



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO Nº 125

**APLICAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE
MULTIELEMENTOS NO MONITORAMENTO AMBIENTAL
DE ÁREA CIRCUNVIZINHA À BARRAGEM DE REJEITO: O
CASO DA MINA DE COBRE DA SERRA DO SOSSEGO,
CANAÃ DOS CARAJÁS-PA**

Tese apresentada por:

SIMONE PEREIRA DE OLIVEIRA

Orientador: Prof. Candido Augusto Veloso Moura (UFPA)

**Belém
2017**

Dados Internacionais de Catalogação de Publicação (CIP)
Biblioteca do Instituto de Geociências/SIBI/UFPA

Oliveira, Simone Pereira de, 1979 -

Aplicação da composição isotópica de multielementos no monitoramento ambiental de área circunvizinha à barragem de rejeito: o caso da mina de cobre da Serra do Sossego, Canaã dos Carajás-PA / Simone Pereira de Oliveira. – 2017.

xvi, 112 f. : il. ; 30 cm

Inclui bibliografias

Orientador: Candido Augusto Veloso Moura

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2017.

1. Águas subterrâneas – Canaã dos Carajás (PA). 2. Química da água – Canaã dos Carajás (PA). 3. Monitoramento ambiental. I. Título.



Universidade Federal do Pará

Instituto de Geociências

Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**APLICAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE
MULTIELEMENTOS NO MONITORAMENTO AMBIENTAL DE ÁREA
CIRCUNVIZINHA À BARRAGEM DE REJEITO: O CASO DA MINA
DE COBRE DA SERRA DO SOSSEGO, CANAÃ DOS CARAJÁS-PA**

TESE APRESENTADA POR:

SIMONE PEREIRA DE OLIVEIRA

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutora em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA**

Data de Aprovação: 09 / 06 / 2017

Banca Examinadora:

Prof. Candido Augusto Veloso Moura
Orientador-UFPA

Prof.ª Maria do Rosário Zucchi
Membro-UFPA

Prof. Farid Chemale Júnior
Membro-UNISINOS

Prof. José Augusto Martins Corrêa
Membro-UFPA

Prof. Jean Michel Lafon
Membro-UFPA

Essa tese é dedicada às minhas filhas, as princesinhas Sofia e Valentina, que bravamente lutaram ao meu lado.

AGRADECIMENTO

À Deus pela força que eu nunca imaginei que tivesse para chegar até aqui.

À minha grande e amada família, pais, irmãs, irmão, sobrinhos e cunhados. Em especial minha irmã Soraia, minha mãe Delma, minha sobrinha Dany e meu cunhado Edmilson que, por varias vezes, através do apoio não me deixaram fraquejar.

À minha pequena família pelo amor e compreensão por estar muitas vezes ausente, meu marido Múcio Sanches e minhas filhas Sofia e Valentia (minhas pequenas companheiras das longas noites de estudo).

Ao meu orientador, Candido A. V. Moura, pela paciência e por acreditar que eu era capaz de realizar esse estudo.

Ao IFPA pela liberação para o curso de doutorado e concessão de bolsa, financiada pela CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

À empresa Vale pelo apoio financeiro, obtido através do projeto “Do minério ao sub-produto; um estudo de monitoramento ambiental e aproveitamento de resíduos e rejeitos”.

Às minhas amigas Elma Oliveira e Natasha Coral pela colaboração nos trabalhos no laboratório.

Aos técnicos do laboratório Pará-Iso (IG-UFPA), Jeferson e Iza pelo apoio nas análises isotópicas do estrôncio.

À técnica do laboratório de hidroquímica (IG-UFPA), Leila pelo apoio nas análises químicas.

Ao professor Marco Galarza pelo apoio nas análises isotópica do chumbo no MC-ICP-MS Neptune.

Ao professor José Augusto pelo apoio nas análises no cromatógrafo.

Aos técnicos da empresa Vale Luciano Alves e Tercio Koehler pelo apoio no campo.

À professora Dr. Maria do Rosário Zucchi e Tércio Henrique (UFBA) pelo apoio nas análises isotópicas do oxigênio e hidrogênio.

Ao Laboratório de Estudos Geocronológicos, Geodinâmicos e Ambientais da universidade de Brasília (UnB) pelo apoio nas análises isotópicas do enxofre.

Ao Laboratório de Difração e Fluorescência de Raios-X pelo apoio nas análises mineralógicas.

“Se consegui ver mais adiante é porque me apoiei em ombros de gigantes.”

Isaac Newton

RESUMO

Barragem de rejeito de atividades de beneficiamento de minérios representa um compartimento de relevância no monitoramento ambiental, devido à barragem poder apresentar formas indesejáveis de saídas de água, como a infiltração. Nesse sentido, o presente trabalho propôs avaliar o uso da composição isotópica de oxigênio, hidrogênio, estrôncio e chumbo como ferramenta para o monitoramento ambiental de água subterrânea vulnerável à barragem de rejeito. Essa pesquisa foi conduzida na área da mina de cobre da Serra do Sossego e, além do estudo isotópico multielementar, realizou a caracterização hidroquímica das águas subterrânea e superficial. Paralelamente, neste trabalho foi aplicado, pela primeira vez no laboratório Pará-Iso, o método de leitura direta da composição isotópica do chumbo (sem tratamento químico da amostra), utilizando espectrometria de massa com fonte de plasma. A caracterização hidroquímica da água subterrânea da área da mina Serra do Sossego mostrou que ela é moderadamente ácida (pH ~ 6). Apenas os poços AP15 e PS32, sob influência da drenagem das pilhas de misto (rejeito + estéril), apresentam elevada condutividade elétrica ($599 \mu\text{S}/\text{cm}^2$ e $694 \mu\text{S}/\text{cm}^2$) e teores mais elevados de sulfato (1,82 a 6,57 meq/L). De forma geral, o ferro (29,7 mg/L), o manganês (69,7 mg/L) e o cobre (24,9 mg/L) apresentaram os teores mais elevados de metais na água subterrânea. Em termos dos estudos isotópicos, a água subterrânea dos poços PS17, PS04, AP15, PS32 e da Barragem possuem uma assinatura isotópica do chumbo menos radiogênica. As águas dos poços AP15 e PS32 seriam representativas da composição isotópica do chumbo da água subterrânea da área da mina ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,1481$ a $1,1663$), possivelmente refletindo, em grande parte, a assinatura isotópica do chumbo na água meteórica. A composição isotópica do chumbo da água subterrânea dos poços PS04 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,1784 - 1,1850$) e PS17 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,2100$ a $1,2160$) pode indicar uma contribuição, embora pequena, das rochas da região ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1,6807$). Por sua vez, a composição isotópica do chumbo na água da Barragem ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de 1,2279), representaria, como esperado, uma contribuição um pouco mais acentuada do minério e da rocha. Por outro lado, a assinatura isotópica do chumbo na água subterrânea dos poços MNA23 e PS06 é bem mais radiogênica ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,6741$ a $1,9196$), sendo similar à assinatura da calcopirita e do diabásio da cava Sequeirinho, o que revela uma significativa contribuição da rocha e do minério sulfetado. Considerando que a composição isotópica do chumbo na água da barragem é diferente daquelas da água subterrânea, ela pode ser usada no monitoramento ambiental da influência da água da barragem de rejeito na água subterrânea na área da mina Serra do Sossego. Por sua vez, a aplicação dos isótopos de enxofre no

monitoramento ambiental apresenta uma certa limitação na área de estudo, devido não haver contraste na composição isotópica desse elemento entre os sulfetos do depósito Sossego ($\delta^{34}\text{S}$ 2 - 7 ‰), a barragem de rejeito ($\delta^{34}\text{S}$ ~2 ‰), e a água oriunda da drenagem das pilhas de misto ($\delta^{34}\text{S}$ ~2 ‰). Os modelos de mistura utilizando os valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em função da concentração de estrôncio e em função dos valores de $\delta^{18}\text{O}$, também apresentam limitações, por não existir contraste entre os valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água da barragem de rejeito (0,7458 a 0,7539) e as rochas da área da mina (granito = 0,7474). Tal similaridade, a princípio, não permitiria individualizar a eventual contribuição da barragem de rejeito. No entanto, como a água subterrânea apresenta valores menos radiogênicos da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0,7161 a 0,7283) e bem abaixo dos valores da barragem, a composição isotópica do estrôncio pode ser usada no monitoramento ambiental da água subterrânea. Os dados isotópicos de hidrogênio e oxigênio revelaram que no período chuvoso, os valores $\delta^{18}\text{O}$ e δD para a água subterrânea variaram de -2,74 a -7,17 ‰ e de -15,6 a -46,0 ‰, respectivamente. Por sua vez, os períodos de estiagem mostraram um enriquecimento de ^{18}O e D, com valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre -1,67 e -7,29 ‰ e de δD entre -0,23 e -46,1 ‰. A água da barragem exibe valores de $\delta^{18}\text{O}$ de 1,24 a 2,79 ‰ e de δD de 1,40 a 7,0 ‰, que contrastam com os valores desses parâmetros para a água subterrânea e da drenagem da pilha. O modelo de mistura com os isótopos de oxigênio e hidrogênio mostrou que estes elementos são os que melhor respondem como indicadores da contribuição da água da barragem de rejeito para a água subterrânea. A aplicação desse modelo de mistura não mostrou influência da água da barragem de rejeito sobre a água subterrânea, durante o período deste estudo. Os resultados obtidos no estudo isotópico de multielementos sugerem que o monitoramento ambiental da água subterrânea da mina Serra do Sossego visando investigar uma eventual contribuição da água barragem de rejeito, pode ser feito mais eficientemente com os isótopos de oxigênio e hidrogênio. As composições isotópicas de chumbo e estrôncio podem igualmente ser utilizadas neste desde ele seja feito de modo sistemático em função do pequeno contraste entre a composição isotópica destes elementos na água da barragem e da água subterrânea.

Palavras-chave: Barragem de rejeito. Geologia isotópica. Monitoramento ambiental. Hidroquímica. Província Carajás. Serra do Sossego.

ABSTRACT

Tailings dams from ore mining activities are relevant compartment for environmental monitoring because the dam can present undesirable forms of water outlets such as infiltration. The present thesis proposed multielement isotope study in order to evaluate the use of the isotopic composition of oxygen, hydrogen, strontium and lead as a tool for the environmental monitoring of groundwater vulnerable to the tailings dam. This research was conducted in the area of the Serra of Sossego copper mine and, in addition to the isotope study, the hydrochemical characterization of groundwater and surface water was carried out. Besides, the direct reading of the isotopic composition of lead (without chemical treatment of the water sample) was applied for the first time, using multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry, in the laboratory Para-Iso. The hydrochemical characterization of groundwater in the Serra do Sossego mine area showed that it is moderately acid (pH ~ 6). Only the AP15 and PS32 wells, under the influence of the drainage of the mixed pile (ore waste + sterile), presented high electrical conductivity (599 $\mu\text{S} / \text{cm}^2$ and 694 $\mu\text{S} / \text{cm}^2$) and the higher sulfate content (1.82 to 6.57 Meq/L). In general, iron (29.7 mg/L), manganese (69.7 mg/L) and copper (24.9 mg/L) present the highest metal content in the groundwater. In terms of the isotope studies, the groundwater of PS17, PS04, AP15 and PS32 wells and the water of the Dam present the least radiogenic lead isotopic composition. The water sampled in the AP15 and PS32 wells would be representative of the lead isotope signature of groundwater in the mine area ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1481$ to 1.1663) and, probably, is indicative of the lead isotope composition of the meteoric water. The lead isotope composition of the groundwater of the wells PS04 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1784$ - 1.1850) and PS17 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.2100$ to 1.2160) may indicate a small contribution of the rocks of the region ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1.6807$). In turn, the lead isotope signature of water of the Dam ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.2279$) suggests, as expected, a slightly more pronounced contribution of the ore and the rocks. On the other hand, the lead isotopes of the water sampled in the wells MNA23 and PS06 show a more radiogenic signature ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.6741$ to 1.9196), which is similar to those of the chalcopyrite and the diabase of the Sequeirinho open pit, revealing a more significant contribution of the ore and rocks. As the lead isotope composition of water from the dam is different from that of the groundwater, it can be used for the environmental monitoring of the influence of the water from the dam in groundwater in the Serra of Sossego mine area. In those wells with less radiogenic lead isotope signature, a possible contribution of the water from the dam would result in a more radiogenic lead isotope composition in the groundwater. Conversely, in those wells with more

radiogenic lead isotope signature, a contribution of the water dam for the groundwater would decrease the values of the measured lead isotope ratios. On the other hand, the application of the sulfur isotopes for environmental monitoring presented some limitation in the study area, due to the lack of contrast of the sulfur isotope composition among the sulfides of the Sossego deposit ($\delta^{34}\text{S} \sim 2\text{-}7\text{‰}$), the water from the dam ($\delta^{34}\text{S} \sim 2\text{‰}$), and the drainage of the mixed pile ($\delta^{34}\text{S} \sim 2\text{‰}$). This prevents the recognition of a possible contribution of the tailings dam to groundwater. Mixing models using the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio as a function of the strontium concentration and $\delta^{18}\text{O}$ values, also showed some limitations, since there is no contrast between the values of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of the water from the dam (0.7458 to 0.7539) and the rocks of the mine area (granite ~ 0.7474). Such similarity, in principle, would not allow identifying the contribution of the water from the dam. However, since groundwater generally exhibits less radiogenic values of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio (0.7161 to 0.7283) and well below the dam values, the strontium isotopic composition can be used for environmental monitoring of groundwater. Hydrogen and oxygen isotope data revealed that, in the rainy season, the groundwater presented values of $\delta^{18}\text{O}$ and δD varying from -2.74 to -7.17‰ and from -15.6 to -46.0‰ , respectively. In turn, an enrichment of ^{18}O and D, with values of $\delta^{18}\text{O}$ between -1.67 and -7.29‰ and of δD between -0.23 and -46.1‰ , is observed in the dry season. Hydrogen and oxygen isotope composition of the water from the dam ($\delta^{18}\text{O}$ from 1.24 to 2.79‰ and δD from 1.40 to 7.0‰) is very different from those of the groundwater and of the drainage of the pile. A mixing model performed with oxygen and hydrogen isotopes showed that these elements are the ones that best respond as indicators of the contribution of the waters from the dam to groundwater. The application of this model revealed no influence of the water from the dam on the groundwater during the period of this study. The results obtained in this multi-element isotopic study suggest that the environmental monitoring of the groundwater of the Serra do Sossego mine to investigate the possible contribution of the water from the dam, can be done more efficiently with the oxygen and hydrogen isotopes. The isotopic compositions of lead and strontium can also be used for monitoring the groundwater, but this has to be done more systematically due to the small contrast between the isotopic composition of these elements in the dam water and in the groundwater. Finally, the isotopic composition of sulfur is the one that would contribute least to the environmental monitoring of the groundwater of the study area.

Keywords: Tailings dam. Isotope geology. Environmental monitoring. Hydrochemistry. Carajas Province. Serra of Sossego.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1- Localização da mina Serra do Sossego.....	4
Figura 2.1 – Fracionamento isotópico em processos de evaporação e precipitação	15
Figura 2.2 - Dados isotópicos de 400 amostras de rios, lagos e precipitação de várias partes do mundo.	16
Figura: 2.3 – Diagrama mostrando o ciclo do enxofre em um ambiente aquático. (SOB) Bactérias oxidantes de enxofre e (SRB) bactérias redutoras de sulfato	19
Figura 3.2- A) coleta em um poços tipo piezômetro com um amostrador bailer. B) Foto da barragem de rejeito. C) Foto da drenagem da pilha de misto.....	30
Figura 4.1- Diagrama de difração de raios-X dos resíduos secos das amostras de água subterrânea dos poços AP15, AP32 e Pilha.....	44
Figura 4.2 - Diagrama de difração de raios-X dos resíduos secos das amostras de água subterrânea dos poços PS04, MNA23 e Barragem.....	45
Figura 5.1- Dados pluviométricos dos anos de 2013, 2014 e 2015 da mina Serra do Sossego.	53
Figura 5.2 - Esquema do sentido do fluxo da drenagem das pilhas de misto.....	58
Figura 5.3- Diagrama de Piper com os dados hidroquímicos das águas subterrânea e superficial da área da mina Serra do Sossego.....	60
Figura 5.4 - AB: Diagrama de Stiff com os dados hidroquímicos das águas subterrâneas e superficial da área da mina Serra do Sossego.....	61
Figura 5.5- Diagrama $\delta^{18}\text{O}$ versus δD , com RAMG, RAML e os valores $\delta^{18}\text{O}$ e δD das amostras coletadas nos períodos chuvosos de 2014 e 2015. A RAML foi definida pela equação $\delta\text{D} = 8,17 * \delta^{18}\text{O} + 12$	69
Figura 5.6 - Diagrama $\delta^{18}\text{O}$ versus δD , com RAMG, RAML e os valores $\delta^{18}\text{O}$ e δD das amostras coletadas nos períodos de estiagem de 2013 e 2014. A RAML foi definida pela equação $\delta\text{D} = 8,17 * \delta^{18}\text{O} + 12$ segundo Martinelli e colaboradores de 1996.	70
Figura 5.7 AE - Desenho esquemático da área da mina com a distribuição espacial dos valores de $\delta^{18}\text{O}$	71
Figura 5.8 - Diagrama $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus $1/\text{Sr}$ ($\mu\text{g}/\text{L}$) para as águas da mina Serra do Sossego nos períodos chuvoso (1) e de estiagem do ano de 2014.....	73

- Figura 5.9 - Reta de mistura entre as águas da Barragem e do poço PS17 para o período chuvoso 2014. As frações de mistura representam a proporção da água da Barragem. RAML segundo Martinelli e colaboradores em 1996 77
- Figura 5.10 - Modelo de mistura entre as águas da Barragem e do poço PS17 para o período de estiagem/2014. As frações de mistura representam a proporção da água da Barragem. RAML segundo Martinelli e colaboradores em 1996. 78
- Figura 5.11 - Modelo de mistura dimensionado para o período de chuvoso/2014. As frações de mistura representam a proporção da água da Barragem. 81
- Figura 5.12- Modelo de mistura dimensionado para o período de estiagem/2014. As frações de mistura representam a proporção da água da Barragem 82
- Figura 5.13- Diagrama $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ para o modelo de mistura entre as águas de Barragem e do poço PS17 no período chuvoso/2014..... 85
- Figura 5.14 - Diagrama $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ para o modelo de mistura entre as águas de Barragem e do poço PS17 no período de estiagem/2014 86
- Figura 5.15 AB – A) Diagrama com os valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ em função da concentração de chumbo ($\mu\text{g}/\text{L}$). B) Diagrama com os valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ em função da concentração ($\mu\text{g}/\text{L}$) com os pontos em que o valor da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ é menor que 1,24. 1) amostras do período estiagem/2013; (2) amostras do período chuvoso/2014; (3) amostras do período estiagem/2014; (4) amostras do período chuvoso/2015. 90
- Figura 5.16- A) Diagrama com os valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ em função dos valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. (1) amostras do período estiagem/2013; (2) amostras do período chuvoso/2014; (3) amostras do período estiagem/2014; (4) amostras do período chuvoso/2015. Composição isotópica do chumbo nas rochas e minerais determinada por Silva em 2017. B) Um aumento do tamanho de parte do diagrama A..... 91
- Figura 5.17- Diagrama com os valores da razão $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ em função dos valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. (1) amostras do período estiagem/2013; (2) amostras do período chuvoso/2014; (3) amostras do período estiagem/2014 (4) amostras do período chuvoso/2015. Composição isotópica do Chumbo nas rochas e minerais determinada por Silva em 2017.) Um aumento do tamanho de parte do diagrama A 92

Figura 5.18 - Diagrama com teores de SO_4 em função dos valores $\delta^{34}\text{S}$. (1) amostras do período estiagem/2013; (2) amostras do período chuvoso/2014; (4) amostras do período chuvoso/2015..... 95

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Notações e padrões de isótopos estáveis	12
Tabela 2.2- Exemplos de compostos inorgânicos de enxofre nos estados sólido, gasoso e aquoso.....	17
Tabela 2.3 – Abundancia relativa e massa atômica dos isótopos de estrôncio.	22
Tabela 2.4 – Composição dos Minérios de chumbo.....	24
Tabela 2.5 – Abundancia relativa e massa atômica dos isótopos de chumbo	25
Tabela 3.1 - Configuração dos coletores de Faraday no MC-ICP-MS modelo Neptune	36
Tabela 4.1- Parâmetros físicos e físico-químicos das águas subterrânea e superficial (barragem de rejeito e pilha de misto) da mina Serra do Sossego do período de chuvoso/2015.....	42
Tabela 4.2 - Parâmetros químicos das águas subterrânea e superficial (barragem de rejeito e pilha de misto) da mina Serra do Sossego do período de estiagem/2013; chuvoso/2014 e chuvoso/2015.....	43
Tabela 4.3 - Valores de $\delta^{18}\text{O}$, δD e da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos quatro períodos sazonais analisados entre 2013 e 2015.....	48
Tabela 4.4- Valores de $\delta^{34}\text{S}$ do sulfato dissolvido nas águas subterrânea e superficial da mina Serra do Sossego.....	49
Tabela 4.5 - Composição isotópica do chumbo disponível na água subterrânea da mina Serra do Sossego	51
Tabela 5.1 - Balanço Iônico da água subterrânea da área da mina Serra do Sossego	57
Tabela 5.2 - Frações de misturas e os valores de $\delta^{18}\text{O}_M$ e δD_M após a mistura entre os membros finais A e B, Barragem e PS17.	76
Tabela 5.4 - Frações dos membros finais na mistura da água da Barragem (A) e do poço PS17 (B).....	80
Tabela 5.5 - Frações de misturas e valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_M$ e de $\delta^{18}\text{O}_M$ no modelo de mistura proposto considerando os membros finais A (Barragem) e B (PS17).....	84

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTO	v
RESUMO.....	vii
ABSTRACT	ix
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	xi
LISTA DE TABELAS	xiv
CAPITULO I INTRODUÇÃO.....	1
1.1 ÁREA DE ESTUDO	3
1.1.1 Localização da mina Serra do Sossego	3
1.2 PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DO MINÉRIO.....	5
1.4 AMBIENTE GEOLÓGICO, HIDROLÓGICO E HIDROGEOLOGICO	7
CAPÍTULO II FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	9
2.1 AS ATIVIDADES DE EXPLORAÇÃO E BENEFICIAMENTO DE MINÉRIO E SUAS IMPLICAÇÕES SOBRE AS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	9
2.2 ISÓTOPOS ESTÁVEIS	10
2.2.1 Notações e padrões	11
2.1.2 Fracionamento Isotópico.....	13
2.1.3 Isótopos de oxigênio e hidrogênio	14
2.1.3.1 Isótopos estáveis de hidrogênio e oxigênio e suas aplicações.....	14
2.1.3.2 Reta de Água Meteórica Global	15
2.1.4 Isótopos enxofres	17
2.1.4.1 Geoquímica do enxofre	17
2.1.4.2 Isótopos de enxofre e suas aplicações	20
2.2. ISÓTOPOS RADIOGÊNICOS	21
2.2.1 Geoquímica do estrôncio.....	22
2.2.1.1 Isótopos de estrôncio e suas aplicações.....	23
2.2.2. Geoquímica do chumbo	24
2.2.2.1 Isótopos de chumbo e suas aplicações.....	24
CAPITULO III MATERIAL E MÉTODOS	27
3.1 AMOSTRAGEM, COLETA E PRÉ-TRATAMENTO	27
3.2 REAGENTES	31
3.3 LIMPEZA DO MATERIAL	31
3.3.1 Recipientes.....	31

3.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	31
3.4.1 Análises dos teores das espécies químicas	32
3.4.2 Análise mineralógica	32
3.4.3 Determinações δD e $\delta^{18}O$ na da água.....	32
3.4.4 Determinação do valor $\delta^{34}S$ no sulfato dissolvido	33
3.4.5 Determinação das razões isotópicas estrôncio	34
3.4.6 O Método de determinação direta da composição isotópica do chumbo em água ..	35
3.4.6.1 Preparação da amostra	35
3.4.6.2 Correção do Viés de Massa	35
3.4.6.4 Determinação de Chumbo no MC-ICP-MS pelo método direto.	36
CAPITULO IV RESULTADOS	38
4.1 HIDROQUÍMICA DA ÁGUA SUBTERRÂNEA E ÁGUA SUPERFICIAL (BARRAGEM E PILHA) DA MINA SERRA DO SOSSEGO	38
4.1.1 Temperatura, condutividade elétrica e pH	39
4.1.2 Os ânions bicarbonato, sulfato e cloreto.....	39
4.1.3 os cátions cálcio, magnésio, potássio e sódio	39
4.1.4 Mineralogia do resíduo seco das amostras de água.....	40
4.1.5 Os metais alumínio, cádmio, cromo, cobre, ferro, manganês, níquel e zinco.....	40
4.2 COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DO OXIGÊNIO, HIDROGÊNIO, ESTRÔNCIO, CHUMBO E ENXOFRE NA ÁGUA SUBTERRÂNEA E SUPERFICIAL DA MINA SERRA DO SOSSEGO	46
4.2.1 Os valores de $\delta^{18}O$ e δD na água subterrânea e superficial.....	46
4.2.2 Valores da razão $^{87}Sr/^{86}Sr$ nas águas subterrânea e superficial	49
4.2.3 Os valores de $\delta^{34}S$ na água subterrânea e superficial	49
4.2.4 Composição isotópica do chumbo na água subterrânea e superficial	50
CAPITULO V DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	52
5.1 CARACTERIZAÇÃO HIDROQUÍMICA E INVESTIGAÇÃO DA VARIAÇÃO SAZONAL DOS TEORES DE METAIS NA ÁGUA SUBTERRÂNEA DE ÁREA MINA SERRA DO SOSSEGO.....	54
5.2 CARACTERIZAÇÃO HIDROQUÍMICA DA ÁGUA SUBTERRÂNEA	54
5.3 CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS DA MINA SERRA DO SOSSEGO	59
4.4. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DO RESÍDUO SECO DAS ÁGUAS DA ÁREA DA MINA	62

5.5. INVESTIGAÇÃO DA VARIAÇÃO SAZONAL DOS TEORES DE METAIS NA ÁGUA SUBTERRÂNEA	63
5.6 AVALIAÇÃO O USO DOS ISÓTOPOS DE OXIGÊNIO, HIDROGÊNIO E ESTRÔNCIO COMO FERRAMENTAS DE MONITORAMENTO AMBIENTAL DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE ÁREAS DE EXPLORAÇÃO MINERAL.....	66
5.6.1 $\delta^{18}\text{O}$ e δD na água subterrânea da mina Serra do Sossego.....	66
5.6.2 Variação da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ na água subterrânea da mina Serra do Sossego	72
5.7 DEFINIÇÕES DE MEMBROS FINAIS E MODELOS DE MISTURA	74
5.7.1 Modelo de mistura com isótopos de oxigênio e hidrogênio.....	74
5.7.2 Modelo de mistura com isótopos de estrôncio	79
5.7.3 Modelo de mistura com isótopos de oxigênio e estrôncio	83
5.8 ASSINATURA ISOTÓPICA DO CHUMBO NA ÁGUA SUBTERRÂNEA DA MINA SERRA DO SOSSEGO	87
5.9 AVALIAÇÃO USO DA COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DO ENXOFRE NO MONITORAMENTO AMBIENTAL DA ÁGUA SUBTERRÂNEA DA ÁREA DA MINA SERRA DO SOSSEGO.....	93
6 CONCLUSÕES.....	96
REFERENCIAS.....	99
ANEXO A -TABELA A – PROTOCOLO DE LIMPEZA DO MATERIAL DE TEFLON.....	111
ANEXO B - TABELA B – PROTOCOLO DE SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA DO ESTRÔNCIO	112
ANEXO C- TABELA C - COMPOSIÇÃO ISOTOPICA DO CHUMBO NA CALCOPIRITA E NAS ROCHAS ENCAIXANTES DA MINA SERRA DO SOSSEGO DETERMINADAS POR SILVA EM 2017.....	113

CAPITULO I INTRODUÇÃO

Os minerais são produtos indispensáveis para o desenvolvimento tecnológico de áreas como saúde, informática e automobilística. Além disso, estão presentes na maior parte dos nossos bens duráveis, desde os pequenos eletrodomésticos do dia a dia até as estruturas de edificações.

O Brasil encontra-se entre os três maiores produtores minerais do mundo (Lopes 2015). O estado do Pará, por sua vez, possui papel de destaque na atividade mineral, ocupando o segundo lugar no *ranking* nacional de produção mineral, com participação em torno de 22% do total produzido no Brasil (Fipe 2009). No estado do Pará são explorados e beneficiados minérios de alumínio, cobre, ferro, níquel, manganês e ouro, entre outros.

Os empreendimentos de mineração são regulados por normas técnicas determinadas pelos órgãos ambientais, por serem atividades classificadas pela resolução do Conama 237/1997, como efetiva ou potencialmente poluidoras. Assim, as empresas mineradoras precisam buscar ferramentas eficientes para o monitoramento dos compartimentos ambientais suscetíveis às alterações em decorrência da exploração e beneficiamento dos minérios. Entre os compartimentos que precisam ser monitorados destacam-se as águas subterrâneas porque, podem apresentar alterações geoquímicas em decorrência de unidades funcionais que fazem parte da mina, como as barragens de rejeito, as cavas, as pilhas de estéril e rejeito, entre outros.

No caso de mineração de metais que ocorrem associados a sulfetos, as reações químicas nas pilhas de estéril e rejeito (pilhas de misto) produzem a drenagem ácida de mina (DAM), proveniente da oxidação natural de materiais sulfetados quando em contato com o ar e com a água (Campaner *et al.* 2014, Machado & Schneider 2008, Migaszewski *et al.* 2008,). Por sua vez, as barragens de rejeito podem influenciar na geoquímica da água subterrânea devido à possibilidade de infiltrações e, em ultimo caso, pelo rompimento dos taludes (Lopes 2016; Plumlee *et al.* 2000).

No caso de infiltrações da água da barragem de rejeito ou da pilha de misto, o uso da composição isotópica de determinados elementos químicos pode ser uma ferramenta alternativa no monitoramento ambiental, devido à sua capacidade de indicar com antecedência uma situação potencial de poluição (Moura *et al.* 2004). As pesquisas realizadas empregando as variações nas razões isotópicas de certos elementos químicos têm permitido a identificação de alterações geoquímicas em diferentes ambientes. Entre esses estudos podem ser destacados os trabalhos utilizando a composição isotópica do enxofre (Edraki *et al.* 2005,

Migaszewski *et al.* 2008); do chumbo (Crocket *et al.* 2013, Négrel *et al.* 2010, Oliveira *et al.* 2013, Scheuhammer *et al.* 2003); do estrôncio (Bordalo *et al.* 2007, Santoni *et al.* 2016) e do oxigênio e hidrogênio (Awaleh *et al.* 2017, Bakaria *et al.* 2013, Costa *et al.* 2010, Davisson *et al.* 1999). Por exemplo, através do estudo da variação dos isótopos de oxigênio e hidrogênio, Négrel e colaboradores (2017) identificaram a contaminação da água subterrânea por uma indústria eletroquímica. Eles mostraram que as águas subterrâneas quando contaminadas apresentavam um enriquecimento em deutério, provocado pela entrada de H₂S. Os isótopos podem ser aplicados não só em estudo de poluição mais também para conhecer o fluxo das águas subterrâneas. Uliana *et al.* (2007), utilizando a relação entre os valores da razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr e os de δ¹⁸O, conseguiram traçar o fluxo da água subterrânea e suas interações. Um estudo específico aplicando isótopos em área de mineração foi apresentado por Gulson *et al.* (1989). Eles estudaram a composição isotópica do chumbo na área da mina de urânio Ranger, região norte da Austrália, como indicador de infiltração em torno da barragem de rejeito. Segundo os autores, por existir um contraste entre a assinatura isotópica do chumbo proveniente da mineralização de urânio (corpo de minério) com a assinatura isotópica de chumbo da água oriundas da barragem de rejeito, a composição isotópica do chumbo se mostrou eficiente na identificação de pontos de infiltração.

Nesse sentido, o presente trabalho propôs avaliar a composição isotópica do oxigênio, hidrogênio, estrôncio e chumbo como ferramentas para o monitoramento ambiental de águas subterrâneas vulneráveis a barragens de rejeito. Com base nos valores de δ¹⁸O, δD e da razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr foram dimensionados três modelos de misturas, com o objetivo de verificar se estes parâmetros poderiam detectar a interação da água da barragem de rejeito com a água subterrânea da área da mina, nesse caso a mina Serra do Sossego. Esse trabalho também realizou a caracterização hidroquímica da água subterrânea da área da mina. Adicionalmente, em função do baixo teor de chumbo em águas naturais, optou-se pela determinação da composição isotópica do chumbo sem separação química. Dessa forma, essa técnica foi implementada ao longo do trabalho utilizando um espectrômetro de massa com fonte de plasma (MC-ICP-MS). A tese está dividida em cinco partes, as quais são: o Capítulo I, de caráter introdutório aborda a localização da área de estudo, os processos de beneficiamento do minério de cobre e os aspectos geológico e hidrológico da mina Serra do Sossego. O Capítulo II apresenta a fundamentação teórica do estudo desenvolvido, abordando a influencia das atividades de mineração nas águas subterrâneas, os aspectos geoquímicos e isotópicos do oxigênio, hidrogênio, enxofre, estrôncio e chumbo, bem como, suas aplicações em estudos ambientais. O Capítulo III contém a metodologia de coleta e os protocolos de análises

hidroquímica, mineralógicas e da composição isotópica oxigênio, hidrogênio, enxofre, estrôncio e chumbo. O Capítulo IV apresenta os resultados hidroquímicos e mineralógicos da água subterrânea, e as composições isotópicas do oxigênio, hidrogênio, enxofre, estrôncio e chumbo. No capítulo V é apresentada a discussão dos resultados obtidos.

1.1 ÁREA DE ESTUDO

1.1.1 Localização da mina Serra do Sossego

A Mina Serra do Sossego, área de interesse do presente estudo, está situada no município de Canaã dos Carajás, no estado do Pará, cerca de 35 km da sede municipal (Figura 1.1). O Projeto Sossego foi implantado pela empresa Vale, tendo como responsável a Mineração Serra do Sossego S.A, visa à extração dos minérios de cobre e ouro, e está em operação desde 2004 (Eco dos Carajás 2013).

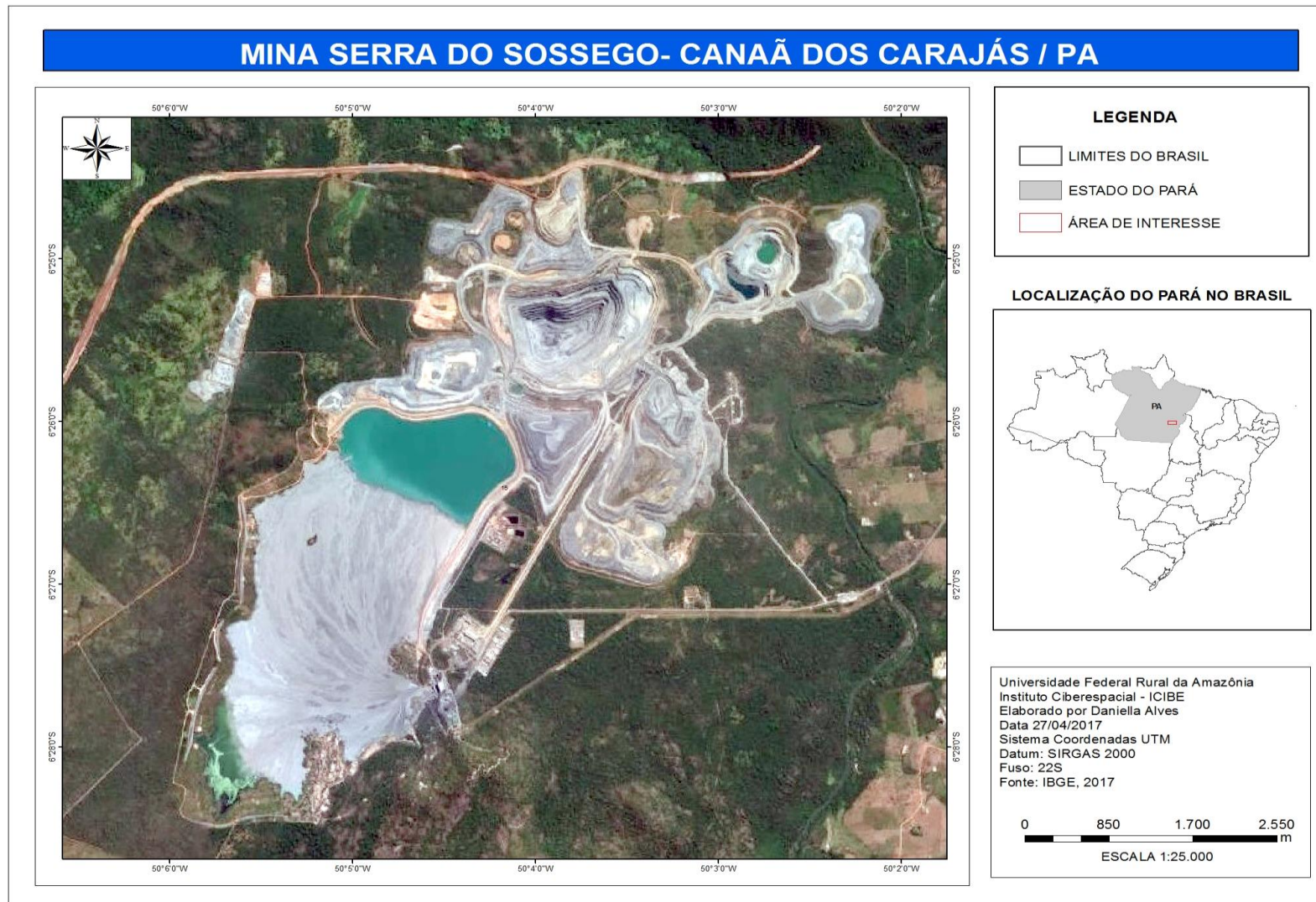


Figura 1.1- Localização da mina Serra do Sossego

1.2 PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DO MINÉRIO

A usina de beneficiamento do minério da mina Serra do Sossego, produz concentrado calcopirítico, a partir do processamento de 15 milhões t/ano de minério (base seca) com teor médio de 1,0 % de cobre e 0,29 g/t de ouro, lavrado em mina a céu aberto. A cava Sequeirinho contribui com 88% do minério e a cava Sossego com 12% (Garoy 2007). Para obtenção do concentrado, o minério extraído das cavas é inicialmente submetido à britagem e moagem. A liberação parcial dos sulfetos de cobre em relação à maioria dos minerais de ganga ocorre em granulometria $< 150 \mu\text{m}$. Após a moagem, o produto é encaminhado para flotação. Esse processo, ocorre com a adição de produtos químicos (ditiofosfato de sódio, amil xantato de potássio, Metil-isobutil-carbinol e propileno glicol) que têm a função de regular o pH em 8,7 e provocar a flotação dos minerais sulfetados. Parte do material concentrado poderá sair direto para as etapas finais (espessador e filtragem), e o restante da polpa retorna ao processo de concentração, para a obtenção de produto final com teor de 30% de cobre e 8,17 g/t ouro (Garoy *op. cit.*). O material decantado no processo de flotação corresponde a 95% do rejeito final, que são descarregados para barragem de rejeito (Figura 1.2).

A barragem de rejeito é a principal fonte de água da planta de concentrado, correspondendo a 90 % da água utilizada no beneficiamento do minério. Os 10% restantes são captados do rio Parauapebas (Mendonça *et al.* 2011). A água da barragem de rejeito vem de varias fontes, como água da chuva, das cavas (Sequeirinho e Sossego), do lançamento de rejeito, da lavagem dos filtros e do tanque de tratamento de efluentes.

O efluente gerado na planta de beneficiamento do minério nos processos de flotação é direcionado para o tanque de tratamento, devido à adição de produtos químicos. Depois de tratado, a água é novamente enviada para barragem de rejeito. Por sua vez, o efluente da lavagem dos filtros (placas cerâmicas), após a correção de pH, é enviado para a barragem de rejeito. A correção do pH é necessária devido o processo de limpeza dos filtros ser realizado com solução 0,1% de ácido nítrico. Esse procedimento gera um volume aproximado de 7 m^3 de efluentes por dia. (Garoy 2007).

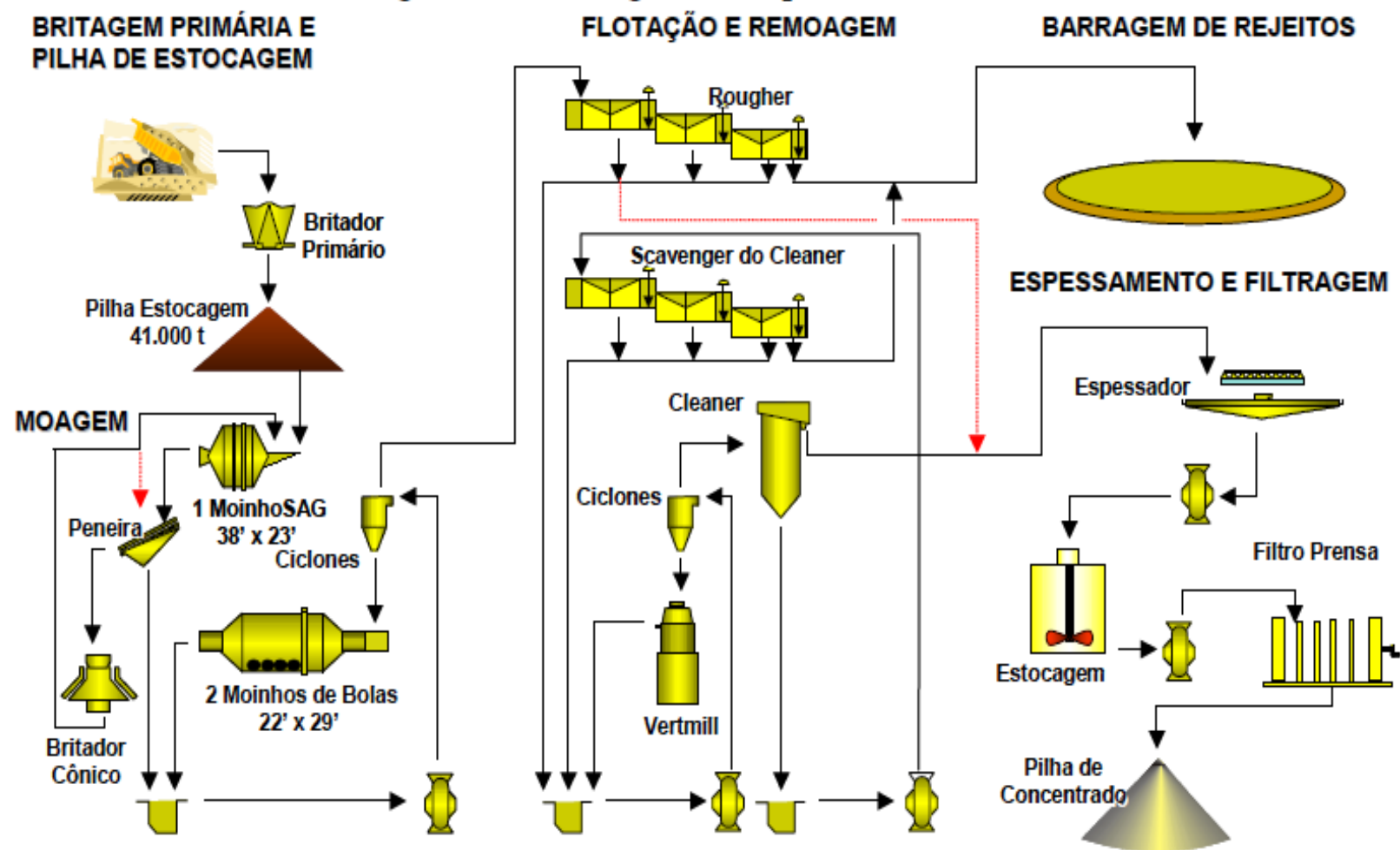


Figura 1.2 - Fluxograma do processo de produção do concentrado do minério de cobre na Mina da Serra do Sossego
 Fonte: Vale (2007)

1.4 AMBIENTE GEOLÓGICO, HIDROLÓGICO E HIDROGEOLOGICO

A mina Serra do Sossego está situada na Serra Sul da Província Mineral de Carajás, importante província mineral situada na porção sudeste do Craton Amazonico. No atual entendimento do contexto geológico desta região, este segmento crustal do craton é denominado de Bloco Carajas (Tassinari & Macambira 2004) ou Provincia Carajás (Santos 2003) e foi subdivido nos domínios Rio Maria e Carajás (Vasques *et al.* 2008). O domínio Rio Maria, situado no sul da Província Carajás, é um típico terreno granito-greenstone formado durante o Mesoarqueano (2,96-2,86 Ga), enquanto que o domínio Carajás, localizado no norte, engloba tanto unidades Meso- como Neoarqueanas (Almeida *et al.* 2011, Feio *et al.* 2012, Macambira & Lafon 1995). Por sua vez, a porção sul do Domínio Carajás foi subdividida nos subdomínios de Transição, a sul, e Bacia Carajás a norte (Feio *et al.* 2012). O primeiro é constituído por rochas Meso- e Neoarqueanas fortemente deformadas, entre as quais destacam-se as rochas gnaissicas reunidas no Complexo Xingu e diferentes corpos granitoides e gabroicos. A Bacia Carajás inclui rochas vulcânicas associadas à formações ferríferas bandadas e a diferentes sucessões metavulcano-sedimentares que foram reunidas no Supergrupo Itacainunas. Ambos subdomínios são intrudidos por rochas graníticas (2,75 – 2,57 Ga) deformadas e a unidades da Bacia Carajás é parcialmente recoberta por depósitos siliciclásticos fluviomarinhos (Feio *et al.* 2012).

A mina Serra do Sossego está situada no subdomínio de Transição próximo ao contato deste com as rochas vulcânicas do Supergrupo Itacaiunas. Segundo Carvalho *et al.* 2004 ela está situada em uma zona de cisalhamento de direção ENE – WNW que coloca em contato os gnaisses arqueanos do Complexo Xingu, a sul, com rochas metavulcânicas também arqueanas do Supergrupo Itacaiunas, a norte. Ainda segundo este autores, e o minério de cobre e ouro está alojados em granitos associados a gabros no contato entre gnaisses as rochas metavulcânicas.

Os granitos apresentam normalmente granulção fina a média e composição variando de granodiorito a diorito, com biotita e clorita constituindo os minerais máficos. Os corpos graníticos alternam porções preservadas da deformação com faixas métricas a decamétricas cisalhadas, apresentando foliações paralelizadas à foliação da zona de cisalhamento principal. Os corpos gabroicos são comumente isotrópicos, com granulometria fina a grossa, alternando porções anfibolitizadas com porções onde as texturas são perfeitamente preservadas (Brandt Meio Ambiente 2003).

O perfil de intemperismo na área da mina Serra do Sossego mostra espessura variando de poucos metros a até algumas dezenas de metros, sendo caracterizado pela sucessão de horizontes de solo, saprólito e de rocha oxidada. A atuação do intemperismo sobre as zonas mineralizadas implicou na geração de um amplo espectro de minerais secundários de cobre, com destaque para malaquita, crisocola, libetnita, brochantita e digenita (Brandt Meio Ambiente, *op. cit.*).

As informações sobre hidrologia e hidrogeologia descritas a seguir, foram obtidas no Relatório de impacto ambiental da mina Serra do Sossego, elaborada pela empresa Brandt Meio Ambiente (2003).

Na Mina Serra do Sossego as principais drenagens são os rios Parauapebas e Sossego, que cortam a área do projeto nos sentidos sul-norte e oeste-leste, respectivamente. O principal curso d'água da área de influência do Projeto Sossego é o rio Parauapebas, que percorre um trecho de 230 km até a sua confluência com o rio Itacaiúnas, em sua margem direita. Na área do Projeto Sossego, o rio Parauapebas recebe, pela margem esquerda, o rio Sossego. Os principais afluentes do rio Parauapebas são: pela margem direita, córrego da Onça, rio Plaquê e córrego Araras, e pela margem esquerda, ribeirão Caracol, ribeirão Água Azul e Córrego da Goiaba.

Quanto à água subterrânea dessa área, o nível é elevado e situa-se em torno de 0 a 20 metros. O aquífero superior é meio difuso constituído por solo, saprólito, rocha alterada e muito fraturada. Não apresenta um padrão preferencial de percolação, a condutividade hidráulica é da ordem de 10^{-6} m/s, e sua espessura varia entre 30 e 50 m. Por sua vez, o aquífero inferior é fissurado, constituído por rocha impermeável e, potencialmente, com fraturas abertas, condutoras de água. A condutividade hidráulica estimada para as fraturas é da ordem de 10^{-4} m/s até profundidade aproximada de 250 m. A partir desta profundidade as fraturas tendem a fechar, com condutividade hidráulica da ordem de 10^{-8} m/s.

CAPÍTULO II FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 AS ATIVIDADES DE EXPLORAÇÃO E BENEFICIAMENTO DE MINÉRIO E SUAS IMPLICAÇÕES SOBRE AS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

As características hidroquímicas das águas subterrâneas refletem o ambiente geológico o qual elas percolam. Em função disso, essas águas podem mudar constantemente suas composições químicas. Adicionalmente, as águas subterrâneas podem também registrar as particularidades das atividades antrópicas do seu entorno, como por exemplo, curtumes, aterros sanitários e exploração mineral (Piai 2006, Wels *et al.* 2004).

Em vista disso, em ambientes de depósito de óxido de Fe-Cu-Au, as águas da chuva tem atuação importante na produção de drenagem ácida de mina (DAM) e na liberação dos metais para as águas subterrâneas (Mello *et al.* 2014), o que torna a sazonalidade fator essencial no estudo da dinâmica geoquímica dos metais nessas águas. Desse modo, a DAM pode ser gerada a partir do contato entre água da chuva, oxigênio e rochas sulfetadas e/ou com as pilhas de rejeitos (Machado & Schneider 2008, Mello *et al. op. cit.*, Migaszewski *et al.* 2008). Essa interação libera os constituintes químicos dos sulfetos além de formar minerais secundários. A dissolução dos sais de sulfeto de ferro pela hidrólise do ferro, diminui o pH aumentando a acidez da água (Khorasanipour *et al.* 2011). Em drenagem ácida de mina, onde esses efluentes têm como características altas concentrações de sulfato, metais e metaloides (Aguiar *et al.* 2016), podem ser determinados valores de pH <2 (Campaner & Silva 2009, Fossatti & Sampaio 2011, Lopes & Schneider 2011)

Por essas razões, o tratamento da drenagem ácida é realizado no sentido de atenuar suas características geoquímicas. Para isso, são utilizados os sistemas convencionais de neutralização da drenagem ácidas com reagentes alcalinos, como CaO e CaCO₃. Esse sistema de tratamento, além de corrigir o pH, também proporciona a remoção de metais na forma de hidróxidos (Campaner & Luiz-Silva *op. cit.*).

O potencial de influencia sobre as águas subterrâneas das atividades de mineração não se resume apenas nas drenagens ácidas. Além disso, a má disposição e/ou conservação das barragens de rejeito pode representar um grande risco de geração de passivos ambientais. Nesse sentido, por conformidade legal, as empresas mineradoras adotam varias medidas preventivas para minimizar os riscos de contaminação da água subterrânea, como por exemplo, tanques selados específicos para recebimento de rejeito de sulfeto e a reciclagem de

80 a 90% da água da planta de beneficiamento do minério (Esper *et al.* 2005, Horizonte Minerals 2016, Mendonça *et al.* 2011,).

Por mais que as medidas preventivas sejam aplicadas, as águas subterrâneas devem ser permanentemente monitoradas, por ser um compartimento vulnerável em áreas de mineração (Alpers *et al.* 1999, Mello *et al.* 2014, Wels *et al.* 2004). A determinação dos teores das principais espécies químicas na água (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-) e de metais como Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sr, Pb e Zn, tem se mostrado eficiente para indicar alterações hidroquímicas da água devido interação com seu entorno (Al-khatib 2011, Alpers *et al. op. cit.*). Esses dados hidroquímicos são utilizados habitualmente no monitoramento e/ou caracterização ambiental de áreas sobre influencia de mineração (Abreu *et al.* 2008, Arias *et al.* 1998, Balistrieri *et al.* 2007, Khalil *et al.* 2008, Owor *et al.* 2007, Ramirez *et al.* 2005).

Nesse contexto, a presente pesquisa realizou caracterização hidroquímica da água subterrânea e relacionou com os dados hidroquímicos da barragem de rejeito e da drenagem da pilha de misto (estéreis + rejeito) na área da mina Serra do Sossego. Posteriormente, avaliou o uso da composição isotópica do chumbo, estrôncio, enxofre, oxigênio e hidrogênio como ferramenta para o monitoramento ambiental da água subterrânea vulnerável a barragem de rejeito.

2.2 ISÓTOPOS ESTÁVEIS

Os elementos cujos isótopos são suscetíveis de fracionamento incluem H, C, N, O e S entre outros. As variações resultantes das composições isotópicas desses elementos transmitem informações sobre os processos físicos, geoquímicos e geobiológicos que agiram sobre esses elementos e sobre os compostos em que ocorrem (Faure 2005). Os primeiros estudos com isótopos estáveis em material geológico foram realizados na década de 1930, medindo as composições isotópicas dos elementos H, C, N, O e S. Os isótopos desses elementos tinham em comum massa mais leves e maior diferença de massas, assim, a instrumentação analítica existente permitia investigar a composição isotópica desses elementos. Com o passar do tempo os isótopos estáveis foram amplamente explorados em diversas áreas, para atender distintas finalidades de estudos, como pesquisas gastronômicas (Barbosa 2012), poluição ambiental (Toran 1987), hidrologia (Fontes *et al.* 2011), hidrogeologia (Dias 2005, Kortelainen 2011), zoologia (Ducatti *et al.* 2011), entre outros.

Neste contexto, o presente trabalho investigou a variação da composição isotópica do O, H e S na água subterrânea da mina Serra do Sossego, com o objetivo de avaliar se as composições isotópicas desses elementos podem ser usadas como parâmetro para o monitoramento ambiental de águas subterrâneas vulneráveis a influencia de barragem de rejeito. As bases teóricas que fundamentam a interpretação dos dados dos isótopos estáveis, como notações, padrões de referência e fracionamento isotópico, são apresentadas a seguir.

2.2.1 Notações e padrões

Conhecer a notação δ (delta) é fundamental para as análises dos dados dos isótopos estáveis. No entanto, para se chegar ao valor de δ é necessário conhecer o valor de \mathbf{R} (razão isotópica) e \mathbf{F} (fração dos isótopos). O \mathbf{R} é determinado através da equação 2.1.

$$\mathbf{R} = \frac{{}^P\mathbf{F}}{{}^L\mathbf{F}} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Onde, \mathbf{R} representa a razão entre os isótopos pesado e leve, por exemplo, ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$; e \mathbf{F} representa a fração do isótopo pesado (${}^P\mathbf{F}$) ou leve (${}^L\mathbf{F}$).

Por sua vez, conhecendo razões isotópicas (\mathbf{R}), pode-se então determinar o valor de delta (δ) com base nas seguintes equações 2.2 e 2.3:

$$\delta = [(R_{\text{amostra}} - R_{\text{padrão}}) / R_{\text{padrão}}] * 1000 \quad (\text{Eq. 2.2})$$

$$\text{ou}$$

$$\delta = [(R_{\text{amostra}} / R_{\text{padrão}}) - 1] * 1000 \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Onde, δ mede a diferença entre a razão isotópica de um elemento em uma amostra qualquer e a razão isotópica do mesmo elemento em um padrão de referência internacional.

A tabela 2.1 apresenta notações e padrões aplicados aos isótopos estáveis de hidrogênio, oxigênio e enxofre.

Tabela 2.1- Notações e padrões de isótopos estáveis

Elemento	Notação	Razão	Padrão*	Tipo de padrão	Fonte
Hidrogênio	δD	$^1D/H$ ($^2H/^1H$)	SMOW	Água do mar	Hagemann <i>et al.</i>
Oxigênio	$\delta^{18}O$	$^{18}O/^{16}O$	SMOW, PDB	Água do mar, calcita	(1970), Baertschi (1976), Nier (1950),
Enxofre	$\delta^{34}S$	$^{34}S/^{32}S$	CDT	Troilita (FeS)	Jensen and Nakai (1962)

*SMOW: Standard Mean Ocean Water, PDB: Pee Dee Belemite, CDT: Canyon Diablo Troilite

Fonte: Hoefs (2009), adaptada pela autora.

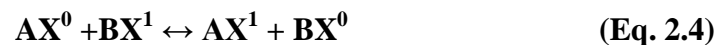
2.1.2 Fracionamento Isotópico

O fracionamento de isótopos estáveis corresponde ao processo de separação dos isótopos entre duas substâncias ou entre duas fases da mesma substância com diferentes razões isotópicas, sendo causado por processos naturais ou artificiais (Rodrigues & Fauth, 2013).

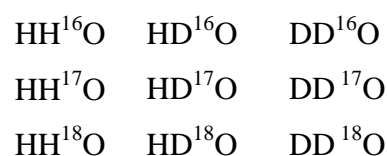
O uso de isótopos estáveis em estudos ambientais baseia-se no fato de que a composição isotópica varia de uma forma previsível, conforme o elemento se move através dos diversos compartimentos de um ecossistema (Marttineli *et al.* 2009). Uma maneira natural para representar esses efeitos é o fator de fracionamento isotópico (α). O fracionamento isotópico é um fenômeno favorecido pelas diferentes frequências vibracionais provenientes das diferenças de massas dos isótopos de um elemento, e pode resultar de processos cinéticos ou termodinâmico.

O efeito cinético, ou em desequilíbrio, é o fracionamento instantâneo de isótopos normalmente associados com processos rápidos, incompletos ou unidirecionais. Vários processos diferentes podem dar origem a estes efeitos, como: difusão; evaporação; efeito cinético dos isótopos e efeito metabólico (Criss 1999).

Quanto ao efeito termodinâmico, ou de equilíbrio, refere-se ao fracionamento que ocorre em situação de equilíbrio químico. Duas substâncias A e B com um elemento químico em comum, que está em equilíbrio em relação à troca dos isótopos entre elas, podem ter diferentes variações isotópicas (Equação 2.4). Em analogia com as reações químicas reversíveis em equilíbrio (reações de troca), pode-se definir uma constante termodinâmica da reação de troca isotópica (Gat 2010):



A molécula de água exemplifica o fenômeno de equilíbrio do fracionamento isotópico. Devido à água ser, na realidade, uma mistura de nove espécies moleculares estáveis, isotopicamente distintas (Criss 1999):



As nove moléculas de água, possuem diferenças não apenas de massa, mas nas propriedades físicas e termodinâmicas. As maiores diferenças são evidentes em uma comparação de água comum (HH^{16}O) e água "pesada" (DD^{16}O).

2.1.3 Isótopos de oxigênio e hidrogênio

2.1.3.1 Isótopos estáveis de hidrogênio e oxigênio e suas aplicações.

O hidrogênio possui dois isótopos estáveis o ^1H e ^2H (deutério), enquanto que o oxigênio possui três isótopos estáveis ^{16}O , ^{17}O e ^{18}O (Faure 2005). Os isótopos ^1H e ^{16}O são os isótopos mais abundantes desses elementos (99,99 % e 99,76%, respectivamente). O ^2H com abundância de 0,015% e ^{18}O com abundância de 0,199% estão em proporções bem menores (Gat 2010). No entanto, as massas dos isótopos mais pesados de hidrogênio e oxigênio diferem substancialmente daquelas dos isótopos estáveis mais leves desses elementos. Por exemplo, o ^2H é mais pesado 99,8% do que o ^1H . Por sua vez, o ^{18}O é mais pesado 12,5% que o ^{16}O (Faure op. cit). Neste trabalho o ^2H será representado pela letra D.

A diferença de massa associada aos processos de fracionamento isotópico é o que torna possível o estudo da variação isotópica desses elementos. Um exemplo, os processos físicos atuantes sobre a evaporação provocam uma separação parcial entre os isótopos leves e pesados, onde os leves se movem preferencialmente da fase líquida para a fase de vapor. Isso devido às moléculas com isótopos leves evaporarem-se de forma mais eficiente do que aquelas dos isótopos pesados. Como resultado, um fracionamento isotópico ocorre e o vapor é enriquecido com moléculas mais leves de água, refletido sobre δD e $\delta^{18}\text{O}$, que apresentam valores relativamente negativos. O mesmo não acontece para água remanescente, que se torna relativamente enriquecida nos isótopos pesados, o que reflete em valores de δD e $\delta^{18}\text{O}$ mais positivo (Mazon 2004). Os processos físicos responsáveis pela produção, pelo transporte e pela condensação de vapor de água atmosférica causam grandes variações nas proporções de isótopos da água meteórica. A faixa total de valores $\delta^{18}\text{O}$ na precipitação natural varia entre cerca de +4 a -62‰, enquanto que os valores δD variam de cerca de +40 a -500‰ (Criss 1999). Os valores de δD (‰) e δO (‰), são obtido pelas equações 2.5 e 2.6.

$$\delta\text{D}_{\text{‰}} = [(\text{D}/\text{H})_{\text{amostra}} - (\text{D}/\text{H})_{\text{SMOW}} / (\text{D}/\text{H})_{\text{SMOW}}] \times 1000 \quad (\text{Eq. 2.5})$$

$$\delta\text{O}_{\text{‰}} = [({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{amostra}} - ({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{SMOW}} / ({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}] \times 1000 \quad (\text{Eq. 2.6})$$

A figura 2.1 demonstra o fracionamento isotópico durante um processo de evaporação, bem como no ciclo hidrológico de forma geral.

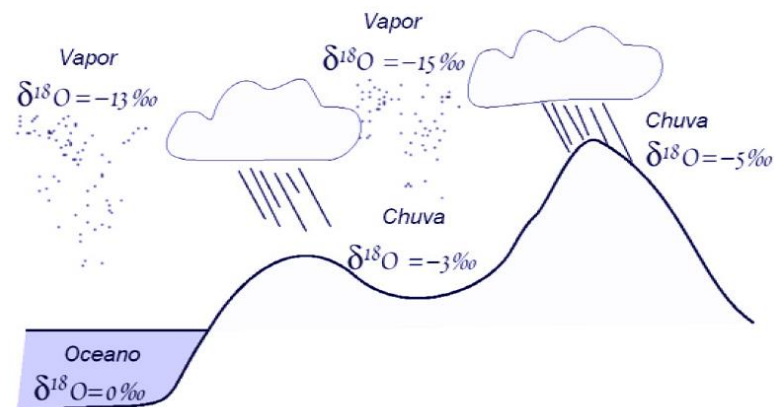


Figura 2.1 – Fracionamento isotópico em processos de evaporação e precipitação
Fonte: Pacheco (2012)

Os isótopos de oxigênio e hidrogênio são fundamentais nos estudos que envolvem a observação dos fenômenos associados ao ciclo hidrológico. Esses isótopos tem sido capazes de identificar atividades antrópicas e processos geogênicos que provocaram mudanças na composição isotópica da água (Négrel *et al.* 2017). Nesse sentido, esses isótopos têm sido aplicados em investigações hidrológica (Boschetti *et.al.* 2013, Liu *et al.* 2014), e hidrogeológicas (Martins, 2008, Pacheco, 2012) entre outras.

Os isótopos estáveis de oxigênio e hidrogênio possuem o mais vasto campo de aplicação em estudos de águas subterrâneas, por exemplo, traçando a origem da água e modo de recarga das águas subterrâneas (Mook 2000). Estudos assim são viáveis, devido às águas subterrâneas de origem meteórica não estarem em equilíbrio isotópico com os minerais das rochas do aquífero hospedeiro, dado que a água é altamente empobrecida em ^{18}O em comparação com os minerais (Clark & Fritz 1997).

2.1.3.2 Reta de Água Meteórica Global

Dada à importância da contribuição dos isótopos de oxigênio e hidrogênio na investigação de águas naturais, estudos intensivos da precipitação em todo o mundo, estabeleceram uma Reta de Água Meteórica Global (RAMG), que pode ser usada como referencia nas pesquisas com os isótopos destes elementos. A RAMG primeiramente foi estabelecida por Craig (1961), figura 2.2, definida pela equação 2.7:

$$\delta D = 8\delta^{18}\text{O} + 10$$

(Eq. 2.7)

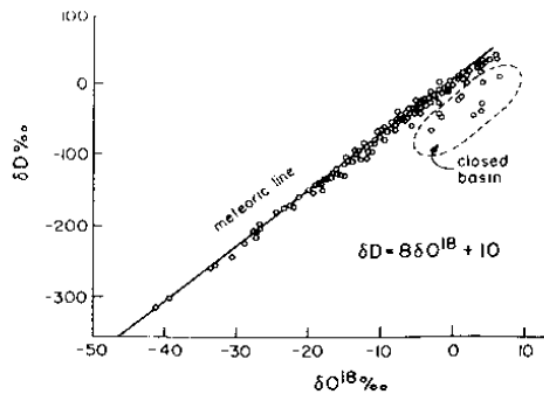


Figura 2.2 - Dados isotópicos de 400 amostras de rios, lagos e precipitação de várias partes do mundo.
Fonte: Craig (1961).

Décadas mais tarde, foi publicada a segunda RAMG, estabelecida por Rozanski (1993), expressa pela equação 2.8.

$$\delta D = 7,96\delta^{18}O + 8,86 \quad (\text{Equação 2.8})$$

Para uma referência adequada da investigação local do movimento e rastreamento das origens das águas subterrâneas é recomendada a elaboração de uma Reta de Água Meteórica Local (RAML). A reta local é estabelecida a partir de amostras de eventos de chuvas diárias ou de precipitação mensal (Mazor 2004), devido aos fatores que possam provocar um fracionamento isotópico cinético. Costa *et al.* (2010), estudaram o processo de evaporação de dois reservatórios na Bahia. Nessa pesquisa eles traçaram duas RAML e compararam com a RAMG, assim, verificaram que devido aos processos de fracionamento cinético as RAML apresentaram menores inclinações das retas. Martinelli *et al.* (1996) estabeleceram várias RAML, em diferentes localizações da bacia Amazônica, para identificar fontes específicas de vapor de água para a atmosfera. Nessa mesma pesquisa, Martinelli *et al.* (*op. cit.*) estabeleceu a RAML de Marabá, cidade localizada aproximadamente 200 km da mina Serra do Sossego. Dessa forma, a presente pesquisa adotou como referência a RAML de Marabá. Essa reta é expressa pela equação 2.9.

$$\delta D = 8,12\delta^{18}O + 12 \quad (\text{Eq. 2.9})$$

2.1.4 Isótopos enxofres

2.1.4.1 Geoquímica do enxofre

O enxofre ocorre na natureza em uma variedade de compostos inorgânicos e orgânicos. Ele é um macronutriente essencial para o desenvolvimento das plantas, juntamente com o nitrogênio, fósforo e potássio, e tem um ciclo biogeoquímico complexo. Em parte, essa última característica do enxofre está associada aos diferentes estados de oxidação que o átomo de elemento pode assumir de -2 até +6 (Tabela 2.2).

Tabela 2.2- Exemplos de compostos inorgânicos de enxofre nos estados sólido, gasoso e aquoso.

Estado de Oxidação	Compostos Inorgânicos de enxofre dissolvido		Sólido
	Gasosos		
+6	SO ₃ , SF ₆	H ₂ SO ₄ , HSO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	CaSO ₄ ·2H ₂ O (Gipsita) CaSO ₄ (Anidrita) BaSO ₄ (barita)
+4	SO ₂ , SF ₄	H ₂ SO ₃ , HSO ₃ ⁻ , SO ₃ ⁻²	
0			Anéis de enxofre e outras formas de enxofre elementar
-1			FeS ₂ (pirita)
-2	H ₂ S	HS ⁻ , S ²⁻	PbS (galena) AgS
Mistura		S ₂ O ₃ ²⁻ (+6 e -2) S ₄ O ₆ ²⁻ (+6 e -2)	-

Fonte: Mayer & Krouse (2004).

As principais espécies gasosas que chegam à atmosfera são o SO₂ (dióxido de enxofre), produto principalmente de combustão; o H₂S (sulfeto de hidrogênio), emitido por águas ou regiões úmidas do continente que contém pouco oxigênio (condições anaeróbicas) e o (CH₃)₂S (dimetilsulfeto), emitido por fitoplânctons existentes na superfície dos oceanos.

Na água, SO₄²⁻ (íon sulfato), frequentemente, é a forma dissolvida do enxofre mais comum (Rocha *et al.* 2009). A figura 2.3 apresenta o diagrama do enxofre em um ambiente aquático com redução e oxidação microbiana do sulfeto em um ciclo completo. Bactérias oxidantes de enxofre (SOB) oxida o sulfeto para formar o sulfato na presença de luz e oxigênio. As bactérias redutoras de sulfato (SRB) reverterem o processo, reduzindo o sulfato para sulfeto.

Conhecer o ciclo biogeoquímico do enxofre no estudo de determinação da composição isotópica desse elemento é importante devido ao fracionamento que pode ocorrer entre uma etapa e outra do seu ciclo. Exemplo disso: o fracionamento isotópico que ocorre devido à

maior facilidade de quebra da ligação $^{32}\text{S-O}$ pelas bactérias redutoras do sulfato, com relação à ligação $^{34}\text{S-O}$. Nesse caso, o sulfato remanescente vai ficando enriquecido no isótopo pesado (^{34}S), enquanto o sulfeto produzido (H_2S ou HS^-) ficaria empobrecido em ^{34}S (Clark & Fritz 1997, Mook 2000).

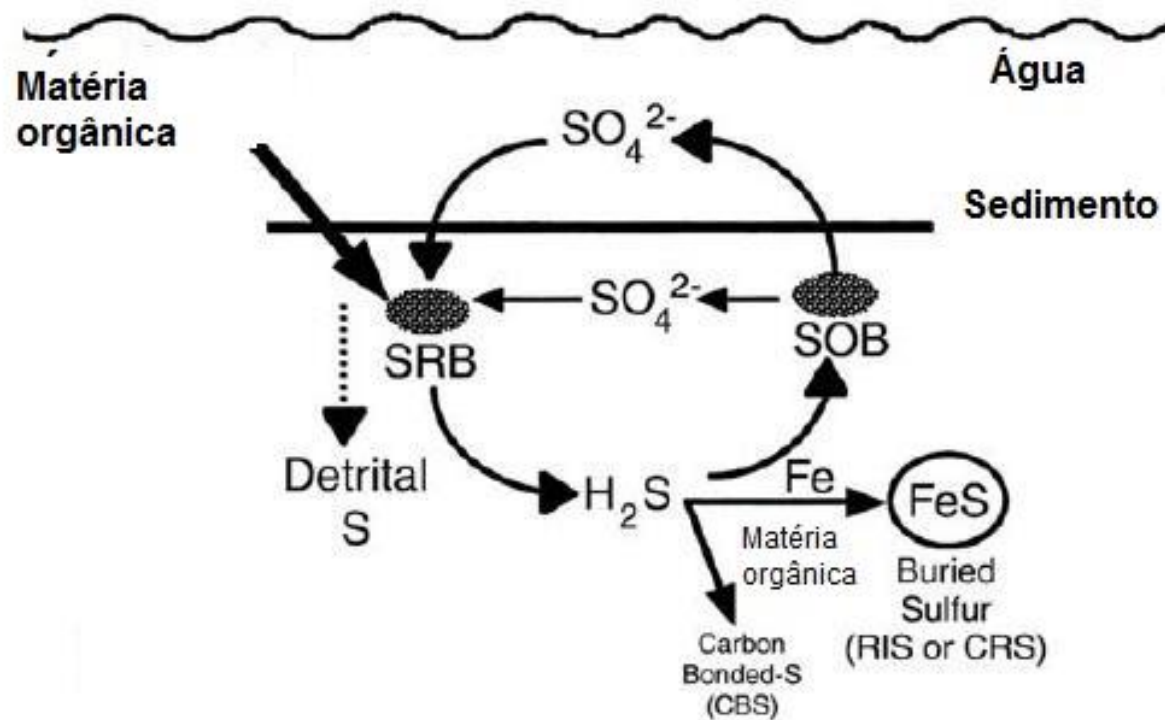


Figura: 2.3 – Diagrama mostrando o ciclo do enxofre em um ambiente aquático. (SOB) Bactérias oxidantes de enxofre e (SRB) bactérias redutoras de sulfato
Fonte: Fry (2006).

2.1.4.2 Isótopos de enxofre e suas aplicações

O enxofre possui quatro isótopos estáveis ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S e ^{36}S . Os isótopos ^{32}S e ^{34}S têm abundância de 95,02% e 4,21% respectivamente. Em estudos ambientais, comumente, a variação isotópica do enxofre é verificada pela razão de $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ expressa em valores de $\delta^{34}\text{S}$. O $\delta^{34}\text{S}$ é o obtido pela equação 2.10.

$$\delta^{34}\text{S}\text{‰} = \left[\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{amostra}} - \left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{V-CDT}} / \left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{V-CDT}} \right] \times 1000 \quad (\text{Eq. 2.10})$$

O estudo da variação isotópica do enxofre já foi aplicado em diferentes tipos de matrizes, como água (Brenot *et al.* 2007, Kamyshny júnior *et al.* 2011), sedimento (Bian *et al.* 2015, Bottcher *et al.* 2004), solo (Rossete *et al.* 2006) e rocha (Bühn *et al.* 2012), etc. A determinação da composição isotópica do enxofre pode ser uma poderosa ferramenta no monitoramento ambiental de áreas susceptíveis a drenagem ácida de minas. Edraki *et al.* (2005), investigaram a variação na composição isotópica de enxofre na água superficial influenciada por drenagem ácida dos rejeitos de sulfetos da mina Mount Morgan de Au-Cu, na Austrália. Eles perceberam que a água do rio apresentava valores de $\delta^{34}\text{S}$ intermediários entre o valor regional e da drenagem ácida da mina, indicando uma mistura dessas águas. Migaszewski e colaboradores (2008) determinaram a composição isotópica do enxofre e oxigênio do sulfato dissolvido na água da barragem de uma antiga frente de lavra em Podwisniówka na Polônia. Comparando os valores de $\delta^{34}\text{S}$ e $\delta^{18}\text{O}$ da lagoa com aqueles originados da oxidação da pirita da mineralização conseguiram traçar o percurso da oxidação da pirita, no processo de acidificação da Barragem.

Nesse sentido, o presente estudo analisou a variação isotópica do enxofre das águas subterrânea da mina Serra do Sossego, para verificar se essas águas recebiam influencia da barragem de rejeito. Da mesma forma, avaliou se a composição isotópica do enxofre pode ser uma ferramenta para o monitoramento ambiental de águas subterrânea vulnerável a Barragem de rejeito.

2.2. ISÓTOPOS RADIOGÊNICOS

São considerados radiogênicos os isótopos formados a partir do decaimento natural de um elemento radioativo. Como exemplo, são radiogênicos os isótopos ^{87}Sr , ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb . O ^{87}Sr é formado a partir do decaimento radioativo do ^{87}Rb . Enquanto que ^{206}Pb e ^{207}Pb são originados do decaimento do urânio (^{238}U e ^{235}U , respectivamente) e o ^{208}Pb é formado do decaimento do ^{232}Th (Faure 2005).

Os isótopos radiogênicos são formados quando o elemento químico (PAI) através da emissão de raios α (alfa), β (beta) e γ (gama) se transformam em um isótopo (FILHO) de outro elemento químico. O decaimento radioativo pode ser escrito pela equação 2.11 (Allegre 2008, Faure *op. cit.*, Stille & Shields 1997)

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (\text{Eq. 2.11})$$

Onde, N é o número de átomos pai radioativo remanescente em um tempo “ t ”; N_0 é número original de átomos no tempo zero ($t=0$); e λ é a constante de decaimento radioativo. Nesse sentido, o número de isótopos filho pode ser obtido pela equação 2.12 (Allegre *op. cit.*, Faure *op. cit.*, Stille & Shields *op. cit.*).

$$D = N_0 - N = N_0 - N_0 e^{-\lambda t} = N_0 (1 - e^{-\lambda t}) \quad (\text{Eq. 2.12})$$

Onde, D é o número de isótopos filhos radiogênicos.

A composição isotópica dos elementos como o estrôncio ou o chumbo é referenciada com base nas razões isotópicas de determinados isótopos. As seguintes razões isotópicas são utilizadas internacionalmente para os elementos estrôncio e chumbo: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Awaleh *et al.* 2017, Négrel *et al.* 2010; Santoni *et al.* 2016). Nos estudos ambientais a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ é comumente utilizada. A variação das razões isotópicas desses elementos tem sido amplamente empregada na identificação de mudanças geoquímicas nos compartimentos ambientais (Mukai *et al.* 1993; Moura *et al.* 2004; Martins 2008, Crocket *et al.* 2013, Oliveira S. *et al.* 2013, Oliveira E. *et al.* 2016).

2.2.1 Geoquímica do estrôncio

O estrôncio é um elemento químico de grande interesse ambiental, e devido as suas características tem sido crescentemente aplicado em estudos geoquímicos. Esse elemento é um metal leve do grupo alcalino terroso, abundante nas formas de sulfatos e carbonatos.

Na natureza, o estrôncio possui alta mobilidade nos ambientes oxidantes, redutores, ácidos e alcalinos a neutros (Reiman e Caritat, 1998). Devido a sua elevada reatividade, o metal encontra-se na natureza combinado com outros elementos formando compostos. Os minerais típicos de estrôncio são a estroncianita (SrCO_3) e celestita (SrSO_4). Entretanto, também pode ocorrer em minerais portadores de cálcio, tais como plagioclásio, apatita e em carbonatos de cálcio, especialmente aragonita (Faure 2005). Isso porque, sua maior associação é com o cálcio, que devido possuir comportamento geoquímico similar, pode substituí-lo nos minerais. O raio iônico do estrôncio (1,13 Å) é ligeiramente maior do que o do cálcio (0,99 Å).

Na crosta continental a concentração de estrôncio varia de 316 a 370 mg/L (Reiman e Caritat, 1998). Enquanto que nas águas naturais sua concentração varia na faixa de 0,1 a 5 mg/L, onde pode estar presente na forma de Sr^{2+} , SrOH^+ , SrSO_4^0 , SrCO_3^0 e SrHCO_3^+ (Merkel & Friedrich 2012).

O estrôncio possui quatro isótopos que ocorrem naturalmente ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr e ^{88}Sr , desses apenas o ^{87}Sr é radiogênicos. As abundâncias naturais dos isótopos de estrôncio estão apresentadas na tabela 2.3

Tabela 2.3 – Abundancia relativa e massa atômica dos isótopos de estrôncio.

Isótopos de ocorrência natural	Abundancia natural (%)	Massa Atômica
^{84}Sr	0,56	83,913
^{86}Sr	9,87	85,909
^{87}Sr	7,04	86,908
^{88}Sr	82,53	87,905

Fonte: (Faure 2005, Reimann & Caritat 1998)

2.2.1.1 Isótopos de estrôncio e suas aplicações

Naturalmente, a composição isotópica do estrôncio nas águas naturais é variável, por depender do ambiente geológico que essas águas interagem e da solubilidade relativa dos diferentes minerais que podem estar em contato com elas. Isso porque, a composição isotópica de estrôncio em uma rocha ou mineral que contém Rb, é determinada pela idade e pelo valor da razão Rb/Sr dessa rocha ou mineral (Faure 2005). Por exemplo, os carbonatos que tem um baixo valor da razão Rb/Sr ($<0,005$) possuem um valor inferior da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ quando comparados com rochas graníticas, que possuem um mais alto valor da razão Rb/Sr (0,25 – 1,7). Em função disso, as águas naturais apresentam diferentes valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Dessa forma, os valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ hoje na água do mar é de 0,7092 (Faure, 2005), enquanto que as águas subterrâneas do Wisconsin (EUA), por exemplo, apresentam valores entre 0,7121 e 0,7074 (Bullen *et al.* 1996), e nas águas subterrâneas da zona costeira da região bragantina no Pará, os valores desta razão variaram entre 0,7136 a 0,7091 (Bordalo *et al.* 2007).

A variação da assinatura isotópica do estrôncio na água contribui para que esse elemento possa ser usado como um marcador de misturas entre águas (Bakari *et al.* 2013; Paces & Wurster 2014). Estudando os processos de misturas das águas subterrâneas da zona bragantina do Pará, Silva (2015) verificou que as águas oriundas do Sistema Aquífero Barreiras no período de estiagem apresentaram valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0,7127 e 0,7239 e, nesse mesmo período nas águas provenientes do Sistema Aquífero Pirabas Superior os valores dessa razão variou de 0,7061 a 0,7091. Porém, no período chuvoso essas as águas mostraram uma assinatura isotópica homogênea, indicando uma mistura das águas desses aquíferos (0,7042 a 0,7099).

Nesse sentido, as razões isotópicas do estrôncio nas águas superficiais e subterrâneas podem indicar a origem da água, bem como, torna possível a identificação de contribuições de estrôncio de origem não geogênica nessas águas. Em águas naturais Négrel & Petelet-Giraud (2010) determinaram a composição isotópica do estrôncio nas águas subterrâneas da Guiana Francesa como um indicador de sua origem e inter-relações com as rochas. Assim, o presente estudo determinará a composição isotópica do estrôncio na água subterrânea, com a finalidade de usá-la como um traçador no monitoramento ambiental de águas subterrâneas susceptíveis a influencia de barragem de rejeito.

2.2.2. Geoquímica do chumbo

O chumbo é um elemento-traço de grande interesse ambiental, pois pode estar relacionado à poluição pontual e não pontual. No meio ambiente, a mobilidade de chumbo é baixa sob condições de oxidação, em meio ácido e neutro a alcalino. Em ambiente redutor o chumbo é imóvel devido à reação com sulfetos. As principais barreiras geoquímicas deste elemento são a presença de sulfatos, sulfetos, carbonatos, o pH e a adsorção pelos óxidos de Fe-Mn (Reimann & Caritat 1998).

De forma geral, o chumbo não se encontra na forma elementar na natureza, frequentemente está ligado a outros elementos. O chumbo possui cinco principais associações com outros elementos calcófilos, principalmente em depósitos sulfetados de origem vulcanogênica. Com Ba e K no feldspato potássico; em folhelhos negros com Al, Ag, As, Au, Bi, Cd, Mo, Ni, Sb, V e Zn; em depósitos hidrotermais de cobre pórfiro podem se associar ao Cu, S, Mo, Au, Ag, Re, As, Zn e K; em mineralizações hidrotermais nos granitos mantélicos podem se associar ao Zn, Cu, S, Ag, Au, As, Sb e Mn. (Lopes Júnior 2005). A tabela 2.4 apresenta os principais minerais de chumbo.

Tabela 2.4 – Composição dos Minérios de chumbo

Composição dos Minérios de Cobre	
Gelena	PbS
Cerussita	PbCO ₃
Anglesita	PbSO ₄
Mínio ou zarcão	Pb ₃ O ₄

Fonte: Reimann & Caritat (1998)

2.2.2.1 Isótopos de chumbo e suas aplicações

O chumbo possui quatro isótopos na forma estável (Tabela 2.5). Os isótopos ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb e ²⁰⁸Pb são radiogênicos. Os isótopos de chumbo podem ser estudados para diversos fins, entre estes estão às datações de minerais rochas e investigações ambientais. Neste último caso, a variação na composição isotópica do chumbo em decorrência de processos geológicos ou atividades antrópicas torna esse elemento um indicador de alterações geoquímicas dos compartimentos ambientais.

Tabela 2.5 – Abundancia relativa e massa atômica dos isótopos de chumbo

Isótopos de ocorrência natural	Abundancia natural (%)	Massa Atômica
²⁰⁴ Pb	1,4	203,97303
²⁰⁶ Pb	24,1	205,97445
²⁰⁷ Pb	22,1	206,97588
²⁰⁸ Pb	52,4	207,97664

Fonte: Reimann & Caritat (1998)

Estudos empregando isótopos de chumbo têm sido realizados em diversos materiais, como rocha, solo, sedimento, sangue, vegetais, animais e água (Chaudary-Webb *et al.* 2003; Scheuhammer *et al.* 2003; Notten *et al.* 2008). No entanto, a determinação da composição isotópica do chumbo tem seguido protocolo metodológico tradicional, que envolve ataque químico da amostra e separação cromatográfica.

O método tradicional de determinação do chumbo tem sido aplicado há várias décadas em diferentes tipos de pesquisas, muitas dessas apresentaram valores de branco analíticos entre de 0,15 a 3,9 ng (Elburg *et al.* 2005, Roy 1996, Widory *et al.* 2010). Esses valores são significativos quando a matriz a ser investigada são águas naturais, nas quais a concentração média de chumbo é baixa. Por exemplo, a concentração média global de chumbo nas águas dos oceanos e rios são de 3×10^{-5} mg/L e 3×10^{-3} mg/L, respectivamente (Reimann & Caritat, 1998).

Assim sendo, em busca de técnicas analíticas que proporcionem dados mais precisos e com menor influência externa sobre o analito, pesquisas são desenvolvidas com intuito de atender essas demandas. Cocherie *et al.* (1998), detalhou o primeiro protocolo de determinação dos isótopos de chumbo sem a necessidade de ataque químico e separação cromatográfica. Estes autores propuseram realizar a determinação direta de isótopos de chumbo em águas pluviais utilizando o ICP-MS, incrementado apenas com a técnica de normalização por Tálzio para correção instrumental do viés de massa. Nas análises obtiveram valores de branco menores que 0,5 ng.

Os trabalhos sobre a determinação direta do chumbo continuaram, nove anos depois, Cocherie & Robert (2007) apresentaram um segundo protocolo de leitura direta dos isótopos de chumbo no MC-ICP-MS usando amostras de águas naturais. Esses autores mostraram que matrizes com concentrações de até 100 pg de chumbo, como poeiras atmosféricas, águas subterrâneas, águas de rios, águas de chuva, etc., podem ter a composição isotópica do chumbo determinada sem a necessidade de uma grande quantidade de amostra, sem adição de

produtos químicos, sem purificação do chumbo. Esse método ainda permitiu que eles obtivesse brancos de 1 a 2 pg .

Negrél *et al.* (2010) aplicaram esse protocolo para estudar os isótopos de chumbo em água subterrânea com intuito de conhecer a interação entre água e rocha. Ao empregar o método de determinação direta do chumbo, obtiveram erros padrão 2σ de 0,10% para as razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e 0,01% para as razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Estes autores concluíram que o método é eficiente e os dados isotópicos obtidos permitem que os diferentes tipos de águas subterrâneas possam ser discriminados.

Como descrito anteriormente, matrizes ambientais com baixa concentração de chumbo são bem mais suscetíveis à contaminação, como exemplo as águas naturais. Dessa forma, o objetivo da presente pesquisa foi aplicar o método de leitura direta da composição isotópica do chumbo em águas naturais no laboratório Pará-Iso, tendo como base o trabalho apresentado por Cocherie & Robert (2007). No presente trabalho, as águas subterrâneas analisadas foram coletadas na mina Serra do Sossego. Os dados obtidos foram utilizados para uma caracterização isotópica do chumbo na água subterrânea da mina.

CAPITULO III MATERIAL E MÉTODOS

3.1 AMOSTRAGEM, COLETA E PRÉ-TRATAMENTO

No reconhecimento da área de estudo, a planta de extração de cobre de Canaã dos Carajás-PA (mina Serra do Sossego), foi identificado que existiam poços do tipo tubular, que foram instalados anteriormente pela empresa, e poços tipo cisterna, instalados no local antes da abertura da mina. A amostragem das águas subterrâneas foi realizada em seis poços do tipo tubular (profundidade < 90 m), um poço do tipo cisterna (com nível da água menor que 8 m de profundidade) e, como referência foram também coletadas amostras de água superficial da barragem de rejeito e da drenagem das pilhas de misto (Figura 3.1). As campanhas de amostragem foram realizadas em quatro períodos sazonais, para averiguar o comportamento geoquímico das águas subterrâneas com base na sazonalidade, sendo que duas ocorreram no período de estiagem (junho a outubro), dos anos de 2013 e 2014 e duas no período chuvoso (novembro a maio), dos anos de 2014 e 2015.



Figura 3.1 – Mapa de localização dos pontos amostrados. 1) Barragem), 2) PS06, 4) AP15, 5) Pilha, 6) PS32, 7) PS17, 8) AP10, 9) PS04 e 10) MNA23.

Fonte: Da Autora

As coletas de água subterrânea dos poços foram realizadas com amostrador bailer (Figura 3.2). Enquanto que amostras de água da Barragem e da Pilha foram coletadas diretamente na garrafa, após fazer o ambiente. No momento da coleta foram verificado o pH, a condutividade elétrica e a temperatura de todas as amostras *in situ*.

As amostras de água coletadas para análise da composição isotópica do estrôncio, chumbo, para análise mineralógicas e determinação dos teores dos elementos químicos Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr e Zn foram armazenadas em frasco de polietileno com capacidade de 1 litro, preservadas com HNO_3 bidestilado, para condicionar o $\text{pH} < 2$. Para análise das espécies químicas HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , a água foi coletada em frasco de polietileno com capacidade de 100 ml e preservadas naturais. Todas essas amostras foram filtradas em filtros de 0,45 μm .

Para determinação dos valores $\delta^{34}\text{S}$ no sulfato presente na água, foram coletadas amostras de cinco litros de água, em frasco de polietileno, devido às baixas concentrações de sulfato. Por sua vez, as mostras destinadas à determinação dos valores δD e $\delta^{18}\text{O}$ na água, foram coletadas em frascos âmbar, com batoque, de capacidade de 100 ml. Para a preservação das amostras destinadas para estudo da variação isotópica do oxigênio e hidrogênio foram adicionados 5 μl da solução de Lugol para cada 100 ml de amostra. O procedimento de envenenamento foi necessário para evitar atividade biológica dentro do frasco. Após o procedimento de coleta, todas as amostras foram armazenadas e refrigeradas a temperatura de aproximado 4 °C, e imediatamente transportadas para o laboratório Pará-Iso do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará (IG-UFPA)



Figura 3.2- A) coleta em um poços tipo piezômetro com um amostrador bailer. B) Foto da barragem de rejeito. C) Foto da drenagem da pilha de misto

Fonte: Da Autora

3.2 REAGENTES

Os ácidos utilizados no presente estudo (HNO_3 e HCl , ambos bidestilados), eram de grau analítico fabricados pela Merck[®]. Os ácidos foram purificados por destilação em destiladores de Teflon[®], marca Savilex[®]. Nos procedimentos analíticos utilizada água Milli-Q (18.2 M Ω cm) obtida a partir de um sistema Millipore MQ. Os demais reagentes utilizados nesse trabalho foram solução de cloreto de bário a 0,25 M (diluído com água Milli-Q) e a solução de Lugol. Esta última é uma solução de iodo (1%) em equilíbrio com iodeto de potássio (2%) em água destilada. Para este estudo, essa solução foi produzida com 15 mg de iodo e 30 mg de iodeto de potássio por ml de água Milli-Q.

3.3 LIMPEZA DO MATERIAL

Para limpeza do material utilizado nas coletas, nas análises hidroquímicas e em todas as análises isotópicas foram utilizados métodos semelhantes aos procedimentos já aplicado na rotina do laboratório Pará-Iso.

3.3.1 Recipientes

O material utilizado no procedimento químico no laboratório, como tubos 2 ml para centrifugação, tubos 10 ml para leitura no ICAP_Q e ponteiros, todos foram limpos com ácido clorídrico 10% (12 h na chapa a 50 °C) e depois lavados três vezes com água Milli-Q. As garrafas de 1 litro e de 100 ml de polietileno utilizadas nas coletas de água foram lavadas três vezes com água Milli-Q e então deixadas submersas em ácido nítrico 10% por uma noite em repouso, e posteriormente enxaguados três vezes com água Milli Q. O material de teflon[®] foi limpo com água Milli-Q e ácidos (HCl e HNO_3) detalhado no Anexo A.

3.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS

As amostras de água foram coletadas para serem submetidas a diferentes tipos de análises, como: determinações dos teores de alguns elementos químicos e das composições isotópicas de hidrogênio, oxigênio, chumbo e estrôncio. Todas elas comentadas a seguir.

3.4.1 Análises dos teores das espécies químicas

Os teores dos elementos químicos presentes nas amostras de água foram obtidos através de três procedimentos analíticos distintos. Além disso, foi realizada a determinação da concentração de estrôncio na rocha. Os teores das espécies químicas na água foram determinados no espectrômetro de massa ICP-MS-quadrupolo Thermo-Fischer série ICAP-Q do laboratório Pará-Iso. A curva analítica foi validada utilizando uma solução multi-elementar da marca SCP Science, e a calibração de massas nas diferentes regiões do espectro utilizaram os elementos Li, Co, In, e U. As amostras foram introduzidas naturais para determinação dos teores. Os elementos Ca, Cr, Fe, Ni, Cu e Zn foram analisados no modo CCT (*Collision Cell Technology*), enquanto os elementos Na, Mg, Al, K, Mn, Sr, Cd e Pb foram analisados no modo padrão (*Standard*).

Os ânions SO_4^{2-} e Cl^- na água foram determinados por cromatografia líquida, com cromatógrafo de íons Dionex DX-120 no Laboratório de Cromatografia Iônica (IG-UFGA). Para análise dos ânions utilizou-se coluna aniônica (ASRS ULTRA-AS14 Dionex), como eluente foi utilizada uma solução 3,5 mM Na_2CO_3 /1,0 mM NaHCO_3 e fluxo 1,2 mL min^{-1} . A concentração de HCO_3^- na água foi determinada pelo método titulométrico no Laboratório de Hidroquímica (IG-UFGA). Por sua vez, a determinação do teor de estrôncio na rocha granítica foi realizada por diluição isotópica no laboratório Pará-Iso (IG-UFGA).

3.4.2 Análise mineralógica

Para realização das análises mineralógicas, as amostras de água foram evaporadas e o resíduo seco foi analisado no Laboratório de Difração e Fluorescência de Raios-X, também do IG-UFGA. O equipamento utilizado foi difratômetro de Raios-X modelo Empyrean da PANalytical, tubos de raios-X cerâmico de anodo de Co ($K\alpha_1 = 1,789010 \text{ \AA}$), foco fino longo, filtro $K\beta$ de Fe, detector PIXCEL3D-Medpix3 1x1, no modo scanning, com voltagem de 40 kV, corrente de 35mA, tamanho do passo $0,0263^\circ$ em 2θ , varredura de 4° a 75° em 2θ , tempo/passo de 30,6 s, fenda divergente: $1/4^\circ$ e anti-espalhamento: $1/2^\circ$, máscara: 10 mm.

3.4.3 Determinações δD e $\delta^{18}\text{O}$ na da água

As determinações dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e δD nas amostras de água superficial e subterrânea foram realizadas no laboratório de Física Nuclear Aplicada, do Departamento de

Pesquisa em Geofísica e Geologia da Universidade Federal da Bahia. As análises foram realizadas no espectrômetro da PICARRO modelo L2120-i, para análises de isótopos da água, contendo uma cavidade ressonante tipo *ring-down* (Zalicki & Zare 1995; Berden & Engeln, 2009), de 25 cm formada por três espelhos altamente reflexivos com comprimento óptico efetivo em torno de 25 km e uma fonte de laser operando próximo de 1.39 μm . Depois das sequências de limpeza da cavidade, evacuação e preenchimento com o gás N_2 a 99.999% de pureza, alíquotas de água de aproximadamente 2 μl são injetadas em um vaporizador mantido a 110°C. No vaporizador, o vapor de água se mistura com o N_2 formando uma mistura homogênea por um tempo de 90s que são enviada ao analisador a um fluxo constante de 30ml/min.

A variação dos isótopos de hidrogênio e oxigênio na água é expressa em δ , obtido pelas equações 2.5 e 2.6. Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e δD foram analisados em relação ao padrão de referência internacional SMOW (*Standart Mean Ocean Water*) e apresentado em parte por mil (‰).

A exatidão das medidas foi obtida utilizando dois padrões secundários, um elaborado com água dos Alpes e outro com água mineral local da Bahia.

3.4.4 Determinação do valor $\delta^{34}\text{S}$ no sulfato dissolvido

Para determinação dos valores de $\delta^{34}\text{S}$ no sulfato presente na água, foi necessário precipitar o sulfato da amostra na forma de sulfato de bário conforme método descrito por Mayer & Krouse (2004). Dessa forma, após a filtragem das amostras de água (filtros de 0,45 μm), as amostras foram acidificadas com HCl para condicionar o pH entre 3 e 4. A acidificação com HCl foi necessária para converter a espécie dissolvida do carbonato em CO_2 e para evitar a coprecipitação de BaCO_3 .

Após a acidificação, foi adicionado aproximadamente 10 ml de solução de 0,25 M BaCl_2 para cada litro de amostra. Com isso, um precipitado branco de BaSO_4 formou-se durante uma noite de repouso da amostra. Mayer & Krouse (op. cit.), estimam que um 1 litro de amostra de água com uma concentração do sulfato acima 20 mg/L rende mais de 40 mg/L BaSO_4 .

No caso deste trabalho, para os poços MNA23, PS6, PS17 e AP10, foi necessário coletar amostras de 5 litros de água para tentar obter acima de 5 mg/L de sulfato. Esse valor é o mínimo recomendado para análise da determinação da composição isotópica do enxofre. No entanto, nenhuma dessas amostras formaram um precipitado com massa igual ou superior a 5

mg/l. Isso inviabilizou a análise da variação isotópica do enxofre no sulfato dissolvido da água desses poços.

Portanto, apenas as amostras dos poços PS04, AP15 e PS32 apresentaram conteúdo de sulfato suficiente para análise isotópica. Além desses, as águas da barragem de rejeito e da pilha de misto tiveram a composição isotópica do enxofre determinadas. O precipitado dessas águas foi enviado para análise no Laboratório de Estudos Geocronológicos, Geodinâmicos e Ambientais da universidade de Brasília (UnB).

A determinação dos valores de $\delta^{34}\text{S}$ foi realizada no Espectrometro de Massa de Razão Isotópica (IRMS) modelo Thermo Scientific MAT253 IRMS. Esse equipamento é um espectrômetro de massa de fluxo contínuo e fonte gasosa com setor magnético. As amostras de 200 μg a 2000 μg são inseridas em capsulas de estanho. O amostrador automático Thermo Scientific MAS 200R introduz a amostra no analisador elementar (TC/EA) Thermo Scientific Flash 2000 e converte a amostra sólida em gás por combustão dinâmica com injeção automática de oxigênio em um forno especial a 1020°C. A reação atinge uma temperatura de até 1800°C durante alguns segundos. Os produtos gasosos da combustão são então carreados por um fluxo de gás hélio através do trióxido de tungstênio (catalisador de combustão) e em seguida reduzidos por fios de cobre de alta pureza. A água é removida por uma armadilha de perclorato de magnésio. O SO_2 é separado por uma coluna cromatográfica empacotada a uma temperatura isotérmica. O SO_2 resultante é então enviado para a fonte de íons do Thermo Scientific MAT253 IRMS onde é ionizado e acelerado. As espécies gasosas de massas diferentes são separadas em um campo magnético e em seguida são medidas por um arranjo de coletores do tipo copos de Faraday. Para o SO_2 , as massas 64, 65 e 66 são monitoradas. O processamento dos dados assim como o controle do espectrômetro de massa e seus periféricos são realizados pelo software Isodat 3.0, que garante a qualidade analítica dos dados e o monitoramento dos parâmetros durante a análise.

3.4.5 Determinação das razões isotópicas estrôncio

A determinação da composição isotópica do estrôncio nas águas subterrâneas e superficiais foi realizada no Laboratório Pará-Iso. O protocolo adotado faz parte da rotina desse laboratório, o qual foi implementado e detalhado em Bordalo *et al.* (2007).

O protocolo consiste na separação cromatográfica do estrôncio para a eliminação das possíveis interferências isobáricas e/ou efeitos de matriz sobre as leituras dos valores das razões isotópica do estrôncio. Para a separação cromatográfica foi utilizado à resina Sr. Spec

(400 µl), depositadas em colunas de teflon[®]. Nesse procedimento, foram utilizadas amostras entorno de 100 ml de água, que depois de evaporadas a 100 °C foram dissolvidas em 500 µl de HNO₃ (bidestilado) 3,5 mol/L, só então a amostra foi separada conforme descrito no Anexo B.

Na amostra de estrôncio, foram adicionados 10µl de H₃PO₄ 0,125 N e evaporada a 100 °C. Após esse processo, foram determinadas as composições isotópicas desse elemento no espectrômetro de massa de ionização termal FINNIGAN MAT 262 do laboratório Pará-Iso da Universidade Federal do Pará.

3.4.6 O Método de determinação direta da composição isotópica do chumbo em água

No laboratório Pará-Iso tem sido realizado a determinação da composição isotópica do chumbo em matrizes como rochas e sedimentos através do método tradicional, que inclui ataque químico e separação cromatográfica do chumbo. No entanto, matrizes ambientais como as águas naturais que tem baixa concentração de chumbo são bem mais susceptíveis a contaminação laboratorial. Dessa forma, o presente trabalho aplicou pela primeira vez no laboratório Pará-Iso o método de leitura direta do chumbo em águas naturais em MC-ICP-MS, tendo como base o método proposto por Cocherie & Robert (2007). Esse método de análise é mais simples e mais rápido do que o método convencional, e os procedimentos envolvidos são descritos a seguir.

3.4.6.1 Preparação da amostra

Para a determinação da composição isotópica do chumbo, foram evaporadas 750 ml de água, devido às baixas concentrações do chumbo nas águas da área da mina Serra do Sossego. O resíduo seco foi diluído em 1,5 ml de ácido nítrico 2% e colocado no ultrassom por 15 minutos. Depois de dissolvido o resíduo seco, as amostras foram transferidas para tubos de polietileno de 2 ml para centrifugação. Com a centrifugação o material fino ficou depositado, e apenas o sobrenadante foi analisado.

3.4.6.2 Correção do Viés de Massa

O chumbo possui apenas um isótopo de origem não radiogênica (²⁰⁴Pb), o que inviabiliza o uso dos seus isótopos para normalização interna de discriminação de massa pela técnica convencional. Esta situação cria a oportunidade de correção do fracionamento dos

isótopos de Pb usando um elemento de massa semelhante como um padrão isotópico interno ou " *spike*". A técnica de discriminação de massa aplicada a composição isotópica do chumbo é conhecida como "padrão interno" (Walder & Furata 1993), "normalização externa" e "normalização por Tálío". Um dos primeiros estudos a apresentar essa técnica foi Longerich *et al.* (1987).

No método de leitura direta, essa técnica foi aplicada dopando a amostra de água com solução pura de Tálío. O tálío foi adicionado na amostra conforme o teor de chumbo, para que a relação de Pb/Tl ficasse na proporção 2–4 conforme recomendado no método. Foi considerado nesse estudo o valor de referência de 2,3871 para razão $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ para a correção do viés de massa. Para a correção de interferência da massa 204 do mercúrio no isótopo ^{204}Pb foi usado o valor de 4,3507 para razão $^{202}\text{Hg}/^{204}\text{Hg}$.

As amostras com conteúdo de chumbo menor que 0,33 $\mu\text{g/L}$, apresentaram sinal de chumbo muito baixo para leitura. Dessa forma, foram analisadas por esta técnica as amostras com o teor de chumbo acima desse valor.

3.4.6.4 Determinação de Chumbo no MC-ICP-MS pelo método direto.

A determinação das razões isotópica do chumbo foi realizada no equipamento MC-ICP-MS modelo NEPTUNE. A calibração do aparelho para determinação da composição isotópica do chumbo foi realizada com a solução padrão Tune (com padrão SRM 981), com sinal do ^{208}Pb de 8 V. As amostras apresentaram sinal de chumbo entre 1 e 12 V. A determinação direta da composição isotópica do chumbo foi realizada utilizando os copos de Faraday e normalização por tálío. O conjunto de copos de Faraday utilizados para coleta simultânea das massas de ^{201}Hg , ^{203}Tl , ^{204}Pb + ^{204}Hg , ^{205}Tl , ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb , foram configurados nas posições descritas na tabela 3.1:

Tabela 3.1 - Configuração dos coletores de Faraday no MC-ICP-MS modelo Neptune

L3	L2	L1	C	H1	H2	H3
^{202}Hg	^{203}Tl	^{204}Pb	^{205}Tl	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb

O branco analítico foi feito com HNO_3 2% v/v com a água (18 ΩM), semelhante ao utilizado para diluir os resíduos secos remanescentes da evaporação das amostras. O branco apresentou teor de chumbo inferior a 2 pg/ml e foi determinado no equipamento iCAP-Q. No Neptune o sinal do branco analítico ficou em torno de 1 mv. A determinação da composição isotópica do chumbo nas amostras foi realizada no Neptune em 7 blocos de 10 ciclos.

Após oito leituras do padrão SRM 981, foram determinados os valores médios das razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ de $0,914502 \pm 0,000006$ e $16,93156 \pm 0,00052$, respectivamente.

CAPITULO IV RESULTADOS

4.1 HIDROQUÍMICA DA ÁGUA SUBTERRÂNEA E ÁGUA SUPERFICIAL (BARRAGEM E PILHA) DA MINA SERRA DO SOSSEGO

Os resultados da análise físico-química das amostras de águas subterrâneas e das águas superficiais (barragem de rejeito e água da drenagem da pilha de misto) da área da mina Serra do Sossego, estão representados nas Tabelas 4.1 e 4.2. Na Tabela 4.1, estão relacionados os parâmetros Temperatura (°C), pH, Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^- , cujo os resultados correspondem ao período chuvoso de 2015. A caracterização hidrogeoquímica foi realizada com os dados desse período, visando à completa amostragem das águas subterrâneas e superficiais a serem estudadas, uma vez que no período de estiagem alguns poços estão secos e não há drenagem na Pilha de misto. Na Tabela 4.2, estão apresentados os valores das concentrações dos elementos químicos referentes às amostragens realizadas no período de estiagem (2013) e dois períodos chuvosos (2014 e 2015). Nessa tabela são apresentados os teores dos metais Al, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, e Zn.

4.1.1 Temperatura, condutividade elétrica e pH

A temperatura da água subterrânea nos poços amostrados variou entre 25 e 27 °C. Da mesma forma, nas águas superficiais, nos pontos Barragem e Pilha, os valores registrados da temperatura ficaram entorno de 26 °C. As águas subterrâneas da área da mina Serra do Sossego apresentaram pH em torno de 6 (Tabela 4.1). Enquanto que nas águas superficiais analisadas, o pH determinado foi de 6,1 e 5,2 para a água da Barragem e a drenagem da Pilha, respectivamente.

A condutividade elétrica nas águas subterrâneas apresentou uma significativa variação, com valores indo de 59,40 até 694 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$. Os maiores valores de condutividade elétrica na água subterrânea foram encontrados nas águas dos poços PS32 (599,00 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$) e AP15 (694,00 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$). A Pilha e a Barragem apresentaram altos valores de condutividade elétrica de 1.545 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$ e 1.198 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$, respectivamente.

4.1.2 Os ânions bicarbonato, sulfato e cloreto

O conteúdo de sulfato dissolvido na água subterrânea variou entre 0,02 a 6,57 meq/L, os teores mais altos encontrados, novamente, foram determinados nas amostras de água dos poços PS32 (6,57 meq/L) e AP15 (1,82 meq/L). Do mesmo modo, a drenagem da Pilha registrou o maior teor SO_4^{2-} (47,84 meq/L), seguido pela água da Barragem, com o teor de 11,85 meq/L (Tabela 4.1).

Por sua vez, os teores de bicarbonato (HCO_3^-) nas águas subterrâneas variaram de 0,23 a 4,56 meq/L, com o maior valor sendo registrado na amostra de água do poço AP15 (4,56 meq/L). As águas da drenagem da Pilha e da Barragem apresentaram teor de bicarbonato de 0,12 e 0,69 meq/L, respectivamente. Quanto ao cloreto na água subterrânea, as concentrações foram inferiores a 1 meq/L, com exceção do poço PS04 (1,18 meq/L). Por outro lado, a água da Barragem apresentou o maior teor de cloreto encontrado nas águas da mina Serra do Sossego, com valor de 4,76 meq/L, enquanto a água da Pilha possui baixo teor de Cl^- (0,53 meq/L).

4.1.3 os cátions cálcio, magnésio, potássio e sódio

As amostras de água subterrânea apresentaram baixas concentrações de cálcio, magnésio, potássio e sódio com teores inferiores a 1 meq/L. Os maiores teores registrados de

Ca^{2+} , Mg^{+} e K^{+} foram encontrados na amostra de água do poço PS17 (0,67; 0,71 e 0,41 meq/L, respectivamente), enquanto o Na^{+} apresentou os maiores teores registrados nos poços AP10, PS04 e PS17, todos com 0,78 meq/L. As águas superficiais também apresentaram os teores desses cátions inferiores a 1 meq/L (Tabela 4.1).

4.1.4 Mineralogia do resíduo seco das amostras de água

O resíduo seco obtido após evaporação das amostras de águas subterrâneas e superficiais do período chuvoso de 2015 foi submetido a análise na difração de raios X. Das sete amostras de água subterrânea, três apresentaram fases amorfas (poços AP10, PS06 e PS17). As outras quatro (poços PS32, PS04, AP15 e MNA23) eram constituídas por apenas uma fase mineral. No resíduo seco das águas dos poços PS32 e AP15 foi encontrado o mineral gipsita $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Na amostra do poço MNA23, no resíduo seco da água foi identificada a presença de calcopirita (CuFeS_2). Por sua vez, no resíduo seco da amostra de água do poço PS04, foi identificado o mineral nitratina (NaNO_3). Nas amostras de águas superficiais a Pilha apresentou também uma fase mineral, a gipsita (Figura 4.1), enquanto a Barragem mostrou a presença de cinco fases minerais (Figura 4.2), as quais foram, a calcopirita, a gipsita, a calcita (CaCO_3), nitratina e briartite [$\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{GeS}_4$].

4.1.5 Os metais alumínio, cádmio, cromo, cobre, ferro, manganês, níquel e zinco

Ao analisar os teores dos elementos químicos Al, Mn, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn e Cd, foi possível reuni-los de acordo com a concentração. Dessa forma, o primeiro grupo é constituído por elementos que apresentaram os teores nos períodos chuvosos e de estiagem menores que 7 mg/L, os quais são Cr, Ni, Zn e Cd. Desse grupo, o elemento que apresentou o teor mais alto foi Ni (6,27 mg/L), determinado na água do poço PS17 (estiagem/2013). O Cr e Cd são os elementos com menores concentrações em todas as amostras coletadas (Tabela 4.2).

O segundo grupo é constituído pelos elementos Al, Mn, Fe, e Cu cujas concentrações na água subterrânea nos períodos sazonais estudados variaram entre 0,01 a 70 mg/L. O Mn, com 70 mg/L no poço PS17, foi o elemento que apresentou o maior teor (estiagem/2013). O poço PS06 foi que apresentou os teores mais altos dos elementos Al, Fe, e Cu. Por sua vez, os elementos com teores acima de 1 mg/L em maior número de poços foram o Cu (PS06, PS32, AP15, MNA23 e PS17) e Fe (PS06, PS32, MNA23, PS04, AP10 e PS17).

Nas águas superficiais, a Barragem apresentou teores dos metais variando entre 0,01 e 90,3. As maiores concentrações determinadas foram de Al (13,1 mg/L), Fe (90,3 mg/L) e Cu (76,2 mg/L). Enquanto que a Pilha apresentou os teores mais elevados de Mn, Fe, Cu (318,7; 266,6 e 7916,7 mg/L, respectivamente).

Tabela 4.1- Parâmetros físicos e físico-químicos das águas subterrânea e superficial (barragem de rejeito e pilha de misto) da mina Serra do Sossego do período de chuvoso/2015.

ID	Prof. (m)	Temp (°C)	pH	C.E (µS/cm)	Na (meq/L)	K (meq/L)	Ca (meq/L)	Mg (meq/L)	Cl (meq/L)	HCO (meq/L)	SO₄ (meq/L)
Águas subterrâneas											
PS32	6,0	25	6,2	599	0,14	0,02	0,15	0,34	0,29	2,08	6,57
AP15	90	27	6,4	694	0,12	0,01	0,20	0,41	0,94	4,56	1,82
AP10	50	26	6,0	306	0,78	0,06	0,31	0,25	0,72	1,19	0,02
PS06	8,0	26	6,1	186	0,33	0,15	0,52	0,33	0,89	1,21	0,02
MNA23	2,0	25	5,5	59	0,29	0,04	0,41	0,02	0,29	0,23	0,06
PS17	1,5	25	6,2	297	0,78	0,41	0,67	0,71	0,70	1,63	0,02
PS04	14	26	6,0	306	0,78	0,16	0,15	0,19	1,18	1,73	0,30
Águas superficiais											
PILHA	-	27	5,2	1545	0,18	0,02	0,71	0,77	0,53	0,12	47,84
BARRAGEM	-	26	6,1	1198	0,66	0,08	0,24	0,06	4,70	0,69	11,85

Fonte: Da autora

Tabela 4.2 - Parâmetros químicos das águas subterrânea e superficial (barragem de rejeito e pilha de misto) da mina Serra do Sossego do período de estiagem/2013; chuvoso/2014 e chuvoso/2015.

Amostras	PERÍODO	Al	Mn	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd
CONAMA 396/2008		0,02 mg/L	0,1 mg/L		0,3 mg/L	0,02 mg/L	2 mg/L	5 mg/L	0,01 mg/L
Águas subterrâneas									
PS32	Estiagem 2013	0,90	0,14	0,03	1,71	0,02	16,06	0,48	0,00
MNA23		0,00	0,66	0,00	0,98	0,00	1,44	0,48	0,00
PS6		14,1	18,0	0,04	29,7	0,10	24,9	3,31	0,01
AP15		0,00	0,02	0,01	0,51	0,01	2,17	1,02	0,00
AP10		0,03	0,04	0,01	0,56	0,04	0,80	0,41	0,00
PS4		0,63	0,06	0,02	4,07	0,02	0,92	0,01	0,01
PS17		0,32	70,0	0,01	2,61	6,27	0,12	3,78	0,03
Águas superficiais									
BARRAGEM		13,11	5,93	0,01	90,32	0,30	0,79	5,75	0,01
Águas subterrâneas									
PS32	Chuvoso 2014	0,02	0,03	0,01	0,43	0,01	1,61	0,83	0,00
MNA23		0,02	0,03	0,00	0,42	0,04	0,21	0,42	0,01
PS6		0,03	0,05	0,01	2,09	0,00	1,77	0,62	0,00
AP15		0,21	0,16	0,01	0,38	0,04	1,13	0,16	0,00
AP10		0,41	0,41	0,00	1,52	0,00	0,85	0,05	0,00
PS4		1,74	1,88	0,02	9,77	0,03	0,10	0,29	0,00
PS17		0,00	0,01	0,01	0,19	0,00	1,11	0,00	0,00
Águas superficiais									
BARRAGEM		0,49	1,81	0,01	9,60	0,02	76,24	0,11	0,00
PILHA		1,10	318,7	0,00	266,6	32,6	7916,7	22,5	0,30
Águas subterrâneas									
PS32	Chuvoso 2015	0,03	0,06	0,00	0,16	0,02	0,02	0,29	0,00
MNA23		2,12	0,02	0,01	2,44	0,01	0,04	0,06	0,00
PS06		0,41	0,16	0,00	0,65	0,01	0,05	0,03	0,00
AP15		0,05	0,02	0,00	0,27	0,04	0,02	0,24	0,00
AP10		0,01	0,01	0,00	0,05	0,00	0,00	0,03	0,00
PS04		0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00
PS17		0,02	0,15	0,00	0,23	0,00	0,01	0,02	0,00
Águas superficiais									
BARRAGEM		0,02	0,01	0,00	0,32	0,02	0,02	0,32	0,00
PILHA		0,21	9,84	0,00	1,00	3,89	142,2	0,90	0,00

Fonte: Da autora

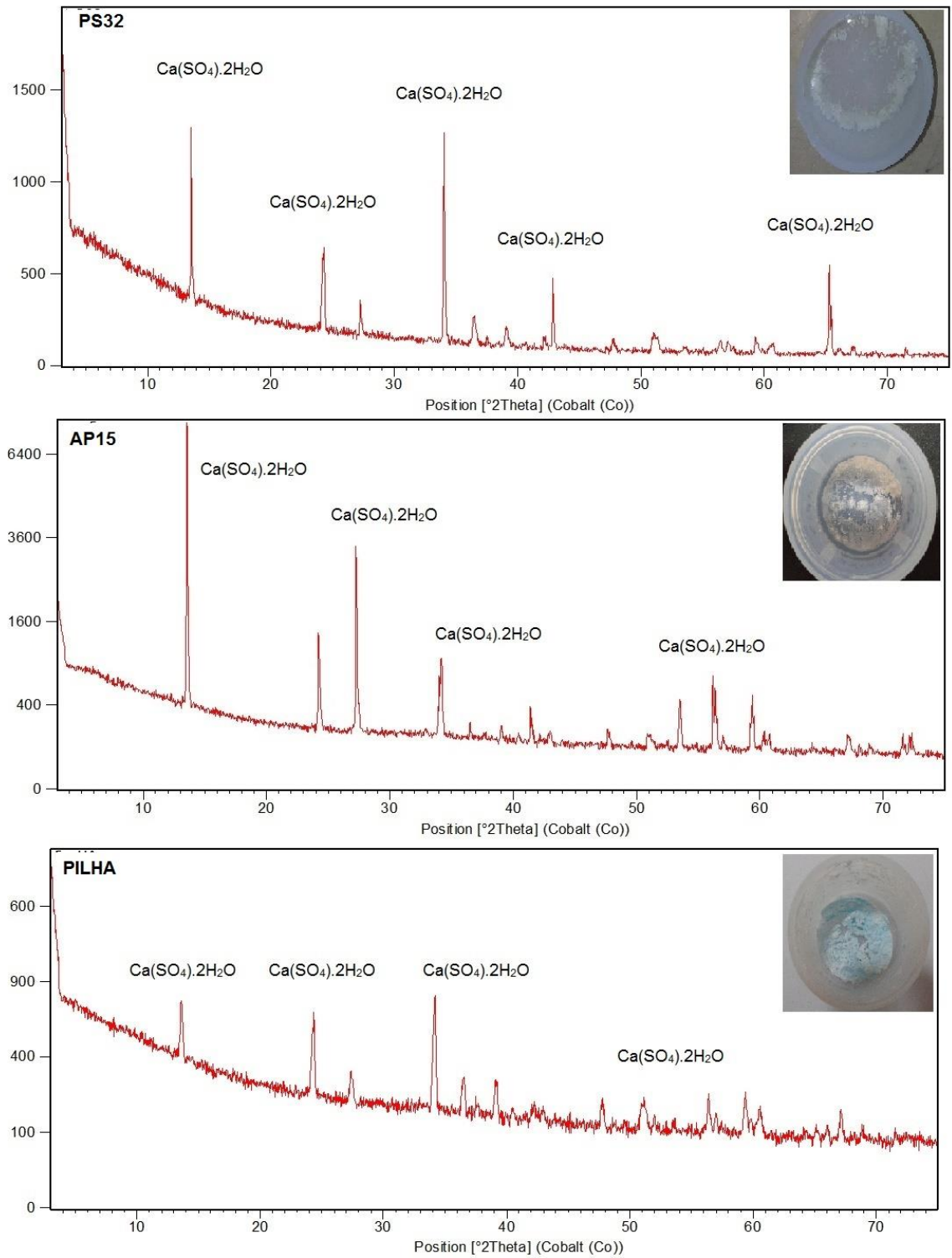


Figura 4.1- Diagrama de difração de raios-X dos resíduos secos das amostras de água subterrânea dos poços AP15, AP32 e Pilha.

Fonte: Da autora

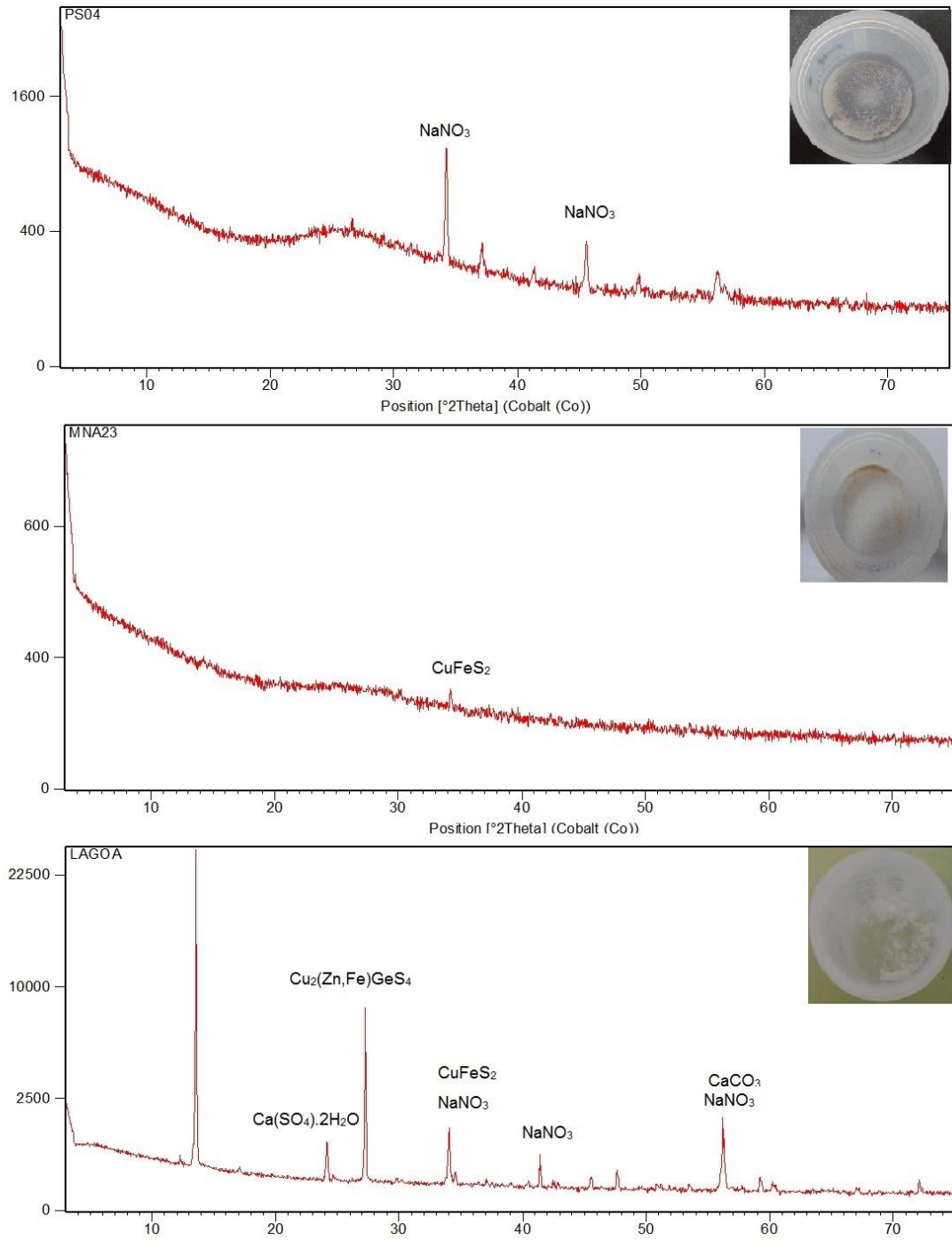


Figura 4.2 - Diagrama de difração de raios-X dos resíduos secos das amostras de água subterrânea dos poços PS04, MNA23 e Barragem.

Fonte: Da autora

4.2 COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DO OXIGÊNIO, HIDROGÊNIO, ESTRÔNCIO, CHUMBO E ENXOFRE NA ÁGUA SUBTERRÂNEA E SUPERFICIAL DA MINA SERRA DO SOSSEGO

4.2.1 Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e δD na água subterrânea e superficial

Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e δD na água subterrânea e superficial (Barragem e Pilha) da área da mina Serra do Sossego estão apresentados por período sazonal a seguir:

✓ **Período de Chuvoso**

A composição isotópica da água subterrânea amostrada no período chuvoso/2014 apresentou os valores de $\delta^{18}\text{O}$ na faixa de -2,74‰ a -5,07‰, e de δD variando entre -15,59‰ e -28,17‰ (Tabela 4.3). Dentro desse intervalo não estão inseridos os valores determinados na água do poço PS17 ($\delta^{18}\text{O}$ de -7,17 ‰ e o δD de -46,00 ‰), que apresentou a assinatura isotópica diferenciada da água dos demais poços. Na amostragem realizada no período chuvoso/2015, a água subterrânea apresentou os valores de $\delta^{18}\text{O}$ no intervalo entre -3,82 ‰ e -5 ‰, enquanto os valores de δD ficaram entre -20,95‰ e -27,86‰. Novamente, dentro desses intervalos não estão inclusos valores da água do poço PS17 ($\delta^{18}\text{O}$ de -6,89 ‰ e o δD de -44,79 ‰).

Para uma melhor avaliação da composição isotópica do oxigênio e hidrogênio, as águas da barragem de rejeito e da drenagem da pilha de misto foram analisadas como referência. Desse modo, a água da Barragem no período chuvoso de 2014 apresentou valores mais enriquecidos em 18O e D ($\delta^{18}\text{O}$ de 2,79 ‰ e o δD de 7 ‰) em relação ao mesmo período em 2015 ($\delta^{18}\text{O}$ de 1,24 ‰ e o δD de 1,41 ‰). Comportamento semelhante foi observado na água da Pilha, que apresentou no período chuvoso/2014 valores menos negativos ($\delta^{18}\text{O}$ de -3,82 ‰ e δD -19,90 ‰) que os valores determinados nesse mesmo período em 2015 ($\delta^{18}\text{O}$ de -4,36 ‰ e δD -23,34 ‰).

✓ **Período de Estiagem**

Na amostragem realizada durante o período de estiagem de 2013 as águas subterrâneas apresentaram os valores de $\delta^{18}\text{O}$ variando de -1,67 a -4,67 ‰ e o δD foi de -0,23 a -26,89 ‰ (Tabela 4.3). Nesse intervalo, não está incluso o valor determinado na água do poço PS17 ($\delta^{18}\text{O}$ de -7,29 ‰ e o δD de -46,13 ‰). Em 2014, na amostragem realizada no período de estiagem, as águas dos poços se mostram mais empobrecidos em ^{18}O e de D do que esse mesmo período em 2013, apresentando os valores de $\delta^{18}\text{O}$ no intervalo de -4,13 a -4,78 ‰ e

de δD entre -22,48 a -27,30 ‰. O poço PS17, dessa mesma amostragem, apresentou valores indicando que a água estava um pouco mais enriquecida em ^{18}O e D em relação à coleta do período de estiagem de 2013 ($\delta^{18}O$ de -7,09 ‰ e o δD de -45,42 ‰).

Na estação seca, a água da Barragem foi amostrada somente no período de estiagem de 2014. Os valores determinados de $\delta^{18}O$ e δD foram 1,25 ‰ e 4,98 ‰, respectivamente. A água da Pilha não foi analisada devido à ausência de escoamento superficial nas pilhas de misto no momento da amostragem.

Tabela 4.3 - Valores de $\delta^{18}\text{O}$, δD e da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos quatro períodos sazonais analisados entre 2013 e 2015

Amostra	Prof.	$\delta^{18}\text{O}$	ESTIAGEM/2013			CHUVOSO/2014					ESTIAGEM/2014					CHUVOSO/2015			
			δD	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ	$\delta^{18}\text{O}$	δD	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ	Sr (mg/L)	$\delta^{18}\text{O}$	δD	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ	Sr (mg/L)	$\delta^{18}\text{O}$	δD	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ
ÁGUAS SUBTERRÂNEAS																			
PS17	1,5	-7,29	-46,1	0,7340	0,000022	-7,17	-46,0	0,7343	0,000023	0,69	-7,09	-45,4	0,7341	0,000025	0,66	-6,89	-44,8	0,7331	0,000030
PS06	8	-2,54	-11,2	0,7267	0,000013	-3,90	-19,1	0,7262	0,000053	1,29	-	-	-	-	-	-3,82	-21,0	0,7257	0,000021
AP15	90	-1,67	-0,23	0,7277	0,000019	-2,74	-15,6	0,7281	0,000019	1,16	-4,13	-22,5	0,7222	0,000020	1,48	-3,79	-21,8	0,7217	0,000035
MNA23	2	-4,33	-22,0	0,7450	0,000043	-4,64	-25,2	0,7150	0,000018	0,09	-4,69	-24,3	0,7401	0,000028	0,30	-4,37	-24,1	0,7164	0,000032
PS04	14	-4,67	-26,9	0,7282	0,000031	-5,07	-28,2	0,7277	0,000021	1,99	-4,78	-27,3	0,7283	0,000028	1,98	-5,00	-27,9	0,7283	0,000024
PS32	6	-	-	0,7168	0,000032	-3,32	-17,6	0,7161	0,000018	4,77	-	-	-	-	-	-4,13	-22,5	0,7167	0,000015
AP10	50	-4,57	-26,7	0,7257	0,000023	-	-	0,7252	0,000018	1,32	-4,68	-25,9	0,7257	0,000024	1,40	-4,25	-22,9	0,7256	0,000024
ÁGUAS SUPERFÍCIAS																			
BARRAGEM	-	-	-	0,7462	0,000021	2,79	7,0	0,7458	0,000024	2,62	1,25	5,0	0,7482	0,000016	3,22	1,24	1,4	0,7539	0,000029
PILHA	-	-	-	-	-	-3,82	-19,9	0,7244	0,000017	3,25	-	-	-	-	-	-4,36	-23,3	0,7243	0,000036

Fonte: Da autora

4.2.2 Valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nas águas subterrânea e superficial

Os valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ na água subterrânea variaram de 0,7150 a 0,7343 (Tabela 4.3). O poço MNA23 foi o que apresentou maior variação, com os valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0,7150 a 0,7450. A concentração de estrôncio também apresentou uma variação pequena entre uma amostragem e outra, com teores variando entre 0,66 e 4,77 mg/L. A maior concentração desse elemento determinada no período de chuvoso foi na amostra do poço PS32 (4,77 mg/L). Enquanto que no período estiagem o maior teor de estrôncio foi determinado na amostra de água dos poços PS04 (1,98 mg/L), o PS32 estava seco durante essa amostragem (Tabela 4.3).

Como referencia a composição isotópica do estrôncio também foi estudada nas águas da Barragem e Pilha. Na Barragem, os valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variaram entre 0,7458 e 0,7539. Enquanto a Pilha apresentou os valores dessa razão de 0,7243 e 0,7244. As concentrações de estrôncio nessas águas superficiais na maioria das amostras foram inferior a 4 mg/L (Tabela 4.3).

4.2.3 Os valores de $\delta^{34}\text{S}$ na água subterrânea e superficial

Os valores de $\delta^{34}\text{S}$ do sulfato dissolvido na água subterrânea da mina apresentaram uma grande amplitude, variando entre 2,83 e 16,08 ‰. O maior valor de $\delta^{34}\text{S}$ determinado na água foi no poço PS04, enquanto que o menor valor foi encontrado na água do poço AP15. A composição isotópica do enxofre também foi estudada na água da Barragem e Pilha, que apresentaram valores de $\delta^{34}\text{S}$ no intervalo de 1,89 a 2,53 (Tabela 4.4).

Tabela 4.4- Valores de $\delta^{34}\text{S}$ do sulfato dissolvido nas águas subterrânea e superficial da mina Serra do Sossego.

Amostra	Estiagem 2013	Chuvoso 2014	Estiagem 2014	Chuvoso 2015
$\delta^{34}\text{S}\text{‰}$				
Água Subterrânea				
PS32	-	3,13	-	3,07
AP15	3,15	2,83	3,18	3,04
PS04	-	15,51	15,5	16,08
Água Superficial				
BARRAGEM	-	2,53	2,15	1,89
PILHA	-	2,22	-	2,32

Fonte: Da autora

4.2.4 Composição isotópica do chumbo na água subterrânea e superficial

A razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ da água subterrânea da mina Serra do Sossego apresentou valores entre 1,1482 e 1,9196 (Tabela 4.5). Os menores valores dessa razão foram determinados na água do poço AP15 (período chuvoso/2015), enquanto que os valores mais altos dessa razão foram encontrados na água dos poços MNA23 (1,6741 a 1,9196) e do poço PS06 (1,6839). Individualmente, a maioria das amostras de água subterrânea mostrou pequena variação no valor da razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ entre um período sazonal outro. A maior variação isotópica foi observada nas amostras de água do poço MNA23 (1,6741 a 1,9196). A água da Barragem apresentou o valor dessa razão de 1,2279.

A concentração do chumbo não mostrou uma variação significativa nas águas subterrâneas com teores situados entre 0,33 e 22,27 $\mu\text{g/L}$. O maior teor de chumbo foi encontrado no período de chuvoso/2014 na água do poço PS04 e a menor concentração deste elemento foi determinada na água desse mesmo poço no período chuvoso/2015.

Devido às baixas concentrações do chumbo ($<0,33 \mu\text{g/L}$), a composição isotópica deste elemento não puderam ser determinadas pelo método analítico utilizado neste trabalho em algumas amostras. Entre elas estão às amostras de água do poço AP10, e algumas amostras dos poços PS32 e PS06. A água de drenagem da Pilha teve a composição isotópica do chumbo determinada ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,7571$), no entanto, a alta condutividade elétrica dessa água resultou em alto erro analítico (Tabela 4.5).

Tabela 4.5 - Composição isotópica do chumbo disponível na água subterrânea da mina Serra do Sossego

Sample		Pb ($\mu\text{g/L}$)	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2s	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2s	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2s	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2s
Estiagem/2013	MNA23	6,27	34,660	0,00255	18,418	0,00121	53,695	0,00397	1,881696	0,00003
	PS06	3,80	29,779	0,00527	17,685	0,00320	46,529	0,00845	1,683890	0,00003
	PS04	9,48	18,506	0,00222	15,633	0,00203	38,491	0,00533	1,183810	0,00002
	BARRAGEM	3,24	19,470	0,00300	15,857	0,0020	39,092	0,0060	1,227895	0,00002
	PS32	19,93	18,483	0,00084	15,897	0,00084	38,448	0,00237	1,162643	0,00001
Chuvoso/2014	MNA23	2,22	35,414	0,01313	18,545	0,00651	54,389	0,02027	1,909882	0,00005
	PS17	15,97	19,089	0,00050	15,721	0,00051	39,204	0,00223	1,214193	0,00002
	PS04	22,27	18,538	0,00172	15,644	0,00116	38,560	0,00448	1,185044	0,00004
	AP15	2,14	18,236	0,00599	15,689	0,00552	38,236	0,01397	1,162326	0,00005
	MNA23	8,08	35,629	0,00227	18,561	0,00121	54,666	0,00382	1,919602	0,00001
Estiagem/2014	PS17	9,16	19,117	0,00128	15,723	0,00067	39,185	0,00335	1,215968	0,00004
	PS04	5,69	18,397	0,00289	15,612	0,00266	38,323	0,00685	1,178356	0,00003
	AP15	4,00	18,235	0,00439	15,633	0,00398	38,143	0,01000	1,166334	0,00006
	MNA23	1,99	29,277	0,00102	17,488	0,00057	48,633	0,00176	1,674073	0,00001
Chuvoso/2015	PS17	0,35	19,029	0,00109	15,727	0,00087	39,215	0,00461	1,210023	0,00002
	PS04	0,33	18,414	0,00219	15,619	0,00194	38,354	0,00500	1,178914	0,00002
	AP15	3,12	17,905	0,00313	15,594	0,00311	37,773	0,00841	1,148189	0,00004
	PILHA	0,80	34,080	0,43357	19,397	0,25104	54,083	0,73210	1,757060	0,00140

CAPITULO V DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Essa pesquisa estudou o comportamento das espécies químicas nas águas subterrâneas da área da mina Serra do Sossego e avaliou o uso dos isótopos de oxigênio, hidrogênio, enxofre, estrôncio e chumbo como ferramenta de monitoramento de águas subterrâneas de áreas sobre potencial influência de barragem de rejeito. Para avaliar esses parâmetros foi observado se havia mudanças nas concentrações dos elementos e nas composições isotópicas em relação à sazonalidade. Nesse sentido, a área da mina Serra do Sossego está submetida a dois períodos climáticos definidos. Um período de clima seco, com baixos índices de precipitação pluviométrica mensal com duração de cinco meses, no intervalo de junho a outubro. O outro período é de clima chuvoso, com elevados índices pluviométricos mensais com duração de sete meses, no intervalo de novembro a maio (Figura 5.1). As campanhas de amostragem foram realizadas em diferentes períodos sazonais, a primeira campanha ocorreu no mês de novembro/2013, mês de transição entre os períodos de estiagem/chuvoso, com precipitação mensal de 179,95 mm/mês (Figura 5.1). No entanto, o presente trabalho considerou que a coleta realizada em novembro (2013) representa o período de estiagem devido à amostragem ter ocorrido no início do mês de novembro. Haja vista, que o mês anterior à coleta (outubro) a precipitação mensal foi de 49,17 mm/mês. Outra informação que corrobora na decisão de considerar esse período como sendo de estiagem, é que durante a amostragem de novembro/2013 não havia drenagem nas pilhas de misto.

A segunda campanha foi realizada nos meses de março/2014, período chuvoso, com elevada taxa de precipitação mensal de 279,75 mm/mês. No mesmo ano, foi realizada a terceira campanha de amostragem em outubro/2014, fim do período de estiagem, com índice pluviométrico de 52,26 mm/mês. A última campanha foi realizada em abril/2015, período chuvoso, marcado pelo início da redução das chuvas, com a precipitação mensal de 130,97 mm/mês.

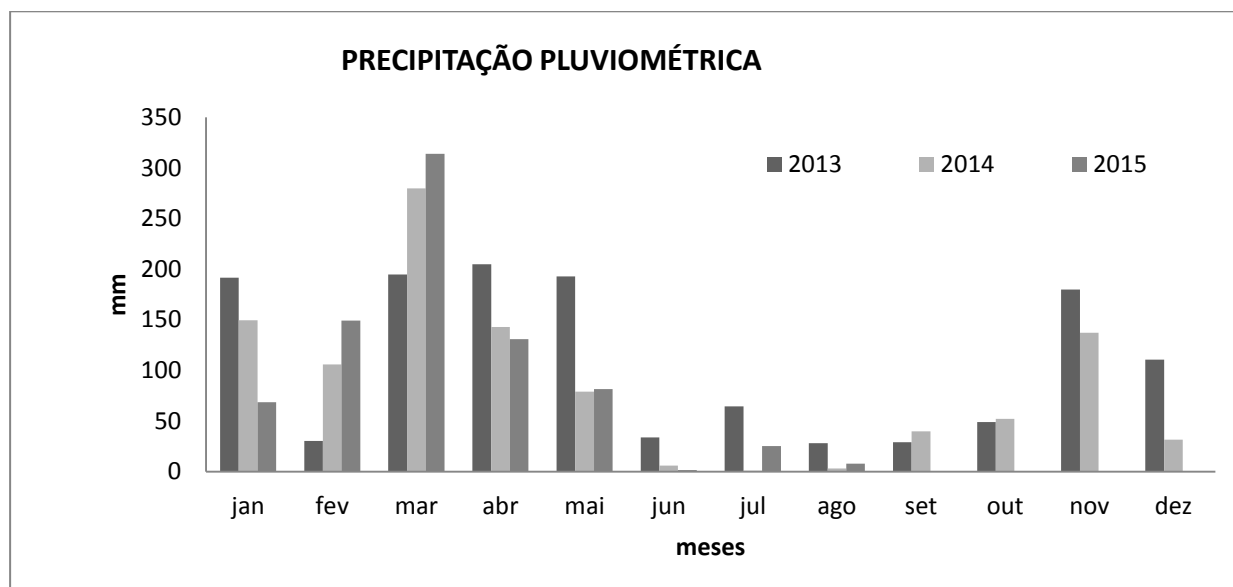


Figura 5.1- Dados pluviométricos dos anos de 2013, 2014 e 2015 da mina Serra do Sossego.

Fonte: Vale

5.1 CARACTERIZAÇÃO HIDROQUÍMICA E INVESTIGAÇÃO DA VARIAÇÃO SAZONAL DOS TEORES DE METAIS NA ÁGUA SUBTERRÂNEA DE ÁREA MINA SERRA DO SOSSEGO

Em decorrência de alguns poços estarem secos e não haver drenagem na Pilha de misto no período de estiagem, a caracterização hidroquímica, foi realizada com os dados físico e físico-químicos (Temp °C, pH, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, HCO₃⁻, SO₄²⁻ e Cl⁻) do período chuvoso 2015. Enquanto, a variação sazonal dos metais foi estudada nos períodos chuvosos e de estiagem.

5.2 CARACTERIZAÇÃO HIDROQUÍMICA DA ÁGUA SUBTERRÂNEA

A temperatura da água subterrânea nos poços amostrados variou entre 25 e 27 °C. Da mesma forma, nas águas superficiais, nos pontos Barragem e Pilha, os valores registrados da temperatura ficaram entorno de 26 °C (Tabela 4.1). As águas subterrâneas da área da mina Serra do Sossego são moderadamente ácidas, com pH por volta de $6 \pm 0,5$ (Tabela 4.1). A acidez de águas subterrâneas em ambiente de depósitos de sulfetos pode está relacionada a processos naturais. Isso devido às reações químicas que ocorrem entre as águas, oxigênio e os sulfetos, como oxidação da pirita. Nesse sentido, quando comparados, os valores de pH das águas subterrâneas da mina Serra do Sossego, ao de pH das águas subterrâneas de outras áreas do entorno, onde as rochas graníticas são estéreis, é possível encontrar águas levemente ácidas a alcalinas, como por exemplo, as águas subterrâneas da cidade de Xinguara, situada à 90 km da mina Serra do Sossego, que apresentaram valores de pH no intervalo de 6 a 7,8 (Araújo *et al.* 2004).

Nas águas superficiais da mina, o pH determinado foi de 6,1 e 5,2 para a Barragem e a drenagem da Pilha, respectivamente. Em drenagem ácida de mina, onde esses efluentes têm como características altas concentrações de sulfato, metais e metaloides (Aguiar *et al.* 2016), espera-se encontrar valores de pH <3 (Campaner & Luiz-Silva, 2009, Fossatti & Sampaio, 2011, Lopes & Schneider 2011). No entanto, o valor de pH superior a 5 registrado nas águas da drenagem da Pilha, está refletindo a correção de pH realizada por barreiras de calcários localizadas na base das pilhas. Enquanto que o pH na Barragem em torno de 6, é produto da mistura das águas que alimentam a Barragem. Os principais contribuintes da barragem de rejeitos são a água bombeada das cavas das minas e o efluente de processo proveniente da usina de concentração do minério de cobre. Neste último são adicionados de produtos

químicos para a etapa de flotação do minério que é realizada em pH em torno de 8,4 (Garoy 2007).

A condutividade elétrica nas águas subterrâneas indicou que os poços PS32 e AP15, possuem elevados teores de sólidos dissolvidos. Nesse sentido, os maiores valores de condutividade elétrica na água subterrânea foram encontrados nas águas desses poços (599,00 e 694,00 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$, respectivamente), ambos localizados mais próximos à Pilha, onde a drenagem possui, igualmente, um alto valor de condutividade elétrica (1.545 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$), seguido apenas pela água da Barragem (1.198 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$). As amostras de água dos poços PS32 e AP15 mostraram comportamento semelhante em termos do conteúdo de sulfato. Esses dois poços apresentaram os teores mais elevados de sulfato (6,57 e 1,82 meq/L, respectivamente). Do mesmo modo, a drenagem da Pilha registrou o maior teor SO_4^{2-} (47,84 meq/L), seguido mais uma vez pela água da Barragem, com o teor de 11,85 meq/L (Tabela 4.1).

Por sua vez, os teores de bicarbonato (HCO_3^-) nas águas subterrâneas foram inferiores a 4,56 meq/L, o maior valor foi registrado na amostra de água do poço AP15 (4,56 meq/L). As águas da drenagem da Pilha e da Barragem apresentaram baixos teores de bicarbonato (0,12 e 0,69 meq/L, respectivamente). Ao analisar o comportamento das águas da área de estudo que apresentaram os maiores valores de SO_4^{2-} e HCO_3^- , foi possível observar que existe uma relação entre esses dois ânions, fortemente registrada nas amostras de água da Pilha e dos poços AP15 e PS32. Essa relação pode estar mais uma vez associada à presença da barreira de calcário na base da pilha de misto. O fato pode ser considerado um indício de influência no aumento das concentrações SO_4^{2-} e HCO_3^- , devido ao intemperismo da pirita ocorrer na presença de carbonatos. A dissolução de carbonatos gera CO_3^{2-} que reage com a H^+ formando HCO_3^- . O consumo do H^+ provoca redução do complexo de HSO_4^- , liberando o SO_4^{2-} (Merkel & Friedrich 2012). Nesse contexto, nota-se que o conteúdo de sulfato reduz na direção do poço AP15, na medida em que o HCO_3^- cresce no sentido desse poço (Figura 5.2). Essa situação, provavelmente ocorre devido ao sulfato presente na drenagem ser ao longo do percurso, precipitado na forma de sulfato de cobre, produto originado da oxidação dos sulfetos. Isso poderia justificar a diminuição do teor de sulfato nos poços PS32 e AP15.

Por sua vez, o teor de bicarbonato determinado na drenagem da Pilha e no poço PS32 é menor, devido representar uma água de rápida circulação, com menor tempo de reação entre a água da drenagem, o rejeito e a barreira de calcário. Haja vista, que o poço PS32, trata-se de um poço raso, com 6 m de profundidade com fluxo apenas no período de chuvoso. Todavia, a água do poço AP15 possui maior concentração de bicarbonato, esse poço está localizado mais afastado da Pilha do que o poço PS32, desse modo, sua localização somada ao fato do poço

ser mais profundo (90 m), significa dizer que, o mesmo contém água que passa por um longo processo de infiltração, com maior tempo de retenção e reação com a Pilha e a barreira de calcário.

Quanto ao cloreto na água subterrânea, as concentrações foram inferiores a 1 meq/L, com exceção do poço PS04 (1,18 meq/L). O teor mais elevado de cloreto pode ser relacionado ao fato do poço PS04 estar localizado na central de resíduos. Neste local são depositadas as embalagens de variados produtos químicos utilizados nas atividades da mina, por exemplo, hipoclorídrico de sódio, ácido nítrico, ditiofosfato de sódio, amil xantato de potássio, metil-isobutil-carbinol, propileno glicol, etc.

Por outro lado, a água da Barragem apresentou o maior teor de cloreto encontrado nas águas da mina Serra do Sossego, com valor de 4,76 meq/L, enquanto a água da Pilha possui baixo teor de Cl^- (0,53 meq/L). Segundo Mendonça *et. al* (2011), a proveniência do conteúdo de cloreto na Barragem está relacionado aos longos períodos de estiagem, a adição do íon hipoclorito no tratamento da água bruta proveniente do rio Parauapebas e ao acréscimo da carga iônica da água após o seu contato com o minério durante o processo de moagem. Esse processo favorece a solubilização de algumas espécies químicas presentes nas amostras, como cloreto, sulfato e alguns íons metálicos (Mendonça, *op. cit.*).

Quanto aos cátions Na^+ , K^+ , Mg^+ e Ca^{2+} as amostras de água subterrânea apresentaram baixas concentrações desses elementos (< 1 meq/L). Os maiores teores registrados de K^+ , Mg^+ e Ca^{2+} foram encontrados na amostra de água do poço PS17 (0,67; 0,71 e 0,41 meq/L, respectivamente), enquanto o Na^+ apresentou os maiores teores registrados nos poços AP10, PS04 e PS17 (todos com 0,78 meq/L). As águas superficiais também apresentaram pequenos teores Ca^{2+} , Na^+ , Mg^+ , K^+ (< 1 meq/L).

As águas sobre influência de empreendimentos de exploração mineral possuem características hidroquímicas diferenciadas de outras águas naturais, em geral elas são mais ricas em ânions e não apresentam balanço iônico (Edraki *et al* 2005). Características, também, observadas nas águas subterrâneas na área da mina Serra do Sossego. Nessas condições, ao realizar o balanço iônico dessas águas, o resultado indicou altos teores de sulfato em algumas amostras de água, o que provocou um desequilíbrio químico, por excesso de ânion (Tabela 5.1). Apenas as águas dos poços PS17, AP10 e MNA23 estão balanceadas, se for adotado um erro prático (Ep) de até 15% (Feitosa & Manoel Filho, 2000). Em função disso, foram discutidos apenas os dados geoquímica dos cátions Ca^{2+} , Na^+ , Mg^+ , K^+ referentes aos poços em equilíbrio químico (Tabela 4.1).

Tabela 5.1 - Balanço Iônico da água subterrânea da área da mina Serra do Sossego.

Amostras	Cátions	Ânions	Ep (%)
PS32	0,64	8,93	87
AP15	0,74	7,31	82
AP10	1,40	1,93	15
PS06	1,32	2,13	23
MNA23	0,77	0,57	15
PS17	2,56	2,36	4
PS04	1,28	3,21	43

Fonte: Da autora

Ressalta-se que a derivação de íons como Ca^{2+} , Na^+ , Mg^+ , K^+ e Cl^- presentes na água natural é, em sua maioria, originada pela interação água/rocha. Na área da mina, as rochas predominantes são rochas graníticas, sendo esses íons originados da dissolução do plagioclásio, feldspato potássico e biotita, que são os principais minerais encontrados nos granitos dessa área (Brandt Meio Ambiente 2003). Desta forma, o plagioclásio pode constituir fontes de Na^+ e Ca^{2+} , o feldspato potássico a fonte de K^+ , e a biotita de Mg^{2+} e K^+ . Em geral, todos esses elementos nas amostras de água dos poços apresentaram valores naturais para as águas subterrâneas conforme o descrito por Feitosa & Manoel Filho (2000), com exceção apenas da água do poço PS17 que apresentou o teor K^+ (0,41 meq/L) superior aos valores habitualmente encontrados nas águas subterrâneas (<0,26 meq/L, Feitosa & Manoel filho *op. cit*). Os teores mais elevados de Ca^{2+} , Mg^+ e K^+ nas águas do poço PS17 em relação aos demais poços, pode ser explicada pela localização desse poço em área alagada. Essa situação aumenta o tempo de contato entre água/rocha permitindo a maior liberação desses elementos.

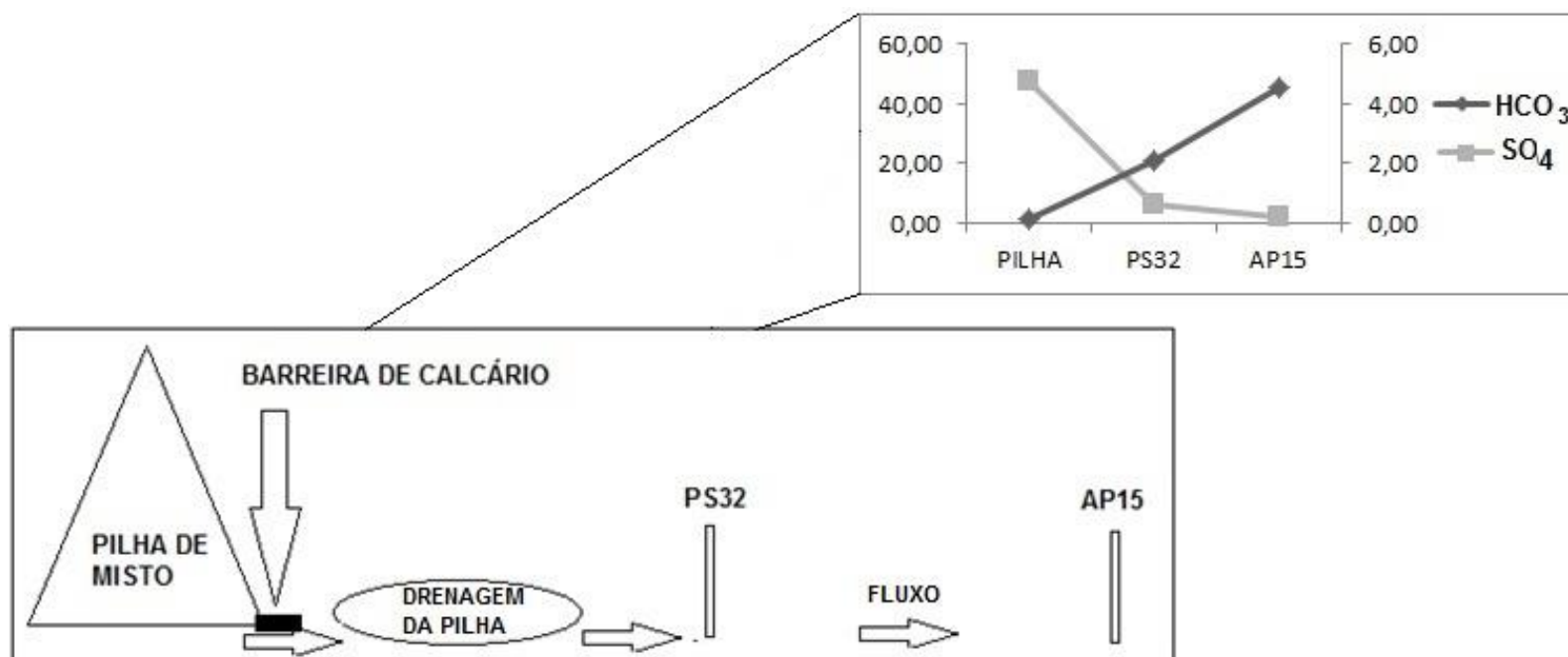


Figura 5.2 - Esquema do sentido do fluxo da drenagem das pilhas de misto

5.3 CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS DA MINA SERRA DO SOSSEGO

Os dados hidroquímicos das águas subterrâneas da área da mina Serra do Sossego, foram plotados no diagrama triangular de Piper (Figura 5.3 -A), o que evidenciou que essas águas podem ser classificadas em quatro fácies hidroquímicas. A primeira do tipo Na-Cl, o poço MNA23. A segunda é do tipo Ca-SO₄, que são as águas poço PS32. A terceira composta das águas dos poços AP15 e PS6 classificada como fácies Ca-HCO₃. Por último, a fácies hidroquímica do tipo Na-HCO₃ onde se enquadram as águas subterrâneas dos poços PS4, AP10 e PS17. Como referência, as águas da Barragem e da Pilha, também foram plotadas no diagrama. A água da Barragem é do tipo Na-Cl, mesma fácies hidroquímica do poço MNA23, enquanto a água da Pilha é do tipo Ca-SO₄, mesma classificação da água do poço PS32.

Com intuito de melhor investigar as diferenças geoquímicas da água subterrânea da área da mina, estes dados hidroquímicos foram plotados no diagrama de Stiff. Com esse diagrama, foi possível identificar dois padrões de águas subterrâneas presentes na área da mina. O primeiro (Figuras 5.4 – A), típico de águas subterrâneas com baixas concentrações de espécies químicas. Essa característica sugere que são águas de rápida circulação e baixo tempo de residência. Entre essas águas, três poços (AP10, PS4 e PS17) apresentaram uma geometria semelhante, o que sugere ser o mesmo tipo de água, confirmado também no diagrama de Piper. O segundo padrão (Figuras 5.4 – B), é constituído de águas com altas concentrações de ânion, poços AP15 e PS32. Porém, representadas por geometrias com poucas similaridades. No entanto, os altos teores de ânions reforçam a existência de possível influencia das águas da drenagem da Pilha nas águas dos poços PS32 e AP15. Essa hipótese torna-se mais evidente quando observados os teores de sulfato e bicarbonato. Como referencia as águas da Barragem e da Pilha também foram plotadas no diagrama Stiff, onde se enquadraram no segundo padrão (Figuras 5.4 – B).

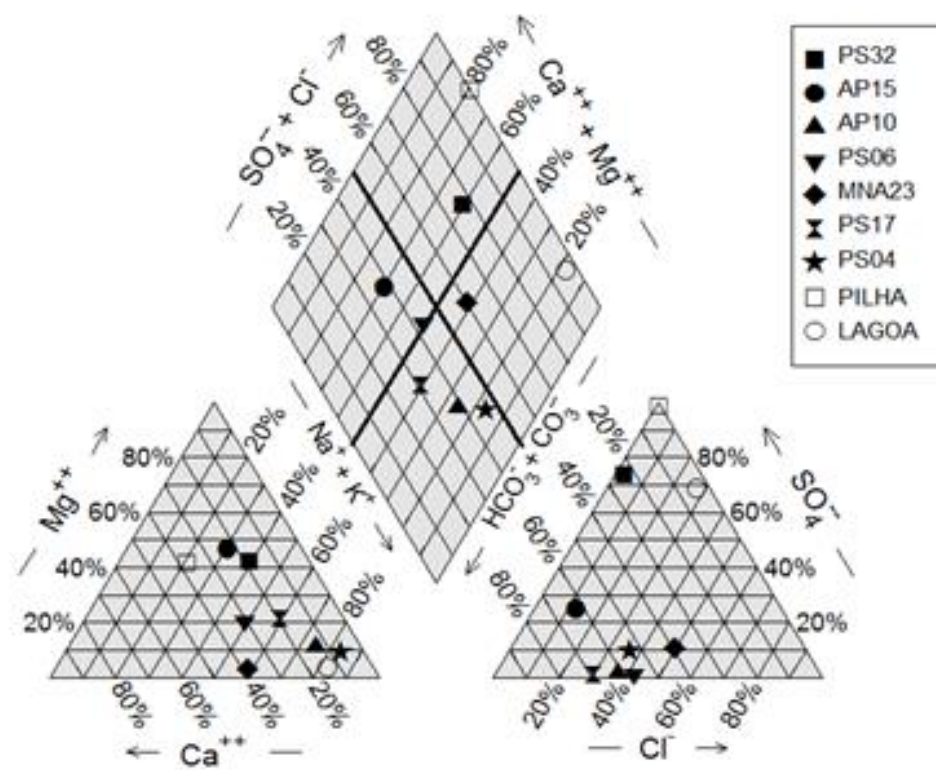


Figura 5.3- Diagrama de Piper com os dados hidroquímicos das águas subterrânea e superficial da área da mina Serra do Sossego.

Fonte: Da autora

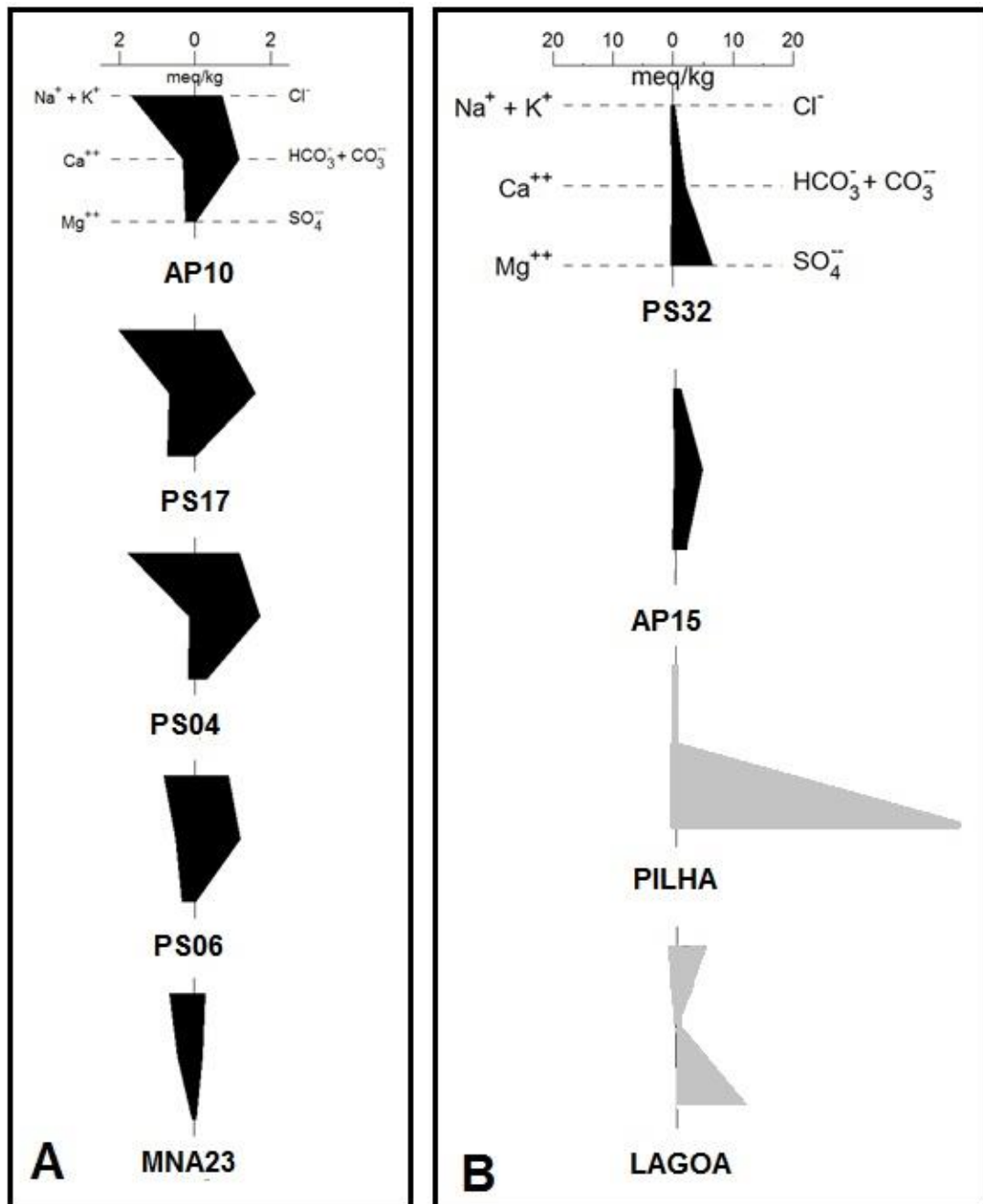


Figura 5.4 - AB: Diagrama de Stiff com os dados hidroquímicos das águas subterrâneas e superficial da área da mina Serra do Sossego.

Fonte: Da autora

4.4. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DO RESÍDUO SECO DAS ÁGUAS DA ÁREA DA MINA

O resíduo seco das amostras de água dos poços PS32, PS04, AP15 e MNA23 apresentaram uma fase mineral. No resíduo seco das águas dos poços PS32 e AP15 foi encontrado o mineral gipsita $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figura 4.1). A presença do sulfato de cálcio pode estar relacionada ao processo de neutralização da acidez da drenagem das pilhas de misto com rochas calcárias (Figura 5.2). Nesse sistema de correção de pH, quando a concentração de sulfato excede 2 g/L em pH entre 5 e 9, ocorre a precipitação do $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MELLO *et al.* 2014). Do mesmo modo, no resíduo seco da amostra de água da Pilha foi identificada apenas a gipsita. Essa observação fortalece a hipótese de interação da água da Pilha com a água subterrânea desses poços. Além do mais pode ser um indicativo do alcance da drenagem das pilhas de misto na água subterrânea uma vez que o poço AP15 fica a 200 m de distancia do ponto Pilha e com profundidade de 90 metros atingindo o aquífero inferior.

No resíduo seco da água do poço MNA23 foi identificada a presença de calcopirita (CuFeS_2). Esse poço está localizado a menos de 400 m da barragem de rejeito, em cuja água foram identificados, no resíduo seco, além da calcopirita, os minerais gipsita, calcita (CaCO_3), nitratina (NaNO_3) e briartite [$\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{GeS}_4$]. Entretanto, a presença da calcopirita no poço MNA23 (Figura 4.2) pode tanto estar relacionada com misturas de águas proveniente da barragem de rejeito, como pode indicar a interação da água com as rochas enriquecidas em sulfetos de cobre e ferro. No entanto, a ausência dos demais minerais encontrados na Barragem fortalece esta última alternativa.

Por sua vez, no resíduo seco da amostra de água do poço PS04 (Figura 4.2), foi identificado o mineral nitratina. Mais uma vez, a localização deste poço na central de resíduos, onde são depositadas embalagens de variados produtos químicos (hipoclorídrico de sódio, ácido nítrico, etc.), pode justificar a presença do nitrato de sódio. Importante ressaltar que a amostra de água desse poço foi a que apresentou o maior teor de cloreto, sendo menor apenas que o teor determinado na água da Barragem.

5.5. INVESTIGAÇÃO DA VARIAÇÃO SAZONAL DOS TEORES DE METAIS NA ÁGUA SUBTERRÂNEA

Os elementos químicos Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr e Zn, foram reunidos em dois grupo. O primeiro agrupa os elementos que apresentaram teores nos períodos chuvosos e de estiagem menor que 7 mg/L (Cr, Ni, Zn e Cd). O segundo grupo é constituído pelos elementos Al, Fe, Mn e Cu, que apresentaram uma variação significativa nos teores em função da sazonalidade, com os maiores valores no período de estiagem e os mais baixos teores nos períodos chuvosos.

As concentrações desses elementos foram discutidas conforme os padrões estabelecidos pela resolução do CONAMA 396/2008, para águas subterrâneas (Tabela 4.2). Dessa forma, o paralelo com a legislação revelou que a maioria dos teores dos elementos do primeiro grupo está em conformidade com os padrões de referência (parâmetros Cr, Ni, Zn e Cd), porém apresentando exceções, em que os teores na água de alguns poços estão acima dos Valores Máximos Permitidos (VMP), as quais são (Tabela 4.2): período de estiagem (2013), os teores de Ni (poços PS17 e PS06) e Cd (poço PS17); no período chuvoso (2014 e 2015), o Ni (poços PS04, MNA23 e AP15).

No segundo grupo a maioria das concentrações desses elementos nas águas dos poços também está em conformidade com a resolução do CONAMA 396/2008, com exceções para os teores de alguns elementos como (Tabela 4.2): período de estiagem, o Al (poços PS 32, PS17, PS04 e PS06), o Mn (poços, PS06, MNA23 e PS17), o Cu (poços PS32, PS06 e AP15). O Fe apresentou concentrações superiores ao limite estabelecido (VMP) em todos os poços durante o período de estiagem; e nos períodos chuvosos o Al (poços MNA23 e PS06) e Mn (poços AP10 e PS04). Já o ferro, foi o elemento que apresentou o comportamento mais diferenciado, no período chuvoso de 2014, apenas o poço PS17 apresentou concentração abaixo da VMP. Entretanto, em 2015 no mesmo período, apenas dois poços tiveram teores de ferro superior ao permitido para água subterrânea (poços MNA23 e PS06).

Nesse contexto, a hidroquímica das águas subterrâneas na área da mina Serra do Sossego indicou que as concentrações dos metais, em sua maioria, são mais elevadas no período de estiagem. Portanto, os resultados mostram que ocorre naturalmente a diluição das concentrações dos metais pelas águas das chuvas como é esperado. No entanto, os poços com teores dos elementos (Al, Fe, Mn e Ni) acima do VMP não foram observados apenas no período de estiagem. Cada metal tem suas peculiaridades em relação à sazonalidade, por exemplo, o níquel apresentou o teor mais elevado no período de estiagem. Porém, o período chuvoso apresentou o maior número de poços com teor de Ni acima da VMP. O que pode ter

ocorrido, que o excesso das chuvas provocou uma diluição, mas também uma dispersão maior do níquel na água subterrânea. Por sua vez, o alumínio e o manganês, mostraram um comportamento diferente do níquel visto que no período de estiagem a água apresentou os maiores teores desses elementos e também um maior número de poços com concentração de alumínio e o manganês acima do limite permitido pela legislação. O cádmio e o cobre tiveram os teores superiores ao permitido pela legislação apenas no período de estiagem. Por fim, o ferro foi o elemento que mais variou em relação à sazonalidade, apresentando-se na estiagem em todos os poços acima da VMP. Nos períodos chuvosos ocorreu uma redução dos poços com valores de concentração de ferro superiores ao limite estabelecido na legislação. Porém, os poços PS06 e MNA23, foram os únicos que se mantiveram acima desse limite em todos os períodos.

A geoquímica desses metais na água subterrânea da mina Serra do Sossego representa diferentes fatores de influência, tais como, as condições climáticas da área de amostragem; as características físicas particulares dos poços em respostas às alterações sazonais; a suscetibilidade da água subterrânea aos teores elevados em virtude da interação da água com as rochas mineralizadas, de depósito de óxido de Fe-Cu-Au; e contribuições oriundas das atividades de exploração e beneficiamento do minério de cobre.

Nesse sentido, os poços MNA23, PS06 e PS17 foram os que apresentaram as maiores quantidade de elementos químicos com teores acima do padrão estabelecido na legislação. Por essa razão, algumas observações importantes devem ser ressaltadas sobre esses poços. A primeira, é que os três poços são rasos (Tabela 4.1), o que permite que eles respondam mais rapidamente às variações sazonais. Com isso, o aumento ou a redução de entrada de água da chuva, altera as características químicas e físico-químicas da água, provocando diluições, alteração de pH, influenciando na mobilidade geoquímica dos metais. A segunda razão é a localização dos poços próximos aos pontos importantes da mina. No caso do poço MNA23, pode ser explicada pela hipótese do poço ter sido instalado em uma área de solo que provavelmente foi revirado durante a construção da barragem de rejeito. Por sua vez, o poço PS06 por ser aberto, sua água está sujeita as deposições ao longo do tempo de materiais finos oriundos das poeiras geradas nas atividades funcionais da mina, como: circulação dos caminhões, explosão na cava Sequeirinho (localizada próxima ao poço PS06) entre outros.

Em particular, o poço PS17 apresentou os valores acima da VMP de vários elementos (Al, Mn, Fe, Ni e Cd), provavelmente, devido às características ambientais do entorno ao poço. Este fica em área de topografia baixa e situado em um local que teve que ser aterrado para a construção de uma estrada. Em função das condições do terreno, frequentemente

alagado, considera-se que este poço está localizado em uma zona de descarga de água. Nessas condições, a água tem maior tempo de contato com as rochas, conseqüentemente maior solubilização das espécies químicas.

Como referência, a água da Barragem e na drenagem da Pilha também foram analisadas. Isso permitiu observar que no período de estiagem/2013 a Barragem apresentou os teores de manganês, ferro e zinco acima dos padrões estabelecidos na resolução do CONAMA 430/2011, para lançamento de efluentes. Diferente dos períodos chuvosos, que a maioria dos elementos está em conformidade com a legislação, com exceção do cobre que apresentou concentração superior ao padrão no período chuvoso/2014 (Tabela 4.2). A Pilha, no período chuvoso/2014 apresentou os teores acima dos padrões para Mn, Fe, Ni e Cu. No período chuvoso/2015, as concentrações foram mais baixas e apenas os elementos Mn, Ni e Cu foram mais elevados que a o limite estabelecido na legislação (Tabela 4.2). O manganês e ferro foram os elementos em comum nessas águas superficiais com teor acima do padrão, esse mesmos elementos foram os que se apresentaram com concentração superior ao limite em vários poços. Na água subterrânea o manganês se assemelha ao ferro quimicamente em termos de ocorrência. No entanto, o manganês é menos abundante que o ferro nas rochas, conseqüentemente sua concentração é menor que a do ferro nas águas naturais (Feitosa & Manoel Filho 2000)

5.6 AVALIAÇÃO O USO DOS ISÓTOPOS DE OXIGÊNIO, HIDROGÊNIO E ESTRÔNCIO COMO FERRAMENTAS DE MONITORAMENTO AMBIENTAL DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE ÁREAS DE EXPLORAÇÃO MINERAL

5.6.1 $\delta^{18}\text{O}$ e δD na água subterrânea da mina Serra do Sossego

A composição isotópica da água subterrânea apresentou uma grande variação em todos os períodos analisados. Entre os períodos chuvosos, as águas subterrâneas coletadas no período chuvoso/2014, apresentaram a maior amplitude nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e δD (-2,74 a -7,17 ‰ e -15,6 a -46,0 ‰, respectivamente). Nesse mesmo período, a água da Barragem apresentou os valores mais enriquecidos em ^{18}O e D ($\delta^{18}\text{O}$ de 2,79 ‰ e o δD de 7,0 ‰) do que o período chuvoso/2015 (Tabela 4.3). Comportamento semelhante foi observado na água da Pilha, que apresentou no período chuvoso/2014 valores menos negativos de $\delta^{18}\text{O}$ de -3,82 ‰ e δD -19,9 ‰. Nos períodos de estiagem estudados, as águas subterrâneas coletadas no período de estiagem/2013 apresentaram a maior variação e os valores menos negativos, com $\delta^{18}\text{O}$ variando de -1,67 a -7,29 ‰ e o δD de -0,23 a -46,1 ‰. A Barragem foi amostrada apenas na estiagem/2014 e apresentou valores de $\delta^{18}\text{O}$ de 1,25 ‰ e de δD de 5,0 ‰.

A composição isotópica do oxigênio e hidrogênio das águas subterrâneas e superficiais da área da mina do Serra do Sossego foram plotados no diagrama $\delta^{18}\text{O}$ versus δD , junto com a Reta de Água Meteórica Global (RAMG) e Reta de Água Meteórica Local (RAML), (Figuras 5.5 e 5.6). Os dados isotópicos das águas dos poços da mina Serra do Sossego plotados neste diagrama, mostram que a maioria das amostras localizou-se ao longo da RAML. O posicionamento das amostras sobre a RAML aconteceu tanto para as amostras coletadas nos períodos de estiagem quanto para as amostras coletadas nos períodos chuvosos. Esse comportamento indica que as águas subterrâneas da área da mina são originadas das águas meteóricas dessa região.

A água do poço AP15 coletada no período chuvoso/2014 foi à única amostra de água subterrânea que se desviou das duas retas de água meteórica, se posicionando abaixo da RAMG (Figura 5.5). Este comportamento sugere o efeito de evaporação sobre essas águas, com enriquecimento nos isótopos ^{18}O e D (Bakaria *et al.* 2013). No período de estiagem/2013 a água do poço AP15 mostrou-se novamente muito mais enriquecida nos isótopos pesados (^{18}O e D) em relação a todas as amostras das campanhas realizadas (Tabela 4.3), mas manteve-se sobre RAML (Figura 5.6). Nesse sentido, a variação isotópica da água do poço AP15 pode estar relacionada às condições topográficas do poço, considerando que esse é um poço profundo (90 m de profundidade), o que possibilita que ele mantenha informações de efeitos de fracionamento que atuaram anteriormente sobre suas fontes de recargas. Com base

na caracterização hidroquímica da água subterrânea, o poço AP15 recebe contribuição da drenagem da pilha de misto, o que provavelmente pode estar influenciando na variação isotópica da água desse poço no período chuvoso.

Ainda em relação às figuras 5.5 e 5.6, as amostras de água do poço PS17 apresentaram os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e de δD mais negativos que as águas dos demais poços durante todo o estudo, com pequena variação entre os períodos sazonais, confirmada pela sua posição constante sobre a RAML. O posicionamento dessas amostras sugere que a água desse poço é o que mais representaria a água da chuva local. Varias características desse poço fundamentam essa observação, como: o poço PS17 é raso (profundidade ≤ 2 m), está localizado em área topograficamente mais baixa que alaga no período chuvoso. Além disso, possui o nível freático situando-se em média a 2 metros de profundidade no período de estiagem e 1,5 metros no período chuvoso. Esse conjunto de características é um indicativo que nesse poço a água é frequentemente renovada pela precipitação.

Além do mais, os valores muito negativos para precipitação na região onde está localizada a mina Serra do Sossego é esperado. Haja vista, que em Belém, já foram determinados na água da chuva valores médios anuais de $\delta^{18}\text{O}$ e de δD de -2,66 e -13,8 ‰, respectivamente (Rozanski *et al.* 1995). Enquanto que (Salati *et al.* 1979) determinou um valor um pouco mais negativo para $\delta^{18}\text{O}$ na precipitação de Belém, em torno de -4,7 ‰. Visto que a mina está localizada a mais de 900 km dessa capital e igualmente da zona costeira, são esperados valores mais negativos de $\delta^{18}\text{O}$ e de δD devido ao efeito continentalidade (Rozanski *et al.* 1993).

A distribuição espacial dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ na área da mina Serra do Sossego (Figura 5.7 A-E) mostra que no período de estiagem/2013 as águas subterrâneas são mais enriquecidas em ^{18}O que no período de estiagem/2014. No entanto, durante o período chuvoso é possível identificar dois grupos de águas subterrâneas com comportamentos distintos. O primeiro grupo (grupo A) é formado pelas amostras dos poços PS17, PS06, MNA23, e PS04. Essas amostras têm em comum, o enriquecimento em ^{18}O durante a coleta realizada no período chuvoso de 2015 em relação a esse mesmo período de 2014 (Tabela 4.3). O segundo grupo (grupo B) é formado pelas amostras dos poços AP15, PS32 e pela água da Pilha. Tais amostras têm em comum o fato de estarem mais enriquecidas em ^{18}O no período chuvoso de 2014 do que nesse período em 2015, apresentando assim comportamento contrário ao do grupo A.

No período com maior índice de precipitação (chuvoso/2014) os valores de $\delta^{18}\text{O}$ são mais negativos em decorrência do efeito quantidade (Sharp 2007). No entanto, as amostras

dos poços AP15 e PS32 apresentaram-se mais enriquecidas em ^{18}O no período chuvoso/2014. Visto que estes poços estão situados próximos a Pilha de misto, é possível que este enriquecimento esteja associado à influência da drenagem da Pilha, que se apresentou também mais enriquecido em ^{18}O neste mesmo período. A hipótese de interação entre a água da Pilha e a dos poços AP15 e PS32 também foi sugerida anteriormente com base na semelhança entre os dados hidroquímicos dessas águas.

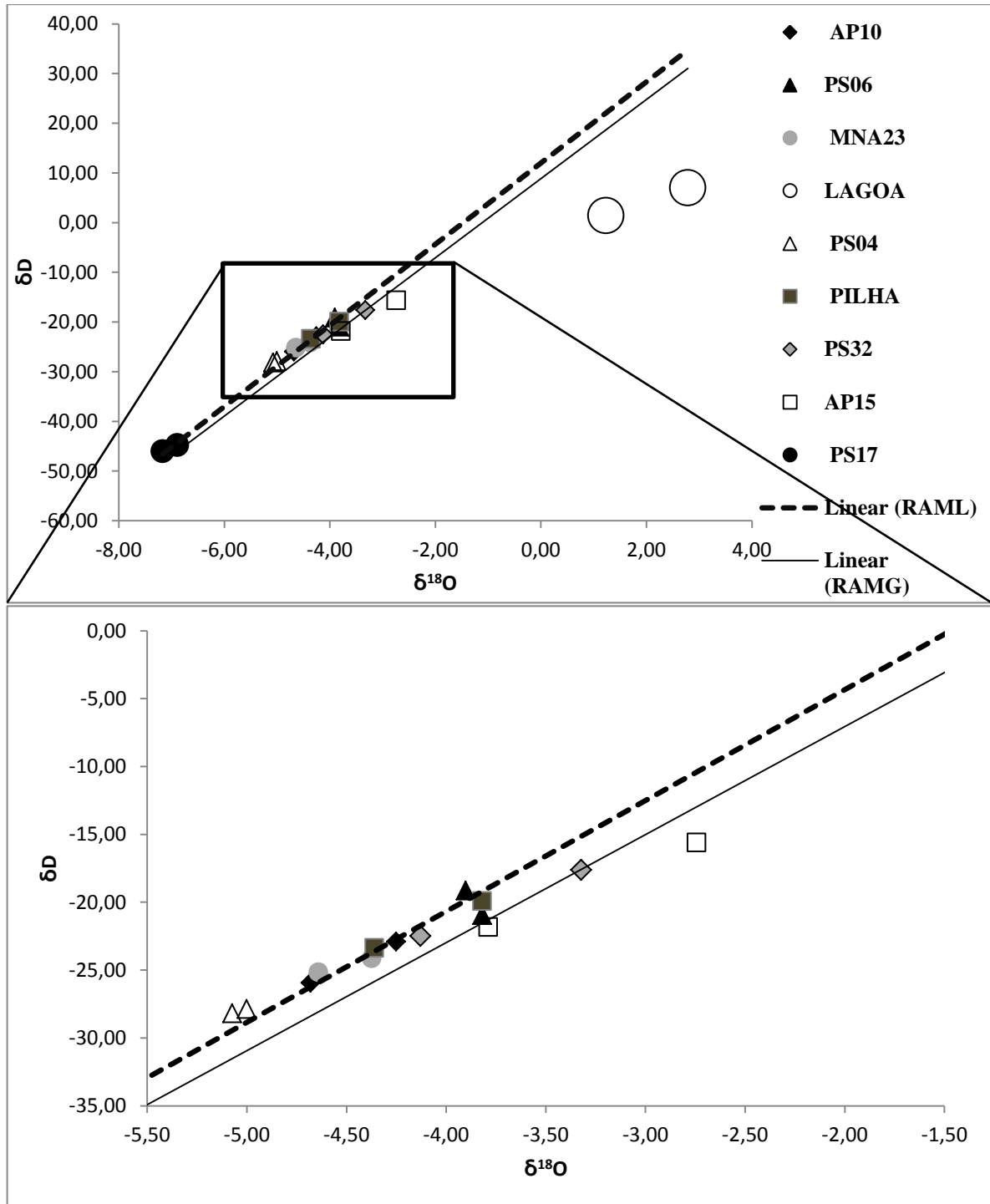


Figura 5.5- Diagrama $\delta^{18}\text{O}$ versus δD , com RAMG, RAML e os valores $\delta^{18}\text{O}$ e δD das amostras coletadas nos períodos chuvosos de 2014 e 2015. A RAML foi definida pela equação $\delta\text{D} = 8,17 * \delta^{18}\text{O} + 12$.

Fonte: Da autora

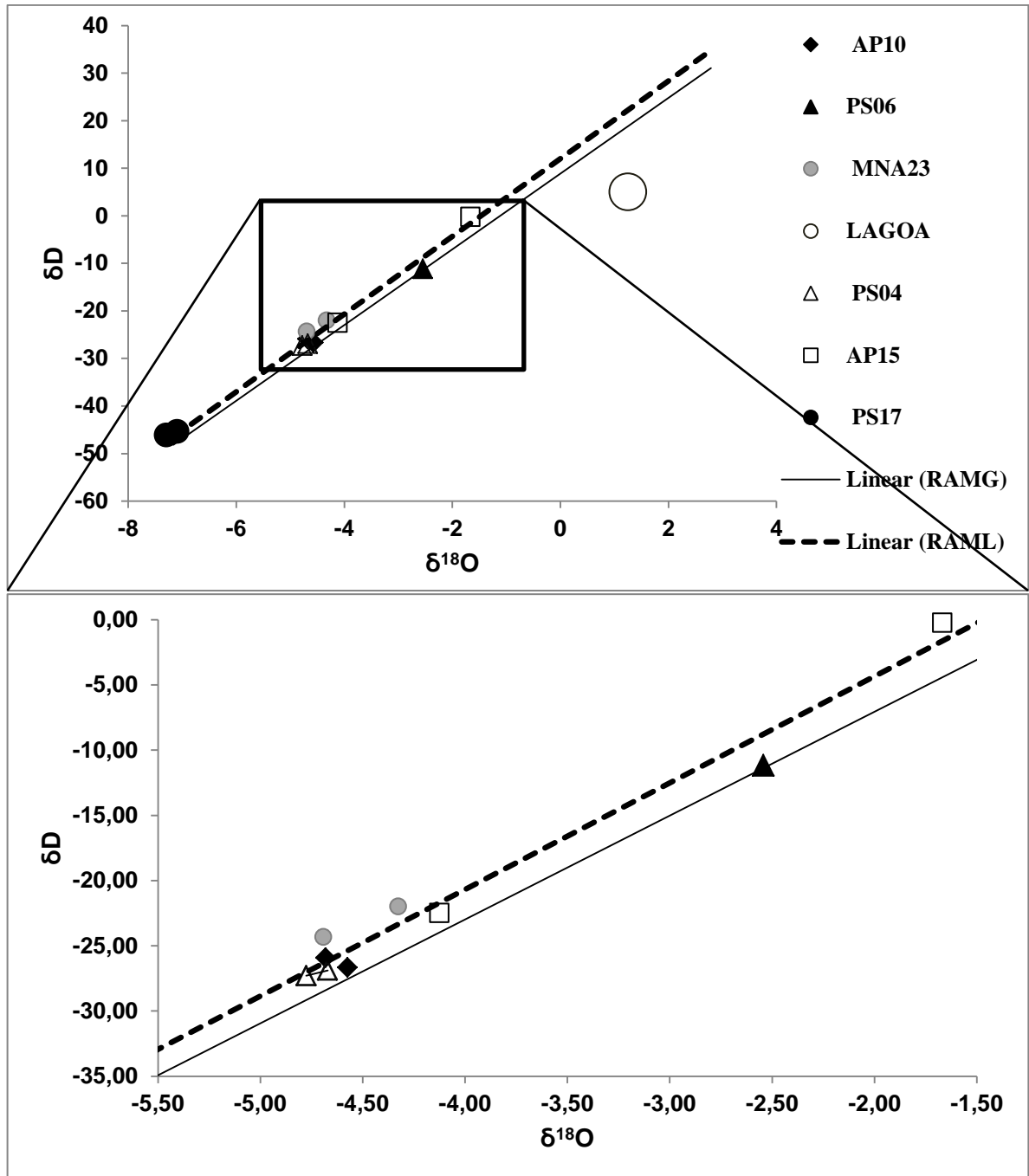


Figura 5.6 - Diagrama $\delta^{18}\text{O}$ versus δD , com RAMG, RAML e os valores $\delta^{18}\text{O}$ e δD das amostras coletadas nos períodos de estiagem de 2013 e 2014. A RAML foi definida pela equação $\delta\text{D} = 8,17 * \delta^{18}\text{O} + 12$ segundo Martinelli e colaboradores de 1996.

Fonte: Da autora

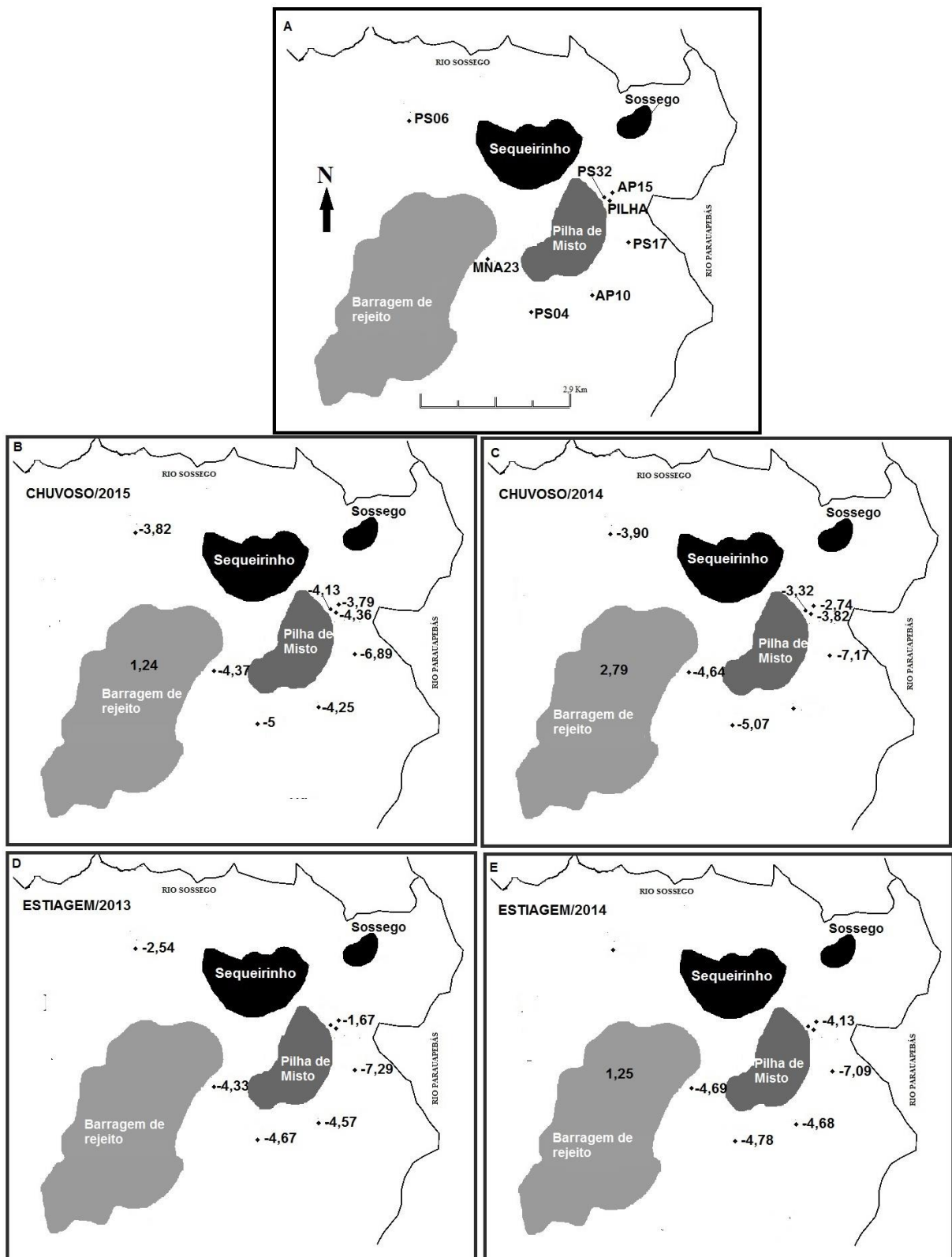


Figura 5.7 AE - Desenho esquemático da área da mina com a distribuição espacial dos valores de $\delta^{18}\text{O}$.
 Fonte: Da autora

5.6.2 Variação da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ na água subterrânea da mina Serra do Sossego

Os valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ na água subterrânea variaram de 0,7150 a 0,7450 (Tabela 4.3). As amostras de água subterrânea quando analisadas por período sazonal, apresentaram pequena variação nos valores dessa razão entre o período de estiagem e chuvoso. O poço MNA23 foi o que mostrou maior diferença, com os valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0,7150 e 0,7164 nos períodos chuvosos e de 0,7401 e 0,7450 nas amostras coletadas na estiagem. Valores altos dessa razão podem estar associados à dissolução de minerais ricos em Rb, como K-feldspato e micas (Faure 1986).

O presente trabalho determinou em amostra de rocha granítica coletada na mina Serra do Sossego, o valor de 0,7474 para a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. A interação com as rochas também pode explicar os valores mais radiogênicos observados no poço PS17 (0,7331 a 0,7343), pelo fato desse poço estar situado em uma área que fica alagada a maior parte do tempo, o que favorece a dissolução dos minerais.

As amostras de água subterrânea dos períodos de estiagem/2014 e chuvoso/2014 foram plotadas no diagrama com os valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em função da concentração do estrôncio (Figura 5.8). Neste diagrama foi possível perceber mais claramente a pequena amplitude entre os valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em cada amostra em relação a sazonalidade. A concentração de estrôncio também apresentou uma variação pequena entre uma amostragem e outra, com teores no período chuvoso no intervalo de 0,69 a 4,77 mg/L. Enquanto que no período de estiagem os teores variaram entre de 0,66 e 1,98 mg/L. A maior concentração desse elemento foi determinada no período de chuvoso no poço PS32 (4,77 mg/L). No entanto, esse poço não foi amostrado na estiagem/2014 (Tabela 4.3).

Como referencia a composição isotópica do estrôncio também foi determinada nas águas da Barragem e Pilha. Na Barragem, os valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variaram entre 0,7458 e 0,7539. A Pilha apresentou os valores dessa razão similares aos encontrados na maioria das águas subterrâneas (0,7243 e 0,7244). Na maioria das amostras de águas superficiais as concentrações de estrôncio foram inferior a 4 mg/L (Tabela 4.3).

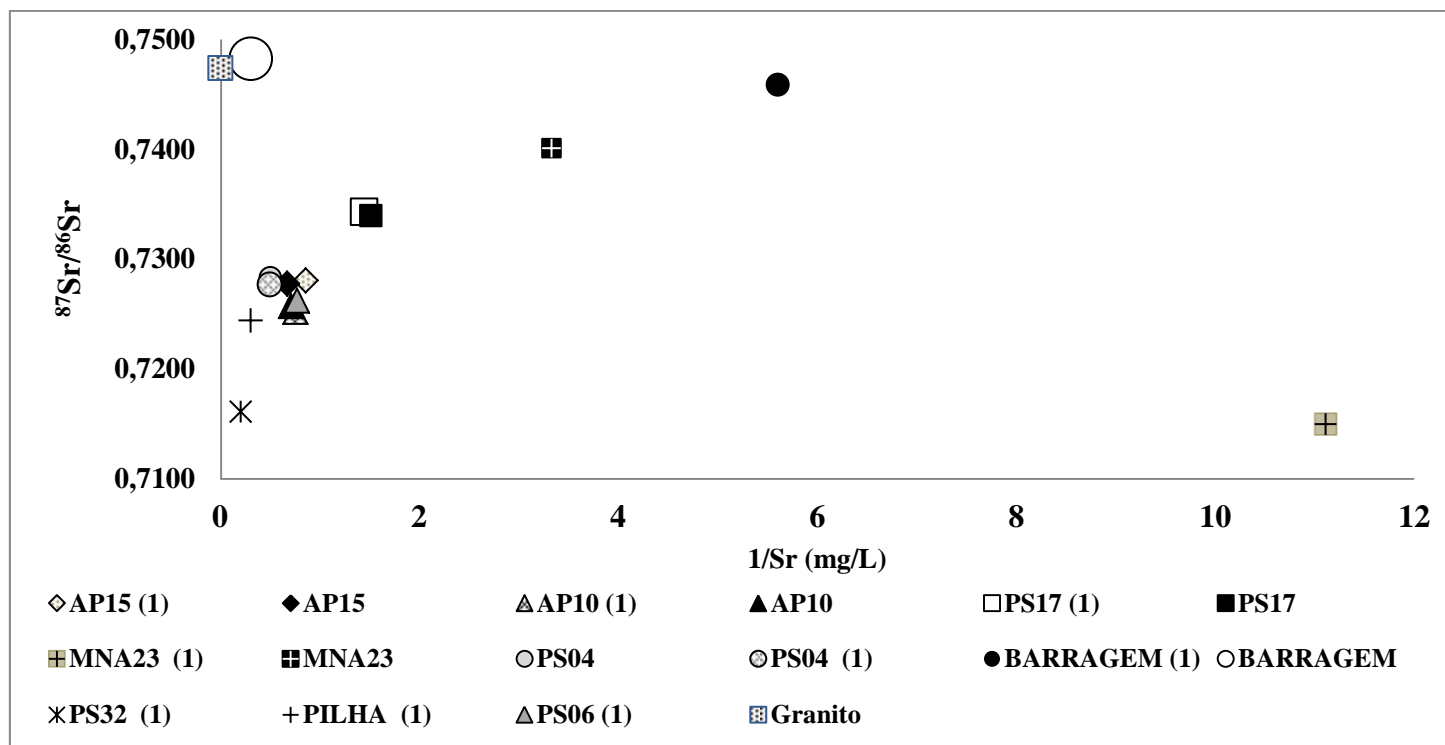


Figura 5.8 - Diagrama $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus $1/\text{Sr}$ ($\mu\text{g}/\text{L}$) para as águas da mina Serra do Sossego nos períodos chuvoso (1) e de estiagem do ano de 2014.

Fonte: Da autora

5.7 DEFINIÇÕES DE MEMBROS FINAIS E MODELOS DE MISTURA

As barragens de rejeito de atividades de beneficiamento de minérios representam um compartimento de relevância no monitoramento ambiental. Isso devido à Barragem poder apresentar formas indesejáveis de saídas de água, como a infiltração (Espósito 1995). Nesse sentido o presente trabalho propôs elaborar e avaliar três modelos de misturas, construídos através da variação isotópica dos elementos hidrogênio, oxigênio e estrôncio.

Os modelos de misturas binárias foram dimensionados com dois membros finais, **A** e **B**. A Barragem foi escolhida como membro final **A**. A escolha da Barragem foi baseada no objetivo do trabalho, que é de avaliar se a composição isotópica destes elementos pode ser aplicada na investigação de influência da barragem de rejeito sobre a água subterrânea. O membro final **B**, foi o poço PS17, adotado como representativo da água da chuva. Da amostra de água desse poço foram adotados para o cálculo de mistura os dados de $\delta^{18}\text{O}$, δD e a concentração de estrôncio. Os valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água desse poço não foram utilizados por apresentar valores muito radiogênicos (0,7340 e 0,7343), indicando influencia das rochas. Dessa maneira, foi adotado o valor da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0,7053) da água da chuva da região metropolitana de Belém determinado por Oliveira Filho (2012). O valor apresentado por esse autor é próximo dos valores dessa razão encontrado na literatura para água da chuva, como por exemplo de 0,7088 (Chatterjee *et al.* 2012), de 0,7097 (Rao *et al.*, 2015) e 0,7091 (Xu *et al.* 2009).

A mistura entre a Barragem e a água da chuva foi baseada na definição de que as águas subterrâneas na área da mina Serra do Sossego são originadas de recargas de águas meteóricas da região (Figura 5.5 e 5.6). Esses modelos de misturas só foram dimensionados devido à existência de contrastes entre os dados isotópicos da Barragem e do poço PS17. É possível notar que os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e δD na Barragem são positivos enquanto que a água do poço PS17 é empobrecida em ^{18}O e D, apresentando valores de $\delta^{18}\text{O}$ e δD muito negativos. Quanto aos valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, a Barragem apresenta valores bem mais radiogênicos que a água da chuva.

5.7.1 Modelo de mistura com isótopos de oxigênio e hidrogênio

O modelo de mistura utilizando os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e δD foi elaborado para auxiliar no monitoramento de água subterrânea em áreas de exploração e beneficiamento de minério. Negrel *et al.* (2017) traçou uma mistura binária utilizando isótopos de $\delta^{18}\text{O}$ e δD e verificou

que a água subterrânea estava sendo contaminada pela pluma de poluentes (solução rica em Cl) oriunda de uma indústria eletroquímica em uma fração de até 10% de mistura.

Nesse sentido, o modelo de mistura (Figura 5.9 e 5.10) foi construído a partir de uma interação matemática entre dois membros finais (**A** e **B**), a Barragem e o poço PS17. Para este modelo foram traçadas varias frações (f_A) de misturas entre os dois membros finais (Tabela 5.2). As misturas binárias foram definidas pelas equações 5.1 e 5.2 (Faure 1986). Dessa forma, foram determinadas duas retas de misturas, uma para o período de estiagem/2014 (Equação 5.3) e outra para o período/2014 chuvoso (Equação 5.4).

$$\delta^{18}\text{O}_M = \delta^{18}\text{O}_A f_A + \delta^{18}\text{O}_B (1-f_A) \quad (\text{Eq. 5.1})$$

$$\delta\text{D}_M = \delta^1\text{D}_A f_A + \delta\text{D}_B (1-f_A) \quad (\text{Eq. 5.2})$$

$$\delta\text{D} = 6,04 \delta^{18}\text{O} - 2,60 \quad (\text{Eq. 5.3})$$

$$\delta\text{D} = 5,33 \delta^{18}\text{O} - 7,85 \quad (\text{Eq. 5.4})$$

Os valores $\delta^{18}\text{O}$ e de δD das amostras de água subterrânea e da Pilha foram plotados nos diagramas (Figura 5.9 e 5.10) conforme os períodos sazonais em que foram coletadas. O posicionamento dessas águas ao longo da RAML e a amplitude maior do que o esperado para os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e de δD para uma área não muito extensa pode indicar que a composição isotópica do oxigênio e do hidrogênio seja produto da interação das águas subterrâneas com fontes mais enriquecidas em ^{18}O e D. Para Clark & Fritz (1997), a composição isotópica do oxigênio e hidrogênio na água subterrânea pode ser influenciada por diferentes tipos de solo, vegetação, fluxo em zona não saturada através de porosidade heterogênea, perdas através de evaporação e transpiração e ainda variação sazonal de recarga.

Todavia, esse modelo de mistura traçado entre a água da Barragem e a água chuva utilizando os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e de δD , não indicou uma interação da barragem de rejeito com a água subterrânea da área da mina. No entanto, as retas de misturas traçadas podem servir como parâmetro de monitoramentos futuro da água subterrânea da área da mina Serra do Sossego.

Tabela 5.2 - Frações de misturas e os valores de $\delta^{18}\text{O}_M$ e δD_M após a mistura entre os membros finais A e B, Barragem e PS17.

Chuvoso/2014			Estiagem/2014		
$\delta^{18}\text{O}_M$	δD_M	$f_{A(\%)}$	$\delta^{18}\text{O}_M$	δD_M	$f_{A(\%)}$
-7,17	-46,0	0	-7,09	-45,4	0
-6,67	-43,4	5	-6,67	-42,9	5
-5,67	-38,1	15	-5,84	-37,9	15
-4,68	-32,8	25	-5,00	-32,8	25
-3,68	-27,5	35	-4,17	-27,8	35
-2,69	-22,2	45	-3,34	-22,7	45
-1,69	-16,9	55	-2,50	-17,7	55
-0,70	-11,6	65	-1,67	-12,7	65
0,30	-6,25	75	-0,83	-7,6	75
1,30	-0,95	85	0,00	-2,58	85
2,29	4,35	95	0,84	2,46	95
2,79	7,00	100	1,25	4,98	100

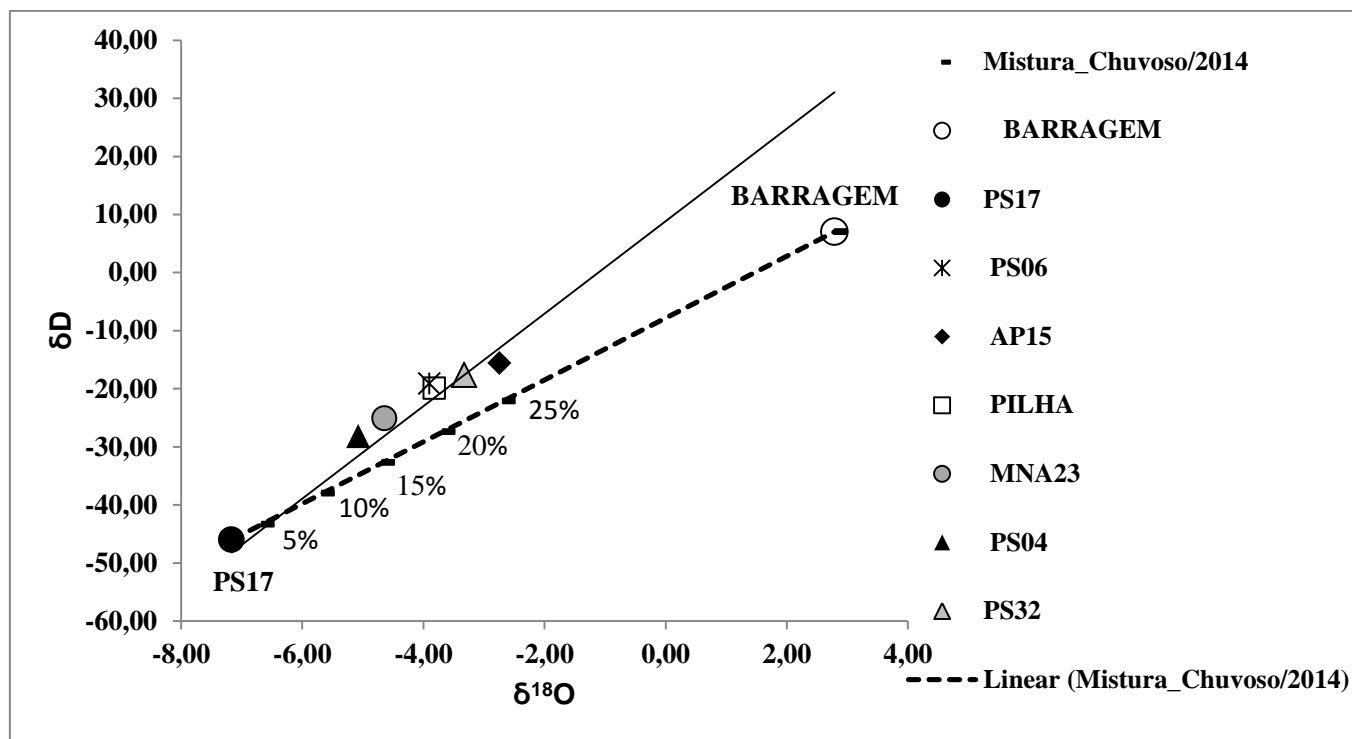


Figura 5.9 - Reta de mistura entre as águas da Barragem e do poço PS17 para o período chuvoso 2014. As frações de mistura representam a proporção da água da Barragem.
RAML segundo Martinelli e colaboradores em 1996

Fonte: Da autora

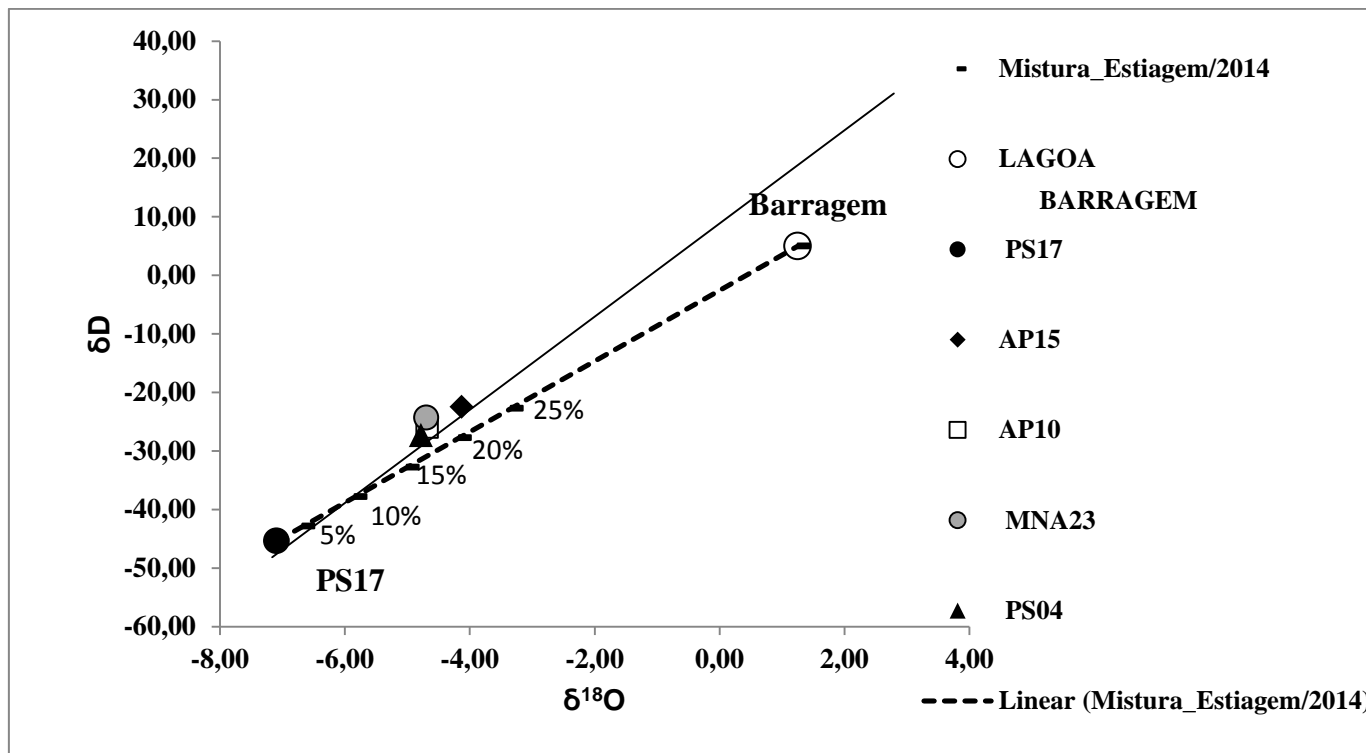


Figura 5.10 - Modelo de mistura entre as águas da Barragem e do poço PS17 para o período de estiagem/2014. As frações de mistura representam a proporção da água da Barragem. RAML segundo Martinelli e colaboradores em 1996.

Fonte: Da autora

5.7.2 Modelo de mistura com isótopos de estrôncio

O segundo modelo de mistura foi elaborado com os valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em função da concentração do estrôncio (mg/L). Esse modelo de mistura foi dimensionado tendo como membros finais as águas da Barragem e do poço PS17 (**A** e **B**, respectivamente). Dessa forma, foram elaborados dois modelos de mistura, um para o período de estiagem/2014 e outro para o período chuvoso/2014, obtidos pelas equações 5.5 e 5.6. Para o cálculo do modelamento, varias frações (f_A) de mistura foram aplicadas, onde f_A refere-se a proporção do membro final A na mistura (Tabela 5.4).

$$\text{Sr}_M = \text{Sr}_A f_A + \text{Sr}_B (1 - f_A) \quad (\text{Eq. 5.5})$$

$$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_M = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_A f_A (\text{Sr}_A/\text{Sr}_M) + (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_B (1 - f_A) (\text{Sr}_B/\text{Sr}_M) \quad (\text{Eq. 5.6})$$

Com a plotagem dos dados das duas campanhas de amostragem foi possível obter as seguintes informações. No modelo de mistura dimensionado para o período chuvoso, as amostras de água subterrânea dos poços PS06, AP10 e AP15 ficaram sobre a linha de mistura, na fração 25% do membro final A (Barragem). Ademais, a amostra do poço PS04 ficou bem próxima da posição desses dois poços (Figura 5.11). No modelo elaborado para o período estiagem, devido alguns poços estarem secos foram plotados apenas quatro poços (AP10, MNA23, PS04 e AP15), e nenhuma amostra de água subterrânea ficou sobre a linha de mistura (Figura 5.12).

O posicionamento das amostras de água sobre a linha de mistura sugere que a água subterrânea da área da mina Serra do Sossego podem estar refletindo uma interação com a água da barragem de rejeito. Alternativamente, o modelo também pode indicar uma interação com as rochas da área da mina, haja vista, que o granito na mina Serra do Sossego apresentou o valor da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0,7474. Esse valor é próximo aos valores dessa razão determinados na água da Barragem (0,7458 a 0,7539). Tal similaridade, a princípio, não permitiria individualizar a eventual contribuição da barragem de rejeito. No entanto, como a água subterrânea apresenta valores menos radiogênicos da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0,7161 a 0,7283) e bem abaixo dos valores da barragem, a composição isotópica do estrôncio pode ser usada no monitoramento ambiental da água subterrânea.

Tabela 5.4 - Frações dos membros finais na mistura da água da Barragem (A) e do poço PS17 (B)

Estiagem/2014			Chuvoso/2014		
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{SrM}$	SrM	f_A (%)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{SrM M}$	SrM	f_A (%)
0,7053	0,66	0	0,7053	0,69	0
0,7141	0,79	1	0,7121	0,79	1
0,7204	0,92	3	0,7173	0,88	3
0,7251	1,04	5	0,7216	0,98	5
0,7318	1,30	10	0,7280	1,17	10
0,7363	1,56	15	0,7325	1,37	15
0,7396	1,81	25	0,7360	1,56	25
0,7420	2,07	35	0,7387	1,75	35
0,7439	2,32	45	0,7408	1,94	45
0,7482	3,22	100	0,7458	2,62	100

Fonte: Da autora

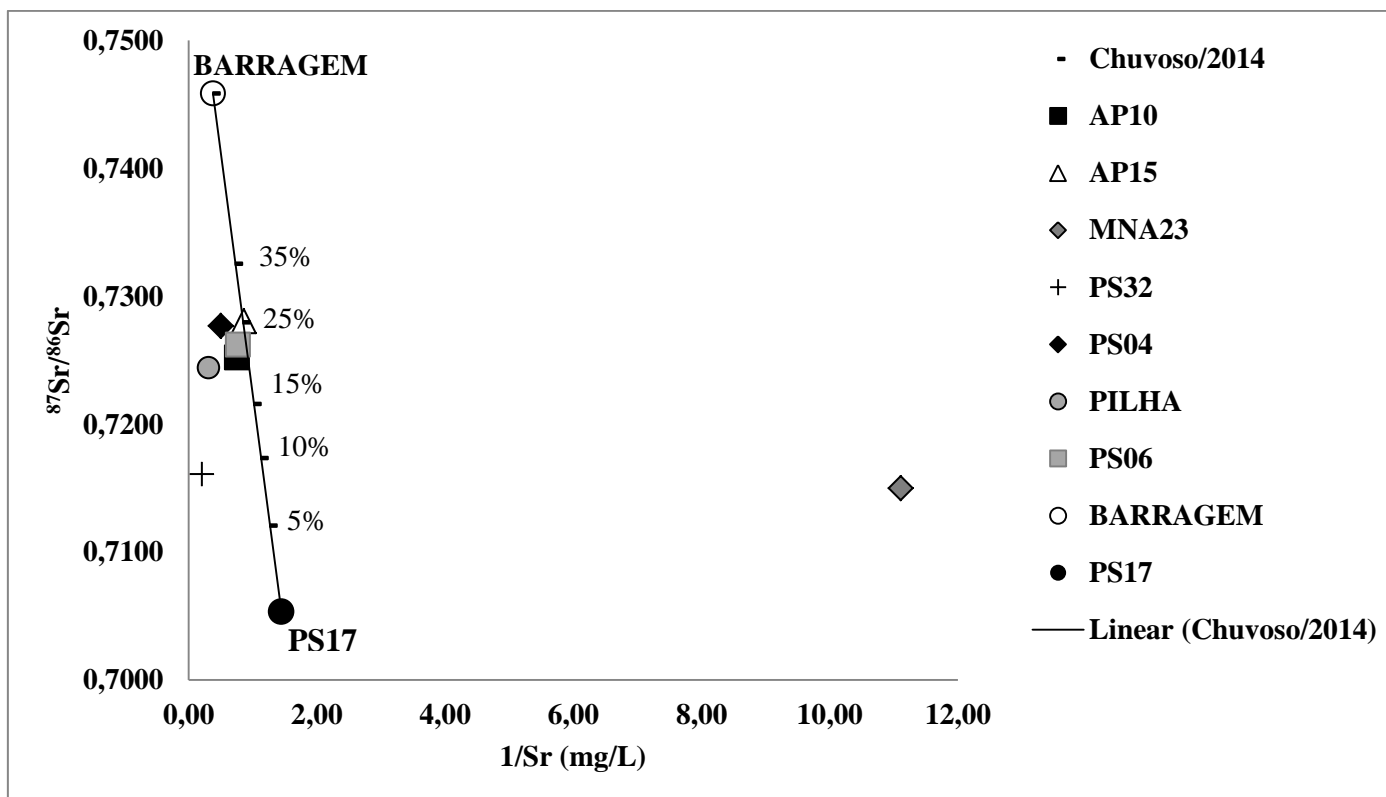


Figura 5.11 - Modelo de mistura dimensionado para o período de chuvoso/2014. As frações de mistura representam a proporção da água da Barragem.

Fonte: Da autora

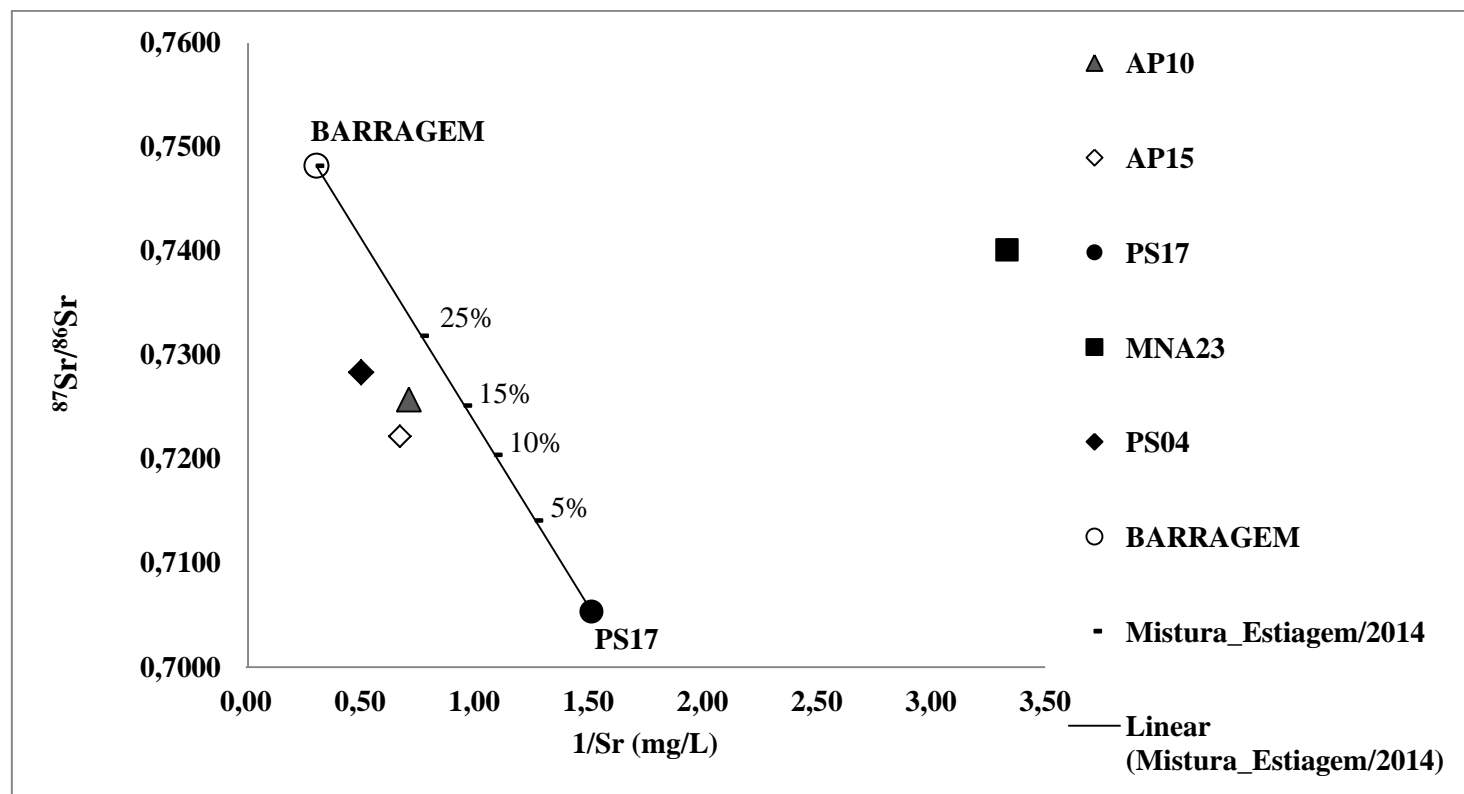


Figura 5.12- Modelo de mistura dimensionado para o período de estiagem/2014. As frações de mistura representam a proporção da água da Barragem

Fonte: Da autora

5.7.3 Modelo de mistura com isótopos de oxigênio e estrôncio

Um terceiro modelo de mistura foi proposto para o monitoramento ambiental da água subterrânea em área de mineração. Esse modelo foi elaborado a partir dos valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em função dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ de dois membros finais, Barragem e PS17 (**A** e **B**).

Para o cálculo do modelamento, varias frações (f_A) de mistura foram aplicadas (Tabela 5.5). Com isso, foram determinadas duas curvas de mistura, uma para o período de estiagem e outra para o período chuvoso. Ambas obtidas pelas equações 5.7, 5.8 e 5.9 (Faure 1986, Négrel *et al.* 2004).

Os diagramas com a curva de mistura gerada com os valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em função de $\delta^{18}\text{O}$, modelada para o período chuvoso/2014 e de estiagem/2014 estão apresentados nas figuras 5.13 e 5.14.. As amostras foram plotadas nos diagramas correspondentes ao período de coleta. Assim, observa-se que no período chuvoso e de estiagem, as amostras ficaram dispersas no diagrama em relação à curva de mistura. A exceção foi o poço PS04 que ficou próximo à reta de mistura nos dois períodos. Deste modo, observa-se que a amostra de água desse poço se aproxima da curva na fração entre 15 e 25%. (Figuras 5.13 e 5.14).

Nesse sentido, o posicionamento dessas amostras fora da curva mistura sugere não houve interação entre a água da Barragem e as águas subterrâneas, nos períodos utilizados no modelamento. No entanto, não se pode destacar a hipótese do poço PS04 está sendo influenciado pela água da barragem de rejeito, pois chama a atenção o posicionamento desse poço próximo à curva de mistura. Principalmente quando observamos que esse poço foi o único que apresentou valor mais alto de cloreto e o mineral nitratina no resíduo seco, assim como a Barragem. Por outro lado, vale a pena recordar, que o poço PS04 está situado na central de resíduos, onde são descartadas as embalagens de variados produtos químicos, além de outros materiais, utilizados nas atividades da mina. Os dados hidroquímicos mostraram o comportamento singular da água deste poço, que pode estar relacionado ao fato da área ser utilizada para o descarte e triagem do material a ser reciclado.

$$\delta^{18}\text{O}_M = \delta^{18}\text{O}_A f_A + \delta^{18}\text{O}_B (1-f_A) \quad (\text{Eq. 5.7})$$

$$\text{Sr}_M = \text{Sr}_A f_A + \text{Sr}_B (1-f_A) \quad (\text{Eq. 5.8})$$

$$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_M = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_A f_A (\text{Sr}_A/\text{Sr}_M) + (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_B (1-f_A) (\text{Sr}_B/\text{Sr}_M) \quad (\text{Eq. 5.9})$$

Tabela 5.5 - Frações de misturas e valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_M$ e de $\delta^{18}\text{O}_M$ no modelo de mistura proposto considerando os membros finais A (Barragem) e B (PS17).

Chuvoso/2014			f_A %	Estiagem/2014	
$\delta^{18}\text{O}_M(\text{‰})$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_M$	$\delta^{18}\text{O}_M(\text{‰})$		$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_M$	
-7,17	0,7053	0	-7,09	0,7053	
-6,67	0,7141	5	-6,67	0,7121	
-5,67	0,7251	15	-5,84	0,7216	
-4,68	0,7318	25	-5,00	0,7280	
-3,68	0,7363	35	-4,17	0,7325	
-2,69	0,7396	45	-3,34	0,7360	
2,79	0,7482	100	1,25	0,7458	

Fonte: Da autora

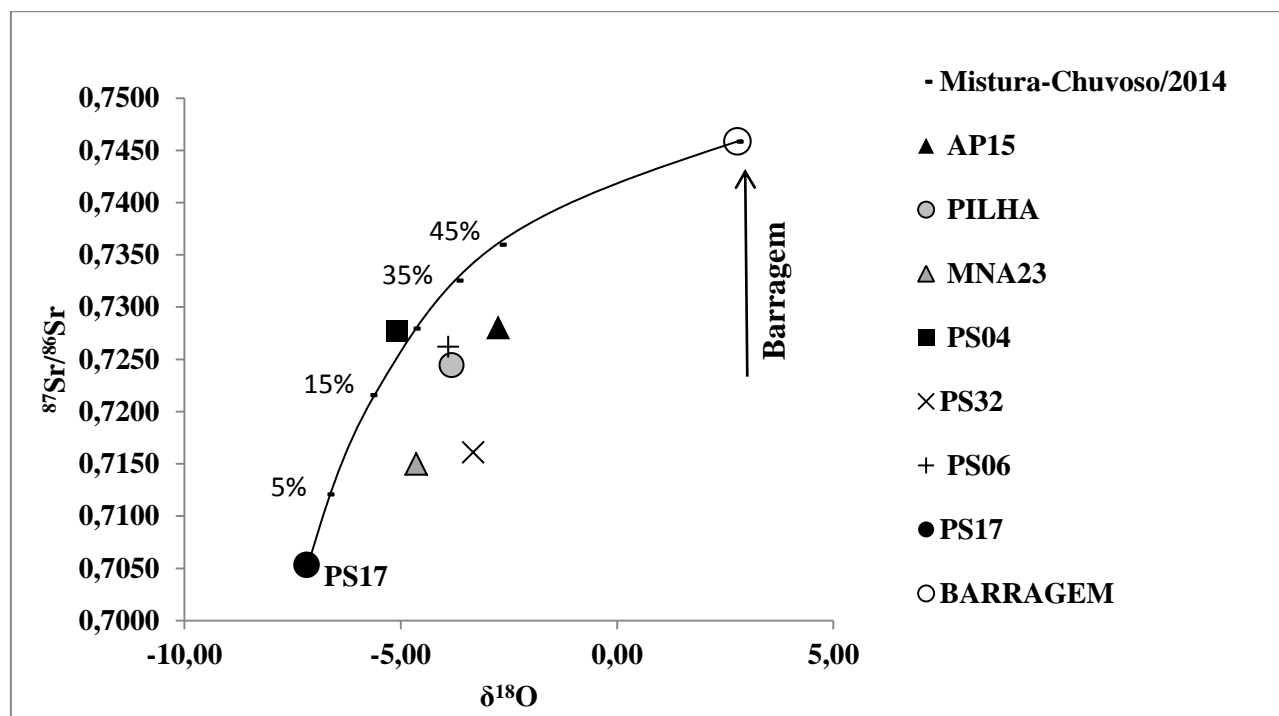


Figura 5.13- Diagrama $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ para o modelo de mistura entre as águas de Barragem e do poço PS17 no período chuvoso/2014

Fonte: Da autora

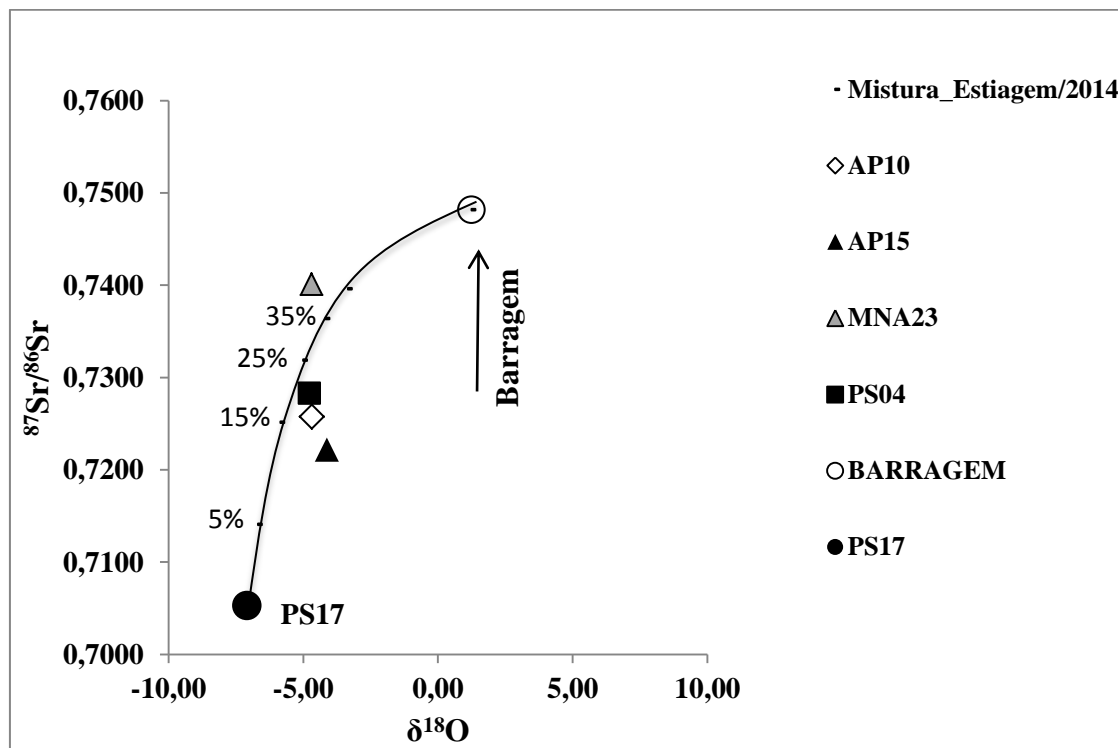


Figura 5.14 - Diagrama $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ para o modelo de mistura entre as águas de Barragem e do poço PS17 no período de estiagem/2014
 Fonte: Da autora

5.8 ASSINATURA ISOTÓPICA DO CHUMBO NA ÁGUA SUBTERRÂNEA DA MINA SERRA DO SOSSEGO

O estudo da composição isotópica do chumbo com base na sazonalidade mostrou que a variação sazonal não influencia na composição isotópica deste elemento. As amostras coletadas no período de estiagem e no período chuvoso apresentaram os valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ com pequena variação, quando analisadas individualmente (Figuras 4.15 A e B). As alterações sazonais também não foram significativas no teor do chumbo que, em geral, não apresentou concentrações mais altas ou mais baixas em função do período sazonal da coleta (Figura 4.15 B).

A composição isotópica da água subterrânea está representada no diagrama construído com os valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ em função dos valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Nesse diagrama foram plotados também, como referência, a composição isotópica do chumbo na Barragem e a composição isotópica do chumbo determinada por Silva (2017) na calcopirita, no diabásio e no granito da cava Sequeirinho, e em um gabro da cava Sossego (Figura 4.16). As amostras de água dos poços PS17, PS04, AP15, PS32 e a amostra da Barragem ficaram concentradas na parte inferior esquerda do gráfico, enquanto as amostras dos poços MNA23, PS06 e da calcopirita e do diabásio se posicionaram no meio do diagrama. Por sua vez, as amostras de granito e gabro plotaram na parte superior direita do diagrama. Do mesmo modo, quando as amostras de água subterrânea foram plotados no diagrama com os valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ em função dos valores da razão $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, a água dos poços PS17, PS04, AP15, PS32 e a água da Barragem ficaram concentradas no canto inferior esquerdo do gráfico, enquanto as amostras dos poços MNA23 e PS06 se mantiveram afastadas, posicionadas no meio do diagrama (Figura 4.17).

Nesse sentido, o posicionamento das amostras de água dos poços PS17, PS04, AP15, PS32 e da água da barragem de rejeito nos diagramas indica que os valores das razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ nessas águas são pouco radiogênicas (Figuras 4.16 e 4.17). As águas dos poços AP15 e PS32 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,1481$ a $1,1663$) seriam representativas da composição isotópica do chumbo da água subterrânea da área da mina, refletindo, em grande parte, a assinatura isotópica do chumbo na água meteórica. As águas subterrâneas dos poços PS04 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,1784 - 1,1850$) e PS17 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,2100 - 1,2160$) mostrariam uma contribuição, embora pequena, das rochas da região. Por sua vez, a água da Barragem, com valor da razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de $1,2279$, mostra uma maior contribuição do minério e da rocha. Esta assinatura isotópica mais radiogênica é esperada uma vez que a

água da barragem além de ser reciclada está em contato direto com o minério beneficiado e o seu rejeito cominuído.

O posicionamento dos poços MNA23 e PS06 na porção central dos diagramas (figuras 4.16 e 4.17) mostra que as águas desses poços possuem uma assinatura isotópica bem mais radiogênica do que a encontrada nas demais amostras de água (subterrânea e barragem). A comparação das razões isotópicas do chumbo da água dos poços MNA23 e PS06 com as razões isotópicas do chumbo determinadas por Silva (2017) na calcopirita e no diabásio, observou-se que as águas subterrâneas nesses poços apresentaram uma assinatura isotópica do chumbo semelhante à desse mineral e do diabásio da cava Sequeirinho. Com isso, a água subterrânea desses poços mostrou ter a assinatura isotópica bem mais radiogênica que as águas subterrâneas estudadas na mina Serra do Sossego, indicando uma acentuada influência de fontes geogênicas.

No caso do poço MNA23, a influência mais forte dos minerais e rochas sobre a composição isotópica do chumbo na água decorre, possivelmente, do fato deste poço ter sido instalado em uma área onde solo foi provavelmente revirado durante a construção da barragem de rejeito. A presença de calcopirita no resíduo seco da amostra de água desse poço (Figura 4.2) reforça essa interação entre a água e o solo, uma vez que sugere a presença de cobre, ferro e enxofre em quantidades razoáveis na água. Por sua vez, o poço PS06 por ser aberto, está sujeito a deposições, ao longo do tempo, de partículas oriundas das poeiras geradas nas atividades funcionais da mina, como: circulação dos caminhões, explosão na cava Siqueirinho (localizada próxima ao poço PS06), entre outros.

Um fato que deve ser ressaltado é que os dados hidroquímicos e os de isótopos de enxofre, oxigênio e estrôncio sugeriram a influência das águas de drenagem da pilha nos poços AP15 e PS32. Todavia, essa indicação, não foi corroborada pelos dados de isótopos de chumbo, uma vez que o valor determinado da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ na água de drenagem da pilha foi de 1,7571. Embora, essa razão isotópica tenha apresentado alto erro analítico estima-se, entretanto, que a composição isotópica do chumbo na drenagem da pilha de misto seja comparável àquela das rochas e minerais da área da mina ($> 1,68$ - Anexo C), uma vez que a água de drenagem participa das reações de oxidação do sulfeto nas pilhas de misto, como indicado pelos altos teores de sulfato presentes nela.

Portanto, considerando o valor significativamente mais alto da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ na drenagem da pilha, como poderia ser explicado o fato de que na água dos poços AP15 e PS32 foram encontrados os valores mais baixos para esta razão (1,1481 a 1,1663) na água subterrânea da área da mina Serra do Sossego. Isso não seria compatível com a possível

contribuição da drenagem das pilhas de misto, principalmente no período chuvoso, para a água subterrânea desses poços. Esses poços deveriam apresentar valores mais radiogênicos dessa razão, refletindo a influência do minério e das rochas características da água da drenagem pilha. Uma explicação alternativa estaria na barreira de calcário na base da pilha que provoca a precipitação de metais como o chumbo, na forma de carbonato, deixando a água da drenagem com baixos teores deste elemento ($< 0,8 \mu\text{g/L}$). Assim, a baixa concentração de chumbo na água de drenagem da pilha (até 10 vezes menor que nos poços AP15 e PS32), pode explicar porque a água subterrânea nos poços AP15 e PS32 não apresenta a assinatura isotópica de chumbo similar a da drenagem das pilhas.

Em vista dos resultados, o uso da composição isotópica do chumbo no monitoramento ambiental da influência das águas oriundas da barragem de rejeito sob as águas subterrâneas na área da mina Serra do Sossego é viável, uma vez que existe contraste isotópico entre as águas subterrâneas e a água da barragem de rejeito. A composição isotópica do chumbo na água subterrânea dos poços PS17, PS04, AP15, PS32 é menos radiogênica, com valores mais baixos da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Assim, uma eventual contribuição da água da barragem de rejeito tornaria a composição isotópica do chumbo na água mais radiogênica, levando a um aumento dessa razão. Por sua vez, a água dos poços MNA23 e PS06, que possuem valores bem mais altos da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, apresentaria uma redução no valor dessa razão no caso de contribuição da água da barragem de rejeito.

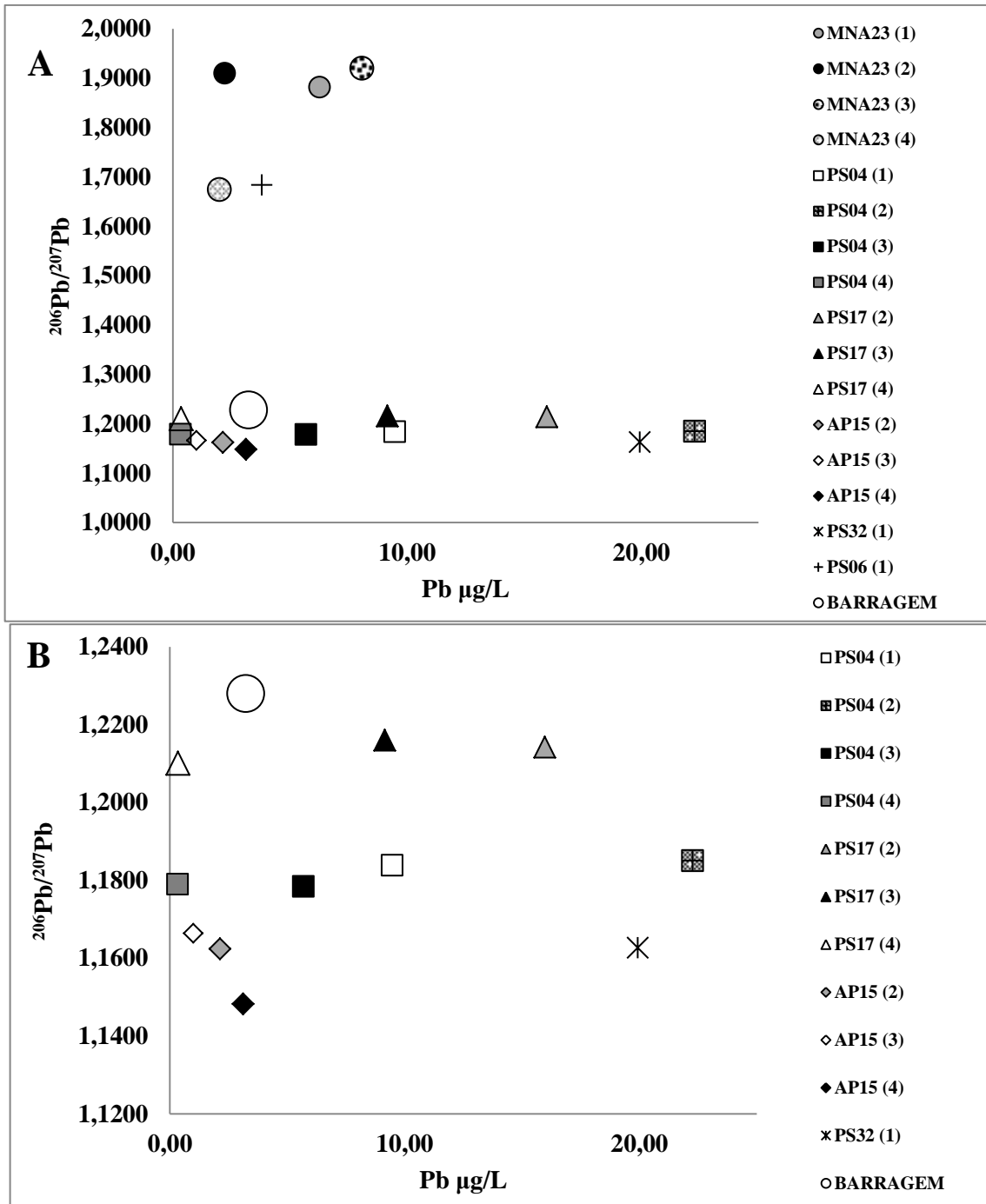


Figura 5.15 AB – A) Diagrama com os valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ em função da concentração de chumbo ($\mu\text{g/L}$). B) Diagrama com os valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ em função da concentração ($\mu\text{g/L}$) com os pontos em que o valor da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ é menor que 1,24. 1) amostras do período estiagem/2013; (2) amostras do período chuvoso/2014; (3) amostras do período estiagem/2014; (4) amostras do período chuvoso/2015.

Fonte: Da autora

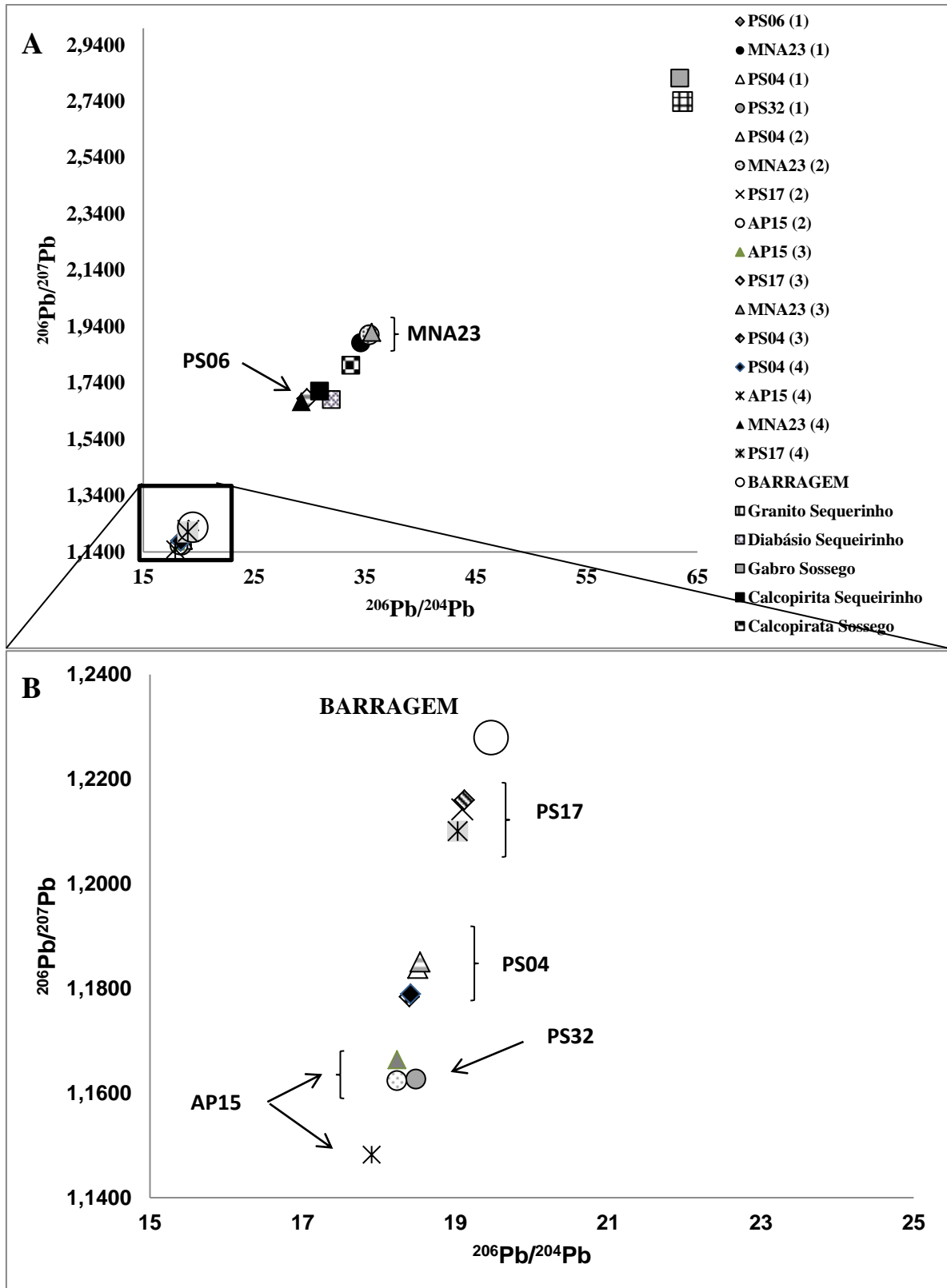


Figura 5.16- A) Diagrama com os valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ em função dos valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. (1) amostras do período estiagem/2013; (2) amostras do período chuvoso/2014; (3) amostras do período estiagem/2014; (4) amostras do período chuvoso/2015. Composição isotópica do chumbo nas rochas e minerais determinada por Silva em 2017. B) Um aumento do tamanho de parte do diagrama A.

Fonte: Da autora

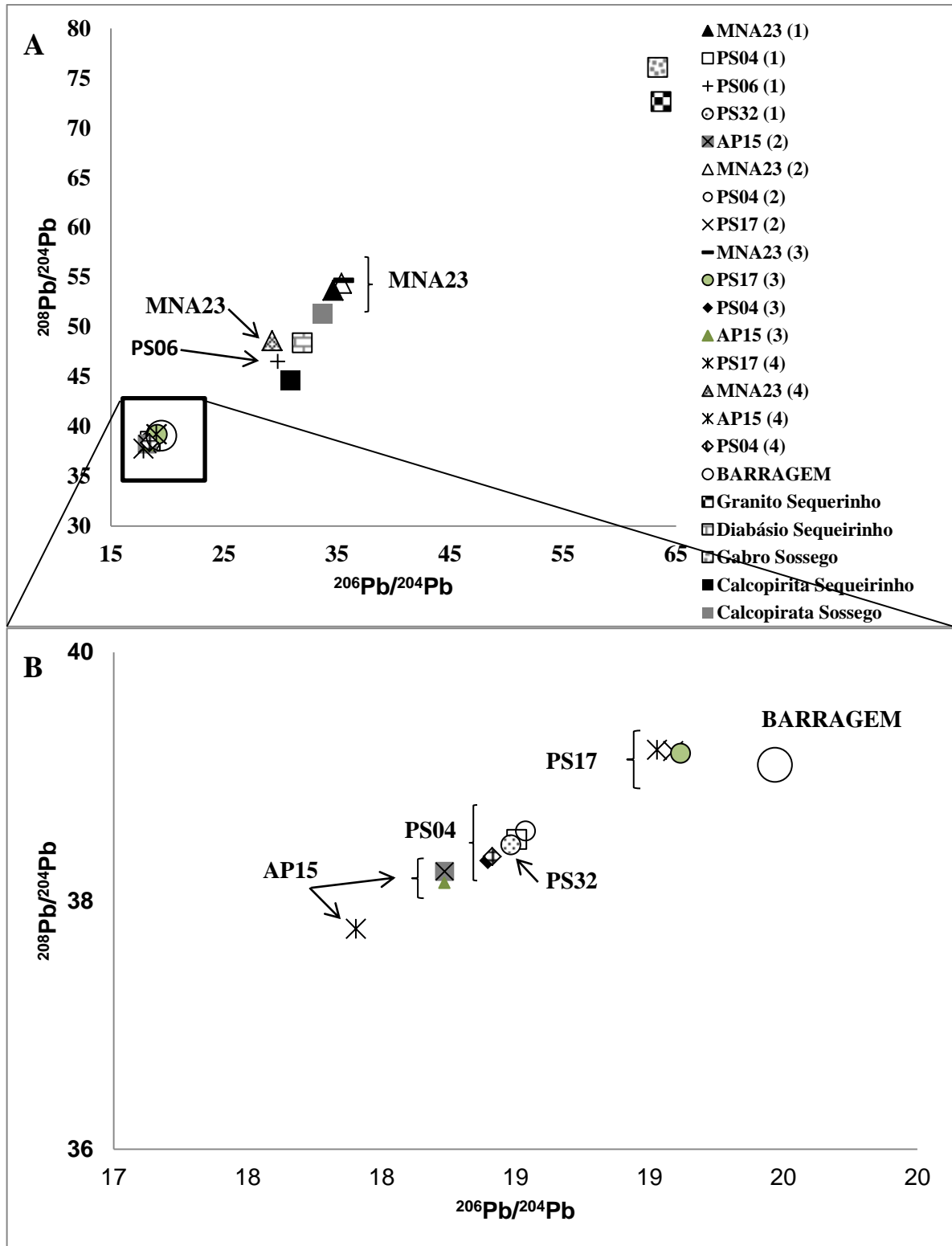


Figura 5.17- Diagrama com os valores da razão $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ em função dos valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. (1) amostras do período estiagem/2013; (2) amostras do período chuvoso/2014; (3) amostras do período estiagem/2014 (4) amostras do período chuvoso/2015. Composição isotópica do Chumbo nas rochas e minerais determinada por Silva em 2017.) Um aumento do tamanho de parte do diagrama A

Fonte: Da autora

5.9 AVALIAÇÃO USO DA COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DO ENXOFRE NO MONITORAMENTO AMBIENTAL DA ÁGUA SUBTERRÂNEA DA ÁREA DA MINA SERRA DO SOSSEGO

Os valores de $\delta^{34}\text{S}$ no sulfato dissolvido na água subterrânea apresentou uma grande variação, o que sugere a existência de diferentes fontes de sulfato para águas subterrâneas da mina (Tabela 4.4 e Figura 4.18). Nesse sentido, foram observadas algumas situações distintas da composição isotópica do enxofre nessas águas. A primeira são os altos valores de $\delta^{34}\text{S}$ encontrado na água do poço PS04, na faixa de 15,50 a 16,08 ‰. Esses valores mostram um enriquecimento em ^{34}S na água desse poço. Por sua vez, a água dos poços PS32 e AP15 apresentaram os valores de $\delta^{34}\text{S}$ variando entre 2,83 e 3,18 ‰. Esses valores indicam que as águas desses poços são bem mais empobrecidas em ^{34}S do que a água do poço PS04.

A água subterrânea pode apresentar contribuição isotópica de varias fontes, como as precipitações atmosféricas, interação com rochas ou minerais, aerossóis marinhos e contribuições biológicas. Para Mook (2000) valores altos de $\delta^{34}\text{S}$ no sulfato dissolvido na água subterrânea, muitas vezes superior a 20‰, são originados da redução bacteriana do SO_4 em H_2S , deixando o sulfato residual enriquecido em ^{34}S . Enquanto que o sulfato formado por oxidação de sulfetos, são isotopicamente mais leve, com valores de $\delta^{34}\text{S}$ menores que 10 ‰.

Comparando os dados hidroquímicos, e as composições isotópicas do oxigênio, hidrogênio, estrôncio e do chumbo da água do poço PS04 com a maioria das águas subterrâneas, observou-se que a semelhança dos dados, é possível interpretar que a composição isotópica do enxofre da água do poço PS04 pode representar a assinatura isotópica do enxofre da água subterrânea da mina Serra do Sossego. Porém, considerando as características do entorno do poço situado e uma central de resíduo, não se pode descartar a hipótese de que a assinatura isotópica de enxofre na água do poço PS04 esteja sendo influenciada pelos resíduos descartados nessa área.

Por sua vez, os valores de $\delta^{34}\text{S}$ na água subterrânea dos poços PS32 e AP15, são similares aos valores determinado nos sulfetos (2,3 e 7 ‰) do depósito Sossego por Monteiro *et al.* (2008). Indicando que a origem do sulfato dissolvido na água subterrânea desses poços seria proveniente da oxidação dos sulfetos. Os valores de $\delta^{34}\text{S}$ em torno de 2,22 e 2,32 ‰ determinado nas amostras de água da Pilha reforçam a hipótese, de influencia da drenagem das pilhas de misto sobre a água dos poços PS32 e AP15 (Figura 5.18).

Por outro lado, a aplicação da composição isotópica do enxofre como ferramenta para o monitoramento ambiental de água subterrânea, apresentou uma limitação na área de estudo. Isso devido não haver contraste entre valores de $\delta^{34}\text{S}$ da barragem de rejeito ($\pm 2\%$) com água

oriunda da drenagem das pilhas de misto ($\pm 2\text{‰}$), o que dificulta a identificação da fonte de contribuição. Porém, a composição isotópica do enxofre pode detectar a existência de influencia desses compartimentos sobre água subterrânea. Dessa maneira, o presente trabalho considerou viável a aplicação da composição isotópica do enxofre como ferramenta para o monitoramento ambiental de águas subterrâneas vulneráveis as atividades de mineração no caso da mina da Serra do Sossego.

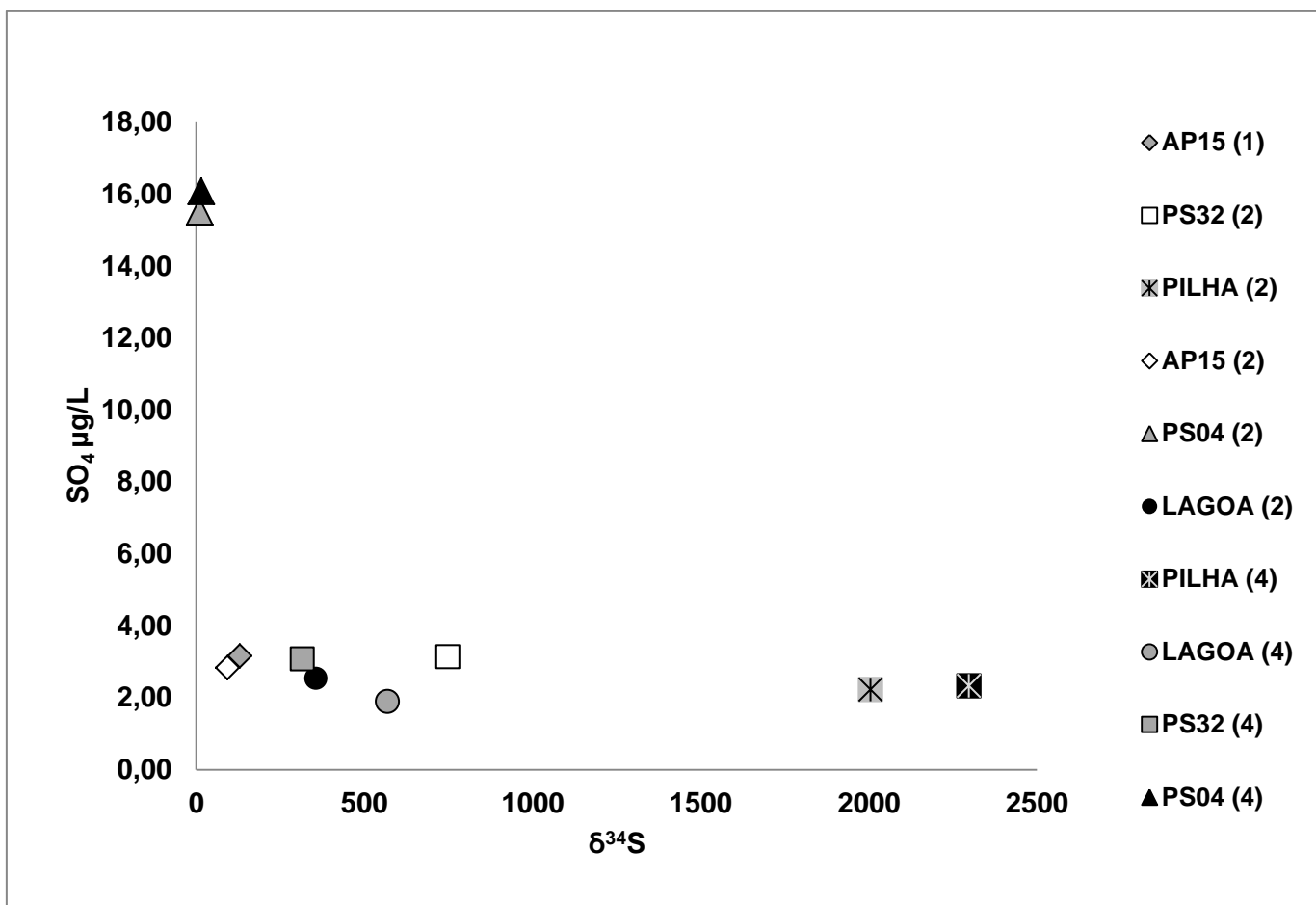


Figura 5.18 - Diagrama com teores de SO_4 em função dos valores $\delta^{34}\text{S}$. (1) amostras do período estiagem/2013; (2) amostras do período chuvoso/2014; (4) amostras do período chuvoso/2015.

Fonte: Da autora

6 CONCLUSÕES

A caracterização hidroquímica das águas da área da mina Serra do Sossego mostrou que elas estão em desequilíbrio iônico devido ao excesso de ânions. Apenas as águas dos poços PS17, AP10 e MNA23 estão balanceadas. Ademais, as águas da área da mina são moderadamente ácida, e os poços sob possíveis influências das atividades da mina apresentaram elevada condutividade elétrica e teores mais elevados de algumas espécies químicas como sulfato, ferro, manganês e cobre. Os maiores valores de condutividade elétrica e sulfato na água subterrânea foram encontrados nas águas dos poços PS32 e AP15, ambos localizados nas proximidades da pilha de misto, onde a drenagem possui, igualmente, altos valores tanto de condutividade elétrica quanto de sulfato.

A mineralogia dos resíduos secos obtidos após evaporação das amostras de águas subterrânea e superficial, também indicou semelhanças entre a água dos poços PS32, AP15 e a drenagem da Pilha, com todos apresentando o mineral gipsita $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O poço MNA23 chama atenção por ter sido identificada a calcopirita (CuFeS_2) no resíduo seco da água desse poço, sugerindo uma maior interação da água com as rochas enriquecidas em sulfetos de cobre e ferro.

A composição isotópica do chumbo na água subterrânea dos poços PS17, PS04, AP15, PS32 e na água da Barragem mostrou os valores menos radiogênicos para a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Dentro desse grupo, a água amostrada nos poços AP15 e PS32 seriam representativas da composição isotópica do chumbo da água subterrânea da área da mina, podendo refletir, em grande parte, a assinatura isotópica do chumbo na água meteórica. A assinatura isotópica do chumbo da água subterrânea amostrada nos poços PS04 e PS17 já mostraria uma contribuição, embora pequena, das rochas da região. Por sua vez, a composição isotópica do chumbo na água da Barragem, sugere uma maior contribuição do minério e da rocha. A água dos poços MNA23 e PS06 possui uma assinatura isotópica bem mais radiogênica do que a encontrada na água dos demais poços, sendo similar às assinaturas da calcopirita e do diabásio da cava Sequeirinho.

O contraste na composição isotópica do chumbo entre a água subterrânea e a água da barragem de rejeito torna viável o uso dos isótopos deste elemento no monitoramento ambiental da influência da água oriunda da barragem de rejeito sobre a água subterrânea na área da mina Serra do Sossego. Desse modo, nos poços em que a composição isotópica do chumbo na água subterrânea for menos radiogênica que a da água da barragem, uma eventual

contribuição dessa última tornaria a composição isotópica desse elemento mais radiogênica na água subterrânea. Contrariamente, naqueles poços onde a água subterrânea apresenta assinatura isotópica do chumbo mais radiogênica haveria uma redução nos valores das razões isotópicas de chumbo, no caso de contribuição da água da barragem.

Os valores de $\delta^{34}\text{S}$ na água do poço AP04 ($\sim 16\%$) sugerem duas hipóteses de interpretação. A primeira é que os valores mais enriquecidos de ^{34}S determinado na água desse poço podem ser representativos da variação isotópica da água subterrânea da área da mina. A outra hipótese está ligada ao fato deste poço situado em uma central de resíduos, onde as embalagens dos produtos químicos ali descartados podem estar influenciando na água desse poço. O valor mais alto de cloreto e a presença de nitrato reforçam esta última hipótese. De outro lado, a água dos poços PS32 e AP15 apresentou assinatura isotópica do enxofre bem mais empobrecida em ^{34}S , com valores de $\delta^{34}\text{S}$ (2 e 3 ‰) e similares aos da Pilha e da Barragem $\delta^{34}\text{S}$ ($\sim 2\%$). A proximidade desses poços com as pilhas de misto sugere que a água subterrânea recebeu contribuição da drenagem da Pilha. Entretanto, a semelhança da assinatura isotópica do enxofre entre as águas da Pilha e da Barragem, bem como com aquela do sulfeto do depósito do Sossego ($\delta^{34}\text{S} \sim 2$ e 7%) impede o reconhecimento da eventual contribuição da barragem de rejeito para a água subterrânea.

O modelo de mistura utilizando os valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em função da concentração do estrôncio também apresenta limitação, por não existir contrastes entre os valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da barragem de rejeito (0,7458 a 0,7539) com as rochas da área da mina (granito 0,7474). Tal similaridade, a princípio, não permitiria individualizar a eventual contribuição da barragem de rejeito. No entanto, como a água subterrânea apresenta valores menos radiogênicos da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0,7161 a 0,7283) e bem abaixo dos valores da barragem, a composição isotópica do estrôncio pode ser usada no monitoramento ambiental da água subterrânea. Quando a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ é relacionada com os valores de $\delta^{18}\text{O}$, na construção de um segundo modelo de mistura, foi possível observar mais claramente que não havia interação entre a água da Barragem e a água subterrânea, nos períodos de coleta utilizados no modelamento. Entretanto, o poço PS04, nos dois modelos se manteve muito próximo à reta de mistura.

Por sua vez, o modelo de mistura com os isótopos estáveis de oxigênio e hidrogênio mostrou que estes elementos podem ser empregados como indicadores de contribuição das águas da barragem de rejeito para as águas subterrâneas. A aplicação deste modelo revelou

que nos períodos estudados não houve influência da água da barragem de rejeito sobre as águas subterrâneas.

Embora os resultados mostrem que pontualmente os isótopos de enxofre e estrôncio podem ser usados no monitoramento ambiental da água subterrânea susceptível a atividades de mineração, este trabalho verificou que o monitoramento ambiental da água subterrânea da mina Serra do Sossego, com o objetivo de verificar a influência da barragem de rejeito, nas águas subterrâneas é mais eficiente com o uso da composição isotópica do chumbo, oxigênio e hidrogênio.

Nesse contexto, o presente estudo recomenda que para o aprimoramento do modelo de mistura é necessário que seja determinada a reta de água meteórica local da área da mina Serra do Sossego. E que para uma melhor aplicação dos isótopos de estrôncio também é necessário que se conheça a composição isotópica do estrôncio na água da chuva local.

REFERÊNCIAS

- Abreu M.M., Matias M.J., Magalhães M.C.F., Basto M.J. 2008. Impacts on water, soil and plants from the abandoned Miguel Vacas copper mine, Portugal. *Journal of Geochemical Exploration* **96**(2):161–170.
- Aguiar A. O., Andrade L. H., Ricci B. C., Pires W. L., Miranda G.A., Amaral M.C.S. 2016. Gold acid mine drainage treatment by membrane separation processes: An evaluation of the main operational conditions. *Separation and Purification Technology*, **170**:360–369.
- Al-Khatib M., Al-Najar H. 2011. Hydro-geochemical characteristics of groundwater beneath the Gaza Strip. *Journal of Water Resource and Protection*, **3**(5): 341-348.
- Allegre C. J. 2008. *Isotope geolog.* New York, Cambridge University Press. 534p.
- Almeida J.A.C., Dall'Agnol R., Oliveira M.A., Macambira, M.J.B., Pimentel, M.M., Rämö, O.T., Guimarães, F.V., Leite, A.A.S. 2011. Zircon geochronology and geochemistry of the TTG suites of the Rio Maria granite-greenstone terrane: implications for the growth of the Archean crust of Carajás Province, Brazil. *Precambrian Research* **187**(1-2): 201–221.
- Alpers C. N., Hamlin S. N., Hunerlach M. P. 1999. *Hydrogeology and geochemistry of acid mine drainage in ground water in the vicinity of penn mine and camanche reservoir, calaveras county, California: summary report, 1993-1995.* United States, U.S. Geological Survey. 64 p. (Technical Report).
- Araújo P. P., Ponte M. X., Souza A. N 2004. Potencial hidrogeológico e a questão da água no abastecimento público, Xinguara-PA. In: ABAS, 13º Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Disponível em: <<https://www.aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/23571/15649>>. Acesso em: 03 nov. de 2016.
- Arias M., Nunez A., Barral M.T., Diaz-Fierros F. 1998. Pollution potential of copper mine spoil used for road making. *The Science of the Total Environment*, **221**(2):111-116.
- Awaleh M. O., Baudron P., Soubaneh Y., D. Boschetti T., Hoch F. B., Egueha N.M., Mohameda J., Dabar O. A., Masse-Dufresne J., Gassani J. 2017. Recharge, groundwater flow pattern and contamination processes in na arid volcanic area: Insights from isotopic and geochemical tracers (Bara aquifer system, Republic of Djibouti). *Journal of Geochemical Exploration* **175**:82–98, Apr.
- Baertschi P. 1976. Absolute ¹⁸O content of standard mean ocean water. *Earth Planet Sci Lett* **31**(3):341–344.
- Bakaria S. S., Aagaard P., Vogt R. D., Ruden F., Johansen I., Vuai S. A. 2013. Strontium isotopes as tracers for quantifying mixing of groundwater in the alluvial plain of a coastal watershed, south-eastern Tanzania. *Journal of Geochemical Exploration* **130**:1–14.

Balistrieri L.S., Seal R. R., Piatak N. M., Paul B. 2007. Assessing the concentration, speciation, and toxicity of dissolved metals during mixing of acid-mine drainage and ambient river water downstream of the Elizabeth Copper Mine, Vermont, USA. *Applied Geochemistry* **22**(5):930–952.

Barbosa J. N. 2012. *Isótopos Estáveis para a discriminação da origem geográfica de cafés especiais da Serra da Mantiqueira de Minas Gerais*. PhD Thesis, Universidade de Lavras. Lavras, 82p.

Berden G., Engeln R. 2009. “*Cavity Ring-Down Spectroscopy – Techniques and Applications*”. United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd.

Bian X. P., Yang T., Lin A. J., Jiang S.Y. 2015. Rapid and high precision measurement of sulfur isotope and sulfur concentration in sediment pore water by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta* **132**:8–14.

Bordalo A. O., Moura C. A. V., Scheller T. 2007. Determinação da composição isotópica de estrôncio em águas naturais: exemplos de sua aplicação em águas subsuperficiais da zona costeira na região Bragantina-PA. *Química Nova*, **30**(4) 821-827.

Boschetti, T. 2013. Oxygen isotope equilibrium in sulfate–water systems: A revision of geothermometric applications in low-enthalpy systems, *Journal of Geochemical Exploration* **124**:92–100.

Bottcher M. E., Khim B.K., Suzuki A., Gehre Wortmann U. G., Brumsack H. J. 2004. Microbial sulfate reduction in deep sediments of the Southwest Pacific (ODP Leg 181, Sites 1119^1125): evidence from stable sulfur isotope fractionation and pore water modeling. *Marine Geology* **205**(1):249-260.

Brandt meio ambiente. 2003. Relatório de impacto ambiental – RIMA: Mineração Serra do Sossego. In: Secretaria do Estado do Pará de Meio Ambiente. Belém. In press.

Brenot A., Carignan J., France-Lanord C., Benoît M. 2007. Geological and land use control on $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of river dissolved sulfate: The Moselle river basin, France. *Chemical Geology* **244** (1):25–41.

Bühn B., Santos R. V., Dardenne M. A., Oliveira C. G. 2012. Mass-dependent and mass-independent sulfur isotope fractionation ($\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{33}\text{S}$) from Brazilian Archean and Proterozoic sulfide deposits by laser ablation multi-collector ICP-MS. *Chemical Geology* **312**:163–176.

Bullen, T.D., Krabbenhoft D.P., Kendall C. 1996. Kinetic and mineralogic controls of the evolution of groundwater chemistry and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in a sandy silicate aquifer, northern Wisconsin, *Geochemistry et Cosm. Acta*, **60**(10): 1807-1821.

Campaner V. P., Luiz-Silva W. 2009. Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão no sul do Brasil. *Química Nova*, **32**(1) 146-152.

Campaner V. P., Luiz-silva W. L., Machado W. 2014. Geochemistry of acid mine drainage from a coal mining area and processes controlling metal attenuation in stream waters, southern Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **86**(2):539-554. Disponível em < <http://www.scielo.br/pdf/aabc/v86n2/0001-3765-aabc-0001-37652014113712.pdf> >. Acesso em: 20 fev. de 2017.

Carvalho R. P. X., Monteiro L. V.S., Souza Filho C. R. N. V. Godoy M. L.S., Fanton J. J., Nunes A. R., Morais R. 2004. Geologia do depósito de óxido de Fe-Cu-Au de Sossego, Província Mineral de Carajás (PA).). In *Congresso Brasileiro de Geologia (SBGEP)*, Disponível em http://sbgeo.org.br/pub_sbg/cbg/2004-ARAXA/30_457_CARVALHOER.pdf. Acesso em 28 de nov. de 2014.

Chatterjee J., Singh S. K. 2012. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and major ion composition of rainwater of Ahmedabad, India: Sources of base cations. *Atmospheric Environment*, **63**:60-67.

Clark I. D., Fritz P. 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*, Lewis Publishers, New York, 328 pp.

Cocherie A., Négrel P.H., Roy S., Guerrot C. 1998. Direct determination of Pb/Pb isotopic ratios in rainwater using ICP-MS. *Journal Analytical Atomic Spectrometry* **13**:1069–1073.

Cocherie A., Robert M. 2007. Direct measurement of lead isotope ratios in low concentration environmental samples by MC-ICP-MS and multi-ion counting. *Chemical Geology* **243**(1):90–104.

Conselho Nacional de Meio Ambiente. 1997. Resolução nº 237, 19 de dezembro de 1997. Dispõe sobre licenciamento ambiental; competência da União, Estados e Municípios; listagem de atividades sujeitas ao licenciamento; Estudos Ambientais, Estudo de Impacto Ambiental e Relatório de Impacto Ambiental. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasília, 22 de dezembro. Seção 1, p. 30841-30843.

Conselho Nacional de Meio Ambiente. 2008. Resolução nº 396, 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasília, 7 de abril. Seção 1, p.. 64-68.

Conselho Nacional de Meio Ambiente. 2011. Resolução nº 430, 16 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasília, 7 de abril. Seção 1, p.89

Costa A. B., Zucchi M. R., Azevedo A. E. G., Silva A. B., Fontes A. S., Santos C. P. L. 2010. Caracterização Isotópica e Estimativa da Evaporação Usando Isótopos Estáveis nos Reservatórios de França e São José do Jacuípe, Região do Semi-árido Baiano. *RBRH – Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, **15**(2)49-58.

Craig H. 1961. Standard for Reporting Concentrations of Deuterium and Oxygen-18 in Natural Waters Science, **133**(3467), 1833-1834.

Criss, E. R. 1999. Principles of Stable Isotope Distribution. Oxford University. New York, Oxford. 265p.

Crockett K. C., Foster G. L., Vance D., Richards D. A., Tranter M. 2013. A Pb isotope tracer of ocean-ice sheet interaction: the record from the NE Atlantic during the Last Glacial/Interglacial cycle. *Quaternary Science Reviews*, **82**:133-144.

Davisson M. L., Smith D. K., Kenneally J., Rose T. P. 1999. Isotope hydrology of southern Nevada groundwater: Stable isotopes and radiocarbon. *Water Resources Research*, **35**(1):279–294.

Dias J. P. R. V. 2005. *Composição isotópica de oxigênio e hidrogênio ($\delta^{18}O$ e δD) da precipitação e sua relação com as águas subterrâneas na cidade de São Paulo*. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém. 117p

Ducatti C., Martins C. L., Arrigoni M.B., Martins M. B., Vieira Júnior L. C., Denadai J. C. 2011. Utilização de isótopos estáveis em ruminantes. *Revista brasileira de zootecnia*, **40**: 68–75.

Ecos de Carajás 2013. Projeto Sossego. Disponível em: <http://www.ecosdecarajas.org.br/index.php/mineracao/26-projeto-Sossego>. Acesso em 18 de fev. de 2014.

Edraki M., Golding S.D., Baublys K. A., Lawrence M.G. 2005. Hydrochemistry, mineralogy and sulfur isotope geochemistry of acid mine drainage at the Mt. Morgan mine environment, Queensland, Australia. *Applied Geochemistry*, **20**(4):789–805.

Elburg M., Vroon P., Wagt B. V. D., Tchalikian A. 2005. Sr and Pb isotopic composition of five USGS glasses (B HVO-2G, BIR-1G, BCR-2G, TB-1G, NKT-1G). *Chemical Geology* **223**(4):196–207.

Esper J.A.M.M. Ciminelli V. Amaral R.D. 2005. Argilas férricas como agente selante de rejeito de mineração de ouro. In: *XXI Encontro nacional de tratamento de minério e metalurgia extrativa (ENTMME)*, Natal. Disponível em < <http://searchentmme.yang.art.br/>>. Acesso em 10 nov. de 2017.

Espósito, J. T. 1995. *Controle geotécnico da construção de barragem de rejeito – análise da estabilidade de taludes e estudo de percolação*. MS Dissertation, Instituto de Engenharia Civil, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Faure G., Mensing T. M. 2005. *Isotopes principles and applications*. Hoboken, N. J. Wiley. New York. 897p.

Faure G. 1986. *Isotopes principles and applications*. 2 ed .Hoboken, N. J. Wiley. New York. 608p.

Feio G. R. L, Dall'agnol R. 2012. Geochemistry and petrogenesis of the granites from the Canaã dos Carajás area, Carajás province, Brazil: implications for the origin of Archean granites. *Lithos* , **154**:33-52.

Feitosa F., Manoel Filho J. 2000. Hidrogeologia: conceitos e aplicações. CPRM, 2. ed., Fortaleza. 391p.

Fipe - Fundação de Pesquisa Econômica. 2009. Análise Espacial da Mineração No Pará. Disponível em <http://www.setran.pa.gov.br/antigo/PELT/estudos/Arquivos/Estudo_Minera%C3%A7%C3%A3o%20revisado.pdf>. Acesso em 07 de abr. de 2017.

Fontes A. S., Zucchi M. R., Medeiros Y.D. P., Azevedo A. E. G. 2011. Estudo da Dinâmica do Fluxo de Água na Bacia do Rio Jacuípe por Meio de Traçadores Ambientais. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*. Volume **16**(3)27-36.

Fossatti J. Bizani D. Kautzmann. R. M. Sampaio C. H. 2009. Caracterização físico-química e comparativa de drenagem ácida (dam) gerada em laboratório e naturalmente formada em áreas de mineração de carvão. Disponível em http://www.ufrgs.br/rede-carvao/Sess%C3%B5es_C1_C2_C3/C1_ARTIGO_01.pdf. Acesso em 20 set. de 2016.

Fry, B. 2006. *Stable Isotope Ecology*. Springer Science, New York. 316p.

Garoy – Gerência de Processo do Cobre. 2007. Projeto Sossego: dados básicos e critérios de projeto. Vale. Canaã dos Carajás, PA. In press.

Gat J. R. 2010. *Isotope Hydrology: A Study of the Water Cycle*. Imperial College Press. U.K. London.197p.

Gulson B.L., Mizon K.J., Korsch M.J. 1989. Lead isotope as seepage indicators around a uranium tailings dam. *Environ. Sci. Technol.* **23**(3):290-294.

Hagemann, R., Nief G., Roth E. 1970. Absolute isotopic scale for deuterium analysis of natural waters. Absolute D/H ratio for SMOW. *Tellus*, **22**(6), 712-715.

Hoefs J. 2009. *Stable Isotope Geochemistry*. 6 ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. 293 p.

Horizonte Minerals. 2016. Prefeasibility study for the Araguaia Nickel Project. 492 p. Relatório Técnico. Disponível em <http://www.horizonteminerals.com/news/2016_Pre-Feasibility_Study_Report.pdf> Acessado em 12 de jan. de 2017.

Jensen M.L., Nakai N.1962. Sulfur isotope meteorite standards, results and recommendations. In: Jensen ML (ed) Biogeochemistry of sulfur isotopes. *NSF Symp*, Vol. p 31

Kamyshny Junior A., Zerkle A. L., Mansaray Z. F., Ciglencečki I., Bura-Nakić E., Farquhar J., Ferdelman T. G. 2011. Biogeochemical sulfur cycling in the water column of a shallow stratified sea-water lake: Speciation and quadruple sulfur isotope composition. *Marine Chemistry*, **127**(1):144–154.

Khalil H. E., Hamiani O. E., Bitton G., Ouazzani N., Boularbah A. 2008. Heavy metal contamination from mining sites in South Morocco: Monitoring metal content and toxicity of soil runoff and groundwater. *Environ Monit Assess* **136**(1-3):147–160.

Khorasanipour M., Tangestani M. H., Naseh R., Hajmohammadi H. 2011. Hydrochemistry, mineralogy and chemical fractionation of mine and processing wastes associated with porphyry copper mines: A case study from the Sarcheshmeh mine, SE Iran. *Applied Geochemistry* **26**(5):714–730.

Kortelainen N. 2011. Isotope Tracing in Groundwater Applications. *Geological Survey of Finland, Special Paper* **49**: 279–284.

Laboratório Pará-Isso 2017. *Protocolo de Limpeza do material de Teflon®* (Rotina).

Liu J., Xiao C., Ding M., Ren J. 2014. Variations in stable hydrogen and oxygen isotopes in atmospheric water vapor in the marine boundary layer across a wide latitude range. *Journal of Environmental Sciences*. Elsevier B.V. **26**(11): 2266–2276.

Longerich H. P. Fryer B. J. Strong D. F. 1987. Determination of lead isotope ratios by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) *Spectrochimica Acta Part B-atomic Spectroscopy - Strong*, *Spectrochim. Acta*, **42**(1-2)39-48.

Lopes F. A. Schneider I. A. H. Drenagem ácida de minas de carvão concentradas: possibilidade de aplicação como insumo no tratamento de águas residuárias (coagulante e reação de fenton). Disponível em: <http://www.ufrgs.br/rede-carvao/apresdir3.htm>. Acesso em 05 de fev. de 2017.

Lopes Júnior. I. 2005. Atlas Geoquímicos do Vale do Ribeira: geoquímica dos sedimentos ativos de correntes: São Paulo. CPRM, 77p.

Lopes L. M. N. 2016. O rompimento da barragem de Mariana e seus impactos socioambientais. *Sinapse Múltipla*, **5**(1):1-14. Disponível em: <<http://periodicos.pucminas.br/index.php/sinapsemultipla>> Acesso nov. de 2016.

Lopes M. Dados da Mineração no Brasil. 2015. Disponível em <<http://www.tecnicoeminerao.com.br>> Acesso em 07 de abril de 2017.

Macambira M.J.B., Lancelot J.R. 1996. Time constraints for the formation of the Archean Rio Maria crust, southeastern Amazonian Craton, Brazil. *International Geology Review*, **38**: 1134-1142.

Macambira M.J.B., Lancelot J.R., 1996. Time constraints for the formation of the Archean Rio Maria crust, southeastern Amazonian Craton, Brazil. *International Geology Review*, **38**(12): 1134-1142.

Machado L. A. & Schneider I. A. H. 2008. Ensaios estáticos e cinéticos para a prevenção da geração de drenagem ácida de minas da mineração de carvão com escória de aciaria. *Rev. Esc. Minas*, **61**(3)329-335. Disponível em < <http://dx.doi.org/10.1590/S0370-44672008000300011>> Acesso em: 10 dez. 2016.

Martinelli L. A. Victoriaa R. L. Sternberg L. S. L. Ribeiroa A. Moreiraa M. Z. 1996. Using stable isotopes to determine sources of evaporated water to the atmosphere in the Amazon basin. *Journal of Hydrology* **183**(19):191-204.

Martinelli A.I., Ometto J.P.H.B, Ferraz E.S, Victoria R.L, Camargo P.B, Moreira M.Z. 2009. *Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis*. Ed. Oficina de Textos: São Paulo. 143p.

Martins, V. T. S. 2008. Aplicação de isótopos de Pb, Sr, H e O como traçadores de recarga e da contaminação de aquíferos metropolitanos: Um exemplo da Bacia do Tietê. PhD Thesis, Instituto de Geociência, Universidade de São Paulo. 196p. <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44142/tde-19122008-084523/.../VTSM.pdf>> Acesso em 12 nov. 2016

Mayer B., Krouse H. R. 2004. *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques, de GrootPA* (ed). Elsevier: Amsterdam.

Mazor, E. 2004. *Isotopic Groundwater Hydrology*. Marcel Dekker. New York. 470p.

Mello J. W. V., Duarte H. A., Ladeira A. C. Q. 2014. Origem e controle do fenômeno drenagem ácida de mina. *Química Nova na Escola*, **8**:24-29.

Mendonça A.M., Rabelo L. F., Rosa M. A. N., Fonseca R. A., Machado L.C.R. 2011. Influência da qualidade de água de processo na flotação da mina de Sossego. In: *XXIV Encontro Nacional de tratamento de minério e metalurgia extrativa (ENTMME)*, Salvador. Disponível em< <http://www.searchentmme.yang.art.br/>>. Acesso em 10 nov. de 2017.

Merkel B. J. Friedrich B. P. 2012. *Geoquímica de Águas Subterrânea: um guia prático de modelagem de sistemas aquáticos naturais e contaminados*. Editora da Unicamp. Campinas, SP, 248p.

Migaszewski Z.M., Gałuszka A., Hałas, S., Dolegowska S., Dabek J., Starnawska E. 2008. Geochemistry and stable sulfur and oxygen isotope ratios of the Podwisniówka pit pond water generated by acid mine drainage (Holy Cross Mountains, south-central Poland). *Applied Geochemistry*, **23**(12):3620–3634.

Monteiro L. V. S., Xavier R. P., Carvalho E. R., Hitzman M. W., Johnson C. A., Souza Filho C. R., Torresi I. 2008. Spatial and temporal zoning of hydrothermal alteration and mineralization in the Sossego iron oxide–copper–gold deposit, Carajás Mineral Province, Brazil: paragenesis and stable isotope constraints. *Mineralium Deposita*, **43**(2):129–159

Mook W. G. 2000. Groundwater In: *Environmental isotopes in hydrological cycle. Principles and applications*. Technical Documents in Hydrology. IHP-V UNESCO/IAEA, Paris, 200p.

Moura C.A.V, Gaudette H.E., Carvalho M.C., Morales G.P. 2004. The use of lead isotope composition as a tool to investigate the anthropogenic impacts on the environment in the metropolitan region of Belém (PA). *Terrae*, **1**(1):8-15.

Mukai H., Furata N., Fujii T., Ambe Y., Sakamoto K., Hshimoto Y. 1993. Characterization of sources of lead in the urban air of Asia using rations of stable lead isotope. *Environmental Science & Technology*, **27**(7):1347-1356.

- Négrel P., Millot R., Roy S., Guerrot C., Pauwels H. 2010. Lead isotope in groundwater as indicator of water-rock interaction (Masheshwaram catchment, Andra Pradesh, India). *Chemical Geology*, **274**(3): 136–148.
- Négrel P., Ollivier P., Flehoc C., Hube D. 2017. An innovative application of stable isotopes ($\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$) for tracing pollutant plumes in groundwater. *Science of the Total Environment*, **578**: 495–501.
- Négrel P., Petelet-Giraud E., Widory D. 2004. Strontium isotope geochemistry of aluvial groundwater: a tracer for groundwater resources characterisation. *Hydrology and Earth System Sciences* **8**(5):959–972.
- Nier A. O. 1950. A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon and potassium. *Physical Review*, **77**(6): 789.
- Notten M.J.M., Walraven N., Beets C.J., Vroon P., Rozema J., Aerts R. 2008. Investigating the origin of Pb pollution in a terrestrial soil–plant–snail food chain by means of Pb isotope ratios. *Applied Geochemistry*. **23**(6): 1581-1593.
- Oliveira D. C., Lafon J. M., Lima M. O. 2016. Distribution of trace metal sand Pb isotopes in bottom sediments of the Murucupi River, North Brazil. *International Journal of Sediment Research*, **31**(3):226–236.
- Oliveira Filho O.B.Q. 2012. *Investigação de mistura de águas entre o Sistema Barreiras e Pirabas com base na Assinatura Isotópica de Estrôncio (Sr) e Hidrogeoquímica em Ananindeua*, Belém e backgrounds em Benevides e Capanema, MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 82 p.
- Oliveira S. P., Moura C. A. V., Rosa Filho J.S. 2013. Avaliação de Oligochaeta (Tubificinae) e Polychaeta (Namalycastis abiuma) como bioindicadores da composição isotópica de Chumbo: exemplo do estuário guajarinó, Belém (PA), Brasil. *Pesquisas em Geociências*, **40**(2)141-146.
- Owor M., Hartwig T., Muwanga A., Zachmann D., Pohl W. 2007. Impact of tailings from the Kilembe copper mining district on Lake George, Uganda. *Environ Geol*, **51**(6): 1065–1075.
- Paces J. B., Wurster F. C. 2014. Natural uranium and strontium isotope tracers of water sources and surface water–groundwater interactions in arid wetlands – Pahrangat Valley, Nevada, USA *Journal of Hydrology* **517**:213–225.
- Pacheco, W.L. 2012. *Águas subterrâneas do Distrito Federal – Efeito de sazonalidade e características associadas aos isótopos de deutério, oxigênio e carbono*. Instituto de Geociências, MS Dissertation, Universidade de Brasília. 145p. Disponível em <<http://www.repositorio.unb.br/handle/10482/10772>> Acesso em 23 de fev. 2017.
- Piai K. A., Ferreira P. C., Trevilato. T. M. B., Segura-Muñoz S. I. 2006. Análise dos níveis de metais em água subterrânea coletada à montante e jusante do aterro sanitário de ribeirão preto, Brasil. *Águas Subterrâneas*, **20**(1)131-138.

Plumlee G. S., Morton R.A., Boyle T.P., Medlin J. H., Centeno J. A. 2000. An Overview of Mining-Related Environmental and Human Health Issues, Marinduque Island, Philippines: Observations from a Joint U.S. Geological Survey – Armed Forces Institute of Pathology Reconnaissance Field. Evaluation. U. S. Geological Survey Open-File Report 397p. Disponível em <<http://geology.cr.usgs.gov/pub/open-file-reports/ofr-00-0397/> Acessado em 12 jan. de 2017.

Ramirez M., Massolo S., Frache R., Correa J. A. 2005. Metal speciation and environmental impact on sandy beaches due to El Salvador copper mine, Chile. *Marine Pollution Bulletin* **50**(1):62–72.

Rao, W., Jin, K., Jiang, S., Tan, H., Han, L., Tang, Q. 2015. Quanyong. Chemical and strontium isotopic characteristics of shallow groundwater in the Ordos Desert Plateau, North China: Implications for the dissolved Sr source and water–rock interactions. *Chemie der Erde* **75**(3):365–374.

Reimann C., Caritat P. 1998. *Chemical elements in the environment-factsheets for the geochemist and environmental scientist*. Berlin, Germany, Springer-Verlag. 403p.

Rocha J. C., Rosa A. H., Cardoso A. A. 2009. *Introdução à Química Ambiental*. 2 ed. Porto Alegre: Bookman.154p.

Rodrigues G. B. Fauth G.3013. Isótopos estáveis de carbono e oxigênio em ostracodes do Cretáceo: metodologias, aplicações e desafios. *Terræ Didática* **9**(1):34-49.

Rossete A. L. R. M. 2006. Determinação Isotópica de S (% átomos em ^{34}S) por Espectrometria de Massa em Amostra de Solo, a partir de S-Total e S- Sulfato disponível. Centro de Energia Nuclear na Agricultura. PhD Thesis, Universidade de São Paulo. São Paulo.

Roy S.1996. Utilisation des isotopes du Pb et du Sr comme traceurs des apports anthropiques et naturels dans les précipitations et les rivières du Bassin de Paris. PhD thesis, Université de Paris , 320p.

Rozanski K., Araguás-Araguás L. 1995. Spatial and temporal variability of stable isotope composition of precipitation over the South American Continent, Bull. Inst. fr. études andines, **24**(3), 379–390.

Rozanski K., Araguás-Araguás L., Gonfiantini R. 1993. Isotopic patterns in modern global precipitation, in *Climate Change in Continental Isotope Records*, edited by P. K. Swart, K. C. Lohmann, J. McKenzie, and S. Savin, AGU, Washington, D. C. 1–36.

Santoni S., Huneau F., Garel E, Aquilina L., Vergnaud-Ayraud V., Labasque T., Celle-Jeanton H. 2016. Strontium isotopes as tracers of water-rocks interactions, mixing processes and residence time indicator of groundwater within the granite-carbonate coastal aquifer of Bonifacio (Corsica, France). *Science of the Total Environment*, **573**:233–246.

Santos J.D 2003. Geotectônica dos Escudos das Guianas e Brasil-Central. In: Bizzi, L.A., Schobbenhaus, C., Vidotti, R.M., Gonçalves, J.H. (Eds.), *Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil*. CPRM, Brasília, pp. 169–296 (In portuguese).

Scheuhammer A.M. Bond D.E. Burgess N.M. Rodrigues J. 2003. Lead and stable lead isotope ratios in soil, earthworms, and bones of American woodcock (*Scolopax minor*) from Eastern Canada. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **22** (11):2585-2591.

Sharp Z. 2007. *Principles of stable isotope geochemistry*. Upper Saddle River, New Jersey, 359p.

Silva C.D.L. F. 2017. Estudo isotópico de rochas e minério do depósito cupro-aurífero do sossego (Carajás-pa) MS Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém.

Silva I.R. F.2015. *Caracterização hidrogeoquímica e isotópica ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) dos sistemas aquíferos barreiras e Pirabas superior nos municípios de castanhal e Santa Maria do Pará, Pará*. MS Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, xiv, 70 p.

Stille P., Shields G. 1997. *Radiogenic Isotope Geochemistry of Sedimentary and Aquatic Systems*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York. 225p.

Takano, S., Tanimizub, M., Hiratac,T., Sohrina, Y. 2013. Determination of isotopic composition of dissolved copper in seawater by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry after pre-concentration using na ethylenediaminetriacetic acid chelating resin. *Rev. Analytica Chimica Acta*. **784**:33– 41.

Tassinari C.C.G., Macambira M. 2004. A evolução tectônica do Craton Amazônico. In: Mantesso-Neto, V., Bartorelli, A., Carneiro, C.D.R., Brito Neves, B.B. (Eds.), *Geologia do Continente Sul Americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques Almeida*. São Paulo, **28**:471–486.

Toran L.1987. Sulfate contamination in groundwater from a Carbonate-hosted mine. *Journal of Contaminant Hydrology*, **2**(1):1-29.

Uliana M. M. Banner J. L. Sharp Jr. J. M. 2007. Regional groundwater flow paths in Trans-Pecos, Texas inferred from oxygen, hydrogen, and strontium isotopes. *Journal of Hydrology*. 334: 334– 346

Vasquez L.V., Rosa-Costa L.R., Silva C.G., Ricci P.F., Barbosa J.O., Klein E.L., Lopes E.S. Macambira E.B., Chaves C.L., Carvalho J.M., Oliveira J.G., Anjos G.C., Silva H.R. 2008. *Geologia e Recursos Minerais do Estado do Pará: Sistema de Informações Geográficas – SIG: texto explicativo dos mapas Geológico e Tectônico e de Recursos Minerais do Estado do Pará*, 328p.

Walder A.J., Furuta N. 1993. High precision lead isotope ratio measurement by inductively coupled plasma multiple collector mass spectrometry. *Analytical Sciences* **9**(5):675–680.

Wels C., Findlater L., Shaw S., Laurencont T. 2004. Mt. Morgan Mine – A case study of ARD impacted groundwater. Disponível em https://www.imwa.info/docs/imwa_2004/IMWA2004_62_Wels.pdf. Acesso 12 dez. de 2017.

Widory D. Liu X., Dong, S. 2010. Isotopes as tracers of sources of lead and strontium in aerosol (TSP & PM_{2.5}) in Beijing. Elsevier. *Atmospheric Environment*. **44**(30) 3679-3687.

Xu Z., Li Y., Tang Y., Han G. 2009. Chemical and strontium isotope characterization of Rainwater at an urban site in Loess Plateau, Northwest China. *Atmospheric Research*, **94**(3):481-490.

Zalicki P. R. N., Zare.1995.Cavity ring-down spectroscopy for quantitative absorption measurements." *J. Chem. Phys.* **102**(7): 2708-2717.

ANEXOS

ANEXO A -TABELA A – PROTOCOLO DE LIMPEZA DO MATERIAL DE TEFLON®

-
1. O material de teflon® foi lavado três vezes com água Milli-Q;

 2. Foi adicionado HCl 6 N no interior do recipiente e deixados por duas horas na chapa a 50 ° C;

 3. Os recipientes foram lavados três vezes com água Milli-Q;

 4. Após segunda etapa de lavagem com água Milli-Q , foram colocados por 48 horas em HNO₃ (monodestilado) 50% em chapa a 100 °C;

 5. Os recipientes foram lavados três vezes com água Milli-Q;

 6. Após terceira etapa de lavagem com água Milli-Q, os frascos ficaram por 12 horas com HNO₃ (bidestilado) 3% no interior do cadinho em chapa a 100 °C;

 7. Para finalizar foram lavados três vezes com água Milli-Q e depois colocados para secar em clean box.
-

Fonte: Confirme Laboratório Pará-Iso (2017)

ANEXO B - TABELA B – PROTOCOLO DE SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA DO ESTRÔNCIO

Eluentes	ml	Etapas do processo
H ₂ O Milli-Q	1	Limpeza da coluna
HNO ₃ (bidestilado) 3,5 mol/L	0,5	Condicionamento da resina
HNO ₃ (bidestilado) 3,5 mol/L	0,5	Carregamento da amostra na resina
HNO ₃ (bidestilado) 3,5 mol/L	1,2	Eluição dos elementos presentes na matriz
H ₂ O Milli-Q	1	Eluição do Estrôncio

Fonte: Bordalo *et al.* (2007)

ANEXO C- TABELA C - COMPOSIÇÃO ISTOTÓPICA DO CHUMBO NA CALCOPIRITA E NAS ROCHAS ENCAIXANTES DA MINA SERRA DO SOSSEGO DETERMINADAS POR SILVA EM 2017.

Corpo	²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb	2s	²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb	2s	²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb	2s	2s	²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb	2s
Calcopirita (Siqueirinho)	41,6127	0,0289	20,6889	0,0143	61,7229	0,0428	0,000023	2,011395	0,000092
	27,3415	0,0116	17,5832	0,0073	43,1071	0,0186	0,000027	1,554848	0,000065
	32,7137	0,0163	18,1740	0,0085	46,9593	0,0240	0,000019	1,800017	0,000061
	30,9131	0,0220	18,0624	0,0130	44,6183	0,0325	0,000039	1,711385	0,000116
Calcopirita (Sossego)	39,1043	0,0394	19,9420	0,0201	65,7947	0,0644	0,000035	1,960879	0,000134
	187,4002	0,1083	36,8966	0,0216	58,3406	0,0345	0,000007	5,078865	0,000188
	33,7381	0,0116	18,7112	0,0065	51,2957	0,0169	0,000020	1,803099	0,000065
	35,0080	0,0306	18,7737	0,0163	54,5329	0,0473	0,000036	1,864670	0,000126
Calcopirita (Siqueirinho)	31,7982	0,0170	18,4642	0,0099	46,0222	0,0244	0,000035	1,722148	0,000104
	42,8012	0,0114	20,6174	0,0053	70,5791	0,0185	0,000011	2,075858	0,000045
	42,9338	0,0270	20,3714	0,0127	66,6459	0,0422	0,000020	2,106880	0,000088
	33,4789	0,0125	18,5190	0,0072	49,1292	0,0194	0,000019	1,807659	0,000061
	31,0029	0,0041	18,5238	0,0024	45,7757	0,0060	0,000009	1,673808	0,000026
Calcopirita (Sossego)	70,3089	0,0199	23,3163	0,0066	56,1924	0,0159	0,000007	3,015428	0,000064
	34,9967	0,0210	18,8640	0,0100	58,3517	0,0313	0,000070	1,854704	0,000242
	42,5739	0,0189	19,8839	0,0088	65,3687	0,0287	0,000021	2,141100	0,000095
	76,9874	0,0115	24,6163	0,0036	60,3751	0,0087	0,000004	3,127446	0,000043
ROCHAS ENCAIXANTES									
Granito Siqueirinho	88,2048	0,0640	23,4281	0,0144	61,2821	0,0378	0,000075	3,764764	0,001072
Diabásio	31,9710	0,0083	19,0222	0,0050	48,4093	0,0126	0,000014	1,680699	0,000040
Gabro-diorito	135,5466	0,0832	33,2938	0,0192	207,0743	0,1265	0,000018	4,071779	0,000305
Gabro-diorito	63,4107	0,0267	22,4637	0,0091	76,0622	0,0324	0,000015	2,822915	0,000118
Gabro-diorito	78,1740	0,0128	25,6930	0,0040	83,4230	0,0133	0,000004	3,042559	0,000037



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

PARECER

Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de SIMONE PEREIRA DE OLIVEIRA

A banca examinadora da Tese de Doutorado de **SIMONE PEREIRA DE OLIVEIRA** orientanda do Prof. Dr. Candido Augusto Veloso Moura (UFPA), composta pelos professores doutores Maria do Rosário Zucchi (UFBA), Farid Chemale Junior (UNISINOS), José Augusto Martins Corrêa (UFPA), e Jean Michel Lafon (UFPA), após apresentação da sua tese intitulada “**APLICAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE MULTIELEMENTOS NO MONITORAMENTO AMBIENTAL DE ÁREAS CIRCUNVIZINHAS À BARRAGEM DE REJEITO: O CASO DA MINA DE COBRE DA SERRA DO SOSSEGO, CANAÃ DOS CARAJÁS-PA**”, emite o seguinte parecer:

A candidata realizou sua apresentação de forma clara, bem organizada e segura no tempo estipulado. Na arguição mostrou domínio da temática abordada e respondeu às perguntas formuladas pela banca. O trabalho escrito foi apresentado na forma tradicional e atende as exigências básicas para uma tese de doutorado.

Finalmente, a banca examinadora decidiu por unanimidade aprovar a tese de doutorado.

Belém, 9 de junho de 2017.

Prof. Dr. Candido Augusto Veloso Moura (Orientador – UFPA)

Prof.ª Dr.ª Maria do Rosário Zucchi (USP)

Prof. Dr. Farid Chemale Junior (UNISINOS)

Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (UFPA)

Prof. Dr. Jean Michel Lafon (UFPA)