



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Geociências

MARINA THIMOTHEO

HIDROGEOQUÍMICA E ÍNDICES DE POLUIÇÃO POR METAIS PARA AVALIAÇÃO  
DE QUALIDADE DE ÁGUAS DE CONSUMO EM ÁREA DE MINERAÇÃO  
ARTESANAL DE OURO NO SUL DO BRASIL

CAMPINAS

2024

MARINA THIMOTHEO

HIDROGEOQUÍMICA E ÍNDICES DE POLUIÇÃO POR METAIS PARA AVALIAÇÃO  
DE QUALIDADE DE ÁGUAS DE CONSUMO EM ÁREA DE MINERAÇÃO  
ARTESANAL DE OURO NO SUL DO BRASIL

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO INSTITUTO DE  
GEOCIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE  
CAMPINAS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRA  
EM GEOCIÊNCIAS NA ÁREA DE GEOLOGIA E  
RECURSOS NATURAIS.

ORIENTADOR: PROFESSOR DR. RICARDO PEROBELLI BORBA

COORIENTADOR: PROFESSOR DR. FRANCISCO MANOEL WOHNATH TOGNOLI

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA  
DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA MARINA  
THIMOTHEO E ORIENTADA PELO PROFESSOR DR.  
RICARDO PEROBELLI BORBA.

CAMPINAS

2024

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

T348h Thimotheo, Marina, 1995-  
Hidroggeoquímica e índices de poluição por metais para avaliação de qualidade de águas de consumo em área de mineração artesanal de ouro no sul do Brasil / Marina Thimotheo. – Campinas, SP : [s.n.], 2024.

Orientador: Ricardo Perobelli Borba.  
Coorientador: Francisco Manoel Wohnrath Tognoli.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Geociências.

1. Ouro - Minas e mineração - Aspectos ambientais. 2. Água potável – Contaminação. 3. Água (Geoquímica). 4. Água - Qualidade - Medição. I. Borba, Ricardo Perobelli, 1963-. II. Tognoli, Francisco Manoel Wohnrath. III. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Instituto de Geociências. IV. Título.

Informações Complementares

**Título em outro idioma:** Hydrogeochemistry and metal pollution indices for evaluating the quality of drinking water in an artisanal gold mining area in southern Brazil

**Palavras-chave em inglês:**

Gold - Mines and mining - Environmental aspects

Drinking water – Contamination

Water (Geochemistry)

Water quality - Measurement

**Área de concentração:** Geologia e Recursos Naturais

**Titulação:** Mestra em Geociências

**Banca examinadora:**

Ricardo Perobelli Borba [Orientador]

Mirian Chieko Shinzato

Wanilson Luiz Silva

**Data de defesa:** 20-08-2024

**Programa de Pós-Graduação:** Geociências

**Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)**

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-9975-8115>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/1655861154928159>



**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**AUTOR:** Marina Thimotheo

**"Hidrogeoquímica e índices de poluição por metais para avaliação de qualidade de águas de consumo em área de mineração artesanal de ouro no sul do Brasil."**

**ORIENTADOR:** Ricardo Perobelli Borba.

**COORIENTADOR:** Francisco Manoel Wohnrath Tognoli

Aprovado em: 20 / 08 / 2024

**EXAMINADORES:**

Prof. Dr. Ricardo Perobelli Borba - Presidente

Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva

Dr<sup>a</sup>. Mirian Chieko Shinzato

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

Campinas, 20 de agosto de 2024.

## **BIOGRAFIA**

Geóloga formada pela Universidade do Vale do Rio dos Sinos (2020), onde desenvolveu pesquisa na área de geoquímica e geologia médica em zona de mineração aurífera no sudoeste do Rio Grande do Sul, estudando sedimentos de corrente, águas superficiais e solos. Atualmente é mestrande do Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), com ênfase em geoquímica analítica e ambiental. A pesquisa desenvolvida no momento enfatiza as águas de consumo humano e animal no contexto da mineração artesanal abandonada. Atual membro do Núcleo São Paulo da Sociedade Brasileira de Geologia na direção de comunicações, organizando e divulgando eventos científicos.

## **AGRADECIMENTOS**

Início meus agradecimentos com minha família, pela resiliência que me inspirou a chegar até esse momento, e a paciência diante de tantos momentos desafiadores que nos atravessaram. Aos amigos que fiz em Campinas, com toda certeza a jornada ficou mais leve ao dividi-la com vocês. Agradecimento imenso aos meus orientadores, Ricardo e Francisco, pela também paciência em me orientar, uma orientação muito além de uma dissertação de mestrado, uma orientação para toda uma vida geológica pela frente. Saibam que o trabalho de vocês, lecionar, é de uma grandeza que me guia como profissional. Aos moradores de Lavras do Sul, sem a confiança de vocês em mim e na minha ciência jamais essa pesquisa seria desenvolvida. Cada recepção calorosa guardarei para sempre no meu coração. Também fiz isso por vocês. Os três laboratórios que me auxiliaram na parte analítica: Itt Oceaneon da Unisinos, na pessoa da Marlone que viabilizou as análises, Lu, Jordana, professor Gerson, muito obrigada, vocês foram fundamentais nessa caminhada pelo apoio; Laboratório CENECO da UFRGS, obrigada a toda equipe por tanta destreza e disponibilidade, em especial Sônia e Lucas, e por último e definitivamente não menos importante, obrigada ao Laboratório H<sub>2</sub>L da UNESP por todo suporte. Quantos ensinamentos colhi com essas múltiplas experiências laboratoriais, com os protocolos rigorosos de controle de qualidade que me propiciaram confiabilidade dos meus resultados e eu me tornar uma pesquisadora mais atenta.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), processo no 131396/2022-6. Muito obrigada.

Tudo que aqui agradeço confluiu sobremaneira para meu desenvolvimento, antes de mais nada, como ser humano. Obrigada e obrigada!

“Você não passa um único dia sem causar impacto no mundo à sua volta. O que você faz, faz diferença. E você precisa decidir que tipo de diferença você quer fazer.”

JANE GOODALL

## RESUMO

Minerações artesanais de bens metálicos são conhecidas por seus efeitos nocivos aos ecossistemas, incluindo contaminações em humanos e animais, além de impactos econômicos. Trata-se de uma atividade realizada em maior parte sem regulação ambiental e que é frequentemente abandonada após exaustão do minério, o que pode significar anos de persistência de metais potencialmente tóxicos nos solos e nos recursos hídricos. Este é o cenário do Distrito Aurífero de Lavras do Sul (DALRS), no Rio Grande do Sul, onde a mineração de Au-Ag-Cu foi abandonada há 40 anos. Poços de água do tipo cacimba e tubulares profundos tiveram amostra de água coletadas em duas campanhas de campo, uma no verão e outra no inverno, objetivando avaliar a qualidade destas águas para consumo humano. Ainda no inverno, solos foram coletados em dez pontos. Os cátions das águas foram analisados por Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), e os ânions por volumetria de neutralização e precipitação, espectrofotometria UV, Método de Winkler e iodometria. A mineralogia dos solos foi caracterizada por Difração de Raios-X. A análise dos dados consistiu em uma análise estatística descritiva das variáveis de interesse, na determinação das fácies hidroquímicas e na modelagem hidrogeoquímica. As concentrações dos metais foram submetidas a cálculos dos Índices de Poluição (IP): Heavy Metal Pollution Index (HPI) e Heavy Metal Evaluation Index (HEI). Os resultados hidrogeoquímicos indicam que as águas estão com concentrações mais críticas de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , Al, Fe, Pb, Cd e As, e estes elementos, juntos ou separadamente nas amostras, tornam não potáveis 70% das águas do primeiro campo e a totalidade das águas no segundo campo. As concentrações destes elementos têm influência preponderante das atividades agrícolas atualmente realizadas na área. Quanto aos índices, estes demonstram algumas diferenças no diagnóstico de potabilidade, indicando que no primeiro campo, para o HEI, 90% das amostras estão adequadas e para o HPI, 60%. No segundo campo, HEI indica 70% e o HPI, 90%. As discrepâncias de diagnósticos entre as análises hidrogeoquímicas e as análises pelos índices, de princípios matemáticos distintos, reforça a necessidade de uma avaliação criteriosa para determinação do resultado que melhor representa a área estudada. Para o contexto físico-químico do DALRS, o índice mais adequado foi o HPI, inclusive pela sua maior efetividade em representar a toxicologia dos metais e metaloides. O estudo demonstra ser exequível a aplicação de índices de poluição para diagnóstico de qualidade de águas em pequena escala, desde que avaliando-se a hidrogeoquímica conjuntamente e considerando o contexto hidrogeológico.

**Palavras-chave:** Mineração abandonada; Metais em águas; Hidrogeoquímica; Índices de poluição.

## ABSTRACT

Artisanal mining of metals is known for its harmful effects on ecosystems, including contamination of humans and animals and economic impacts. This activity is carried out mostly without environmental regulation. The sites are often abandoned after ore exhaustion, which can cause years of persistence of potentially toxic metals in soils and water resources. This is the scenario in the Lavras do Sul Gold District (DALRS-RS), southern Brazil, where Au-Ag-Cu mining was abandoned 40 years ago. Water samples were collected from shallow wells and deep tubular wells in two field campaigns (summer and winter), to assess the quality of these waters for human consumption. Also, in the winter, soil samples were collected at ten points. The water cations were analyzed by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-OES), and the anions were analyzed by neutralization and precipitation volumetry, UV spectrophotometry, Winkler Method, and iodometry. The soil mineralogy was characterized by X-Ray Diffraction. Data analysis consisted of a descriptive statistical analysis of the variables of interest, determination of hydrochemical facies and hydrogeochemical modeling. The metal concentrations were subjected to calculations of Pollution Indexes (PI): Heavy Metal Pollution Index (HPI) and Heavy Metal Evaluation Index (HEI). The hydrogeochemical results indicate that waters have more critical concentrations of  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , Al, Fe, Pb, Cd e As. These elements, together or separately in the samples, make 70% of the waters of the first field and all of the waters of the second field unpotable. The concentrations of these elements are predominantly influenced by the agricultural activities developed in the area. Regarding the indexes, these demonstrate some differences in the diagnosis of potability, indicating that in the first field, for the HEI, 90% of the samples are adequate and for the HPI, 60%. In the second field, HEI indicates 70% and the HPI, 90%. The discrepancies in diagnoses between the hydrogeochemical analyses and the analyses by the indexes, with different mathematical principles, reinforce the necessity of determination of results that represents the studied area. The most adequate index for the physical-chemical context of the DALRS-RS was the HPI, also due to its greater effectiveness in representing the toxicology of metals and metalloids. The study demonstrates that applying pollution indexes to diagnose water quality on a small scale is feasible, as long as the hydrogeochemistry is evaluated and the hydrogeological context is considered.

**Keywords:** Abandoned mining; Metals in water; Hydrogeochemistry; Pollution rates.

## Sumário

|                                                         |    |
|---------------------------------------------------------|----|
| 1 INTRODUÇÃO .....                                      | 11 |
| 1.1 Objetivo .....                                      | 12 |
| 2 MATERIAL E MÉTODOS .....                              | 13 |
| 2.1 Síntese do fluxo de trabalho .....                  | 13 |
| 2.2 Amostragem de águas e solo .....                    | 13 |
| 2.3 Etapas analíticas .....                             | 16 |
| 2.3.1 Hidroquímica .....                                | 16 |
| 2.3.2 Solos .....                                       | 17 |
| 2.4 Tratamento dos dados .....                          | 18 |
| 2.4.1 Fase sólida .....                                 | 18 |
| 2.4.2 Fase aquosa .....                                 | 18 |
| 3 ARTIGO SUBMETIDO .....                                | 20 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS DADOS COMPLEMENTARES ..... | 65 |
| 4.1 Caracterização da fase sólida .....                 | 65 |
| 4.2 Elementos adsorvidos ou presentes em colóides ..... | 66 |
| 5 CONCLUSÃO .....                                       | 68 |
| REFERÊNCIAS .....                                       | 69 |
| APÊNDICES .....                                         | 71 |
| ANEXOS .....                                            | 83 |

## 1 INTRODUÇÃO

As águas subterrâneas e subsuperficiais interagem continuamente com rochas e solos à medida que percolam no espaço permoporoso, causando vários processos geoquímicos, tais quais dissolução, precipitação e adsorção, que modificam sua composição química e lhe conferem características diversas. As interações das águas com o meio geológico requerem especial atenção em áreas de mineração metálica, pois a atividade pode implicar no acúmulo de elementos potencialmente tóxicos como As, Pb e Cd, advindos naturalmente dos minérios e também do seu beneficiamento. As consequências humanas e ambientais dessa atividade extrativa são amplamente documentadas na literatura (por exemplo, Faial et al., 2015; Gutiérrez-Mosquera et al., 2021; López-Blanco et al., 2015; Wang et al., 2015). A poluição mais comum se dá em função do processamento do minério, realizado com amálgama de Hg, de grande alcance por causa da volatilização do metal (Veiga; Fadina, 2020).

Para a avaliação ambiental, estudos hidroquímicos têm sido conduzidos para indicar a origem dos íons, suas espécies, mudanças composicionais ao longo do fluxo, potabilidade, dentre outros (Biswas et al., 2014; Postawa; Motyka, 2019; Wang et al., 2024). Para além do estudo hidroquímico, que consiste em várias etapas e fornecem múltiplos resultados, índices de poluição têm sido aplicados para sumarizar numericamente a potencial qualidade das águas (Abbasnia et al., 2019; Syeed et al., 2023). Esses índices podem ser Índices de Qualidade da Água (IQA), que consistem na análise de ânions, cátions e parâmetros físico-químicos e orgânicos, ou Índices de Poluição (IP), que quantificam os níveis de poluição de águas e, portanto, sua potabilidade em relação à presença de metais. Os índices IQA são mais complexos na aplicação pois normalmente são constituídos de mais de 20 parâmetros para a designação da qualidade. Diante de um cenário de análises químicas mais restrito, o que é comum em países em desenvolvimento, é inviável a aplicação de índices robustos. Além de serem índices dificilmente escaláveis, a inserção de muitas variáveis tende a complexar o sistema e gerar problemas matemáticos relacionados a um termo conhecido como eclipsamento, que ocorre não só pelo demasiado número de variáveis mas pela subindexação indevida, quando por exemplo o peso do elemento depende da análise de um especialista e não de uma diretriz governamental de potabilidade ou qualidade da água (Balcerowska-Czerniak & Gorczyca, 2024; Uddin et al., 2021). Frente a estes fatos, a aplicação dos PIs é priorizada, principalmente em contextos em que há mineração e que metais figuram como principal problemática ambiental.

O Distrito Aurífero de Lavras do Sul (DALRS), no Rio Grande do Sul, abrigou por quase três séculos a exploração artesanal de Au, vindo a encerrar as atividades na década de 1980. Desde então, as principais atividades econômicas do município são a agricultura e a pecuária, que se desenvolvem em terrenos sabidamente contaminados com Hg, Pb, As e outros metais e metalóides potencialmente tóxicos nos solos e em sedimentos de corrente, sem nunca ter havido processos de remediação ambiental (Grazia & Pestana, 2008; Machado, 2017; Dames & Pestana, 2017; Thimotheo et al, 2021). Águas de consumo humano ainda não haviam sido estudadas, sendo desconhecido até então a possibilidade dessa matriz ser uma rota de contaminação para humanos. O primeiro trabalho de campo no DALRS, no período de seca em dezembro de 2022, resultou em uma amostragem de 34 poços tipo cacimba, tubulares profundos e águas superficiais. Após os resultados laboratoriais para cátions e ânions, 10 pontos foram selecionados para serem reamostrados na segunda campanha de campo, no período de chuvas, em julho de 2023. Além das coletas de água na segunda campanha, nos mesmos locais foram amostrados solos, posteriormente analisados por Difração de Raio x. Os resultados se constituíram de um artigo, em que a potabilidade é analisada sob perspectiva de um fluxo de trabalho que inclui hidrogeoquímica e índices de poluição.

Os rastros ambientais e sociais deixados pela mineração legal ou artesanal/garimpeira são de grande preocupação por profissionais dessa atividade e, especialmente, dos residentes das áreas-alvo. Fluxos de trabalho que avaliem as interações entre as fases líquidas-sólidas a fim de compreender globalmente os componentes nas matrizes ambientais são fundamentais para uma gestão adequada dos passivos. Cerca de 93% dos residentes entrevistados utilizam as águas dos poços para consumo próprio e/ou uso doméstico, portanto, os resultados obtidos poderão constituir-se de instrumento de planejamento para as agências reguladoras, para a elaboração de políticas públicas de saúde, de abastecimento de água rural e de segurança sanitária.

### **1.1 Objetivo**

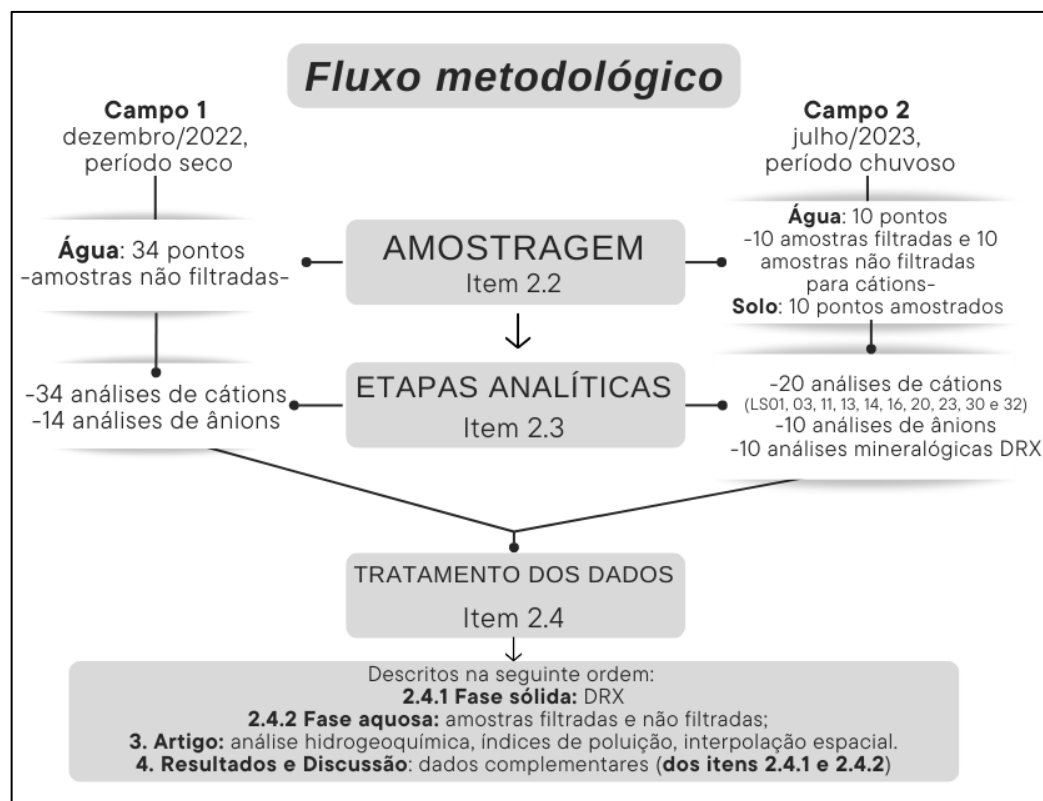
Avaliar a distribuição de cátions e ânions nas águas e determinar, entre índices de poluição, o melhor para o diagnóstico de potabilidade no contexto de mineração artesanal abandonada.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Síntese do fluxo de trabalho

A descrição resumida do fluxo de trabalho para as duas campanhas de campo verifica-se na Figura 1. Os procedimentos adotados em cada Item são explicados nos Capítulos subsequentes.

Figura 1. Fluxo de trabalho metodológico.

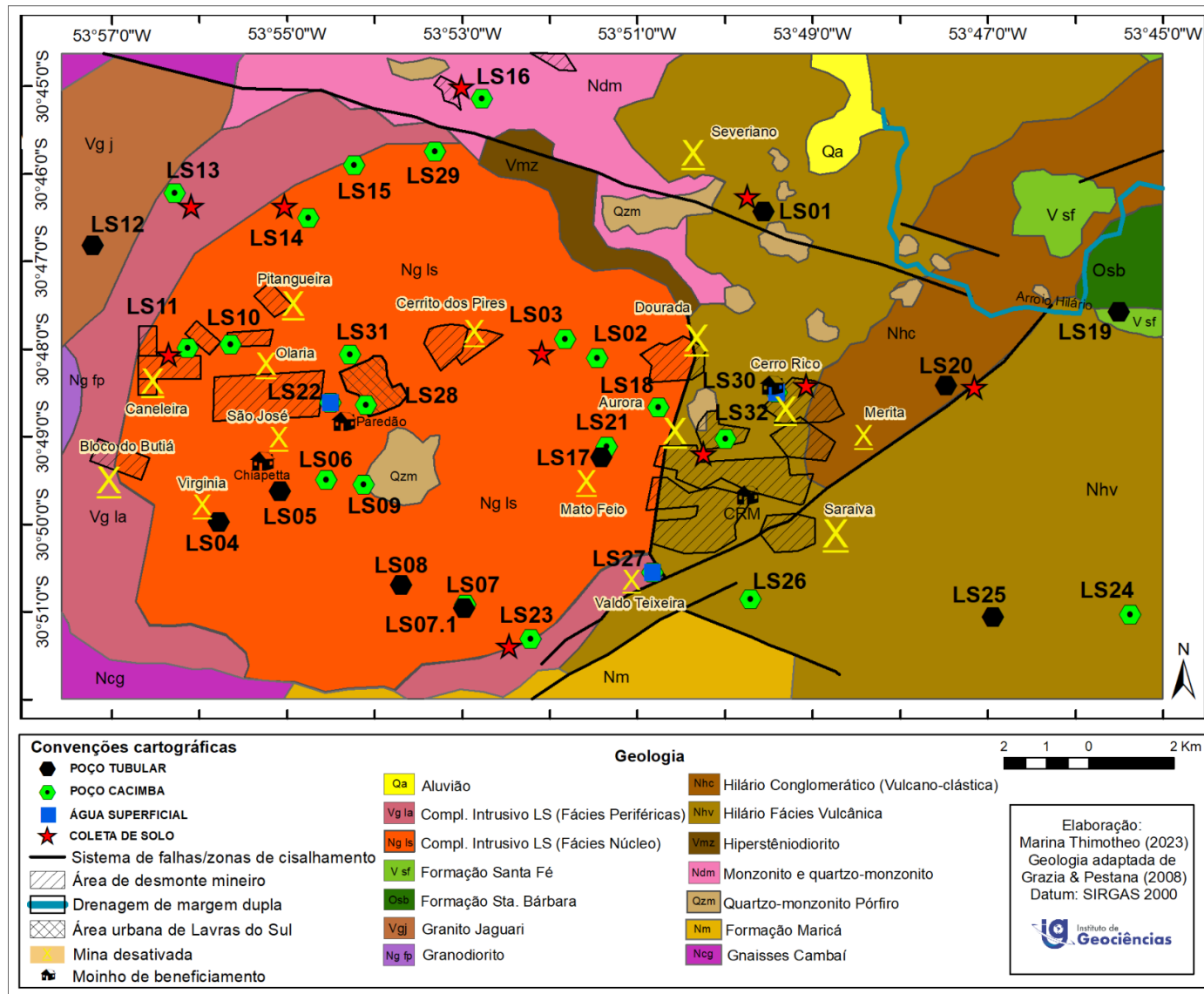


Fonte: elaborado pela autora (2024).

### 2.2 Amostragem de águas e solo

A amostragem, de acordo com orientações de EMBRAPA (2011), se dividiu em duas campanhas de campo, a primeira no período seco, em dezembro de 2022, e a segunda no período chuvoso, em julho de 2023 (especialização da amostragem vide Figura 2). A geologia regional, local e informações pertinentes a figura são apresentadas no artigo, Item 3. As informações qualiquantitativas obtidas em campo para todos os pontos podem ser acessadas no Apêndice A, contendo os pontos estudados, forma de uso e ocupação do solo/águas, tempo de exposição aos recursos da propriedade e tratamento das águas.

Figura 2. Geologia, áreas mineiras abandonadas e pontos de amostragem das duas campanhas de campo, no Distrito Aurífero de Lavras do Sul/RS.



Fonte: elaborado pela autora (2024).

## PRIMEIRO CAMPO

Em dezembro foram amostrados 34 pontos, 20 poços cacimbas com águas subsuperficiais (profundidades entre 0,4-10 metros), 3 pontos com águas superficiais e 11 poços tubulares profundos (até ~150 metros) (Apêndice B). Para conservação dos metais, HNO<sub>3</sub> foi adicionado aos frascos, observando a estabilização em pH 2, além do acondicionamento em caixas térmicas a temperatura de 4°C durante o campo e, após, armazenados em refrigerador à mesma temperatura até a entrega ao laboratório. Nesta primeira campanha as amostras não foram filtradas em campo na expectativa de se verificar exatamente como as águas são consumidas pelos moradores, sem filtração prévia.

## SEGUNDO CAMPO

No segundo campo, 10 pontos (LS01, LS03, LS11, LS13, LS14, LS16, LS20, LS23, LS30 e LS32) foram reamostrados, com duas coletas em cada ponto. Uma coleta recebeu filtração *in situ* com filtro 0,45 µm em seringa 60 ml, e a outra não recebeu filtração. A metodologia foi empregada para avaliar a variação das concentrações dos metais à medida que os colóides/sólidos suspensos diminuíssem ao ficarem retidos no filtro. Todas as amostras, de ambas campanhas, receberam filtração e digestão no laboratório pré-análise química (*vide* Item 2.3). O procedimento de conservação para análise de metais e acondicionamento em caixas térmicas foi o mesmo do primeiro campo, para as amostras filtradas e não filtradas. Para resultados das amostras filtradas e duplicatas: Apêndice C. Concentrações das amostras não filtradas estão no artigo, Item 3.

Os 10 pontos selecionados para reamostragem no segundo campo foram definidos segundo os seguintes critérios: i) concentrações de elementos potencialmente tóxicos verificados no primeiro campo; ii) relevância para estudo de geologia médica, ou seja, tempo de exposição dos moradores às águas superior a 10 anos; iii) usos das águas; iv) distribuição espacial/malha amostral; v) distribuição dos litotipos do DALs e vi) proximidade com antigas áreas de extração mineira.

Para ambas campanhas os frascos foram esterilizados pelo laboratório e ambientados três vezes *in situ*, sempre com o uso de luvas antes de serem preenchidos. As amostras receberam um número de acordo com a ordem da sua coleta, precedidas da sigla “LS”, de Lavras do Sul. Quando consta “D” após o número significa duplicata; quando “F”, que a amostra foi filtrada; “FD” corresponde a filtrada e em duplicata. Comumente a nomenclatura é referida como LSXX\_c1 ou LSXX\_c2, sendo que “c1” diz respeito à primeira campanha de

campo e “c2”, à segunda campanha. Para metais, os materiais dos frascos utilizados foram polietileno translúcido (1L), vidro transparente para oxigênio dissolvido (500 ml) e vidro âmbar para ânions (1L).

Parâmetros *in situ* foram medidos, como pH, Eh, temperatura, Condutividade Elétrica, Salinidade e Total de Sólidos Dissolvidos. A conversão do Eh para pE considerou o fator numérico de correção necessário e temperatura, uma vez que não se utilizou em campo o eletrodo padrão de hidrogênio (*Standard Hydrogen Electrode-SHE*), mas sim um eletrodo Ag/AgCl. A conversão é descrita conforme Equação 1.

$$pE = F/(2.303RT) * Eh(Volts) \quad [Equação 1]$$

Onde: “F” = 96.5 kJ/(V-eq); “R” = .0083147 kJ/(deg-mol); “T” = Kelvin; “2.303” ~ log(10)

## SOLOS

Os solos foram coletados nos mesmos 10 pontos das águas, na segunda campanha. A coleta priorizou a proximidade com os rejeitos mineiros quando existentes e se não, proximidade com os poços. Uma alíquota de 1 kg foi coletada com pá plástica até a profundidade de 10 cm, com acondicionamento em sacos plásticos transparentes, ao abrigo do sol e calor.

### 2.3 Etapas analíticas

#### 2.3.1 Hidroquímica

## CÁTIONS

Na primeira e segunda campanhas de campo os frascos foram direcionados ao Instituto Tecnológico de Paleoceanografia e Mudanças Climáticas (itt Oceaneon) da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS. Foram analisados os elementos Al, Ba, Ca, Cu, Cr, Fe, K, Mn, Na, Ni, Zn, Hg, Mg, As, Cd e Pb. Para determinação dos metais, as amostras de água passaram por um processo de digestão ácida e filtração com filtro comum de 0.45 µm. O método de digestão empregado baseia-se no Método EPA 3015A. Inicialmente, uma alíquota de 45 ml foi digerida com 5 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado utilizando-se um forno de microondas Ethos Up da Milestone. O programa de digestão consistiu em rampa de 15 minutos e patamar de digestão de 15 minutos a uma temperatura de 170°C ± 5°C. Após a etapa de digestão, as amostras foram filtradas e avolumadas com solução de HNO<sub>3</sub> 1% até 50mL.

As amostras diluídas foram analisadas por meio da técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com fonte de Plasma Indutivamente Acoplada - ICP OES e para As, Pb e Cd por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado - ICP MS (iCAP 7200 da Thermo Fisher Scientific). A leitura seguiu o método de referência SMWW 3120B. As interferências isobáricas moleculares e os brancos instrumentais foram subtraídos das medidas de intensidades das corridas de branco da solução de HNO<sub>3</sub> 1%. Os dados obtidos foram convertidos para ppm e tratados no software Qtegra. O Limite de Quantificação foi calibrado de acordo com a PORTARIA GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021 (Brasil, 2021). O material de referência utilizado para o controle de qualidade dos resultados foi o ERM-CA615 – *Groundwater*, mesmo método de preparação realizado nas amostras de ambas campanhas de campo.

## ÂNIONS

Dois laboratórios receberam as coletas para análise de ânions. Na primeira campanha, o Laboratório de Hidrogeologia e Hidrogeoquímica H<sub>2</sub>L, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP. Os ânions analisados foram alcalinidade, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Na segunda campanha, enviou-se para o Laboratório do Instituto de Biociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - CENECO/UFRGS, analisando-se Alcalinidade, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Oxigênio Dissolvido. A metodologia para ambos foi a mesma, a alcalinidade (em mg CaCO<sub>3</sub>/L) foi analisada por volumetria de neutralização e convertida para HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> em mg/L, cloreto (mgCl<sup>-</sup>/L) por volumetria de precipitação, nitrato (espectrofotometria UV), oxigênio dissolvido pelo Método de Winkler e sulfato por iodometria. Para cátions o controle de qualidade se deu com frascos “brancos” figurando entre 3% e 10% do total de amostras (frascos de polietileno preenchidos *in situ* com água destilada e acidulados com HNO<sub>3</sub>), e tanto para cátions como ânions as duplicatas são 10% do total. Os balanços iônicos para todas as amostras ficaram em limites máximos aceitáveis de até 10%.

### 2.3.2 Solos

A mineralogia dos solos foi determinada por Difração de Raios-x (DRX), Difratorômetro D2 Phaser da Bruker, no laboratório do Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP. As etapas consistiram em secar as amostras úmidas por 24h em forno a 30°C, em sacos de papel pardo. Após secagem, foram moídas e homogeneizadas até a granulometria 75 µm. As frações foram preparadas para pó total e lâminas orientadas para argilominerais. A preparação das lâminas sucedeu o preenchimento de dois frascos com 20g de

solo e água destilada, seguido de duas centrifugações para decantação dos argilominerais, por 7 e 30 minutos, respectivamente. Descartado o sobrenadante, houve a pipetagem das argilas e deposição sobre lâminas de vidro.

Para a análise do pó total o intervalo  $2\theta$  foi 5-75 e para a amostra orientada foi de 2-75, tempo 0,6 segundos em cada *step*, 4010 *steps*, somando 50 minutos de leitura. Cada lâmina passou por 4 leituras: normal, após glicolagem por 8h, aquecida a 450°C e aquecida a 550°C (aquecimentos em mufla por 2 horas).

## 2.4 Tratamento dos dados

### 2.4.1 Fase sólida

A fase sólida é caracterizada pelos resultados mineralógicos do DRX. Os difratogramas estão no Apêndice D,E. As fases minerais foram interpretadas sempre considerando a mineralogia já citada na literatura sobre solos e rochas, para evitar interpretações equivocadas. Para o pó total utilizou-se o HighScore Plus 3.0.5, banco de dados COD, e para as amostras orientadas o banco de dados das especificações constantes no manual online “*Clay Mineral Identification*”, do *United States Geological Survey*.

### 2.4.2 Fase aquosa

A análise da diferença de concentrações dos cátions entre amostras filtradas e não filtradas no segundo campo consistiu no cálculo da diferença simples entre os teores de ambas amostras. A diferença possibilita determinar as possíveis precipitações/perdas dos elementos em solução devido a adsorção em coloides e/ou material particulado e dissolução pelo ácido.

A potenciometria, para definição das linhas de fluxo d’água e interinfluência entre os poços, foi calculada a partir de 14 poços cacimba e tubulares na primeira campanha de campo (LS01\_c1, LS03\_c1, LS04\_c1, LS05\_c1, LS08\_c1, LS11\_c1, LS13\_c1, LS14\_c1, LS16\_c1, LS20\_c1, LS23\_c1, LS24\_c1, LS26\_c1 e LS29\_c1), pontos em que a informação do nível estático d’água foi obtida com medidor de nível d’água com sensor eletrônico, de 200 metros. A maioria dos poços tubulares não continham tubo auxiliar para medição, impossibilitando o levantamento. Estudos anteriores de aquíferos são ausentes na região, devido a quase inexistência de poços cadastrados no Sistema de Informações de Águas Subterrâneas - SIAGAS, ou em outras bases públicas.

Diante disso, a designação do fluxo d’água é interpretada em caráter orientador, e sempre considerando os limitantes físicos para as inter-relações entre os poços, tanto entre os

poços rasos como a nível de aquífero (ex. influência das falhas regionais). O cálculo, em metros, é realizado somando-se a cota do terreno (“c”) e a altura da boca do poço ( $h_{boca}$ ) e subtraindo o nível estático d’água (NE), conforme Equação 2 (Feitosa et al., 2008). No Apêndice A constam os valores de cada variável que foi utilizada para o cálculo dos 14 pontos. No Apêndice F consta o mapa potenciométrico.

$$\text{Nível potenciométrico} = c + h_{boca} - NE \quad [\text{Equação 2}]$$

### 3 ARTIGO SUBMETIDO

## Diagnosis of water potability based on pollution indices and hydrogeochemistry in abandoned gold mines, southern Brazil

**Authors:** Marina Thimothéo; Ricardo Perobelli Borba; Francisco Manoel Wohnrath Tognoli

### Abstract

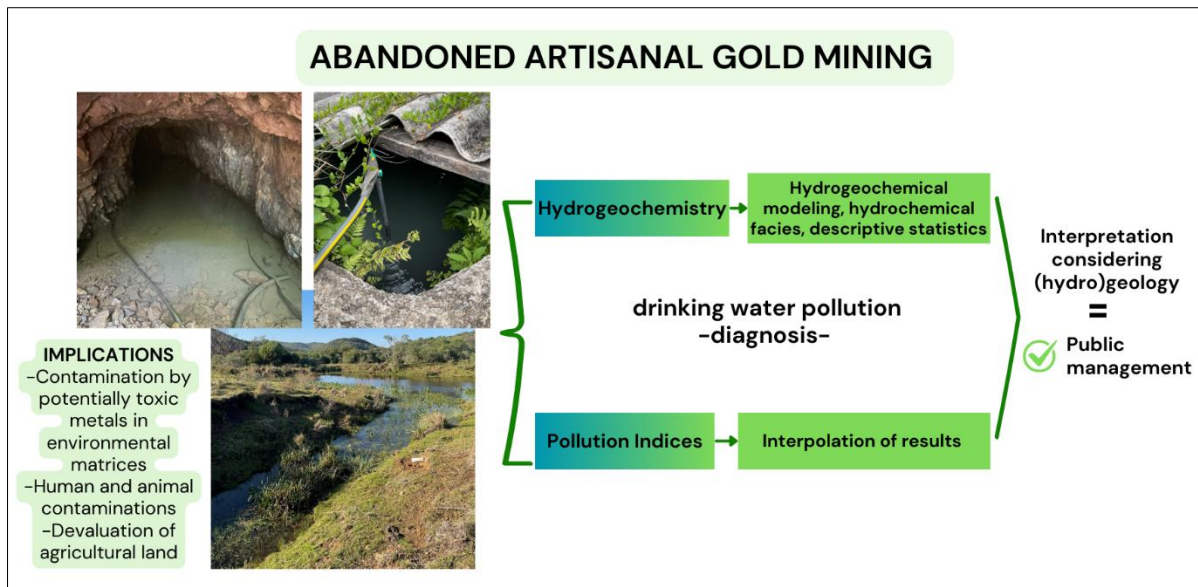
Artisanal mining is responsible for extensive contamination of ecosystems, including humans and animals. When abandoned, the environmental problem can last long as potentially toxic metals and metalloids that are not bio(decomposed). This study focuses on a more than two-century-old Au-Ag-Cu mining area in southern Brazil known as Lavras do Sul Gold District, abandoned 40 years ago. Currently, these areas are inhabited and used for agricultural and pasture activities. Based on chemical analysis of water for human consumption from homemade/private wells collected in two field campaigns, we evaluated the presence, distribution and quantity of potentially toxic elements. Furthermore, the determination of the pollution indices Heavy Metal Pollution Index (HPI) and Heavy Metal Evaluation Index (HEI), helped in the evaluation of potability. The proposed workflow includes hydrogeochemical analysis, mathematical modelling for element speciation, index calculation and spatial interpolation. The hydrogeochemical results indicate that source of anions and cations has influence of the agricultural activity and, to a lesser extent, geological activities. The elements in the highest concentrations are  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{As(V)}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$ , which made 70% and 100% of the water samples unsuitable for consumption, respectively from the first and second field campaigns. The analysis of the indices revealed significant discrepancies in potability diagnoses, with the HPI reaching a value 72.1 times higher than the HEI in the same sample. The index that best represented contamination by critical metals in the area was the HPI, as it favors small quantities of elements in defining the weights of these pollution indices.

**KEYWORDS:** Artisanal mining; Metal; Metalloid; Human contamination; Hydrogeochemical modelling.

## Highlights

- Critical elements in water are  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{As(V)}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$ .
- Pollution indices are sensitive to metals and guideline values.
- HPI:HEI ratio can reach more than 70.
- Interpolation can be used on a small scale only based on hydrogeological interpretations.
- Analysis of the interpolation considering hydrogeological constraints is addressed.

## Graphical Abstract



## 1 INTRODUCTION

Small-scale artisanal mining is, even today, a common practice in developing countries like Brazil, and its principal characteristic is the almost non-existent environmental regulation and control (Balasubramanian, 2017). Gold is one of the most extracted metal in this type of activity due to its international value (Clifford, 2017). Small-scale artisanal gold mining is estimated to be responsible for 20% of the global Au production (Veiga et al., 2006). The most significant pollution resulting from this activity is due to the ore processing, carried out with the thermal decomposition of amalgams using Hg in open deposits and the amalgams of the whole ore in small ball mills. This practice releases at least three times more Hg into the environment than evaporating Hg from amalgams with a torch (Veiga & Fadina, 2020). In addition to Hg, potentially toxic metals such as As, Cd, Pb and Zn are commonly observed accumulated in these areas in various environmental compartments, even for more than 40 years after the cessation of extractive activities (Asare et al., 2024; Clifford, 2017; Durão Júnior et al., 2009). Areas abandoned after the end of extraction should have special attention, as in the absence of environmental remediation, they are prone to being inhabited and exploited by agricultural and pasture activities, potentially generating human and animal contamination.

Damage to ecosystems promoted by mining activities impacts the economy and human life. They affect the economy in many different ways, such as removing value from agricultural land and favoring soil acidification, which requires remediation processes that can take years and even decades (Wang et al., 2015). This scenario is severe in cities where agriculture is the primary source of the economy. As for human life in abandoned gold mining contexts, the harmful impact is the contamination of the organism through direct ingestion of contaminated water, animals and soils, in addition to dermal contact with these matrices (de Souza et al., 2017; Faial et al., 2015; Gutiérrez-Mosquera et al., 2021). The assessment of the environmental impact of these abandoned areas must be as precise as possible, aiming to propose effective public policies based on evidence to mitigate damage to the environment in its entirety.

In waters, the study for hydrogeochemical characterization has been applied to indicate the origin of ions, their species and compositional changes along the route, in addition to helping in the understanding of factors that affect their quality (Postawa & Motyka, 2019; Wang et al., 2024). Quantification of contamination in groundwater is more complex than in surface water, as in addition to being less visible, contamination lasts longer and may present hysteresis. Such difficulties become magnified in fractured aquifers due to flow heterogeneity and multiple lithologies (Christofi et al., 2020). Alternatively, hydrogeochemical modelling to determine probable chemical species, statistics and deterministic models of spatial variability have shown

good tools to address the problem and describe conceptual hydrochemical and water quality models (Biswas et al., 2014; Bodrud-Doza et al., 2019).

Based on hydrochemical results, numerous indices have been proposed to numerically summarize the potential for water pollution, such as the Pollution Index (PI) models, which measure water quality in terms of the degree of pollution of water bodies and evaluate the concentration of potentially toxic metals in water or sediments (Islam et al., 2018; Syeed et al., 2023). The Heavy Metal Pollution Index (HPI) and Heavy Metal Evaluation Index (HEI) are among the most used indices. In both, parameter selection depends on expert opinion and use. In the HPI, the element's weight in the index is a function of the inverse of the Guideline Value (GV), defined in environmental guidelines as the Maximum Allowable Concentration (MAC) for potability. In HEI, there is no fixed weight for the elements, and the pollution result depends on how much the concentration exceeds the GV in each element, which will be summed to the final result (Kumar et al., 2019; Parsad & Bose, 2001). Spatialization by interpolation considers the hydrogeological limitations of the terrain and is equally fundamental for the correct diagnosis of pollution, since the interpolator makes mathematical approximations of the results that may not represent the reality of the physical environment (Bodrud-Doza et al., 2019; Gong et al., 2014; Yazidi et al., 2017).

Abandoned mines are challenging to quantify contamination, especially in areas with rural housing and other polluting activities, such as agriculture. Forty years have passed since the abandonment of gold mining in Lavras do Sul, which lasted almost three centuries using mercury amalgam. This process contaminated soils and river bottom sediments with Hg, Cd, Pb and other potentially toxic metals as indicated in previous studies (Grazia & Pestana, 2008; Machado, 2017; Dames & Pestana, 2017; Thimotheo et al, 2021). However, this study is the first to evaluate water for human and animal consumption in this region. From an initial total of 34 sampled points, ten representative points were selected for sampling in two consecutive field campaigns, in dry and rainy periods, evaluating cations and anions in homemade shallow wells (homemade well/private well), tubular deep wells and surface waters. This research aims to assess the distribution of metals in waters in different seasonal periods and determine the best index for diagnosing pollution in the context of small-scale mining and low sample numbers.

## 2 STUDY AREA AND GEOLOGICAL BACKGROUND

The Lavras do Sul Gold District (DALRS-RS) includes the homonymous municipality, with an extension of 220 km<sup>2</sup>, located in the southwest region of Rio Grande do Sul, southern Brazil. Figure 1 represents the location of the study area, its geology, and the location of the ten water-sampled points for this study. The population is approximately 7,157, with 62% living in urban areas and 38% in rural areas (IBGE, 2022). Homemade/private wells supply more than 90% of rural residences without chemical quality control for potability; around 93% are used for human and domestic consumption. Until the 1980s, the municipality's main economic activity came from the artisanal mining of metallic goods, which has since been replaced by agriculture and pasture throughout the city.

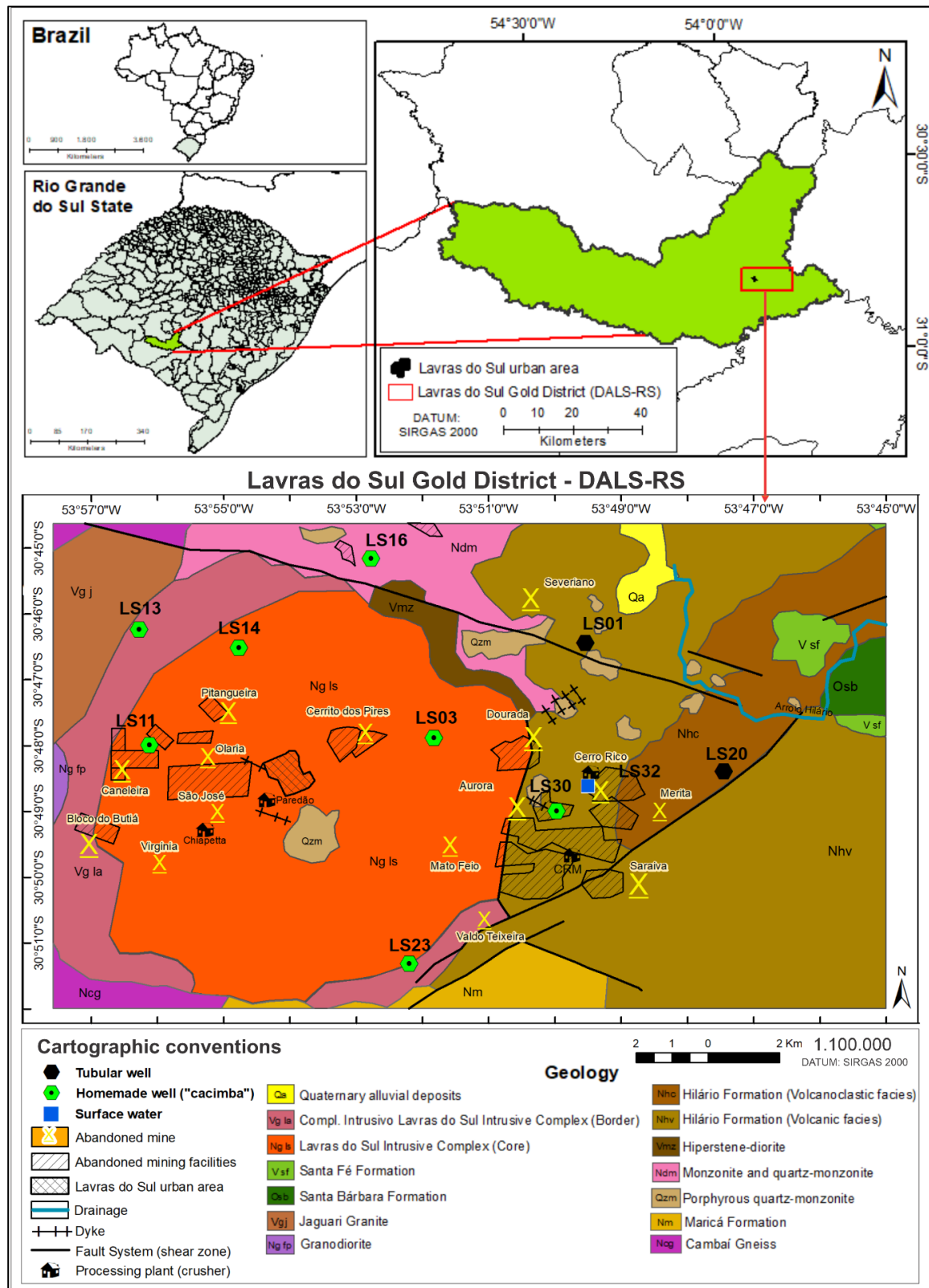
The territory has a mining history that began at the end of the 18<sup>th</sup> century, with the artisanal exploration of Au nuggets on the sand banks of the Camaquã River, the largest river in the region and where the public water supply comes from until nowadays. In 1870, the Gold Mining Company established the first private capital company, which, in addition to alluvial exploration, began to explore ores, removing them from gold-bearing quartz veins and processing them using Hg amalgam. The record for the most significant volume extracted is from the 1980s, with 3 kg of raw Au/month. In 1983, mining was abandoned, given the apparent exhaustion of prospects, without decommissioning and assessing environmental impacts (Carvalho, 1932; Teixeira & Leinz, 1942; Machado, 2017; IBGE, 2022).

The regional geology of DALRS-RS falls within the southern segment of the Mantiqueira Province de Almeida et al. (1977), called the Sul-Riograndense Shield, with the superposition of deposits from the Camaquã Basin and the Paraná Basin. Locally (Fig. 1), the most expressive outcropping rocks are andesites from the Hilário Formation - HF (Volcanoclastic Facies and Volcanic Facies) and granite-like rocks from the Lavras do Sul Intrusive Complex - CILS (Peripheral Facies and Core Facies), which host the mineralized bodies (Gastal, 2006). The fracture systems of regional expression to the north and south of DALRS-RS (Fault System-shear zone in Fig. 1), are shear zones derived from the resurgence processes of the magmatic caldera that gives rise to the CILS, estimated at up to 8 km in depth. These systems allowed the increase of mafic-ultramafic intrusions (e.g. lamprophyres) and percolation of hydrothermal fluids that controlled mineralization in DALRS-RS (Gastal, 2015).

The HF rocks have varied mineral composition, including the paragenesis of sulfides (Fe, Cu, Pb, Zn and Ni), calcite, quartz, metamorphosed fragments of the host rocks and alteration minerals (Reischel, 1980). The composition of the sulfides that form the mineralizations is varied, and may contain Fe (pyrite), Cu (chalcopyrite/chalcocite/covellite),

Pb (galena), Zn (blende) and As (arsenopyrite) (Machado, 2017). The CILS Core Facies comprises granodiorites and monzogranites of shoshonite affinity. The main sets of mineralizations occur as a disseminated ore, such as in the granites at Mina Bloco do Butiá, and in veins or veins of quartz, calcite and other minerals (Mexias, 2000). In the hydrogeological context, Lavras do Sul belongs to the Southern Shield Province, which has aquifers restricted to fractured zones of igneous and metamorphic rocks known as Crystalline Aquifer (Mente, 2008).

Fig. 1. Location, sampled sites and local geology of the Lavras do Sul Gold District.



### 3 MATERIAL AND METHODS

#### 3.1 Sampling sites and chemical analysis

Water was sampled in the dry season (summer), in December/2022 (samples “c1”), and in the rainy season (winter) in July/2023 (“c2”). In total, thirty four water wells for human and animal supply had samples collected in the first field campaign for a general survey of chemical conditions. Of this total, ten were selected (Fig. 1), considering the significant spatial distribution within DALS-RS and type of well, in addition to the long use time by owners (more than ten years). The wells produce water from near the surface, in homemade well/private well (seven wells from depths between 0.4-10 meters), groundwater (two tubular wells up to ~150 meters) and a surface water sample. The parameters pH, pE, temperature (T), electrical conductivity (EC), salinity and total dissolved solids (TSD) were measured in the field and previously calibrated with a standard solution. The results of the chemical analysis and the type of well are available in Table A in Appendices.

Approximately five drops of  $\text{HNO}_3^-$  aqueous solution (2%) were added to the bottles to preserve the cations, observing stabilization at pH 2, in addition to storing all samples in thermal boxes at a temperature of 4°C during the field and, afterward, stored into a refrigerator. For metals, the bottle material was translucent polyethylene (1L), clear glass for dissolved oxygen (500 ml), and amber glass for anions (1L). The vials were sterilized by the laboratory and air-conditioned three times before being filled. The cation samples were analyzed using the Inductively Coupled Plasma Source Optical Emission Spectrometry (ICP OES) technique, reading the SMWW 3120B reference method. Alkalinity was analyzed using neutralization volumetry, chlorine by precipitation volumetry, nitrate by UV spectrophotometry, dissolved oxygen by the Winkler Method, and sulfate by iodometry.

#### 3.2 Hydrogeochemical characterization

The hydrogeochemistry of the waters was understood using five tools: (i) a Piper diagram of the largest species, revealing the hydrochemical facies; (ii) a Schoeller diagram to evaluate the distribution of ion concentrations in the two sampling periods; (iii) speciation chemistry of the elements quantified by hydrogeochemical modelling, (iv) descriptive statistics and (v) concentrations according to the maximum tolerated values for human ingestion per liter (Guideline Values) according to the World Health Organization (2011).

The Piper Diagram indicates the water type considering the relationship between anions and larger cations in percentage (Ca, Mg, Na, K,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{HCO}_3^-$ ). The intersection of each point indicates the water type on the diagrams. For standardization,

concentrations are in meq/L. In the figure captions, when it comes to deep tubular wells the nomenclature contains the abbreviation “tub”, “cac” for cacimbas and “superf” for surface water. The Schoeller Diagram was applied to verify variations in concentrations in different seasonal periods graphically. Concentrations are also in meq/L; the elements plotted are Ca, Na, Mg,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$ . We used the AquaChem 2014.2 software to generate the diagrams (Aqueous Geochemical Data Analysis and Plotting, Waterloo Hydrogeologic).

The dominant species of the studied metals was calculated from hydrogeochemical modelling in the PhreeqC software version 3.7.3, using the llnl.dat database. As input, the measured conditions of pH, pE, temperature and the elements quantified in mg/L were used. Descriptive statistics comprised analysis of mean, median, minimum, maximum, quartiles and standard-deviation, both for hydrochemical analyses and for the distribution of pollution indices described in topic 3.4. The calculations were performed using a script written in Python in the Google Colaboratory interface.

The physicochemical parameters and ions quantified in the water samples were analyzed for suitability for human consumption using the maximum intake limits allowed by the World Health Organization in the reference year 2011 (WHO, 2011). The parameters above the permitted limits are highlighted in red in the table that summarizes the hydrochemical data from the two field campaigns (Table A).

### 3.3 Heavy metal pollution indices calculation

Two metal pollution indices were selected due to their worldwide applications in the context of metal mining: Heavy Metal Pollution Index (HPI) and Heavy Metal Evaluation Index (HEI), using the seven metals that are most critical in concentration and toxic potential in the study area, namely Al, Fe, As, Cd, Pb, Cr and Cu. These two indices were calculated in all samples from the two field campaigns and over a historical series that records variations in guidelines values (GV) between 1958 and 2011, as described in the “History of guideline development” of the 2011 version of the World Health Organization (WHO, 2011). For both indices, samples classified as having low pollution levels are considered drinking-water. The water is inappropriate for consumption if the pollution levels are medium and high.

#### 3.3.1 Heavy Metal Pollution Index (HPI)

The concept of HPI was proposed by Horton (1965), considering the maximum concentrations allowed by the GV, defined by the equations Eq. 1 and Eq. 2 (Yazidi et al., 2017). In this study we used values presented by WHO (2011).

$$HPI = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (W_i \times Q_i)}{\sum_{i=1}^{i=n} W_i} \quad \text{Eq. 1}$$

$$Q_i = \sum_{i=1}^n 100 \times \frac{M_i - I_i}{G_i - I_i} \quad \text{Eq. 2}$$

Where: "Q<sub>i</sub>" and "W<sub>i</sub>" are, respectively the sub-index and weighting of each metal, while "G<sub>i</sub>" is the guiding value (GV), "M<sub>i</sub>" is the measured content, and "I<sub>i</sub>" is the maximum desirable value for the metal (in this study assumed to be a zero value for all metals). The result obtained qualifies the calculated point in three pollution categories: score below 15: low pollution level; between 15 and 30, medium degree of pollution, and above 30, high level of pollution (Horton, 1965; Dippong & Resz, 2024).

### 3.3.2 Heavy Metal Evaluation Index (HEI)

Like the HPI, the HEI has the calculation of the pollution level based on the GVs and metal contents determined by the laboratory analysis, as defined by Eq. 3:

$$HEI = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{S_i} \quad \text{Eq. 3}$$

Where: "C<sub>i</sub>" is the measured concentration of the metal, "S<sub>i</sub>" is the reference value, and "n" is the number of samples studied. The scores are divided into three pollution ranges: below 10: low pollution; between 10 and 20: medium pollution; and above 20: high pollution (Dippong & Resz, 2024; Ghaderpoori et al., 2018).

### 3.4 Thematic maps, interpolation, and graphical analysis

After calculations of all samples, the values obtained were interpolated in the ArcGIS 10.8.1 program, with the deterministic Inverse Distance Weighting (IDW) method (which considers the Euclidean distance between two points to establish their spatial correlation), for the three intervals established by the indices as low, medium and high pollution. Two other maps were produced with the interpolations of the HPI and HEI, interpreting the mathematical approximations of the IDW with the hydrological and geological limitations of the physical environment, such as water flow defined by potentiometry, geological faults of regional expression, relief and type of rock. The graphical analysis of the statistical data and historical series of the GVs were performed in the Google Colab environment, written in Python.

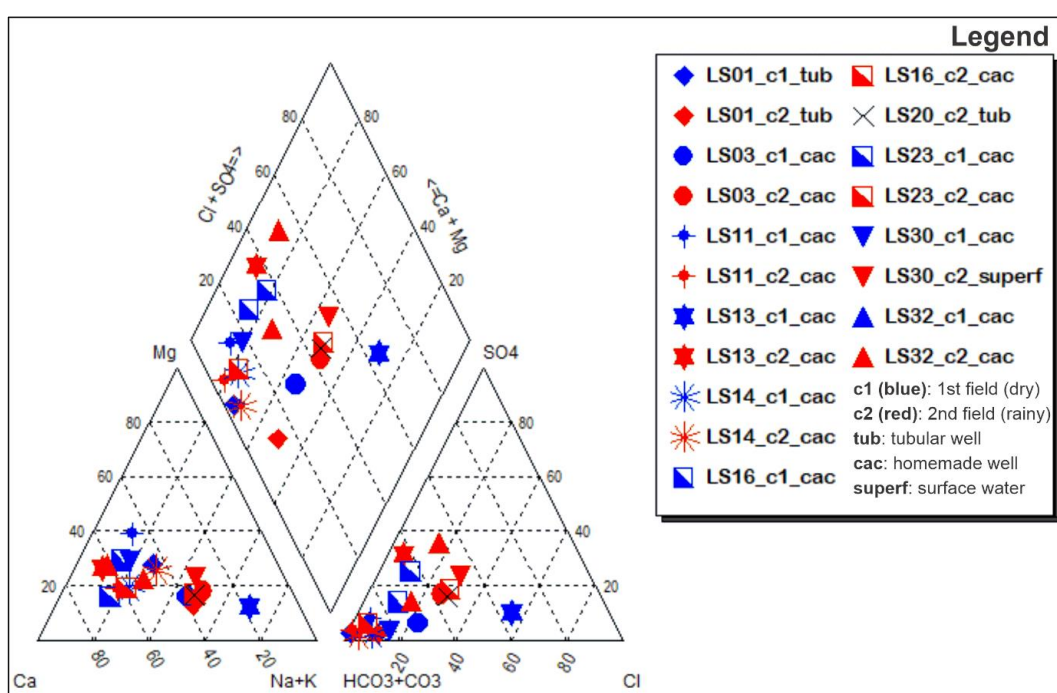
## 4 RESULTS

### 4.1 Hydrogeochemistry

The total result of the chemical analyses of the first and second field campaigns can be seen in Table A. Physicochemical parameters quantified in situ indicate acidic pH in both samples, ranging from 3.7 to 6.6. The pE ranges from 5.9 to 6.8, characterizing oxidizing waters. Dissolved oxygen (DO) has levels higher than 6 mg/L, except in sample LS32\_c2, where the content is 0.1 mg/L. DO has an average of 6.8 mg/L, lower levels due to the wells being in rural areas amid animal waste, septic tanks and organic substances, which promote the depletion of O<sub>2</sub> concentration.

The hydrochemical type in the Lavras do Sul Gold District is predominantly calcium bicarbonate, following the same compositional trend for deep tubular wells, homemade/private wells and surface waters, in the two field campaigns (Fig. 2). The LS13\_c1 point is the only one classified as sodium chlorinated due to the greater concentration of Cl and is the most acidic pHs in both campaigns. These two factors are influenced in this sample by the frequent addition by the owner of hypochlorite for the treatment of these waters. Hypochlorite reacts with hydrogen ions to form hydrochloric acid, which decreases it when combined with alkalinity. With this decreased pH, the continuation of the dissociation reaction is favored, which leads to more formation of hypochlorous acid, called free residual chlorine, which can also cause an increase in Cl concentration (Meyer, 1994).

Fig. 2. Hydrochemical facies of the Lavras do Sul Gold District.

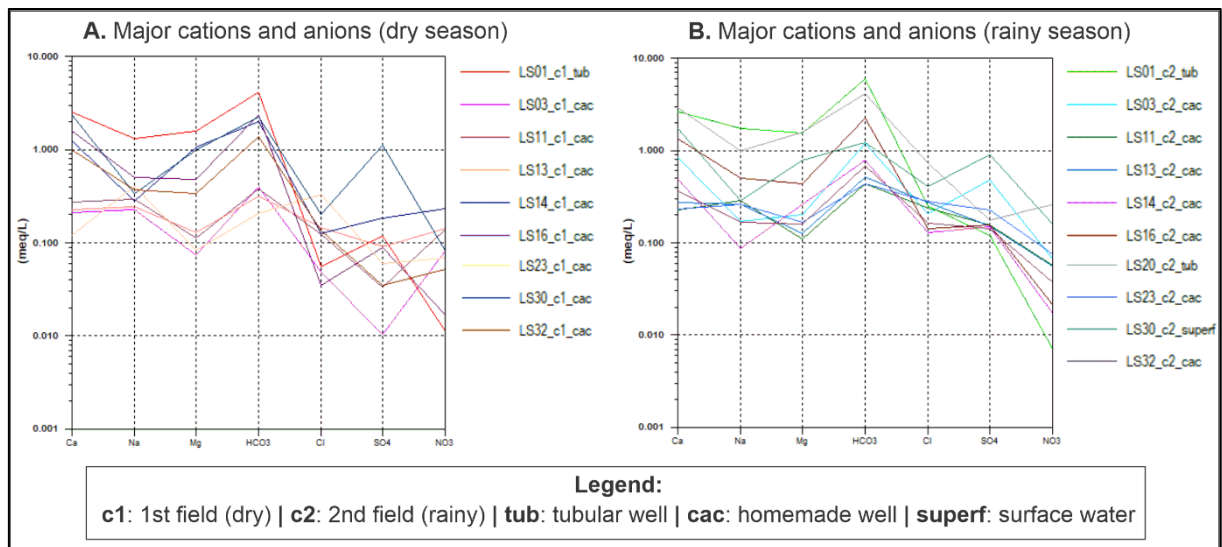


#### 4.1.1 Dissolved major ions

In general, considering the dry and rainy periods, there is a slight increase in the concentration of the elements in the rainy season. Regarding the type of well and the areas near and far from where the mining activities occurred and currently has there are sterile waste pile, it is impossible to see differences in grades. Total dissolved solids (TDS) have an increase during rainfall, increasing the average by about 10 mg/L and electrical conductivity (EC) increasing by about 1.5 times. The other parameters have lower variations about the two field campaigns: most of the cations, with higher average concentrations, range  $\pm 8$  mg/L from one campaign to another.

The Schoeller Diagram is applied by comparing the larger anions and cations in the dry and wet seasons of the common points analyzed in the two field campaigns (Fig. 3). Cations and anions show similar tendencies of increasing and decreasing concentrations between periods (Fig. 3a,b), but the greatest amplitude and distinction of contents is in the samples from the dry period (Fig. 3a). In the dry period, concentrations range from 0.5 mg/L to 7.35 mg/L, with an outlier of 53.8 mg/L. During the wet season, variability is from 5.8 mg/L to 27.4 mg/L, with an outlier of 43.3 mg/L. Both outliers are  $\text{SO}_4^{2-}$  in the LS30 surface water sample inside an abandoned ore pit.

Fig. 3. Schoeller Diagram of the larger species (cations and anions).



The  $\text{Cl}^-$  ion has average concentrations of 4.7 mg/L in dry and 10 mg/L in rainy seasons. The concentrations that differ from the averages are in the volcanic rocks of the Hilário Formation, in the rainy season, in the LS20\_c2 and LS30\_c2 samples, from tubular wells and

surface water. Nitrate is present in all samples above 0.4 mg/L, with an average of 5.7 mg/L in the first field and 4.7 mg/L in the second one. Bicarbonate has no variations depending on the depth of the well. The average in the dry season is 91 mg/L, and in the rainy season, the average is 107.6 mg/L.

Among the cations, the highest concentrations are of Ca in the second field campaign (rainfall), with up to 30 mg/L more in the LS01\_c2 and LS20\_c2 samples than the other quantified cations; however, the average of this element in the dry period is higher, 24.5 mg/L to 22.1 mg/L during the rains. Sodium averages 11.2 mg/L in the dry season and 10.9 mg/L in rainfall. Magnesium in the first field (drought) averages 7.8 mg/L and 6.5 mg/L in the second season. Therefore, except for calcium, the cations do not exhibit significant differences in content with seasonal changes. Among the higher ions, K has the lowest levels, especially in the rainy season, with an average of 1.71 mg/L against 2.9 mg/L during the dry season, although there is a continuous contribution of NPK-based fertilizers in the cultivation areas. There are also low levels of Al (in the dry season with an average of 0.3 mg/L and in the rainfall of 0.9 mg/L) and Fe (in the dry season 0.2 mg/L and the rainfall 0.3 mg/L).

#### **4.1.2 Dissolved trace ions**

The trace elements quantified were Hg, Ni, Mn, Zn, Cu, Cr, As, Cd, and Pb. Mercury was below the Limits of Quantification of the method (L.Q of 0.0001 mg/L) in all samples. The high affinity of sorption on mineral surfaces and organic matter and the stability of Hg in soils means that its leaching and/or transfer to water is considered insignificant (Grigal, 2013). Therefore, its absence in hydrochemical samples is expected since there are no current inputs of this element in the area. Nickel was quantified in only one sample, LS01\_c1 (0.01 mg/L). Manganese does not exceed the concentration of 0.02 mg/L in the dry season and 0.01 mg/L in the rainy season. Zinc also has low levels, with averages during the dry season of 0.03 mg/L and during the rains, 0.08 mg/L, as well as Cu, with even lower concentrations, averaging 0.005 mg/L in the first campaign and 0.01 mg/L in the second season. Chromium was quantified in only one sample, LS32\_c2 (0.002 mg/L). Barium was detected in all samples and only in the first field at average concentrations of 0.17 mg/L. Sulfide mineralization in the area consist of chlorite, epidote and barite, associated with sulfides such as pyrite, epidote and carbonate (Lima, 1985; Bongiolo, 2006). Although Ba is present in this mineralization, its precipitation as barite in the presence of sulfate significantly decreases its solubility in waters (Hem, 1985; ASTDR, 2007).

Among the primary potentially toxic metals As, Pb and Cd, cadmium is detected only in the first field campaign, at points LS16\_c1, LS20\_c1, LS23\_c1 and LS30\_c1, with an average concentration of 0.006 mg/L. Arsenic is quantified only in the rainy season at point LS23\_c2 with 0.01 mg/L. Lead is present in two samples in the first field campaign in the tubular well LS01\_c1 (0.007 mg/L) and the LS23\_c1 water (0.001 mg/L), and in a sample in the second campaign, in surface water LS30\_c2 (0.006 mg/L). Spatially, both LS01 and LS23 have a mining area distance of more than 1.7 km. In the LS30 surface water sample, the water is captured inside an old andesitic ore pit with oxidized pyrites in contact with water. Although mining prospects may have an influence on the hydrochemical composition in this last point, both in the appearance of lead and cadmium in the dry season. These predominant metals likely derive from fertilizers and pesticides that are applied to higher elevations with soybean plantations close to water sources.

#### 4.1.3 Hydrogeochemical modelling

The dominant species of the elements can be seen in Table 1. Most ions are bivalent, except for trivalent Al, stable in samples with  $\text{pH} < 5$ . Aluminum as  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  is detected in the samples LS20\_c2 and LS30\_c2 with  $\text{pH} > 5.6$ . This form results from interaction with water molecules and is more stable at higher pH levels, approaching neutrality.

**Table 1.** Elementary species in the waters.

|         | LS01             | LS03                                   | LS11             | LS13             | LS14             | LS16             | LS20                        | LS23             | LS30                        | LS32             |
|---------|------------------|----------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------------------|------------------|-----------------------------|------------------|
| Species | $\text{Al}^{3+}$ | $\text{Al}^{3+}$                       | $\text{Al}^{3+}$ | $\text{Al}^{3+}$ | $\text{Al}^{3+}$ | $\text{Al}^{3+}$ | $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ | $\text{Al}^{3+}$ | $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ | $\text{Al}^{3+}$ |
|         | $\text{Ca}^{2+}$ | $\text{Ca}^{2+}$                       | $\text{Ca}^{2+}$ | $\text{Ca}^{2+}$ | $\text{Ca}^{2+}$ | $\text{Ca}^{2+}$ | $\text{Ca}^{2+}$            | As (V)           | $\text{Ca}^{2+}$            | $\text{Ca}^{2+}$ |
|         | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Cu}^{2+}$                       | $\text{Fe}^{2+}$ | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Fe}^{2+}$ | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Cu}^{2+}$            | $\text{Ca}^{2+}$ | $\text{Fe}^{2+}$            | $\text{Cu}^{2+}$ |
|         | $\text{Fe}^{2+}$ | $\text{Fe}^{2+}$ ,<br>$\text{Mg}^{2+}$ | $\text{Mg}^{2+}$ | $\text{Fe}^{2+}$ | $\text{Mg}^{2+}$ | $\text{Fe}^{2+}$ | $\text{FeHCO}_3^-$          | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Mg}^{2+}$            | $\text{Fe}^{2+}$ |
|         | $\text{Mg}^{2+}$ | $\text{Mg}^{2+}$                       | $\text{Mn}^{2+}$ | $\text{Mg}^{2+}$ | $\text{Mn}^{2+}$ | $\text{Mg}^{2+}$ | $\text{Mg}^{2+}$            | $\text{Fe}^{2+}$ | $\text{Mn}^{2+}$            | $\text{Mg}^{2+}$ |
|         | $\text{Mn}^{2+}$ | $\text{Mn}^{2+}$                       | $\text{Zn}^{2+}$ | $\text{Mn}^{2+}$ | $\text{Zn}^{2+}$ | $\text{Mn}^{2+}$ | $\text{Mn}^{2+}$            | $\text{Mg}^{2+}$ | $\text{Pb}^{2+}$            | $\text{Mn}^{2+}$ |
|         |                  | $\text{Zn}^{2+}$                       |                  | $\text{Zn}^{2+}$ |                  | $\text{Cd}^{2+}$ | $\text{Zn}^{2+}$            | $\text{Mn}^{2+}$ | $\text{Cd}^{2+}$            | $\text{Zn}^{2+}$ |
|         |                  |                                        |                  |                  |                  |                  | $\text{Cd}^{2+}$            | $\text{Zn}^{2+}$ |                             |                  |
|         |                  |                                        |                  |                  |                  |                  |                             | $\text{Cd}^{2+}$ |                             |                  |

The predominant and stable iron in the waters is ferrous. In the LS20\_c2 sample, there is a kind of ferrous bicarbonate, which is more soluble and is formed by ionic dissociation in the presence of bicarbonate and sulfate (Di Bernardo, 1992). Arsenic has the inorganic form arsenate, which predominates under oxidizing conditions and is less mobile than arsenite, as it is more susceptible to sorption in the oxyhydroxides of Fe and Mn (Le & Ma, 1997). Lead is bivalent, a form that is more absorbed in different soil horizons, which makes it less mobile (Cerqueira et al., 2011). Cadmium is bivalent, a form most commonly linked to less stable exchangeable fractions such as carbonates and hydrated oxides, which favors its mobility in an acid medium and makes it, among metals, one of the most mobile species (Tabelin et al., 2018; Kubier et al., 2019).

#### 4.1.4 Potability of samples according to Guideline Value

The maximum concentration allowed for ingestion according to the Guideline Values (GV) of WHO (2011) is shown in Table A. Samples above this concentration are marked in red. Of the total 24 physicochemical parameters analyzed, Cl, Al, Fe, As and Cd are above the GV. Chlorine is higher in 30% of the samples in the first field campaign (up to 2.3 times higher than GV in the LS23\_c1 sample) and in all samples in the second campaign (up to 5 times higher in the LS20\_c2 sample). Aluminium is up in 30% of samples in field 1 (up to 5.7 times above GV in sample LS23\_c1) and 40% in samples from field 2 (more than 20 times or 4.39 mg/L above GV in sample LS23\_c2). Iron is up to 3 times higher than GV in 20% of samples, and in 30% of samples, it is up to 5 times higher. Arsenic is below a LQ in the first field campaign. In the second, it is up to 0.003 mg/L, higher than GV, in the LS23\_c2 sample. Cadmium is above 30% of the samples in field 1, up to 4.3 times higher than GV in LS16\_c1, and below L.Q in samples in field 2.

Considering the totality of the quantified parameters and the number of parameters above the GV, the LS11, LS13, LS16, LS20 and LS30 samples have one parameter above the GV for each field campaign. In the first field campaign, samples LS01\_c1, LS03\_c1 and LS14\_c1 are entirely suitable for consumption, *i.e.*, without any parameter above GV, while LS01\_c2 has one element above GV (Cl), LS03\_c2 has three elements above GV (Cl, Al and Fe), and in LS14\_c2, two elements (Cl, Al). In summary, in the first field, 30% of the samples (LS01\_c1, LS03\_c1 and LS14\_c1) are totally appropriate for consumption, and the others, 70%, are inappropriate because they have at least one parameter above the allowed. In the second field, none of the samples are entirely suitable for consumption; all have at least one parameter above the GV. Regarding the concentration of potentially toxic elements Al, As, Cd,

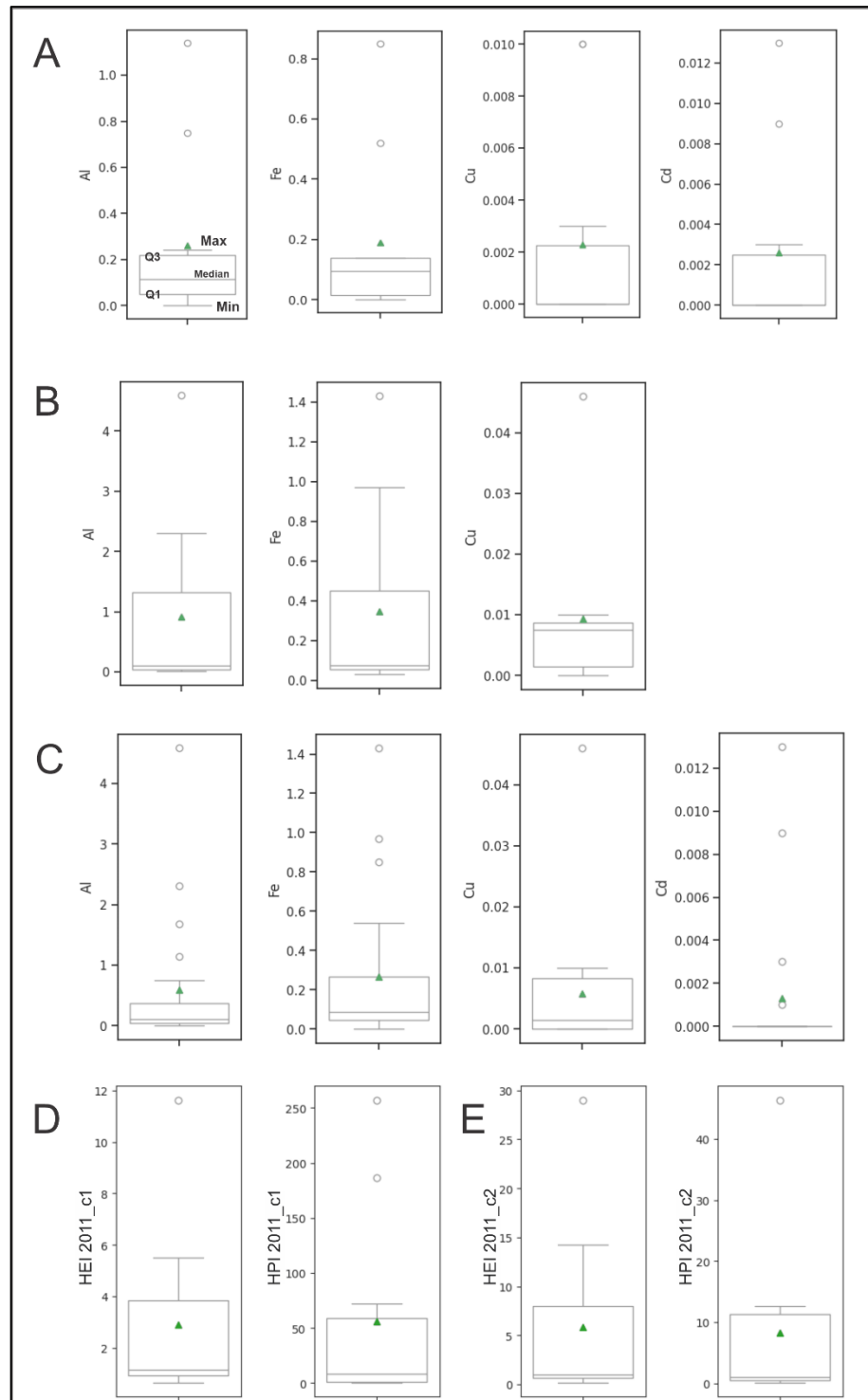
Cr, Cu, Fe and Pb, the less suitable sample for consumption is the LS23 sample in both campaigns due to higher concentrations of As, Pb, Cd, Al and Fe compared to the others, and the LS16\_c1 and LS20\_c1 samples due to higher concentrations of Cd.

#### 4.2 Metal pollution indices

For the characterization of the pollution levels of drinking-water in the Lavras do Sul Gold District (DALS-RS), two metal pollution indices were selected: HEI (*Heavy Metal Evaluation Index*) and HPI (*Heavy Metal Pollution Index*), calculated using concentrations in mg/L of seven metals: Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe and Pb and following the Guideline Value of 2011 (WHO, 2011). The descriptive statistics of the concentrations of the elements and the statistics of the results of the indices of the two field campaigns are shown in Fig. 4. The elements that do not appear in the *boxplot* are those that had less than two detections per field.

The concentrations of the elements in the first field are generally low, not exceeding 1.14 mg/L (for Al) (Fig. 4a). *Outliers are* detected in three samples, for Al, Fe and Cd and one sample for Cu. The highest standard deviations are in the Al (0.37) and Fe (0.27) samples, evidencing the variability of these elements in the samples. In the second field (Fig. 4b), the concentrations were also low, except Al and Fe, which were detected up to four times higher than in the first field, in the samples corresponding to the only outliers of both. Cadmium was not detected. Copper also has an outlier (greater than 0.04 mg/L). Comparing both fields (Fig 4c), the most significant outliers are in the second field for Al, Fe and Cu.

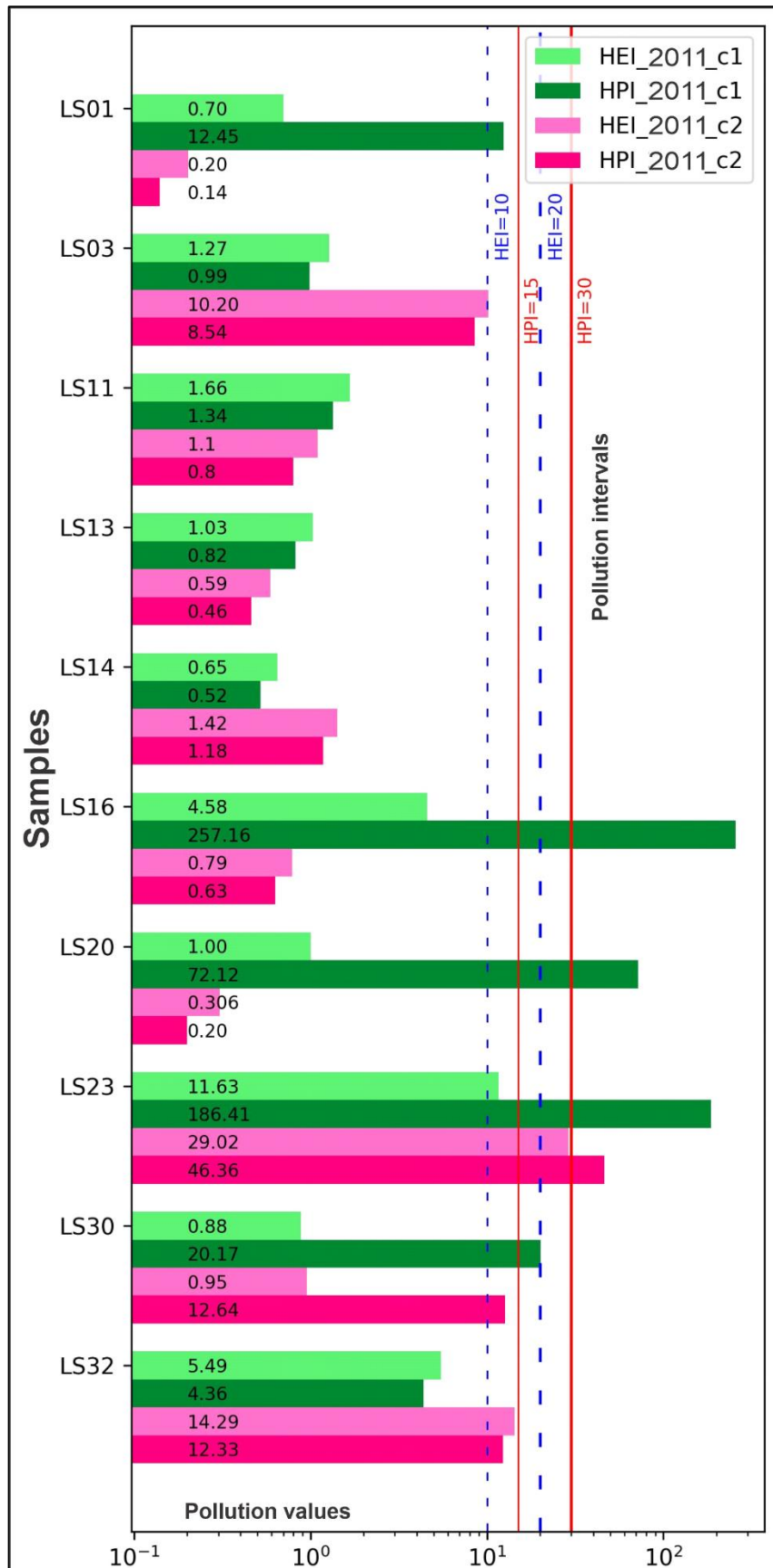
Fig. 4. Descriptive statistics of the metals used in the indices and statistics of the indices (values in mg/L). A) Statistics of the first field campaign (dry season); B) Statistics of the second field campaign (rainy season); C) Statistics of both fields; D) HEI and HPI field 1; E) HEI and HPI field 2. Note that all metals and indices have anomalous values. "Max": maximum; "Min": minimum; "Q1": first quartile; "Median": median; "Q3": third quartile. The green triangle represents the mean.



For the HEI in the first field (Fig. 4d), the lowest value was 0.6 and the highest was 11.6, with a mean of 2.8 and a standard deviation of 3.5. It has an outlier with a value greater than 10. In the same field, the lowest value was 0.5 and the highest was 257.1. There are two outliers with a value greater than 150. Consequently, the standard deviation demonstrates the significant variability of the data, being 91.7 and raising the mean to 55.6. In the second field (Fig. 4e), the HEI has a minimum of 0.2 and a maximum of 29, with a mean of 5.8. It has an outlier sample with a value greater than 25 and a standard deviation 9.4. The HPI has a minimum value of 0.14, a maximum of 46.3, and an average of 8.3. It also has only one outlier over 40. The standard deviation is higher than that of the HEI, with a value of 14.3. The results for the HEI and HPI indices are illustrated in Fig. 5.

In the first field, HEI has a low pollution level (HEI less than 10) in 9 of the 10 samples and a sample at a medium pollution level ( $10 < \text{HEI} < 20$ ), LS23\_c1. On the other hand, the HPI indicates 6 samples of low pollution (HPI below 15), one sample (LS30\_c1) of medium pollution ( $15 < \text{HPI} < 30$ ) and 3 samples of high pollution (LS16\_c1, LS20\_c1 and LS23\_c1). In the second field, HEI has 7 samples with low pollution, 2 at medium pollution levels (LS03\_c2 and LS32\_c2) and high pollution in the LS23\_c2 sample. In the HPI, 9 samples are suitable for consumption with low pollution and one sample is not potable, LS23\_c2 (HPI 46.3). The HEI in the first field characterizes 90% of the samples as potable, and in the second, 70%. The HPI in the first field indicates that 60% of the samples are drinkable, and in the second, 90%. The only sample indicated as non-potable in the first and second fields is sample LS23.

Fig. 5. Results of the HEI and HPI Indices for both field campaigns. "C1": first field campaign; "C2": Second field campaign.



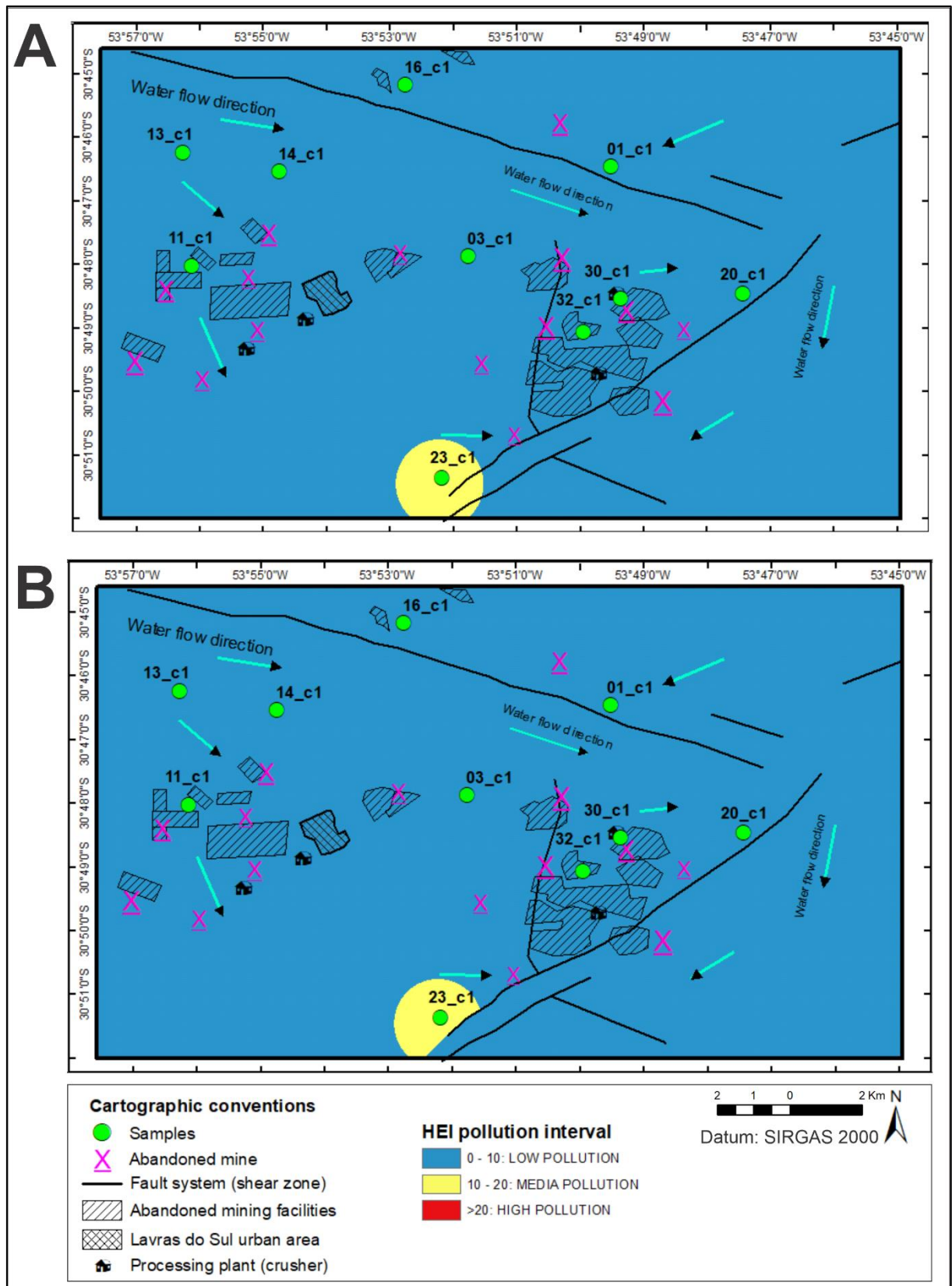
The calculation of the HPI/HEI ratio detected significative discrepancies in pollution diagnoses in the same sample. The most significant discrepancies are for the HPI in the dry period, with ratio up to 72.1 in the sample LS20\_c1. The five major discrepancies are verified in the following order: LS20\_c1 (72.1) > LS16\_c1 (56.1) > LS30\_c1 (22.9) > LS01\_c1 (17.7) > LS23\_c1(16). In the second field, HEI has slightly higher results than HPI in 90% of samples, where the HPI/HEI ratio is in the range 0.7 to 0.8, except sample LS30\_c2 (13.3) and LS23\_c2 (1.59). The high ratios between indices in the first field, in most cases, imply different levels of pollution, and the higher the ratio, the greater the probability that the sample is highly polluted, according to the HPI. The most significant variations between the indices in the first field occur in the samples LS03\_c1 (medium pollution HEI for low HPI), LS16\_c1 (low pollution HEI and high pollution HPI), LS20\_c1 (low pollution HEI and high HPI), LS23\_c1 (medium pollution HEI and high PHI) and LS30\_c1 (low pollution HEI and medium pollution PHI). In the second field, where the ratios are lower, no sample changes the pollution level from one index to another.

#### 4.2.1 Interpolation of HEI results

Figures 6 (first field) and 7 (second field) show the spatialization of the results obtained from the calculation of the HEI index using the Inverse Distance Weighting (IDW) interpolation method. Maps 6a and 7a show the raw interpolation of the indices, whereas maps 6b and 7b show the results interpreted, respectively, based on the hydrogeological conditions of the study area.

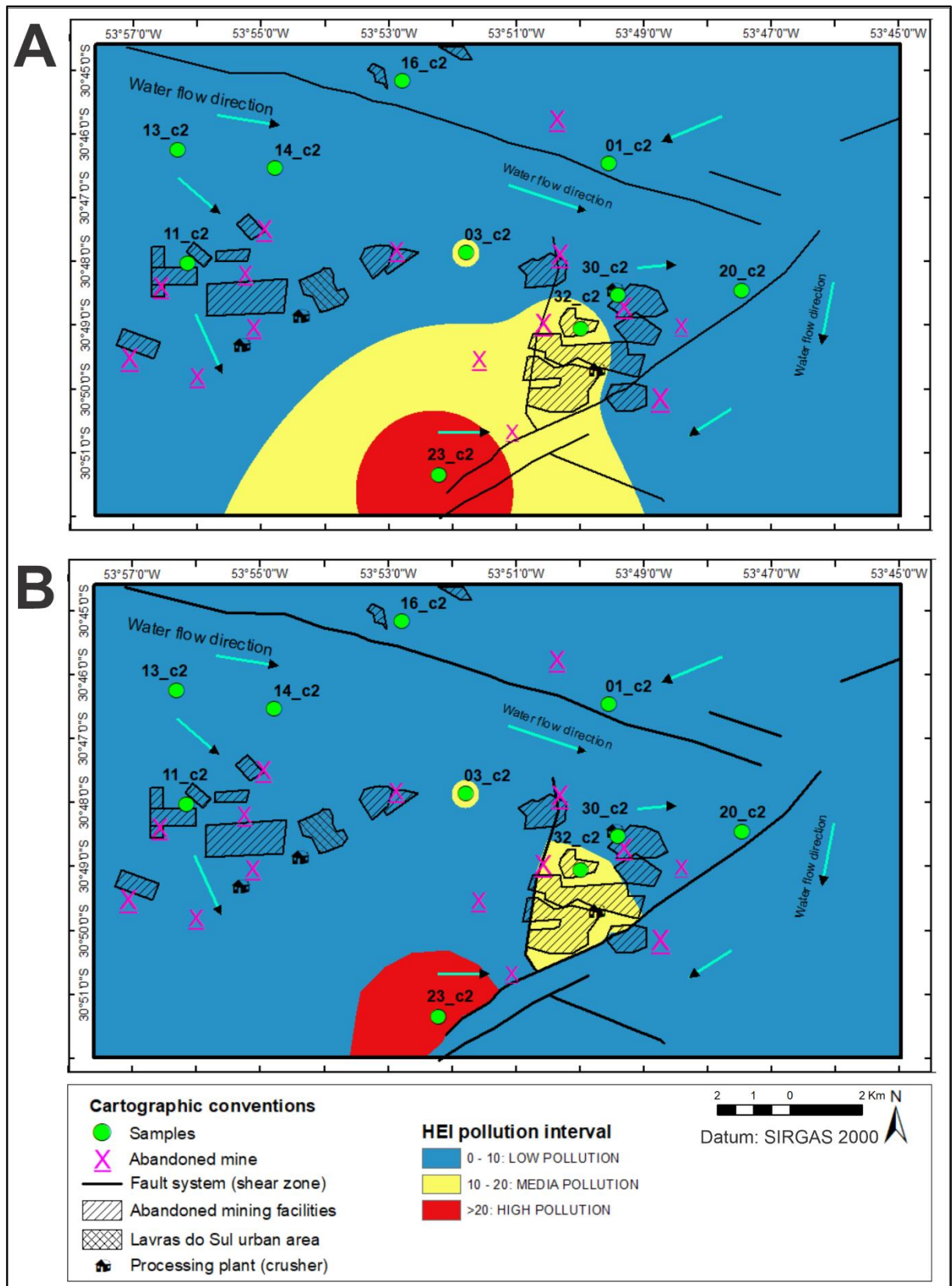
The HEI in the first field shows only one area of medium-level pollution (in yellow): LS23\_c1 (HEI 11.6); at the other points, the water is suitable for consumption, *i.e.*, HEI less than 10 (Fig. 6a). The interpreted map (Fig. 6b) shows a significative change in point LS23\_c1, which had the area of influence limited to the east and south by the geological fault of regional expression.

Fig. 6. A) Spatial interpolation of raw maps for the HEI index; B) Interpreted interpolation.



In the second field (Fig. 7a), the HEI indicates two points with medium pollution levels, LS03\_c2 (HEI 10.2) and LS32\_c2 (HEI 14.2) and one high pollution point, LS23\_c2 (HEI 29). The LS32\_c2 and LS23\_c2 points are correlated by a gradation between their average and high rating, respectively. On the other points, water is suitable for consumption. In the interpreted map (Fig. 7b), the LS03\_c2 has the same area of influence. The yellow gradation established between LS32\_c2 and LS23\_c2 is disregarded since regional faults limit both points, and west of the LS23\_c2 there is no data to infer average pollution. The influence of the LS32\_c2, of subsurface water, is maintained until the southern limit of the fault, the same towards the direction the terrain is descending.

Fig. 7. A) Spatial interpolation of raw maps for the HEI index; B) Interpreted interpolation.

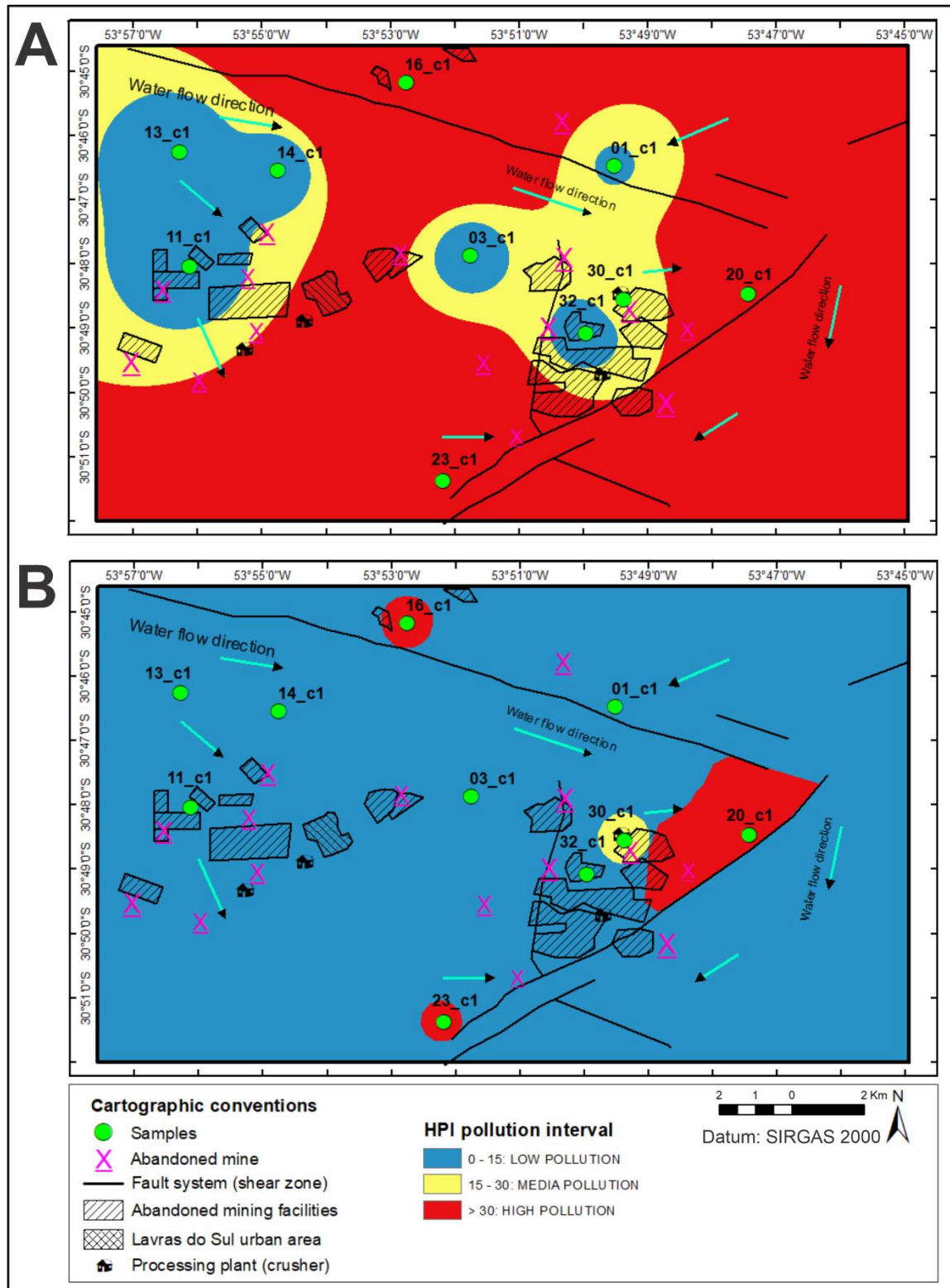


#### 4.2.2 Interpolation of HPI results

The HPI interpolation in the first field is shown in Fig. 8 and the second field in Fig. 9. The raw maps are in Figs 8a and 9a, respectively interpreted in Figs 8b and 9b. The HPI indicated three points with high levels of pollution: LS16\_c1, LS20\_c1 and LS23\_c1, with HPI values of 257.1, HPI 72.1 and HPI 186.4, respectively. Point LS30\_c1 has medium pollution (HPI 20.1) and the other samples are suitable for consumption (Fig 8a). Due to the proximity of the points and similarity of the values, the interpolator grouped the points LS11\_c1, LS13\_c1 and LS14\_c1, graduating to a medium level of pollution in the surroundings. To the east, points LS01\_c1, LS3\_c1 and LS\_32\_c1 are grouped from the graduation of their contents to the surrounding high level, with the central point being the average pollution level of the LS30\_c1 sample. The three samples closest to the perimeter of the Lavras do Sul Gold District, with high levels of pollution, determine the entire area without points sampled as high pollution.

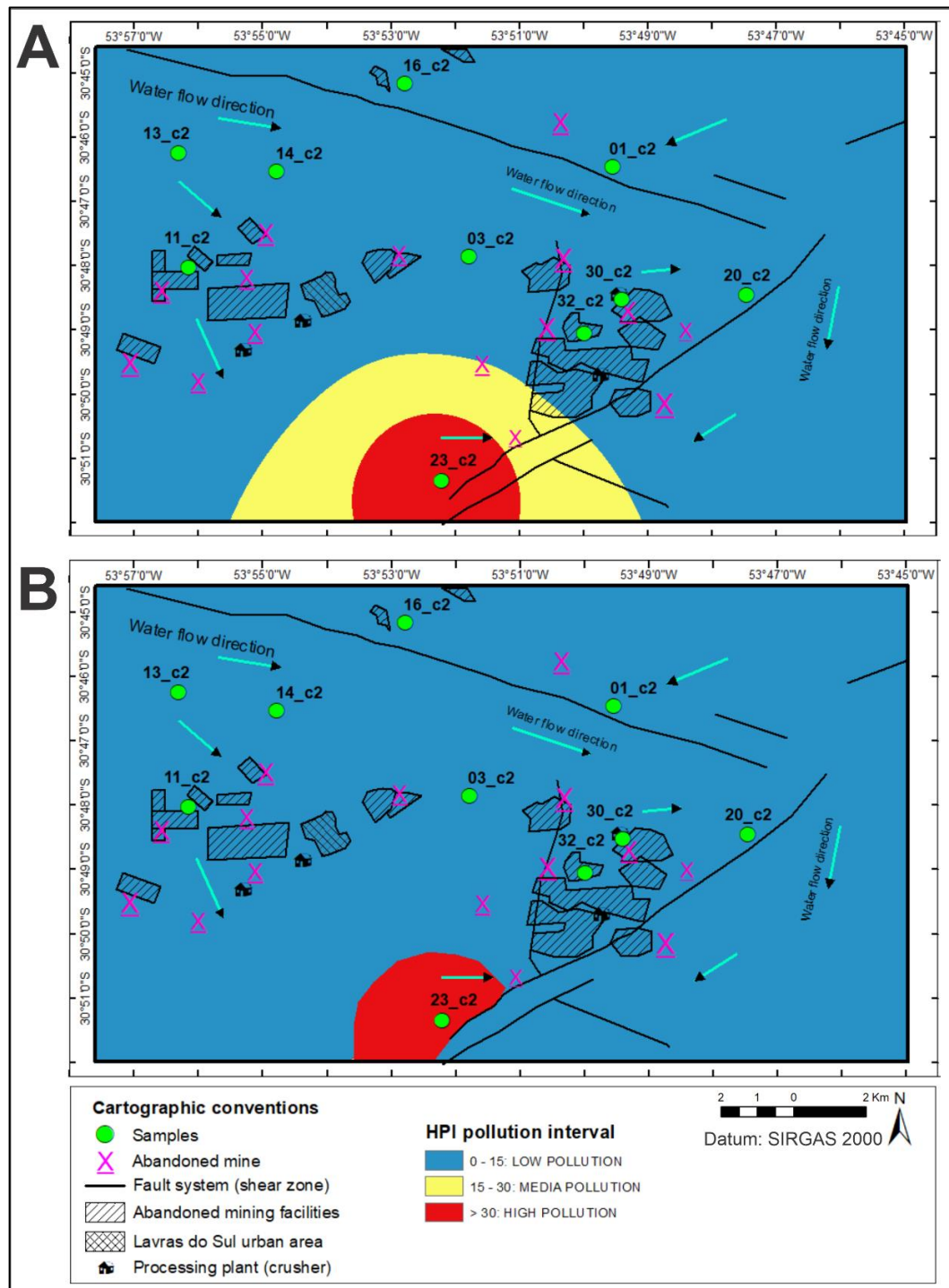
In the interpreted map (Fig. 8b), the correlation between the points towards the west of the area is maintained, considering that waters flow from the highest elevations at point LS13\_c1 towards points to the east. The background of the entire area is maintained as low pollution (in blue) because, in the absence of sampling points, it is not possible to establish the intermediate gradation (yellow) between the different levels of pollution and neither to establish that all areas will be of high pollution, as shown in the raw map due to the external samples in red LS16\_c1, LS20\_c1 and LS23\_c1. Therefore, all high pollution samples have influence restricted to their detection zones. Point LS30\_c1 also has its spatial influence limited to its sampling point since pollution is classified as low just to the south, at point LS32\_c1. Although the shorter distance and the flow direction go from point LS30\_c1 to point LS20\_c1, each sample has a different pollution level. There is a geological contact between the Conglomeratic Facies and the Volcanic Facies of the Hilario Formation between the two samples. The influence area were adjusted in order to demarcate the contact of these two rocks. This is the only case in which a feasible gradation can be established: lower pollution of the LS32\_c1 sample (low HPI), going east to intermediate pollution in the LS30\_c1 sample and culminating in high pollution of the LS20\_c1 (high HPI).

Fig. 8. A) Spatial interpolation of raw maps to the HPI index. Note that most areas are considered high pollution by the interpolator and areas of medium pollution; B) Interpreted interpolation. Note a substantial difference in the areas of influence and exclusion of the average pollution generated by the interpolator.



In the second field (Fig. 9a), only point LS23\_c2 has inadequate levels (HPI 46.3). It is noted again that the interpolator assigns a yellow color to the transition between the point of the highest HPI index (red) and the other points of lower value (blue). In the interpretation (Fig. 9b), gradation is excluded because, as in other cases, in the absence of close data to corroborate any gradation, it is unfeasible to assume it merely for mathematical reasons.

Fig. 9. A) Spatial interpolation of raw maps for the HPI index; B) Interpreted interpolation.

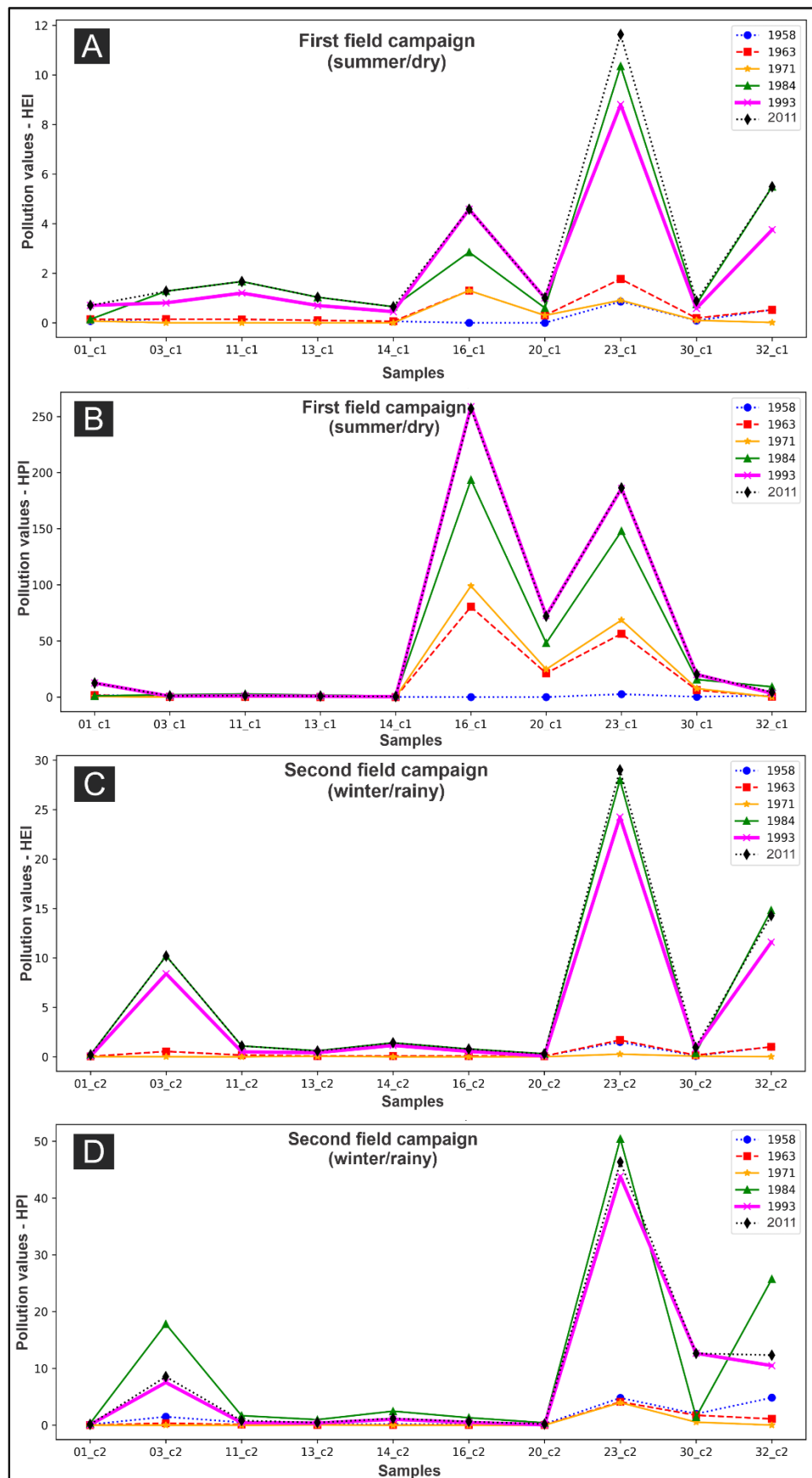


### 4.3 Variation of the HEI and HPI indices as a function of different GVs through time

In the time span from 1958 to 2011 (WHO, 2011), we observed variations in the tolerability of the intake of metals in each new edition of the World Health Organization and the International Standards for Drinking-Water. This allows us to calculate the variability the indices and, consequently, the water quality at each point and sampling period. The relationship between the maximum tolerance and the water quality and the importance of the appropriate choice of Guideline Values is confirmed. Fig. 10 illustrates this relationship. Fig. 10a,b corresponds to the HEI and HPI of the first field campaign, while Fig. 10c,d corresponds to the HEI and HPI of the second campaign. The values of the respective GVs for each year can be found in Table B in the Appendices.

The comparison of figures shows 1958 very similar, with low pollution levels in all indices and sample periods. In this year, the Al and Cd elements have relevance in both indices. They did not have the maximum allowed concentration established by the World Health Organization; therefore, they were excluded from the calculations. Its absence resulted in low value indices, evidencing the importance of including elements above the GV in the index and the importance of the correct selection of the GV. Similarly, the years 1963 and 1971 obtained similar results with low pollution levels, except for the HPI in the first field (Fig 10b), in which the index is greater than 50 in samples LS16\_c1 and LS23\_c1. From 1984 onwards, there was the first edition of the International Standards for Drinking-Water, and, notably, the indices began to be classified as having the highest pollution. This fact occurs because from that year onwards, there is the first definition of the intake limit for Al (0.2 mg/L), and a significant decrease in the maximum allowed begins, such as Cd, which goes from 0.1 mg/L to 0.005 mg/L and Fe from 1 mg/L to 0.3 mg/L. The GVs decreased until 2011 and the index values increased, ranging the amplitude significantly between the last three years evaluated (1984, 1993 and 2011).

Fig. 10. A) HEI Index (first field); B) HPI Index (first field); C) HEI Index (second field); D) HPI Index (second field). Note the years before 1984.



In these last three years, in the first field campaign, the HEI (Fig. 10a) has significative variations in the sample LS16\_c1, LS23\_c1 and LS32\_c1. In the LS16\_c1 sample, Cd influenced the lower HEI value in 1984 ( $HEI_{1984}$  2.850) since the GV was 0.005 mg/L. In subsequent years, the GV became lower (0.003 mg/L), which increased the  $HEI_{1993,2011}$  to 14.8 (average pollution). The sample LS23\_c1 in HEI is influenced by other metals, as the higher Fe and Al concentrations above GV. In 1993, Fe is not mentioned, implying a  $HEI_{1993}$  of 8.8 (low pollution). In 1984 and 2011, when it is referred to a limit of 0.3 mg/L, pollution levels reach the average:  $HEI_{1984}$  10.3 and  $HEI_{2011}$  11.6. In the sample LS32\_c1, the elements Al and Fe, likewise, have a more significant influence on the index, with the two elements above the GV. The Fe was not mentioned in 1993 determined the  $HEI_{1993}$  3.7, at the lowest level considering 1984 and 2011.

The HEI (Fig. 10c) shows higher pollution levels at points LS03\_c2, LS23\_c2 and LS32\_c2 for the last three years evaluated in the second field. These points have concentrations above GV for Al and Fe, and because Fe was not mentioned in 1993, HEI levels are lower. The arsenic above GV in the LS23\_c2 makes this sample more polluted. In the HPI (Fig. 10d), the changes in pollution levels are at the same points, and as in the first field, the amplitudes of the levels are more significant. In 1984, these three samples had the highest levels of HPI. Copper was the unique element that increased GV from 1984 to subsequent years (from 1 mg/L in 1984 to 2 mg/L). Therefore, it raised the levels of  $HPI_{1984}$ . The order in the levels of the highest pollution of the LS23\_c2 ( $HPI_{1984}$  50.4) and LS32\_c2 ( $HPI_{1984}$  25.7) samples, and the lowest for the LS03\_c2 (17.8), represents precisely the order of Cu concentration in the samples:  $LS23 > LS32 > LS03$ . In the case of the LS23\_c2 sample, the As has the most relevant weight in the index and, therefore, significantly increased this sample compared to the others.

Therefore, the most significant relevance for HEI is the concentration relationship with the GV of all metals (which will be summed in the sample). At the same time, for HPI, the GV of the element determines its weight in the entire index. If the element concentration is below the GV, as in the case of Cu, the weight is high. This unique element can raise the pollution levels of the sample. Elements above the GV not included in the index and/or GV's with high tolerance, as seen in 1958, tend to decrease the pollution diagnosis of a sample.

## 5 DISCUSSION

### 5.1 Hydrogeochemical perspective for water quality

The hydrogeochemical characterization elucidated the water quality standard and its possible geogenic or anthropogenic control in the Lavras do Sul Gold District. In rural areas, domestic hydraulic installations are generally precarious, as seen *in loco*, with septic tanks for domestic sewage, wells for water supply and general use of homes without periodic treatment. This favors the contact of these waters with animal and human waste rich in nitrogen and contact with nitrogen fertilizers, which are decomposed to nitrate in the presence of oxygen. This scenario is reflected in the concentrations mainly of nitrate anions, chlorine and lower dissolved oxygen contents.

The  $\text{NO}_3^-$ , indicative of anthropogenic pollution due to the use of agricultural fertilizers and deposition of human and animal waste, is present in all samples, detected in various water depths and confirmed the precariousness of the construction profile of these wells. The similar hydrochemical signature of the waters at different depths can also indicate a fissural problem in the profile, which can contaminate the water table. The  $\text{Cl}^-$  may have a geological origin, but volcanic and igneous rocks are chloride poor (Gastmans et al., 2013). The most significant anomalies of chlorides and nitrates are in the second sampling, in the tubular well LS20\_c2 and the surface water LS30\_c2. The two belong to the same farm owner, who uses fertilizers and pesticides on the surface and improperly stores them in sheds near the wells. In soil, nitrate followed by chloride are the predominant ions in leaching, not adsorbed by the colloidal fraction, moving vertically quickly (Phillips & Burton, 2005). The waters from these samples are also used in irrigation, favoring the spatial distribution of ions and absorption by the plants. The origin of sulfates, which increased during rainfall season in shallow and deep waters, may be related to pyrite oxidation and ammonium sulfate fertilizer use (Zhang et al., 2020; Abbasnia et al., 2019; Huang et al., 2017).

In the analysis of the cations, it is more evident that the water reflects the geological composition, as it drains rocks with gold prospects, and the considerable contribution derived from agricultural activities. Calcium has a geogenic relationship with the occurrence of veins and gold veins filled with carbonates (*e.g.*, calcite) and the primary solubilization of silicates that release Ca, Na and Mg ions. However, liming performed in agricultural soils also contributes to increased Ca concentrations in waters since the calcium release by primary minerals is minimal. Potassium has the lowest concentrations because it is prone to leaching, is widely absorbed by plant roots and fixed in the lamellae of clays 2:1.

Among the studied sites, the LS23 well needs special attention because it contains all toxic metals: cadmium and lead during the dry period (summer) and also arsenic during the rainy season (winter). The considerable distance of the well from the areas of waste and mining facilities, in addition to the direction of the flow water, leads to the belief that there is no relationship with past mining activity. However, the relationship with metallic prospects cannot be completely excluded, as there may be contact with mineralized veins from an old mine to the north. The detection of As at this point, predominantly as arsenate that is less mobile and easily absorbed into Fe/Mn oxide-hydroxides (Craw & Bowell, 2014), may have been favored with the increase in rainfall that enables mobilization and desorption of As (Yang et al., 2020).

The LS01\_c1 sample also detected Cd and Pb. The depth of the water level (50 m) and the presence of nitrate indicate a relationship with the surface inputs. The Pb may originate from the residence time at depth under the galena mineralization of the volcanogenic facies. Cadmium has a very varied distribution in the types of wells, and during the rainy season, it is not detected. Without apparent spatial, geological or anthropogenic control, it is a diffuse Cd contamination, as much of it is above GV and in wide lateral and horizontal distribution. The high mobility of Cd may explain the extent of the contamination and the necessity of its origin being a current activity. Sulfate, dolomite, and calcite are common in the immobilization of Cd in soils (Chen et al., 2024). During the rains, the substantial increase in sulfate and calcium in most samples may explain the immobilization and absence in this rainy season. Cd, Pb, and As are controlled by mineralogical interactions and metal-humic complexes formed.

Recent studies have shown that soils and other matrices in DALRS continue to be heavily contaminated with potentially toxic metals, such as Pb, As and Hg, from tailings still under the land from past mining activity (Grazia & Pestana, 2008; Machado, 2017; Dames & Pestana, 2017; Thimotheo et al., 2021). On the other hand, drinking-water does not influence this activity due to the low ionic concentrations detected. A study on Brazilian soil showed that, fifty years after the end of artisanal gold mining (Durão Júnior et al., 2009), oxidized  $\text{Hg}^{2+}$  was stable by sorption in oxides of Fe, Mn, Al and organic matter, which would explain its non-transfer to water. Nitrogen-based fertilizers applied for many years in the area to increase agricultural production may also have played a key role in retaining metals as verified in the studies by Addai et al. (2023) and He et al. (2023) in abandoned gold mines. This occurs given the availability of exchangeable K from these fertilizers to bind to metal ions.

Except for the LS23 sample, which has more elements with GVs above the allowed in the two campaigns, and the LS16\_c1 and LS20\_c1 samples with Cd much higher than the Guideline Values, the other samples mainly exhibit Cl, Al and/or Fe above the allowed.

Homemade wells in contact with oxygen and being more static waters may have higher levels of Fe. Iron has its dominant form as  $\text{Fe}^{2+}$ , by the conditions of pH stability and electrochemical potential of DALS-RS, where the exposure of pyrite to oxidizing conditions evolves to its dissolution and formation of the ferrous ion (King et al., 1980). Aluminum has a dominant origin from aluminosilicates, and its species  $\text{Al}^{3+}$  tends to be retained by the negative charges of soil clay particles in equilibrium with  $\text{Al}^{3+}$  in solution. The higher concentrations of Al and Fe in samples with a pH higher than the hydrolysis pH of both (up to 5.5) indicate that these elements are in the particulate fraction.

Iron and aluminum have low tolerances for potability, mainly due to aesthetic issues (WHO, 2011). For Fe, concentrations below 0.3 mg/L are considered because, above this level, there are stains on clothes and pipes and a cloudy appearance; for people drinking anaerobic well water, concentrations of up to 3 mg/L seem acceptable. For Al, the concentrations were defined in the ratio between the benefits of its use as a coagulant in water treatment and its possible neurotoxic effects, which are not fully understood (WHO, 2011). There is few indications that aluminum is toxic orally on short term exposure. Humans are inevitably exposed to this metal daily because it is one of the three most abundant elements in the earth's crust and constitutes a wide range of utensils and medicines (CETESB, 2017). In any case, these elements are primarily in the particulate phase, as previously discussed. Therefore, diagnosing the non-potability of water as a function of Al and Fe may not be adequate.

Based on the stages of hydrogeochemical analysis that includes geochemistry of the elements, evaluation of the species, physicochemical conditions, context of installation of the wells, soil remediation, percentage of samples with at least one element most critical to human health above the GV, and, finally, on the evaluation of the toxicology that underlies the potability guidelines, it is complex to establish a simple diagnosis regarding the quality of the waters and determine their potability. However, the pollution scenario is better clarified by applying the indices based on the concentration ratio of metals and GVs to the entire sample.

## **5.2 Water quality: Pollution indices and spatial variability**

The analysis of water quality based on elemental concentrations is complex (Nimick & Moore, 1991). The absolute values of the concentrations hardly allow a holistic view of the system's pollution, as the gravity of the individual metals can have the same general weight. Many studies evaluate water quality from the perspective of Water Quality Indices (WQI) and/or Pollution Indices (PI) for a more comprehensive answer. The combination of these methods with comparisons between HPI and HEI is also frequent, as well as verifying different

diagnoses among different indices (Bhuiyan et al., 2016; Sutadian et al., 2016; Islam et al., 2018; Bodrud-Doza et al., 2019; Syeed et al., 2023).

Different diagnoses require the decision of the index that best represents the area, but rarely we find a critical analysis of which is better with justification and hydrogeochemical basis. In general, the analysis is limited to the crude interpolation of the different results and the diagnosis of the level of water pollution. A critical analysis of the results requires the evaluation of an expert. However, in any case, no approach to index analysis, no matter how automated it may be, dispenses the human analysis (Behmel et al., 2016). The differentiation of the pollution indices occurs due to different mathematical principles: for the HEI, the more polluted will be the sample with higher concentration of one or more elements that exceeds the guideline values; for HPI, the guideline value is decisive in determining which elements are more critical due to their lower tolerance in water, and assigning it a higher fixed weight in the index. In this study, the most critical elements for HPI are  $Cd > As = Pb$ . Samples with low Cd values are shown to be more polluted by HPI.

Diagnostic oscillations may be more visible in the final potability analysis, with most samples being potable for HEI in the first campaign. In contrast, in the second campaign, most samples are suitable according to HPI. This means that in the first sampling, the concentrations of the elements are lower, which is confirmed in hydrochemistry, whereas in the second field, there are higher concentrations, which differ more from the GV and raise the HEI values. The HPI of the second sampling campaign indicates most of the samples are potable, suggesting that during the rains, the elements with the highest weight for this index had lower concentrations, which is also evident in the hydrochemical analysis.

The results comparing the hydrogeochemical analysis and indices also showed some distinctions. The LS23 sample, in both fields and the LS16\_c1 and LS20\_c1 samples, had already been classified as inappropriate for consumption in the hydrogeochemical analysis, which both indices confirmed. However, for the other samples, the water had been classified as inappropriate for only one element above the GV; this was not necessarily confirmed by the indices' analysis of all metals. This is the case for samples LS11 and LS13, which are considered inappropriate in both fields, while HEI and HPI indicate potability in both campaigns. In the first field campaign, the samples considered fully potable (without any parameter above the GV) are also adequate according to HEI and HPI. In the second field, where none sample was considered potable, 70% were potable for HEI and 90% for HPI.

When the sample contains more metals above the GV, the tendency is for the HPI/HEI ratio to decrease and for the indices to be similar. This occurs mainly in the LS23 sample in

both field campaigns. On the other hand, when the sample is more heterogeneous and fewer elements are above the GV, the HPI is more sensitive for measuring portability. HPI also seems to be the most appropriate index from a toxicological point of view, as it is more sensitive in attributing more significant weight to elements hazardous to human health, which will have lower maximum permitted concentrations (WHO, 2011), and regardless of the concentration should not be consumed.

For the construction of both indices, the choice of the elements above the GV is fundamental, in addition to the choice of the ideal GV, to reduce the uncertainties of the model and avoid the underestimation of pollution (Syed et al., 2023). These statements are supported by the results verified in the historical series in this study. In 1958, the combination of high tolerances of the elements plus the absence of the elements with higher concentrations in the DAL-S-RS made all indices show pollution levels below 5, including in the LS23 sample in which all subsequent years point to higher pollution.

Regarding the spatial interpolation of the results, the case that required the most significant correction in the area of influence of contamination of each point in the raw maps was in the HPI of the first field (Fig. 8b). After interpolation, three samples with high levels of pollution were correlated and indicated the entire area as high polluted. In the absence of data, the most correct interpretation is the one that considers the flow lines, with the flow lines oriented from the west (with low pollution samples) to the east. Regional faults section the aquifer by displacement of lithological bodies. For this reason, the areas of influence should not exceed these geological features. In this map, we also observe intermediate areas being classified as medium pollution, created as a function of the gradation from the lowest pollution to the highest due to the Euclidean principle of the IDW method, which cannot be assumed in practice because there is no data to corroborate this level of pollution, except in the LS30\_c1 sample, in which the pollution is classified as average.

The georeferencing of the results is indispensable in the regional assessment of pollution, and even on a lower scale, it is feasible. However, the smaller the scale and sample size, the more necessary the critical analysis of the results with a view to the physiographic reality, as the mathematical correlations tend to be more extrapolated. Here, we emphasize the importance of critical analysis in the development stage and suggest the correct choice of critical elements in the study area from preliminary hydrogeochemical analysis, ensuring an accurate study. In the results stage, the interpretation of the areas of influence of the contaminations should consider the (hydro)geological context because a mistake at this point can completely compromise the conclusive diagnosis of the studied area.

## 6 CONCLUSION

Diagnosis of pollution for small-scale studies, limited sample numbers, sparse sample mesh, and low ion concentration samples is a challenge and, at the same time, a frequent reality in developing countries and in many artisanal mining areas. As this case study in abandoned mining has made clear, this challenge can be overcome with steps that do not require large investments. However, it is essential that all steps, from preliminary to interpretation, be carried out with a view to the (hydro)geological reality. In the Lavras do Sul Gold District, it is concluded:

- Ore prospecting zones are natural sinks of potentially toxic elements, and processing activities are responsible for anthropogenic contamination in these areas. After more than 40 years of abandonment, soils are still contaminated by metals and drinking-water is not contaminated by the past mining activities, in part due to extensive applications of agricultural correctives on the surface for years with a metal-retaining effect on the soils.
- In hydrochemical analysis, nitrate and chloride anions and Al, Fe, As, Pb and Cd cations interfere with water quality. All these elements have concentrations controlled by agricultural activity, precarious construction of wells, and, to a lesser extent, geological control.
- The precarious context of the wells, common in rural areas, favors their contamination by the inputs of different types of products on the surface up to different levels of water depth, evidenced by the similar hydrochemical signature in both field campaigns.
- In the application of the indices, significant differences in the pollution diagnoses are verified both between the indices and by evaluating the indices about the hydrochemical diagnosis, which underlines the need for a careful critical analysis of the results, especially the mathematical interpolation.
- The indices' analysis of water quality for the entire area is strongly affected by the selection of the correct critical elements and the parameterization of adequate potability. For the concentration range of the elements, the index that best represented the DAL-S-RS and the toxicological context for the potentially toxic elements was the HPI. Thus, the best water quality is verified in the second field, where the HPI indicates greater potability. Further studies should be conducted in conditions analogous to DAL-S-RS and follow the same workflow to corroborate the HPI as the best index.

## REFERENCES

- Abbasnia, A., Yousefi, N., Mahvi, A. H., Nabizadeh, R., Radfard, M., Yousefi, M., & Alimohammadi, M. (2019). Evaluation of groundwater quality using water quality index and its suitability for assessing water for drinking and irrigation purposes: Case study of Sistan and Baluchistan province (Iran). *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 25(4), 988–1005. <https://doi.org/10.1080/10807039.2018.1458596>
- Addai, Prince et al. Biochar, compost and/or NPK fertilizer affect the uptake of potentially toxic elements and promote the yield of lettuce grown in an abandoned gold mine tailing. *Journal of Trace Elements and Minerals*, vol. 4, p. 100066 (2023).
- Almeida, F. F. M.; HASUI, Y.; BRITO NEVES, B. B.; FUCK, H. Structural Brazilian provinces. In: SYMPOSIUM OF GEOLOGY OF THE NORTHEAST, 8., 1977, Campina Grande. SBG, 499p. 363-391p. 1977.
- Asare, D., Ansong, M., Kyereh, B., Dampney, F. G., & Asante, W. A. (2024). Contribution of early succession regeneration plants to heavy metal remediation in abandoned Artisanal small-scale mining sites in Ghana. *Scientific African*, 24, e02249. <https://doi.org/10.1016/J.SCIAF.2024.E02249>
- Balasubramanian, A. An overview of mining methods. Technical report (2017). DOI: 10.13140/RG.2.2.15761.63845 <https://www.researchgate.net/publication/314502989>
- Behmel, S., Damour, M., Ludwig, R., & Rodriguez, M. J. (2016). Water quality monitoring strategies — A review and future perspectives. *Science of The Total Environment*, 571, 1312–1329. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.06.235>
- Bhuiyan, M. A. H., Bodrud-Doza, M., Islam, A. R. M. T., Rakib, M. A., Rahman, M. S., & Ramanathan, A. L. (2016). Assessment of groundwater quality of Lakshimpur district of Bangladesh using water quality indices, geostatistical methods, and multivariate analysis. *Environmental Earth Sciences*, 75(12), 1–23. <https://doi.org/10.1007/S12665-016-5823-Y/FIG.S/10>
- Biswas, A., Neidhardt, H., Kundu, A. K., Halder, D., Chatterjee, D., Berner, Z., Jacks, G., & Bhattacharya, P. (2014). Spatial, vertical and temporal variation of arsenic in shallow aquifers of the Bengal Basin: Controlling geochemical processes. *Chemical Geology*, 387, 157–169. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2014.08.022>
- Bodrud-Doza, M., Bhuiyan, M. A. H., Islam, S. M. D. U., Quraishi, S. B., Muhib, M. I., Rakib, M. A., & Rahman, M. S. (2019). Delineation of trace metals contamination in groundwater using geostatistical techniques: A study on Dhaka City of Bangladesh. *Groundwater for Sustainable Development*, 9, 100212. <https://doi.org/10.1016/J.GSD.2019.03.006>
- Bongiolo, E. M. Integration of mineralogical data, stable isotopes (O, H) and porosity of rocks (14 C-PMMA) in the recognition of the evolution of the alteration in the hydrothermal system of Lavras do Sul, RS, Brazil. 2006. 188 p. 2006. Doctoral Thesis. Institute of Geosciences, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- Carvalho, P. F. Geological recognition of the State of Rio Grande do Sul. Bulletin of the Directorate of Mineral Production – MME, 1932.
- Cerqueira, B. et al. Retention and mobility of copper and lead in soils as influenced by soil horizon properties. *Pedosphere*, v. 21, n. 5, p. 603-614, 2011.

CETESB - Environmental Sanitation Technology Company. 2006. Water quality guidelines, Toxicological Information Sheet-FIT. <chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Aluminio.pdf.>

Chein, Fangman et al. Benefit evaluation of in-situ Cd immobilization with naturally occurring minerals using an analytical hierarchy process. *Chemosphere*, v. 347, p. 140720, 2024.

Christofi, C., Bruggeman, A., Kuells, C., & Constantinou, C. (2020). Isotope hydrology and hydrogeochemical modelling of Troodos Fractured Aquifer, Cyprus: The development of hydrogeological descriptions of observed water types. *Applied Geochemistry*, 123, 104780. <https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2020.104780>

Clifford, M. J. (2017). Assessing releases of mercury from small-scale gold mining sites in Ghana. *The Extractive Industries and Society*, 4(3), 497–505. <https://doi.org/10.1016/J.EXIS.2017.05.007>

Craw, Dave; Bowell, Robert J. The characterization of arsenic in mine waste. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 79, n. 1, p. 473-505, 2014.

Dames, J. S.; Pestana, M. H. D. Environmental management of areas contaminated by mining of metallic minerals in the Rio Grande do Sul Shield, RS, Brazil. *FEPAM em Revista*, v. 1, n. 2, p. 4-12, 2007. [http://www.fepam.rs.gov.br/fepamemrevista/downloads/Fepam\\_em\\_Revista2.pdf](http://www.fepam.rs.gov.br/fepamemrevista/downloads/Fepam_em_Revista2.pdf)

de Souza, E. S., Texeira, R. A., da Costa, H. S. C., Oliveira, F. J., Melo, L. C. A., do Carmo Freitas Faial, K., & Fernandes, A. R. (2017). Assessment of risk to human health from simultaneous exposure to multiple contaminants in an artisanal gold mine in Serra Pelada, Pará, Brazil. *Science of The Total Environment*, 576, 683–695. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.10.133>

di Bernardo, L.; Dantas, A. D. B.; Voltan, P. E. N. Coagulation and flocculation. *Methods and techniques of water treatment*, v. 1, 1992.

Dippong, T., & Resz, M. A. (2024). Heavy metal contamination assessment and potential human health risk of water quality of lakes situated in the protected area of Tisa, Romania. *Heliyon*, 10(7), e28860. <https://doi.org/10.1016/J.HELİYON.2024.E28860>

Durão Júnior, W. A., Palmieri, H. E. L., Trindade, M. C., de Aquino Branco, O. E., Filho, C. A. C., Fleming, P. M., da Silva, J. B. B., & Windmöller, C. C. (2009). Speciation, distribution, and transport of mercury in contaminated soils from Descoberto, Minas Gerais, Brazil. *Journal of Environmental Monitoring : JEM*, 11(5), 1056–1063. <https://doi.org/10.1039/B813997K>

Faial, K., Deus, R., Deus, S., Neves, R., Jesus, I., Santos, E., Alves, C. N., & Brasil, D. (2015). Mercury levels assessment in hair of riverside inhabitants of the Tapajós River, Pará State, Amazon, Brazil: Fish consumption as a possible route of exposure. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 30, 66–76. <https://doi.org/10.1016/J.JTEMB.2014.10.009>

Gastal, M. C. P. et al. Reinterpretation of the Lavras do Sul Intrusive Complex, RS, according to the volcano-plutonic subsidence systems. Part I: Geology, Geophysics and Geochronology (207Pb/206Pb and 206Pb/238U). *Revista Brasileira de Geociências*, v. 36, p. 99-113, 2006.

Gastal, M. C. et al. Housing of the Lavras granite and gold mineralization during the evolution of a post-collisional Volcano-plutonic center, west of the Rio Grande do Sul Shield: geophysical and structural data. **Brazilian Journal of Geology**, v. 45, p. 217-241, 2015.

Gastmans, D.; Menegário, A. A.; Moura, C. C. Hydrogeochemistry of groundwater from the Serra Geral Aquifer in the south-central portion of the State of São Paulo. *Águas Subterrâneas*, v. 27, n. 3, 2013.

Ghaderpoori, M., kamarehie, B., Jafari, A., Ghaderpoury, A., & Karami, M. (2018). Heavy metals analysis and quality assessment in drinking water – Khorramabad city, Iran. *Data in Brief*, 16, 685–692. <https://doi.org/10.1016/J.DIB.2017.11.078>

Gong, G., Mattevada, S., & O'Bryant, S. E. (2014). Comparison of the accuracy of kriging and IDW interpolations in estimating groundwater arsenic concentrations in Texas. *Environmental Research*, 130, 59–69. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2013.12.005>

Grazia, C. A.; Pestana, M. H. D. Anthropogenic mercury and other elements in drainages associated with gold mining in Lavras do Sul. CPRM, 2008. <<https://rigeo.cprm.gov.br/jspui/handle/doc/10444?mode=full>>

Grigal, D. F. Mercury sequestration in forests and peatlands: a review. *Journal of environmental quality*, v. 32, n. 2, p. 393-405, 2003.

Gutiérrez-Mosquera, H., Marrugo-Negrete, J., Díez, S., Morales-Mira, G., Montoya-Jaramillo, L. J., & Jonathan, M. P. (2021). Mercury distribution in different environmental matrices in aquatic systems of abandoned gold mines, Western Colombia: Focus on human health. *Journal of Hazardous Materials*, 404, 124080. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.124080>

He, X. et al. Effects of 18 years repeated N fertilizer applications on gross N transformation rates in a subtropical rain-fed purple soil. *Applied Soil Ecology*, v. 189, p. 104952, 2023.

Hem, J. D. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. Department of the Interior, US Geological Survey, 1985.

Horton, R. K. An index number system for rating water quality. *J Water Pollut Control Fed*, v. 37, n. 3, p. 300-306, 1965.

Huang, T., Ju, X., & Yang, H. (2017). Nitrate leaching in a winter wheat-summer maize rotation on a calcareous soil as affected by nitrogen and straw management. *Scientific Reports 2017 7:1*, 7(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep42247>

IBGE - BRAZILIAN INSTITUTE OF GEOGRAPHY AND STATISTICS. IBGE Cities: Lavras do Sul. Rio de Janeiro: IBGE. <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rs/lavras-do-sul/panorama>

Islam, M. M., Karim, M. R., Zheng, X., & Li, X. (2018). Heavy Metal and Metalloid Pollution of Soil, Water and Foods in Bangladesh: A Critical Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(12). <https://doi.org/10.3390/IJERPH15122825>

Khan, S., Shahnaz, M., Jehan, N., Rehman, S., Shah, M. T., & Din, I. (2013). Drinking water quality and human health risk in Charsadda district, Pakistan. *Journal of Cleaner Production*, 60, 93–101. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2012.02.016>

King Jr., W. E.; Lewis, J. A. Simultaneous effects of oxygen and ferric iron on pyrite oxidation in an aqueous slurry. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 19, n. 4, p. 719-722, 1980.

Kubier, A.; Wilkin, R. T.; Pichler, T. Cadmium in soils and groundwater: a review. *Applied Geochemistry*, v. 108, p. 104388, 2019.

Kumar, V., Parihar, R. D., Sharma, A., Bakshi, P., Singh Sidhu, G. P., Bali, A. S., Karaouzas, I., Bhardwaj, R., Thukral, A. K., Gyasi-Agyei, Y., & Rodrigo-Comino, J. (2019). Global evaluation of heavy metal content in surface water bodies: A meta-analysis using heavy metal pollution indices and multivariate statistical analyses. *Chemosphere*, 236, 124364. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.124364>

Le, X. C.; Ma, M. Speciation of arsenic compounds by using ion-pair chromatography with atomic spectrometry and mass spectrometry detection. *Journal of Chromatography A*, v. 764, n. 1, p. 55-64, 1997.

Li, Z., Ma, Z., van der Kuijp, T. J., Yuan, Z., & Huang, L. (2014). A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment. *Science of The Total Environment*, 468–469, 843–853. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2013.08.090>

Lima, E. F. Petrochemical and lithogeochemical prospecting of the Merita area, Volta de Grande region, Lavras do Sul, RS. Porto Alegre. 187p. Master's Dissertation in Geosciences, Institute of Geosciences, Federal University of Rio Grande do Sul, 1985.

López-Blanco, C., Collahuazo, L., Torres, S., Chinchay, L., Ayala, D., & Benítez, P. (2015). Mercury Pollution in Soils from the Yacuambi River (Ecuadorian Amazon) as a Result of Gold Placer Mining. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 95(3), 311–316. <https://doi.org/10.1007/S00128-015-1604-7/FIG.S/3>

Machado, I. I. G. Behavior of metal ions in soils surrounding a mining area in Lavras do Sul, RS. 2017. 133 f. Dissertation (Master's Degree in Mineral Technology) - Federal University of Pampa, Caçapava do Sul, 2017. <http://dspace.unipampa.edu.br:8080/jspui/handle/riu/3262>

Mente, A. Groundwater in Brazil. In: FEITOSA, Fernando A. Carneiro, et al. *Hydrogeology: concepts and applications*. CPRM, 2008.

Mexias, A. S. Hydrothermal Alteration and Associated Gold Mineralization in the Lavras do Sul/RS Gold District -The area of the Butiá Block. Porto Alegre, v. 360, 2000.

Meyer, S. T. The use of chlorine in water disinfection, the formation of trihalomethanes and potential risks to public health. *Cadernos de Saúde Pública*, v. 10, p. 99-110, 1994.

Navarro, M. C., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M. J., Vidal, J., Tovar, P. J., & Bech, J. (2008). Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: A case study in a semi-arid zone. *Journal of Geochemical Exploration*, 96(2–3), 183–193. <https://doi.org/10.1016/J.GEXPLO.2007.04.011>

Nimick, D. A., & Moore, J. N. (1991). Prediction of water-soluble metal concentrations in fluvially deposited tailings sediments, upper Clark Fork Valley, Montana, U.S.A. *Applied Geochemistry*, 6(6), 635–646. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(91\)90074-Y](https://doi.org/10.1016/0883-2927(91)90074-Y)

Parsad, B., & Bose, J. M. (2001). Evaluation of the heavy metal pollution index for surface and spring water near a limestone mining area of the lower himalayas. *Environmental Geology*, 41(1–2), 183–188. <https://doi.org/10.1007/S002540100380/METRICS>

Phillips, I.; Burton, E. Nutrient leaching in undisturbed cores of an acidic sandy Podsol following simultaneous potassium chloride and di-ammonium phosphate application. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, v. 73, p. 1-14, 2005.

Postawa, A., & Motyka, J. (2019). Selected trace elements and metals in groundwater within Permian sediments near Olkusz (Zn-Pb ore mining region, S Poland). *Environmental Science and Pollution Research*, 26(1), 34–43. <https://doi.org/10.1007/S11356-018-2953-7/FIG.S/5>

Reischel, J. L. Gold mineralizations associated with the Lavras do Sul granitic complex. *Annals of the Brazilian Congress of Geology*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, Camboriú-SC. v.3, p.1700 – 1712, 1980.

Sutadian, A. D., Muttill, N., Yilmaz, A. G., & Perera, B. J. C. (2016). Development of river water quality indices—a review. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188(1), 1–29. <https://doi.org/10.1007/S10661-015-5050-0/TABLES/2>

Syed, M. M. M., Hossain, M. S., Karim, M. R., Uddin, M. F., Hasan, M., & Khan, R. H. (2023). Surface water quality profiling using the water quality index, pollution index and statistical methods: A critical review. *Environmental and Sustainability Indicators*, 18, 100247. <https://doi.org/10.1016/J.INDIC.2023.100247>

Tabelin, C. B. et al. Arsenic, selenium, boron, lead, cadmium, copper, and zinc in naturally contaminated rocks: A review of their sources, modes of enrichment, mechanisms of release, and mitigation strategies. *Science of the Total Environment*, v. 645, p. 1522-1553, 2018.

Teixeira, E. A. and Leinz V. Ouro in the Butiá Block, RS. Rio de Janeiro, Bulletin nº 50, 81 p. Div. Fom. Mineral Production - DNPM, 1942. 42

Thimotheo, M.; Oliveira, M. Z.; Tognoli, F. M. W. Geomedical study of the probable influence of mining on epidemiological data from Lavras do Sul – RS. 2021. [https://www.researchgate.net/publication/353757233\\_estudo\\_geomedico\\_da\\_provavel\\_influencia\\_d\\_a\\_mineracao\\_em\\_dados\\_epidemiologicos\\_de\\_lavras\\_do\\_sul\\_-rs](https://www.researchgate.net/publication/353757233_estudo_geomedico_da_provavel_influencia_d_a_mineracao_em_dados_epidemiologicos_de_lavras_do_sul_-rs)

US DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES et al. Toxicological Profile for Barium and Barium Compounds. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry-ASTDR, 2007.

Veiga, M. M., & Fadina, O. (2020). A review of the failed attempts to curb mercury use at artisanal gold mines and a proposed solution. *The Extractive Industries and Society*, 7(3), 1135–1146. <https://doi.org/10.1016/J.EXIS.2020.06.023>

Veiga, M. M., Maxson, P. A., & Hylander, L. D. (2006). Origin and consumption of mercury in small-scale gold mining. *Journal of Cleaner Production*, 14(3–4), 436–447. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2004.08.010>

Wang, H. Q., Zhao, Q., Zeng, D. H., Hu, Y. L., & Yu, Z. Y. (2015). Remediation of a Magnesium-Contaminated Soil by Chemical Amendments and Leaching. *Land Degradation & Development*, 26(6), 613–619. <https://doi.org/10.1002/LDR.2362>

Wang, P., Huang, Q., Liu, S., Liu, Y., Li, Z., Pozdniakov, S. P., Wang, T., Kazak, E. S., Frolova, N. L., Gabysheva, O. I., Zhang, J., Bai, B., Yu, J., Min, L., Shpakova, R. N., Hao, L., & Gabyshev, V. A.

(2024). Climate warming enhances chemical weathering in permafrost-dominated eastern Siberia. *The Science of the Total Environment*, 906. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2023.167367>

WHO, 2011. EDITION, Fourth. Guidelines for drinking-water quality. WHO chronicle, v. 38, n. 4, p. 104-8, 2011.

Yang, Y. et al. Seasonal dynamics of dissolved organic matter in high arsenic shallow groundwater systems. *Journal of Hydrology*, v. 589, p. 125120, 2020.

Yazidi, A., Saidi, S., Ben Mbarek, N., & Darragi, F. (2017). Contribution of GIS to evaluate surface water pollution by heavy metals: Case of Ichkeul Lake (Northern Tunisia). *Journal of African Earth Sciences*, 134, 166–173. <https://doi.org/10.1016/J.JAFREARSCI.2017.06.009>

Zhang, Q.; Wang, H.; Lu, C. Tracing sulfate origin and transformation in an area with multiple sources of pollution in northern China by using environmental isotopes and Bayesian isotope mixing model. *Environmental Pollution*, v. 265, p. 115105, 2020.

## APPENDICES

**Table A.** Hydrochemistry and descriptive statistics of both field campaigns. Concentrations in mg/L. In red, numbers above the Guideline Value (or maximum concentration allowed for ingestion). "tub": tubular well; "cac": homemade well/private well; "Superf": Surface Water. "c1" first field campaign (summer/dry season); "C2" Second Field Campaign (Winter/Rainy Season); <sup>1</sup> Limit of Quantification of the method; <sup>2</sup> Guideline Value for the year 2011 (WHO, 2011).

| Field<br>1                    | LS01<br>_c1 | LS03<br>_c1 | LS11<br>_c1 | LS13<br>_c1 | LS14<br>_c1 | LS16<br>_c1 | LS20<br>_c1 | LS23<br>_c1 | LS30<br>_c1 | LS32<br>_c1 | L.Q <sup>1</sup> | GV <sup>2</sup> | Min   | Max   | Mean  | Q1    | Med   | Q3    | SD    |
|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Well type                     | Tub         | Cac         | Cac         | Cac         | Cac         | Cac         | Tub         | Cac         | Superf      | Cac         |                  |                 |       |       |       |       |       |       |       |
| pH                            | 5           | 4.6         | 5.2         | 4.9         | 5.4         | 6.2         | 4.7         | 4.4         | 5.3         | 5.6         | -                | -               | 4.4   | 6.2   | 5.1   | 4.7   | 5.1   | 5.3   | 0.5   |
| TDS                           | 154.44      | 23.1        | 23.1        | 36.96       | 106.92      | 99.66       | 233.64      | 40.92       | 98.34       | 74.58       | -                | 1.200           | 23.1  | 233.6 | 89.1  | 37.9  | 86.4  | 105.1 | 66.3  |
| EC (μS/cm)                    | 234         | 35          | 35          | 56          | 162         | 151         | 354         | 62          | 149         | 113         | -                | -               | 35    | 354   | 135.1 | 57.5  | 131   | 159   | 100   |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 253         | 24          | 23          | 19          | 122         | 144         | -           | 12.6        | 137         | 84.5        | <2               | -               | 12.6  | 253   | 91    | 23    | 84.5  | 137   | 81    |
| Cl <sup>-</sup>               | 1.99        | 1.73        | 4.42        | 5.11        | 4.46        | 1.25        | -           | 11.6        | 7.19        | 4.83        | 0.01             | 5               | 1.25  | 11.6  | 4.7   | 1.9   | 4.4   | 5.1   | 3.2   |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 0.71        | 5.07        | 8.6         | 8.78        | 14.5        | 1.04        | -           | 4.27        | 5.19        | 3.21        | 0.04             | 50              | 0.7   | 14.5  | 5.7   | 3.2   | 5     | 8.6   | 4.3   |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 5.6         | 0.5         | 1.6         | 4.39        | 8.9         | 4.28        | -           | 2.85        | 53.8        | 1.68        | 0.02             | 250             | 0.5   | 53.8  | 9.2   | 1.6   | 4.2   | 5.6   | 16.8  |
| Al                            | <L.Q        | 0.16        | 0.24        | 0.14        | 0.09        | 0.05        | <L.Q        | 1.14        | 0.05        | 0.75        | 0.02             | 0.2             | 0.05  | 1.1   | 0.3   | 0.08  | 0.1   | 0.3   | 0.3   |
| Ba                            | 0.36        | 0.10        | 0.11        | 0.12        | 0.24        | 0.25        | 0.33        | 0.06        | 0.10        | 0.09        | 0.0005           | 0.7             | 0.06  | 0.36  | 0.17  | 0.1   | 0.11  | 0.2   | 0.1   |
| Ca                            | 50.99       | 4.29        | 5.45        | 4.54        | 25.04       | 31.56       | 53.67       | 2.39        | 47.61       | 19.82       | 0.04             | -               | 2.39  | 53.6  | 24.5  | 4.7   | 22.4  | 43.5  | 20.5  |
| Cu                            | 0.004       | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | 0.01        | 0.005            | 2               | 0.004 | 0.01  | 0.005 | 0.002 | 0.005 | 0.007 | 0.007 |
| Cr                            | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | 0.006            | 0.05            | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     |

|                               |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |                       |            |            |             |           |            |           |           |
|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------------------|------------|------------|-------------|-----------|------------|-----------|-----------|
| Fe                            | <L.Q        | 0.14        | 0.14        | 0.10        | 0.06        | <L.Q        | <L.Q        | 0.85        | 0.09        | 0.52        | 0.05        | 0.3                   | 0.06       | 0.8        | 0.27        | 0.09      | 0.1        | 0.33      | 0.29      |
| K                             | 8.90        | 1.98        | 1.19        | 4.57        | 4.48        | <L.Q        | 0.96        | 2.24        | 1.25        | 1.17        | 0.89        | -                     | 0.96       | 8.9        | 2.9         | 1.1       | 1.9        | 4.4       | 2.6       |
| Mn                            | <L.Q        | 0.01        | 0.003       | 0.003       | 0.001       | 0.001       | 0.0006      | 0.01        | 0.01        | 0.02        | 0.0003      | 0.4                   | 0.0006     | 0.02       | 0.006       | 0.001     | 0.003      | 0.01      | 0.006     |
| Na                            | 30.42       | 5.24        | 6.81        | 5.55        | 6.50        | 11.45       | 21.03       | 9.36        | 7.78        | 8.53        | 0.28        | 200                   | 5.24       | 30.4       | 11.2        | 6.5       | 8.1        | 10.9      | 8.1       |
| Ni                            | 0.01        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | 0.007       | 0.07                  | 0.01       | 0.01       | -           | -         | -          | -         | -         |
| Zn                            | 0.01        | 0.03        | 0.02        | 0.03        | 0.01        | 0.01        | 0.11        | 0.07        | 0.01        | 0.01        | 0.0008      | 3                     | 0.01       | 0.11       | 0.03        | 0.01      | 0.01       | 0.03      | 0.03      |
| Hg                            | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | 0.0001      | 0.006                 | -          | -          | -           | -         | -          | -         | -         |
| Mg                            | 19.25       | 0.90        | 1.38        | 1.56        | 12.89       | 5.88        | 19.82       | 1           | 11.96       | 4.07        | 0.62        | -                     | 0.9        | 19.8       | 7.8         | 1.4       | 4.9        | 12.6      | 7.5       |
| As                            | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | 0.001       | 0.01                  | -          | -          | -           | -         | -          | -         | -         |
| Cd                            | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | 0.013       | 0.003       | 0.009       | 0.001       | <L.Q        | 0.001       | 0.003                 | 0.001      | 0.013      | 0.006       | 0.002     | 0.006      | 0.01      | 0.005     |
| Pb                            | 0.007       | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | <L.Q        | 0.001       | <L.Q        | <L.Q        | 0.001       | 0.01                  | 0.001      | 0.007      | 0.004       | 0.002     | 0.004      | 0.005     | 0.004     |
| <b>Field</b>                  | <b>LS01</b> | <b>LS03</b> | <b>LS11</b> | <b>LS13</b> | <b>LS14</b> | <b>LS16</b> | <b>LS20</b> | <b>LS23</b> | <b>LS30</b> | <b>LS32</b> | <b>L.Q'</b> | <b>GV<sup>2</sup></b> | <b>Min</b> | <b>Max</b> | <b>Mean</b> | <b>Q1</b> | <b>Med</b> | <b>Q3</b> | <b>SD</b> |
| <b>2</b>                      | <b>_c2</b>  | <b>_c2</b>  | <b>_c2</b>  | <b>_c2</b>  | <b>_c2</b>  | <b>_c2</b>  | <b>_c2</b>  | <b>_c2</b>  | <b>_c2</b>  | <b>_c2</b>  |             |                       |            |            |             |           |            |           |           |
| pH                            | 4.86        | 5           | 4.46        | 3.74        | 5.79        | 5.3         | 5.76        | 4.46        | 5.6         | 4.91        | -           | -                     | 3.7        | 5.7        | 4.9         | 4.5       | 4.9        | 5.5       | 0.6       |
| pE                            | 6.1         | 6.6         | 6.7         | 6.8         | 6.0         | 6.8         | 5.9         | 5.6         | 6.2         | 6.1         | -           | -                     | 5.6        | 6.8        | 6.2         | 6         | 6.1        | 6.6       | 0.4       |
| TDS                           | 284         | 73          | 33          | 46          | 44          | 110         | 276         | 50          | 53          | 31          | -           | 1.200                 | 31         | 284        | 100         | 44.5      | 51.5       | 100       | 97.5      |
| EC (μS/cm)                    | 569         | 146         | 66          | 91          | 90          | 221         | 552         | 100         | 305         | 63          | -           | -                     | 63         | 569        | 220.3       | 90.2      | 123        | 284       | 194.6     |
| OD                            | 6.18        | 6.4         | 8.7         | 8.61        | 10.5        | 6.39        | 7.1         | 6.49        | 8.25        | 0.01        | 0.1         | -                     | 0.01       | 10.5       | 6.8         | 6.3       | 6.7        | 8.5       | 2.7       |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 364.48      | 72.89       | 26.93       | 31.69       | 47.41       | 136.52      | 253.55      | 26.81       | 74.96       | 41.2        | 1           | -                     | 26.8       | 364.4      | 107.6       | 34        | 60.1       | 121.1     | 114       |
| Cl <sup>-</sup>               | 8.85        | 7.36        | 8.41        | 9.6         | 4.59        | 5.01        | 25.9        | 9.99        | 14.6        | 5.83        | 1           | 5                     | 4.5        | 25.9       | 10          | 6.2       | 8.6        | 9.8       | 6.2       |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 0.44        | 4.14        | 3.51        | 3.45        | 1.08        | 1.32        | 16.1        | 4.72        | 10          | 2.3         | 0.2         | 50                    | 0.4        | 16.1       | 4.7         | 1.5       | 3.4        | 4.5       | 4.8       |

|                               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |        |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 5.81  | 22.9  | 7.54  | 7.28  | 7.16  | 7.5   | 8.46  | 10.8  | 43.3  | 6.74  | 1      | 250   | 5.8   | 43.3  | 12.7  | 7.1   | 7.5   | 10.2  | 11.8  |
| Al                            | 0.013 | 1.68  | 0.10  | 0.08  | 0.23  | 0.11  | 0.01  | 4.59  | 0.03  | 2.31  | 0.002  | 0.2   | 0.01  | 4.5   | 0.9   | 0.04  | 0.1   | 1.3   | 1.52  |
| Ba                            | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | 0.0005 | 0.7   | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
| Ca                            | 53.4  | 16.9  | 4.6   | 5.5   | 9.8   | 27    | 57.7  | 4.6   | 34.7  | 7.3   | 0.006  | -     | 4.6   | 57.7  | 22.1  | 5.9   | 13.3  | 32.7  | 20.3  |
| Cu                            | 0.008 | 0.007 | <L.Q  | 0.04  | <L.Q  | 0.011 | 0.006 | 0.009 | <L.Q  | 0.008 | 0.005  | 2     | 0.006 | 0.04  | 0.01  | 0.007 | 0.008 | 0.01  | 0.01  |
| Cr                            | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | 0.002 | 0.002  | 0.05  | 0.002 | 0.002 | -     | -     | -     | -     | -     |
| Fe                            | 0.05  | 0.54  | 0.19  | 0.06  | 0.08  | 0.08  | 0.07  | 1.44  | 0.04  | 0.98  | 0.011  | 0.3   | 0.04  | 1.4   | 0.3   | 0.06  | 0.08  | 0.45  | 0.4   |
| K                             | 1.6   | 2.43  | 1.01  | 4.11  | 1.82  | 0.43  | 0.97  | 2.62  | 1.11  | 0.98  | 0.001  | -     | 0.4   | 4.1   | 1.7   | 0.9   | 1.3   | 2.2   | 1.09  |
| Mn                            | 0.001 | 0.005 | 0.008 | 0.003 | 0.008 | 0.003 | 0.002 | 0.011 | 0.004 | 0.008 | 0.0002 | 0.4   | 0.001 | 0.01  | 0.005 | 0.003 | 0.004 | 0.008 | 0.003 |
| Na                            | 40.3  | 3.91  | 6.61  | 6     | 2.01  | 11.5  | 22.9  | 5.96  | 6.63  | 3.82  | 0.10   | 200   | 2.01  | 40.3  | 10.9  | 4.4   | 6.3   | 10.2  | 11.8  |
| Ni                            | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | 0.001  | 0.07  | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
| Zn                            | <L.Q  | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.003 | <L.Q  | 0.43  | 0.05  | <L.Q  | 0.02  | 0.0005 | 3     | 0.003 | 0.4   | 0.08  | 0.02  | 0.02  | 0.03  | 0.15  |
| Hg                            | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | 0.0001 | 0.006 | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
| Mg                            | 18.6  | 2.5   | 1.3   | 1.5   | 3.1   | 5.4   | 19.3  | 2     | 9.6   | 2     | 0.001  | -     | 1.3   | 19.3  | 6.5   | 2     | 2.8   | 8.5   | 7     |
| As                            | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | 0.013 | <L.Q  | <L.Q  | 0.008  | 0.01  | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
| Cd                            | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | 0.0005 | 0.003 | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
| Pb                            | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | <L.Q  | 0.007 | <L.Q  | 0.002  | 0.01  | 0.007 | 0.007 | -     | -     | -     | -     | -     |

**Table B.** Guideline Value for each year according to WHO (2011), History of Guideline Development section. Concentrations in mg/L. When "-": element was not mentioned in that year's edition.

| Guideline Value (GV) per year, in mg/L. |      |      |      |       |       |       |
|-----------------------------------------|------|------|------|-------|-------|-------|
|                                         | 1958 | 1963 | 1971 | 1984  | 1993  | 2011  |
| Arsenic                                 | 0.2  | 0.05 | 0.05 | 0.05  | 0.01  | 0.01  |
| Cadmium                                 | -    | 0.01 | 0.01 | 0.005 | 0.003 | 0.003 |
| Lead                                    | 0.1  | 0.05 | 0.1  | 0.05  | 0.01  | 0.01  |
| Aluminium                               | -    | -    | -    | 0.2   | 0.2   | 0.2   |
| Chromium                                | 0.05 | 0.05 | -    | 0.05  | 0.05  | 0.05  |
| Cooper                                  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1     | 2     | 2     |
| Iron                                    | 1    | 1    | 1    | 0.3   | -     | 0.3   |

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS DADOS COMPLEMENTARES

4. 1 Caracterização da fase sólida

Os minerais presentes nos solos estão descritos na Tabela 1. As amostras de pó total são constituídas de silicatos como o quartzo, e de feldspatos: ortoclásio em 60% das amostras, oligoclásio em 40% e a albita em 30%. Portanto, o que predomina é o quartzo, que se encontra na área tanto disseminado nos produtos de alteração como constituindo veios, os minerais potássicos, incluindo a moscovita, e sódicos, com exceção da amostra LS23, que possui o mineral cálcico anortita. O único sulfeto identificado é a bornita (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>), na amostra LS14 no Complexo Intrusivo de Lavras do Sul e LS32, na Formação Hilário. Em ambos casos, a bornita está associada à calcopirita e pirita das mineralizações de Au-Cu.

Tabela 1. Resultados da Difração de Raios-X (DRX) nos solos.

| Amostra | Minerais identificados                                |                                        |
|---------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------|
|         | Pó total                                              | Amostra orientada (fração argila)      |
| LS01    | quartzo, oligoclasio e moscovita                      | clorita e biotita                      |
| LS03    | quartzo e ortoclasio                                  | não foram identificados filossilicatos |
| LS11    | quartzo, oligoclasio e ortoclasio                     | clorita                                |
| LS13    | quartzo, ortoclasio e albita                          | clorita                                |
| LS14    | quartzo, ortoclasio, bornita e albita                 | clorita e biotita                      |
| LS16    | quartzo, oligoclasio e ortoclasio                     | não foram identificados filossilicatos |
| LS20    | quartzo, oligoclasio e ortoclasio                     | clorita e biotita                      |
| LS23    | quartzo e anortita                                    | não foram identificados filossilicatos |
| LS30    | quartzo, magnetita e moscovita                        | ilita-montmorilonita                   |
| LS32    | tridimita (quartzo), montmorilonita, bornita e albita | clorita, biotita, ilita-montmorilonita |

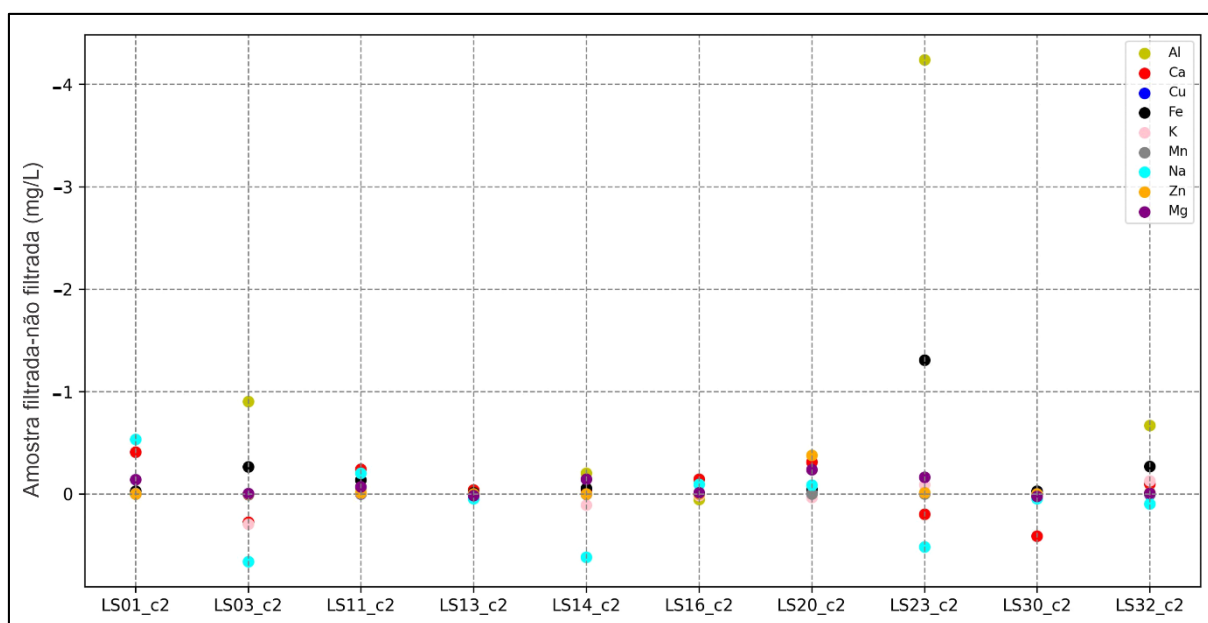
Fonte: elaborado pela autora (2024).

Mesmo após as quatro etapas em que as amostras orientadas foram submetidas (amostra normal, glicolada e dois aquecimentos), os minerais/difratogramas seguiram inalterados. Por ordem de dominância há clorita (60% das amostras) e biotita (40%). Ambos minerais são formados a partir do hidrotermalismo que controla as mineralizações do DALs, produtos de alterações como a propilitização dos máficos em clorita, quartzo, calcita e anatásio, a cloritização, carbonatação, entre outros processos (Mexias et al., 2007). Os minerais identificados nas amostras não diferiram para solos próximos ou distantes dos descartes mineiros.

## 4.2 Elementos adsorvidos ou presentes em colóides

A filtração realizada em campo evidenciou possíveis elementos que poderiam estar adsorvidos em colóides ou constituir a fase particulada em águas. Considerando que os residentes ingerem as águas sem filtração, os elementos que estão possivelmente sorvidos serão consumidos dessa forma. Os resultados para cada metal podem ser verificados na Figura 3.

Figura 3. Diferença entre as concentrações dos metais em cada amostra de água do segundo campo, em mg/L. O primeiro quadrante representa a diminuição dos teores (-1, -2 etc.) e a partir do zero, o aumento.



Fonte: elaborado pela autora (2024).

Dos cátions quantificados, 63% diminuíram suas concentrações quando submetidos a filtração em campo além da filtração do laboratório, em 6 das 10 amostras. A variação mais significativa foi para os cátions Al (diminuindo após filtração em 4,2 mg/L) e para Fe (diminuindo 1,3 mg/L), na amostra LS23\_c2. Nesse ponto a turbidez estava considerável, dificultando até mesmo a filtração. Íons de Al e Fe comumente são reportados na literatura como adsorvidos em partículas coloidais e argilas, inclusive controlando a concentração de poluentes como As (Pokrovsky et al., 2005). Arsênio, inclusive, teve leve diminuição nessa amostra filtrada de 0,002 mg/L, mas devido à sua baixa concentração e presença em uma única amostra, a relação direta com os colóides é complexa de estabelecer a partir dessa constatação analítica.

A matéria orgânica (MO) representa a fração mais importante na absorção do Fe. O agregado Fe-MO é fortemente influenciado por Ca na solução, que atua como competidor de Fe, aumentando a sorção de metais pelo agregado formado (Ritter et al., 2006). A preferência da MO em absorver Al é bastante similar ao Fe, no entanto, o íon em maior concentração irá controlar a precipitação desse agregado (Beauvois et al., 2023). O íon dominante no DALS-RS é o Al, provavelmente devido à sua menor adsorção nos colóides/matéria orgânica em relação ao Fe. A diminuição de ambos após remoção das partículas, pode, portanto, ser indicio de que uma fração importante destes elementos esteja na fase particulada. A presença do Al, de pH de hidrólise 4.1 na amostra LS23\_c2 de pH 4.46, e do Fe em amostras de pH superior a 5.5 quando seu pH de hidrólise é este valor, também é indicativo que estes elementos estão na fase particulada. Durante as chuvas, tanto Al como Fe tiveram concentrações médias maiores se comparados ao período seco, nas amostras não filtradas.

Cerca de 7% dos cátions se mantiveram em mesmas concentrações após filtração, enquanto 28% aumentaram as concentrações. Os casos de aumento foram do Na, nas amostras LS03\_c2, LS14\_c2 e LS23\_c2, com o maior aumento sendo de 0,6 mg/L, e o Ca, que aumentou no máximo 0,3 mg/L na amostra LS30. Por se tratarem de elementos maiores os aumentos são proporcionalmente baixos, e estas adições podem ser atribuídas a variações não significativas.

## 5 CONCLUSÃO

Diante do estudo total, que versa as etapas que constaram e não constaram no artigo, conclui-se ser primordial que a avaliação da qualidade das águas perpassasse as análises da hidrogeoquímica, havendo complementação com análise numérica que tenha por base os valores máximos permitidos em lei para ingestão humana, em se tratando de estudos toxicológicos. Ainda para este fim, obter a informação de qual a forma de consumo da água é importante, se filtrada ou não, para direcionar as formas de coleta e planejamento amostral. Os elementos Al e Fe, acima do permitido em muitas das amostras de ambos campos, estão essencialmente complexados ou particulados na solução e são consumidos pelos moradores dessa maneira. Ambos podem controlar a adsorção de metais como o As e Pb no meio aquoso. Entre os índices HEI e HPI testados no DALS-RS, ambos são precisos na função de balancear as oscilações de teores elementares individuais, mas em amostras de baixas concentrações iônicas o HPI se mostrou mais sensível. Considerando que quanto menor o valor máximo permitido mais tóxico o elemento será ao organismo humano, é adequado que seu peso seja maior no resultado final da qualidade da água, sendo mais um ponto a favor do uso do HPI prioritariamente em contextos análogos a este estudo. Para um diagnóstico mais conclusivo da qualidade das águas e entendimentos das contribuições geoquímicas das múltiplas fontes, é necessário a aplicação de mais métodos analíticos para caracterização das fases aquosa-sólida como isótopos, extração sequencial, teor e caracterização da matéria orgânica, análise química dos solos etc., além de um acompanhamento amostral longitudinal com um período de tempo representativo. Continuação das análises comparativas entre índices de poluição igualmente é recomendado.

## REFERÊNCIAS

ABBASNIA, Abbas *et al.* Evaluation of groundwater quality using water quality index and its suitability for assessing water for drinking and irrigation purposes: Case study of Sistan and Baluchistan province (Iran). **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, [s. l.], v. 25, n. 4, p. 988–1005, 2019. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10807039.2018.1458596>. Acesso em: 10 jul. 2024.

BALCEROWSKA-CZERNIAK, Grażyna; GORCZYCA, Beata. Rapid assessment of surface water quality using statistical multivariate analysis approach: Oder River system case study. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 912, p. 168754, 2024. Disponível em: Acesso em: 13 jul. 2024.

BISWAS, Ashis *et al.* Spatial, vertical and temporal variation of arsenic in shallow aquifers of the Bengal Basin: Controlling geochemical processes. **Chemical Geology**, [s. l.], v. 387, p. 157–169, 2014. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/265967775\\_Spatial\\_vertical\\_and\\_temporal\\_variation\\_of\\_arsenic\\_in\\_shallow\\_aquifers\\_of\\_the\\_Bengal\\_Basin\\_Controlling\\_geochemical\\_processes](https://www.researchgate.net/publication/265967775_Spatial_vertical_and_temporal_variation_of_arsenic_in_shallow_aquifers_of_the_Bengal_Basin_Controlling_geochemical_processes). Acesso em: 10 jul. 2024.

BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Portaria N° 888, de 04 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS n° 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: < <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021318461562> >. Acesso em: 10 de janeiro de 2023.

FAIAL, Kleber *et al.* Mercury levels assessment in hair of riverside inhabitants of the Tapajós River, Pará State, Amazon, Brazil: Fish consumption as a possible route of exposure. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, [s. l.], v. 30, p. 66–76, 2015. Disponível em: Acesso em: 10 jul. 2024.

GUTIÉRREZ-MOSQUERA, Harry *et al.* Mercury distribution in different environmental matrices in aquatic systems of abandoned gold mines, Western Colombia: Focus on human health. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 404, p. 124080, 2021. Disponível em: Acesso em: 10 jul. 2024.

LÓPEZ-BLANCO, Charo *et al.* Mercury Pollution in Soils from the Yacuambi River (Ecuadorian Amazon) as a Result of Gold Placer Mining. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, [s. l.], v. 95, n. 3, p. 311–316, 2015. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00128-015-1604-7>. Acesso em: 10 jul. 2024.

POSTAWA, Adam; MOTYKA, Jacek. Selected trace elements and metals in groundwater within Permian sediments near Olkusz (Zn-Pb ore mining region, S Poland). **Environmental Science and**

**Pollution Research**, [s. l.], v. 26, n. 1, p. 34–43, 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-018-2953-7>. Acesso em: 10 jul. 2024.

SYEED, M. M. Mahbubul *et al.* Surface water quality profiling using the water quality index, pollution index and statistical methods: A critical review. **Environmental and Sustainability Indicators**, [s. l.], v. 18, p. 100247, 2023. Disponível em: Acesso em: 10 jul. 2024.

UDDIN, Md Galal; NASH, Stephen; OLBERT, Agnieszka I. A review of water quality index models and their use for assessing surface water quality. **Ecological Indicators**, [s. l.], v. 122, p. 107218, 2021. Disponível em: Acesso em: 13 jul. 2024.

VEIGA, Marcello M.; FADINA, Omotayo. A review of the failed attempts to curb mercury use at artisanal gold mines and a proposed solution. **The Extractive Industries and Society**, [s. l.], v. 7, n. 3, p. 1135–1146, 2020. Disponível em: Acesso em: 13 jul. 2024.

WANG, Ping *et al.* Climate warming enhances chemical weathering in permafrost-dominated eastern Siberia. **The Science of the total environment**, [s. l.], v. 906, 2024. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/37774887/>. Acesso em: 10 jul. 2024.

WANG, Hong Quan *et al.* Remediation of a Magnesium-Contaminated Soil by Chemical Amendments and Leaching. **Land Degradation & Development**, [s. l.], v. 26, n. 6, p. 613–619, 2015. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ldr.2362>. Acesso em: 10 jul. 2024.

## APÊNDICES

APÊNDICE A- Informações quali-quantitativas dos pontos amostrados. Em “-”: dado não informado ou indisponível.

| Id. poço      | Coord. X | Coord. Y | Tipo do poço                      | Coleta C1 | Coleta C2 | Data instalação (anos) | Entrevistado         | Usuários (quem)                      | Quantid. usuários | Frequência uso | Tempo uso poço (anos) | Uso também rede geral |
|---------------|----------|----------|-----------------------------------|-----------|-----------|------------------------|----------------------|--------------------------------------|-------------------|----------------|-----------------------|-----------------------|
| LS01          | -53,8238 | -30,7764 | tubular                           | torneira  | torneira  | 3                      | proprietário         | proprietário e família               | 7                 | toda semana    | 3                     | não                   |
| LS02          | -53,8556 | -30,8044 | cacimba                           | torneira  |           | >20                    | proprietário         | proprietário                         | 1                 | toda semana    | >20                   | não                   |
| LS03          | -53,8617 | -30,8008 | cacimba                           | torneira  | torneira  | 20                     | funcionária/moradora | funcionária e família                | 3                 | toda semana    | 20                    | sim                   |
| LS04          | -53,9281 | -30,8358 | tubular                           | torneira  |           | 2                      | proprietário         | proprietário e família               | 3                 | toda semana    | 2                     | não                   |
| LS05          | -53,9163 | -30,8299 | tubular                           | torneira  |           | 4                      | funcionário          | funcionários                         | 10                | dias úteis     | 4                     | não                   |
| LS06          | -53,9074 | -30,8278 | cacimba                           | poço      |           | >100                   | Inquilino            | animais                              | -                 | toda semana    | 1                     | sim                   |
| LS07          | -53,8811 | -30,8523 | tubular                           | torneira  |           | 1                      | funcionário/morador  | funcionário e família, clientes      | 3 ou mais         | toda semana    | 1                     | não                   |
| LS07.1        | -53,8808 | -30,8517 | cacimba                           | torneira  |           | >20                    | funcionário/morador  | animais                              | -                 | toda semana    | >20                   | sim                   |
| LS08          | -53,8931 | -30,8479 | tubular                           | torneira  |           | 3                      | funcionário/morador  | funcionário e família                | 3                 | toda semana    | 3                     | não                   |
| LS09          | -53,9003 | -30,8287 | cacimba                           | poço      |           | 30                     | funcionário/morador  | funcionário e esposa, vizinhos       | 2 ou mais         | toda semana    | 30                    | não                   |
| LS10          | -53,9258 | -30,8019 | cacimba                           | torneira  |           | >2                     | funcionário/morador  | funcionário e esposa                 | 2 ou mais         | toda semana    | >2                    | não                   |
| LS11          | -53,9339 | -30,8026 | cacimba                           | torneira  | torneira  | 8                      | proprietário         | proprietário e esposa, funcionários  | 4                 | toda semana    | 8                     | não                   |
| LS12          | -53,9521 | -30,7829 | tubular                           | torneira  |           | 1                      | pai do proprietário  | funcionários                         | 5                 | dias úteis     | 1                     | não                   |
| LS13          | -53,9364 | -30,7729 | cacimba                           | poço      | torneira  | 49                     | proprietário         | proprietário e funcionários          | 6                 | toda semana    | 49                    | não                   |
| LS14          | -53,9109 | -30,7776 | cacimba                           | poço      | torneira  | >100                   | proprietário         | proprietário e esposa, funcionários  | 3                 | dias de semana | >70                   | não                   |
| LS15          | -53,9021 | -30,7676 | cacimba                           | torneira  |           | 50                     | proprietário         | proprietário e família               | 5 ou mais         | toda semana    | 50                    | não                   |
| LS16          | -53,8777 | -30,7548 | cacimba                           | poço      | torneira  | >8                     | proprietário         | proprietário e esposa, funcionários  | 2                 | toda semana    | >8                    | não                   |
| LS17          | -53,8538 | -30,8214 | cacimba                           | torneira  |           | 1                      | inquilino            | inquilino e família                  | 5                 | toda semana    | 1                     | não                   |
| LS18          | -53,8439 | -30,8139 | cacimba                           | torneira  |           | >100                   | inquilina            | inquilina e família                  | 8                 | toda semana    | 2                     | não                   |
| LS19          | -53,7558 | -30,7956 | tubular                           | torneira  |           | -                      | proprietário         | -                                    | -                 | -              | -                     | não                   |
| LS20          | -53,7889 | -30,8097 | tubular                           | torneira  | torneira  | 6                      | proprietário         | proprietário e família, funcionários | 8                 | toda semana    | 6                     | não                   |
| LS21          | -53,8549 | -30,8235 | tubular                           | torneira  |           | 2                      | vizinho              | proprietário e esposa                | 2                 | toda semana    | 2                     | não                   |
| LS22          | -53,9066 | -30,8129 | água superficial-rede de captação | -         |           | -                      | -                    | -                                    | -                 | -              | -                     | -                     |
| LS23          | -53,8683 | -30,8582 | cacimba                           | poço      | torneira  | >100                   | proprietário         | proprietário e esposa, funcionários  | 5 ou mais         | toda semana    | 68                    | não                   |
| LS24          | -53,7537 | -30,8536 | cacimba                           | poço      |           | >100                   | proprietário         | proprietário                         | 1                 | toda semana    | 64                    | sim                   |
| LS25          | -53,7799 | -30,8541 | tubular                           | torneira  |           | -                      | funcionário/morador  | funcionário e família                | 1 ou mais         | toda semana    | 1                     | não                   |
| LS26          | -53,8263 | -30,8506 | cacimba                           | torneira  |           | 2                      | proprietário         | proprietário e família               | 2                 | toda semana    | 2                     | não                   |
| LS27          | -53,8451 | -30,8455 | água sob veio sulfetado em mina   | -         |           | -                      | -                    | -                                    | -                 | -              | -                     | -                     |
| LS28          | -53,8998 | -30,8134 | tubular/amostra da rede geral     | torneira  |           | -                      | -                    | proprietárias e clientes             | 2 ou mais         | toda semana    |                       | sim                   |
| LS29          | -53,8867 | -30,7649 | cacimba                           | torneira  |           | 40                     | proprietário         | proprietário e família               | 3                 | toda semana    | 3                     | não                   |
| LS30          | -53,8213 | -30,8111 | água em galeria de minério        | galeria   | galeria   | -                      | funcionário          | funcionários                         | 5                 | dias úteis     |                       | não                   |
| LS31          | -53,9029 | -30,8038 | cacimba                           | poço      |           | 70                     | proprietário         | proprietário e família               | 4                 | toda semana    | 26                    | não                   |
| LS32          | -53,8311 | -30,8199 | cacimba                           | torneira  | torneira  | 60                     | proprietário         | funcionários e família               | 5                 | toda semana    | 2                     | não                   |
| Poço controle | -54,0585 | -30,7711 | cacimba                           | poço      |           | -                      | pai do proprietário  | funcionários                         | 4                 | dias úteis     |                       | não                   |

Continua...

APÊNDICE A- Informações qualiquantitativas dos pontos amostrados. Em “-”: dado não informados ou indisponível (continuação).

| Id. poço      | Elevação terreno (m) | NE (m) | h boca do poço (m) | h potenciom. (m) | Profund. total (m) | Materia l poço | Conservação poço (construtivo e tampa) | Bombe ando | Materia l caiza d'água | Material tubulação             | Uso para beber | Tratam. Periódico (qual)             | Frequência tratamento |
|---------------|----------------------|--------|--------------------|------------------|--------------------|----------------|----------------------------------------|------------|------------------------|--------------------------------|----------------|--------------------------------------|-----------------------|
| LS01          | 234                  | 50     | 0,8                | 184,8            | 138                | -              | boa                                    | sim        | polietileno            | cano pvc/mangueira polietileno | sim            | não                                  | não se aplica         |
| LS02          | 379                  | -      | -                  | -                | -                  | -              | péssima                                | sim        | -                      | -                              | sim            | não                                  | não se aplica         |
| LS03          | 385                  | 2      | 0,5                | 383,5            | 4                  | pedra          | regular                                | sim        | polietileno            | cano pvc/mangueira polietileno | sim            | ipoclorito de sódio (água sanitária) | não se aplica         |
| LS04          | 327                  | 20     | 0,5                | 307,5            | 100                | -              | boa                                    | sim        | -                      | -                              | sim            | não                                  | não se aplica         |
| LS05          | 358                  | 21     | 0,3                | 337,3            | 80                 | -              | boa                                    | sim        | -                      | -                              | sim            | não                                  | não se aplica         |
| LS06          | 334                  | -      | -                  | -                | -                  | -              | regular                                | sim        | -                      | -                              | não            | não                                  | não se aplica         |
| LS07          | 359                  | -      | -                  | -                | 160                | -              | bom                                    | sim        | -                      | -                              | sim            | não                                  | não se aplica         |
| LS07.1        | 356                  | -      | -                  | -                | -                  | -              | bom                                    | não        | -                      | -                              | não            | não                                  | não se aplica         |
| LS08          | 350                  | 1,52   | 0,5                | 348,98           | >150               | -              | bom                                    | sim        | -                      | -                              | sim            | não                                  | não se aplica         |
| LS09          | 346                  | 1      | -                  | -                | 2                  | -              | péssima                                | não        | -                      | -                              | sim            | não                                  | não se aplica         |
| LS10          | 365                  | -      | -                  | -                | -                  | -              | boa                                    | sim        | -                      | -                              | sim            | não                                  | não se aplica         |
| LS11          | 380                  | 0,5    | 0,5                | 380              | 1,5                | pedra          | regular                                | sim        | polietileno            | cano pvc/mangueira polietileno | sim            | não                                  | não se aplica         |
| LS12          | 395                  | -      | -                  | -                | 100                | -              | boa                                    | sim        | -                      | -                              | sim            | não                                  | não se aplica         |
| LS13          | 401                  | 0,4    | 0,6                | 401,2            | 2                  | pedra          | boa                                    | sim        | polietileno            | cano pvc/mangueira polietileno | sim            | ipoclorito de sódio (água sanitária) | trimestral            |
| LS14          | 385                  | 3,4    | 1                  | 382,6            | 7,3                | pedra          | regular                                | sim        | polietileno            | cano pvc/mangueira polietileno | sim            | não                                  | não se aplica         |
| LS15          | 386                  | -      | -                  | -                | -                  | -              | regular                                | sim        | -                      | -                              | sim            | não                                  | não se aplica         |
| LS16          | 289                  | 0,5    | 0,5                | 289              | 2                  | pedra          | regular                                | sim        | polietileno            | cano pvc/mangueira polietileno | sim            | não                                  | não se aplica         |
| LS17          | 374                  | -      | -                  | -                | -                  | -              | péssima                                | sim        | -                      | -                              | sim            | não                                  | não se aplica         |
| LS18          | 359                  | 1      | -                  | -                | 2                  | -              | regular                                | sim        | -                      | -                              | sim            | não                                  | não se aplica         |
| LS19          | 230                  | -      | -                  | -                | -                  | -              | boa                                    | sim        | -                      | -                              | sim            | -                                    | -                     |
| LS20          | 299                  | 20     | 0,5                | 279,5            | 48                 | -              | boa                                    | sim        | polietileno            | cano pvc/mangueira polietileno | sim            | não                                  | não se aplica         |
| LS21          | 336                  | -      | -                  | -                | -                  | -              | boa                                    | sim        | -                      | -                              | sim            | não                                  | não se aplica         |
| LS22          | 262                  | -      | -                  | -                | -                  | -              | -                                      | -          | -                      | -                              | -              | -                                    | -                     |
| LS23          | 351                  | 2,1    | 0,7                | 349,6            | 3                  | pedra          | regular                                | sim        | polietileno            | cano pvc/mangueira polietileno | sim            | não                                  | não se aplica         |
| LS24          | 254                  | 0,4    | 0,4                | 254              | 0,4                | -              | regular                                | sim        | -                      | -                              | sim            | não                                  | não se aplica         |
| LS25          | 261                  | -      | -                  | -                | -                  | -              | boa                                    | sim        | -                      | -                              | sim            | não                                  | não se aplica         |
| LS26          | 243                  | 3      | 3                  | 243              | 2                  | -              | boa                                    | sim        | -                      | -                              | não            | não                                  | não se aplica         |
| LS27          | 234                  | -      | -                  | -                | -                  | -              | -                                      | -          | -                      | -                              | -              | -                                    | -                     |
| LS28          | 267                  | -      | -                  | -                | -                  | -              | boa                                    | sim        | -                      | -                              | sim            | -                                    | -                     |
| LS29          | 297                  | 7,4    | 0,5                | 290,1            | 9,2                | -              | boa                                    | sim        | -                      | -                              | sim            | ipoclorito de sódio (água sanitária) | semestral             |
| LS30          | 252                  | -      | -                  | -                | 2                  | -              | péssima                                | sim        | polietileno            | cano pvc/mangueira polietileno | não            | não                                  | não se aplica         |
| LS31          | 314                  | 1      | -                  | -                | 2                  | -              | péssima                                | sim        | -                      | -                              | sim            | não                                  | não se aplica         |
| LS32          | 335                  | -      | -                  | -                | -                  | pedra          | regular                                | sim        | polietileno            | cano pvc/mangueira polietileno | sim            | não                                  | não se aplica         |
| Poço controle | 435                  | 1      | -                  | -                | 2                  | -              | regular                                | não        | -                      | -                              | não            | não                                  | não se aplica         |

Continua...

APÊNDICE A- Informações qualiquantitativas dos pontos amostrados. Em “-”: dado não informados ou indisponível (continuação).

| Id. poço      | Tratam. beber (ferve, filtra) | Uso doméstico (qual) | Criação animais (quais)                | Animais bebem água | Consumo dos animais | Ativ. agrícola (qual)           | Consumo ativ. agrícola | Uso água poço irrigação/regia | Defensivo agrícola (tipo)  | Fertilizante (tipo) |
|---------------|-------------------------------|----------------------|----------------------------------------|--------------------|---------------------|---------------------------------|------------------------|-------------------------------|----------------------------|---------------------|
| LS01          | não                           | geral                | gado                                   | sim                | sim                 | pastagem                        | não se aplica          | não                           | não                        | não                 |
| LS02          | não                           | geral                | galinha                                | sim                | sim                 | horta (alface, couve, tomate)   | sim                    | sim                           | não                        | não                 |
| LS03          | não                           | geral                | não                                    | não se aplica      | não se aplica       | não                             | não se aplica          | não se aplica                 | não                        | não                 |
| LS04          | não                           | geral                | gado, ovelha                           | não                | sim                 | pastagem                        | não se aplica          | não                           | não                        | não                 |
| LS05          | não                           | geral                | gado, ovelha, cavalo                   | sim                | sim                 | soja, pastagem, milheto         | sim                    | sim                           | herbicidas e outros        | NPK                 |
| LS06          | não                           | não                  | gado                                   | sim                | sim                 | não                             | não se aplica          | não se aplica                 | não                        | não                 |
| LS07          | não                           | geral                | gado, ovelha, cavalo                   | não                | sim                 | pastagem, pomar, horta          | sim                    | não                           | não                        | NPK                 |
| LS07.1        | não                           | não                  | gado, ovelha, cavalo                   | não                | sim                 | pastagem, pomar, horta          | sim                    | sim                           | não                        | NPK                 |
| LS08          | não                           | geral                | gado, ovelha, porco, cavalo            | sim                | sim                 | pastagem, horta                 | sim                    | sim                           | não                        | não                 |
| LS09          | não                           | geral                | ovelha                                 | sim                | sim                 | pastagem, horta                 | sim                    | sim                           | não                        | não                 |
| LS10          | não                           | geral                | gado, cavalo                           | não                | não                 | pastagem                        | não se aplica          | não                           | não                        | não                 |
| LS11          | não                           | geral                | o, ovelha, porco, galinha, marreco, ca | sim                | sim                 | pastagem, horta                 | sim                    | sim                           | não                        | não                 |
| LS12          | não                           | geral                | gado, ovelha, galinha, cavalo          | sim                | sim                 | pastagem                        | não se aplica          | não                           | -                          | não                 |
| LS13          | não                           | geral                | gado, ovelha, cavalo                   | não                | sim                 | pastagem                        | não se aplica          | não                           | não                        | não                 |
| LS14          | não                           | geral                | gado, ovelha, porco, galinha           | não                | sim                 | pastagem, horta, folhagens      | sim                    | sim                           | não                        | não                 |
| LS15          | não                           | geral                | gado                                   | sim                | sim                 | pastagem                        | não se aplica          | não                           | não                        | não                 |
| LS16          | não                           | geral                | gado, ovelha                           | não                | sim                 | pastagem                        | não se aplica          | não                           | não                        | não                 |
| LS17          | não                           | geral                | vacas leiteiras                        | sim                | não                 | pastagem, milho                 | sim                    | não                           | secante                    | NPK                 |
| LS18          | não                           | geral                | gado                                   | sim                | não                 | pastagem                        | não se aplica          | não                           | não                        | não                 |
| LS19          |                               | geral                | gado                                   | sim                | sim                 | pastagem                        | não se aplica          | não                           | não                        | não                 |
| LS20          | não                           | geral                | cavalo                                 | sim                | não                 | pastagem, horta                 | sim                    | sim                           | não                        | não                 |
| LS21          | não                           | geral                | gado, galinha, porco                   | sim                | sim                 | pastagem, horta, milho, abobora | sim                    | sim                           |                            | NPK                 |
| LS22          |                               | -                    | -                                      | -                  | -                   | -                               | -                      | -                             | -                          | -                   |
| LS23          | não                           | geral                | gado, ovelha                           | sim                | sim                 | pastagem                        | não se aplica          | não                           | não                        | não                 |
| LS24          | ferve                         | não                  | gado, ovelha                           | sim                | sim                 | pastagem, milho                 | sim                    | não                           | não                        | NPK                 |
| LS25          | não                           | geral                | gado, ovelha, galinha, cabrito         | sim                | sim                 | pastagem, milheto               | sim                    | sim                           | não                        | NPK                 |
| LS26          |                               | geral                | gado, ovelha, galinha, cabrito, cavalo | sim                | sim                 | pastagem, soja                  | sim                    | não                           | não                        | NPK                 |
| LS27          |                               | -                    | gados, cavalo                          | -                  | -                   | -                               | -                      | -                             | -                          | -                   |
| LS28          | não                           | geral                | não                                    | não se aplica      | não se aplica       | não                             | não se aplica          | não se aplica                 | não                        | não                 |
| LS29          | não                           | geral                | gado, ovelha                           | não                | sim                 | pastagem                        | não se aplica          | não                           | não                        | não                 |
| LS30          | não                           | geral                | gado, cavalo                           | sim                | não                 | pastagem, soja, aveia           | não                    | não                           | glifosato, paraquat, 2,4-D | NPK                 |
| LS31          | não                           | geral                | não                                    | não se aplica      | não se aplica       | horta (alface, couve, tomate)   | sim                    | sim                           | não                        | não                 |
| LS32          | não                           | geral                | gado, ovelha, galinha                  | sim                | não                 | pastagem                        | não se aplica          | não                           | não                        | não                 |
| Poço controle | -                             | geral                | gado, ovelha, galinha, cavalo          | sim                | sim                 | pastagem                        | não se aplica          | não                           | não sabe dizer             | não                 |

Continua...

APÊNDICE A- Informações qualitativas dos pontos amostrados. Em “-”: dado não informado ou indisponível (continuação).

| Id. poço      | Uso solo entorno (qual) | Aquífero (tipo)      | Distância ativ. mineira (km) | Geologia                                              | Litotipo predominante                                 | Solo EMBRAPA/textura           | Análises físico-químicas anteriores |
|---------------|-------------------------|----------------------|------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| LS01          | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 1,8                          | Fm. Hilário Fácies Vulcânica                          | desito, pirita, calcopirita, galena, blenda, arsenopi | chernossolo/muito argilosa     | não                                 |
| LS02          | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 1,2                          | Complexo Intrusivo Lavras do Sul (Fácies Núcleo)      | granodiorito, monzogranito                            | argissolo/argilosa cascalhenta | não                                 |
| LS03          | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 1,7                          | Complexo Intrusivo Lavras do Sul (Fácies Núcleo)      | granodiorito, monzogranito                            | argissolo/argilosa cascalhenta | sim/não possui                      |
| LS04          | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 0                            | Complexo Intrusivo Lavras do Sul (Fácies Núcleo)      | granodiorito, monzogranito                            | argissolo/argilosa cascalhenta | não                                 |
| LS05          | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 0                            | Complexo Intrusivo Lavras do Sul (Fácies Núcleo)      | granodiorito, monzogranito                            | argissolo/argilosa cascalhenta | não                                 |
| LS06          | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 1                            | Complexo Intrusivo Lavras do Sul (Fácies Núcleo)      | granodiorito, monzogranito                            | argissolo/argilosa cascalhenta | não                                 |
| LS07          | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 3,32                         | Complexo Intrusivo Lavras do Sul (Fácies Núcleo)      | granodiorito, monzogranito                            | argissolo/argilosa cascalhenta | não                                 |
| LS07.1        | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 3,32                         | Complexo Intrusivo Lavras do Sul (Fácies Núcleo)      | granodiorito, monzogranito                            | argissolo/argilosa cascalhenta | não                                 |
| LS08          | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 3,9                          | Complexo Intrusivo Lavras do Sul (Fácies Núcleo)      | granodiorito, monzogranito                            | argissolo/argilosa cascalhenta | não                                 |
| LS09          | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 1,1                          | Complexo Intrusivo Lavras do Sul (Fácies Núcleo)      | granodiorito, monzogranito                            | argissolo/argilosa cascalhenta | não                                 |
| LS10          | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 0                            | Complexo Intrusivo Lavras do Sul (Fácies Núcleo)      | granodiorito, monzogranito                            | argissolo/argilosa cascalhenta | não                                 |
| LS11          | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 0                            | Complexo Intrusivo Lavras do Sul (Fácies Núcleo)      | granodiorito, monzogranito                            | argissolo/argilosa cascalhenta | não                                 |
| LS12          | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 2,8                          | Granito Jaguari                                       | biotita sienogranito/monzogranito                     | argissolo/argilosa cascalhenta | não                                 |
| LS13          | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 3                            | Complexo Intrusivo Lavras do Sul (Fácies Periféricas) | granito alcalino                                      | argissolo/argilosa cascalhenta | não                                 |
| LS14          | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 1,5                          | Complexo Intrusivo Lavras do Sul (Fácies Núcleo)      | granodiorito, monzogranito                            | argissolo/argilosa cascalhenta | não                                 |
| LS15          | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 3,2                          | Complexo Intrusivo Lavras do Sul (Fácies Núcleo)      | granodiorito, monzogranito                            | argissolo/argilosa cascalhenta | não                                 |
| LS16          | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 0                            | Monzonito                                             | quartzo preenchidos por sulfetos/carbonatos           | neossolo/média cascalhenta     | não                                 |
| LS17          | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 0,8                          | Complexo Intrusivo Lavras do Sul (Fácies Núcleo)      | granodiorito, monzogranito                            | neossolo/média cascalhenta     | não                                 |
| LS18          | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 0                            | Complexo Intrusivo Lavras do Sul (Fácies Núcleo)      | granodiorito, monzogranito                            | argissolo/argilosa cascalhenta | não                                 |
| LS19          | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 5,4                          | Fm. Santa Fé                                          | arenitos, conglomerados vulcânicos                    | neossolo/média cascalhenta     | não                                 |
| LS20          | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 1,9                          | Fm. Hilário Fácies Conglomeráticas (vulcano-clástica) | andesito, tufos                                       | neossolo/média cascalhenta     | sim/não possui mai                  |
| LS21          | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 1,1                          | Complexo Intrusivo Lavras do Sul (Fácies Núcleo)      | granodiorito, monzogranito                            | argissolo/argilosa cascalhenta | não                                 |
| LS22          | -                       | fraturado/cristalino | 0                            | Complexo Intrusivo Lavras do Sul (Fácies Núcleo)      | granodiorito, monzogranito                            | neossolo/média cascalhenta     | -                                   |
| LS23          | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 2,2                          | Complexo Intrusivo Lavras do Sul (Fácies Núcleo)      | granodiorito, monzogranito                            | argissolo/argilosa cascalhenta | não                                 |
| LS24          | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 5,9                          | Fm. Hilário Fácies Vulcânica                          | desito, pirita, calcopirita, galena, blenda, arsenopi | neossolo/média cascalhenta     | não                                 |
| LS25          | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 3,5                          | Fm. Hilário Fácies Vulcânica                          | desito, pirita, calcopirita, galena, blenda, arsenopi | chernossolo/muito argilosa     | não                                 |
| LS26          | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 1,6                          | Fm. Hilário Fácies Vulcânica                          | desito, pirita, calcopirita, galena, blenda, arsenopi | argissolo/argilosa cascalhenta | não                                 |
| LS27          | -                       | fraturado/cristalino | 0                            | Complexo Intrusivo Lavras do Sul (Fácies Periféricas) | granito alcalino                                      | neossolo/média cascalhenta     | -                                   |
| LS28          | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 0                            | Complexo Intrusivo Lavras do Sul (Fácies Núcleo)      | granodiorito, monzogranito                            | neossolo/média cascalhenta     | não                                 |
| LS29          | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 3,8                          | Complexo Intrusivo Lavras do Sul (Fácies Núcleo)      | granodiorito, monzogranito                            | argissolo/argilosa cascalhenta | não                                 |
| LS30          | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 0                            | Fm. Hilário Fácies Vulcânica                          | desito, pirita, calcopirita, galena, blenda, arsenopi | neossolo/média cascalhenta     | não                                 |
| LS31          | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 0                            | Complexo Intrusivo Lavras do Sul (Fácies Núcleo)      | granodiorito, monzogranito                            | neossolo/média cascalhenta     | não                                 |
| LS32          | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 0                            | Fm. Hilário Fácies Vulcânica                          | andesito                                              | neossolo/média cascalhenta     | não                                 |
| Poço controle | idem ativ. agrícola     | fraturado/cristalino | 10                           | -                                                     | -                                                     | -                              | não                                 |

Continua...

APÊNDICE A- Informações quali-quantitativas dos pontos amostrados. Em “-”: dado não informado ou indisponível (continuação).

| Id. poço      | Análises físico-químicas anteriores | DRX (pó total)                                        | DRX (orientadas)                       | Observações                                                                                                                    |
|---------------|-------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| LS01          | não                                 | quartzo, oligoclasio e moscovita                      | clorita e biotita                      |                                                                                                                                |
| LS02          | não                                 |                                                       |                                        |                                                                                                                                |
| LS03          | sim/não possui                      | quartzo e ortoclasio                                  | não foram identificados filossilicatos | “poço-indústria” da EMATEUR, para fazer merenda escolar e uso doméstico                                                        |
| LS04          | não                                 |                                                       |                                        |                                                                                                                                |
| LS05          | não                                 |                                                       |                                        |                                                                                                                                |
| LS06          | não                                 |                                                       |                                        |                                                                                                                                |
| LS07          | não                                 |                                                       |                                        |                                                                                                                                |
| LS07.1        | não                                 |                                                       |                                        |                                                                                                                                |
| LS08          | não                                 |                                                       |                                        |                                                                                                                                |
| LS09          | não                                 |                                                       |                                        | todos usam esse poço retirando água direto do balde                                                                            |
| LS10          | não                                 |                                                       |                                        |                                                                                                                                |
| LS11          | não                                 | quartzo, oligoclasio e ortoclasio                     | clorita                                |                                                                                                                                |
| LS12          | não                                 |                                                       |                                        |                                                                                                                                |
| LS13          | não                                 | quartzo, ortoclasio e albita                          | clorita                                |                                                                                                                                |
| LS14          | não                                 | quartzo, ortoclasio, bornita e albita                 | clorita e biotita                      |                                                                                                                                |
| LS15          | não                                 |                                                       |                                        |                                                                                                                                |
| LS16          | não                                 | quartzo, oligoclasio e ortoclasio                     | não foram identificados filossilicatos |                                                                                                                                |
| LS17          | não                                 |                                                       |                                        |                                                                                                                                |
| LS18          | não                                 |                                                       |                                        |                                                                                                                                |
| LS19          | não                                 |                                                       |                                        |                                                                                                                                |
| LS20          | sim/não possui mais                 | quartzo, oligoclasio e ortoclasio                     | clorita e biotita                      | nunca analisou cátions, apenas ânions (não possui mais os resultados)                                                          |
| LS21          | não                                 |                                                       |                                        |                                                                                                                                |
| LS22          | -                                   |                                                       |                                        | água do Rio Camaquã, onde é realizada a captação da rede municipal de abastecimento                                            |
| LS23          | não                                 | quartzo e anortita                                    | não foram identificados filossilicatos |                                                                                                                                |
| LS24          | não                                 |                                                       |                                        |                                                                                                                                |
| LS25          | não                                 |                                                       |                                        |                                                                                                                                |
| LS26          | não                                 |                                                       |                                        |                                                                                                                                |
| LS27          | -                                   |                                                       |                                        | água superficial sob veio de quartzo sulfetado em mina de Au abandonada, para controle composição água sob veios mineralizados |
| LS28          | não                                 |                                                       |                                        | poço de uma pousada da rede de abastecimento                                                                                   |
| LS29          | não                                 |                                                       |                                        |                                                                                                                                |
| LS30          | não                                 | quartzo, magnetita e moscovita                        | ilita-montmorilonita                   | água aflorante dentro de antiga galeria de minério; bombeada por mangueira de PVC para casa de funcionários                    |
| LS31          | não                                 |                                                       |                                        |                                                                                                                                |
| LS32          | não                                 | Tridimita (quartzo), montmorilonita, bornita e albita | clorita e biotita                      |                                                                                                                                |
| Poço controle | não                                 |                                                       |                                        | “poço-controle”, fora do perímetro DALS; não é considerado nas análises dos resultados                                         |

Fonte: elaborado pela autora (2024).

## APÊNDICE B- Hidroquímica completa do campo 1, incluindo duplicatas. Em mg/L.

| <i>Id.<br/>po<br/>ço</i> | <i>Ti<br/>po<br/>poço</i> | <i>Da<br/>ta</i> | <i>Horá<br/>rio</i> | <i>T.<br/>Ág<br/>ua<br/>°C</i> | <i>CE<br/>(µS/c<br/>m)</i> | <i>p<br/>H</i> | <i>TDS</i> | <i>HC<br/>O<sub>3</sub><sup>-</sup></i> | <i>Cl<sup>-</sup></i> | <i>NO<br/>3<sup>-</sup></i> | <i>SO<sub>4</sub><br/>2-</i> | <i>Al</i>   | <i>Ba</i>  | <i>Ca</i>   | <i>Cu</i>  | <i>Cr</i> | <i>Fe</i>  | <i>K</i>   | <i>Mn</i>  | <i>Na</i>   | <i>Ni</i>  | <i>Zn</i>  | <i>Hg</i> | <i>Mg</i>   | <i>As</i> | <i>Cd</i> | <i>Pb</i> |
|--------------------------|---------------------------|------------------|---------------------|--------------------------------|----------------------------|----------------|------------|-----------------------------------------|-----------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------|------------|-------------|------------|-----------|------------|------------|------------|-------------|------------|------------|-----------|-------------|-----------|-----------|-----------|
| <i>LS<br/>01</i>         | Tubul<br>ar               | 26/<br>dez       | 15:4<br>6           | 24,<br>9                       | 234                        | 5              | 154,<br>44 | 253                                     | 1,9<br>9              | 0,7<br>1                    | 5,6                          | <L.Q        | 0,35<br>68 | 50,99<br>01 | 0,00<br>39 | <L.<br>Q  | <L.<br>Q   | 8,90<br>29 | <L.<br>Q   | 30,42<br>19 | 0,00<br>00 | 0,00<br>86 | <L.<br>Q  | 19,25<br>20 | <L.<br>Q  | <L.<br>Q  | 0,0<br>07 |
| <i>LS<br/>02</i>         | Caci<br>mba               | 26/<br>dez       | 17:2<br>0           | 30,<br>6                       | 53                         | 5,<br>7        | 34,9<br>8  |                                         |                       |                             |                              | <L.Q        | <L.<br>Q   | <L.Q        | <L.<br>Q   | <L.<br>Q  | <L.<br>Q   | <L.<br>Q   | <L.<br>Q   | 0,000<br>0  | <L.<br>Q   | <L.<br>Q   | <L.<br>Q  | 1,065<br>0  | <L.<br>Q  | <L.<br>Q  | <L.<br>Q  |
| <i>LS<br/>03</i>         | Caci<br>mba               | 27/<br>dez       | 09:4<br>0           | 22,<br>6                       | 35                         | 4,<br>6        | 23,1       | 24                                      | 1,7<br>3              | 5,0<br>7                    | 0,5                          | 0,157<br>39 | 0,09<br>68 | 4,286<br>0  | 0,01<br>03 | <L.<br>Q  | 0,14<br>38 | 1,97<br>92 | 0,00<br>59 | 5,238<br>1  | <L.<br>Q   | 0,02<br>69 | <L.<br>Q  | 0,897<br>9  | <L.<br>Q  | <L.<br>Q  | <L.<br>Q  |
| <i>LS<br/>04</i>         | Tubul<br>ar               | 27/<br>dez       | 10:4<br>0           | 24,<br>1                       | 85                         | 5              | 56,1       |                                         |                       |                             |                              | 0,035<br>02 | 0,08<br>42 | 18,25<br>97 | <L.<br>Q   | <L.<br>Q  | 0,05<br>53 | <L.<br>Q   | 0,00<br>16 | 11,90<br>85 | <L.<br>Q   | 0,01<br>96 | <L.<br>Q  | 3,967<br>3  | <L.<br>Q  | <L.<br>Q  | <L.<br>Q  |
| <i>LS<br/>05</i>         | Tubul<br>ar               | 27/<br>dez       | 10:5<br>8           | 25,<br>7                       | 109                        | 4,<br>9        | 71,9<br>4  |                                         |                       |                             |                              | <L.Q        | 0,06<br>32 | 30,62<br>22 | <L.<br>Q   | <L.<br>Q  | <L.<br>Q   | <L.<br>Q   | 0,00<br>14 | 14,17<br>65 | <L.<br>Q   | 0,00<br>80 | <L.<br>Q  | 4,834<br>0  | <L.<br>Q  | <L.<br>Q  | <L.<br>Q  |
| <i>LS<br/>06</i>         | Caci<br>mba               | 27/<br>dez       | 11:2<br>3           | 24,<br>7                       | 47                         | 4,<br>9        | 31,0<br>2  |                                         |                       |                             |                              | 0,772<br>92 | 0,17<br>33 | 7,653<br>9  | <L.<br>Q   | <L.<br>Q  | 0,37<br>84 | 1,80<br>38 | 0,00<br>69 | 9,784<br>7  | <L.<br>Q   | 0,00<br>93 | <L.<br>Q  | 1,911<br>3  | <L.<br>Q  | <L.<br>Q  | <L.<br>Q  |
| <i>LS<br/>07</i>         | Tubul<br>ar               | 27/<br>dez       | 12:4<br>8           | 22,<br>9                       | 150                        | 5,<br>3        | 99         |                                         |                       |                             |                              | 0,046<br>30 | 0,05<br>45 | 38,43<br>08 | <L.<br>Q   | <L.<br>Q  | 0,05<br>13 | <L.<br>Q   | 0,00<br>40 | 12,28<br>97 | <L.<br>Q   | 0,04<br>83 | <L.<br>Q  | 2,168<br>1  | <L.<br>Q  | 0,0<br>01 | <L.<br>Q  |
| <i>LS<br/>07.<br/>1</i>  | cacim<br>ba               | 27/<br>dez       | 12:5<br>5           | 25,<br>8                       | 39                         | 5              | 25,7<br>4  |                                         |                       |                             |                              | 0,691<br>24 | 0,05<br>15 | 6,702<br>3  | <L.<br>Q   | <L.<br>Q  | 0,38<br>92 | 1,16<br>64 | 0,00<br>24 | 4,835<br>0  | <L.<br>Q   | 0,01<br>01 | <L.<br>Q  | 1,376<br>8  | <L.<br>Q  | <L.<br>Q  | <L.<br>Q  |
| <i>LS<br/>08</i>         | Tubul<br>ar               | 27/<br>dez       | 13:5<br>9           | 28,<br>7                       | 78                         | 5,<br>1        | 51,4<br>8  | 36,<br>1                                | 10,<br>3              | 3,3<br>3                    | 2,2                          | 0,367<br>76 | 0,08<br>42 | 8,475<br>0  | <L.<br>Q   | <L.<br>Q  | 0,18<br>93 | <L.<br>Q   | 0,00<br>87 | 8,822<br>3  | <L.<br>Q   | 0,00<br>84 | <L.<br>Q  | 2,465<br>2  | <L.<br>Q  | <L.<br>Q  | <L.<br>Q  |
| <i>LS<br/>09</i>         | Caci<br>mba               | 27/<br>dez       | 14:4<br>0           | 23,<br>1                       | 48                         | 5              | 31,6<br>8  | 24,<br>7                                | 3,2<br>4              | 11,<br>8                    | 2,6                          | 1,406<br>14 | 0,15<br>27 | 6,936<br>9  | <L.<br>Q   | <L.<br>Q  | 0,46<br>64 | 1,91<br>57 | 0,00<br>46 | 6,158<br>8  | <L.<br>Q   | 0,02<br>09 | <L.<br>Q  | 1,446<br>0  | <L.<br>Q  | <L.<br>Q  | <L.<br>Q  |
| <i>LS<br/>10</i>         | Caci<br>mba               | 27/<br>dez       | 16:0<br>8           | 28,<br>5                       | 63                         | 5,<br>4        | 41,5<br>8  |                                         |                       |                             |                              | 0,766<br>05 | 0,07<br>00 | 5,556<br>8  | <L.<br>Q   | <L.<br>Q  | 0,36<br>56 | <L.<br>Q   | 0,00<br>26 | 7,789<br>2  | <L.<br>Q   | 0,01<br>04 | <L.<br>Q  | 1,444<br>6  | <L.<br>Q  | <L.<br>Q  | <L.<br>Q  |
| <i>LS<br/>11</i>         | cacim<br>ba               | 27/<br>dez       | 16:4<br>9           | 24,<br>6                       | 35                         | 5,<br>2        | 23,1       | 23                                      | 4,4<br>2              | 8,6                         | 1,6                          | 0,236<br>63 | 0,11<br>19 | 5,450<br>5  | <L.<br>Q   | <L.<br>Q  | 0,14<br>43 | 1,19<br>30 | 0,00<br>34 | 6,805<br>1  | <L.<br>Q   | 0,02<br>13 | <L.<br>Q  | 1,378<br>3  | <L.<br>Q  | <L.<br>Q  | <L.<br>Q  |
| <i>LS<br/>11<br/>D</i>   |                           |                  |                     |                                |                            |                |            |                                         |                       |                             |                              | 0,197<br>70 | 0,11<br>30 | 5,466<br>1  | <L.<br>Q   | <L.<br>Q  | 0,13<br>78 | 1,21<br>78 | 0,00<br>32 | 6,865<br>1  | <L.<br>Q   | 0,02<br>13 | <L.<br>Q  | 1,390<br>1  | <L.<br>Q  | <L.<br>Q  | <L.<br>Q  |
| <i>LS<br/>12</i>         | Tubul<br>ar               | 28/d<br>ez       | 09:1<br>2           | 20,<br>3                       | 57                         | 5,<br>6        | 37,6<br>2  |                                         |                       |                             |                              | 0,074<br>02 | 0,11<br>48 | 9,066<br>1  | <L.<br>Q   | <L.<br>Q  | 0,05<br>35 | <L.<br>Q   | 0,00<br>39 | 10,37<br>84 | <L.<br>Q   | 0,17<br>73 | <L.<br>Q  | 1,488<br>4  | <L.<br>Q  | <L.<br>Q  | <L.<br>Q  |
| <i>LS<br/>12<br/>D</i>   |                           |                  |                     |                                |                            |                |            |                                         |                       |                             |                              | 0,099<br>88 | 0,11<br>55 | 9,031<br>8  | <L.<br>Q   | <L.<br>Q  | 0,07<br>03 | <L.<br>Q   | 0,00<br>40 | 10,37<br>56 | <L.<br>Q   | 0,17<br>15 | <L.<br>Q  | 1,500<br>6  | <L.<br>Q  | <L.<br>Q  | <L.<br>Q  |

Continua...

## APÊNDICE B- Hidroquímica completa do campo 1, incluindo duplicatas. Em mg/L (continuação).

| <i>Id. poço</i> | <i>Ti poço</i> | <i>Data</i> | <i>Horário</i> | <i>T. Água °C</i> | <i>CE (µS/cm)</i> | <i>pH</i> | <i>TDS</i> | <i>HC O<sub>3</sub><sup>-</sup></i> | <i>Cl<sup>-</sup></i> | <i>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></i> | <i>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i> | <i>Al</i> | <i>Ba</i> | <i>Ca</i> | <i>Cu</i> | <i>Cr</i> | <i>Fe</i> | <i>K</i> | <i>Mn</i> | <i>Na</i> | <i>Ni</i> | <i>Zn</i> | <i>Hg</i> | <i>Mg</i> | <i>As</i> | <i>Cd</i> | <i>Pb</i> |
|-----------------|----------------|-------------|----------------|-------------------|-------------------|-----------|------------|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| LS 13           | Caci mba       | 28/dez      | 11:15          | 20,4              | 56                | 4,9       | 36,96      | 19                                  | 5,11                  | 8,78                              | 4,39                               | 0,13640   | 0,1157    | 4,5409    | <L. Q     | <L. Q     | 0,1032    | 4,5701   | 0,0030    | 5,5452    | <L. Q     | 0,0321    | <L. Q     | 1,5578    | <L. Q     | <L. Q     | <L. Q     |
| LS 14           | Caci mba       | 28/dez      | 12:24          | 19,3              | 162               | 5,4       | 106,92     | 122                                 | 4,46                  | 14,5                              | 8,9                                | 0,08751   | 0,2446    | 25,0361   | <L. Q     | <L. Q     | 0,0640    | 4,4785   | 0,0007    | 6,4994    | <L. Q     | 0,0141    | <L. Q     | 12,8939   | <L. Q     | <L. Q     | <L. Q     |
| LS 15           | Caci mba       | 28/dez      | 14:42          | 22,3              | 41                | 6,6       | 27,06      |                                     |                       |                                   |                                    | 0,08138   | 0,0699    | 3,6294    | <L. Q     | <L. Q     | 0,4769    | 1,4389   | 0,0248    | 4,8233    | <L. Q     | 0,0142    | <L. Q     | 1,2942    | <L. Q     | <L. Q     | <L. Q     |
| LS 16           | Caci mba       | 28/dez      | 15:28          | 21,4              | 151               | 6,2       | 99,66      | 144                                 | 1,25                  | 1,04                              | 4,28                               | 0,05186   | 0,2523    | 31,5578   | <L. Q     | <L. Q     | <L. Q     | <L. Q    | 0,0012    | 11,4534   | <L. Q     | 0,0075    | <L. Q     | 5,8787    | <L. Q     | 0,013     | <L. Q     |
| LS 17           | Caci mba       | 28/dez      | 16:49          | 24,7              | 50                | 6,1       | 33         | 24,9                                | 2,5                   | 3,77                              | 0,53                               | 0,42141   | 0,0758    | 4,3774    | <L. Q     | <L. Q     | 0,8544    | 3,5959   | 0,0198    | 3,7035    | <L. Q     | 0,0104    | <L. Q     | 1,3415    | <L. Q     | <L. Q     | <L. Q     |
| LS 17 D         |                |             |                |                   |                   |           |            |                                     |                       |                                   |                                    | 0,67705   | 0,0761    | 4,3546    | <L. Q     | <L. Q     | 0,9295    | 3,4948   | 0,0230    | 3,6818    | <L. Q     | 0,0106    | <L. Q     | 1,3420    | <L. Q     | <L. Q     | <L. Q     |
| LS 18           | Caci mba       | 28/dez      | 17:27          | 24,2              | 42                | 6,2       | 27,72      |                                     |                       |                                   |                                    | 0,23389   | 0,0236    | 3,5066    | <L. Q     | <L. Q     | 0,1877    | <L. Q    | 0,0073    | 6,0858    | <L. Q     | 0,0113    | <L. Q     | 0,9124    | <L. Q     | <L. Q     | <L. Q     |
| LS 19           | Tubular        | 29/dez      | 09:40          | 25,8              | 307               | 4,1       | 202,62     |                                     |                       |                                   |                                    | <L. Q     | 0,5058    | 61,2960   | <L. Q     | <L. Q     | <L. Q     | <L. Q    | 0,0004    | 28,6639   | <L. Q     | 0,0324    | <L. Q     | 10,6485   | <L. Q     | 0,009     | <L. Q     |
| LS 20           | Tubular        | 29/dez      | 10:30          | 24,5              | 354               | 4,7       | 233,64     |                                     |                       |                                   |                                    | <L. Q     | 0,3326    | 53,6714   | <L. Q     | <L. Q     | <L. Q     | 0,9607   | 0,0006    | 21,0323   | <L. Q     | 0,1177    | <L. Q     | 19,8211   | <L. Q     | 0,003     | <L. Q     |
| LS 21           | Tubular        | 29/dez      | 12:38          | 26,2              | 53                | 4,4       | 34,98      |                                     |                       |                                   |                                    | 0,33991   | 0,0250    | 3,7745    | <L. Q     | <L. Q     | 0,1666    | 1,1724   | 0,0019    | 7,2017    | <L. Q     | 0,0103    | <L. Q     | 1,2405    | <L. Q     | <L. Q     | <L. Q     |
| LS 22           | Superficial    | 29/dez      | 12:50          | 27,4              | 62                | 5         | 40,92      | 46,7                                | 3,55                  | 1,29                              | 1,49                               | 0,14211   | 0,0536    | 8,1192    | <L. Q     | <L. Q     | 0,4986    | 1,3589   | 0,0440    | 6,1037    | <L. Q     | 0,0112    | <L. Q     | 3,3914    | <L. Q     | <L. Q     | <L. Q     |
| LS 23           | Caci mba       | 29/dez      | 14:18          | 21,5              | 62                | 4,4       | 40,92      | 12,6                                | 11,6                  | 4,27                              | 2,85                               | 1,13944   | 0,0605    | 2,3895    | <L. Q     | <L. Q     | 0,8540    | 2,2409   | 0,0061    | 9,3608    | <L. Q     | 0,0655    | <L. Q     | 0,9977    | <L. Q     | 0,009     | 0,001     |

Continua...

APÊNDICE B- Hidroquímica completa do campo 1, incluindo duplicatas. Em mg/L (continuação).

| <i>Id. poço</i> | <i>Tipo poço</i> | <i>Data</i> | <i>Horário</i> | <i>T. Água °C</i> | <i>CE (μS/cm)</i> | <i>pH</i> | <i>TDS</i> | <i>HC O<sub>3</sub><sup>-</sup></i> | <i>Cl<sup>-</sup></i> | <i>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></i> | <i>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i> | <i>Al</i> | <i>Ba</i> | <i>Ca</i> | <i>Cu</i> | <i>Cr</i> | <i>Fe</i> | <i>K</i> | <i>Mn</i> | <i>Na</i> | <i>Ni</i> | <i>Zn</i> | <i>Hg</i> | <i>Mg</i> | <i>As</i> | <i>Cd</i> | <i>Pb</i> |
|-----------------|------------------|-------------|----------------|-------------------|-------------------|-----------|------------|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| LS 24           | Caci mba         | 29/ dez     | 14:59          | 23,8              | 287               | 5,2       | 189,42     |                                     |                       |                                   |                                    | 0,08638   | 0,1464    | 36,0366   | <L. Q     | <L. Q     | 0,1612    | 5,3054   | 0,0133    | 16,2980   | <L. Q     | 0,0201    | <L. Q     | 24,0241   | <L. Q     | 0,007     | <L. Q     |
| LS 25           | Tubular          | 29/ dez     | 15:32          | 26,7              | 297               | 5,5       | 196,02     |                                     |                       |                                   |                                    | 0,14295   | 0,1231    | 43,3918   | <L. Q     | <L. Q     | 0,0897    | 3,6261   | 0,0049    | 21,6374   | <L. Q     | 0,0101    | <L. Q     | 18,4866   | <L. Q     | 0,003     | <L. Q     |
| LS 26           | Caci mba         | 29/ dez     | 16:24          | 27,9              | 152               | 5,8       | 100,32     |                                     |                       |                                   |                                    | 0,04561   | 0,2472    | 30,3059   | <L. Q     | <L. Q     | 0,0751    | <L. Q    | 0,0208    | 9,2718    | <L. Q     | 0,0084    | <L. Q     | 22,7246   | <L. Q     | <L. Q     | <L. Q     |
| LS 27           | Superficial      | 29/ dez     | 18:07          | 23,4              | 33                | 5,2       | 21,78      | 9,11                                | 1,34                  | 0,35                              | 7,35                               | 0,45649   | 0,0165    | 2,2090    | 0,0802    | <L. Q     | 0,3040    | <L. Q    | 0,0169    | 4,4029    | <L. Q     | 0,0219    | <L. Q     | 0,8391    | <L. Q     | 0,003     | <L. Q     |
| LS 28           | Rede geral       | 30/ dez     | 09:47          | 23,9              | 64                | 5         | 42,24      |                                     |                       |                                   |                                    | 0,04957   | 0,0498    | 8,0514    | 0,0093    | <L. Q     | <L. Q     | 1,2949   | 0,0011    | 6,3981    | <L. Q     | 0,0120    | <L. Q     | 3,3117    | <L. Q     | <L. Q     | <L. Q     |
| LS 29           | Caci mba         | 30/ dez     | 11:24          | 22,7              | 80                | 4,8       | 52,8       |                                     |                       |                                   |                                    | 0,23319   | 0,0857    | 5,1594    | 0,0237    | <L. Q     | 0,1781    | 3,5927   | 0,0219    | 10,1693   | <L. Q     | 0,0381    | <L. Q     | 2,3213    | <L. Q     | <L. Q     | <L. Q     |
| LS 30           | Superficial      | 30/ dez     | 12:34          | 19,5              | 149               | 5,3       | 98,34      | 137                                 | 7,19                  | 5,19                              | 53,8                               | 0,04790   | 0,0996    | 47,6085   | <L. Q     | <L. Q     | 0,0878    | 1,2537   | 0,0127    | 7,7812    | <L. Q     | 0,0109    | <L. Q     | 11,9607   | <L. Q     | 0,001     | <L. Q     |
| LS 30D          |                  |             |                |                   |                   |           |            |                                     |                       |                                   |                                    | 0,03617   | 0,0984    | 47,7255   | <L. Q     | <L. Q     | 0,0723    | 1,2666   | 0,0125    | 7,7621    | <L. Q     | 0,0106    | <L. Q     | 12,0146   | <L. Q     | 0,001     | <L. Q     |
| LS 31           | Caci mba         | 30/ dez     | 13:25          | 20,6              | 176               | 6,4       | 116,16     |                                     |                       |                                   |                                    | 0,08102   | 0,1912    | 17,4516   | <L. Q     | <L. Q     | 0,1169    | 2,7186   | 0,0072    | 22,5750   | <L. Q     | 0,0158    | <L. Q     | 5,3129    | <L. Q     | <L. Q     | <L. Q     |
| LS 32           | Caci mba         | 30/ dez     | 15:33          | 28,4              | 113               | 5,6       | 74,58      | 84,5                                | 4,83                  | 3,21                              | 1,68                               | 0,74685   | 0,0859    | 19,8156   | 0,0102    | <L. Q     | 0,5153    | 1,1743   | 0,0154    | 8,5335    | <L. Q     | 0,0216    | <L. Q     | 4,0738    | <L. Q     | <L. Q     | <L. Q     |
| Poço controle   | Caci mba         | 28/ dez     | 10:21          | 23,1              | 40                | 5,2       | 26,4       |                                     |                       |                                   |                                    | 0,14126   | 0,0782    | 3,4022    | <L. Q     | <L. Q     | 0,3794    | 1,4640   | 0,0870    | 5,9893    | <L. Q     | 0,0093    | <L. Q     | 1,2511    | <L. Q     | <L. Q     | <L. Q     |
| L.Q'            |                  |             |                |                   |                   |           |            | <2                                  | 0,01                  | 0,04                              | 0,02                               | 0,02824   | 0,0005    | 0,0436    | 0,0088    | 0,0063    | 0,0475    | 0,8938   | 0,0003    | 0,2771    | 0,0076    | 0,0008    | 0,0001    | 0,6193    | 0,0011    | 0,0011    | 0,0011    |

Legenda:

"-": sem informação | <sup>1</sup> L.Q: limite de quantificação do método

Fonte: elaborado pela autora (2024).

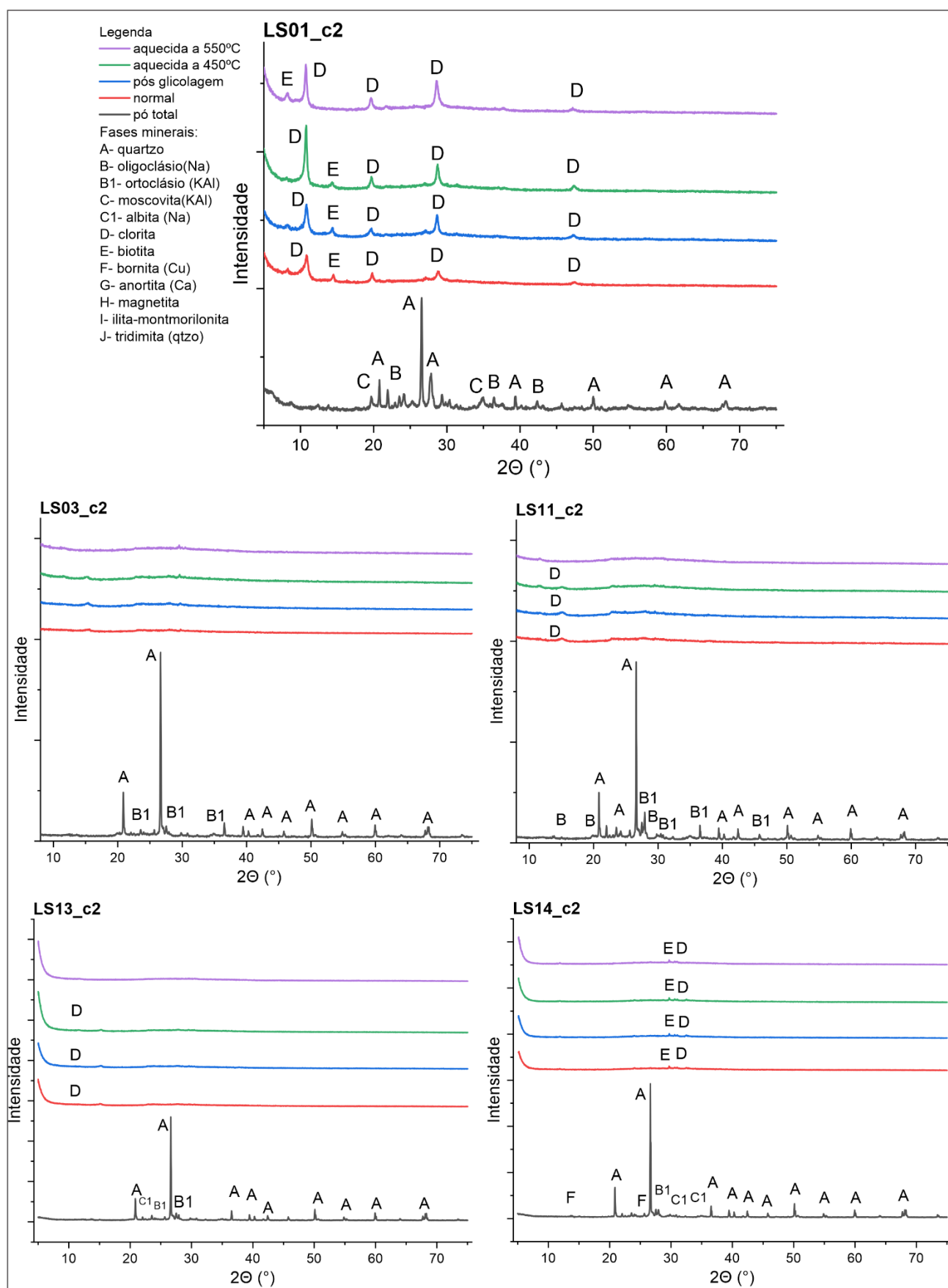
APÊNDICE C- Hidroquímica do campo 2: amostras filtradas e duplicatas. Em mg/L.

| <i>Id. poço</i>        | <i>Tipo poço</i> | <i>Data coleta</i> | <i>Horário</i> | <i>T. água °C</i> | <i>CE (µS/cm)</i> | <i>pH</i> | <i>pE</i> | <i>STD</i> | <i>OD</i> | <i>HC O<sub>3</sub><sup>-</sup></i> | <i>Cl<sup>-</sup></i> | <i>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></i> | <i>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i> | <i>Al</i> | <i>Ba</i> | <i>Ca</i> | <i>Cu</i> | <i>Cr</i> | <i>Fe</i> | <i>K</i> | <i>Mn</i> | <i>Na</i> | <i>Ni</i> | <i>Zn</i> | <i>Hg</i> | <i>Mg</i> | <i>As</i> | <i>Cd</i> | <i>Pb</i> |
|------------------------|------------------|--------------------|----------------|-------------------|-------------------|-----------|-----------|------------|-----------|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <i>LS 01F</i>          | Tubular          | 19/jul             | 16:12          | 16                | 569               | 4,86      | 6,16      | 284        | 6,18      | 364,48                              | 8,85                  | 0,443                             | 5,81                               | 0,0115    | <L.Q      | 52,9581   | 0,0079    | <L.Q      | 0,0177    | 1,5939   | 0,0007    | 39,8002   | <L.Q      | <L.Q      | <L.Q      | 18,4299   | <L.Q      | <L.Q      | <L.Q      |
| <i>LS 03F</i>          | Cacimba          | 20/jul             | 14:40          | 13,5              | 146               | 5         | 6,6       | 73         | 6,4       | 72,89                               | 7,36                  | 4,14                              | 22,9                               | 0,7829    | <L.Q      | 17,142    | 0,0077    | <L.Q      | 0,2759    | 2,7275   | 0,0106    | 4,5692    | <L.Q      | 0,0207    | <L.Q      | 2,4508    | <L.Q      | <L.Q      | <L.Q      |
| <i>LS 11F</i>          | Cacimba          | 20/jul             | 17:00          | 12                | 66                | 4,46      | 6,76      | 33         | 8,7       | 26,93                               | 8,41                  | 3,51                              | 7,54                               | 0,0725    | <L.Q      | 4,3419    | <L.Q      | <L.Q      | 0,0503    | 0,9943   | 0,0021    | 6,4037    | <L.Q      | 0,013     | <L.Q      | 1,273     | <L.Q      | <L.Q      | <L.Q      |
| <i>LS 13F</i>          | Cacimba          | 20/jul             | 08:58          | 16,4              | 91                | 3,74      | 6,88      | 46         | 8,61      | 31,69                               | 9,6                   | 3,45                              | 7,28                               | 0,0396    | <L.Q      | 5,4429    | 0,0519    | <L.Q      | 0,0418    | 4,1474   | 0,0025    | 6,0511    | <L.Q      | 0,0228    | <L.Q      | 1,5322    | <L.Q      | <L.Q      | <L.Q      |
| <i>LS 14F</i>          | Cacimba          | 21/jul             | 11:40          | 15,2              | 90                | 5,79      | 6,03      | 44         | 10,5      | 47,41                               | 4,59                  | 1,08                              | 7,16                               | 0,0298    | <L.Q      | 9,7428    | <L.Q      | <L.Q      | 0,027     | 1,9249   | 0,0104    | 2,6291    | <L.Q      | 0,0027    | <L.Q      | 2,9933    | <L.Q      | <L.Q      | <L.Q      |
| <i>LS 16F</i>          | Cacimba          | 20/jul             | 12:48          | 15                | 221               | 5,3       | 6,84      | 110        | 6,39      | 136,52                              | 5,01                  | 1,32                              | 7,5                                | 0,1704    | <L.Q      | 26,8497   | 0,0098    | <L.Q      | 0,0866    | 0,4407   | 0,0021    | 11,4869   | <L.Q      | <L.Q      | <L.Q      | 5,3373    | <L.Q      | <L.Q      | <L.Q      |
| <i>LS 20F</i>          | Tubular          | 21/jul             | 17:10          | 18,7              | 552               | 5,76      | 5,94      | 276        | 7,1       | 253,55                              | 25,9                  | 16,1                              | 8,46                               | 0,0105    | <L.Q      | 57,3777   | <L.Q      | <L.Q      | 0,0253    | 1,0059   | 0,0017    | 22,8669   | <L.Q      | 0,0563    | <L.Q      | 19,0249   | <L.Q      | <L.Q      | <L.Q      |
| <i>LS 23F</i>          | Cacimba          | 21/jul             | 09:40          | 16,6              | 100               | 4,46      | 6,59      | 50         | 6,49      | 26,81                               | 9,99                  | 4,72                              | 10,8                               | 0,3529    | <L.Q      | 4,8155    | <L.Q      | <L.Q      | 0,1344    | 2,535    | 0,0109    | 6,4729    | <L.Q      | 0,0441    | <L.Q      | 1,8754    | 0,0110    | <L.Q      | <L.Q      |
| <i>LS 30F</i>          | Cacimba          | 22/jul             | 11:00          | 17,8              | 305               | 5,6       | 6,27      | 153        | 8,25      | 74,96                               | 14,6                  | 10                                | 43,3                               | 0,0158    | <L.Q      | 35,0919   | <L.Q      | <L.Q      | 0,0123    | 1,1295   | 0,0031    | 6,6811    | <L.Q      | <L.Q      | <L.Q      | 9,6053    | <L.Q      | <L.Q      | <L.Q      |
| <i>LS 32D</i>          | Cacimba          | 22/jul             | 14:40          | 18,2              | 63                | 4,91      | 6,17      | 31         | 0,1       | 41,2                                | 5,83                  | 2,3                               | 6,74                               | 1,6445    | <L.Q      | 7,1604    | 0,0105    | 0,0027    | 0,705     | 0,8525   | 0,0065    | 3,9146    | <L.Q      | 0,0073    | <L.Q      | 1,9451    | <L.Q      | <L.Q      | <L.Q      |
| <i>LS 32F</i>          |                  |                    |                |                   |                   |           |           |            |           |                                     |                       |                                   |                                    | 0,7301    | <L.Q      | 7,4497    | 0,007     | <L.Q      | 0,3164    | 1,0661   | 0,0035    | 3,9463    | <L.Q      | 0,0296    | <L.Q      | 1,8933    | <L.Q      | <L.Q      | <L.Q      |
| <i>LS32 FD</i>         |                  |                    |                |                   |                   |           |           |            |           |                                     |                       |                                   |                                    | 0,6124    | <L.Q      | 7,3108    | 0,0072    | <L.Q      | 0,2747    | 1,0548   | 0,004     | 3,9363    | <L.Q      | 0,0235    | <L.Q      | 1,8951    | <L.Q      | <L.Q      | <L.Q      |
| <i>L.Q<sup>2</sup></i> |                  |                    |                |                   |                   |           |           |            | 0,1       | 1                                   | 1                     | 0,2                               | 1                                  | 0,0022    | 0,0005    | 0,0063    | 0,0058    | 0,0024    | 0,0112    | 0,0016   | 0,0002    | 0,1005    | 0,0012    | 0,0005    | 0,0001    | 0,002     | 0,008     | 0,0005    | 0,0026    |

Legenda:  
 "-": sem informação | <sup>1</sup> L.Q: limite de quantificação do método.

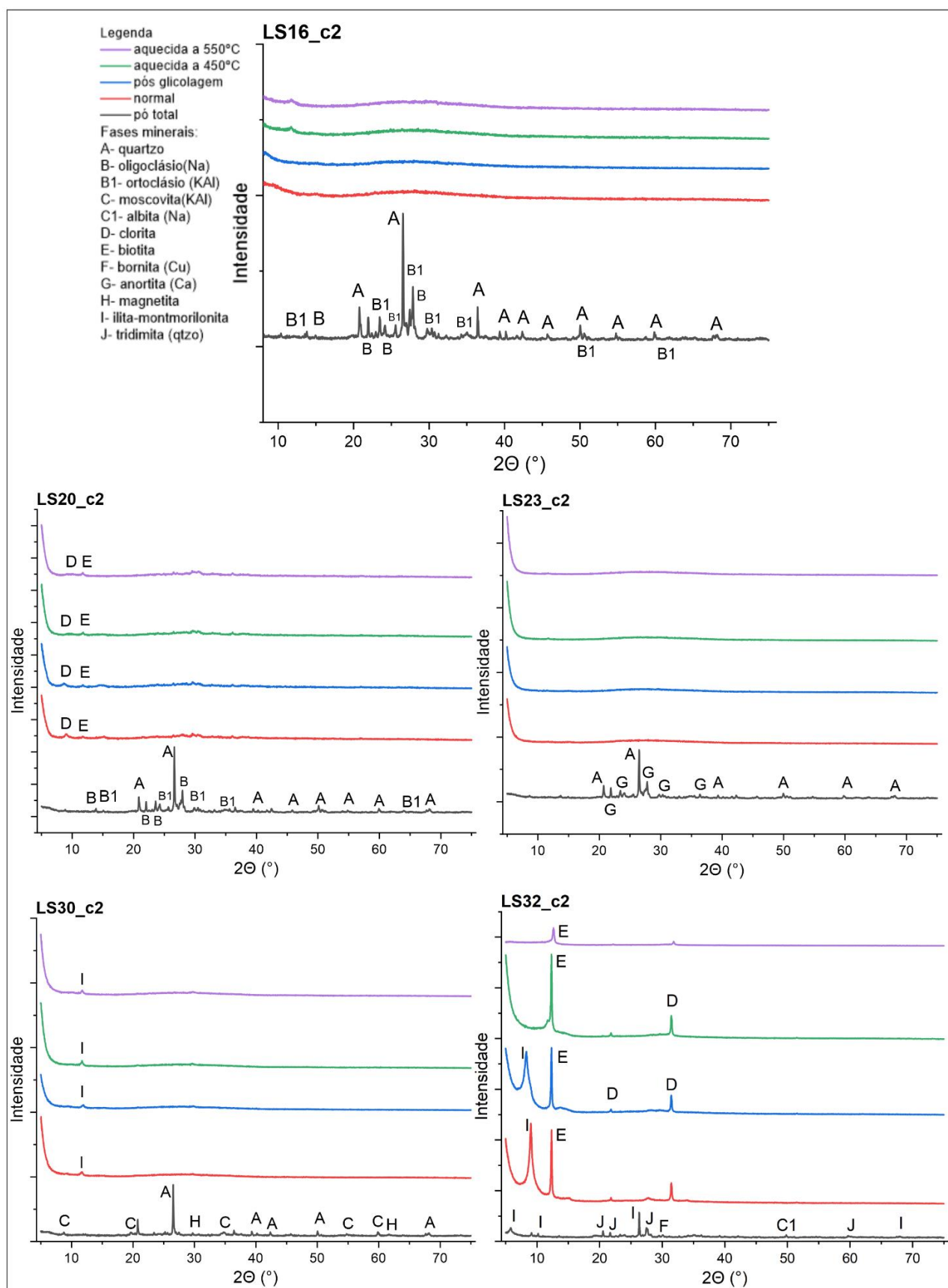
Fonte: elaborado pela autora (2024).

APÊNDICE D- Difratomogramas dos solos da segunda campanha de campo. Amostra LS01\_c2 até LS14\_c2.



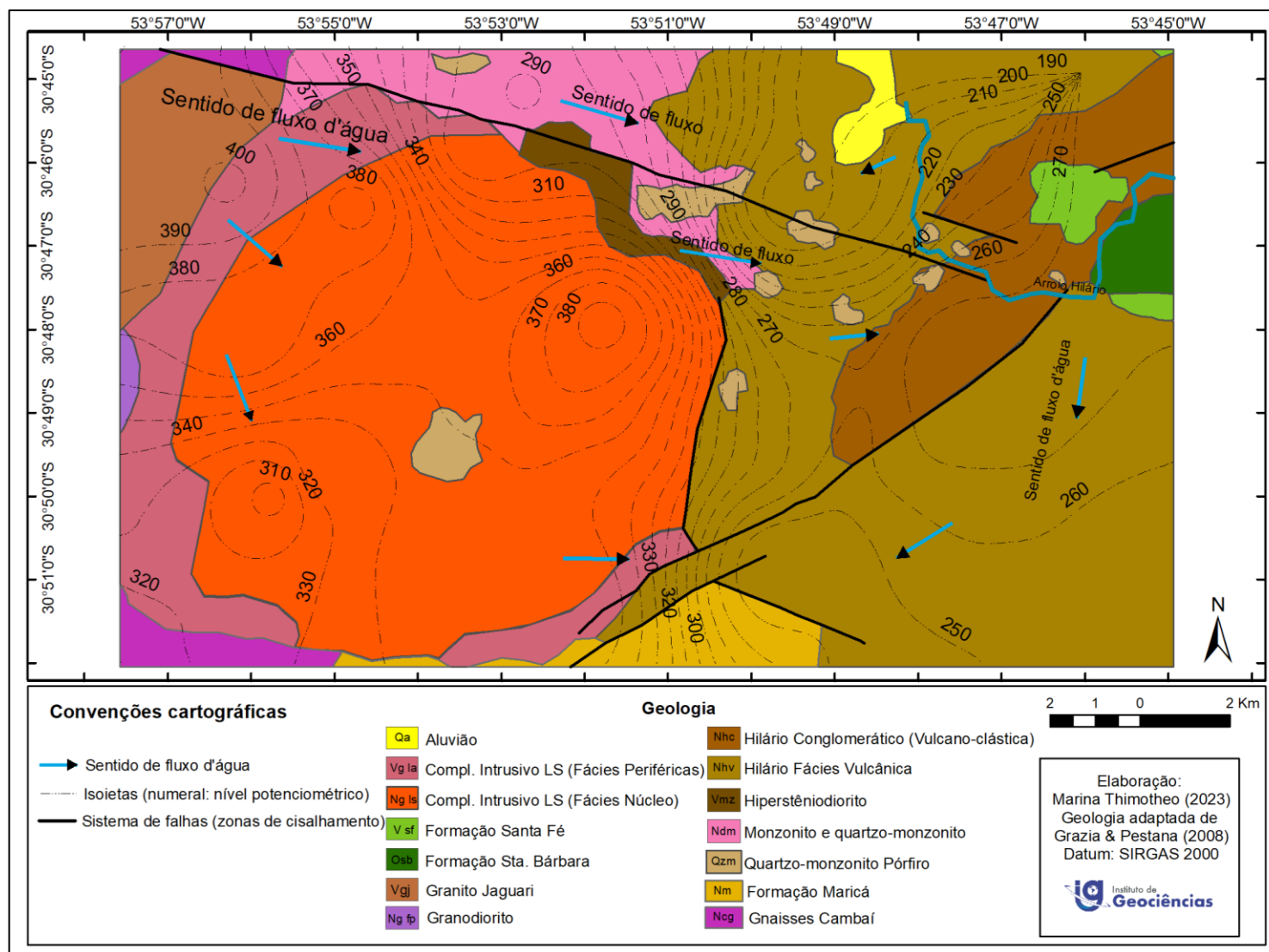
Fonte: elaborado pela autora (2024).

APÊNDICE E- Difratogramas dos solos na segunda campanha de campo. Amostras LS16\_c2 a LS32\_c2.



Fonte: elaborado pela autora (2024).

## APÊNDICE F- Mapa potenciométrico.



Fonte: elaborado pela autora (2024).

## ANEXOS

### ANEXO A. Comprovante de submissão do artigo.

17/07/2024, 17:41

Gmail - STOTEN-D-24-30455 - Confirming your submission to Science of the Total Environment



Marina Thimotheo &lt;marina.thimotheo@gmail.com&gt;

#### STOTEN-D-24-30455 - Confirming your submission to Science of the Total Environment

1 mensagem

Science of the Total Environment &lt;em@editorialmanager.com&gt;

17 de julho de 2024 às 14:14

Responder a: Science of the Total Environment &lt;support@elsevier.com&gt;

Para: Marina Thimotheo &lt;marina.thimotheo@gmail.com&gt;

Dear Marina,

Thank you for sending your manuscript Diagnosis of water potability based on pollution indices and hydrogeochemistry in abandoned gold mines, southern Brazil for consideration to Science of the Total Environment. It has been assigned the following manuscript number: **STOTEN-D-24-30455**. Please accept this message as confirmation of your submission.

When should I expect to receive the Editor's decision?

We publicly share the average editorial times for Science of the Total Environment to give you an indication of when you can expect to receive the Editor's decision. These can viewed here: [http://journalinsights.elsevier.com/journals/0048-9697/review\\_speed](http://journalinsights.elsevier.com/journals/0048-9697/review_speed)

What happens next?

Here are the steps that you can expect as your manuscript progresses through the editorial process in the Editorial Manager (EM).

1. First, your manuscript will be assigned to an Editor and you will be sent a unique reference number that you can use to track it throughout the process. During this stage, the status in EM will be "With Editor".
2. If your manuscript matches the scope and satisfies the criteria of Science of the Total Environment, the Editor will identify and contact reviewers who are acknowledged experts in the field. Since peer-review is a voluntary service, it can take some time but please be assured that the Editor will regularly remind reviewers if they do not reply in a timely manner. During this stage, the status will appear as "Under Review".

Once the Editor has received the minimum number of expert reviews, the status will change to "Required Reviews Complete".

3. It is also possible that the Editor may decide that your manuscript does not meet the journal criteria or scope and that it should not be considered further. In this case, the Editor will notify you that the manuscript has been rejected and may recommend a more suitable journal.

For a more detailed description of the editorial process, please see Paper Lifecycle from Submission to Publication: [http://help.elsevier.com/app/answers/detail/a\\_id/160/p/8045/](http://help.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/160/p/8045/)

How can I track the progress of my submission?

You can track the status of your submission at any time at <http://ees.elsevier.com/STOTEN>

Once there, simply:

1. Enter your username: Your username is: mthimotheo

If you need to retrieve password details, please go to: [click here to reset your password](#)

2. Click on [Author Login]. This will take you to the Author Main Menu
3. Click on [Submissions Being Processed]

Many thanks again for your interest in Science of the Total Environment.

Kind regards,  
Science of the Total Environment

If you require further assistance, you are welcome to contact our Researcher Support team 24/7 by live chat and email or 24/5 by phone: <http://support.elsevier.com>

**ANEXO B.** Folhas de aprovação do Comitê de Ética em Pesquisa da UNICAMP/CEP UNICAMP para realização da pesquisa.

|                                                                                                                                                       |                                                                            |                                                                                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| <br><b>CEP UNICAMP</b><br><small>Comitê de Ética em Pesquisa</small> | <b>CHS/UNICAMP -</b><br><b>UNIVERSIDADE ESTADUAL DE</b><br><b>CAMPINAS</b> |  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|

Continuação do Parecer: 5.467.479

|                             |                                      |                        |                     |        |
|-----------------------------|--------------------------------------|------------------------|---------------------|--------|
| Declaração de Pesquisadores | AtestadoMatriculaMarinaThimotheo.pdf | 22/04/2022<br>12:06:35 | MARINA<br>THIMOTHEO | Aceito |
|-----------------------------|--------------------------------------|------------------------|---------------------|--------|

**Situação do Parecer:**

Aprovado

**Necessita Apreciação da CONEP:**

Não

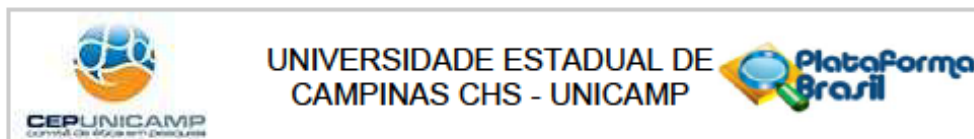
CAMPINAS, 13 de Junho de 2022

---

Assinado por:  
**Thiago Motta Sampaio**  
 (Coordenador(a))

Endereço: Av. Bertrand Russell, 801, 2º Piso, Bloco C, Sala 5, Campinas-SP, Brasil.  
 Bairro: Cidade Universitária "Zeferino Vaz" CEP: 13.083-865  
 UF: SP Município: CAMPINAS  
 Telefone: (19)3521-6836 E-mail: cepchs@unicamp.br

ANEXO B. Folhas de aprovação do Comitê de Ética em Pesquisa da UNICAMP/CEP UNICAMP para realização da pesquisa (continuação).



Continuação do Parecer: 6.680.853

responsável por "(...) manter os dados da pesquisa em arquivo, físico ou digital, sob sua guarda e responsabilidade, por um período mínimo de 5 (cinco) anos após o término da pesquisa".

Este parecer foi elaborado baseado nos documentos abaixo relacionados:

| Tipo Documento                                            | Arquivo                                         | Postagem               | Autor            | Situação |
|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------|------------------|----------|
| Informações Básicas do Projeto                            | PB_INFORMACOES_BASICAS_2275404_E1.pdf           | 07/02/2024<br>22:08:21 |                  | Aceito   |
| Outros                                                    | CartaEmendaCEPCHS.docx                          | 07/02/2024<br>22:04:27 | MARINA THIMOTHEO | Aceito   |
| Projeto Detalhado / Brochura Investigador                 | ProjetoPesquisaAtualizadoEMENDA.docx            | 07/02/2024<br>22:03:40 | MARINA THIMOTHEO | Aceito   |
| TCLE / Termos de Assentimento / Justificativa de Ausência | NovoTCLEparaAmbientesVirtuais.docx              | 07/02/2024<br>22:02:34 | MARINA THIMOTHEO | Aceito   |
| Outros                                                    | CartaRespostaPendenciaCEP.pdf                   | 13/08/2022<br>17:31:51 | MARINA THIMOTHEO | Aceito   |
| Declaração de Instituição e Infraestrutura                | CartaAnuenciaProfTognoliProtocoloCEP.pdf        | 10/08/2022<br>18:26:57 | MARINA THIMOTHEO | Aceito   |
| Projeto Detalhado / Brochura Investigador                 | ProjetoPesquisaCorrigidoPosApreciacaoEtica.docx | 10/08/2022<br>18:13:00 | MARINA THIMOTHEO | Aceito   |
| TCLE / Termos de Assentimento / Justificativa de Ausência | TCLEemWORD.docx                                 | 10/08/2022<br>18:12:22 | MARINA THIMOTHEO | Aceito   |
| Folha de Rosto                                            | FolhaDeRostoComiteDeEtica.pdf                   | 25/04/2022<br>13:50:12 | MARINA THIMOTHEO | Aceito   |
| Declaração de Pesquisadores                               | AtestadoMatriculaMarinaThimothéo.pdf            | 22/04/2022<br>12:08:35 | MARINA THIMOTHEO | Aceito   |

**Situação do Parecer:**

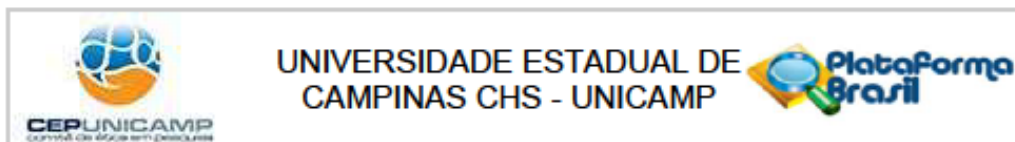
Aprovado

**Necessita Apreciação da CONEP:**

Não

Endereço: Av. Bertrand Russell, 801, 2º Piso, Bloco C, Sala 5, Campinas-SP, Brasil.  
 Bairro: Cidade Universitária "Zeferino Vaz" CEP: 13.083-865  
 UF: SP Município: CAMPINAS  
 Telefone: (19)3521-6836 E-mail: cepchs@unicamp.br

ANEXO B. Folhas de aprovação do Comitê de Ética em Pesquisa da UNICAMP/CEP UNICAMP para realização da pesquisa (continuação).



Continuação do Parecer: 6.680.853

responsável por "(...) manter os dados da pesquisa em arquivo, físico ou digital, sob sua guarda e responsabilidade, por um período mínimo de 5 (cinco) anos após o término da pesquisa".

Este parecer foi elaborado baseado nos documentos abaixo relacionados:

| Tipo Documento                                            | Arquivo                                         | Postagem               | Autor            | Situação |
|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------|------------------|----------|
| Informações Básicas do Projeto                            | PB_INFORMACOES_BASICAS_2275404_E1.pdf           | 07/02/2024<br>22:08:21 |                  | Aceito   |
| Outros                                                    | CartaEmendaCEPCHS.docx                          | 07/02/2024<br>22:04:27 | MARINA THIMOTHEO | Aceito   |
| Projeto Detalhado / Brochura Investigador                 | ProjetoPesquisaAtualizadoEMENDAx                | 07/02/2024<br>22:03:40 | MARINA THIMOTHEO | Aceito   |
| TCLE / Termos de Assentimento / Justificativa de Ausência | NovoTCLEparaAmbientesVirtuais.docx              | 07/02/2024<br>22:02:34 | MARINA THIMOTHEO | Aceito   |
| Outros                                                    | CartaRespostaPendenciaCEP.pdf                   | 13/06/2022<br>17:31:51 | MARINA THIMOTHEO | Aceito   |
| Declaração de Instituição e Infraestrutura                | CartaAnuenciaProfTognoliProtocoloCEP.pdf        | 10/06/2022<br>18:26:57 | MARINA THIMOTHEO | Aceito   |
| Projeto Detalhado / Brochura Investigador                 | ProjetoPesquisaCorrigidoPosApreciacaoEtica.docx | 10/06/2022<br>18:13:00 | MARINA THIMOTHEO | Aceito   |
| TCLE / Termos de Assentimento / Justificativa de Ausência | TCLEemWORD.docx                                 | 10/06/2022<br>18:12:22 | MARINA THIMOTHEO | Aceito   |
| Folha de Rosto                                            | FolhaDeRostoComiteDeEtica.pdf                   | 25/04/2022<br>13:50:12 | MARINA THIMOTHEO | Aceito   |
| Declaração de Pesquisadores                               | AtestadoMatriculaMarinaThimothéo.pdf            | 22/04/2022<br>12:06:35 | MARINA THIMOTHEO | Aceito   |

**Situação do Parecer:**

Aprovado

**Necessita Apreciação da CONEP:**

Não

Endereço: Av. Betrand Russell, 801, 2º Piso, Bloco C, Sala 5, Campinas-SP, Brasil.  
 Bairro: Cidade Universitária "Zeferino Vaz" CEP: 13.063-865  
 UF: SP Município: CAMPINAS  
 Telefone: (19)3521-6836 E-mail: cepchs@unicamp.br