU refletiram as características da formação geológica dos aquíferos. A Figura 46 apresenta a comparação entre as duas campanhas realizadas. Como esperado, as concentrações das amostras de água dos reservatórios CAVA, BNF e Consulta apresentaram os menores valores de ^{222}Rn . Por outro lado, as maiores concentrações foram encontradas nas amostras coletadas no interior da cava da MOU: PM35, PM33, PM30, PM16, PM10 e PM19 (concentrações acima de 1000 Bq/L). Estes ambientes foram influenciados pelas brechas vulcânicas, que aumentaram a porosidade das rochas e provocaram mineralização do urânio. As amostras coletadas no BF4

(PM41, PM42 e PM43) apresentaram valores parecidos entre eles, próximos a 500 Bq/L, provavelmente devido a alta porosidade do material, que permite a fuga do gás ^{222}Rn .

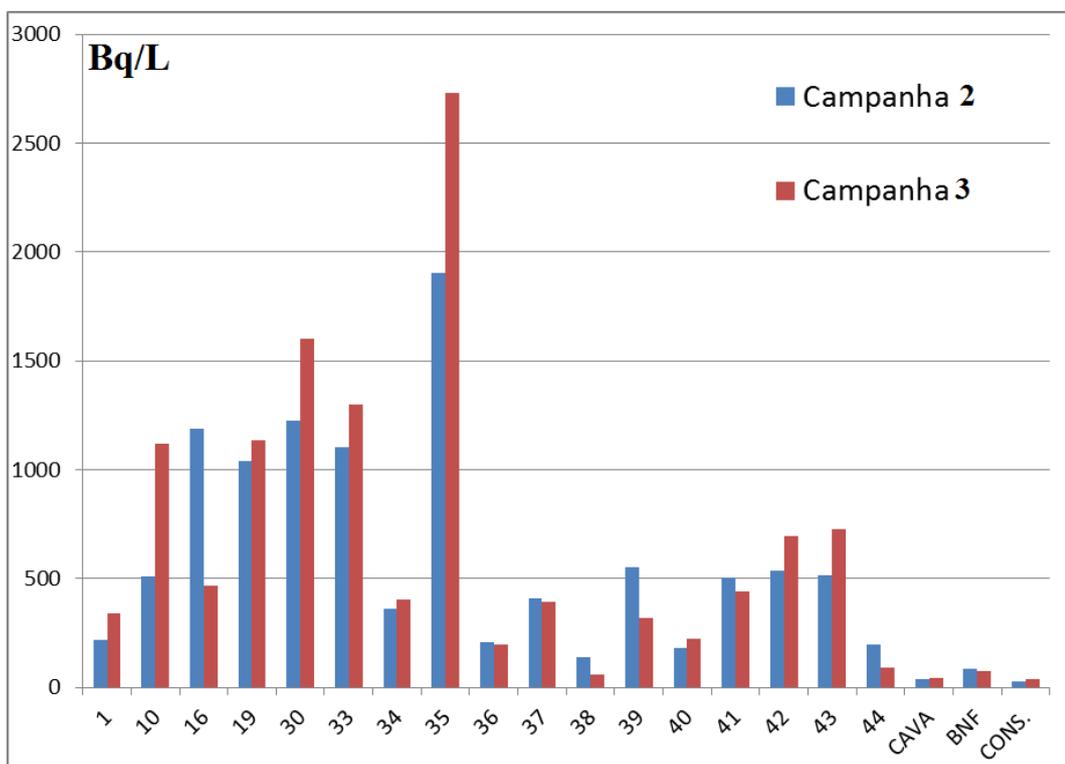


Figura 46: Comparação entre as concentrações de ^{222}Rn encontradas nas campanhas dois e três.

Alguns poços de monitoramento apresentaram concentrações ligeiramente superiores na terceira campanha (PM01, PM10, PM19, PM30, PM33, PM34, PM35, PM40, PM42, PM43, CAVA e Consulta), realizada logo após a estação das águas, enquanto que os poços de monitoramento PM16, PM36, PM37, PM38, PM39, PM41, PM44 apresentaram valores ligeiramente superiores na segunda campanha, realizada na estação seca. Esta variação pode estar relacionada com variação do nível d'água no aquífero ou perdas de Radônio durante o processo de amostragem de águas subterrâneas.

As Figuras 47 e 48 ilustram a espacialização das concentrações de ^{222}Rn na segunda e terceira campanha. Nestes mapas gerados pela interpolação das concentrações de ^{222}Rn fica visível as semelhanças entre as campanhas e a relação com as áreas de maior mineralização de urânio. As áreas mais influenciadas pelas brechas vulcânicas e que apresentaram maior condutividade hidráulica também apresentaram maiores concentrações de radônio na água subterrânea.

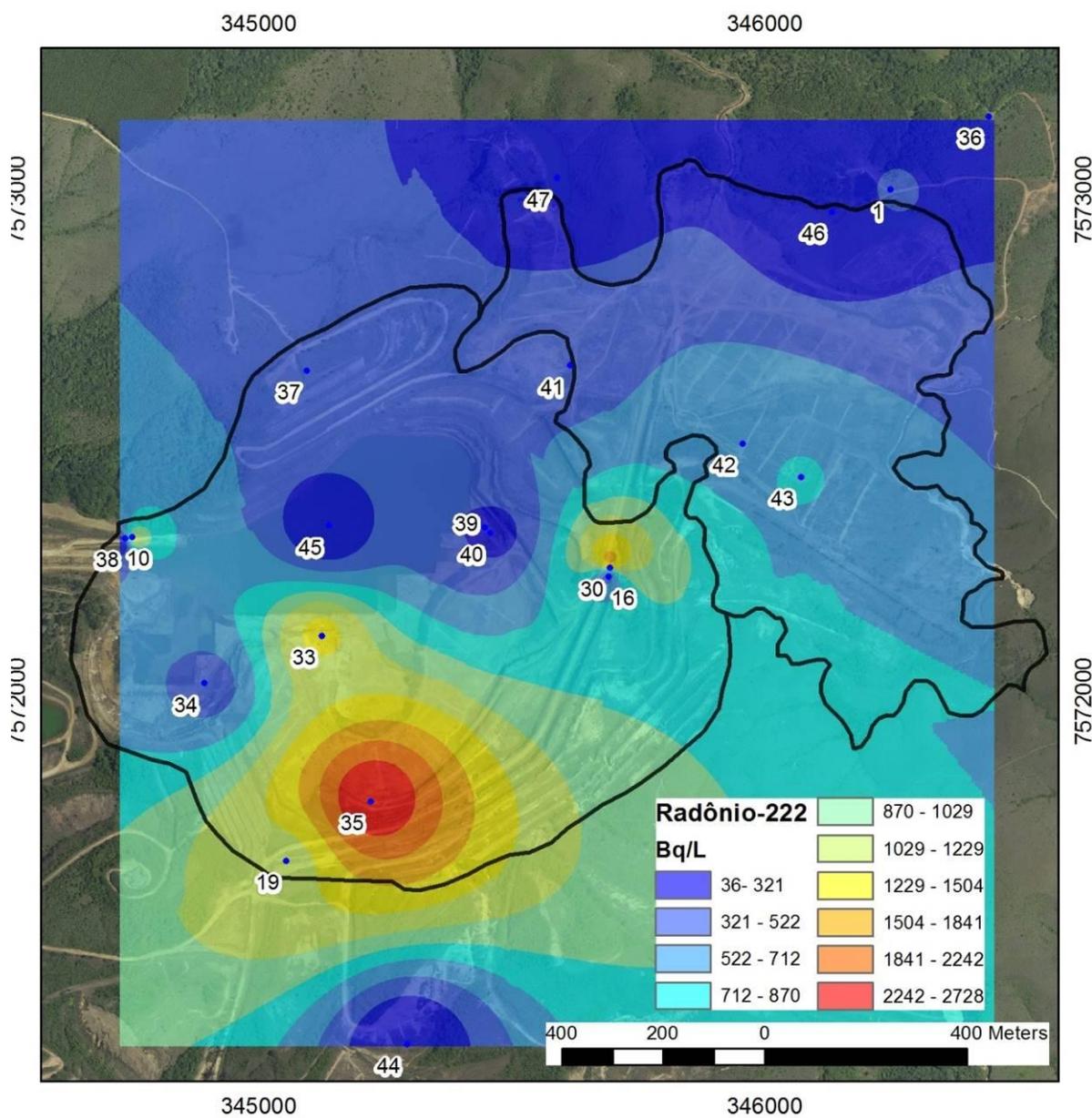


Figura 47: Mapa das concentrações de ^{222}Rn nas amostras de água coletadas na segunda campanha.

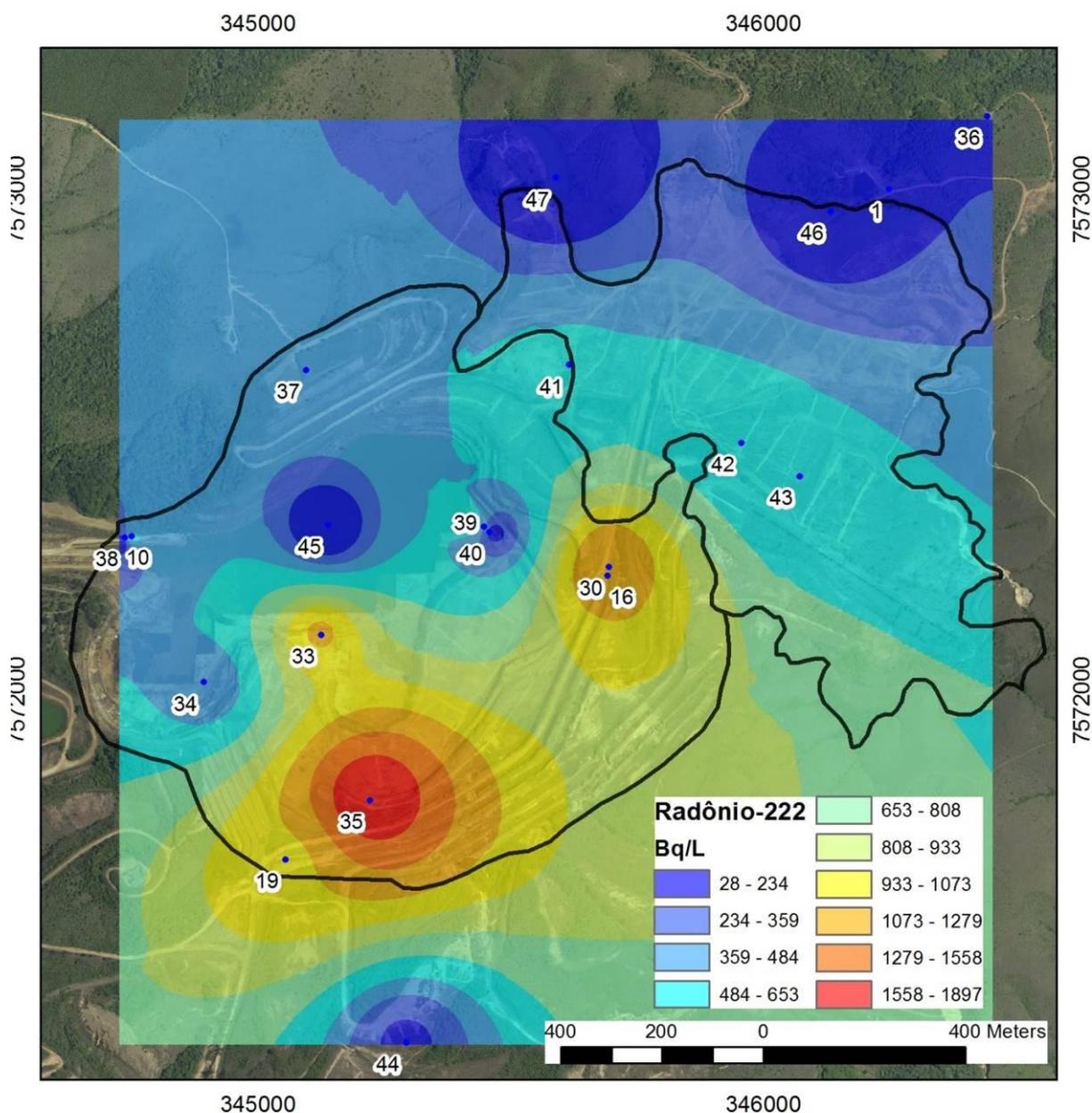


Figura 48: Mapa das concentrações de ^{222}Rn nas amostras de água coletadas na terceira campanha.

7.3.7. Isótopos de Trítio – ^3H

As concentrações de trítio medidas nos pontos d'água selecionados na área da MOU, o nível d'água e a profundidade da sessão filtrante de cada poço de monitoramento encontram-se na Tabela 18. Os valores de trítio indicam que não há uma grande variabilidade de valores para a água subterrânea, exceto o PM40 (0,37 UT). Os demais poços apresentaram valores de 1,41 até 2,16 UT.

Tabela 18: Resultados das análises de ^3H realizadas na terceira campanha.

Local amostragem	Altitude (m)	Prof. NA(m)	Prof. Filtro (m)	Cs ^3H (UT)	Idade Anos
PM01	1301	8	10 - 14	1,41	7,6
PM10	1335	5	08 - 12	2,09	0,5
PM16	1366	1	04 - 06	1,69	4,4
PM19	1383	7	20 - 24	1,65	4,8
PM30	1366	Jorrante	18 - 24	1,44	7,2
PM33	1337	4	14 - 18	1,91	2,2
PM34	1333	1	08 - 12	1,67	4,6
PM35	1349	2	04 - 06	1,86	2,6
PM36	1285	3	06 - 10	2,00	1,3
PM37	1448	15	22 - 36	1,92	2,1
PM38	1333	4	24 - 30	1,70	4,2
PM39	1335	2	4.5 - 12	1,92	2,1
PM40	1334	Jorrante	30 - 48	0,37	31,6
PM41	1378	26	37 - 50	1,45	7,1
PM42	1381	6	20 - 30	1,93	2,0
PM43	1385	4	15 - 28	1,61	5,2
PM44	1394	16	18 - 30	1,40	7,7
Cava	1448	Superfície	-	1,85	2,7
BNF	1333	Surgência	-	1,81	3,1
Consulta	1335	Superfície	-	2,16	0,0

As análises da concentração de ^3H realizadas na MOU indicaram que todas as amostras são águas recentes. A amostra PM40, coletada na sessão filtrante mais profunda, apresentou uma recarga relativamente mais antiga (30 anos), o que sugere uma circulação mais lenta e profunda. As amostras PM01, PM30, PM41 e PM44 apresentaram idade relativamente intermediária (em torno de sete anos).

As amostras PM10 e PM36 apresentaram idades de recarga mais recentes (cerca de 1 ano), provavelmente associada a baixa profundidade da sessão filtrante. As concentrações de ^3H nas demais amostras indicaram que a recarga ocorreu entre dois a quatro anos.

A espacialização dos dados de ^3H na Figura 49 permitiu separar as amostras de águas que possuem características mais antigas e mais recentes. As amostras PM30, PM41, PM43 e PM44 sugerem a existência de um aquífero com circulação intermediária e provável influência das superficiais. Por outro lado, as amostras PM16, PM39, PM42 indicaram águas de circulação rápida, caracterizando aquíferos mais próximos da superfície. As demais amostras PM10, PM19, PM34, PM35 e PM37 indicaram recarga mais recente e de circulação mais rápida e representam aquíferos rasos com influência direta das águas superficiais.

O PM01 sugere que o fluxo de água subterrânea que vem ocorrendo sob o BF4 vem ocorrendo de forma mais lenta do que as águas de surgência representadas pela BNF.

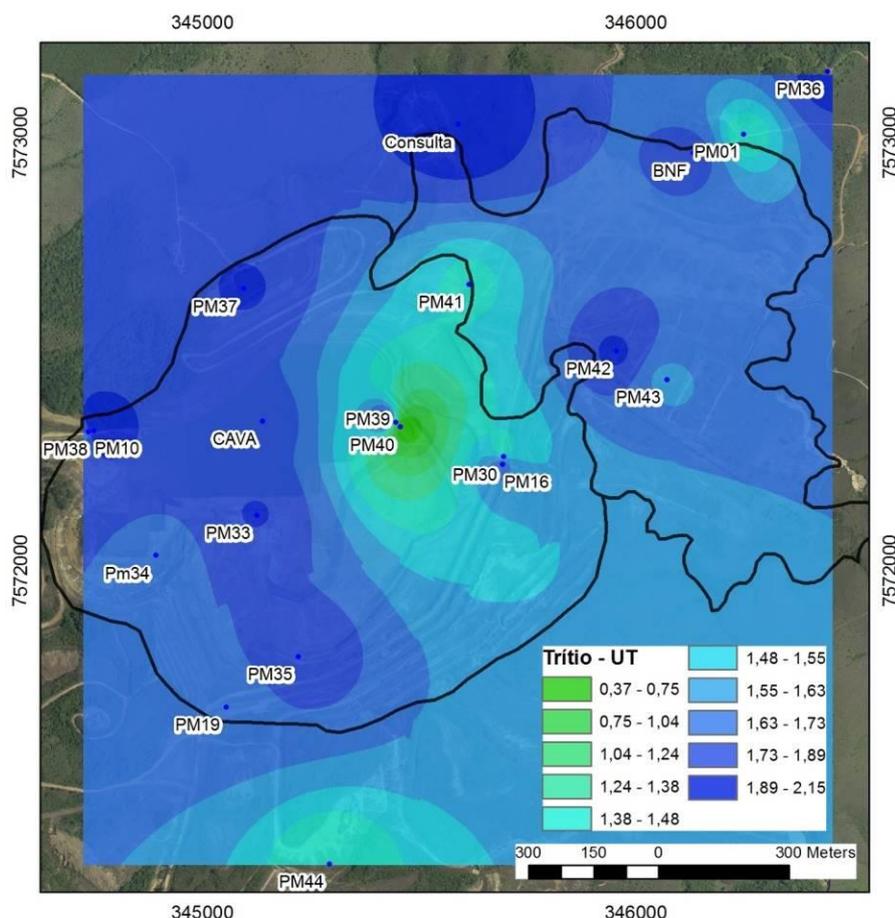


Figura 49: Mapa da concentração de Trítio nas amostras coletadas .

Estes valores confirmam os estudos realizados por Nordstrom *et al.*(1992) na cava da MOU, que também indicaram que as águas subterrâneas apresentavam recarga inferior a 35 anos.

7.3.8. Isótopos de $^{18}\text{O}/^2\text{H}$

A interpretação dos resultados foi realizada comparando os valores isotópicos das amostras de águas coletadas na MOU com a reta meteórica global (GWM) proposta por Graig (1961) e a reta meteórica local (GWML). A elaboração da reta meteórica local (GWML) foi baseada nos resultados isotópicos das amostras de chuva coletadas na região da MOU (Figura 50). As análises isotópicas das chuvas sugerem que a reta meteórica local (GWML) encontra-se enriquecida em isótopos de ^2H , devido ao deslocamento em relação a GWM. O fator 14,707 na equação da GWML indica excesso de deutério em relação GWM influenciada pelos processos de evaporação e aos efeitos continentais provocados pela altitude do relevo.

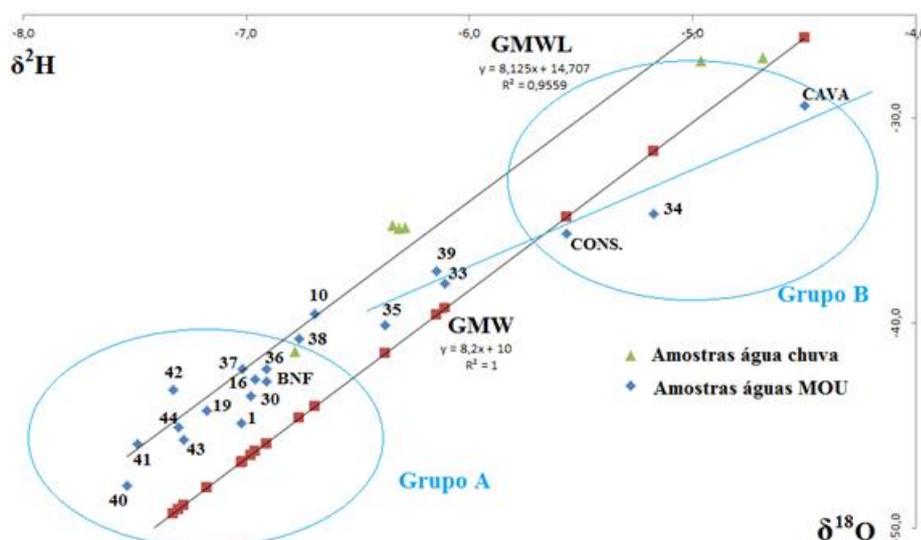


Figura 50: Distribuição dos valores de $\delta^{2}\text{H}$ e o $\delta^{18}\text{O}$ ao longo da GMW.

Analisando a distribuição dos valores de $\delta^{2}\text{H}$ e o $\delta^{18}\text{O}$ das amostras na Figura 51, foi possível diferenciar as águas que estiveram sobre os efeitos da evaporação, grupo B. Estas águas são **enriquecidas** em isótopos mais pesados (valores menos negativos).

As amostras que se encontram próximas a linha meteórica local (GWML) possuem composição semelhante às águas da precipitação e sugerem uma infiltração rápida. A assinatura isotópica das amostras CAVA, PM34 e Consulta sugere que estas águas possuem características de águas superficiais que estão sendo influenciadas pelos processos de evaporação. As amostras do PM34 foram coletadas em baixa profundidade e estão próximas das águas coletadas no reservatório da cava da MOU.

Por outro lado, as amostras contidas no grupo A apresentam assinaturas isotópicas mais **empobrecidas** (valores mais negativos). A assinatura isotópica das amostras PM40, PM41, PM42, PM43 e PM44 sugere que este grupo águas possuem características de águas mais profundas e circulação mais lenta. Seguindo pelas amostras do PM19, PM01, PM30, PM16, PM37, BNF, PM36 que começam a apresentar características de aquíferos intermediários, sujeitos a misturas com águas meteóricas mais facilmente. As amostras PM 38, PM10, PM35, PM33 e PM39 localizadas na zona de transição entre o grupo A e B começam a apresentar assinaturas isotópicas mais enriquecida e podem ser considerados aquíferos rasos. A amostra de água com característica mais profundas (PM40) foi também a amostra de água mais antiga, cerca de 31 anos. O restante destes poços apresentou idade entre 4 e 7 anos.

7.3.9. Isótopos de Enxofre ($\delta^{34}\text{S}$ – sulfeto, $\delta^{34}\text{S}$ – SO_4 e $\delta^{18}\text{O}$ – SO_4)Determinação do $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfetos}}$

Nas amostras de rocha e sedimento coletadas na MOU (ver figura 21, capítulo 6.2) estão os valores de $\delta^{34}\text{S}$ extraídos pelo método CRS (*Chromium Reducible Sulfur*) e AVS (*Acid Volatile Sulfide*) (Tabela 19). A finalidade deste método é diferenciar o sulfeto bacteriano/biogênico (AVS) do sulfeto pirítico/geogênico (CRS).

Tabela 19: Valores de $\delta^{34}\text{S}$ extraídos pelos métodos CRS e AVS

Amostras	$\delta^{34}\text{S}$ - Sulfeto	
	AVS	CRS
Rocha Oxidada		
1 - Cava Alta	X	-0.91
2 - Cava Baixa	-0.89	0.22
3 - BF Alto	X	-0.77
4 - BF Baixo	X	0.13
Sedimento		
1 - BNF	-23.33	X

X – não detectado

O enxofre pirítico presente nas amostras de rochas apresentaram valores isotópicos próximos ao padrão CDT ($\delta^{34}\text{S} = -0,91$ a $0,22$ ‰) pelo método CRS. Somente na amostra R2 foi possível extrair o sulfeto formado pela redução bacteriana ($\delta^{34}\text{S} = -0,89$ ‰). Por outro lado, o enxofre presente na forma de sulfetos na amostra de sedimento na BNF, apresentou valores negativos ($\delta^{34}\text{S} = -23,3$ ‰), indicando que este empobrecimento está relacionado à redução bacteriana.

A assinatura isotópica do enxofre no sulfeto pirítico nas rochas da MOU também foi determinada nos estudos realizados por Nordstrom *et al.* (1992) e indicaram que as piritas primárias de formação hidrotermal (corpo de minério tipo B) possuem valores isotópicos de **-3,63 a +1,24 ‰ ($\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfeto}}$)**. Já as piritas secundárias de formação geogênica (corpo de minério tipo E) passaram por processos de redução na sua formação mineral e possuem valores isotópicos empobrecidos ($\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfeto}} = -13\%$).

Estudos realizados por Souza (2013) nos sedimentos presentes no reservatório de Águas Claras, que vem recebendo os resíduos do tratamento das águas ácidas da MOU, indicaram que os valores de $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfeto}}$ extraídos pelo método CRS (pirita primária) variaram entre $-10,24\%$ até $-35,4$ ‰ e os valores de $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfeto}}$ pelo método AVS (pirita secundária, de origem bacteriana) chegaram a -37% . Estes valores encontrados nos sedimentos do

reservatório de Águas Claras sugerem que o enxofre extraído pelo método CRS é uma combinação de pirita geogênica com a neogênica formada a partir do sulfeto bacteriano através da formação de sulfetos que formam complexos insolúveis e precipitam como sulfetos metálicos.

Determinação do $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$

Os mecanismos de oxidação do enxofre presente nos minerais na forma reduzida (sulfetos) e geração de sulfato ocorrem devido ao oxigênio transportado para o interior do material rochoso segundo os seguintes processos: (i) dissolvido na água da chuva ou (ii) pela ação do ar, seja por advecção ou difusão do oxigênio através dos poros das rochas e solo preenchidos com ar ou pela ação direta dos ventos sobre o material rochoso.

A água e o oxigênio atmosférico apresentam grande diferença na composição isotópica do oxigênio. Enquanto no oxigênio atmosférico $\delta^{18}\text{O} = 23,5\text{‰}$ (KROOPNICK e CRAIG, 1972), a composição isotópica da água é tipicamente negativa, variando entre aproximadamente -4‰ e -12‰ (CRUZ e PEIXOTO, 1991).

Desta forma, a assinatura isotópica do oxigênio presente no sulfato ($\delta^{18}\text{O} - \text{SO}_4$) pode ser utilizada para determinar os mecanismos de oxidação da pirita e, conseqüentemente, da formação do sulfato. A fração do oxigênio presente na água e no ar atmosférico incorporado no sulfato através da combinação de ambos está descrita na Equação (37), proposta por LLOYD (1967). Há inclusão do efeito do fracionamento isotópico do oxigênio que ocorre durante sua incorporação no sulfato, representado pelos fatores de enriquecimento $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 2,9\text{‰}$ e $\varepsilon_{\text{O}_2} = -9,8\text{‰}$ (BALCI *et al.*, 2007).

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} = x (\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}) + (1-x) [(0,875 * (\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2} + \varepsilon_{\text{O}_2}) + 0,125 (\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}})] \quad (37)$$

Onde x é a fração molar de oxigênio derivada da água, $1-x$ é a fração molar de oxigênio derivado do oxigênio molecular.

Na Equação 25 (ver capítulo 4.5) a pirita é oxidada quimicamente pelo oxigênio atmosférico, produzindo sulfato com apenas 12,5% de oxigênio proveniente da água. Na Equação 26 (ver capítulo 4.5), que descreve a ação bacteriana, a pirita é oxidada pelo ferro (III), sendo que 100% do oxigênio incorporado no sulfato é proveniente da água (BALCI *et al.*, 2007). Os valores de $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ nas amostras de água coletadas na cava da MOU e BF4 estão na (Tabela 20).

As assinaturas isotópicas do $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ encontradas nas amostras da MOU são próximas da assinatura isotópica da pirita primária ou geogênica. Os valores de $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ variaram pouco e apresentaram valores ligeiramente empobrecidos (-3,06 a -0,31 ‰), demonstrando que o sulfato presente nas águas não participou de processos repetidos de oxirredução que resultariam em valores mais negativos. Isto sugere pouca participação das BRS nos processos biogeoquímicos das águas subterrâneas na MOU.

Tabela 20: Resultados das análises isotópicas de $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$

Poços	SO ₄ (mg/L)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$	X Água	1-X Ar
1	4339.0	-2.79	-1.0	-7.0	0.50	0.50
10	34.3	-1.56	-2.1	-6.7	0.59	0.39
16	19.1	-1.40	-4.0	-7.0	0.92	0.08
19	<0,5	ND	ND	-7.2	ND	ND
30	33.1	-1.28	-3.0	-7.0	0.84	0.16
33	7796.6	-1.85	-3.5	-6.1	0.74	0.26
34	163.6	-2.77	-3.9	-5.2	0.86	0.14
35	53.2	ND	ND	-6.4	ND	ND
36	10.8	-1.79	ND	-6.9	ND	ND
37	<0,5	ND	ND	-7.0	ND	ND
38	172.0	-3.28	-2.4	-6.8	0.62	0.38
39	264.8	-1.99	-2.9	-6.1	0.73	0.27
40	398.3	-2.56	-3.3	-7.5	0.63	0.37
41	944.9	-2.90	-1.4	-7.5	0.48	0.52
42	72.1	-3.72	-4.3	-7.3	0.72	0.28
43	0.8	-2.04	-3.4	-7.3	0.65	0.35
44	68.6	ND	ND	-7.3	ND	ND
Cava	991.5	-0.31	-3.5	-4.5	0.90	0.10
BNF	415.3	-3.06	-4.4	-6.9	0.76	0.24
Consulta	<0,5	ND	ND	-5.6	ND	ND

ND = não detectado;

X = fração molar do oxigênio presente na água;

(1-X) = fração molar do oxigênio do ar.

Os valores de $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ coincidem com os valores encontrado por Waber *et al.* (1992) na Represa de Águas Clara (localizada na INB) e ao longo do Ribeirão das Antas, onde ficou confirmado que a razão isotópica média do enxofre no sulfato ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} = -3,03\text{‰}$) é similar à razão isotópica do enxofre presente nas piritas primárias, que compunham o corpo de minério B.

As amostras que apresentaram maior proporção de sulfatos oxidados pelo oxigênio presente na água (X) foram PM16, PM30, PM34, e CAVA (acima de 80%), seguidos pelas amostras PM33, PM38, PM40, PM43 e BNF que apresentaram relação entre 60 e 80%. As amostras PM01, PM10, PM41 apresentaram relação mais equilibrada entre a

oxidação provocada pela água e ar atmosférico (entre 48 a 60%) sugerindo que a DAM nesses aquíferos está sendo gerada pela ação direta das correntes de ar atmosférico. Estes resultados indicam a predominância da reação 25 em relação a 24 nos processos de geração da DAM descritos pela USEPA (1994).

Os valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ variaram entre -4,4 a -1,0 demonstrando assinatura isotópica mais próxima à assinatura do oxigênio da água. Ou seja, os valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ indicaram a que oxidação da pirita devido a fração molar do oxigênio presente na água (X) é mais significativa do que a oxidação pelo oxigênio do ar (1-X).

7.3.10. Modelos hidrogequímicos de especiação-solubilidade

Especiação química dos elementos dissolvidos

Os cálculos de especiação realizados no Phreeqc determinaram as espécies predominantes em cada ponto amostrado. Utilizou-se apenas a amostra que apresentava o menor erro analítico entre as campanhas. Para o cálculo de especiação foram considerados os elementos que ocorreram em quantidades significativas nas águas subterrâneas: os metais alcalinos, alcalinos terrosos e sílica: Ca, Na, K, Mg e Si, os principais ânions: SO_4 , F^- , NO_3^- , os metais encontrados em altas concentrações: Al, Fe, Mn e finalmente os metais considerados como traços: U, Ba, Zn.

Ressalva-se que a Solubilidade dos pares iônicos numa solução pode ser afetada por diversos fatores, por exemplo: potencial de oxirredução e pH, o efeito do íon comum, o pH da solução, os equilíbrios de complexação e a força iônica da solução.

As espécies de Ca, K, Na, Mg ocorrem essencialmente na forma iônica livre (Ca^{+2} , K^+ , Na^+ e Mg^{+2}), seguido da forma sulfatada (CaSO_4 , KSO_4^- , NaSO_4^- e MgSO_4), com exceção dos PM19 e PM43 onde ocorrem complexos de Ca e Na com bicarbonatos (CaHCO_3^+) e nitratos (NaHCO_3). O elemento Si aparece preferencialmente na forma de óxidos (SiO_2) e ácido silícico (HSiO_3^-).

Apesar de formar complexos solúveis com a maioria dos metais, o sulfato pode formar complexos insolúveis Ca, Sr, Ba e Ra (alcalinos terrosos). Todos os complexos formados com nitrato apresentam alta solubilidade. Os complexos bicarbonatados, via de regra, são insolúveis, com exceção do K e Na.

O elemento enxofre ocorre essencialmente na forma de sulfatos (SO_4^{-2}) em todas as amostras e complexado com diversos metais. Apesar do odor de gás sulfídrico nos PM41, PM42 e PM43 durante a amostragem, não se encontra nas amostras simuladas a presença de sulfetos.

Segundo Pohland & Kim (2000) a maioria dos elementos na presença de sulfetos formam sais extremamente insolúveis. Sulfetos e carbonatos são capazes de formarem precipitados com diversos metais (com exceção dos alcalinos da família 1A). Carbonatos também podem precipitar elementos maiores, tais como Ca, Mg, Sr, Ba, Ra e outros metais. Contudo a solubilidade de carbonatos metálicos é geralmente maior do que a dos sulfetos metálicos (CHRISTENSEN *et al.*, 2001).

As espécies de Fluoreto ocorrem na forma iônica (F^-) nos PM19, PM36, PM37, PM38, PM42, PM43 e PM44 enquanto que nos demais poços o fluoreto ocorre complexado com o Al (AlF^{3+}). O nitrogênio ocorre preferencialmente como nitrato (NO_3^-) em todos os poços e posteriormente como nitrato de cálcio (CaNO_3^+). Tanto as espécies de fluoreto quanto as de nitrato são solúveis.

As espécies de Al ocorrem complexadas com fluoreto (AlF^{3+}) na maioria das amostras cujo pH é maior do que 6. Nos poços PM33 e PM01, onde a DAM é acentuada e o pH mais ácido, o Al ocorre preferencialmente complexado com o sulfato (AlSO_4^+). O Ferro ocorre praticamente na forma de Fe^{+2} livre, seguido pelos sulfatos ferrosos (FeSO_4) e complexado com bicarbonatos (FeHCO_3^+) nas amostras com pH levemente acidificados (PM19, PM37, PM38, PM43 e CONSULTA). O Fe^{+3} encontra-se praticamente na forma de hidróxidos (FeOH^{+2}) e somente no PM33 com o pH muito baixo foi possível encontrar na forma de cátion livre (Fe^{+3}). O Mn possuem comportamento semelhante ao do Fe e ocorre essencialmente na forma iônica (Mn^{+2}) e em seguida complexado com o sulfato (MnSO_4). Os complexos de Sulfato com Fe, Al e Mn apresentam solubilidade elevada. A solubilidade destes metais aumenta com a diminuição do pH (TERRELL, 2007).

Segundo Fenzl (1988) as espécies iônicas do alumínio mais frequentes dependem principalmente do pH. Caso a solução apresente $\text{pH} < 4$ predomina o Al^{+3} , para o intervalo de $4,5 < \text{pH} < 6,5$ o Alumínio tende a formar complexos com o ácido silícico e para o $\text{pH} > 7$ predomina o $\text{Al}(\text{OH})^{-4}$ e pode ser fortemente retido nas argilas.

O Fe é um elemento sempre presente nas águas subterrâneas, frequentemente ocorre associado ao manganês, podendo ocorrer sob forma de Fe^{+3} (hidróxido férrico) ou como Fe^{+2} (hidróxido ferroso). O Ferro, no estado ferroso, oxida facilmente originando o hidróxido de férrico, que é insolúvel e pode precipitar. O Fe^{+2} pode precipitar em pH mais

elevados, enquanto que o Fe^{+3} pode precipitar com pH próximo de 3,5 (CUSTODIO & LLAMAS. 1983).

O Mn^{2+} é instável na presença do oxigênio, formando um óxido - MnO_2 (pirolusita) devido a oxidação. Segundo Ishimine (2002) em condições de pH neutro ou baixo e em ambientes redutores o manganês é solúvel. Quando em ambiente oxidante e o pH neutro a básico, o manganês precipita como óxido ou hidróxido. Quando existe alcalinidade no meio, o manganês pode precipitar como MnCO_3^- .

O Ba ocorre essencialmente na forma iônica (Ba^{2+}) e posteriormente complexado com o nitrato (BaNO_3^+), formando complexos solúveis, exceto no PM38 onde o bário forma complexos carbonatados (BaCO_3). O Zn também ocorre essencialmente na forma iônica (Zn^{2+}) e posteriormente complexado com o sulfato (ZnSO_4), exceto nas amostras do PM19 e do PM43, onde forma complexos com o íon bicarbonato (ZnHCO_3^+).

Os principais estados de oxidação do urânio são o U^{4+} e U^{6+} . Sendo que o urânio na forma oxidada (U^{6+}) ocorre complexado com o sulfato (UO_2SO_4) nas amostras com elevada DAM (PM01, PM33, PM39, PM41, CAVA e BNF). Nas amostras de elevada alcalinidade (PM38, PM40 e PM43) o U^{6+} ocorre complexado com carbonatos ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{-2}$). Nas amostras (PM10, PM19, PM30, PM34, PM36, PM37, PM42 e PM44) o U^{6+} ocorre complexado com o íon hidroxila ($\text{UO}_2(\text{OH})_2$). Somente nas amostras do PM16 e PM35 o U^{6+} ocorre complexado com o fluoreto (UO_2F^+). O Urânio na forma reduzida (U^{4+}) ocorre basicamente na forma de hidróxido ($\text{U}(\text{OH})_4$), exceto no PM01 onde o U^{4+} ocorre complexado com o sulfato (UO_2SO_4).

Em ambientes aquáticos redutores (baixo oxigênio) geralmente prevalece o U^{4+} . Neste ambiente os principais minerais formados são uraninita e pitchblenda, tornando baixas as concentrações de U devido à formação de complexo aquoso de baixa solubilidade. Por outro lado, em soluções com $\text{Eh} > 200\text{mV}$, o urânio ocorre na forma de UO_2^{2+} que apresenta alta solubilidade quando complexados com hidróxidos e carbonatos. Em soluções ácidas a solubilidade do UO_2^{+2} é maior e diminui com o aumento do pH. Os complexos de U^{6+} com sulfatos em área de minas são significantes. UO_2SO_4 e $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{-2}$ são encontrados em ambientes próximos ao pH 2,2. Os complexos de U com carbonatos competem com o sulfato inicialmente com pH em torno de 5 e passam a ser dominantes com pH 6. Em pH levemente ácidos, os íons solúveis de U^{6+} também podem formar complexos solúveis com a fluorita (GASCOYNE, 1989).

O íon uranoso (U^{4+}) é considerado como urânio primário nos depósitos minerais e ocorre na forma de óxido como uraninita (forma bem cristalizada) ou pechblenda (microcristalina). Para os valores de pH mais comumente encontrados no ambiente exógeno (entre 4 e 9) a UO_2 (uraninita) é extremamente insolúvel e o U^{4+} permanece praticamente imóvel em solução. Porém o principal controle da solubilidade do urânio está em seu potencial de oxidação. Com a oxidação do U^{4+} para o U^{6+} ele se torna mais móvel, e isto acontece facilmente em ambientes com pH ambientais (entre 4 e 9). Assim, a mobilização do elemento U é iniciada, com a sua extração da fase hospedeira durante o intemperismo, e formação de espécies aquosas, dissolvidas e que são transportadas nas águas intersticiais, e isto se dá através da oxidação. Nas águas naturais, os principais complexos de uranila são formados com flúor (em condições ácidas), fosfato (em condições quase neutras) e carbonatos (em condições alcalinas), havendo contribuição em menor grau de sulfato e cloro. Ao atingir regiões anóxicas, junto ao *front* de oxi-redução, o urânio precipita das águas subterrâneas sofrendo redução para UO_2 (uraninita ou pechblenda) ou U_3O_8 . Sua redução é acompanhada da oxidação de outros elementos como o ferro e enxofre (BONOTTO & SILVEIRA, 2006).

A relação entre o U^{6+}/U^{4+} elaborada a partir da modelagem dos resultados analíticos das amostras da MOU indica a influência do potencial redox do ambiente na especiação do U. A Figura 51 exibe a predominância do U^{4+} nos PM38, PM40, PM41, PM42, PM43 e PM44, que possuem características de ambientes aquáticos redutores. Nesta mesma figura, pode-se observar também a relação do Fe^{3+} com o Fe^{2+} indicando a prevalência do ferro na forma oxidada em todas as amostras, favorecendo a precipitação de óxido de ferro.

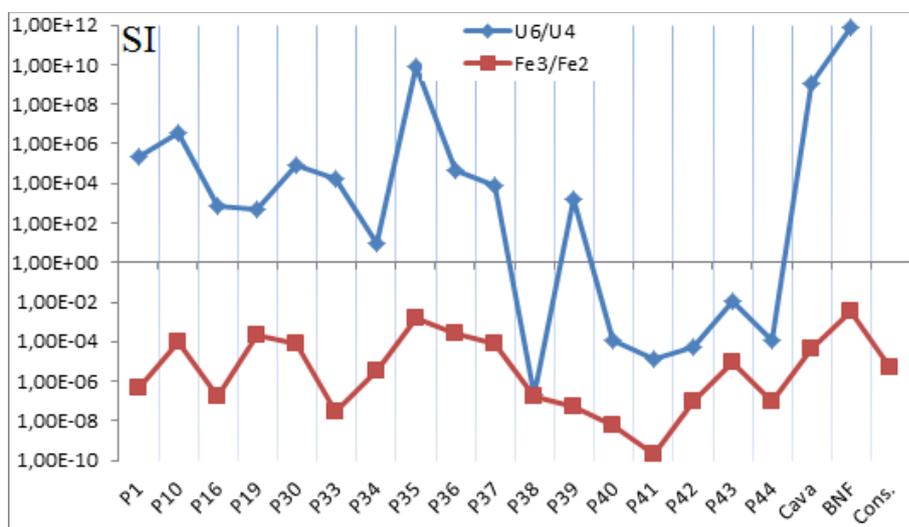


Figura 51: Relação o U^{6+}/U^{4+} e Fe^{3+}/Fe^{2+} nas amostras coletadas na MOU.

Índice de saturação dos minerais secundários

Os minerais primários das rochas, através do intemperismo químico, liberam elementos solúveis (cátions e ânions) que podem se organizar em novas estruturas, originando novos minerais. Em solução, estes íons podem reagir entre si e com outros elementos formando compostos que podem permanecer dissolvidos, em estado coloidal, ou precipitar em determinadas condições. Estes minerais secundários, ou neoformados, podem por sua vez precipitar nas cavidades, fraturas e poros das rochas, complexando e carregando outros elementos da solução. Os principais minerais secundários encontrados na MOU segundo Waber *et al.* (1991) são: (i) os argilominerais, (ii) os óxidos-hidróxidos de Fe, Al, Mn e U e (iii) os sulfatados e fluorita (Tabela 21).

A presença dos íons de minerais secundários dissolvidos tem influência significativa sobre a solubilidade de outra espécie, especialmente quando existe um íon comum entre ambas. Estes minerais neo-formados são partículas coloidais e apresentam cargas elétricas. Em águas naturais com pH entre 5 e 9, os hidróxidos de ferro possuem cargas positivas enquanto os argilominerais, enxofre, MnO₂ e Si possuem cargas negativas. Ambos contribuem para a remoção de cátions e ânions em solução. (STUMM & MORGAN, 1987).

Tabela 21: Principais minerais secundários de ocorrência na MOU (Fonte: Waber, 1991).

Argilominerais	Caulinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
	Mica Muscovita	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$
	ilita	$(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,H_2O]$
	Esmectitas	$(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg/Fe)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
Óxido de U	Uraninita	UO_2
Óxidos de Al	Gibbsita	$Al(OH)_3$
Óxido de Mn	Pirolusita	MnO_2
Óxidos de Fe	Goethita	$FeOOH$
	Hematita	Fe_2O_3
	Magnetita	Fe_3O_4
Haloides	Fluorita	CaF_2
Sulfatados	Barita	$BaSO_4$
	Gipsita	$CaSO_4$
	Alunita	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
	Jarosita	$KFe^{3+} 3(SO_4)_2(OH)_6$

Os processos de precipitação e dissolução acontecem simultaneamente no meio poroso, sendo um inverso do outro. A precipitação consiste no deslocamento de substâncias inicialmente em solução, quando sua concentração excede o grau de solubilidade. Esta mesma substância precipitada pode voltar a solubilizar-se novamente, no sentido inverso da precipitação, caso sua concentração chegar a valores menores que o grau de solubilidade. Estes processos são fortemente influenciados pelo pH e Eh. (ALLOWAY, 1995).

A Figura 52 apresenta os Índices de Saturação (SI) dos principais argilominerais encontrados na MOU. Os valores de $SI > 0$ sugerem uma tendência a precipitar e indicam o deslocamento da reação no sentido da precipitação, como no caso da muscovita, caulinita e ilita em quase todas as amostras, exceto no PM 16 e PM39. As esmectitas apresentaram $SI < 0$ e indicam que a solução está sub-saturada deste mineral, favorecendo a sua dissolução, exceto no PM38 onde este mineral se encontra levemente saturado ou próximo do equilíbrio com a solução.

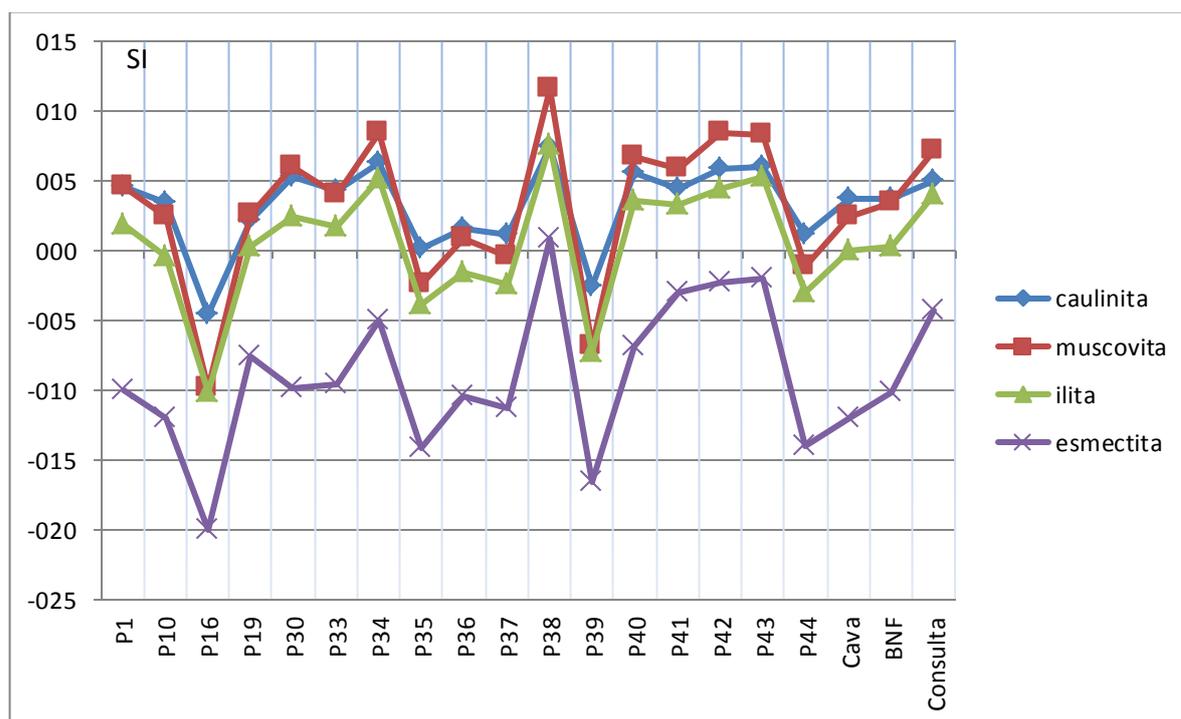


Figura 52: Índice de saturação dos principais argilominerais encontrados na MOU.

A Figura 53 apresenta os SI dos principais oxi-hidróxidos de Fe, Al, Mn e U encontrados na MOU. Os valores de $SI > 0$ indicam o deslocamento da reação no sentido da precipitação preferencial da Hematita (exceto PM19, PM33, PM39, PM40 e Consulta), da Goethita (exceto PM16, PM33, PM39, PM40 e Consulta), da Gibbsita (exceto PM16, PM35 e PM39). A Magnetita apresentou $SI < 0$ em quase todas as amostras e indicam que a solução

está sub-saturada deste mineral, favorecendo a sua dissolução, exceto no PM38, PM41, PM42 e PM43 onde a concentração deste mineral se encontra saturada, favorecendo a precipitação. Os óxidos de Mn se encontram todos sub-saturados, demonstrando a tendência de solubilização deste mineral em todas as amostras.

Os óxidos de U encontram-se subsaturados nas amostras PM10, PM30, PM35, PM36, PM37, PM44, CAVA e BNF evidenciando uma tendência de solubilização. Por outro lado, os óxidos de U nas amostras PM33, PM34, PM38, PM40, PM41, PM42, PM43 e Consulta estão supersaturados e, portanto apresentam tendência de precipitação.

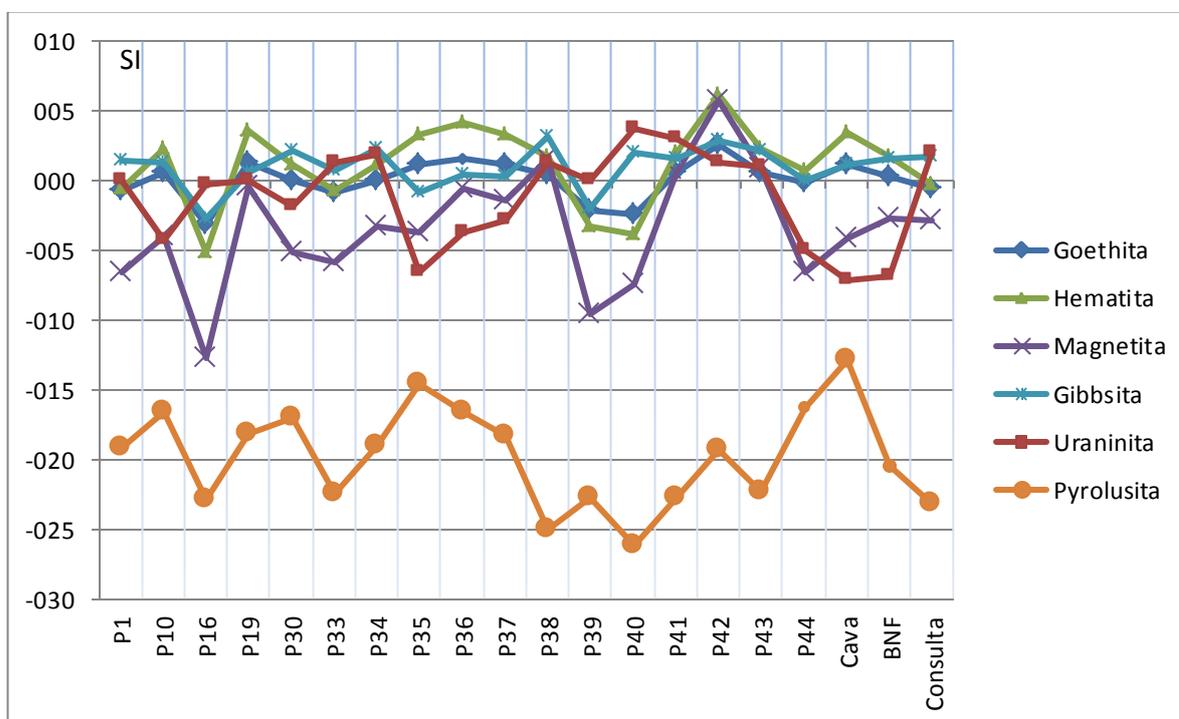


Figura 53: Índice de saturação dos principais oxi-hidróxidos de Fe e Al, Uraninita e Pirroluista.

A Figura 54 apresenta os SI dos principais minerais sulfatados e fluorita. Os minerais Jarosita, Fluorita e Gipsita encontram-se sub-saturados em todas as amostras, demonstrando tendência de solubilização. A barita encontra-se em equilíbrio na solução, exceto nas amostras PM19, PM37 e BNF onde este mineral se encontra levemente sub-saturado. Entre os minerais sulfatados, a alunita foi o único mineral que apresentou tendência de precipitar nas amostras PM01, PM10, PM33, PM34, PM38, PM40, PM42, PM43, PM44 e Consulta.

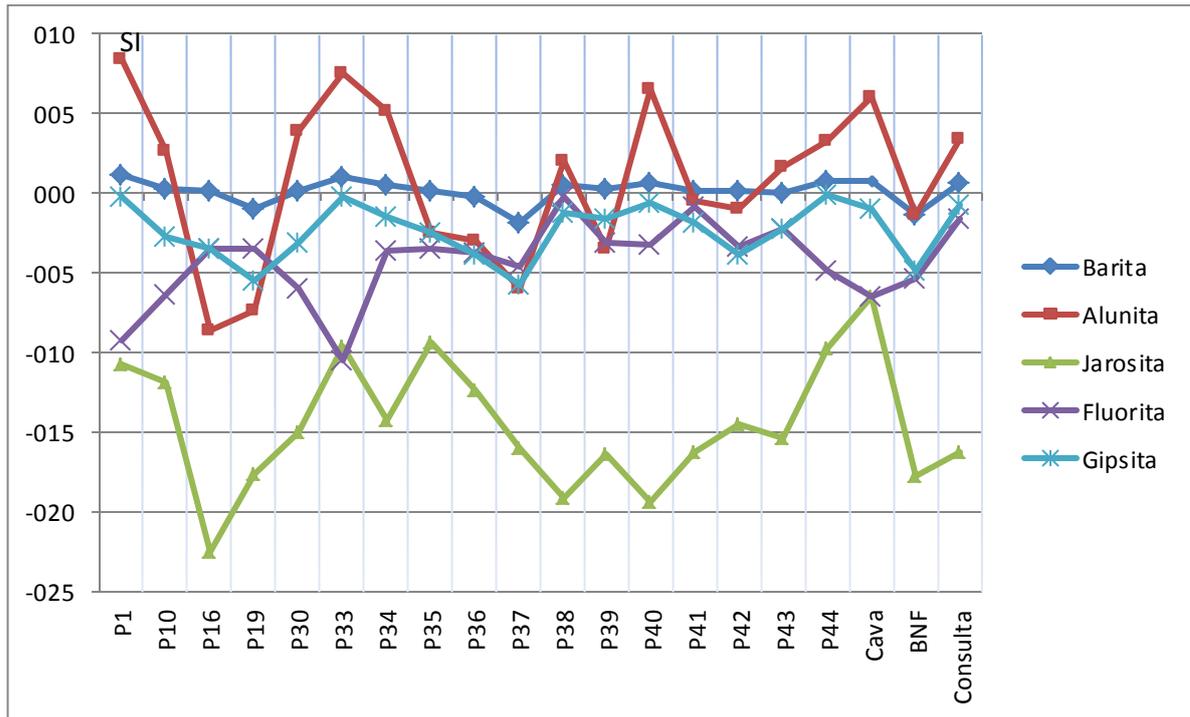


Figura 54: Índice de saturação dos principais minerais sulfatados e fluorita.

8. MODELO HIDROGEOQUÍMICO CONCEITUAL DA MOU

Os modelos hidrogeoquímicos buscam compreender e representar a dinâmica química aplicada a sistemas geológicos e a interação rocha-água (Nordstrom & Campbell, 2014). Pode-se considerar que os modelos hidrogeoquímicos são ferramentas fundamentais para o planejamento e gerenciamento de situações reais, ajudam a sistematizar as informações e oferecem suporte para tomadas de decisões. Basicamente, os modelos hidrogeoquímicos podem ter objetivos de interpretação ou de previsões (FEITOSA & FILHO, 2000). Segundo Anderson & Woessner (1992) o objetivo da elaboração do modelo conceitual é de simplificar o problema real apresentando dados existentes de modo a se obter uma melhor interpretação do funcionamento do sistema e facilitar sua análise. Neste sentido, o modelo hidrogeoquímico conceitual da MOU foi elaborado a partir das seções hidrogeológicas especificadas na Figura 55 e a espacialização dos resultados hidrogeoquímicos gerados neste trabalho. As linhas de fluxo representadas pelas setas azuis foram elaboradas baseando-se nos mapas topográfico e potenciométrico.

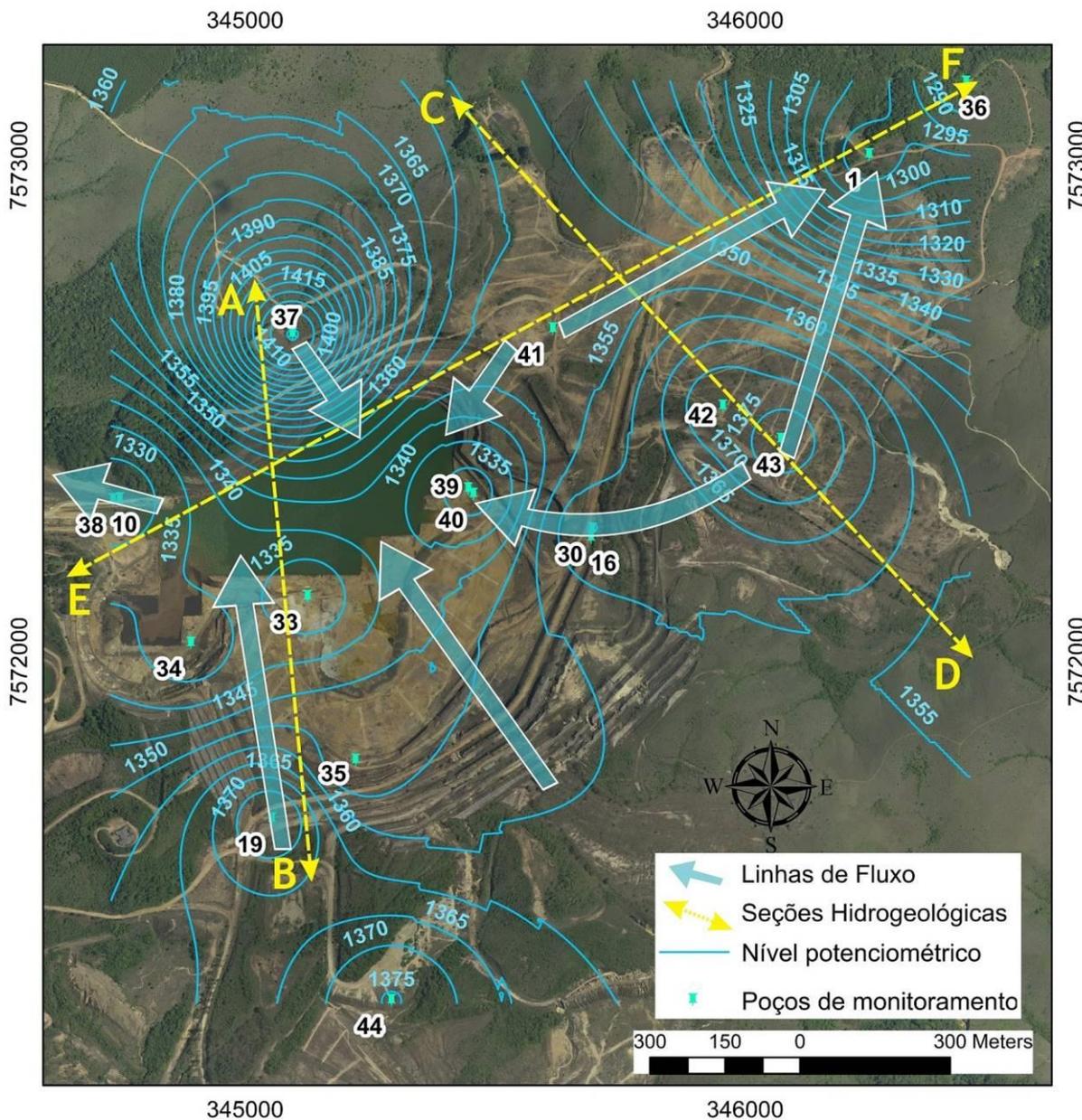


Figura 55: Mapa potenciométrico e seções hidrogeológicas utilizadas na elaboração do modelo hidroquímico conceitual.

8.2. Seção hidrogeológica A-B (Cava da MOU)

Nesta seção hidrogeológica o fluxo da água subterrânea ocorre no sentido das bordas Norte (ponto A) e Sul (Ponto B), consideradas áreas de recarga, para o reservatório de águas localizado no interior da cava da MOU. As menores cotas potenciométricas no interior da cava da MOU, induzidas pelo bombeamento de água do reservatório para tratamento de águas ácidas, transformaram a região central num receptor de águas e podem ser consideradas como áreas de descarga (Figura 56).

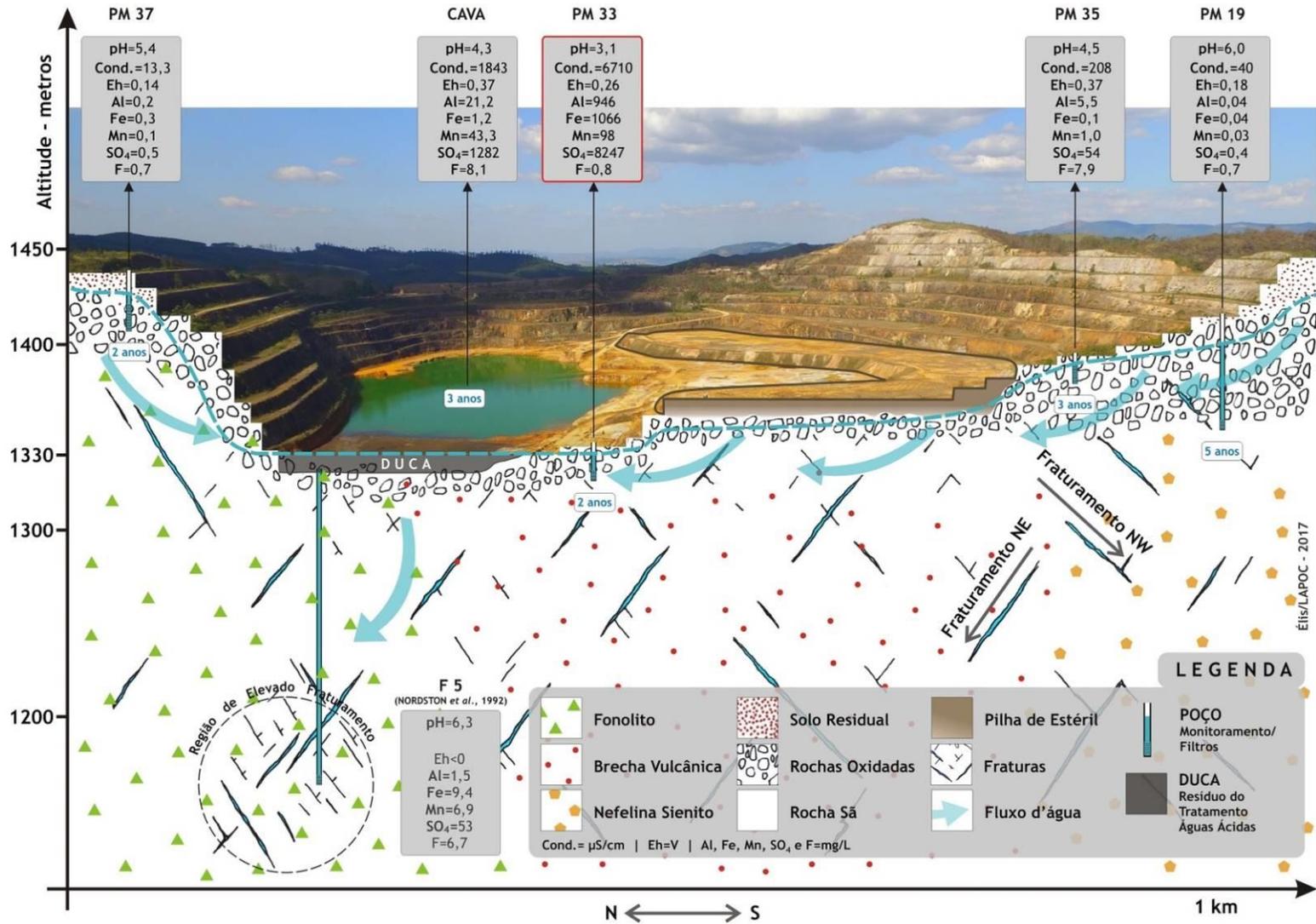


Figura 56: Modelo hidrogeoquímico conceitual da cava da MOU.

Na borda norte da MOU ocorre um solo residual que corresponde a um aquífero poroso sobreposto ao aquífero fraturado, formado no domínio de fonólitos pouco alterados pelas soluções hidrotermais, o que ocasionou rochas menos friáveis, baixa porosidade e baixa radioatividade gama terrestre nesta região. A borda norte é uma região de maior altitude topográfica e conseqüentemente maior potencial hidráulico, direcionando o fluxo de água para o reservatório no interior da cava da MOU. O nível freático encontra-se no limite entre o solo residual e zona de rochas alteradas (cerca de 18 metros de profundidade).

A borda sul da MOU também é uma região de elevadas altitudes topográficas, responsável pelo direcionamento do fluxo hidrogeológico no sentido do reservatório de água no interior da cava da MOU. Nesta borda o solo residual apresenta um pouco mais desenvolvido, chegando a espessuras acima de 30 metros. O nível freático também se encontra no limite entre o solo laterítico e a zona de rochas oxidadas. A mineralogia é marcada pela influência das alterações hidrotermais e presença de nefelina-sienitos e brechas vulcânicas. Devido a esta mineralogia algumas regiões da borda sul apresentam maior quantidade de minerais mais susceptíveis ao intemperismo como sulfetos, fluorita e carbonatos. O mapeamento radiométrico indicou regiões de baixa radioatividade gama terrestre intercaladas com regiões de elevada radioatividade gama terrestre.

Devido à depressão no relevo causado pela escavação da mina, a região central da cava da MOU apresentou os menores níveis potenciométricos. Além disto, o bombeamento das águas do reservatório para tratamento vem evitando que o nível d'água aumente. Conseqüentemente o reservatório vem drenando as bordas que o circundam. O aquífero fraturado está em contato direto com os processos intempéricos de superfície o que tornou as rochas amareladas. A ausência de solo residual numa região de afloramentos de brechas vulcânicas e rochas alteradas pelas soluções hidrotermais propiciam um aumento da mineralização das águas subterrâneas e aumento da radioatividade gama terrestre. A região central da cava da MOU contém ainda uma pilha de estéril de triagem do corpo de minério E, construída sobre as brechas vulcânicas.

A água da chuva que penetra nas áreas de recarga ao se infiltrar no solo residual (aquífero poroso), composto por minerais muito intemperizados (como oxi-hidróxidos de ferro e alumínio e caulinita) e de alta estabilidade química, acaba originando uma água subterrânea de baixa mineralização. A baixa taxa de intemperismo dos minerais secundários e o baixo tempo de circulação da água subterrânea (cerca de 2 anos) favorece esta baixa mineralização da água subterrânea. Após percolar pelo aquífero poroso a água subterrânea atinge o aquífero fraturado, composto por rochas em diferentes estágios de intemperismo,

inclusive afloramentos de rocha sã. As fraturas estão abertas ou preenchidas com material argiloso e condicionam o caminho preferencial das águas subterrâneas. Neste momento ocorre um aumento da mineralização das águas subterrâneas, devido o contato do oxigênio com minerais sulfetados e pouco intemperizados. A presença de pirita e contato direto com o oxigênio atmosférico e dissolvido nas águas subterrâneas de circulação rasa, potencializa o intemperismo químico dos minerais e a mineralização das águas. Ao atingir regiões mais profundas, as águas subterrâneas com idade superior a 40 anos, encontram um ambiente redutor onde os processos de oxidação são reduzidos ou até mesmo interrompidos. Neste ambiente, apesar da rocha sã conter minerais primários com alta taxa de intemperismo químico (como pirita, fluorita e K-feldspato), o ambiente redutor favorece a precipitação de diversos elementos químicos devido à formação de complexos estáveis, como por exemplo, a formação de sulfetos metálicos. Neste sentido, o ambiente redutor favorece a desmineralização das águas subterrâneas e precipitação de minerais secundários principalmente na abertura das fraturas.

Nesta seção hidrogeológica fica claro a influência da pilha de estéril na mineralização das águas subterrâneas da cava da MOU. As águas percoladas no solo residual possuem pH levemente ácido (pH em torno de 6) e, na medida em que a água subterrânea penetra no aquífero fraturado, os valores de pH diminuem para valores em torno de 5, devido o contato com o ambiente oxidante. Contudo, os processos de DAM se intensificam na região central da MOU, onde os valores de pH chegam a 3, favorecendo a lixiviação e solubilização de diversos elementos químicos e consequentemente maior mineralização das águas subterrâneas. Provavelmente, a elevada porosidade da pilha de estéril aumenta a permeabilidade das águas meteóricas e favorece os processos de oxidação, acelerando o processo de DAM. Em regiões mais profundas, o baixo contato com oxigênio atmosférico e a baixa concentração de oxigênio dissolvido nas águas subterrâneas proporcionam uma baixa taxa de intemperismo químico da pirita e dos minerais primários, amenizando a DAM.

Hidrodinâmica:

A condutividade hidráulica nesta seção hidrogeológica variou de acordo com a localização e profundidade do aquífero onde ocorreram os bombeamentos. Poços de monitoramento mais superficiais tiveram condutividade hidráulica mais elevada. Os poços de monitoramento PM19, PM33 e PM35 foram construídos diretamente na rocha, todo solo residual já havia sido removido na atividade de lavra. Já o PM37 possui uma camada de solo residual acima da seção filtrante.

O PM35 apresentou o maior valor de condutividade hidráulica, de $1,5$ a $1,8 \times 10^{-5}$ m/s, devido a baixa profundidade da seção filtrante, localizada apenas entre 4 e 6 metros em um região de elevado fraturamento e próximo a zona de elevada oxidação. Além disso, o PM35 está localizado numa área de descarga e, portanto influenciada pela carga hidráulica gerada no aquífero da borda sul.

O PM33, que possui seção filtrante entre 14 e 18 metros de profundidade, no domínio de rocha sã, apresentou valores de condutividade hidráulica de $8,1$ a $9,0 \times 10^{-6}$ m/s, mais baixa do que o PM35. O PM19 apesar de estar localizado numa região de elevada oxidação e fraturamento, possui a seção filtrante um pouco mais profunda, localizada entre 20 e 24 metros. Devido a maior profundidade, o PM19 apresentou valores de condutividade hidráulica de $6,4$ a $6,7 \times 10^{-6}$ m/s, um pouco mais baixa do que o PM33 e o PM35. Além disso, a elevada altitude do PM19 ocasiona uma baixa carga hidráulica.

O poço de monitoramento PM37, localizado no contato entre o solo residual e a zona de rochas oxidadas, possui a seção filtrante mais profunda, entre 22 e 36 metros de profundidade, e apresentou o menor valor de condutividade hidráulica ($3,9$ a $4,5 \times 10^{-6}$ m/s). Além da maior profundidade, o PM37 está localizado numa região de elevada topografia e, portanto, numa região de baixa carga hidráulica.

Neste sentido, os poços de monitoramento PM37 e PM19, localizados nas regiões de maior altitude e, conseqüentemente regiões de menor carga hidráulica, apresentaram condutividade hidráulica menor do que os poços de monitoramento PM33 e PM35, localizados no interior da MOU.

Hidroquímica:

As amostras coletadas no PM37 apresentaram características de águas levemente acidificadas com pH em torno de 5,5, alta concentração de oxigênio dissolvido (6mg/L), características de águas oxidantes ($Eh > 0$), baixas concentrações de íons dissolvidos (<10mg/L) e baixa condutividade elétrica (13 μ S/cm). São águas de recarga mais recente (cerca de dois anos) e foram classificadas como sódica mista e sódica bicarbonatadas. São águas pouco influenciadas pela DAM, com baixas concentrações de metais (Al, Fe, Mn, Zn), radioelementos e sulfato. O urânio se encontra predominantemente na forma oxidada - $UO_2(OH)_2$.

As amostras coletadas no PM19 a 24 metros de profundidade, na região de meia encosta e rochas oxidadas, indicaram águas levemente acidificadas com pH em torno de 6, concentração de oxigênio dissolvido moderado (3mg/L), características oxidantes ($Eh > 0$), baixa concentração de íons dissolvidos (<10mg/L) e baixa condutividade elétrica (40 μ S/cm). São águas de recarga recente (4,8 anos) e foram classificadas como sódica. As amostras apresentaram baixa radioatividade e o urânio se encontra predominantemente na forma oxidada - $UO_2(OH)_2$.

As amostras do PM35 foram coletas no aquífero raso e representam uma recarga recente (2,68 anos), o que sugerem uma infiltração direta das águas de chuva, além da percolação da água subterrânea infiltrada no topo da borda sul. O PM35 está localizado nos afloramentos de rochas sã e possui a seção filtrante posicionada a seis metros de profundidade. As amostras coletadas neste poço de monitoramento indicaram águas com maior acidez (pH em torno de 4), baixo oxigênio dissolvido (abaixo de 2,4 mg/L), características oxidantes ($Eh > 0$), um leve aumento na concentração de íons dissolvidos e na condutividade elétrica (>150 μ S/cm). As águas do PM35 foram classificadas com cálcica sulfatadas e estes parâmetros sugerem uma leve influência da DAM e aumento da radioatividade (10 Bq/L). Por este motivo, as amostras do PM35 apresentaram desequilíbrio radioativo do U em relação ao Ra, devido a presença de sulfato em solução. O urânio se encontra na forma oxidada, complexada com o fluoreto - UO_2F^+ . Este poço de monitoramento apresentou elevada concentração de ^{222}Rn indicando que a matriz rochosa nesta região é rica em elementos radioativos, provavelmente em decorrência das brechas vulcânicas.

As amostras coletadas no PM33, localizadas a jusante da pilha de estéril de triagem do corpo de minério E, foram coletadas a 18 metros de profundidade na interface de rocha sã com rochas oxidadas e indicaram águas muito ácidas com pH em torno de 3, baixa concentração de oxigênio dissolvido (<1mg/L) e características oxidantes ($Eh > 0$). As amostras apresentaram alta concentração de íons dissolvidos (cerca de 10.000 mg/L) e elevada condutividade elétrica (>5.000 μ S/cm). As águas do PM33 foram classificadas como cálcica sulfatadas e possuem idade de 2,2 anos, menor do que a amostra coletada no PM35 (a montante), indicando a influência da recarga direta das águas de chuvas no fluxo de água subterrânea. São águas de elevadíssima radioatividade (>400 Bq/L) que apresentam alto desequilíbrio entre o U e Ra, devido às altas concentrações de SO_4^{2-} . Em consequência da elevada concentração de SO_4^{2-} , o urânio se encontra na forma oxidada sulfatada - UO_2SO_4 . Este poço de monitoramento também apresentou elevada concentração de ^{222}Rn indicando que a matriz rochosa nesta região é rica em elementos radioativos. Estes parâmetros indicam

forte influência da DAM, provavelmente em consequência da alta porosidade da pilha de estéril aliado ao fato da falta de cobertura que favorecem a infiltração da água e maior contato com o oxigênio. Além disso, a presença de rocha sã em um ambiente oxidante torna os minerais primários mais susceptíveis ao intemperismo químico.

Os resultados do PM37 e PM19 indicaram uma baixa mineralização da água subterrânea nas regiões mais altas da cava da MOU e que os processos de DAM e mineralização das águas se iniciam nas regiões mais baixas da cava da MOU. Desta forma, conclui-se que a mineralização das águas subterrâneas ocorre no sentido das bordas para o interior da cava da MOU.

Fica claro que a pilha de estéril de triagem do corpo de minério E localizada no interior da cava da MOU, sobre a brecha vulcânica, vem provocando alterações significativas nas águas subterrâneas caracterizando a região como maior geradora de DAM na cava da MOU. Além disso, a borra de enxofre depositada nesta pilha de estéril pode estar contribuindo significativamente na geração da DAM nesta pilha de estéril. Esta borra de enxofre foi um resíduo gerado pela planta industrial de produção de ácido sulfúrico, utilizada no processo de beneficiamento do urânio. Este resíduo contém enxofre em contato direto com os processos intempéricos.

As amostras coletadas na CAVA indicaram águas ácidas com pH em torno de 4, elevada concentração de oxigênio dissolvido ($>6\text{mg/L}$), alto potencial oxidante ($\text{Eh}>0$), alta concentração de íons dissolvidos ($>1500\text{ mg/L}$) e alta condutividade elétrica ($>1800\text{ }\mu\text{S/cm}$). As águas da CAVA foram classificadas com cálcica sulfatadas, apresentaram elevada radioatividade e desequilíbrio entre o U e Ra, devido às elevadas concentrações de SO_4^{2-} . O urânio se encontra na forma oxidada e complexada com o sulfato - UO_2SO_4 . Os resultados de trítio indicaram águas em torno de 2,78 anos, sugerindo que o reservatório vem acumulando águas meteóricas e águas subterrâneas. A atenuação dos parâmetros físico-químicos da CAVA em relação ao PM33 também sugere que as águas do reservatório da cava da MOU são uma mistura de diferentes águas subterrâneas e águas meteóricas. Além disso, as águas do reservatório da cava da MOU estão sendo influenciadas pela interação com os resíduos do tratamento de águas ácidas, denominado DUCA.

A Tabela 22 apresenta o índice de saturação dos principais minerais secundários dos poços de monitoramento encontrados nesta seção hidrogeológica. Os resultados indicam a precipitação da goethita e hematita em todos os poços de monitoramento. A caulinita é o principal argilomineral com tendência a precipitação, exceto PM35 onde se encontra em equilíbrio. Nas amostras PM33 e CAVA onde as concentrações de sulfato foram mais

elevadas os minerais sulfatados apresentaram tendência de precipitação. Nestas amostras a uraninita apresentou tendência de solubilização, exceto no PM 19, onde este mineral se encontra em equilíbrio. Os minerais: ilitas, esmectitas, magnetita, pirolusita, barita, fluorita apresentaram tendência de solubilização na maioria das amostras. A gibbsita apresentou tendência de precipitação nas amostras PM37 e CAVA, solubilização no PM33 e PM35 e encontra-se em equilíbrio na amostra do PM19.

Tabela 22: Principais minerais secundários com tendência a precipitação e solubilização

Principais minerais secundários		Índice de Saturação				
		PM37	PM19	PM35	PM33	CAVA
Argilominerais	Caulinita					
	Muscovita					
	Ilitas					
	Esmectitas					
Óxido de U	Uraninita					
Óxidos de Al	Gibbsita					
Óxido de Mn	Pyrolusita					
Óxidos de Fe	Goethita					
	Hematita					
	Magnetita					
Haloides	Fluorita					
Sulfatados	Barita					
	Gipsita					
	Alunita					
	Jarosita					

Equilíbrio - SI=0
 Supersaturada – SI >0
 Insaturada – SI <0

8.3.Seção hidrogeológica C-D (BF4)

Esta seção hidrogeológica procura ilustrar o fluxo de água subterrânea na pilha de estéril BF4, construída sobre o terreno natural do vale do Consulto constituído de um solo residual formado da alteração de rochas potássicas (Figura 57). A pilha de estéril BF4 é constituída por material de decapagem (plataforma superior), provavelmente originário da borda sul da MOU, e material rochoso proveniente da triagem do corpo de minério B (plataforma inferior). Além das águas meteóricas que infiltram diretamente na pilha de estéril BF4, as encostas adjacentes também são responsáveis pela recarga do aquífero no interior da pilha de estéril. Os canais de drenagem naturais soterrados ainda continuam drenando águas para o interior da pilha de estéril BF4, principalmente nas áreas mais altas, próximas às antigas nascentes soterradas, dando origem a um fluxo de água subterrânea do embasamento

natural para a pilha de estéril. O córrego do Consulta também pode estar contribuindo para a recarga da pilha de estéril BF4, uma vez que este se encontra cerca de 20 metros acima do nível freático e não possui uma impermeabilização adequada do leito, que evite infiltrações.

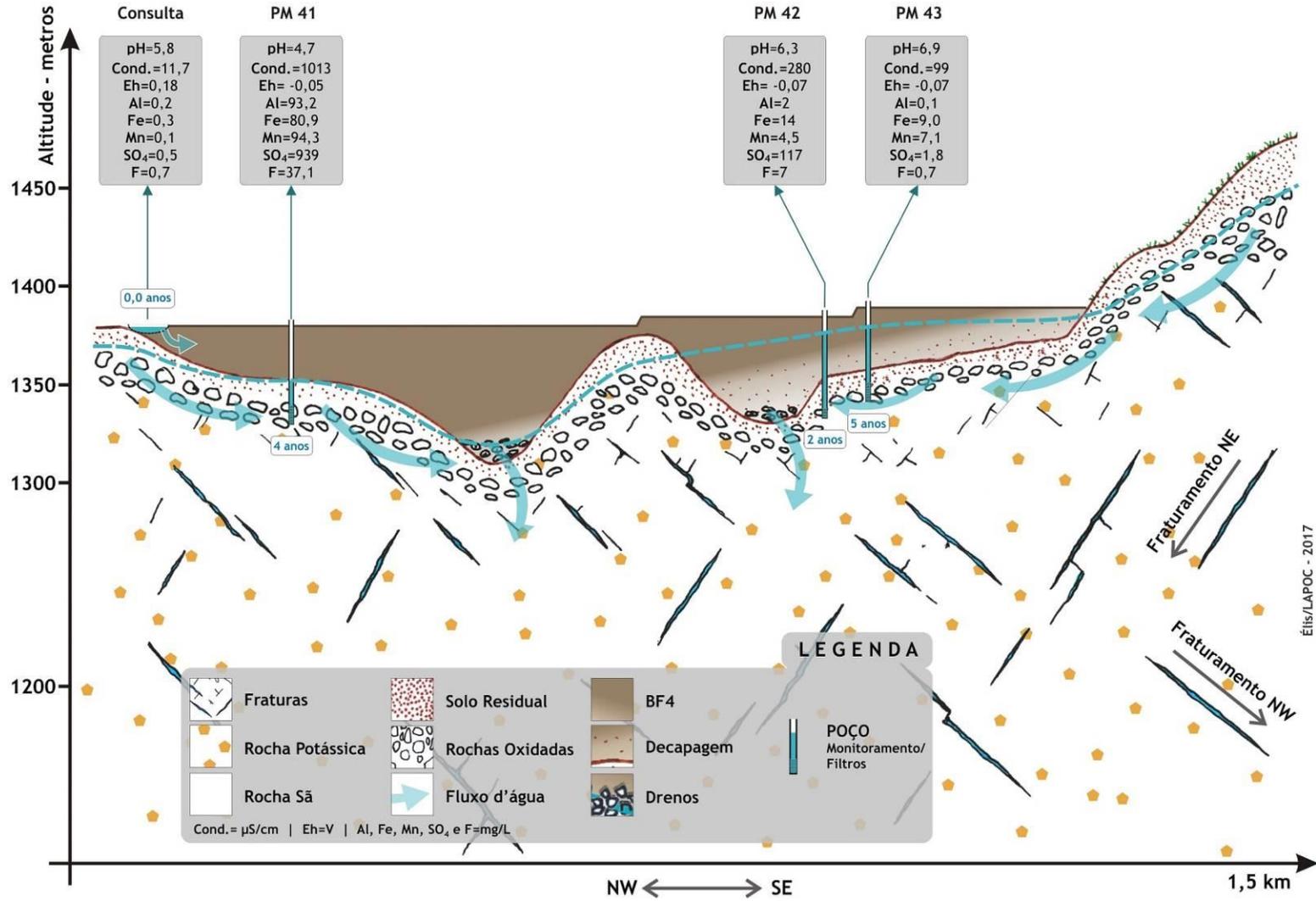


Figura 57: Modelo hidrogeoquímico conceitual da pilha de estéril BF4.

A elevada porosidade da pilha de estéril BF4 favorece o maior contato dos minerais com a água e oxigênio, principalmente na plataforma inferior, alterando a dinâmica hidrogeológica e geoquímica das águas subterrâneas, acelerando os processos de intemperismo químico dos minerais e acentuando os processos de DAM. Isto principalmente pelo fato de que a maior parte da pilha de estéril não se encontra saturada, o que acentua ainda mais os processos de oxidação e geração da DAM.

Apesar dos drenos construídos nos canais de drenagem natural para facilitar o escoamento das águas subterrâneas, a pilha de estéril BF4 vem armazenando e retardando o escoamento das águas em seu interior. Essas águas armazenadas no interior da pilha de estéril BF4 infiltram no solo residual e originam uma pluma de contaminantes para o embasamento natural, principalmente nas porções mais baixas da pilha de estéril BF4.

Hidrodinâmica:

Os poços de monitoramento PM41, PM42 e PM43 atravessam a espessura da pilha de estéril BF4 e possuem seção filtrante no terreno natural. O PM41 localizado na plataforma inferior da pilha de estéril BF4 possui seção filtrante somente na rocha sã (37 a 50 metros de profundidade) e a condutividade hidráulica nesta seção foi a segunda menor entre todos os poços analisados ($2,3$ a $2,7 \times 10^{-6}$ m/s). O PM42 localizado na plataforma superior do BF4 também possui seção filtrante na rocha sã (20 a 30 metros de profundidade), contudo, apresentou uma condutividade hidráulica de $4,2$ a $4,7 \times 10^{-6}$ m/s, maior do que a encontrada no PM41. O aumento da condutividade hidráulica do PM42 em relação ao PM41 pode estar associado a menor profundidade da seção filtrante do PM42 e à presença de fraturamento, conforme descrição do perfil deste poço de monitoramento. O PM43, também localizado na plataforma superior do BF4, possui seção filtrante um pouco mais próximo da superfície (de 15 a 28 metros). A baixa profundidade do PM43 ocasionou uma condutividade hidráulica de $4,4$ a $5,1 \times 10^{-6}$ m/s, maior do que a condutividade hidráulica encontrada no PM41 e ligeiramente maior do que a condutividade hidráulica encontrada no PM42.

Hidroquímica:

As amostras do CONSULTA representam águas superficiais levemente acidificadas a neutra (pH acima de 5,5), com alta concentração de oxigênio dissolvido (>5 mg/L), ambiente oxidante, baixíssima concentração de íons dissolvidos e conseqüentemente baixa condutividade elétrica. As águas do CONSULTA foram classificadas como sódicas bicarbonatadas e mistas bicarbonatadas. São águas mais recentes

típicas de escoamento superficial e apresentam idade similar à precipitação. São águas com baixa radioatividade e tipicamente superficiais, influenciadas pela evaporação, conforme indicado pelos resultados das análises isotópicas de $^{18}\text{O}/^2\text{H}$ e Trítio. Estes parâmetros confirmam o esperado para este tipo de águas não impactadas pela DAM.

As amostras coletadas no PM41 na região de rochas sãs, indicaram águas ácidas (pH em torno de 4,5), baixa concentração de oxigênio dissolvido ($<1\text{ mg/L}$), características de ambiente redutor ($\text{Eh}<0$), alta concentração de íons dissolvidos ($>1000\text{ mg/L}$) e alta condutividade elétrica ($>1500\mu\text{S/cm}$). São águas de recarga recente (7,15 anos) e foram classificadas como cálcica sulfatada. São águas claramente influenciadas pela DAM, apresentaram elevada radioatividade ($>10\text{Bq/L}$) e desequilíbrio entre o U e Ra devido a presença de sulfatos em solução. O ambiente é redutor, confirmado pelo forte odor de gás sulfídrico durante a amostragem, o que favoreceu a ocorrência do urânio na forma reduzida – $\text{U}(\text{OH})_4$.

As amostras coletadas no PM42 na região de rochas sãs, indicaram águas levemente acidificadas (pH sempre maior do que 6), baixa concentração de oxigênio dissolvido ($<1\text{ mg/L}$), características de ambiente redutor ($\text{Eh}<0$), moderada concentração de íons dissolvidos ($<100\text{ mg/L}$) e moderada condutividade elétrica ($<300\mu\text{S/cm}$). São águas de recarga recente (2,02 anos) e foram classificadas como cálcica sulfatada, apresentaram baixa radioatividade e um leve desequilíbrio entre o U e Ra devido a pouca presença de sulfato. Estes parâmetros indicam águas com uma leve influência da DAM. O ambiente é redutor e este poço de monitoramento também apresentou forte odor de gás sulfídrico durante a amostragem. O urânio possui tendência de ser encontrado na forma reduzida – $\text{U}(\text{OH})_4$.

As amostras coletadas no PM43 que possui seção filtrante numa região com predominância de solo residual, seja natural ou material de decapagem, indicaram águas com pH neutro, baixíssima concentração de oxigênio dissolvido ($0,5\text{ mg/L}$), características de ambiente redutor ($\text{Eh}<0$), baixíssima concentração de íons dissolvidos ($<20\text{ mg/L}$) e baixa condutividade elétrica ($<100\mu\text{S/cm}$). São águas de recarga recente (5,27 anos) e foram classificadas como mista bicarbonatada, cálcica e sódica bicarbonatada. O ambiente também é redutor, em decorrência disto este poço de monitoramento também apresentou forte odor de gás sulfídrico durante a amostragem. O ambiente redutor neste poço de monitoramento também favorece a ocorrência de urânio na forma reduzida – $\text{U}(\text{OH})_4$. São águas claramente sem influência da DAM.

O fato da amostra coletada no PM42 possuir idade inferior (2,02 anos) à amostra coletada no PM43 (5,27 anos) indica uma influência direta da infiltração das águas meteóricas no PM42. Já a amostra coletada no PM43, com idade superior ao PM42, sugere uma maior influência da recarga subterrânea das áreas adjacentes, com maior tempo de circulação.

A Tabela 23 apresenta o índice de saturação dos principais minerais secundários dos poços de monitoramento encontrados nesta seção hidrogeológica. Os resultados indicaram uma tendência de precipitação da caulinita, muscovita, ilitas, uraninita, gibbsita, goethita, hematita, magnetita em quase todos os poços de monitoramento. As condições de baixa oxidação e pH moderado a neutro favoreceram a precipitação destes minerais. A barita se encontra se encontra em equilíbrio, exceto no Consulta, onde possui tendência a precipitação. Esmectitas, pirolusita, fluorita e sulfatados apresentaram tendência de solubilização.

Tabela 23: Principais minerais secundários com tendência a precipitação e solubilização

Principais minerais secundários		Índice de Saturação			
		PM41	PM42	PM43	CONSULTA
Argilominerais	Caulinita				
	Muscovita				
	Ilitas				
	Esmectitas				
Óxido de U	Uraninita				
Óxidos de Al	Gibbsita				
Óxido de Mn	Pyrolusita				
Óxidos de Fe	Goethita				
	Hematita				
	Magnetita				
Haloides	Fluorita				
Sulfatados	Barita				
	Gipsita				
	Alunita				
	Jarosita				

Equilíbrio - SI=0 Supersaturada – SI >0 Insaturada – SI <0

Os resultados das amostras coletadas no PM41, PM42, PM43 e CONSULTA indicaram a existência de um ambiente redutor no embasamento da pilha de estéril BF4. Os parâmetros físico-químicos sugerem uma ausência total da DAM no PM43, uma ligeira influência no PM42 e uma moderada influência no PM41. Entende-se que a mineralização das águas subterrâneas ocorre no sentido 43 – 42 – 41 e que a intensidade da DAM no embasamento da pilha de estéril BF4 está sendo amenizada pelo ambiente redutor, pelo menos nas porções de maior altitude. Conclui-se que nem toda a pilha de estéril BF4 vem

gerando DAM de maneira uniforme. As plataformas superiores não estão gerando DAM, seja pelo fato delas terem sido construídas com maior quantidade de material de decapagem ou pelo isolamento das correntes de ar que percorrem o vale do Consulta e aumentam oxigênio no interior da pilha, como as correntes de ar que atingem diretamente a encosta exposta da plataforma inferior da pilha de estéril BF4.

8.4. Seção hidrogeológica E-F (Sistema cava da MOU e BF4)

Esta seção hidrogeológica demonstra de forma unificada o fluxo de água subterrânea na cava da MOU, localizada na porção oeste, o divisor de águas subterrâneas no centro da imagem e a pilha de estéril BF4, localizada na porção leste da Figura 58. A região de maior altitude topográfica coincide com as regiões de recarga e o antigo divisor de águas das bacias hidrográficas do Consulta e do Cercado. As características hidrogeológicas foram modificadas com a escavação da cava e atualmente, se considerarmos o nível d'água do reservatório da cava da MOU, sustentado pelo bombeamento das águas na cava, o nível d'água da pilha de estéril BF4 e o mergulho NW do sistema de fraturamento, podemos levantar a hipótese de um fluxo da pilha de estéril BF4 em direção a cava da MOU. As semelhanças hidroquímicas e isotópicas entre o PM40 e PM41 fortalecem a hipótese de conexão entre a cava da MOU e a pilha de estéril BF4.

Os resultados hidroquímicos indicaram que as águas subterrâneas mais superficiais na cava da MOU são águas de circulação relativamente rápida e possuem pH ácido. As águas subterrâneas mais profundas são uma mistura das águas ácidas da superfície com as águas mais profundas, alcalinas e redutoras, o que acarreta um aumento dos valores de pH.

Em relação ao fluxo das águas subterrâneas na pilha de estéril BF4, além da infiltração direta a recarga pode estar ocorrendo um fluxo do embasamento natural para o interior da pilha de estéril, principalmente nas regiões de maior altitude próximas ao antigo talvegue do córrego Consulta. O nível piezométrico do PM41 indicou a existência de um aquífero no interior da pilha de estéril BF4 acima do embasamento natural. A elevada porosidade da pilha de estéril BF4 e o contato direto com as correntes de vento vindas do vale do Consulta aceleram os processos de intemperismo químico dos minerais (corpo de minério B) e acentuam os processos de DAM. Os resultados hidroquímicos do PM01 indicaram a existência de fluxo de águas ácidas da pilha de estéril BF4 para o embasamento natural.

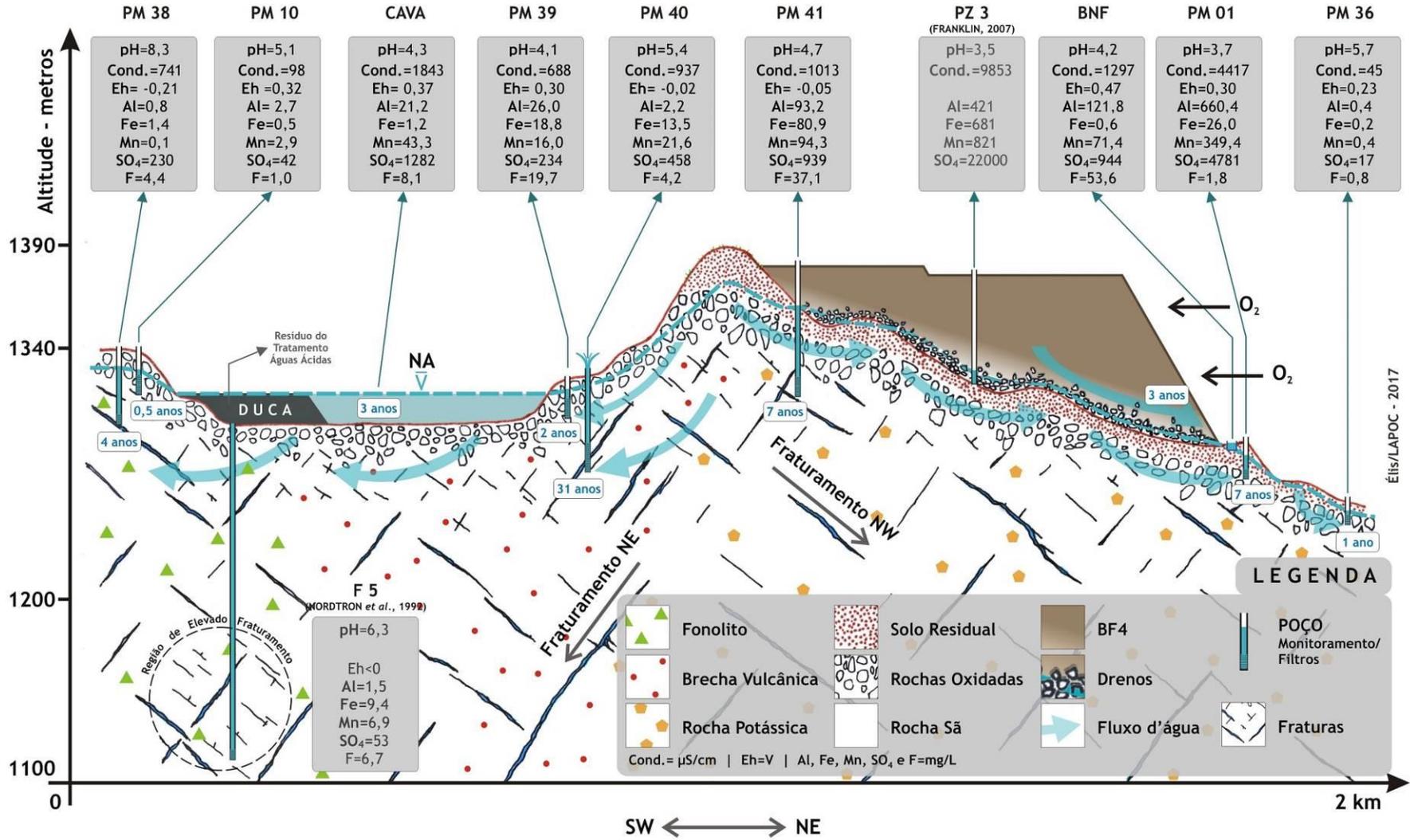


Figura 58: Modelo hidrogeoquímico conceitual do sistema cava da MOU e pilha de estéril BF4

Hidrodinâmica:

Os poços de monitoramento PM38 e PM10 atravessam uma pequena camada de estéril da MOU e se encontram no domínio de fonólitos inalterados pelos eventos hidrotermais. O PM10 amostrou a apenas 12 metros de profundidade, no contato entre as rochas oxidadas e rochas sã, enquanto que o PM38, com seção filtrante de 24 a 30 metros de profundidade, realizou uma amostragem na zona de rochas sã, após atravessar uma região de fraturamento de 14 a 19 metros de profundidade, conforme descrição do perfil descritivo destes poços de monitoramento. A condutividade hidráulica no PM38 foi de 5,0 a $5,4 \times 10^{-6}$ m/s, enquanto que o PM10 apresentou valores mais elevados de condutividade hidráulica ($9,8$ a $1,2 \times 10^{-5}$ m/s), provavelmente resultado da baixa profundidade da seção filtrante do PM10. Apesar do fraturamento encontrado a 19 metros de profundidade no PM38, este pode não estar influenciando a condutividade hidráulica, devido a seção filtrante iniciar-se somente abaixo de 24 metros.

Os poços de monitoramento PM39 e PM40 estão localizados na região influenciada pelas brechas vulcânicas e ausência do manto laterítico. O PM39 amostrou a zona mais superficial, apenas 12 metros, sob o domínio de rochas oxidadas. Já o PM40 atingiu regiões mais profundas (48 metros), na zona de rocha sã. A condutividade hidráulica no PM39 foi de 4,1 a $5,0 \times 10^{-6}$ m/s, enquanto que o PM40 apresentou valores mais baixos de condutividade hidráulica ($2,3$ a $2,4 \times 10^{-6}$ m/s), provavelmente em função da maior profundidade, localizado na zona de rochas sã.

O PM41 localizado no BF4 também apresentou baixa condutividade hidráulica ($2,3$ a $2,7 \times 10^{-6}$ m/s) em relação aos demais poços de monitoramento, provavelmente pelo fato da elevada profundidade da seção filtrante, localizada na zona de rochas sã.

O poço de monitoramento PM01, localizado na base da pilha de estéril BF4, possui seção filtrante a 14 metros de profundidade, na zona de contato entre o solo residual e rochas oxidadas. Em decorrência da baixa profundidade da seção filtrante o PM01 apresentou um elevada condutividade hidráulica ($6,1$ a $7,4 \times 10^{-6}$ m/s) em relação aos outros poços de monitoramento. A seção filtrante do PM36 também se encontra na zona de contato entre o solo e rochas oxidadas a apenas de 10 metros de profundidade. Os valores de condutividade hidráulica neste poço de monitoramento foram de 1,0 a $1,2 \times 10^{-5}$ m/s. A elevada condutividade hidráulica do PM36 está associado a baixa profundidade da seção filtrante e elevada porosidade deste tipo de formação aquífera.

Desta forma, os poços de monitoramento localizados em zonas mais superficiais (cerca de 10 a 15 metros de profundidade), no contato entre o solo laterítico e rochas oxidadas, apresentaram condutividade hidráulica mais elevada em relação aos demais, neste caso o PM36, PM10 e PM01. Os poços de monitoramento localizados em zonas de contato entre rocha oxidada e rocha sã apresentaram valores de condutividade hidráulica intermediárias, neste caso o PM39 e PM38. Já os poços de monitoramento PM41 e PM40, por serem mais profundos (cerca de 50 metros), estão localizados no domínio de rochas sã e apresentaram valores de condutividade hidráulica inferiores aos demais.

Hidroquímica

As amostras coletadas no PM10 indicaram águas levemente acidificadas, com valores de pH em torno de 5, moderadas concentrações de oxigênio dissolvido ($<4\text{mg/L}$), ambiente oxidante ($\text{Eh}>0$) e baixa condutividade elétrica ($100\ \mu\text{S/cm}$). Essas amostras representam águas de recarga muito recentes (0,59 anos) e foram classificadas como cálcica sulfatadas. Apesar deste poço de monitoramento estar no domínio dos fonólitos com pouca ou nenhuma alteração hidrotermal, a pequena quantidade de estéril depositada nas camadas mais superficiais e a elevada oxidação podem estar influenciando na acidificação das águas subterrâneas coletadas no PM10. A pouca ocorrência de sulfato nestas amostras foi o suficiente para ocasionar um desequilíbrio entre o U e Ra. Contudo, essas amostras indicaram baixa radioatividade.

As amostras coletadas no PM38 indicaram águas de caráter alcalino (pH entre 8 e 9), baixa concentração de oxigênio dissolvido ($<1\ \text{mg/L}$), características de ambiente redutor ($\text{Eh}<0$), moderada concentração de íons dissolvidos (aproximadamente $400\ \text{mg/L}$) e moderada condutividade elétrica ($500\ \text{a}\ 1000\ \mu\text{S/cm}$). São águas de recarga recente (4,29 anos), baixa radioatividade e foram classificadas como cálcica sulfatadas. Os baixos valores de U dissolvido nas amostras do PM38 ocorreram em função da baixa mineralização hidrotermal nos fonólitos desta região. Além disso, os elevados valores alcalinos de pH e o ambiente redutor favorecem a precipitação de uraninita. O urânio se encontra preferencialmente na forma reduzida – $\text{U}(\text{OH})_4$. A elevada alcalinidade pode estar ocorrendo devido à presença de diques de biotita lamprófiros com elevadas concentrações de carbonatos ou, uma possível infiltração de soluções alcalinas geradas pela lixiviação do resíduo do tratamento de águas ácidas (DUCA - diuranato de cálcio), que vem sendo depositado na porção oeste do reservatório da cava da MOU. Este resíduo do tratamento é composto basicamente por hidróxidos de cálcio, geralmente acrescentado em excesso para garantir a eficiência do

tratamento, estando impregnado de diversos metais precipitados e sulfato. A elevada alcalinidade e o aumento da concentração de cálcio e sulfato nas amostras do PM38 em relação ao PM10 é um indicativo de que pode estar ocorrendo um fluxo de água subterrânea do reservatório para fora da cava da MOU através do sistema de fraturamento.

As amostras do PM39 foram coletadas a 12 metros, na zona de ocorrência de rochas sã, no domínio das brechas vulcânicas, sob uma camada de 3 metros de rochas oxidadas. Essas amostras indicaram águas ligeiramente acidificadas, com pH em torno de 4, moderada concentração de oxigênio (<3mg/L) e ambiente oxidante ($E_h > 0$). Os baixos valores de pH aumentaram a solubilidade de diversos íons (aproximadamente 400 mg/L) e conseqüentemente estas amostras apresentaram aumento na condutividade elétrica (600 a 800 μ S/cm). São águas recentes de circulação relativamente rápida (1,92 anos) e foram classificadas como cálcicas sulfatadas. Essas amostras apresentaram radioatividade acentuada (acima de 20 Bq/L) e elevado desequilíbrio entre U e Ra devido a elevada presença de sulfato. O urânio se encontra preferencialmente na forma oxidada e complexada com o sulfato – UO_2SO_4 . As amostras do PM39 apresentam moderada influência da DAM.

As amostras coletadas no PM40 a 48 metros de profundidade na zona de rochas sã estão no domínio das brechas vulcânicas. As amostras coletadas no PM40 indicaram águas levemente acidificadas (pH>5), baixa concentração de oxigênio dissolvido (<1mg/L), características de ambiente redutor ($E_h < 0$), elevada concentração de íons em solução (cerca de 1000 mg/L) e elevada condutividade elétrica (cerca de 900 μ S/cm). São águas de maior tempo de recarga (cerca de 31 anos) entre as amostras e foram classificadas como cálcicas sulfatadas. As amostras do PM40 apresentaram baixa radioatividade (cerca de 1 Bq/L) e uma maior solubilidade do Ra. O urânio se encontra preferencialmente na forma reduzida – $U(OH)_4$. Os baixos valores de urânio dissolvido podem estar associados ao ambiente redox que favorecem a precipitação da uraninita. A acidificação destas águas e aumento da concentração de íons dissolvidos pode estar ocorrendo devido à infiltração direta das águas subterrâneas mais superficiais, influenciadas pelo intemperismo químico da brecha vulcânica ou uma possível influência da pilha de estéril BF4.

As amostras coletadas no PM01 a 14 metros de profundidade, na região de solo laterítico e rochas oxidadas, indicaram águas muito ácidas, com pH sempre abaixo de 4, baixa concentração de oxigênio dissolvido (<1mg/L), características de ambiente oxidante ($E_h > 0$), alta concentração de íons dissolvidos (>5000 mg/L) e conseqüentemente alta condutividade elétrica (>4000 μ S/cm). São águas de recarga recente (7,65 anos) e foram classificadas como cálcica sulfatadas. As amostras do PM01 apresentaram elevada radioatividade (>400 Bq/L) e

as altas concentrações de sulfato provocaram o desequilíbrio radioativo do U em relação ao Ra. O urânio se encontra preferencialmente na forma oxidada e complexada com o sulfato – UO_2SO_4 . São águas claramente influenciadas pela DAM e sugerem a existência de um fluxo de água subterrânea sob a pilha de estéril BF4.

As amostras coletadas na BNF são águas de surgência na base da pilha de estéril BF4, apresentaram águas ligeiramente menos ácidas que o PM01, com pH em torno de 4, alta concentração de oxigênio dissolvido ($>6\text{mg/L}$), ambiente altamente oxidante ($\text{Eh}>0$), alta concentração de íons dissolvidos (cerca de 2.000 mg/L) e alta condutividade elétrica (cerca de $1000\mu\text{S/cm}$). São águas de recarga recente (3,17 anos) e foram classificadas como cálcicas sulfatadas. São águas com elevada radioatividade ($>100\text{ Bq/L}$) e apresentaram elevado desequilíbrio entre o U e Ra devido à presença de sulfato. O urânio se encontra preferencialmente na forma oxidada e complexada com o sulfato – UO_2SO_4 . O ambiente oxidante provoca oxidação e precipitação de óxidos de Fe e Al.

As amostras da BNF sugerem uma diluição e atenuação da DAM em relação às amostras do PM01. Esta diluição pode estar ocorrendo devido à recarga de água subterrânea menos ácida através das nascentes soterradas e infiltrações do córrego do Consulta. O fato da amostra coletada no PM01 apresentar idade superior à amostra coletada na BNF, também indica uma diluição das águas da BNF com águas superficiais de circulação mais rápida.

As amostras coletadas no PM36 foram coletadas a apenas 10 metros de profundidade, ainda na zona de interface do solo residual e rochas oxidadas, no domínio das rochas potássicas. Essas amostras apresentaram-se levemente acidificadas (pH sempre acima de cinco), alta concentração de oxigênio dissolvido e um ambiente oxidante ($\text{Eh}>0$). As amostras do PM36 são águas muito recentes (1,38 anos), apresentaram baixíssimas concentração de íons dissolvidos e conseqüentemente baixa condutividade elétrica ($<50\mu\text{S/cm}$). Essas amostras apresentaram baixa radioatividade e equilíbrio entre os radioativos naturais. O urânio se encontra preferencialmente na forma oxidada – $\text{UO}_2(\text{OH})_2$. As amostras do PM36 foram classificadas como sódica sulfatadas na primeira e terceira campanha e cálcica sulfatada na segunda campanha. Esses resultados indicam águas sem influência da DAM.

A Tabela 24 apresenta o índice de saturação dos principais minerais secundários dos poços de monitoramento encontrados nesta seção hidrogeológica. Os resultados indicam tendência de precipitação dos argilominerais em quase todas as amostras, exceto PM39. As esmectitas apresentaram tendência de solubilização, exceto no PM38. A barita se encontra na

maioria dos casos em equilíbrio, exceto no PM01 onde possui tendência de precipitação. Na BNF a barita apresenta tendência de solubilizar-se.

Tabela 24: Principais minerais secundários com tendência a precipitação e solubilização

Principais minerais secundários		Índice de Saturação							
		PM10	PM38	PM39	PM40	PM41	PM01	BNF	PM36
Argilominerais	Caulinita								
	Muscovita								
	Ilitas								
	Esmectitas								
Óxido de U	Uraninita								
Óxidos de Al	Gibbsita								
Óxido de Mn	Pyrolusita								
Óxidos de Fe	Goethita								
	Hematita								
	Magnetita								
Haloides	Fluorita								
Sulfatados	Barita								
	Gipsita								
	Alunita								
	Jarosita								

Equilíbrio - SI=0
 Supersaturada – SI >0
 Insaturada – SI <0

9. CONCLUSÕES

A elaboração da base cartográfica em ambiente SIG foi uma ferramenta essencial para a elaboração dos modelos hidrogeoquímicos, pois permitiu o dimensionamento e caracterização dos *sites* estudados através da integração das cartas topográficas, mapas geológicos e mapa radiométrico com os dados hidrogeoquímicos.

O mapeamento radiométrico forneceu evidências das regiões mais radioativas e sua relação com a geologia, confirmando que as brechas vulcânicas apresentam maior radioatividade que as demais litologias. A pilha de estéril BF4 apresentou maior radioatividade no platô inferior do que no platô superior.

A metodologia executada para determinação da condutividade hidráulica, com base na vazão purgada e na variação do nível estático e dinâmico dos aquíferos, encontrou valores coerentes com esperado para aquíferos fraturados. Os valores encontrados nos poços de monitoramento da MOU podem ser considerados elevados e estão dentro da faixa esperada para este tipo de formação rochosa.

O fluxo subterrâneo na cava da MOU está sendo influenciado pelo bombeamento das águas ácidas na cava, mantendo o nível potenciométrico sempre abaixo da cota de 1328 metros, gerando um fluxo das águas subterrâneas na direção do reservatório de águas. As bordas da MOU e a pilha de estéril BF4 são áreas de recarga. O nível potenciométrico destas áreas de recarga, de maiores altitudes topográficas e adjacentes ao reservatório da MOU, direciona o fluxo subterrâneo para áreas de menor carga hidráulica e divide as bacias hidrogeológicas da área em estudo.

O mapa potenciométrico e a direção predominante do sistema de fraturamento sugerem uma possível conexão de um fluxo de água subterrânea da pilha de estéril BF4 em direção a cava, em decorrência da diferença entre o limite de bacias hidrográficas e o limite hidrogeológico. O fato dos poços PM40 e PM30 deixarem de ser jorrante na segunda e terceira campanhas e coincidir com a diminuição da carga potenciométrica dos PM42 e PM43 corrobora com esta afirmação. Além disto, os métodos de classificação e agrupamento realizados nas APC sugerem uma semelhança entre os PM40, PM41 e PM42 e também sugere uma conexão entre a cava da MOU e a pilha de estéril BF4.

As águas básicas do PM38 podem estar sendo influenciadas pelo excesso de hidróxido de cálcio contido no resíduo do tratamento de águas – DUCA, depositados na porção oeste do reservatório da cava da MOU e transportados através do sistema de fraturamento.

O fato de não haver poços de monitoramento em profundidades maiores de 50 metros não permitiu uma avaliação dos fluxos subterrâneos mais profundos e antigos. A suspeita da existência de um fluxo subterrâneo profundo para fora da cava da MOU ocorre devido à direção preferencial do sistema de fraturamento regional.

Os poços de monitoramento apresentaram características muito diferentes entre si, demonstrando o grande contraste hidroquímico entre as águas muito mineralizadas com as águas pouco mineralizadas. Este contraste hidroquímico permitiu identificar regiões em diferentes estágios de DAM. Os poços de monitoramentos PM01, localizado na base da pilha de estéril - BF4 e o PM33, localizado no interior da cava, apresentaram DAM mais acentuada e se destacaram em relação aos demais. As amostras de água da BNF e CAVA também apresentaram DAM acentuada, porém numa intensidade menor do que o PM01 e PM33. Estes valores sugerem que a água de surgência na bacia contenção de águas ácidas - BNF vem recebendo contribuições de águas menos ácidas. Os resultados de monitoramento no PM01 indicam a existência de uma pluma de águas ácidas percolando sob a pilha de estéril BF4. Os resultados de monitoramento no PM33 indicaram que as águas ácidas percoladas sob a pilha de estéril, localizada no centro da cava da MOU, possuem DAM mais intensa do que outras regiões na cava. No topo das bordas da MOU ocorrem solos já em estágios avançados de intemperismo onde a pirita já foi oxidada e por este motivo as águas subterrâneas nas regiões mais altas não apresentam DAM. A intensificação do processo de DAM se inicia nas regiões mais baixas da MOU, abaixo do solo residual, onde a rocha se encontra exposta aos processos de oxidação. Algumas regiões na CAVA da MOU podem não apresentar acidificação das águas devido à ausência de minerais sulfetados na rocha matriz, ou a intensidade da DAM pode estar ocorrendo em taxas similares à capacidade de neutralização gerada pelas reações de dissolução dos aluminossilicatos e carbonatos.

O platô superior do BF4 apresenta baixa geração de DAM, seja por causa da mineralogia (basicamente material de decapagem composto por solo residual) ou por causa das condições de contorno que permitiram formar condições anaeróbicas propiciando um ambiente redutor e impedindo que a DAM se desenvolva. Uma característica marcante dos três poços de monitoramento 41, 42, 43 localizados na pilha de estéril BF4 é o caráter redutor e a presença do odor de enxofre.

Pode-se afirmar que as águas subterrâneas da MOU são altamente oxidantes nas áreas de recarga, ocasionando a formação DAM na faixa de 15 a 50 metros de profundidade. As águas subterrâneas mais profundas possuem baixo teor de oxigênio favorecendo a formação de um ambiente redutor. As águas subterrâneas mais profundas e antigas mostram

sinais de redução do sulfato e baixas concentrações de sulfeto, o que indica que os sulfetos podem ser removidos por precipitação de pirita secundária através da ação de bactérias redutoras.

Os resultados indicaram que os poços mais profundos na cava da MOU (PM38 e PM40) apresentam águas menos ácidas, que pode ser resultado da mistura de águas ácidas geradas na superfície (ambiente oxidante) com as águas mais profundas (ambiente redutor).

Dentre os parâmetros analisados na APC os parâmetros físico-químicos que tiveram correlação positiva com a DAM foram: Al, Ca, Fe, Mn, SO_4^- , U, Zn e condutividade elétrica, enquanto que os parâmetros: Eh, pH, alcalinidade tiveram correlação negativa. Os elementos que tiveram correlação positiva com a DAM se encontram nos aquíferos mais rasos onde o fraturamento e os processos de oxidação são mais intensos. Os elementos que tiveram correlação negativa com a DAM são característicos de aquíferos mais profundos, onde o ambiente se torna redutor e apresenta valores de pH menos ácidos.

As águas profundas e as superficiais pouco impactadas pela DAM possuem pH entre 5 e 6 e ocorrência do íon bicarbonato - HCO_3^- , que realiza a função de solução tampão para o pH. Mesmo que a concentração de pirita se encontre mais abundante nas regiões mais profundas a geração de DAM é reduzida ou cessada em função da ausência de oxigênio necessário para o processo de oxidação dos sulfetos.

Segundo o diagrama de *Piper* as águas foram classificadas na sua maioria como cálcica sulfatada, especialmente as amostras que apresentaram DAM. O diagrama de *Piper* não leva em consideração cátions como Fe, Al e Mn que em muitas amostras, principalmente as que possuem DAM, são mais importantes do que Ca, Mg e K. Este fato torna o diagrama de *Piper* pouco adequado para classificação de águas com DAM. Os mapas de *Stiff* permitiram visualizar de maneira simples as amostras com características físico-químicas semelhantes e identificar as regiões mais afetadas pela DAM e regiões com baixa mineralização das águas.

As amostras que apresentaram relação isotópica de ^{18}O e ^2H próximos à reta meteórica sugerem as águas são de origem meteórica e pouco afetadas pelos processos de evaporação. As amostras coletadas no PM34, na CAVA e no CONSULTA apresentaram águas mais enriquecidas em isótopos pesados o que indica uma maior influência dos processos de evaporação. Ou seja, estas amostras apresentaram relação isotópica ^{18}O e ^2H distantes da reta meteórica e podem ser consideradas águas de circulação mais superficial. Por outro lado, as amostras coletadas no PM40, PM41, PM43, PM44, PM42, PM01, PM37 indicam águas de circulação mais profundas. As demais amostras intermediárias apresentam

uma mistura de águas mais superficiais com águas mais profundas. As análises de trítio indicaram que a recarga das águas subterrâneas nos poços amostrados é inferior a 31 anos. Os aquíferos mais superficiais apresentaram uma recarga mais recente e indicam águas com circulação rápida. As amostras coletadas na CAVA e na BNF indicaram misturas de águas antigas com águas novas, sugerindo uma que estas amostras são originárias da contribuição subterrânea e da infiltração direta da precipitação.

A análise isotópica do enxofre presente no sulfato indicou que o sulfato dissolvido nas águas subterrâneas possui assinatura isotópica próxima ao enxofre da pirita primária e não participa de repetidos processos de oxi-redução dentro dos aquíferos. Este fato indica que nos aquíferos existe pouca influência das bactérias redutoras de sulfato nos aquíferos estudados. O principal motivo para a baixa atividade das BRS nas águas subterrâneas pode ser a ausência de matéria orgânica e nutriente nos aquíferos. Por outro lado, as amostras isotópicas do enxofre presente no sulfeto encontrado sedimento da BNF indicam um alto fracionamento do enxofre. Mesmo que este ambiente não tenha as condições ideais para o desenvolvimento das BRS (condições anaeróbicas e pH levemente ácido) estas bactérias podem estar sendo favorecidas pela disponibilidade de matéria orgânica neste ambiente.

As análises isotópicas do $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ indicaram que a oxidação da pirita ocorre preferencialmente pelo oxigênio presente nas águas meteóricas, exceto em alguns poços onde a oxidação pelo ar atmosférico possui importância equivalente ao da água (PM01, PM41). As amostras coletadas no PM01 e PM41 indicaram que esta contribuição do ar atmosférico é de 52 e 50%, respectivamente. Estes resultados confirmam a hipótese de que as correntes de ar que penetram na encosta da plataforma inferior da pilha de estéril BF4, voltada para o vale do Consulta, aumenta a capacidade de oxidação da pilha de estéril e conseqüentemente aumentam a geração da DAM. Por outro lado, as amostras coletadas na plataforma superior da pilha de estéril BF4 (PM42 e PM43) indicaram que apenas 28 e 35%, respectivamente, do oxigênio presente no sulfato tem origem no ar atmosférico.

Entre os radioativos naturais o ^{238}U e ^{226}Ra foram mais significantes do que ^{232}Th e ^{228}Ra na composição águas. As altas concentrações de SO_4^{-2} favoreceram a precipitação do ^{226}Ra e ^{228}Ra ocasionando um desequilíbrio radioativo com o ^{238}U . Por este motivo, apesar do U ter menor mobilidade do que o Ra, nas águas subterrâneas da MOU impactadas pela DAM o urânio dissolvido apresentou concentrações mais elevadas do que o ^{226}Ra . Os resultados de radônio refletiram bem as diferenças litológicas e ambientais das regiões amostrada. Áreas próximas às regiões mineralizadas e de elevada condutividade hidráulica apresentaram concentrações mais elevadas de Radônio.

Basicamente, as águas subterrâneas podem ser caracterizadas em função de suas concentrações iônicas: águas mais impactadas pela DAM apresentaram relação de $\text{Ca} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{K}$ e o SO_4^- como ânion mais importante. Águas menos impactadas pela DAM e com características naturais apresentaram relação de $\text{K} > \text{Ca} > \text{Al} > \text{Fe}$ e ocorrências equilibradas de SO_4^- , F^- e HCO_3^- . As altas concentrações de Ca nas águas indicam que a dissolução da calcita é um processo importante na geoquímica das águas ácidas. As baixas concentrações de Na e elevada concentração de K e Ca refletem a característica geoquímica das rochas, que possuem depleção de Na em relação ao Ca e K. Os íons K e Ca são sempre maiores do que Na.

As altas concentrações de K são reflexos do intemperismo químicos do K-feldspato, illita/Sericita e nefelina sienitos, sua solubilidade é controlada pelo índice de saturação desses argilominerais. Os processos naturais de intemperismo das rochas em meio ácido nas primeiras camadas de solo tornaram o solo rico em Al e sua solubilidade é controlada pelos índices de saturação da gibbsita e caulinita. As altas concentrações de sílica dissolvida indicam um elevado estágio de intemperismos dos aluminossilicatos em um ambiente ácido.

As altas concentrações de Fe e SO_4^{2-} sugerem que a oxidação da pirita é um dos processos dominantes nos aquíferos mais próximos a superfície e indicam que este processo de oxidação vem ocorrendo em magnitudes superiores aos processos de intemperismo de silicatos. O Fe dissolvido é controlado pelos índices de saturação da Hematita e Goethita, assim como o sulfato é controlado pelos índices de saturação dos minerais sulfatados. Nas regiões mais profundas predominam ambiente redox onde as espécies de Fe, Mn, SO_4^{2-} podem precipitar como sulfetos metálicos.

Os minerais que apresentaram os menores índices de saturação e portando maior tendência a dissolverem foram: o K-feldspato, albita, fluorita, calcita, siderita, fluorita e pyrolusita. Os baixos índices de saturação da pyrolusita e fluorita explicam as elevadas concentrações de Mn e F^- solúvel, respectivamente. O fato de a fluorita apresentar maior ocorrência do que a clorita na mineralogia da MOU, explica o fato das ocorrências do ânion F^- serem mais significante do que o ânion Cl^- .

A caulinita, gibbsita e a goethita são os principais minerais secundários encontrados nos solos residuais no entorno da MOU e indicam um elevado estágio de intemperismo das rochas alcalinas. A precipitação de óxidos de Fe e Al é um dos processos mais importantes na formação dos solos residuais.

A solubilidade da barita vem sendo controlada pela concentração de bário na solução aquosa e se encontram próximas às condições de equilíbrio, demonstrando controle de estabilidade. Por este motivo, não se espera que os valores de Ba dissolvido extrapolem os valores já existentes. Além disto, a presença de sulfato na água favorece a precipitação de sulfato de bário o que explica a baixa concentração de Ba nas águas ácidas, em relação aos outros íons de maiores concentrações. As águas de recarga pouco afetadas pela DAM com baixas concentrações de SO_4^{-2} são insaturadas de barita enquanto que zonas profundas a barita torna-se supersaturada.

No intuito de se melhorar os modelos hidrogeoquímicos ressalva-se que: (i) o período de amostragem realizado neste trabalho não forneceu dados adequados para a realização de uma análise temporal dos parâmetros e variação do comportamento destes aquíferos ao longo do ano hidrológico. Para tal, seria necessária a medição de diversos parâmetros de forma contínua como, por exemplo: nível freático, pH, condutividade elétrica, etc...; (ii) a caracterização dos fluxos mais profundos só será possível através da construção de novos poços de monitoramento com profundidades em torno de 100 metros; (iii) é necessário detalhar melhor o perfil geológico utilizando outras técnicas científicas como estudos geofísicos e análise estrutural com o intuito de se caracterizar melhor o sistema de fraturamento e identificação dos fluxos d'água; (iv) é necessário avaliar o potencial de geração de DAM e de neutralização dos minerais utilizando uma malha de furos de sondagem detalhada, em escala adequada para cada *site*, com o objetivo de caracterizar a variação mineralógica em diferentes profundidades; (v) determinar analiticamente as concentrações de Fe^{+2} e Fe^{+3} para calibrar o modelo hidrogeoquímico e a determinar os estágios de drenagem ácida segundo classificação USEPA (1994); (vi) utilizar técnicas mais sensíveis para análises de íons, como cromatografia de íons, de modo a melhorar o erro analítico das amostras, principalmente em relação aos ânions.

10. 10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abreu, C. B. 2013. Influência da fase gasosa como ferramenta auxiliar no diagnóstico do potencial de geração de drenagem ácida de rocha. Tese de doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.
- Amaral, E.C.S., Godoy, J.M., Rochedo, F.R.R., Vasconcelos, L.M.H. & Pires do Rio, M.A. (1988). The environmental impact of the uranium industry: is the waste rock a significant contributor? *Radiation Protection Dosimetry*, **22(3)**: 165-71.
- Amaral, E.C.S., Azevedo, H.P.L. & Mendonça, A.H. 1985. Pre-operational survey at the uranium mine and mill site, Poços de Caldas, M.G., Brazil. *Science Total Environment*, **42**: 257-66.
- Akcil, A.; Koldas, S. 2006. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, **14**: 1139-1146.
- Almeida Filho, R. 1995. Integração, manipulação e análise espacial de dados na pesquisa mineral através de modelos empíricos de prospecção: Um exemplo no planalto de Poços de Caldas. *Revista Brasileira de Geofísica*, **13(2)**: 127-142.
- Almeida Filho, R. & Paradella, W.R. 1977. Estudo do maciço alcalino de Poços de Caldas através de imagens Landsat com ênfase em mineralizações radioativas. Dissertação de mestrado. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, SP.
- Anand, R.R. & Paine, M. 2002. Regolith geology of the Yilgam Craton, Western Australia: implications for exploration. In: *Australian Journal of Earth Sciences* **49(1)**, p. 3-162.
- Anderson, M. P. and Woessner, W. W., 1992. *Applied Groundwater Modeling: Simulation of flow and advective transport*. Academic Press, San Diego, CA. 381pp.
- Agência Nacional de Águas – ANA & Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB. 2011. *Guia nacional de coleta e preservação de amostras. Água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos*. Brasília, DF. 326 pp.
- Aizenshtat, Z & Amrani, A. 2004. Significance of $\delta^{34}\text{S}$ and evaluation of its imprint on sedimentary organic matter: I. The role of reduced sulfur species in the diagenetic stage: A conceptual review. *The Geochemical Society Special Publications*, **9**: 15–33 p.
- Alloway, B.J. 1995. *Heavy Metals in Soils*. Second Edn. Chap. 3. Blakie and Son, Glasgow. 368 pp.
- Apello, C.A.J & Postma, D. 1994. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. A Balkema, Rotterdam, Brookfield, Netherlands. 536 p.
- Aragon, J. A. T.; Robbins, G. A. 2011. Low-Flow Hydraulic Conductivity Tests at Wells that Cross the Water Table. *Ground Water*, **49**, 426-431.
- Aragon, J. A. T & Robbins, G. A. 2009. Determining Hydraulic Conductivity Using Pumping Data from Low-Flow Sampling. *Ground Water*, **47**, 271-276.
- Asikainen, M.; Kahlos, H. (1979). Na anomalously high concentration of uranium, radium in water from drilled wells in the Helsinki region. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **43**: 1681-1686.
- Associação Brasileira de Normas e Técnica – ABNT NBR 15847. 2010. *Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento - Métodos de purga*, primeira edição. 15p.

- Balci, N. *et al.* 2007. Oxygen and sulfur isotope systematics of sulfate produced by bacterial and abiotic oxidation of pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71(15)**: 3796-3811.
- Banfield, J.F. & Hamers, R.J. 1997. Processes at mineral and surfaces with relevance to microorganisms and prebiotic synthesis. *Rev. Mineral*, **35**:81-122.
- Barbosa, O. 1934. Nota sobre algumas rochas da região de Poços de Caldas. Rio de Janeiro. Acad. Bras. Ciências, 211-219p.
- Barcelona, M. J.; Holm, T.R. 1982. Oxidation-reduction capacities of aquifer solids. *Environmental Science and technology*. **25**: 317-323.
- Barreto, R.P. 2011. Difusão de Al, Mn, Fe e F por um solo laterítico visando a aplicação como barreira impermeabilizante para a bacia de captação de drenagem ácida gerada pela pilha de estéril 4 da UTM-Caldas. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo.
- Bernard, P.; Antoine, L.; Bernard, L. 2004. Principal component analysis: an appropriate tool for water quality evaluation and management-application to a tropical lake system. *Ecological Modelling*, **178**: 295-311.
- Bigham, J. M. & Nordstrom, D. K. 2000. Iron and aluminum hidroxysulfates from acid sulfate waters. *Rev. Mineral*, **40**:351-403.
- Biondi, J. C. 1976. Cubagem e avaliação do depósito de urânio do Cercado (c-09). In: Relatório interno NUCLEBRÁS. Rio de Janeiro, RJ.
- Binkhorst, G.K., and G.A. Robbins. 1998. Conducting and inter-pretng slug tests in monitoring wells with partially sub-merged screens. *Ground Water*. **36(2)**: 225–229.
- Bonotto, D. M. & Silveira, E. G. 2006. *Geoquímica do Urânio Aplicada a Águas Minerais*. Fundação editora unesp, São Paulo/SP, 160p.
- Bouwer, H., and R.C. Rice. 1976. A slug test method for deter-mining hydraulic conductivity of unconfined aquifers with completely or partially penetrating wells. *Water Resources Research* **12(3)**: 423–428.
- Brookins, D.G. (1988). *Eh-pH diagrams for geochemistry*. Springer-Verlag, New York, 176p.
- Burnhan, C. W. 1985. Energy release in subvolcanic environments: Implications for breccia formation. *Economic Geology*, **80**:1515-1522.
- Burrough, P.A., 1986. *Principles of Geographical Information Systems for Land Resources Assesement*. Oxford: Clarendon. 193pp.
- Butler, I. B.; Rickard, D. 2000. Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulfide by hydrogen sulphide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64(15)**: 2665-2672.
- Campbell, K.M. & Nordstrom, D.K., 2014, Arsenic speciation and sorption in natural environments : Reviews in *Mineralogy and Geochemistry*, v. **79**, pp. 185-216.
- Carrol, D. 1970. *Rock weathering*. New York, Plenum Press, 203p.
- Cavalcante, F; Silva, N.C; Alberti, H.L.C; Almeida, A. (2011). Effective dose rate from natural gamma radiation in the region of Ribeirão Preto, SP-Brasil. *Radioprotecion*, **46**:145-150.
- Chiossi, N. J. (Eds). *Geologia de Engenharia*. 3 ed. Oficina de Textos. 424p.
- Chula, A.M.D. & Brito, W. 1999. Caracterização Mineralógica/Petrográfica das Rochas Alcalinas de Poços de Caldas – MG. Relatório CDTN/CNEN, 27p.

- Custódio, E. & Llamas, M.R. (Eds.) 1983. *Hidrologia Subterrânea*. Omega, Barcelona, v.2. 1157p.
- Cipriani, M. 2002. Mitigação dos impactos sociais e ambientais decorrentes do fechamento definitivo de minas de urânio, Instituto de Geociências UNICAMP- Campinas, SP: 3xxp
- Clark, I.D. & Fritz, P. 1997. *Environmental isotopes in hydrogeology*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. 328p.
- Consórcio GEOTECH-SRK. 2005. Cava da Mina Relatório R1: Revisão dos Estudos Disponíveis. Nuclebras, RJ.
- Costa, P. C. G.; Delgado, S. L.; Carmo, C. C. 2001. Projeto hidrogeoambiental das estâncias hidrominerais de Poços de Caldas, Companhia Mineradora de Minas Gerais - COMIG. Belo Horizonte, MG. 69p.
- Coursey, J. S.; Schwab, D. J.; Tsai, J. J.; Dragoset, R. A. 2009. Atomic Weights and Isotopic Compositions with relative atomic masses. Gaithersburg, Physical Measurement Laboratory. Disponível em: <http://nist.gov/pml/data/comp.cfm2012.html>. Acessado em 11 de julho de 2014.
- Cowen, D.J. 1988. GIS versus CAD versus DBMS: what are the differences. *Photogrammetric Engineering and Remote Sensing*. **54**:1551-1554.
- Cruz, W. B. & Peixoto, C. A. M. 1991. A evolução química das águas subterrâneas de Poços de Caldas – MG. *Revista Brasileira de Geociências*, **21**: 23-33.
- Cruz, W.B. (Coordenador). 1987. Avaliação Hidrogeológica e Hidrogeoquímica dos Arredores de Poços de Caldas. CETEC. Belo Horizonte/MG.
- Christensen, T.; Kjeldsen, P.; Jensen, D. 2001. Biogeochemistry of landill leachate plumes: review. *Applied Geochemistry*, **16(7-8)**: 659-718.
- Christofoletti, A. 1970. Análise morfológica das bacias hidrológicas do Planalto de Poços de Caldas – MG. Tese (Livre Docência) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras. Rio Claro - SP, 215p.
- Dana, J. D. 1974. *Manual de Mineralogia*. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro. 643p
- Davis, J.C. 1986. *Statistics and Data Analysis in Geology*. 2nd. ed., John Wiley and Sons. 638p.
- Deutsch, W.J. (Eds.) 1997. *Groundwater Geochemistry: Fundamentals and applications to Contamination*. Lewis Publishers. 221p.
- Derby, O. A. 1887. On nepheline rocks in Brasil, with special reference to the association of phonolite and foyaite, Quart. *Journal Geol. Soc.* **43**:457-473.
- Diniz, J. A. O.; Monteiro, A. B. M.; Silva, R. C.; Paula, T. F. 2014. *Manual de cartografia hidrogeológica*. Recife: CPRM – Serviço Geológico do Brasil. 119p.
- Dahlkamp, F. J. (Eds.) 2010. *Uranium Deposits of the World - USA and Latin America*. Berlin: Springer. 692p.
- Dong, H. & Murphy, S.F. 1998. The study of progressive alteration of igneous biotite to kaolinite throughout a weathered soil profile. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**:1881-1887.
- Drever, J.I. (Ed.) 1997. *The Geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments*. Prentice-Hall, New Jersey, 436pp.
- Ellert, R. 1959. *Contribuição à geologia do maciço alcalino de Poços de Caldas*. Boletim da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo. 5-63p.
- Environmental Protection Agency (EPA). USEPA. Method 7473. 2007. Mercury solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation and atomic absorption spectrophotometry. 17 p.

- Environmental Protection Agency (EPA). USEPA. Method 7010C. 2007. Graphite furnace atomic absorption spectrophotometry. 24 p.
- Environmental Protection Agency (EPA). USEPA. Method 3051A. 2007. Microwave assisted acid digestion of sediments sludges, soils, and oils. 1rev. 30 p.
- Environmental Protection Agency (EPA). USEPA. Method 6010C. 2007. Inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry. 3rev. 34p.
- Evangelou, V. P.; Zhang, Y. L. 1995. A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. **25**: 141 – 149.
- Evangelou, V.P. 1995. *Pyrite oxidation and its control*. Boca Raton, CRC Press, 293p.
- Evangelou, V.P. 1998. *Environmental soil and water chemistry*. New York, John Wiley & Sons, 564p.
- Fagundes, J.R.T. 2005. Balanço hídrico do bota – fora BF4 da mina Osamu Utsumi, INB, como subsídio para projetos de remediação de drenagem ácida. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, Minas Gerais, 121p.
- Fagundes, J.R.T.; Leite, A. L.; Mello, C. E. F.; Gomes, R. C. 2008. Balanço hídrico do bota-fora BF4 da mina de urânio Osamu Utsumi, como subsídio para projetos de remediação de drenagem ácida. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, **13**: 19-28.
- Faust, S.D. & Aly, O.M. (Eds.) 1981. *Chemistry of Natural Waters*. Butterworths Publishers, Sydney, 400pp.
- Fernandes, H.M., Veiga, L.H.S., Franklin, M.R., Prado, U.C.S. & Taddei, J.F. 1995. Environmental impact assessment of uranium mining and milling facilities: a study case at the Poços de Caldas uranium mining and milling site, Brazil. *Journal Geochemical Exploration*, **52**: 161-73.
- Fetter, C. W. (2001). *Applied Hydrogeology*. Prentice Hall, 598pp.
- Fukuma, H. T., Nadai Fernandes, E. A., Nascimento, M. P., Quinelato, A. L. 2001. Separation and spectrophotometric determination of thorium contained in uranium concentrates. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*. **248(3)**: 549–553.
- Freeze, R.A. & Cherry, J.A. (1979). *Ground Water*. Prentice Hall, New Jersey, USA. 604 p.
- Feitosa & Filho. (Eds.) 2000. *Hidrogeologia, Conceitos e Aplicações*. CPRM. 2 edição. 391 p.
- Fleischer, R. L. 1987. Moisture and Rn-222 emanation. *Health Physics*, **52(6)**:797-799.
- Fenzl, N. 1988. *Introdução à Hidrogeoquímica*. 1. Ed. Universidade Federal do Pará, Belém: 188 p.
- Franklin, M.R. 2007. Modelagem numérica do escoamento hidrológico e dos processos geoquímicos aplicados à previsão da drenagem ácida em uma pilha de estéril da mina de urânio de Poços de Caldas – MG Tese de doutorado – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ.
- Frankel, M. O., Santos, R. C., Loureiro, F. E. V. P., Muniz, W. S. 1985. *Jazida de urânio no planalto de Poços de Caldas, Minas Gerais*. In: *DNPM. Principais depósitos minerais do Brasil– Recursos Minerais Energéticos*. Brasília -DF, 1, cap.5, p. 89-103.
- Garda, M.G. (1990). A alteração hidrotermal no contexto da evolução geológica do maciço alcalino de poços de caldas, MG-SP. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. 139p.
- Gascoyne, M. 1989. High levels of Uranium and Radium in Ground waters at Canada's Underground Research Laboratory, Lac du Bonnet, Manitoba, Canada. *Applied Geochemistry*, **4**: 557 – 591.
- Gascoyne, M. 2004. Hydrogeochemistry, groundwater ages and sources of salts in a granitic batholith on the Canadian Shield, southeastern Manitoba. *Applied Geochemistry*, **19**: 519-560.

- Goldich, G.G. 1938. A study in rock weathering. *Journal Geology*, **46**:17-58.
- Gottschalk, G. 1979. *Bacterial Metabolism*. Springer-Verlag New York Inc. New York, USA.
- Godoy, J .M. 1983. Entwicklung einer analysenmethode für bestimmung von U-238, U-234, Th-232, Th-230, Th-228, Ra-226, Pb-210 und Po-210 und ihre anwendung auf unwelproben. KFK Report 3503 (Karlsruhe, Germany KFK).
- Golterman, H. N.; Clymo, R. S.; Ohnstad, M. A. M. 2013. *Methods for physical and chemical analysis of freshwaters*. 2nd ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 213p.
- Guerra, A. J. T. & Cunha, S.B. 1998. *Geomorfologia: uma atualização de bases e conceitos*. Editora Bertrand Brasil. Rio de Janeiro. 222pp.
- Graig, H. 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, **133**: 1702-1703.
- Hamada, H. 2000. Estimation of groundwater flow rate using the decay of ²²²Rn in well, *Journal of Environmental Radioactivity*, **47**: 1 – 13.
- Hem, J. D. 1985. *Study and interpretation of the chemical Characteristics of natural water*. Geological Survey Water-supply Paper 2254. 3. Ed. Alexandria: Departament of the interior. 263p.
- Henebry, B.J., and G.A. Robbins. 2000. Reducing the influence of skin effects on hydraulic conductivity determinations in multilevel samplers installed with direct push methods. *Ground Water*. **38(6)** 882–886.
- Herrera, L.; Hernandez, J.; Bravo, L.; Romo, L.; Vera, L. 1997. Biological Process for Sulfate and Metals Abatement from Mine Effluents. *Environ. Toxicol. Water Qual.* **12**:101-107.
- Holmes D. C.; Pitty A.E.; Noy D.J. 1992. Geomorphological and hydrogeological features of the Poços de Caldas caldera analogue study sites. *Journal of Geochemical Exploration*, **45**: 215-247.
- Hvorslev, M.J. 1951. *Time lag and soil permeability in groundwater observation*. Bulletin 36, Vicksburg, Mississippi. US, Army Corps of Engineers Waterways Experiment Station.
- Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT. 1976. *Estudo geológico - geotécnico preliminar para a abertura da cava da Mina do Cerrado - Poços de Caldas MG*. Relatório 9.571. Volume 1,2,3.
- Ishimine, V. 2002. Avaliação hidrogeológica e hidrogeoquímica em área contaminada por manganês na Região de Suzano-SP; Dissertação (mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Instituto de Geociencias, Universidade de São Paulo.
- Ivanovich, M.; Marmon, R.S. 1992. *Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine and Environmental Sciences*. Oxford Science Publications. 910 p.
- Jackson, M.L. (1975). *Soil chemical analysis: advanced course*. 29 ed. Madison. 895p.
- Johnson, D.B & Hallberg, K.B. 2003. The microbiology of acidic mine waters. *Research in Microbiology*, **154**: 466-473.
- Johnson, R. & Wichern, D. 1992. *Applied multivariate statistical analysis*. 3 ed. New Jersey: Prentice Hall.
- Kampf, N. & Curi, N. 2003. Argilominerais em solos brasileiros. Tópicos ciência do solo. Viçosa, MG, *Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*, **3**:1-54.
- Kampf, N. & Curi, N. 2000. Óxidos de ferro: Indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. Tópicos Ciência do solo. Viçosa, MG. *Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*. **1**:107-138.
- Klein & Dutrow. (2012). *Manual de Ciência dos minerais*. 23 ed., Bookman, Porto Alegre, 716 p.

- Keinmann, R.L.P.; Crerar, D.A. & Pacelli, R.R. 1981. Biochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. *Min. Eng.* **33**:300-306.
- Kleinmann, R.; Crerar, P.; Pacelli, R. 1981. Biogeochemistry of Acid Mine Drainage and a Method to Control Acid Formation, *Journal Min. Eng.* **33**:300-305.
- Knöller, K.; Fauville, A.; Mayer, B.; Strauch, G.; Friese, K.; Veizer, J. (2004). Sulfur cycling in an acid mining lake and its vicinity in Lusatia, Germany. *Chem. Geol.* **204 (3-4)**:303–323.
- Knöller, K. & Schubert, M., (2010): Interaction of dissolved and sedimentary sulfur compounds in contaminated aquifers. *Chem. Geol.* **276 (3-4)**:284–293.
- Kraemer, T.F. and Genereux, D.P. 1998. *Applications of Uranium- and Thorium-Series Radionuclides in Catchment Hydrology Studies*. In: C. Kendall and J.J. McDonnell (Eds.), *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*, Elsevier, Amsterdam, pp. 679-722.
- Kroopnick, P. & Craig, H. 1972. Atmospheric oxygen: isotopic composition and solubility fractionation. *Science* (New York, N.Y.), **175**:54-55.
- Landa, E.R., 1999. Geochemical and biogeochemical controls on element mobility in and around uranium mill tailings. *Rev. Econ. Geol.* **6**:527–538.
- Landa, E.R., 2003. Mobilization of radionuclides from uranium mill tailings and related waste materials in anaerobic environments. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **255**:559–563.
- Langmuir, D., 1978. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **42**: 547– 569.
- Lauria, D. C.; Junior, M. M; Nicoli, I. G; Costa, H. F.; Pimenta, L. R.; Carvalho, L. L.; Correa, R. S. 2004. *Ocorrência de Radônio, de Rádío e de Chumbo-210 em águas subterrâneas nas cercanias de Goiânia*. In: XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, São Paulo – SP.
- Leinz, V. & Amaral, S. E. (2001). *Geologia Geral*. 14 ed. Companhia Editora Nacional, São Paulo. 399p.
- Leite, J.S.M. 2010. Previsão de drenagem ácida por meio de testes estáticos do material do bota fora 4 da Mina Osamu Utsumi, Caldas/ MG. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto.
- Libânio, M. (2005). *Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água*. Campinas, SP: Editora Átomo. 444pp.
- Lieser, K.H. & Hill, R. (1992). Hydrolysis and colloid formation of Th in water and consequences for its migration behavior comparison with uranium. *Radiochimica Acta*, **56**: 37-45.
- Logan, J. (Ed.) 1965. *Interpretações de análises químicas de água*. U.S. Agency for International Development, Recife, 67pp.
- Lonschinski, M., Knöller, K., Merten, D., Büchel, G. 2011. Flow dynamics of groundwater and soil water in the former heap Gessenhalde at the uranium mining area of Ronneburg: a stable isotope approach *Hydrol. Process.* **25 (6)**, 861 – 872.
- Loughnan, F.C. 1969. *Chemical weathering of the silicate minerals*. New York, Elsevier. 154pp.
- Lloyd, R. M. 1967. Oxygen-18 Composition of Oceanic Sulfate. *Science*. **156**:1228–1231.
- Lorenz, V.; McBirney, A. R.; Willians, H. 1970. *An investigation of volcanic depressions: maars, tuffrings, tuffcones and diatremes*. In: NASA. Research Grant Report NGR 38-003-012. Houston.
- Lorenz, V. 1985. Maars and diatremes of phreatomagmatic origin: a review: *Trans. Geol. Soc. South Africa, Pretoria*, **88**:459 470.

- Mackereth *et al.* 1978. *Water analysis: Some revised methods for limnologists*. Freshwater Biological Association. Scientific Association. Kendall: Titus Wilson & Son LTD. 117p.
- Mackintosh, E. E. & Lewis, D.G. 1968. *Displacement of potassium from micas by dodecylammonium chloride*. In: International Congress of soil science, 9. Adelaide. v.4. p.695-703.
- Mafra, K. C. 2010. Medidas da Concentração de Radônio-222 em Águas de Poços e Solo da Região do Pinheirinho em Curitiba e Proposta de Mitigação da Água. Dissertação de Mestrado. (Universidade Tecnologia Federal Do Paraná,), 104pp.
- Mancini, L. H. Migração de ^{226}Ra e ^{228}Ra na águas superficiais e subterrâneas no complexo alcalino do Barreiro de Araxá (MG). Tese de doutorado. Geociências e Meio Ambiente. Universidade Estadual Paulista. Rio Claro/SP. 191p.
- Matthies, R. *et al.* 2012. Geochemical and stable isotopic constraints on the generation and passive treatment of acidic, Fe-SO₄ rich waters. *Science of The Total Environment*. **420**:238-249.
- Matthess, G. 1982. *The Properties of Ground Water*. John Wiley & Sons, New York, USA. 406 p.
- Mazor, E. 1991. *Applied chemical and isotopic groundwater hydrology*. Open University Press, Suffolk, Great Britain, 274p.
- McCallum, M. E. 1985. Experimental evidence for fluidization processes in breccia pipe formation. *Economic Geology October*. **80**:1523-1543.
- Merkel, B. J. & Friedrich, B. P. 2008. *Groundwater Geochemistry. A practical guide to modeling of natural and contaminated aquatic systems*. 2nd Edition. U.S. Geological Survey. 221p.
- Mook, W. G. (Eds.). 2000. *Isótopos Ambientales em el ciclo hdirológico. Principios y Aplicaciones*. Centro de Investigación Isotópica Groningen, Países Bajos. 167p.
- Mourão, M. A. A. 2007. Caracterização Hidrogeológica do Aquífero Caué, Quadrilátero Ferrífero, MG. Tese de doutorado. Programa de Pós-graduação em saneamento, meio ambiente e recursos hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. 321p.
- Mitchell, J.K. 1993. *Fundamentals of Soil Behavior*. Jonh Wiley & Sons.
- Muskat, M. 1937. *The flow of Homogeneous Fluids through Porous Media*. New York: McGraw – Hill Book Co.
- Nagy, K.L. 1995. Dissolution and precipitation Kinetics of sheet silicates. *Rev. Mineral*. **31**:173-233.
- Nobrega, F. A.; Lima, H. M.; Leite, A. L. 2008. Análise de múltiplas variáveis no fechamento de mina: estudo de caso da pilha de estéril BF-4, Mina Osamu Utsumi, INB Caldas, Minas Gerais. *Rem: Rev. Esc. Minas, Ouro Preto*, **61**:197-202.
- Nordstrom, D. K. 1982. *Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation secondary iron mineral*. In Acid sulphate Weathering. Soil Sci. Soc. Amer. **10**:37-56.
- Nordstrom, D.K., and Campbell, K.M., 2014, *Modeling low-temperature geochemical processes*. In Turekian, K.K., and Holland, H.D. (eds.), *Treatise on Geochemistry*, Second Edition, Oxford: Elsevier. **7**:27-68.
- Nordstrom, D.K.; McNutt, R. H.; Puigdomenech, I.; Smellie, J. A. T.; Wolf, M. 1992. Ground water chemistry and geochemical modeling of water-rock interactions at the Osamu Utsumi mine and the Morro do Ferro analogue study sites, Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, vol. **45**, 249-287.

- NUCLEBRAS - Empresas Nucleares Brasileiras. 1975. Mapa Geológico do Planalto de Poços de Caldas. (Inédito).
- NUCLEBRAS - Empresas Nucleares Brasileiras. 1975. Mapa Radiométrico do Planalto de Poços de Caldas. (Inédito).
- Leite, J.S.M. 2010. Previsão de drenagem ácida por meio de testes estáticos de material do bota fora 4 da mina Osamu Ustumi – CALDAS/MG. Dissertação de mestrado – Fundação Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, Minas Gerais.
- Oliveira, A. G. 1974. Mineralização de urânio e molibdênio no planalto de Poços de Caldas, MG. In: Congresso Brasileiro de Geologia. Porto Alegre. **17**:185-190.
- Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J. 1999. User's guide to PHREEQC (version 2). *A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 312 p.
- Pisapia, C.; Chaussidon, M.; Mustin, C.; Humbert, B. O and S isotopic composition of dissolved and attached oxidation products of pyrite by *Acidithiobacillus ferroxidans*: Comparison with abiotic oxidations. *Geochemica et Cosmochimica Acta*. **71**: 2474-2490.
- Postgate, J.R. 1979. *The sulphate-reducing bacteria*. 2^a edition; Cambridge University Press, New York.
- Pourbaix, M. 1966. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Pergamon, New York.
- Pedro, C.; Jamagne, M. & Begon, J.C. 1969. Mineral Interactions and transformations in relation to pedogenesis during the Quaternary. *Soil. Sci.*, **107**:462-469.
- Pohland, F.G., Kim, J.C., 2000. Microbially mediated attenuation potential of landfill bioreactor systems. *Water Sci. Technol.* **41 (3)**: 247–254.
- Pinto, L.F.S. & Kampf, N. 1996. Solos derivados de rochas ultrabásicas no ambiente subtropical do Rio Grande do Sul. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. **20**:447-458.
- Postgate, J. R. 1979. *The sulfate-reducing bacteria*. 2 edição Cambridge University Press, New York.
- Reed, M. H. 1997. *Hydrothermal Mineral Deposits: What we do and don't know*. Chapter 1. In: *Geochemistry of hydrothermal ore deposit*. Third Edition. Ed. H. L. Barnes. 303- 358.
- Reynolds, D. L. 1954. Fluidization as a geological process and its bearing on the problem of intrusive granites. *Amer. Jour. Sci.*, New Haven: J.D. & E. S. Dana, v.252.
- Ritchie, A.I.M. 1994. *Sulfide Oxidation Mechanisms: Controls and Rates of Oxygen Transport*. Short Course Handbook. J.L. Jambor; D.W. Blowes (eds.), Waterloo, Ontario. Vol. 22, pp 163-183.
- Rodgher, S. *et al.* 1994. Evaluation of surface water quality in aquatic bodies under the influence of uranium mining (MG, Brazil). *Environmental Monitoring and Assessment*. **185(3)**:2395-2406.
- Rodrigues, J. A. 2001. Drenagem ácida do Bota-for a 4 (mina de Urânio de Caldas – MG) Aspectos Hidroquímicos e Hidrogeológicos. Dissertação de Mestrado, Departamento de Geologia, Universidade Federal de Minas Gerais, Ouro Preto.
- Santos, A.C. 1997. *Noções de Hidroquímica*. In: FEITOSA & J.M. FILHO (eds.) *Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações*. CPRM, LABHID-UFPE, Fortaleza, 81-108pp.
- Scott, R.D.; Mackenzie, A.B.; Alexander, W.R. 1992. The interpretation of ²³⁸U-²³⁴U-²³⁰Th-²²⁶Ra disequilibria produced by rock-water interactions. *Journal of Geochemical Exploration*, **45**:323-343.
- Scholler, H., 1962. Geochemie des eaux souterraines. *Rev. de l'institut francais du petrole*, **10**:230–244.

- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1996). *Aquatic Chemistry*, 3rd ed. John Wiley & Sons, 1022 p., New York, USA.
- Santos, P. S. (1989). *Ciência e Tecnologia de Argilas*. Edgard Blucher. Vol. 1. 500pag.
- Santos, P.S. 1975. *Tecnologia de Argilas, Aplicada às Argilas Brasileiras*. São Paulo: Edgard Blücher - Universidade de São Paulo. vol.1, 340p.
- Schorscher, H. D. & Shea, M. E. 1992. The regional geology of the Poços de Caldas alkaline complex: mineralogy and geochemistry of selected nepheline syenites and phonolites. *Journal of Geochemical Exploration*. **45**(1-3): 25-51.
- Schorscher J.H.D., Alves A.D., Silveira L.P.M. 2007. *Rochas alcalinas e mina de urânio de Caldas da INB – Industrias Nucleares do Brasil, complexo alcalino de Poços de Caldas, MG/SP*. In: XI Congresso Brasileiro de Geoquímica – Atibaia, MG.
- Scudino, P.C.B 1992. Caracterização Hidroquímica do Meio Aquífero Fraturado na Área de Poços de Caldas e Adjacências, Mediante Análise do Conteúdo de Isótopos das Águas Subterrâneas - Dissertação de Mestrado - Escola de Eng. Nuclear, UFMG.
- Semkow, T. M. 1990. Recoil-emanation theory applied to radon release from mineral grains. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**(2):425-440.
- Shea, M.E. 1991. *Isotopic geochemical characterization of selected nepheline syenites and phonolites from the Poços de Caldas alkaline complex, Minas Gerais, Brazil*. Poços de Caldas Report nº 4. In: NAGRA, SKB, UK DOE. Poços de Caldas Project.
- Silva, N.C.; Macacini, J.F.; Alberti, H.L.C. 2009. *Geoprocessing as a Technical Tool for Radiological Assessment in the Urban Area of Poços de Caldas, MG*. In: International Nuclear Atlantic Conference, Rio de Janeiro – Brazil, September 27–October 2, 2009.
- Singer, P.C; Stumm, W. 1970. Acid Mine Drainage - The Rate-Determining Step. *Science*, **167**:1121-1123.
- Smith, T.R.; Peuquet, D.J.; Menon, S.; Agarwal, P. 1987. KBGIS-II: a knowledge-based geographic information system. *International Journal of Geographic Information Systems*. **1**(2):149-172.
- Souza, V. P. 1995. Drenagens ácidas do estéril Piritoso da Mina de Urânio de Poços de Caldas: Interpretação e implicações ambientais. Dissertação de Mestrado. São Paulo, Departamento de Engenharia de Minas Escola Politécnica de São Paulo, 143p.
- Souza, D. H.; Hackspacher, P. C.; Tiritan, C. D.; Ribeiro, L. F. B.; Campani, M. M. 2010. Aplicação de análise morfométrica – relação declividade VS. extensão e perfil longitudinal das drenagens – na bacia do Ribeirão das Antas para detecção de deformações neotectônicas no Planalto de Poços de Caldas. *Revista de Geografia*, **27**:114-127.
- Souza, L.R. 2013. Avaliação da disponibilidade dos metais em sedimentos adjacentes à mina de urânio do planalto de Poços de Caldas, Minas Gerais, Dissertação de Mestrado – Comissão Nacional de Energia Nuclear - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. Belo Horizonte, MG.
- Streckeisen, A. L. (1967). Classification and nomenclature of igneous rocks. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*. **107**:144-240.
- Struckmeier, W. F., and Margat, J. 1995. *Hydrogeological Maps - A Guide and a Standard Legend*. Hannover, Germany, International Contributions to Hydrogeology, IAH publication. Verlag Heinz Heise.
- Stumm, W. & J. J. Morgan. 1970. *Aquatic Chemistry*. Wiley-Interscience, New York. 383–417pp.

- Tedeschi, L.R. 2005. Hidrogeoquímica e hidrologia do reservatório na cava da mina Osamu Utsumi do Complexo Mineiro – Industrial do Planalto de Poços de Caldas, Caldas, MG. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, MG.
- Teixeira, W.; Fairchild, T. R.; Toledo, M. C. M.; Taioli, F. (Eds). *Decifrando a Terra* – 2ª edição. Companhia Editora Nacional. São Paulo. 2009. 624 pp.
- Terrell, D. 2007. Avaliação da qualidade da água subterrânea em área de mineração de caulim: impactos e perspectivas de remediação, município de Mogi das Cruzes, SP. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo. 97p.
- Thatcher, L. L. 2013. *Water Tracing in the Hydrologic Cycle, in Isotope Techniques in the Hydrologic Cycle* (ed. G. E. Stout), American Geophysical Union, Washington.
- Thode, H. G. 1991. *Sulphur isotopes in nature and the environment: an overview*. In: KROUSE, H. R. e GRINENKO, V. A. (Ed.): John Wiley & Sons. 1-26pp.
- Tolbert, J. 1966. *The uraniferous zirconium deposits of the Poços de Caldas plateau, Brazil*. U.S. Geological Survey Bulletin, 1185, 28p.
- Tuovien, O. H. & Kelly D. P. 1973. Studies on the growth of *thiobacillus A. ferroxidans*, Use of membrane filters and ferrous iron agar to determine viable number, and comparison ¹⁴CO₂-fixation and iron oxidation as measures of growth. *Arch. Microbiol.* **88**:285-298.
- Ulbrich, H. H. G. J. A petrografia, a estrutura e o quimismo de nefelina sienito do maciço alcalino de Poços de Caldas, MG. São Paulo - SP. 446p. Dissertação (Livre Docência) – Universidade de São Paulo - USP, 1984.
- UMPRMA. 1998. User Manual Portable Radon Monitor Alph Guard. Genitron Instruments GmbH, Germany.
- USEPA - United States Environmental Protection Agency. 1994. Acid mine drainage prediction. Washington DC: Office of Solid Waste, 51 p, Technical Document.
- Oliveira, A.I. 1956. Ocorrências brasileiras de Urânio. *Min. Met.* **24**:209-212p.
- Valeton, I.; Schullmann, A.; Vinx, R.; Wieneke, M. 1997. Supergen alteration since the upper cretaceous on alkaline igneous and metasomatic rocks of the Poços de Caldas ring complex, Minas Gerais, Brazil. *App. Geochem.* **12**: 133-154.
- Veridiana, P. C.; Silva. Wanilson, L. S. 2009. Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão no sul do Brasil. *Quím. Nova.* **32** (1):146-152.
- Waber, N.; Schorscher, H. D.; Peters, T. 1992. Hydrothermal and supergene uranium mineralization at the Osamu Utsumi mine, Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration.* **45**, 53-112.
- Waber, N.; Schorscher, H. D.; Peters, T. 1991. *Mineralogy, petrology and geochemistry of the Poços de Caldas analogue study sites, Minas Gerais, Brazil*. Poços de Caldas Report N2, 514p.
- Wang, F.K. & Du, T.C.T. 2000. Using principal component analysis in process performance for multivariate data. *Omega - The International Journal of Management Science*, **28**: 185-194.
- Wiikmann, L. O. 1998. Caracterização química e radiológica dos estereis provenientes da mineração de urânio do planalto de Poços de Caldas. Dissertação (Mestrado em Ciências), Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo – USP.

- Wilson, M.J. 1999. The origin and formation of clay minerals in soils: Past, present and future perspectives. *Clay Miner.* **34**:7-25.
- Wisser, S.; Wilken, R. D. 2003. *Determination of Uranium-Isotopes in Ground and Drinking Water from, Canada*. Publications du Centre Universitaire Luxembourg.
- Zuber, A., Maloszewski, P. 2000. *Lumped parameter models*. In: Mook, W.G. (Ed.), *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle Principles and Applications*. IAEA and UNESCO, Vienna, 5–35pp.

Anexo I: Principais classes de minerais encontrados na MOU

Principais minerais		Formula Química	
Silicatos	Félsicos	Quartzo	SiO_2
		Feldspato-K	KAlSi_3O_8
		Leucita	KAlSi_2O_6
		Nefelina	NaAlSiO_4
		Albita	$(\text{Na}_{1-0,9}, \text{Ca}_{0-0,1})\text{Al}(\text{Al}_{0-0,1}, \text{Si}_{1-0,9})\text{Si}_2\text{O}_8 / \text{NaAlSiO}_3\text{O}_8$
		Anortita	$(\text{Na}_{1-0,9}, \text{Ca}_{0-0,1})\text{Al}(\text{Al}_{0-0,1}, \text{Si}_{1-0,9})\text{Si}_2\text{O}_8 / \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
	Mica Muscovita	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$	
	Máficos	Mica Biotita	$\text{K}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_{6-4}(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Ti})_{0-2}\text{Si}_{6-5}\text{Al}_{2-3}\text{O}_{20}(\text{OH}, \text{F})_4$
		hornblenda	$\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe})_4(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ti})\text{AlSi}_8\text{AlO}_{22}(\text{OH}, \text{O})_2$
		Augita	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$
Aegirina		$\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$	
Olivinas		$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SO}_4$	
Não silicatos	Carbonatos	Siderita	FeCO_3
		Calcita	CaCO_3
		Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
	Sulfatados	Barita	BaSO_4
		Gipsita	CaSO_4
	Sulfetos	Pirita	FeS_2
		Calcopirita	CuFeS_2
		Esfarelita	ZnS
		Galena	PbS
	Molibdatos	Ilsemanita	Mo_3O_8
		Molibdenita	MoS_2
	Fosfatados	Apatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$
		Crandalita	$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$
	Halóides	Fluorita	CaF_2
	Óxidos	Uraninita	UO_2
Pirolusita		MnO_2	
Neo-formados	Argilominerais	Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
		Sericita	$\text{KAl}_2(\text{OH})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$
		Ilita	$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, \text{H}_2\text{O}]$
		Esmeclita	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
		Montmorilonita	$(\text{Mg}, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_5\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Clorita	$(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})_{12}(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$	
	Óxi-hidróxido de Fe	Goethita	FeOOH
		Ferridrita	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / \text{Fe}_{10}^{3+}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$
		Hematita	Fe_2O_3
		Magnetita	Fe_2O_4
	Hidróxido de Al	Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$
	Sulfatados	Alunita	$\text{KAl}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Jarosita		$\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	

Anexo II: Caracterização dos poços de monitoramento

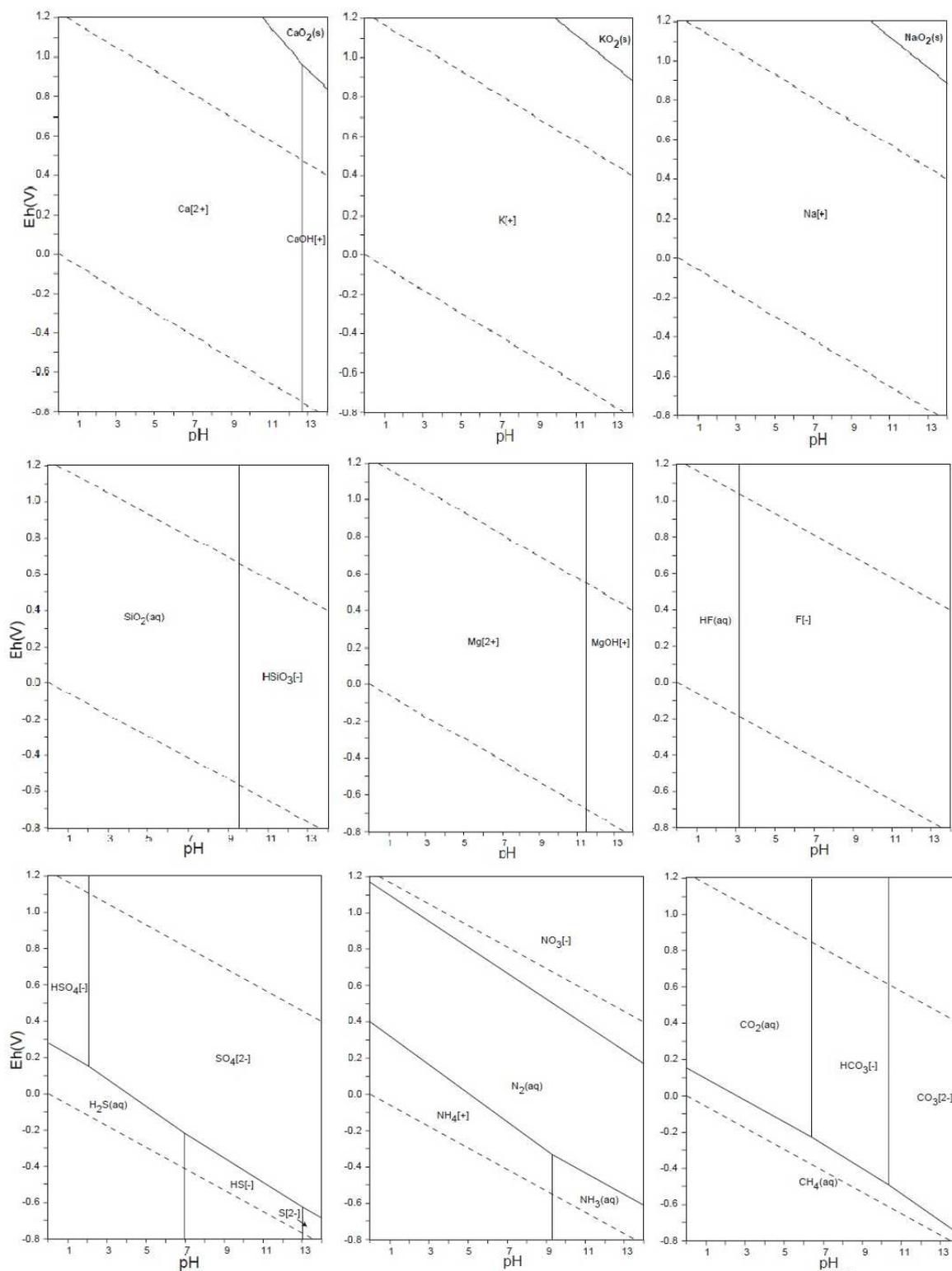
Poços	Altitude (m)	Filtro (m)	Domínio	Perfil dos Poços	
01	1301	10-14	Rocha potássica	00-10 10-12 12-14	Solo; silte-arenoso. Saprólito; silte-arenoso, marrom claro. Saprólito; cinza claro.
10	1335	08-12	Estéril Mina Fonolito inalterado	00-05 05-10 10-11 11-12	Material aterro Saprólito; silte – argiloso, marrom Rocha oxidada; marrom amarelado Rocha sã – cinza
16	1366	04-06	Estéril Mina Brecha Vulcânica	00-01 01-03 03-06	Aterro Saprólito; silte – argiloso; amarelado Rocha sã
19	1383	20-24	Nefelina sienito	00-05 05-10 15-16 10-24	Rocha alterada; cinza/amarelada Rocha alterada; marrom/cinza Rocha alterada; avermelhado Rocha alterada; marrom claro
30	1366	18-24	Brecha Vulcânica	00-01 01-05 05-13 13-14 16 16-22 22-24	Rocha alterada friável Rocha alterada, cinza/amareladas Rocha sã; cinza Rocha sã; material rochoso (seco) Fratura de 10 cm Rocha alterada; marrom – amarelado Rocha alterada; amarelado
33	1337	14-18	Brecha Vulcânica	00-18	Rocha sã, cinza (tinguaíto)
34	1333	08-12	Brecha Vulcânica	00-12	Rocha alterada; amarelada
35	1349	04-06	Brecha Vulcânica	00-04 04-06	Rocha sã; cinza (tinguaíto) Rocha alterada; amarelado (tinguaítos)
36	1285	06-10	Rocha Potássica	00-04 04-08 08-10	Solo; silte-arenoso; marrom avermelhado Saprólito; silte – argiloso, marrom Saprólito; argiloso, marrom avermelhado

Anexo III: Continuação da caracterização dos poços de monitoramento

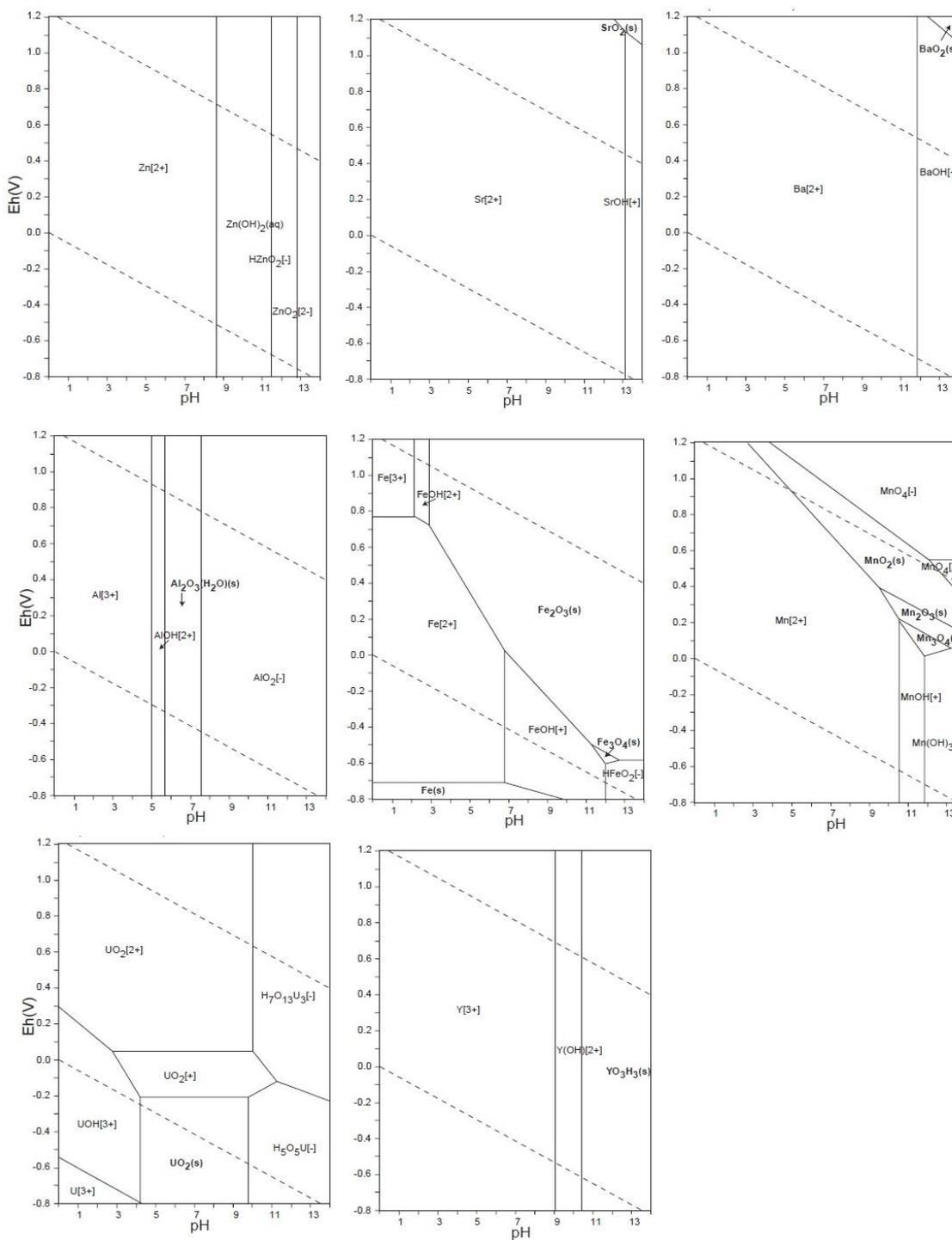
Poços	Altitude (m)	Filtro (m)	Geologia	Perfil dos Poços	
37	1448	22-36	Fonolito inalterado	00-06 06-12 12-17 17-19 19-25 25-33 33-36	Solo; argiloso; marrom (úmido) Solo; argiloso; avermelhado Solo; argiloso; cinza claro Rocha alterada; cinza claro (seco) Rocha alterada; amarelada Rocha alterada; avermelhado Rocha alterada; cinza (úmido)
38	1333	24-30	Fonolito inalterado	00-03 03-09 09-14 14 19 14-30	Aterro Rocha alterada; amarelada/ cinza escuro Rocha sã; cinza escuro Pequena fratura Fratura com água Rocha sã; cinza escuro
39	1335	4.5-12	Nefelina Sienito	00-03 03-12	Rocha alterada; argilo-arenoso, amarelo/aver. Rocha sã; cinza
40	1334	30-48	Nefelina Sienito	00-11 11 11-37 37-48	Rocha alterada; amarelo/aver. Fratura, seca Rocha alterada; amarelo/aver. Rocha sã, cinza escuro
41	1378	37-50	Estéril Rocha potássica	00-08 08-50	Aterro - BF4/ Odor Enxofre Rocha sã – cinza - Tinguaiço
42	1381	20-30	Estéril Rocha potássica	00-08 08-12 12-18 18-23 23 23-30	Aterro – BF4/ Odor Enxofre Material fragmentado – muita água Material argiloso muito úmido Material alterado/Rocha sã, cinza Fratura com água Rocha sã, cinza
43	1385	15-28	Estéril Rocha potássica	00-04 04-28	Aterro – BF4/ Odor Enxofre Silte argiloso, vermelho escuro
44	1394	18-30	Estéril Rocha potássica	00-08 08-14 14-30	Aterro, marrom claro Aterro/material alterado, argiloso Solo natural

Anexo IV: Coleta, preservação e técnicas utilizadas nas amostras de água

Parâmetro	Técnica	Frasco (ml)	Preparação e conservação	Local
Nível d'água	Medidor de nível	Não se aplica	Direto no Poço	INB
pH/Eh/Cond./OD/Temp/Turb.	Sonda multiparâmetro acoplada célula de fluxo	Fluxo contínuo de água (aproximadamente 5 L)	Medição <i>In locu</i> , sem filtragem	
Al/Fe/Mn/F/SO ₄	ICP-OES	500	Amostra filtrada (0,45µm) + ácido Nítrico	
²²⁶ Ra/ ²²⁸ Ra/ ²¹⁰ Pb	Separação radio-química e contagem α e β	5000	Amostra filtrada (0,45µm) + ácido Nítrico	
²²² Rn	Alfa-guard	100	Medição <i>In locu</i> , sem filtragem	LAPOC
Bactérias oxidantes e redutoras	Meio de cultivo; epi-fluorescência	500	Amostra não filtrada e frascos esterilizados	
NO ₃	Mackereth <i>et al.</i> (1978)	100	Amostra filtrada (0,45µm)	
U/Th	ICP-MS	1000	Amostra filtrada (0,45µm) + ácido Nítrico	
Al/Cr/Fetotal/Mn/Zn/Ba/Ca/Co/Si/Ni/Sr/Ti/ V ₂ O ₂ /Y/Zr	ICP-OES			
As	Espectrometria de absorção atômica. GF-AAS			
Cd/Cu/Pb/Mo	Espectrometria de absorção atômica Hg-AAS			
Hg	Espectrometria de Absorção Atômica-amalgamação em ouro	1000	Amostra filtrada (0,45µm)	
SO ₄ ²⁻	Espectrometria com cloreto de bário			
Cl ⁻	Volumetria			
F ⁻	Potenciometria			
K/Na	Absorção Atômica Chama			
HCO ₃ /CO ₃ /	Volumetria / Titulometria	1000	Precipitação com cloreto Bário	
δ ³⁴ S e δ ¹⁸ O (sulfato)	IRMS			
δD e δ ¹⁸ O (H ₂ O)	LASER			
³ H	Cintilação Líquida	2000	Amostra não filtrada	CDTN

Anexo V: Diagrama de Pourbaix dos elementos Ca, K, Na, Si, Mg, F, SO₄, N e C

Anexo VI: Diagrama de Pourbaix dos elementos Zn, Sr, Ba, Al, Fe, Mn, U e Y



Anexo VII: Principais parâmetros físico-químicos encontrados nas águas subterrâneas da MOU por Waber *et al.* (1991).

Poço de monitoramento	F1	F2	F3	F5	SW-01	SW-02	SW-03
pH	5,0	5,8	5,3	6,3	3,1	2,9	3,4
*Eh (mV)	338	311	448	255	834	885	754
HCO ₃	<5,0	10	3	26,5	<5,0	<5,0	<5,0
Ca	0,45	1,7	74	15,6	74,1	23,3	29
Mg	0,07	0,07	3	0,145	4,66	2,34	5,3
Sr	0,044	0,1	1,5	0,366	1,97	1,41	1,74
Ba	0,124	0,11	0,05	0,105	0,022	0,028	0,025
Na	0,19	0,52	1,1	0,612	1,2	1,82	0,69
K	12,0	11	33,5	13	19	29,9	29
Li	<0,010	---	0,0034	<0,01	0,0106	<0,015	0,0078
Fe(II)	---	0,58	53,4	9,25	1,2	1,03	<0,10
Fe(tot)	1,32	0,79	53,5	9,35	5,04	8,53	0,14
Al	<0,050	0,395	2,5	1,05	65,5	35,2	44,8
Mn	0,104	0,185	12	6,86	30,1	9,14	18,4
Zn	0,081	0,23	2,02	0,49	5,8	3,58	6,95
Cd	<0,005	<0,02	0,0008	<0,005	0,016	0,045	0,05
Cu	<0,005	<0,02	0,0014	<0,005	<0,015	<0,015	<0,015
Cr	<0,02	<0,05	<0,010	<0,02	<0,12	<0,12	<0,12
Co	---	---	0,007	<0,020	0,052	0,043	0,047
Ni	<0,025	<0,02	0,004	<0,025	0,117	0,044	0,05
Mo	<0,035	---	<0,050	<0,035	<0,050	<0,050	<0,050
Pb	<0,090	<0,10	<0,100	<0,09	0,176	0,957	1,48
Zr	<0,015		<0,045	<0,0015	0,061	0,064	0,108
U			0,0045	0,008	0,7068	3,42	2,27
SO ₄	15,5	13	400	53	830	458	500
F	0,30	1,74	5,4	6,7	46	8,98	12,4
Cl	1,38	---	2,9	<2,0	<1,0	1,1	2,2
Br	<0,005	---	<0,050	<0,05	<0,050	<0,050	<0,050
NO ₃	0,02	---	<0,10	<0,10	1,48	4,05	4,36
HPO ₄	<0,10	---	<1,0	<0,1	0,26	0,18	0,14
B	<0,015	<0,01	0,065	0,23	<0,020	<0,020	0,0062
SiO ₂	33	33	34	37	47	54	41
Erro analítico %	---	-7,2	-14,3	-1,23	-32,1	-11,01	-19,9

*Eh – valores não corrigidos para o eletrodo de H.

Apêndice I: Parâmetros físico-químicos nas amostra de água da primeira e segunda campanha de amostragem de água

Campanha 1 (2013/2014)	Poços	OD (mg/L)	turbidez(UT)	Eh (V)	pH	Cond. $\mu\text{S/cm}$
17/01	1	0.57	0.2	0.26	3.92	4860
27/11	10	4.28	1.1	0.32	4.65	118
14/01	16	6.97	1.3	0.20	5.44	60
17/01	19	2.86	0	0.14	6.26	44
08/01	30	4.92	0	0.26	5.37	106
29/11	33	0.23	9.7	0.22	3.78	6670
29/11	34	2.74	0	0.13	5.54	406
10/12	35	2.41	0	0.41	4.5	236
09/12	36	5.15	0	0.24	5.52	43
22/11	37	6.78	0	0.22	5.6	13
28/11	38	0.35	0	-0.21	7.37	1034
07/01	39	2.94	0	0.21	3.90	819
07/01	40	0.56	24.7	-0.03	6.68	968
21/11	41	0.6	0.7	-0.04	5.21	1650
28/11	42	1.14	380	-0.07	6.36	310
18/02	43	0.29	4	-0.04	6.96	116
22/11	44	0.32	2.4	-0.05	6.2	276
10/12	Cava	7.9	12	0.373	4.08	1800
10/12	BNF	8.35	2.6	0.462	4.02	1146
10/12	Consulta	8.5	6.7	0.152	5.4	11

Campanha 2 Coleta (2014)	Poços	OD (mg/L)	turbidez(UT)	Eh (V)	pH	Cond. $\mu\text{S/cm}$
18/07	1	0.45	1.1	0.28	3.32	4400
14/08	10	2.38	9.2	0.23	6.1	92
05/08	16	6.29	9.9	0.26	6.05	53
22/07	19	2.88	4.4	0.23	6.25	41
13/08	30	3.8	5.7	0.23	4.79	95
15/07	33	0.18	6.9	0.19	3.11	6840
31/07	34	3.77	4	0.25	5.29	373
04/08	35	1.44	3.7	0.31	4.16	157
22/07	36	4.79	1.5	0.26	6.19	39
27/08	37	5.29	0	0.00	5.2	13
07/08	38	0.44	15.4	-0.23	8.57	595
17/07	39	0.29	1.1	0.29	5.51	638
28/08	40	0.98	25.3	-0.02	5.05	909
24/07	41	0.42	0.1	-0.14	4.55	1510
30/07	42	1.14	49.9	-0.03	6.95	278
27/07	43	0.37	24	-0.09	7.16	85
24/07	44	0.41	71.3	0.04	4.38	250
28/08	Cava	6.7	8.7	0.37	3.95	1920
28/08	BNF	6.75	2.9	0.49	3.91	1600
28/08	Consulta	7.2	5.5	0.23	6.99	10.2

Apêndice II: Parâmetros físico-químicos nas amostra de água da terceira campanha de amostragem de água

Campanha 3 Coleta (2015)	Poços	OD (mg/L)	turbidez(UT)	Eh (V)	pH	Cond. µS/cm
09/06	1	0.56	1.5	0.359	3.68	3990
27/04	10	3.85	19.23	0.409	4.5	83
23/04	16	6.07	10.3	0.375	4.67	114
02/06	19	3.07	2.4	0.173	5.35	37
23/04	30	3.31	2	0.374	4.91	103
14/04	33	0.28	23.6	0.367	2.9	6620
17/04	34	3.7	2	0.153	4.51	362
19/05	35	0.78	1.5	0.393	3.77	233
16/06	36	5.8	1.6	0.184	5.4	52
09/06	37	7.98	1.5	0.198	5.37	14
16/06	38	0.63	15.1	-0.198	9.05	593
26/05	39	1.25	5.8	0.401	4.07	607
18/06	40	1.1	14	-0.02	5.4	933
26/05	41	0.46	5.2	0.042	4.53	1365
28/04	42	0.21	34.1	-0.119	6.18	253
28/05	43	0.2	220	-0.066	6.71	97
22/04	44	6.52	6.7	0.065	5.86	288
26/05	Cava	7.28	14	0.373	4.04	1810
09/06	BNF	8.35	2.6	0.462	4.07	1146
09/06	Consulta	8.77	5.3	0.152	5.5	13.8

Apêndice III: Principais cátions e ânions nas amostras de água da primeira e segunda campanha de amostragem de água

2013/2014 Campanha 1		Ca	K	Na	Mg	F	CO ₃	HCO ₃	Cl	SO ₄	NO ₃
Data	Poço	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
17/jan	1	370,87	51,94	1,67	45,10	1,77	0	0,00	<3	4582,08	0,47
27/nov	10	7,53	3,94	0,38	0,51	1,70	0	0,00	<3	45,00	1,58
14/jan	16	2,89	4,27	0,22	0,17	2,06	0	0,00	<3	19,44	0,79
17/jan	19	0,68	11,03	0,35	0,15	0,87	0	9,22	<3	0,69	6,37
08/jan	30	4,49	7,72	0,39	0,27	1,41	0	0,00	<3	32,30	2,25
29/nov	33	337,40	81,76	3,04	30,21	0,94	0	0,00	<3	8523,12	0,52
29/nov	34	38,77	34,06	0,99	5,67	1,94	0	0,00	<3	217,20	1,72
10/dez	35	10,11	9,21	0,19	0,39	7,92	0	0,00	<3	53,18	0,22
09/dez	36	1,47	7,54	0,43	0,30	0,93	0	0,14	<3	13,39	0,28
22/nov	37	0,30	2,47	0,25	0,22	0,75	0	0,95	<3	0,88	0,83
28/nov	38	82,20	10,61	5,47	0,55	4,42	0	41,84	<3	248,31	0,40
07/jan	39	41,30	12,24	0,50	4,78	21,88	0	0,00	<3	192,37	0,21
07/jan	40	152,49	61,44	2,38	7,32	4,18	0	10,94	<3	499,00	0,13
21/nov	41	171,83	25,25	1,91	12,07	37,10	0	0,00	<3	970,26	0,50
28/nov	42	27,60	8,19	4,19	4,55	7,08	0	8,68	<3	130,60	0,16
18/fev	43	4,05	5,34	0,94	0,34	0,44	0	32,37	<3	5,00	0,47
22/nov	44	14,67	13,31	1,68	3,10	2,11	0	4,86	<3	97,91	0,16
10/dez	Cava	510,40	13,15	0,75	16,05	8,13	0	0,00	<3	1394,92	0,14
10/dez	BNF	70,09	5,92	1,35	8,30	27,63	0	0,00	<3	990,86	1,05
10/dez	Cons.	0,87	2,44	0,36	0,10	0,64	0	3,76	<3	2,00	1,08

2014 Campanha 2		Ca	K	Na	Mg	F	CO ₃	HCO ₃	Cl	SO ₄	NO ₃
Data	Poço	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
18/jul	1	330,40	46,20	0,49	43,14	0,91	0	0,00	<3	5192,98	0,10
14/ago	10	8,94	3,70	0,33	0,47	0,63	0	0,00	<3	34,32	2,60
05/ago	16	3,40	3,60	0,04	0,30	0,50	0	1,00	<3	19,07	0,90
22/jul	19	0,95	10,30	0,09	0,12	0,50	0	12,10	<3	0,50	6,20
13/ago	30	4,93	7,20	0,04	0,22	0,55	0	0,00	<3	33,05	2,10
15/jul	33	344,40	80,00	3,70	28,04	0,50	0	0,00	<3	7796,61	0,10
31/jul	34	38,35	34,80	0,04	4,42	0,76	0	0,00	<3	163,56	2,20
04/ago	35	9,42	8,40	0,05	0,34	2,94	0	0,00	<3	53,18	0,20
22/jul	36	1,49	7,13	0,29	0,23	0,50	0	1,50	<3	10,81	0,40
27/ago	37	0,31	1,90	0,05	0,21	0,50	0	2,90	<3	0,50	1,10
07/ago	38	96,45	11,80	1,84	0,96	4,89	0	61,40	<3	222,63	0,20
17/jul	39	40,39	12,10	0,09	3,76	5,69	0	0,00	<3	264,83	0,30
28/ago	40	137,90	58,60	2,80	6,81	3,50	0	0,00	<3	401,20	0,10
24/jul	41	170,50	24,70	0,04	9,17	27,15	0	0,00	<3	944,92	0,30
30/jul	42	32,84	9,13	5,30	3,22	5,61	0	7,80	<3	72,00	0,20
27/jul	43	3,72	4,10	0,86	0,35	0,50	0	32,00	<3	0,50	0,50
24/jul	44	15,31	13,20	1,80	2,97	1,59	0	10,00	<3	102,64	0,20
28/ago	Cava	583,80	13,60	0,07	10,77	2,06	0	0,00	<3	1253,53	0,10
28/ago	BNF	77,28	3,50	0,90	7,07	86,50	0	0,00	<3	1150,00	1,10
28/ago	Cons	1,07	2,30	0,04	0,10	0,50	0	7,00	<3	0,50	1,10

Apêndice IV: Principais cátions e ânions nas amostras de água da terceira campanha de amostragem de água

2015 Campanha 3		Ca	K	Na	Mg	F	CO ₃	HCO ₃	Cl	SO ₄	NO ₃
Data	Poço	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
09/jun	1	350.10	49.10	2.57	45.30	2.64	0	0.00	<3	4568.50	0.80
27/abr	10	5.13	3.66	0.39	0.54	0.80	0	0.00	<3	48.10	0.40
23/abr	16	2.39	4.93	0.22	0.20	2.06	0	0.73	<3	20.68	0.70
02/jun	19	0.35	10.70	0.59	0.17	0.87	0	0.36	<3	0.00	5.80
23/abr	30	3.88	7.94	0.38	0.80	2.28	0	0.00	<3	38.10	2.30
14/abr	33	258.10	66.00	1.73	31.20	0.94	0	0.00	<3	8424.00	0.80
17/abr	34	36.20	30.70	0.95	6.70	3.12	0	0.00	<3	130.80	1.10
19/mai	35	10.40	9.66	0.33	0.42	12.90	0	0.00	<3	58.20	0.20
16/jun	36	1.78	9.62	0.68	0.35	0.93	0	0.00	<3	25.50	0.20
09/jun	37	0.29	2.74	0.44	0.23	0.75	0	2.97	<3	0.03	0.80
16/jun	38	67.20	8.03	8.39	0.11	3.96	0	12.80	<3	220.00	0.50
26/mai	39	40.60	11.90	0.90	5.60	31.40	0	0.00	<3	245.70	0.10
18/jun	40	158.20	60.70	1.82	7.54	4.86	0	1.82	<3	474.70	0.10
26/mai	41	156.80	23.40	1.82	14.50	47.05	0	0.00	<3	903.20	0.60
28/abr	42	28.50	9.07	4.02	5.70	8.54	0	4.80	<3	149.60	0.20
28/mai	43	2.80	6.07	0.92	0.45	1.23	0	34.06	<3	0.03	0.01
22/abr	44	12.90	12.40	1.43	3.10	2.63	0	4.67	<3	130.60	0.10
26/mai	Cava	437.00	12.70	1.42	16.70	14.20	0	0.00	<3	1198.30	0.20
09/jun	BNF	86.70	7.78	1.68	9.20	46.60	0	0.00	<3	692.10	1.10
09/jun	Cons	0.61	2.40	0.34	0.10	0.64	0	3.10	<3	0.50	1.00

Apêndice V: Principais metais encontrados na primeira campanha de amostragem de água

2013-2014		P	Si	Al	Fe	Mn	Cd	Zn	Ba	Ti	Pb	V	Sr	Mo	Zr	As	Y	Cu	Ni	Cr	Co	Hg
Data	Poço	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
17/jan	1	<0,1	19.41	698.85	27.52	369.78	0.08	76.85	0.09	<0,05	0.93	0.73	10.42	<0,005	0.25	<2,5	34.88	<0,01	0.53	0.08	0.43	<0,0002
27/nov	10	<0,1	7.02	2.87	0.48	2.99	<0,001	0.39	0.08	<0,05	<0,01	<0,09	0.29	<0,005	<0,05	<2,5	0.87	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
14/jan	16	<0,1	6.70	1.12	0.13	0.46	<0,001	0.15	0.13	<0,05	<0,01	<0,09	0.06	<0,005	<0,05	<2,5	0.05	<0,01	<0,01	<0,04	0.02	<0,0002
17/jan	19	<0,1	9.13	0.01	0.04	0.03	<0,001	0.06	0.23	<0,05	<0,01	<0,09	0.05	<0,005	<0,05	<2,5	<0,002	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
08/jan	30	<0,1	9.10	2.67	0.05	1.09	<0,001	0.21	0.07	<0,05	<0,01	<0,09	0.15	<0,005	<0,05	<2,5	0.05	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
29/nov	33	<0,1	71.71	1019.20	1148.0	105.75	0.08	70.25	0.04	0.06	0.63	0.63	8.78	0.62	0.56	0,11	13.72	<0,01	0.02	0.05	0.41	<0,0002
09/dez	34	<0,1	17.83	3.82	0.58	8.38	0.01	3.60	0.05	<0,05	<0,01	<0,09	1.80	0.05	0.29	<2,5	1.10	<0,01	0.02	<0,04	0.02	<0,0002
10/dez	35	<0,1	16.16	5.74	0.14	0.96	<0,001	2.10	0.05	<0,05	<0,01	<0,09	0.18	<0,005	<0,05	<2,5	<0,002	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
09/dez	36	<0,1	5.24	0.34	0.21	0.37	<0,001	0.35	0.07	<0,05	<0,01	<0,09	0.08	<0,005	<0,05	<2,5	<0,002	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
22/nov	37	<0,1	5.39	0.29	0.38	0.11	<0,001	0.04	0.02	<0,05	<0,01	<0,09	0.02	0.01	<0,05	<2,5	<0,002	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
28/nov	38	<0,1	8.50	1.47	2.91	0.13	<0,001	0.02	0.04	<0,05	0.02	<0,09	6.64	0.51	<0,05	<2,5	<0,002	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
07/jan	39	<0,1	14.35	16.73	13.80	11.13	0.01	2.70	0.03	<0,05	<0,01	<0,09	0.98	0.01	0.12	<2,5	0.65	<0,01	<0,01	<0,04	0.02	<0,0002
07/jan	40	<0,1	15.37	2.27	13.77	21.99	<0,001	1.15	0.04	<0,05	<0,01	<0,09	1.84	0.02	<0,05	<2,5	0.20	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
21/nov	41	<0,1	15.71	96.23	83.58	97.44	<0,001	10.10	0.03	<0,05	<0,01	<0,09	3.63	0.05	<0,05	<2,5	1.58	<0,01	0.06	<0,04	0.06	<0,0002
28/nov	42	<0,1	10.69	1.87	13.32	4.15	<0,001	0.11	0.03	<0,05	<0,01	<0,09	3.17	0.01	<0,05	<2,5	<0,002	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
18/fev	43	<0,1	2.93	0.17	11.31	6.02	<0,001	0.05	0.57	<0,05	<0,01	<0,09	0.10	0.03	<0,05	6.21	<0,002	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
24/jul	44	<0,1	18.43	0.74	23.45	10.21	<0,001	0.61	0.03	<0,05	<0,01	<0,09	0.32	0.01	<0,05	<2,5	<0,002	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
10/dez	Cava	<0,1	9.08	21.15	1.23	43.25	0.02	3.35	0.03	<0,05	<0,01	<0,09	3.82	0.01	0.15	<2,5	0.50	<0,01	<0,01	<0,04	0.03	<0,0002
10/dez	BNF	<0,1	13.79	129.20	0.60	73.76	0.04	10.90	0.04	<0,05	<0,01	0.13	2.12	<0,005	0.05	6.30	3.51	<0,01	0.11	<0,04	0.09	<0,0002
10/dez	Cons	<0,1	4.69	0.50	0.87	0.15	<0,001	0.02	0.03	<0,05	<0,01	<0,09	0.02	<0,005	<0,05	10.61	<0,002	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002

Apêndice VI: Principais metais encontrados na segunda campanha de amostragem de água

2014		P	Si	Al	Fe	Mn	Cd	Zn	Ba	Ti	Pb	V	Sr	Mo	Zr	As	Y	Cu	Ni	Cr	Co	Hg
Data	Poço	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
18/jul	1	<0,1	11.61	679.00	10.90	329.00	0.14	72.10	0.08	<0,05	0.85	0.54	8.40	<0,05	0.13	<2,5	29.00	<0,01	0.45	0.06	0.38	<0,0002
14/ago	10	<0,1	6.11	2.25	0.80	3.07	<0,001	0.33	0.06	<0,05	0.15	<0,05	0.21	<0,05	<0,05	<2,5	0.78	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
05/ago	16	<0,1	6.40	0.94	0.14	0.42	<0,001	0.13	0.14	<0,05	<0,01	<0,05	0.07	<0,05	<0,05	<2,5	0.05	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
22/jul	19	<0,1	7.98	0.10	0.04	0.01	<0,001	0.05	0.22	<0,05	<0,01	<0,05	<0,2	<0,05	<0,05	<2,5	<0,002	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
13/ago	30	<0,1	8.50	2.80	0.05	0.91	<0,001	0.18	0.07	<0,05	<0,01	<0,05	0.15	<0,05	0.15	<2,5	0.03	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
15/jul	33	<0,1	59.26	1010.00	1160.00	28.04	0.14	90.70	0.03	0.06	1.11	0.46	9.50	0.14	0.80	0.01	11.20	<0,01	0.02	0.04	0.37	<0,0002
31/jul	34	<0,1	15.99	2.33	0.64	4.42	0.01	3.43	0.04	<0,05	<0,01	<0,05	1.75	0.05	<0,05	<2,5	<0,002	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
04/ago	35	<0,1	14.39	4.89	0.14	1.78	<0,001	1.06	0.04	<0,05	<0,01	<0,05	0.18	<0,05	<0,05	<2,5	<0,002	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
22/jul	36	<0,1	5.15	0.14	0.23	0.23	<0,001	0.04	0.06	<0,05	<0,01	<0,05	0.07	<0,05	<0,05	<2,5	<0,002	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
10/jul	37	<0,1	4.10	0.05	0.37	0.20	<0,001	0.03	0.02	<0,05	<0,01	<0,05	0.02	<0,05	<0,05	<2,5	<0,002	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
07/ago	38	<0,1	7.68	0.41	0.16	0.17	<0,001	0.02	0.03	<0,05	<0,01	<0,05	5.17	0.19	<0,05	<2,5	<0,002	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
17/jul	39	<0,1	12.53	31.70	20.10	17.28	0.01	2.82	0.02	<0,05	<0,01	<0,05	0.93	<0,05	0.11	<2,5	0.59	<0,01	<0,01	<0,04	0.02	<0,0002
28/ago	40	<0,1	13.94	2.19	5.53	22.40	<0,001	1.13	0.04	<0,05	<0,01	<0,05	1.65	<0,05	<0,05	<2,5	0.11	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
17/jul	41	<0,1	13.62	107.00	70.30	96.40	<0,001	11.10	0.03	<0,05	<0,01	<0,05	3.04	0.08	<0,05	<2,5	1.51	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
30/jul	42	<0,1	11.00	2.21	20.10	4.69	<0,001	0.11	0.04	<0,05	<0,01	<0,05	3.86	<0,05	<0,05	<2,5	<0,002	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
27/jul	43	<0,1	2.67	0.10	8.50	8.18	<0,001	0.09	0.62	<0,05	<0,01	<0,05	0.13	<0,05	<0,05	0.01	<0,002	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
24/jul	44	<0,1	17.55	1.15	22.90	9.70	<0,001	0.69	0.04	<0,05	<0,01	<0,05	<0,2	<0,05	<0,05	<2,5	<0,002	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
28/ago	Cava	<0,1	7.56	19.30	1.72	49.90	0.02	3.79	0.04	<0,05	<0,01	<0,05	3.42	<0,05	0.15	<2,5	0.51	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
28/ago	BNF	<0,1	12.37	130.00	0.86	71.20	0.04	11.40	0.04	<0,05	<0,01	0.13	2.04	<0,05	<0,05	0.01	3.71	<0,01	0.10	<0,04	0.08	<0,0002
28/ago	Cons	<0,1	4.84	0.63	0.81	0.08	<0,001	0.02	0.03	<0,05	<0,01	<0,05	<0,2	<0,05	<0,05	0.01	<0,002	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002

Apêndice VII: Principais metais encontrados na terceira campanha de amostragem de água

2015		P	Si	Al	Fe	Mn	Cd	Zn	Ba	Ti	Pb	V	Sr	Mo	Zr	As	Y	Cu	Ni	Cr	Co	Hg
Data	Poço	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
09/jun	1	<0,1	24.00	603.30	39.60	349.50	0.01	76.85	0.09	<0,05	<0,01	0.54	8.40	<0,005	0.13	<2,5	35.00	<0,01	0.53	0.08	0.42	<0,0002
27/abr	10	<0,1	7.02	3.11	0.19	2.51	<0,01	0.39	0.08	<0,05	<0,01	<0,09	0.21	<0,005	<0,05	<2,5	0.78	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
23/abr	16	<0,1	6.99	1.30	0.13	0.50	<0,01	0.15	0.13	<0,05	<0,01	<0,09	0.05	<0,005	<0,05	<2,5	0.06	<0,01	<0,01	<0,04	0.02	<0,0002
03/jun	19	<0,1	9.41	0.00	0.00	0.05	<0,01	0.06	0.23	<0,05	<0,01	<0,09	0.04	<0,005	<0,05	<2,5	<0,02	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
23/abr	30	<0,1	9.35	2.60	0.05	1.22	<0,01	0.21	0.07	<0,05	<0,01	<0,09	0.15	<0,005	<0,05	<2,5	0.03	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
14/abr	33	<0,1	68.80	810.00	890.00	160.80	0.01	70.25	0.04	0.06	0.02	0.67	6.10	0.97	0.21	0.14	13.00	<0,01	0.01	0.05	0.37	<0,0002
17/abr	34	<0,1	18.30	5.02	0.48	11.70	0.01	3.60	0.05	<0,05	<0,01	<0,09	1.66	<0,005	0.28	<2,5	1.13	<0,01	0.02	<0,04	0.02	<0,0002
19/mai	35	<0,1	17.30	5.90	0.14	0.11	<0,01	2.10	0.05	<0,05	<0,01	<0,09	0.18	<0,005	<0,05	<2,5	<0,02	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
16/jun	36	<0,1	6.49	0.62	0.04	0.59	<0,01	0.35	0.07	<0,05	<0,01	<0,09	0.11	<0,005	<0,05	<2,5	<0,02	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
09/jun	37	<0,1	5.77	0.29	0.04	0.03	<0,01	0.04	0.02	<0,05	<0,01	<0,09	<0,02	<0,005	<0,05	<2,5	<0,02	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
16/jun	38	<0,1	8.21	0.48	0.98	0.08	<0,01	0.02	0.04	<0,05	0.02	<0,09	5.17	0.77	<0,05	<2,5	<0,02	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
26/mai	39	<0,1	15.60	29.60	22.50	19.60	<0,01	2.70	0.03	<0,05	<0,01	<0,09	0.93	0.01	<0,05	<2,5	0.59	<0,01	<0,01	<0,04	0.02	<0,0002
18/jun	40	<0,1	15.90	2.21	21.20	20.30	<0,01	1.15	0.04	<0,05	<0,01	<0,09	1.65	<0,005	<0,05	<2,5	0.13	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
26/mai	41	<0,1	16.30	76.30	88.90	89.20	<0,01	10.10	0.03	<0,05	<0,01	<0,09	3.04	<0,005	<0,05	<2,5	1.51	<0,01	0.06	<0,04	0.06	<0,0002
28/abr	42	<0,1	12.10	1.95	9.49	4.53	<0,01	0.11	0.03	<0,05	<0,01	<0,09	3.18	<0,005	<0,05	<2,5	<0,02	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
28/mai	43	<0,1	2.81	0.10	7.04	7.10	<0,01	0.05	0.57	<0,05	<0,01	<0,09	0.07	0.02	<0,05	0.01	<0,02	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
22/abr	44	<0,1	17.90	0.28	22.20	9.94	<0,01	0.61	0.03	<0,05	<0,01	<0,09	0.27	<0,005	<0,05	<2,5	<0,02	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002
26/mai	Cava	<0,1	10.60	23.00	0.74	36.60	<0,01	3.35	0.03	<0,05	<0,01	<0,09	3.42	0.01	0.15	<2,5	0.51	<0,01	<0,01	<0,04	0.03	<0,0002
09/jun	BNF	<0,1	13.90	106.10	0.29	69.30	0.03	10.90	0.04	<0,05	<0,01	0.13	2.04	<0,005	<0,05	<2,5	3.71	<0,01	0.11	<0,04	0.08	<0,0002
09/jun	Cons	<0,1	4.18	0.33	0.86	0.20	<0,01	0.02	0.03	<0,05	<0,01	<0,09	<0,02	<0,005	<0,05	<2,5	<0,02	<0,01	<0,01	<0,04	<0,02	<0,0002

Apêndice VIII: Elementos radioativos na primeira e segunda campanha de amostragem de água

Campanha 1 (2013/2014)		Rn	Unat	Th-total	²²⁶ Ra	²²⁸ Ra	²¹⁰ Pb
Data	Poço	Bq/L	Bq/L	Bq/L	Bq/L	Bq/L	Bq/L
17/jan	1	X	723	0,25	1,08	0,14	0,11
27/nov	10	X	0.57	0,0034	0,08	0,10	0,13
14/jan	16	X	1.13	0,00025	1,81	0,16	0,36
17/jan	19	X	0.05	0,0019	1,41	0,14	0,30
08/jan	30	X	2.89	0,0038	1,11	0,13	0,42
29/nov	33	X	724	30,00	22,40	0,41	1,98
09/dez	34	X	2.1	0,01	1,46	0,25	0,18
10/dez	35	X	4.82	0,08	3,71	0,17	1,11
09/dez	36	X	0.03	0,00061	0,01	0,09	0,05
22/nov	37	X	0.03	0,00019	0,01	0,09	0,09
28/nov	38	X	0.06	0,0032	0,22	0,09	0,02
07/jan	39	X	4.96	0,05	1,21	0,12	0,35
07/jan	40	X	0.27	0,02	1,49	0,13	0,16
21/nov	41	X	13.5	0,03	1,05	0,14	0,17
28/nov	42	X	0.03	0,0020	0,61	0,11	0,15
18/fev	43	X	0.06	0,00081	1,07	0,12	0,20
24/jul	44	X	0.03	0,01	0,05	X	0,05
10/dez	Cava	X	25,00	0,11	0,310	0,18	0,025
10/dez	BNF	X	140	0.13	0.5	0.34	0.354
10/dez	Cons,	X	0.002	0.001	0.012	0.17	0.025

Campanha 2 (2014)		Rn	Unat	Th-total	²²⁶ Ra	²²⁸ Ra	²¹⁰ Pb
Data	Poço	Bq/L	Bq/L	Bq/L	Bq/L	Bq/L	Bq/L
18/jul	1	217,4	330	0,29	0,79	X	0,19
14/ago	10	510,9	0.84	0,006	0,06	X	0,20
05/ago	16	1186,0	0.77	0,0019	2,50	X	0,45
22/jul	19	1040,7	<0.029	0,0018	1,80	X	0,33
13/ago	30	1226,0	2.7	0,005	1,20	X	0,39
15/jul	33	1104,6	600	7,10	30,00	X	11,00
31/jul	34	359,2	3.3	0,01	2,00	X	0,40
04/ago	35	1905,4	2.8	0,05	5,00	X	1,20
22/jul	36	207,8	0.04	0,01	0,04	X	0,06
10/jul	37	410,5	<0.029	0,01	0,06	X	0,14
07/ago	38	139,6	<0.029	0,0007	0,16	X	0,06
17/jul	39	553,4	29	0,07	0,97	X	0,32
28/ago	40	181,7	0.23	0,0032	1,70	X	0,12
17/jul	41	506,3	17	0,01	1,10	X	0,26
30/jul	42	534,7	<0.029	0,01	0,73	X	0,20
27/jul	43	516,8	<0.029	0,06	0,58	X	0,17
24/jul	44	196,6	<0.029	0,01	0,05	X	0,05
28/ago	Cava	39,2	86.51	0,857	0,249	0,247	0,117
28/ago	BNF	85,6	152.4	1.096	0,242	0,229	0,283
28/ago	Cons	28	0.0116	0,0037	0,043	0,005	0,053

Apêndice IX: Elementos radioativos na primeira campanha de amostragem de água

Campanha 3 (2015)		Rn	Unat	Th-total	²²⁶ Ra	²²⁸ Ra	²¹⁰ Pb
Data	Poços	Bq/L	Bq/L	Bq/L	Bq/L	Bq/L	Bq/L
09/jun	1	341,6	410	1,00	0,29	0,37	0,76
27/abr	10	1118,34	1.1	0,02	0,039	0,056	0,21
23/abr	16	465,86	1.1	<0,0057	1,00	<0,044	0,58
03/jun	19	1134,27	0.07	<0,0057	0,85	0,31	0,38
23/abr	30	1603,62	2.3	<0,0057	0,60	<0,044	0,23
14/abr	33	1300,96	470	20,00	11,00	7,70	9,20
17/abr	34	402,83	4.8	0,02	1,10	3,70	1,90
19/mai	35	2729,69	3.8	<0,0057	2,40	<0,044	1,90
16/jun	36	196,72	<0.041	<0,0057	0,02	<0,044	0,75
09/jun	37	394,1	<0.041	<0,02	<0,017	<0,044	0,17
16/jun	38	55,86	<0.041	<0,0057	0,05	<0,044	0,43
26/mai	39	316,33	23	0,10	0,55	<0,044	0,34
18/jun	40	224,07	0.25	0,01	0,86	<0,044	0,93
26/mai	41	438,4	14	0,04	0,49	0,39	0,26
28/abr	42	693,02	x	<0,0057	0,31	<0,044	9,70
28/mai	43	726,55	<0.041	<0,0057	0,53	<0,044	0,24
22/abr	44	88,74	<0.041	<0,0057	0,01	<0,044	<0,072
26/mai	Cava	42.78	57.89	0,930	0.25	0,249	0.093
09/jun	BNF	75	272.67	1,070	0.113	0.232	0.350
09/jun	Con	36.8	0	0,004	0,003	0.024	0,020