

**EDUARDO DUARTE MARQUES**

**IMPACTOS DA MINERAÇÃO DE AREIA NA BACIA SEDIMENTAR DE SEPETIBA,  
RJ: ESTUDO DE SUAS IMPLICAÇÕES SOBRE AS ÁGUAS DO Aqüífero  
PIRANEMA.**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Geoquímica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Geociências. Área de Concentração: Geoquímica Ambiental.

Orientador: Dr. Emmanoel Vieira Silva-Filho

NITERÓI

2010

M357 Marques, Eduardo Duarte.

Impacto da mineração de areia na bacia sedimentar de Sepetiba, RJ: estudo de suas implicações sobre as águas do Aquífero Piranema. / Eduardo Duarte Marques. – Niterói: [s.n.], 2010.

161 f. : il ; 30 cm.

Tese (Doutorado em Geociências - Geoquímica Ambiental)  
- Universidade Federal Fluminense. Or. Prof. Dr. Emmanoel Vieira Silva-Filho.

1. Hidrogeoquímica. 2. Mineração. 3. Areia. 4. Aquífero. 5. Itaguaí (RJ). 6. Tese. 7. Produção intelectual I. Título.

CDD 551.48098153

**EDUARDO DUARTE MARQUES**

**IMPACTOS DA MINERAÇÃO DE AREIA NA BACIA SEDIMENTAR DE SEPETIBA,  
RJ: ESTUDO DE SUAS IMPLICAÇÕES SOBRE AS ÁGUAS DO AQUIFERO  
PIRANEMA.**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em  
Geoquímica da Universidade Federal Fluminense,  
como requisito parcial para obtenção do Grau de  
Doutor em Geociências. Área de Concentração:  
Geoquímica Ambiental.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Emmanoel Vieira Silva-Filho – Orientador/ Geoquímica-UFF

---

Prof. Dr. Edison Dausacker Bidone/ Geoquímica-UFF

---

Prof. Dr. John Edmund Maddock/ Geoquímica-UFF

---

Prof. Dr. Hubert Mathias Peter Roeser/ DEAMB-UFOP

---

Prof. Dr. Nicolai F. Mirlean/ FURG

NITERÓI  
2006

“Dedico este trabalho à minha família e, principalmente, ao amor da minha vida, Lívia, que suportou pacientemente meu mau humor e resmungos quando as coisas não davam certas e pelos momentos em que fui ausente devido ao meu trabalho, o qual é o meu segundo amor. Sorte minha que ela aceita isso bem...”

## **Agradecimentos**

Ao amigo, camarada e “guru” Emmanoel pela amizade, ensinamentos e “puxões de orelha” nas horas devidas.

Ao amigo e camarada Décio Tubbs pela amizade e contribuição no presente trabalho.

À “família” Geoquímica, composta por todo corpo docente, discente e técnico, por todos os momentos de alegria proporcionados durante o mestrado e a esta jornada.

Aos professores William Zamboni, Sílvia Maria Sella e Ricardo Santelli e os técnicos laboratoristas Eliane Pádua, Renato Barcellos e Ciça pela amizade e auxílio nas análises realizadas.

Aos amigos Renato “Careca”, Rodrigo “Zeca” Portilho, Paulo “Rock’n Roll” e Ana Paula pela amizade e auxílio nas amostragens.

Ao CNPq e FAPERJ pela oportunidade de fazer o que mais gosto.

Ao apoio do Projeto INCT - Transferência de Materiais na Interface Continente Oceano (TMCOCEAN), processo nº 537601/2008-9 ([www.inct-tmcocean.com.br](http://www.inct-tmcocean.com.br)).

Ao Serviço Geológico do Brasil (CPRM) e ao Gerente de Recursos Minerais da Superintendência Regional de Belo Horizonte, Fernando Rodrigues, pela confiança, suporte e liberdade para a conclusão deste trabalho.

A todas outras pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho, porém, aqui não citadas com a devida importância, os meus sinceros agradecimentos.

“Assim como casas são feitas de pedras, a ciência é feita de fatos. Mas uma pilha de pedras não é uma casa e uma coleção de fatos não é, necessariamente, ciência.”

Jules Henri Poincare

## RESUMO

O Distrito Areeiro de Seropédica-Itaguaí, considerado um dos maiores do Brasil, com mais de oitenta empresas de mineração, abastece aproximadamente 70% da areia para a construção civil da Região Metropolitana do Rio de Janeiro. O processo de extração de areia se dá através da retirada das camadas sedimentares superficiais da região, caracterizadas por depósitos de areia, de composição quartzo-feldspática, fazendo com que a superfície freática do Aquífero Piranema aflore, preenchendo as cavas resultantes. Contudo, esta atividade suscita em mudanças físicas e químicas nestas águas. A acidez provocada pela oxidação dos sedimentos redutores contendo sulfetos fornece altos teores de  $\text{SO}_4$  para água (podem atingir valores  $> 90 \text{ mg.l}^{-1}$ ) e acelera a solubilização de minerais aluminossilicáticos, fornecendo, então altas concentrações de alumínio para as águas. Foram realizadas amostragens em quatro lagoas de extração de areia no período entre novembro de 2003 e novembro de 2005 (14 amostragens). As águas possuem baixos valores de pH (atingindo valores  $< 4$ ) e altas concentrações de alumínio ( $> 10 \text{ mg.l}^{-1}$ ). Sulfato, Al, Fe, Mn e  $\text{SiO}_2$  estão relacionados com a acidez, a qual controla a disponibilidade de tais componentes nas águas. Além disso, os baixos teores de Fe e Mn podem estar relacionados à formação de colóides orgânicos nestas lagoas. Por outro lado, a sílica se apresenta na fase coloidal, devido aos valores de pH, na forma de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . A pluviosidade regional aliada a constante atividade de mineração de areia exercem controle sobre os parâmetros físico-químicos das águas, que, por sua vez, controlam as espécies dissolvidas. No período seco, Ca, Mg, Na e K, além de  $\text{SiO}_2$  e Al, atingem seus maiores valores (com maiores valores de condutividade elétrica) devido ao processo de evapoconcentração, o qual neutraliza o pH da água, elevando seus valores. Na entrada do período chuvoso, a diluição pela água da chuva faz com que os teores de  $\text{SO}_4$  aumentem e os valores de pH diminuam. O alumínio, o qual é o fator limitante para a introdução da piscicultura nas lagoas ao término da atividade mineira, tem como sua principal espécie dissolvida o  $\text{Al}^{3+}$  em ambos os períodos. Com a utilização do programa PHREEQC, constatou-se que as formas monoméricas  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  e  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ , as mais tóxicas para organismos aquáticos, podem predominar no período seco, enquanto a espécie sulfatada  $\text{AlSO}_4^+$  predomina no período de chuvas. Cálculos de equilíbrio mineral, também analisados pelo programa PHREEQC, são discutidos em função da solubilidade do Al nas lagoas de extração de areia ao longo dos períodos sazonais. Esta análise mostrou que o mineral allophana (hidroxialuminossilicato) predomina em períodos de estiagem, enquanto que sais de  $\text{SO}_4$ , alunita e jurbanita, predominam em períodos de chuva, visto a maior concentração deste nas águas. Logo, o  $\text{SO}_4$  é indicado como melhor complexante de Al nestas águas comparado à  $\text{SiO}_2$ , devido a maior quantidade de amostras destas fases em equilíbrio com a solução em ambos os períodos. O controle do Al aliado a algumas precauções, como correção do pH e fertilização destas águas (com fósforo e nitrogênio), pode dar condições para a introdução da piscicultura nestas águas. Além das cavas, poços localizados próximos aos areais foram estudados através de parâmetros físico-químicos como pH, condutividade elétrica e resíduo seco e profundidade dos poços, afim de discutir como as variações do lençol freático influenciam a química das águas do aquífero e como tais parâmetros podem ser boas ferramentas para avaliações preliminares de contaminações por efluentes domésticos na região.

Palavras-chave: hidrogeoquímica/ cavas de extração de areia/ aquífero Piranema/ águas ácidas

## ABSTRACT

Seropédica-Itaguaí Sand Quarrying district has an important role in the Rio de Janeiro Metropolitan Region, supplying about 70% of the sand for civil construction. The sand extraction process is fact by the remove of the surface sedimentary layers (with quartz-feldspatic composition), make water table fills the produced hole. However, this activity provides some chemical and physical-chemical changes in that water. The sand extraction activities cause the oxidation of reduced sediments, providing low pH values (reaching 3.5) and high  $\text{SO}_4$  contents (reaching more than 90 mg.l<sup>-1</sup>). The relatively high acidity of these waters, similar to ore pit lakes environment and associated acid mine drainage, contributes to accelerated weathering rate, especially the silicates minerals, which produces high concentrations of Al (reaching > 10 mg.l<sup>-1</sup>), the limiting factor for the introduction of fish aquaculture in sand pit lakes at the end of mining. Four sand pits were monitored in the period between November 2005 and November 2005 (14 sampling campaigns). Suphate, Al, Fe, Mn and  $\text{SiO}_2$  are related to the acidity, which controls the availability of these components in the water and controls the solubility of some mineral phases in which these components occur. The rainfall regime allied to continuous sand extraction exert control on the physical-chemical parameters, which control the dissolved species in the water. In dry season, the basic cations (Ca, Mg, K and Na),  $\text{SiO}_2$  and Al present high concentrations (higher values of electrical conductivity) due the evapoconcentration process, buffering the pH. In the beginning of wet season, the dilution factor by rainwater causes a rise  $\text{SO}_4$  and the decreasing of pH values. Al, which is the limiting factor to the introduction of fish culture in sand pit lakes at the end of the extraction activities, has  $\text{Al}^{3+}$  the main dissolved species the in both seasons. The PHREEQC modeling accuses the monomeric forms  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  and  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ , the most toxic species for aquatic organisms, dominate at dry season, while the  $\text{AlSO}_4^+$  rises in wet season. The mineral equilibrium calculations (also PHREEQC modeling) were assessed in order to discuss the solubility of Al in sand pit lakes along the seasonal periods. Gibbsite, allophane, alunite and jurbanite are the reactive minerals phases indicated by modeling. In dry season, the hydroxialuminosilicate allophane is the main phase in equilibrium with the solution, while the  $\text{SO}_4$  salts alunite and jurbanite rise in the wet season due the increase of  $\text{SO}_4$  values. Gibbsite also presents samples in equilibrium with sand pit lakes waters, showing that hydrolysis reaction is a constant process in that system. The  $\text{SO}_4$  is indicated as the main Al complexant in the pit lakes water compared to  $\text{SiO}_2$  due the majority samples of its phases (alunite and jurbanite) in equilibrium with the solution in both seasons. This hydrochemical control of Al allied to some corrective measures, like pH correction and fertilization (introduction of phosphorous and nitrogen) of these waters, could produce conditions for the fish culture. Besides the sand pit lakes, some wells located close to the sand industries were assessed through physical-chemical parameters like pH, electrical conductivity, dry residue and wells depth in order to discuss how the water table variations influence on the groundwater chemistry and how those parameters could be good tools for preliminary assessments of domestic effluents contamination in that region.

Keywords: hydrogeochemistry/ sand pit lakes/ Piranema aquifer/ acidic waters



## FIGURAS

Figura 1	Limites do aquífero Piranema e localização da área de estudo (área circundada na parte inferior da ilustração). Note, também, na parte inferior da ilustração, o grande número de cavas de extração de areia ao longo da área.	18
Figura 2	Areal Fernandes e Cardoso	21
Figura 3	Areal Irmãos Unidos	21
Figura 4	Areal Santa Helena	22
Figura 5	Areal LBF	22
Figura 6	Representação do Ciclo Hidrológico	30
Figura 7	Representação da água subterrânea e os compartimentos do subsolo onde esta atua.	31
Figura 8	Representação de aquífero confinado e não confinado, superfície potenciométrica, poço jorrante e não-jorrante e zona de recarga.	33
Figura 9	Armazenamento de água subterrânea nos diferentes tipos de rocha: nos porosa de rochas sedimentares e sedimentos inconsolidados e fraturas em rochas cristalinas e rochas cársticas.	34
Figura 10	Cava de mineração de sulfetos em A) Berkeley, EUA; B) Hill, EUA; C) Montana, EUA; D) mina de carvão, Santa Catarina, Brasil.	45
Figura 11	Drenagem ácida de mina sulfetada em A) Peters Creek, EUA; B) Rio Tinto, Espanha; C) Montana, EUA.	46
Figura 12	Figura esquemática de uma cava de mina durante (a) e depois (b) das atividades de extração do minério (modificado de MILLER et al., 1996).	50
Figura 13	Representação de uma cava de rejeito de minério sulfetado sobre um sistema aquífero e regiões de neutralização de pH (modificado de BLOWES & PTACEK, 1994).	57

- Figura 14 Ilustração esquemática de diques de rejeito combinado a métodos de remediação, incluindo a cobertura para prevenir a entrada de O<sub>2</sub> e água; mistura in situ para estabilização geoquímica do rejeito; barreira reativa permeável em aquíferos para tratar drenagens em sub-superfície; e áreas alagadas para tratamento de drenagem ácida (modificado de BLOWES et al., 2003). 68
- Figura 15 Localização da bacia carbonífera em relação às bacias hidrográficas dos rios Araranguá, Urussanga e Tubarão. 72

## TABELAS

Tabela 1	Distribuição de água no planeta Terra (adaptado de SHIKLOMANOV, 1998).	29
Tabela 2	Equações de cálculo da atividade iônica.	39
Tabela 3	Dados de química de água de cavas de mineração de sulfetos existentes (modificado de EARY, 1999)	53
Tabela 4	Membros dos gêneros <i>Thiobacillus</i> , <i>Lepstospirillum</i> , <i>Sulfobacillus</i> , além de quatro <i>Archea</i> spp. observadas em águas ácidas de minas e associadas à oxidação de pirita. As espécies em negrito são do grupo das acidofílicas (modificado de NORDSTROM & SOUTHAN, 1997).	55
Tabela 5	Produtos da solubilidade de fases comuns em DAM.	58
Tabela 6	Média anual dos principais componentes ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) da DAM gerada pela Carbonífera Criciúma entre os anos 2001 e 2006 (SCHNEIDER, 2008).	73
Tabela 7	Média anual dos principais componentes ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) da DAM após o tratamento do efluente emitido pela Carbonífera Criciúma entre os anos 2001 e 2006 (SCHNEIDER, 2008).	74

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	14
1.1	RELEVÂNCIA DO ESTUDO	23
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	25
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
<b>3</b>	<b>BASE TEÓRICA</b>	27
3.1	ÁGUA SUBTERRÂNEA: DEFINIÇÃO E IMPORTÂNCIA	27
3.2	CARACTERÍSTICAS GEOLÓGICAS PARA A DINÂMICA DA ÁGUA SUBTERRÂNEA	31
3.3	FATORES DE INFLUÊNCIA NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA SUBTERRÂNEA	35
3.4	MODELOS HIDROGEOQUÍMICOS PARA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS NATURAIS	36
<b>3.4.1</b>	<b>Análise de componentes principais</b>	37
<b>3.4.2</b>	<b>Diagramas de estabilidade mineral para aluminossilicatos</b>	38
<b>3.4.3</b>	<b>Modelagem hidrogeoquímica pelo software PHREEQC</b>	40
3.5	PROCESSO DE ACIDIFICAÇÃO DE ÁGUAS NATURAIS PELA INDÚSTRIA DA MINERAÇÃO: CARACTERÍSTICAS E CONSEQÜÊNCIAS	43
<b>3.5.1</b>	<b>Características gerais das cavas de mineração e suas contribuições para a formação de DAM</b>	48
<b>3.5.2</b>	<b>Oxidação de minerais sulfetados por bactérias e seu papel na geração de DAM</b>	54
<b>3.5.3</b>	<b>Mecanismos de neutralização da acidez em lagoas ácidas e em águas de rejeito de material sulfetado</b>	56

<b>3.5.4</b>	<b>Geoquímica e mineralogia dos principais minerais secundários formados nas cavas de mineração e em DAM</b>	59
3.5.4.1	Sais complexos de sulfato	60
3.5.4.2	Outras fases minerais importantes formadas nas cavas de mineração e DAM	62
<b>3.5.5</b>	<b>Bioacumulação e toxicidade dos produtos de DAM: disponibilidade dos metais pesados em ambiente aquático e magnificação na cadeia trófica</b>	64
<b>3.5.6</b>	<b>Métodos mais comuns de remediação e prevenção de DAM</b>	67
<b>3.5.7</b>	<b>DAM em mineração de carvão no sul do Brasil: um breve histórico das minas de Santa Catarina</b>	70
3.6	A TOXICIDADE DO ALUMÍNIO	75
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	78
4.1	CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DAS ÁGUAS DAS CAVAS DE EXTRAÇÃO DE AREIA E DETERMINAÇÃO DE POSSÍVEIS FONTES PARA SEUS COMPONENTES	78
4.2	FATORES E PROCESSOS GEOQUÍMICOS CONTROLADORES DOS COMPONENTES PRESENTES NAS ÁGUAS DAS CAVAS, ESPECIAÇÃO DO ALUMÍNIO DISSOLVIDO E INFLUÊNCIA DA ACIDEZ SOBRE O MATERIAL GEOLÓGICO DO AQUÍFERO ATRAVÉS DOS COMPONENTES DISSOLVIDOS	95
4.3	INFLUÊNCIA DAS CAVAS SOBRE AS VARIAÇÕES DE NÍVEL DO LENÇOL FREÁTICO E DA QUÍMICA DA ÁGUA SUBTERRÂNEA NOS ARREDORES DOS AREAIS.	125
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	142
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	144
	Anexo I	157

## 1 INTRODUÇÃO

Areia, cascalho e rochas possuem extensa utilidade na vida moderna, incluindo, em seus principais usos, os agregados para a construção civil, tais como manufatura de concreto e asfalto, dentre outros produtos. Excetuando-se os combustíveis fósseis, os agregados naturais possuem a *commodity* mais valiosa no mundo e a vida moderna sem estes recursos é inimaginável (DREW *et al.*, 2002). A areia, assim como a pedra britada, caracteriza-se por grandes volumes produzidos relativamente ao consumo de outros insumos em outras atividades. No concreto, por exemplo, os agregados respondem por 80% do volume total. Apesar do grande volume despendido para tal atividade, a areia possui baixo valor em volume de suas *commodities*, o que compensa sua exploração. O transporte responde por cerca de 1/3 a 2/3 do preço final dos produtos, o que impõe a necessidade de produzi-los mais próximo possível do mercado, que são os aglomerados urbanos (VALVERDE, 2006).

No Brasil, há o destaque para a produção de areia comercializada bruta, a qual atingiu no ano de 2005 um total de 141.084.561 m<sup>3</sup>, cerca de R\$ 1.923.468.414, com um investimento de somente R\$ 25.670.006, indicando a facilidade da extração e beneficiamento deste bem-mineral, pois, em sua totalidade, as minas de areia são a céu aberto (DNPM, 2006). Seus maiores produtores nacionais em 2005 são representados pelos principais Estados do Sudeste do Brasil: São Paulo, com 49.964.236 m<sup>3</sup> (valor bruto comercializado de R\$ 797.344.129, média de R\$ 15,96/m<sup>3</sup>), Minas Gerais, com 13.755.434 m<sup>3</sup> (valor bruto comercializado de R\$ 181.325.094; média de R\$ 13,18/m<sup>3</sup>), seguido do Rio de Janeiro, com 11.228.910 m<sup>3</sup> (valor bruto comercializado de R\$ 129.453.409; média de R\$ 11,53/m<sup>3</sup>), e representam respectivamente, 35,4%, 10% e 8% da produção nacional. Tal atividade gerou em 2005 no país 9.236 empregos (valores oficialmente computados pelo DNPM, 2006), sendo eles empregados (7.911; 85,6%), terceirizados (1.269; 13,7%) e cooperativados (56; 0,6%). O principal mercado consumidor para o bem-mineral areia no Brasil é, obviamente, a construção civil diretamente (62%) e todos os seus subsetores, tais como construção/manutenção de estradas (3,66%); artefatos de cimento (1,25%); aterro (0,96%);

comércio de materiais de construção (0.91%); argamassa para construção (0.28%); pavimentação asfáltica (0.11%); artefatos de concreto (0.08%); cerâmica vermelha (0.08%); cimento (0.03%), além de área de beneficiamento de minérios e outras áreas, tais como metalurgia dos não-ferrosos (0.07%), fundição (0.06%), siderurgia (0.04%), ferro-ligas (0.04%), extração de petróleo/gás (0.03%) e extração e beneficiamento de minerais (0.01%) (DNPM, 2006).

Os principais locais de produção de areia são várzeas (*wetlands*) e leitos de rios, depósitos lacustres, mantos de decomposição de rochas, arenitos e pegmatitos decompostos. No Brasil, 70% da areia é produzida em leito de rios e 30% nas várzeas (VALVERDE, 2006). No Estado do Rio de Janeiro, a extração de areia possui padrão inverso, onde mais de 50% da areia é produzida nas várzeas, tendo como seu principal representante o Distrito Areeiro localizado na baixada fluminense (zona oeste da Região Metropolitana do Rio de Janeiro), entre os municípios de Seropédica e Itaguaí. O Distrito Areeiro de Seropédica-Itaguaí produz anualmente cerca de 6.000.000 m<sup>3</sup> (aproximadamente 10.000.000 t de areia), mais da metade da produção do Estado em 2005, gerando mais de 300 empregos, dentre eles empregados, terceirizados e cooperativados (DNPM, 2006; ANEPAC, 2008), além de vários empregos indiretos.

Apesar deste bem-mineral estar presente em qualquer área, não são todos os tipos de areia que podem suprir a demanda para a atividade de construção civil, pois isto depende da composição (qualidade) dos mesmos. No caso da região Metropolitana do Rio de Janeiro, o Distrito Areeiro de Seropédica-Itaguaí, o qual é responsável pelo fornecimento de mais de 70% da areia para a construção civil, possui boa qualidade de suas areias, devido à composição quartzo-feldspática das mesmas. A composição da fração areia neste Distrito Areeiro pode atingir um percentual de mais de 80% de quartzo em suas reservas, mostrando boa qualidade do material para tal fim (BERBERT, 2003).

A atividade extrativa de areia na região de Seropédica e Itaguaí se deu a partir da década de 50, quando a atividade agrícola sofreu reduções em suas áreas agricultáveis, em decorrência do retalhamento da terra de áreas rurais em lotes urbanos que, somado à abertura de novos pólos de produção agrícola, como por exemplo, a região serrana do Estado, culminou com a erradicação total das produções de maior envergadura, tendo sido o cultivo da laranja o último deles, nos fins dos anos 60.

Foi a partir daí, que pequenas indústrias extrativas mineiras, principalmente agregados para construção civil, iniciaram as suas instalações na região, atraídas pela ocorrência de argila, areia, caulim e brita na região. Destes, a indústria que mais se desenvolveu em termos

de produção e avanço tecnológico foi a do bem mineral areia, retirada dos depósitos aluvionares da Bacia Sedimentar de Sepetiba. A atividade da extração de areia neste Distrito Areeiro passou por várias transformações desde seu início. Hoje, é visível que tal atividade está saindo do primitivo perfil, como no início da atividade na região, que mais se assemelha ao de uma lavra garimpeira, onde a importância com o meio ambiente (no caso, as cavas são os passivos ambientais causados pela extração) era deixada de lado, para uma mineração profissionalizada, comandada de forma empresarial, voltada principalmente para o aumento do valor agregado do produto extraído.

A mineração de areia na região de Seropédica e Itaguaí possui tal importância que, apesar dos esforços governamentais para regulamentar e regularizar as operações de lavra desenvolvidas pelos mineradores na região há mais de 40 anos, vem trazendo consequências diretas e imediatas à população circunvizinha. Esta atividade praticada intensa e extensivamente por pequenas e médias empresas faz com que se crie uma influência sócio-econômica positiva na região, com consequências não só na economia local, como também nas cidades do seu entorno.

Entretanto, tal atividade suscita em vários conflitos. Dentre eles, o principal seria de ordem ambiental, pois além de causar um grande impacto visual, a mineração de areia na região interfere diretamente no regime de fluxo de água subterrânea na região. O Distrito Areeiro de Seropédica-Itaguaí está localizado na bacia sedimentar de Sepetiba, a qual possui características sedimentológicas de sua estratigrafia excelentes para, além da extração de areia, o armazenamento e transmissão de água em subsuperfície (boas porosidade e permeabilidade, respectivamente). Tais características condicionam a Formação Piranema (GÓES, 2004) ser um aquífero de boa qualidade, o qual foi denominado por Tubbs (1999) como Aquífero Piranema.

O Distrito Areeiro em questão possui uma área total de 50 km<sup>2</sup>, com suas cavas de extração de areia atingindo extensões variadas dependendo da evolução da atividade, além de possuírem profundidades que atingem mais de 30 metros, tendo uma média de 28 metros. Logo, o volume calculado para as todas as cavas do Distrito Areeiro seria de aproximadamente 540 km<sup>3</sup> (SIMARJ, dados não publicados; Figura 1).

O processo de extração de areia se dá através da retirada das camadas sedimentares superficiais da região, caracterizadas por depósitos de areia, fazendo com que a superfície freática do Aquífero Piranema (TUBBS, 1999) aflore, preenchendo as cavas resultantes. O afloramento da superfície freática, de certa forma, contribui para a maior facilidade da retirada da areia das cavas produzidas, pois auxilia no desmonte dos depósitos de areia, dependendo



somente da draga para a extração. Entretanto, a formação destas cavas, no que diz respeito a segurança de trabalho, é de extrema periculosidade, pois não se trata de uma simples lagoa, formada por uma depressão geográfica, e sim de uma cava com bordas instáveis pela falta de sustentação em sua base, que por sua vez é provocada pelo processo de dragagem por baixo das mesmas bordas. Logo, através da extração lateral de areia, as cavas atingem maiores extensões.

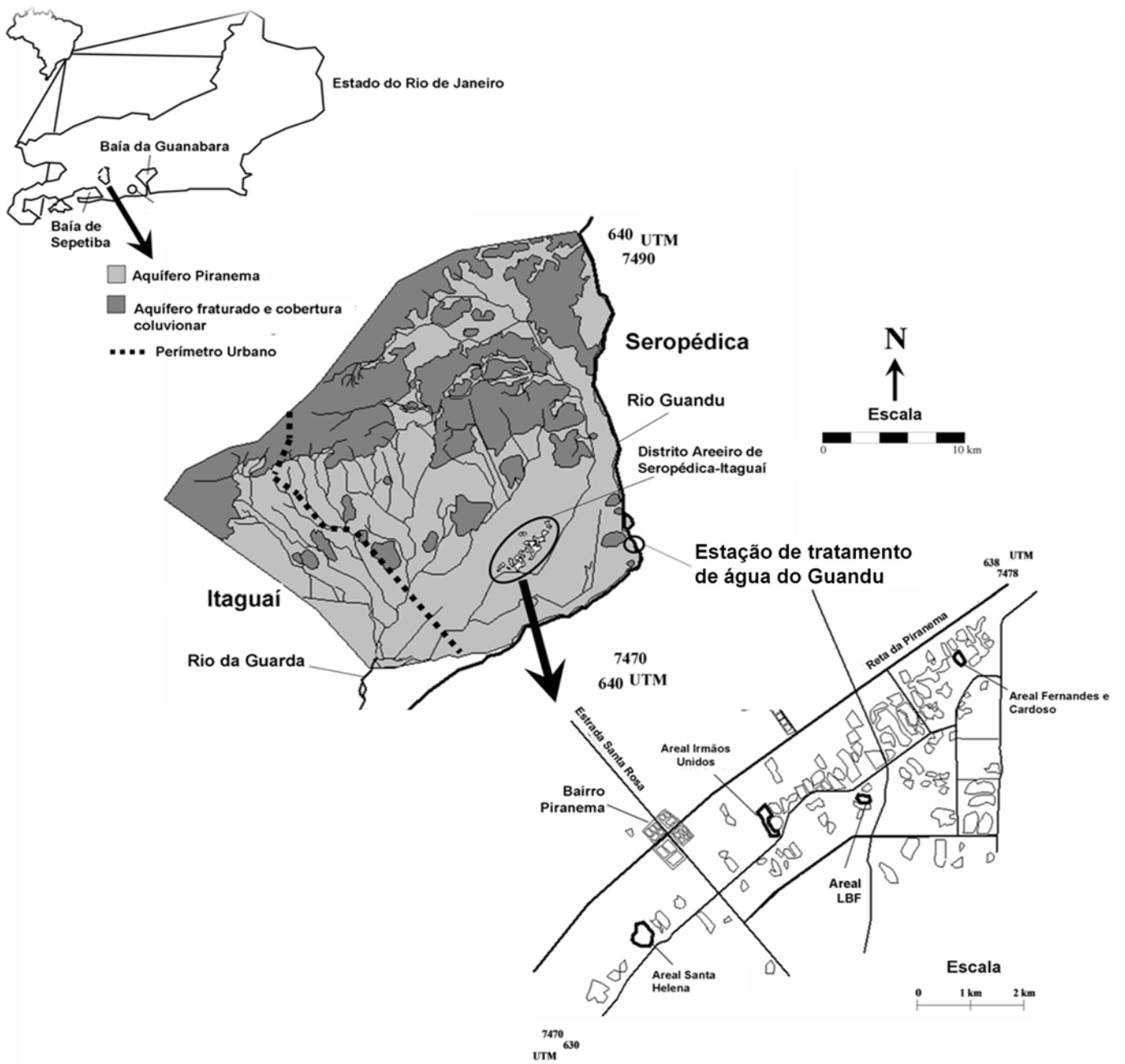


Figura 1 – Limites do aquífero Piranema e localização da área de estudo (área circundada na parte inferior da ilustração). Note, também, na parte inferior da ilustração, o grande número de cavas de extração de areia ao longo da área.

As águas das cavas possuem características peculiares se comparadas a águas naturais superficiais e subterrâneas, com valores de pH atingindo 3,1, teores de sulfato acima de 90 mg.l<sup>-1</sup> e de alumínio acima de 10 mg.l<sup>-1</sup>, ou seja, tais valores são comparados a lagoas de minas ácidas em minerações de minérios sulfetados. Tais ambientes são característicos por possuírem altos teores de metais pesados dissolvidos em suas águas devido ao baixo pH (ALPERS & BLOWES, 1994; JAMBOR & BLOWES, 1994; PLUMLEE & LOGSDON, 1999). Contudo, apesar da região não possuir qualquer mineralização desta natureza, a resposta para a acidificação das águas das cavas de extração de areia está diretamente ligada a geologia da bacia, mais intrinsecamente na composição mineralógica dos sedimentos. A história geológica da Bacia de Sepetiba remonta um antigo ambiente de linhas de costa referentes a manguezais e pântanos, o que condiciona à formação de um ambiente redutor, permitindo, assim, o acúmulo de matéria orgânica e neo-formação de sulfetos (pirita neo-formada e gás sulfídrico). Ao atingir as camadas com tais características, as dragas de sucção desencadeiam o processo de oxidação do material reduzido, que, por sua vez, condicionam a formação de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), que, por ser um ácido forte, se dissocia rapidamente em íons H<sup>+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Logo, a concentração de íons H<sup>+</sup> faz com que o alumínio presente nas argilas e minerais silicáticos (tais como micas), seja dissolvido na água.

Em 25 de julho de 2001, vários órgãos governamentais, encabeçado pela Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável (SEMADS), juntamente com os representantes dos mineradores de areia, o Sindicato dos Mineradores de Areia do Estado do Rio de Janeiro (SIMARJ), assinaram um Termo de Compromisso de Ajustamento de Conduta Ambiental Preliminar – TAC. Após a execução do TAC Preliminar, um outro TAC, desta vez definitivo, com vistas à preparação de um Plano de Recuperação de Área Degradada (PRAD), foi assinado em 19 de dezembro de 2003. Logo, uma das idéias mais aventadas para a recuperação das cavas seria a introdução da piscicultura nas mesmas. A piscicultura tem sido uma das principais formas de remediação de lagoas de mineração abandonadas no Brasil e em outras partes dos trópicos, onde a cultura extensiva é uma importante fonte de recursos para as populações locais (WASSERMAN *et al.*, 2007). Todavia, o alumínio pode ser o fator limitante da introdução da piscicultura nas cavas de extração de areia devido a sua disponibilidade na coluna d'água, ou seja, o alumínio se encontra dissolvido em ambientes ácidos, sendo, assim, tóxico para tais indivíduos.

O presente trabalho intenta mostrar não só a problemática das cavas de extração de areia no que diz respeito ao processo de acidificação das águas, mas, também, o impacto da atividade de mineração sobre o aquífero Piranema, o qual possui caráter mais do que crucial

para a Região Metropolitana do Rio de Janeiro, pois esta poderá, dentro de alguns anos, exceder a demanda de água tratada fornecida pelo rio Guandu (OTONI *et al.*, 2002; TUBBS, 2005).

Logo, este trabalho terá em seu escopo três artigos para publicação em revistas, sendo dois publicados e um já re-submetido com as devidas correções, com informações sobre estudos em quatro cavas (Figuras 2, 3, 4 e 5) de extração de areia no Distrito Areeiro de Seropédica-Itaguaí e poços próximos a região destas cavas. O primeiro deles, intitulado “*Hydrogeochemistry of sand pit lakes at Sepetiba Basin - Southeastern Brazil*”, publicado no periódico “*Water, Air and Soil Pollution*”, tratará da caracterização hidrogeoquímica das águas das cavas de extração de areia, indicando possíveis fontes para seus componentes; o segundo, intitulado “*Geochemical behavior and control of the dissolved species in acid sand pit lakes, Sepetiba sedimentary basin, Rio de Janeiro, SE Brazil*”, submetido ao periódico “*Journal of South American Earth Sciences*”, fala sobre o controle geoquímico dos componentes da água segundo a atividade da extração da areia, a qual influencia diretamente no grau intempérico dos sedimentos devido a acidificação de suas águas, e a pluviosidade regional, o qual contribui com o fator diluição das mesmas; no terceiro, intitulado “*Influência das variações do nível freático na química da água subterrânea, Aquífero Piranema – Bacia de Sepetiba, RJ*”, publicado no periódico “*Geochimica Brasiliensis*”, mostra a mudança de comportamento de parâmetros físico-químicos da água subterrânea segundo a variação do lençol freático no Bairro Piranema, tendo influência direta dos areais próximos a área estudada, além de comentar a respeito da contaminação de efluentes domésticos sobre a água subterrânea na região da Piranema.

Além desses, outros trabalhos que também contribuiram para a realização deste serão mostrados em anexos, tais como o capítulo de livro “*Alumínio dissolvido na água das cavas de extração de areia – um estudo das possíveis implicações de sua toxicidade – Município de Seropédica – RJ*” publicado em “*Geologia Médica no Brasil: Efeitos dos Materiais e Fatores Geológicos na Saúde Humana e Meio Ambiente.*”.



**Figura 2 – Areal Fernandes e Cardoso**



**Figura 3 – Areal Irmãos Unidos**



**Figura 4 – Areal Santa Helena**



**Figura 5 – Areal LBF**

## 1.1 RELEVÂNCIA DO ESTUDO

A bacia hidrográfica do Rio Guandu possui forte dependência da transposição das águas do rio Paraíba do Sul. Enquanto as vazões médias da transposição são de aproximadamente  $166 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , a contribuição média interna da própria bacia é em torno dos  $3,18 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (OTTONI *et al.*, 2002). Não existindo nenhum outro manancial de porte na região, o rio Paraíba do Sul continuará sendo, através da transposição de bacias, até a sua exaustão final, a principal fonte de abastecimento de água para as populações da Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ), conforme indicam todos os planos e estudos efetuados até agora (TUBBS, 2005). Logo, apreciando a disponibilidade hídrica atual da bacia do rio Guandu, comparada aos limites de escassez, é marcante a carência de água já vivenciada pela Bacia e, portanto, alternativas devem ser buscadas para reduzir o quadro atual.

A principal fonte das águas subterrâneas na região é o “Aqüífero Piranema”, que apresenta área estimada de aproximadamente  $500 \text{ km}^2$ , com disponibilidade hídrica subterrânea de  $1,6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , e que tem no distrito areeiro da Piranema, a principal área de ocorrência. Embora apresente disponibilidade limitada, quando comparado ao volume turbinado apresentado pelo Rio Guandu, essa “mancha” sedimentar apresenta importantes características, podendo se constituir em uma reserva hídrica estratégica.

Devido a irreversibilidade da dependência hídrica da RMRJ em relação ao Rio Paraíba do Sul, como também o risco de acidentes ambientais, o aqüífero aluvionar da bacia do Rio Guandu poderia ser rapidamente utilizado, quer em épocas de escassez de água ou de acidente ambiental, quando os sistemas convencionais fossem comprometidos. Porém, a utilização de suas reservas por tempo indeterminado não seria sustentável, culminando numa seqüência de problemas ambientais e sócios-econômicos (TUBBS, 2005).

Se por um lado a mineração de areia na região possui papel de crucial importância para a construção civil da cidade e região metropolitana do Rio de Janeiro, por outro lado tal atividade gera conflitos para com o abastecimento de água do bairro Piranema e região periférica do município de Itaguaí, onde a água subterrânea é a principal e única fonte de água para a população (apesar da proximidade da Estação de Tratamento do rio Guandu), pois provoca o rebaixamento do lençol freático (interferindo na recarga natural do rio Guandu, já que seu fluxo de base é mantido, em parte, pela água subterrânea) e exposição do mesmo à contaminação por diversos meios, como, por exemplo, vazamento de óleos combustíveis, provenientes das bombas de sucção instaladas nas dragas flutuantes, e rejeitos decorrentes das

atividades de beneficiamento, resultando na deterioração da qualidade dessas águas (BERBERT, 2003).

O impacto causado pelos areais levou o Governo do Estado a obrigar Sindicato Areeiro de Seropédica e Itaguaí a realizar um Termo de Ajuste de Conduta (TAC) para, enfim, dar uma solução às áreas afetadas pelas cavas quando se exaurir a quota permitida para extração de areia em cada empresa. Uma das alternativas propostas por esta TAC seria a transformação das cavas em locais propícios a piscicultura, pois não haveria maiores problemas em relação a logística para esta atividade. Por outro lado, a química destas águas pode vir a não corroborar com esta atividade, devido a fatores como os processos geoquímicos ocorrentes na abertura das cavas e os resíduos da própria atividade mineira.



## 2 OBJETIVOS

O objetivo deste estudo é caracterizar a química da água nas cavas de extração de areia, identificando as possíveis fontes para os componentes presentes e descrever os processos geoquímicos que ocorrem através da abertura das cavas, pois isto poderá informar se há a viabilidade para a atividade de cultura de peixes ao final da extração de areia pelas empresas de mineração; além de identificar a influência desta atividade no regime de fluxo e na química da água subterrânea na região.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as concentrações de cátions (Ca, Mg, K, Na), ânions ( $\text{SO}_4$ , Cl,  $\text{NO}_3$ ) e outros metais (Al, Fe e Mn) e variações de parâmetros físico-químicos da água para a caracterização geoquímica da mesma;
- Identificar as possíveis fontes dos componentes presentes na água;
- Identificar os fatores internos e externos e processos geoquímicos (incluindo análises de equilíbrio mineral) que controlam a composição e o comportamento dos principais compostos dissolvidos na água das cavas;
- Identificar as espécies de alumínio dissolvido nestas águas devido a sua importância para a introdução da piscicultura nas cavas;
- Determinar influência da acidez das águas das cavas sobre grau de intemperismo do material geológico do aquífero através dos componentes dissolvidos das águas das cavas;

- Determinar a influência das cavas sobre as variações de nível do lençol freático e da química da água subterrânea nos arredores dos areais.

### 3 BASE TEÓRICA

#### 3.1 ÁGUA SUBTERRÂNEA: DEFINIÇÃO E IMPORTÂNCIA

O termo *água* refere-se, regra-geral, ao elemento natural, desvinculado de qualquer uso ou utilização. Por sua vez, o termo *recurso hídrico* é a consideração da água como bem econômico, passível de utilização para tal fim. Entretanto, deve-se ressaltar que toda a água da Terra não é, necessariamente, um recurso hídrico, na medida em que seu uso ou utilização nem sempre tem viabilidade econômica (FALKENMARK, 1986).

A água doce é elemento essencial ao abastecimento do consumo humano, ao desenvolvimento de suas atividades industriais e agrícolas, e de importância vital aos ecossistemas – tanto vegetal como animal – das terras emersas (DRISCOLL, 1989).

A incompatibilidade dos usos da água, não só no plano quantitativo, mas também no qualitativo, reflete conflitos sociais e econômicos nos quais o fator econômico normalmente prevalece (BARCELLOS, 2000).

As relações conflitais travadas pela água são observáveis em diversas escalas. Modernamente, o conflito mais grave da água é vivenciado por israelenses e palestinos, cujos mananciais disponíveis dependem de acordos entre Jordânia, Síria, Líbano, Egito e Arábia Saudita (GLEICK, 1993).

Consideram-se, atualmente, que a quantidade total de água na Terra, de aproximadamente  $1,36 \times 10^9 \text{ km}^3$ , tem permanecido de modo aproximadamente constante durante os últimos 500 milhões de anos (IHP, 1998).

A distribuição dos volumes estocados nos principais reservatórios de água da Terra é mostrada na Tabela 1, onde se pode verificar que 97,5% do volume total de água da Terra formam os oceanos e mares e somente 2,5% correspondem a água doce. Ressalte-se que a maior parcela de água doce (68,9%) forma as calotas polares, geleiras e neves eternas. Os

29,9% restantes constituem as águas subterrâneas doces. 0,9% e 0,3% correspondem, respectivamente, a umidade dos solos e águas pluviais (SHIKLOMANOV, 1998).

As águas utilizadas para abastecimento do consumo humano e de atividades sócio-econômicas são captadas em rios, lagos, represas e aquíferos subterrâneos. Certamente, pelo fato desses mananciais se encontrarem nos domínios terrestres – continentes e ilhas – são, também, referidos como águas interiores (REBOUÇAS, 2002).

As águas da Terra encontram-se em permanente movimento, constituindo o assim chamado *ciclo hidrológico* (Figura 6). Neste movimento, as águas existentes nos oceanos e nos continentes são evaporadas e atingem altas altitudes, mais frias, onde são condensadas e precipitadas. A partir daí, as águas retornam para os oceanos e continentes. A água que precipita sobre a parte continental pode ser infiltrada ou escoar superficialmente. O escoamento superficial representa os rios e lagos. Do volume que infiltra, parte supre a demanda pela vegetação e, a maior parte, constitui a água subterrânea.

Tabela 1 – Distribuição de água no planeta Terra (adaptado de SHIKLOMANOV, 1998).

<b>Tipo</b>	<b>Ocorrência</b>	<b>Volumes (km<sup>3</sup>)</b>	<b>Porcentagem (%)</b>
Água doce superficial	Rios	1.250	0,00092
	Lagos	125.000	0,092
Água doce subterrânea	Umidade do solo	67.000	0,049
	Até 800 metros	4.164.000	0,31
	Abaixo de 800 metros	4.164.000	0,31
Água doce sólida (gelo)	Geleiras e Glaciais	29.200.000	2,15
	Oceanos	1.320.000.000	97
Água salgada	Lagos e mares salinos	105.000	0,077
Vapor de água	Atmosfera	12.900	0,0095
<b>Total</b>	-	<b>1.357.839.150</b>	<b>99,99</b>



Figura 6 – Representação do Ciclo Hidrológico

Por ter suas águas deterioradas, principalmente, pela influência de atividades antrópicas, tais como a liberação de efluentes domésticos e industriais, os recursos hídricos de superfície são cada vez mais inviabilizados para consumo da população. Portanto, como alternativa para suprir a demanda de água potável para a população, seja para zona urbana ou, principalmente, para zona rural, há a utilização da água subterrânea. Esta pode ser definida como a água que preenche totalmente os poros do solo ou da rocha (no caso, rocha sedimentar – Figura 7), formando a *zona saturada* ou *freática*. A região logo acima da zona freática é denominada de *zona insaturada* ou *vadosa*. Entre a zona saturada e a zona insaturada, há uma pequena zona onde a água sofre o efeito da capilaridade dos grãos mais finos logo acima do nível da água, chamada de zona capilar ou franja capilar (DREVER, 1982).

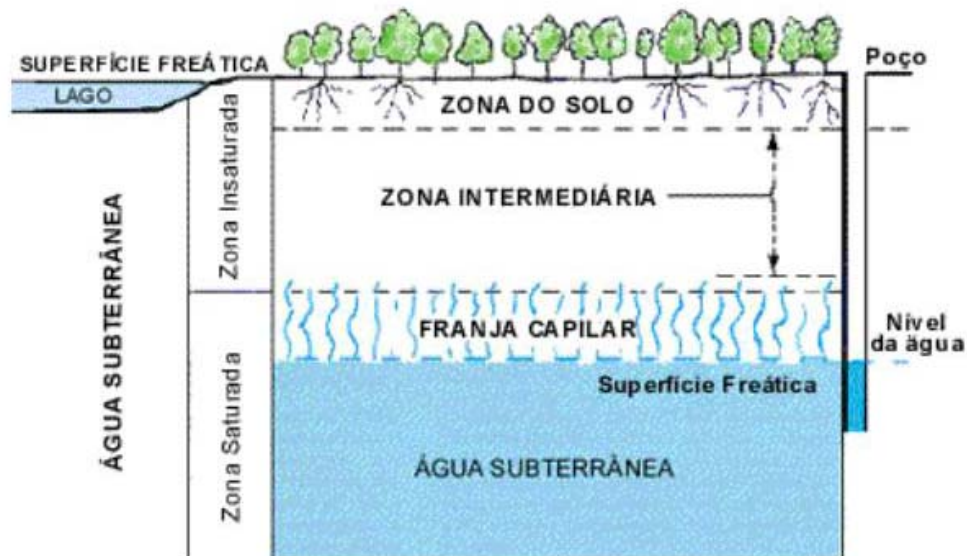


Figura 7 – Representação da água subterrânea e os compartimentos do subsolo onde esta atua.

### 3.2 CARACTERÍSTICAS GEOLÓGICAS PARA A DINÂMICA DA ÁGUA SUBTERRÂNEA

A água que infiltra para, então, chegar a zona saturada, dependerá de duas características do meio a ser infiltrado: *porosidade* e *permeabilidade*. *Porosidade* é definida como a relação entre o volume de vazios e o volume total da rocha (ou solo) e *permeabilidade* a facilidade da rocha em permitir a passagem de um fluido. O primeiro citado depende da distribuição do tamanho dos grãos, pois se os grãos apresentam tamanho variado, a porosidade tende a ser menor (devido à ocupação dos vazios entre os grãos maiores pelos grãos pequenos); e o segundo da interconexão dos destes poros (vazios). A porosidade e permeabilidade contribuem, portanto, para definir outra característica do meio físico de infiltração: a *transmissividade*. Esta é definida como a quantidade de água que pode ser transmitida horizontalmente por toda a espessura saturada de uma litologia aquífera (FETTER, 1994).

A porosidade e permeabilidade definem, então, os tipos de meios nos quais a água pode circular que, no caso, são os *aquíferos*, os *aquícludes* e os *aquitardes*.

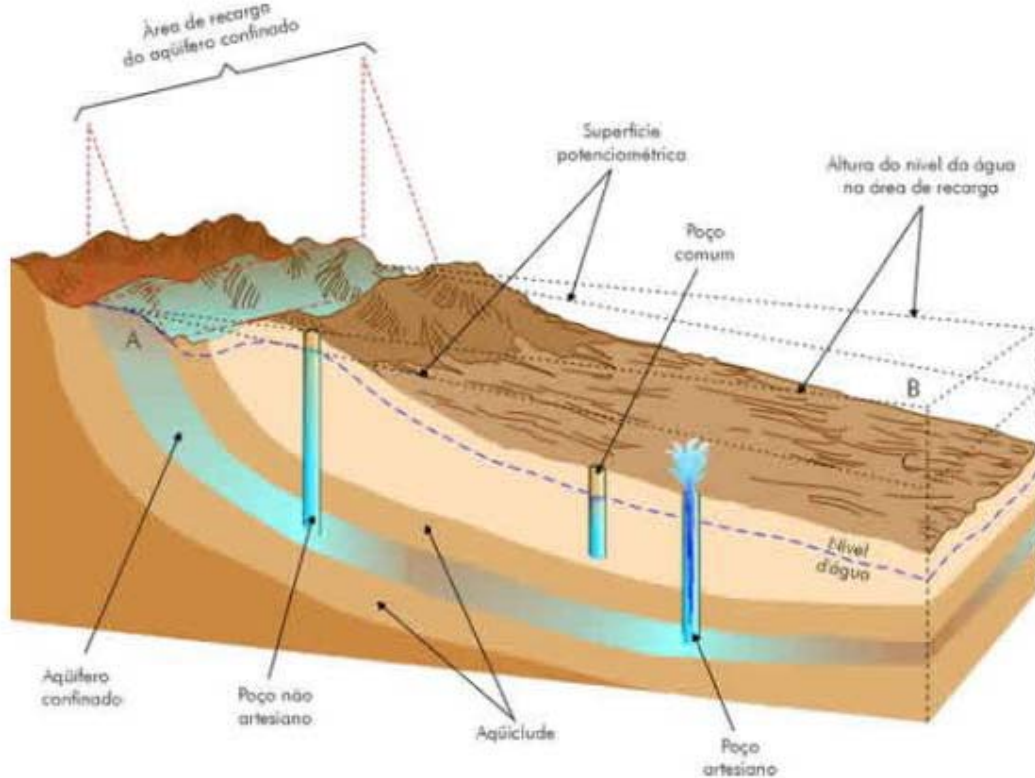
Denomina-se *aquífero* uma formação geológica que contém água e permite que quantidades significativas dessa água se movimentem no seu interior em condições naturais (FEITOSA & MANOEL FILHO, 2000). Este possui um material com boa porosidade e boa permeabilidade. Os aquíferos podem ser classificados em, basicamente, dois tipos: aquíferos

*confinados* e aquíferos *livres* (Figura 8). Os *confinados* são formações permeáveis que se localizam entre duas camadas com baixa permeabilidade, tendo como exemplo, uma camada de sedimentos arenosos em meio a camadas argilosas. Os aquíferos *livres* são formações permeáveis que, como o próprio nome diz, não possuem confinamento e se localizam diretamente abaixo da zona insaturada (CUSTODIO & LLAMAS, 1983). Um caso especial de um aquífero livre é o *aquífero suspenso* que é formado sobre uma camada impermeável ou semipermeável de extensão limitada e situada entre a superfície freática regional e o nível do terreno.

Os *aquícludes* (Figura 8) são litologias que possuem porosidade, porém com uma permeabilidade quase nula ou impermeável, por exemplo, uma camada de argila. Os *aquitardes* são litologias semipermeáveis que pode transmitir água, a uma velocidade lenta, de um aquífero para o outro. Como exemplo, uma camada com tamanho variado entre os grãos (areia + silte ou areia + argila). Estes foram definidos por FETTER (1994) como as formações geológicas confinantes dos aquíferos confinados.

Para os aquíferos confinados haverá, ainda, a influência da *superfície potenciométrica*. *Superfície potenciométrica* (Figura 8) é uma superfície representativa do nível em que a água atingirá quando for perfurado um poço. Quando esta superfície se encontrar acima do nível do solo, haverá o fenômeno denominado artesianismo, que faz com que a água antes confinada tenha uma ascensão através da perfuração de um poço, devido a maior carga hidráulica exercida entre as camadas confinantes. Este fenômeno pode originar poços artesianos *jorrantes* e *não-jorrantes* (Figura 8). *Poços jorrantes* são aqueles em que a superfície potenciométrica se encontra acima do nível do solo, enquanto que os *não-jorrantes* a superfície potenciométrica se encontra ainda no nível do solo.





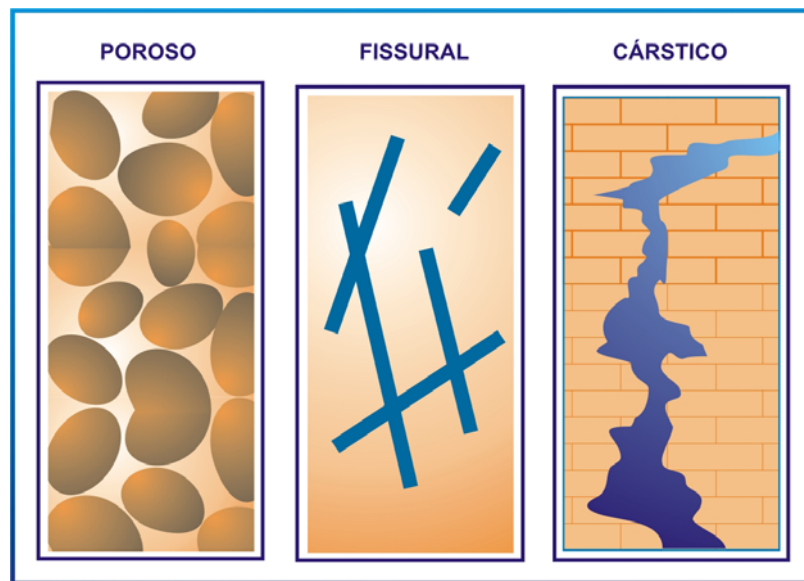
**Figura 8 – Representação de aquífero confinado e não confinado, superfície potenciométrica, poço jorrante e não-jorrante e zona de recarga.**

Dentro do ciclo hidrológico, a água que infiltra para formar os mananciais subterrâneos tem como sua “porta de entrada” as *zonas de recarga* (Figura 8), que por sua vez irá depender do tipo de aquífero a ser infiltrado. Os aquíferos livres possuem como zonas de recargas a própria superfície do terreno que cobre toda sua extensão, ou seja, a água infiltra na superfície do terreno e percola até a zona saturada. Já o aquífero confinado possui como área de recarga as áreas onde parte de sua litologia está aflorada para receber a água.

Os aquíferos porosos ou sedimentares constituem, segundo suas características, os meios *isotrópicos* em relação ao armazenamento e fluxo da água subterrânea, pois o meio é considerado *homogêneo*, ou seja, a água se distribui homogeneamente no depósito. Já os aquíferos *fraturados* ou *fissurais* (Figura 9) representam o meio *anisotrópico*, onde a água não se distribui homogeneamente na rocha, pois a água será armazenada e se movimentará por meio das fraturas existentes no meio. Estes aquíferos são representados por rochas ígneas e metamórficas que constituem o embasamento cristalino, onde o fraturamento é devido ao alívio de pressão (diáclases) ou por falhas provenientes da tectônica (regime tectônico transtensional, que origina falhas abertas, propícias ao acúmulo de água) e também por

depósitos de rochas carbonáticas metamórficas e sedimentares sem porosidade primária, onde o fraturamento se dará pela dissolução do carbonato de cálcio através da percolação de águas meteóricas ou superficiais (FEITOSA & MANOEL FILHO, 2000).

Os processos e fatores que influem na evolução química das águas subterrâneas podem ser intrínsecos ou extrínsecos ao aquífero. O fator *intrínseco* pode ser representado pela própria geologia, tanto com reações intempéricas sobre os componentes mineralógicos do aquífero, como a própria porosidade e permeabilidade da litologia, e o fator *extrínseco* representado pela infiltração de águas pluviais, que pode ter composição diversa dependendo de sua proveniência (por exemplo, ambiente atmosférico sob influência do mar ou indústrias), contaminação por atividades humanas, tais como efluentes domésticos e industriais (BAIRD, 1998) e características da própria região a ser estudada, como o clima e evapotranspiração (COELHO NETO, 1998).



**Figura 9 – Armazenamento de água subterrânea nos diferentes tipos de rocha: nos porosa de rochas sedimentares e sedimentos inconsolidados e fraturas em rochas cristalinas e rochas cársticas.**

### 3.3 FATORES DE INFLUÊNCIA NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA SUBTERRÂNEA

Ao entrar em contato com o solo das bacias de drenagem, a água começa a ser influenciada principalmente por dois fatores que são: 1) o tipo de material geológico presente e 2) o tempo em que esta água está em contato com este material (WINTER *et al.*, 1998). Isto favorece a ocorrência de reações intempéricas, tais como *dissolução-precipitação*, *hidrólise*, *hidratação-desidratação*, *oxidação-redução*, etc, entre a água de recarga e a fase sólida, gasosa e líquida (água) já existente. Isto se deve a água de recarga que, por possuir baixos teores de constituintes dissolvidos, não está em equilíbrio químico com as fases pré-existentes (DREVER, 1982). Este desequilíbrio, aliado às reações antes mencionadas, faz com que tais fases pré-existentes se dissolvam na água e alterem a composição da mesma. A partir daí, novos minerais podem precipitar quando a solução atingir a saturação e, também, resultar na formação de minerais secundários, que são produtos do intemperismo sobre os minerais primários (DEUTSCH, 1997).

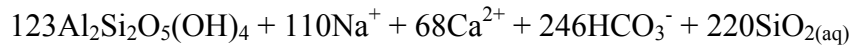
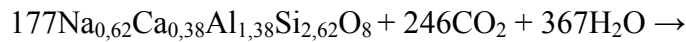
Portanto, onde o tempo de contato entre água e minerais em águas subterrâneas for curto, a concentração dos sólidos dissolvidos na água é geralmente baixa, ao contrário de sistemas de águas subterrâneas mais profundas, onde o tempo de contato entre água e minerais é mais longo do que em águas subterrâneas mais rasas. Como resultado, reações entre minerais e água (intemperismo químico) serão as principais reações ocorrentes. Com o progresso do intemperismo, a concentração de sólidos dissolvidos aumenta. Dependendo da composição química dos minerais que estão sendo intemperizados, a relativa abundância de certos componentes inorgânicos dissolvidos na água mudará. (WINTER *et al.*, 1998).

Dentre os componentes mineralógicos mais abundantes presentes num aquífero, seja ele sedimentar ou fraturado, estão os minerais silicáticos com uma imensa gama de espécies. Os mais corriqueiros são feldspatos, o quartzo, piroxênio e anfibólios e micas. Estes são, em porcentagem, os minerais mais abundantes da crosta terrestre (92,1% da crosta) e, por isso, denominados minerais formadores de rocha (KLEIN & HURLBUT, 1997).

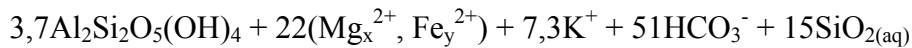
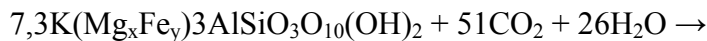
O intemperismo químico ocorrente em um aquífero atinge, principalmente, minerais de feldspato e micas através de reações de *hidrólise*. Esta reação, associada à outras substâncias dissolvidas, como por exemplo, o CO<sub>2</sub>, podem acelerar a ação da hidrólise dos silicatos, sendo essa aceleração devido à formação do ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) (CARVALHO, 1998). O mesmo pode ser dito para a oxidação do ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S), quando este forma ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), fornecendo à água mais íons H<sup>+</sup> (CARVALHO,

1998). O resultado dessas alterações químicas, como dito anteriormente, provoca a neoformação de minerais e/ou a formação de minerais secundários, dados os exemplos (GARRELS & MACKENZIE, 1967):

**Plagioclásio → Caolinita**



**Biotita → Caolinita**



#### 3.4 MODELOS HIDROGEOQUÍMICOS PARA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS NATURAIS

Modelos geoquímicos são ferramentas que tem como objetivo caracterizar os processos geoquímicos ocorrentes em um determinado ambiente. Esses modelos podem ser usados para uma grande variedade de propósitos, incluindo determinação de reações geoquímicas que predominam em um determinado sistema, a quantificação da extensão em que essas reações ocorrem, além de estimativa das taxas de fluxo de água subterrânea (PARKHURST & PLUMMER, 1993).

PLUMMER (1984) dividiu a modelagem geoquímica em dois tipos: modelagem *direta* e modelagem *inversa*. A modelagem *direta* utiliza reações geoquímicas hipotéticas para deduzir a composição da água. Este é apropriado para estudos de águas ainda não estudadas, onde o objetivo é descobrir a composição da água na ausência de dados de composição química. Ao contrário deste, a modelagem *inversa* utiliza a composição química observada da água para deduzir as reações geoquímicas.

O presente estudo utilizará, para a interpretação dos dados obtidos, a modelagem *inversa*. Esta modelagem é representada pelos métodos estatísticos, como análise de componentes principais, métodos termodinâmicos através de diagramas de estabilidade mineral e o software livre de modelagem hidrogeoquímica PHREEQC (PARKHURST, 1995). Tais métodos dão subsídios à caracterização da geoquímica das águas nas cavas de extração de areia, tentando contribuir, em caráter pioneiro, para futuros estudos sobre águas subterrâneas na Bacia de Sepetiba, mais precisamente nos domínios do aquífero Piranema.

### 3.4.1 Análise de componentes principais

A análise de componentes principais (ACP) é uma técnica de estatística multivariada utilizado para identificar importantes componentes ou fatores que explicam a variância de um sistema. Além disso, esta análise é designada a reduzir o número de variáveis em pequenos números de índices, preservando as relações presentes nos dados originais. Isto corrobora para uma interpretação mais refinada de dados geoquímicos (MANLY, 1986; DAVIS, 1986 e TABACHNICK & FIDELL, 2001).

Em tempos recentes, a técnica de ACP tem sido aplicada em uma variedade de artigos ambientais, incluindo a avaliação de águas subterrâneas em monitoramentos de poços (WINTER *et al.*, 2000), interpretação de hidrógrafas de água subterrâneas (GANGOPADHYAY *et al.*, 2001) e interação no sistema água-rocha (ETTAZARINI, 2004).

A análise das componentes principais inicia-se com o cálculo dos autovalores e correspondentes autovetores de uma matriz de variâncias e covariâncias ou de correlações entre variáveis. Os autovetores correspondem às componentes principais e são resultados do carregamento das variáveis originais em cada um deles. Tais carregamentos podem ser considerados como uma medida da relativa importância de cada variável em relação às componentes principais, e os respectivos sinais, se positivos ou negativos, indicam relações diretamente e inversamente proporcionais.

As variáveis expressas em termos de vetores num sistema de coordenadas ortogonais, em que o comprimento representa a magnitude, agrupar-se-ão conforme o relacionamento entre si. Por esses agrupamentos de vetores poderão passar eixos, denominados fatores, que acusarão, pelo valor da projeção dos vetores sobre os eixos, a carga fatorial (*factor loading*) das variáveis sobre si. Esses fatores representam o número mínimo de causas que condicionam um máximo de variabilidade existente. A comunalidade (*communality*),  $h^2$ , isto é, a soma dos quadrados das cargas fatoriais das variáveis sobre cada fator indica a eficiência dos mesmos na explicação da variabilidade total.

A matriz de carregamentos de cada variável nas componentes principais ao ser multiplicada pela matriz original de dados fornecerá a matriz de contagens (*scores*) de cada caso em relação às componentes principais. Esses valores poderão ser dispostos num diagrama de dispersão, em que os eixos são as duas componentes mais importantes, e mostrar o relacionamento entre os casos condicionados pelas variáveis medidas.

### 3.4.2 Diagramas de estabilidade mineral para aluminossilicatos

Métodos termodinâmicos se baseiam no equilíbrio entre minerais e as águas naturais a condições de temperatura de 25°C e pressão a 1atm (FLEET, 1984). A construção de diagramas de estabilidade mineral, baseadas em equações entre minerais primários e uma solução, no caso a água, resultando em minerais secundários, é considerado, então, um sistema em equilíbrio. Logo, segundo FAURE (1998), a utilização de tais diagramas, podem determinar as condições ambientais necessárias para os minerais envolvidos coexistirem e determinar quais minerais são estáveis e quais são instáveis em um ambiente geoquímico. No caso deste trabalho, serão considerados os minerais aluminossilicáticos, pois estes são constituintes importantes presentes na mineralogia da bacia de Sepetiba.

Minerais silicáticos são quimicamente complexos, quase comumente contendo quatro ou mais elementos. Suas reações em soluções aquosas, portanto, são diretamente dependentes das concentrações destes elementos dissolvidos na solução e quase sempre independente de outras espécies (FLEET, 1984). Logo, o diagrama a ser construído precisa considerar as reações entre os minerais de interesse. Por exemplo, no diagrama para as espécies de cálcio terá, entre os minerais que podem estar em equilíbrio com a água a anortita (mineral primário), gibbsita (mineral secundário desprovido de sílica e cálcio), Ca-montmorilonita (mineral secundário mais enriquecido em sílica e teores mínimos de bases, no caso, o cálcio) e caolinita (mineral com teor intermediário em sílica, porém com lixiviação total das bases). As áreas de estabilidade de cada mineral serão montadas segundo equações de retas originadas nas reações entre os minerais envolvidos, baseadas nas constantes de equilíbrio mineral que corresponde ao estado de menor energia livre para a co-existência dos minerais envolvidos. Os diagramas aqui construídos levam em consideração a atividade dos elementos maiores que é dada pela Equação 1

$$a_i = \gamma_i m_i \quad (1)$$

onde  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade do elemento e  $m_i$  a concentração molar. Como visto na equação acima, a atividade é dependente de seu coeficiente que funciona como um fator de correção para soluções muito concentradas, ou seja, águas com força iônica alta (concentração iônica  $> 10^{-4}$  – TCHOBANOGLOUS & SCHROEDER, 1985). A força iônica (Eq. 2) de uma solução aquosa pode ser descrita como

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (2)$$

onde  $m_i$  é a concentração molar e  $z_i$  a carga do  $i$ -ésimo íon em solução. Esta, por sua vez, condiciona o cálculo do coeficiente de atividade. O coeficiente de atividade terá seu comportamento muito modificado a partir de uma força iônica superior a 1. Abaixo deste valor as equações diferem pouco em termos práticos se levarmos em consideração aos outros fatores de interferência na determinação das concentrações em laboratório. A Tabela 2 são apresentadas algumas das equações utilizadas para o cálculo do coeficiente da atividade iônica com relação à força iônica da solução. A escolha da equação também dependerá das limitações do modelo geoquímico que se quer empregar.

**Tabela 2 – Equações de cálculo da atividade iônica.**

Equação	Força Iônica ( $I$ ) <i>mol.Kg<sup>-1</sup></i>	Autor
$\log \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I}$	0.0001 - 0.03	Debye-Hückel
$\log \gamma_i = \frac{-A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}}$	≈ 0.1	Debye-Hückel ext.
$\log \gamma_i = -A z_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) - 0.3I$	0.1 - 0.7	Davies
$\log \gamma_i = \frac{-A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}} + bI$	≈ 2.3	Truesdell-Jones
$\log (\gamma_i) = -z^2 D + \sum_k \epsilon(i,j,I) m(j)$	≈ 3.5	SIT model*
$\ln \gamma_i = z_i^2 f^y + \sum_i D_{ij}(I) m_j + \sum_{ijk} E_{ijk} m_j m_k + \dots$	≈ 6.0	Pitzer model

\* SIT model - Bronsted-Guggenheim-Scatchard

Assim sendo, para as águas em estudo, a equação de Debye-Hückel é a mais indicada pela faixa de valores de força iônica encontradas nas lagoas de extração de areia ( $I$  entre 0,0001 e 0,03 mol.kg<sup>-1</sup>). Tal equação (Eq. 3) é dada por

$$-\log \gamma_i = A z_i I^{1/2} \quad (3)$$

onde  $\gamma_i$  é o valor do coeficiente de atividade,  $z_i$  a carga do i-ésimo íon e  $A$ , a constante do solvente que, no caso, é a água e está em função da temperatura e a uma atmosfera de pressão. Contudo, nas águas estudadas se considerou a atividade de cada íon igual a sua concentração (coeficiente de atividade = 1), justamente para identificar a influência da atividade mineira, através das dragas, sobre a caracterização do intemperismo nas cavas. Os diagramas são estruturados no logaritmo da atividade da razão entre o íon a ser estabelecido ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Na}^+$ ) e a atividade hidrogeniônica ( $\text{H}^+$ ), no eixo das ordenadas, e no logaritmo da atividade de sílica, na forma de ácido silício ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ), no eixo das abscissas.

### 3.4.3 Modelagem hidrogeoquímica pelo software PHREEQC

Nos últimos anos, diversos softwares foram desenvolvidos objetivando sua aplicação nos estudos de problemas ambientais envolvendo águas subterrâneas. Talvez a principal força deste desenvolvimento tenha sido a degradação acelerada do meio ambiente e dos recursos hídricos através de contaminação por vazamentos, atividades de mineração, deposição de rejeitos em lugares impróprios, entre outros. Desta forma, os objetivos que estimularam o desenvolvimento das linhas de pesquisa nesta área estão muito próximos da capacidade de previsão e habilidade de antecipação de cenários, desenvolvimento de estratégias de gerenciamento e minimização de impactos. A modelagem geoquímica pode ser utilizada para a interpretação, predição e simulação de processos que não poderiam ser realizados em laboratório devido a problemas de escala temporal e/ou espacial. Embora não substitua os experimentos laboratoriais, a modelagem e a simulação por computador têm especial valor como ferramenta preditiva e podem ser utilizadas como ponte para experimentação mais elaborada em laboratórios, observações de campo e o comportamento dos sistemas geoquímicos (BARCELLOS, 2006).

O *software* PHREEQC, desenvolvido por Parkhurst (1995) é uma versão evoluída do PHREEQE (PARKHURST *et al.*, 1980), operado em FORTRAN 77. Este é um programa de computador o qual simula reações químicas e processos de transporte de águas naturais e contaminadas. O programa é baseado no equilíbrio químico das interações das soluções aquosas com fases minerais, gases, soluções sólidas e superfícies de sorção, além de ser capaz de modelar reações cinéticas, ou seja, modelagem com transporte de solutos.



O algoritmo de transporte 1D compreende os processos de dispersão, difusão e várias opções para meios porosos. Este programa possui a opção de modelagem inversa, o qual permite a identificação de reações para soluções ao longo do fluxo ou no tempo do curso do experimento. Além disso, um grande banco de dados permite a aplicação de reação, transporte e modelagem inversa para quase todas as reações químicas, as quais influenciam na qualidade de águas meteóricas, edáficas, subterrâneas e de superfície.

PHREEQC pode ser usado como um programa de especiação para calcular índices de saturação e distribuição de espécies aquosas, os quais são parâmetros convenientes para a avaliação e proximidade do equilíbrio de várias reações de solubilidade para sistemas aquosos, tais como lagoas de mineração (EARLY, 1999). Além disso, cálculos de equilíbrio mineral para amostras de água são úteis para predição da presença de minerais reativos (minerais que são passíveis de precipitação diretamente da solução, dependendo da saturação de seus componentes, tais como sais complexos em águas saturadas) e estimativa de reatividade mineral (DEUTSCH, 1997). Para tanto, a partir das equações de atividade iônica e força iônica (respectivamente as Equações 1 e 2), é possível calcular o índice de saturação de uma determinada espécie. Tal equação (Eq. 4) é dada por

$$SI = \log_{10} (IAP/K_{sp}) \quad (4)$$

onde SI é o índice de saturação, IAP é o produto da atividade iônica e  $K_{sp}$  é a constante do produto de solubilidade do mineral. Os índices de saturação são conceituados por Paces (1973) e Deutsch (1997) como índices de desequilíbrio mineral. Para valores de  $SI = 0$ , tem-se que a fase mineral está em equilíbrio com a solução, logo esta fase está presente na solução; quando  $SI < 0$ , diz-se que a fase mineral está insaturada em seus componentes na solução, logo, esta fase mineral não existe ou seus componentes estão presentes como outra fase mineral ou estão adsorvidos por alguma superfície de troca; e  $SI > 0$ , quando os componentes de uma fase mineral estão supersaturados em relação a solução, ou seja, a fase mineral tenderá ao equilíbrio com a constante precipitação desta mesma na solução, o que depende da taxa de reação de cada mineral (STUMM & MORGAN, 1996).

PHREEQC usa associações de íons e expressões de Debye-Hückel para cálculos em soluções aquosas não-ideais. Este tipo de modelagem é adequada para soluções com baixa força iônica mas pode ser extrapolada para soluções com alta força iônica (na faixa da água do mar e acima). Uma tentativa de extensão do limite da aplicabilidade desta modelagem foi feita através do uso de um fator de correção nas expressões de Debye-Hückel. Tal fator é

usado para a correção dos íons maiores através de dados de coeficiente médio de cloreto (atividade do sal; TRUESDELL & JONES, 1974). Assim, em sistemas dominados por cloreto de sódio, o modelo pode ser validado em com alta força iônica. Para águas com alta força iônica, há um apetrecho específico de interação para propriedades termodinâmicas de destas soluções aquosas que pode ser usada, como, por exemplo, as desenvolvidas por Pitzer (1979), Harvie & Weare (1980), Harvie *et al.* (1984), Plummer *et al.* (1988). Porém, estes não estão incorporados no PHREEQC.

Outra limitação do modelo é a consistência interna de dados do banco de dados. Dois dos bancos de dados distribuídos com o código *phreeqc.dat* e *wateq4f.dat* (os quais contêm dados das propriedades termodinâmicas de minerais diversos, tais como silicáticos primários e secundários e minerais reativos, tais como sais complexos) são consistentes com o modelo de WATEQ4F (BALL & NORDSTROM, 1991) e a compilação de Nordstrom *et al.* (1990), outro banco de dados denominado *minteq.dat*, é obtido pelo MINTEQA2 (ALLISON *et al.*, 1990). Entretanto, nesta compilação, os logaritmos das constantes de equilíbrio ( $\log k$ 's) e entalpias das reações foram retiradas de várias fontes da literatura. Não houve nenhuma tentativa de determinar um valor específico em comum para as constantes nos diversos bancos de dados ou se o modelo definido por um banco de dados é consistente com dados experimentais originais. O banco de dados fornecido por este programa deve ser considerado preliminar. Logo, o usuário deve fazer uma seleção cautelosa das espécies aquosas e dos dados termodinâmicos a serem utilizados.

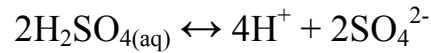
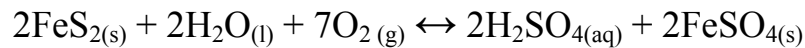
### 3.5 PROCESSO DE ACIDIFICAÇÃO DE ÁGUAS NATURAIS PELA INDÚSTRIA DA MINERAÇÃO: CARACTERÍSTICAS E CONSEQÜÊNCIAS

Desde a Idade do Bronze, nossa civilização depende dos metais e isto continuará no futuro, apesar da crescente competição dos metais com compostos sintéticos orgânicos e organometálicos, tais como plásticos, silicone, grafita etc (LAZNICKA, 2006). Estima-se que um total de 1150 milhões de toneladas de metais pesados (Cu, Pb, Co, Zn, Cd e Cr) têm sido explorados pelo homem desde a Idade da Pedra (SHEROAN & SHEROAN, 2006).

Depósitos sulfetados possuem grande importância na vida cotidiana moderna, pois são fontes dos principais metais base Cu, Zn, Pb, além dos metais preciosos Au e Ag. Tais metais possuem grande importância nos setores de transporte, estruturas, energia, comunicação e eletrônicos. Estes metais têm em comum a sua ocorrência nos depósitos minerais, pois são calcófilos, ou seja, têm afinidade pelo S, formando, assim, os depósitos de minerais sulfetados. A exceção seria para Au, pois, apesar de ser um elemento siderófilo (afinidade pelo ferro), este é comumente encontrado junto à paragênese sulfetadas, como elemento-nativo (KLEIN & HURLBUT, 1997).

Além dos depósitos de sulfetos primários, depósitos de carvão também podem gerar grandes quantidades de fases sulfetadas. Nas condições de formação da matéria orgânica vegetal em carvão, nas quais há o acúmulo de matéria orgânica em submersão e rápida sedimentação (o que evita a decomposição por microorganismos), há a ausência de oxigênio (ambiente anóxico), o que corrobora a formação de sulfetos, sendo a pirita a fase mais abundante (SOARES *et al.*, 2008).

Porém, a atividade de mineração sobre estes bens-minerais normalmente acarretam em grandes passivos ambientais, tais como as grandes cavas ou “lagoas” deixadas ao término da extração do minério. Estas cavas, quando em atividade, passam por bombeamento do lençol freático para a extração do minério em profundidade. Com isto, há a exposição do minério sulfetado, ocorrendo, então, o início do processo de oxidação do material sulfetado. Este material exposto quando em contato com água, seja ela do próprio lençol freático ou água meteórica que se acumula nas cavas, tem-se a segunda etapa do processo de oxidação dos minerais sulfetados. É nesta etapa que há o processo de acidificação da água presente neste sistema. A pirita, a fase mineral mais abundante em depósitos sulfetados, reage com moléculas de oxigênio e água, formando ácido sulfúrico como um de seus produtos. Por ser um ácido forte, este se dissocia total e rapidamente em íons  $H^+$  e  $SO_4^{2-}$ . Este processo pode ser descrito pelas reações a seguir.



Ao término da atividade mineira, há a recuperação do lençol freático, o qual preenche as cavas, intensificando a acidificação das águas através das reações de oxidação com os minerais presentes nas paredes da mina ainda sem contato com a água. Logo tal processo origina as lagoas ácidas de mina. Estas podem estar conectadas ou não à drenagens superficiais, porém, através do escoamento superficial (transbordamento ou rompimento de diques) e dos fluxos de água subterrânea, as águas ácidas podem atingir importantes corpos d'água (rios e aquíferos) de uma determinada localidade ou região, originando as drenagens ácidas de mina (DAM).

As lagoas ácidas de mina (Figura 10) e DAM (Figura 11) são alguns dos principais problemas ambientais em escala mundial (ESPAÑA *et al.* 2005; LIN *et al.* 2006; SARIA *et al.* 2006). O que eleva tais passivos ambientais à grande magnitude de cautela é o fato da presença em grandes concentrações de metais pesados dissolvidos nestas águas, devido à acidificação das mesmas pelo processo antes descrito. Tais metais pesados são os mesmos presentes nos depósitos de minerais-minérios sulfetados, que normalmente são polimetálicos, apresentando em suas paragêneses tais como Cu (calcopirita  $\text{CuFeS}_2$ ), Zn (esfalerita,  $\text{ZnS}$ ) e Pb (galena,  $\text{PbS}$ ), os minerais de ganga como arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), além de elementos-nativos como Bi, Sb e Se, os quais são lixiviados no processo de oxidação. Outras características destes ambientes são os baixos valores de pH e altas concentrações de  $\text{SO}_4$  (SHEROAN & SHEROAN, 2006).

**A****B****C****D**

**Figura 10 – Cava de mineração de sulfetos em A) Berkeley, EUA; B) Hill, EUA; C) Montana, EUA; D) mina de carvão, Santa Catarina, Brasil.**

**A****B****C**

**Figura 11 – Drenagem ácida de mina sulfetada em A) Peters Creek, EUA; B) Rio Tinto, Espanha; C) Montana, EUA.**

Segundo o Serviço de Florestas dos Estados Unidos, há de 20.000 a 50.000 locais (entre minas e garimpos) com drenagens ácidas sendo direcionadas para corpos d'água de superfície (USDA, 1993). Kleinmann *et al.* (1991) estimaram que mais de 6.400 km de rios e córregos no leste e aproximadamente 8.000-16.000 km de rios no oeste dos EUA foram atingidos por DAM. Os custos estimados para a remediação destes impactos giram em torno de dezenas de bilhões de dólares (FEASBY *et al.*, 1991).

Além das lagoas ácidas, outras atividades podem gerar DAM. Entre elas estão o *rejeito de rocha* ou *material de ganga* (relacionado a minerais ou outro tipo de material geológico com baixos teores de minério, também denominados de *Waste Rock*) e outras etapas do processo de beneficiamento do minério sulfetado, tal qual a cominuição (tritramento e moagem) do material geológico para a concentração do minério, também chamado de *Mill Tailings*. Com relação ao *Waste Rock*, várias toneladas de rejeito são produzidas na exploração do minério, seja em mineração de cava ou de subsuperfície, sendo acumuladas em pilhas a céu aberto, as quais podem atingir dezenas de metros (RITCHIE, 1994), o que favorece a oxidação de sulfetos pela entrada de ar e águas meteóricas.

Para atender a técnicas metalúrgicas para o beneficiamento do minério, é necessário concentrar o minério (pois, normalmente, o minério sulfetado se encontra diluído para o beneficiamento) em várias etapas, tais como a cominuição do minério, obtendo-se em fração fina. Esta fração fina de rocha moída, que varia de 1 a 25 mm, é feita para melhor recuperação do minério, onde o material sulfetado contendo o metal de interesse do material descartável, com baixo valor comercial (p.e., pirita e pirrotita). A indústria da mineração produz imensas massas de rejeito de minério processado. Este rejeito de moagem (*Mill Tailings*), com grande quantidade de sulfetos de ganga, tem o aspecto de uma pasta e normalmente é descartado em diques, os quais retêm e drenam o material recebido. Sob o mesmo processo das pilhas de rejeito, a entrada de ar e águas meteóricas faz a oxidação deste material sulfetado. Ambos processos geram águas de baixa qualidade, devido à presença em grandes concentrações de metais pesados. Este material pode escorrer superficialmente por transbordamento ou rompimento do dique, além de atingir o lençol freático e, conseqüentemente, contaminando a água subterrânea.

Outras atividades antrópicas podem originar DAM, tais como grandes projetos de engenharia, incluindo construção de estradas, aeroportos e escavação de fundações. Porém, isto dependerá, obviamente, do ambiente geológico em que estas atividades são realizadas, ou seja, presença de litologias com minerais sulfetados no terreno a ser trabalhado.

Estes ambientes com a presença de sulfetos possuem características bastante semelhantes com as cavas de extração de areia do presente estudo. Logo, será aqui mostrado com mais detalhes as características destes ambientes ácidos, mostrando características gerais de cavas (lagoas) de extração de minérios sulfetados, as fases minerais que podem se formar nestes ambientes, conseqüências da lixiviação de metais pesados para aquíferos e rios, além de processos naturais e artificiais de contenção de DAM.

### **3.5.1 Características gerais das cavas de mineração e suas contribuições para a formação de DAM**

A seleção do processo de lavra se dá devido à estrutura e disposição do corpo mineralizado e por características do material geológico da rocha encaixante (BLOWES *et al.*, 2003). Os métodos mais comuns de lavra de minério são em operações de subsuperfície, através de galerias, e em operações em superfície, tais como lavra em tiras (*strip mining*) ou em cavas (*open pit mining*). No caso do presente estudo, será dada ênfase somente na operação em cavas, a qual é semelhante ao processo de lavra no Distrito Areeiro de Seropédica-Itaguaí.

Operação de lavra em cavas de mineração é o processo de extração de corpos mineralizados na superfície ou próximo desta. Muitas destas cavas são adjacentes ou conectadas a operações em subsuperfície (galerias) e aumentaram substancialmente em número há duas décadas, refletindo a evolução de técnicas metalúrgicas e crescimento em escala da tecnologia de operações de extração de minérios com baixos teores de metais, como por exemplo, minas de cobre e ouro de baixos teores (MILLER *et al.*, 1996).

As cavas de mineração são escavadas em uma série de patamares, semelhantes a degraus, o que facilita o acesso ao minério e mantém a estabilidade das paredes da cava. Em áreas onde o lençol freático é alto (próximo a superfície), pode ser necessário, durante a operação, o bombeamento da água (*dewatering*) para a extração do minério (Figura 12). Escavação e bombeamento de água das cavas expõem porções de corpos mineralizados e rochas regionais, os quais se encontravam antes enterrados e/ou submersos, para atmosfera, oxidando a minerais sulfetados.

Oxidação de minerais sulfetados nas paredes das cavas resulta em acidificação da água presente, a qual é enriquecida em SO<sub>4</sub>, metais dissolvidos e outros elementos traços (Figura

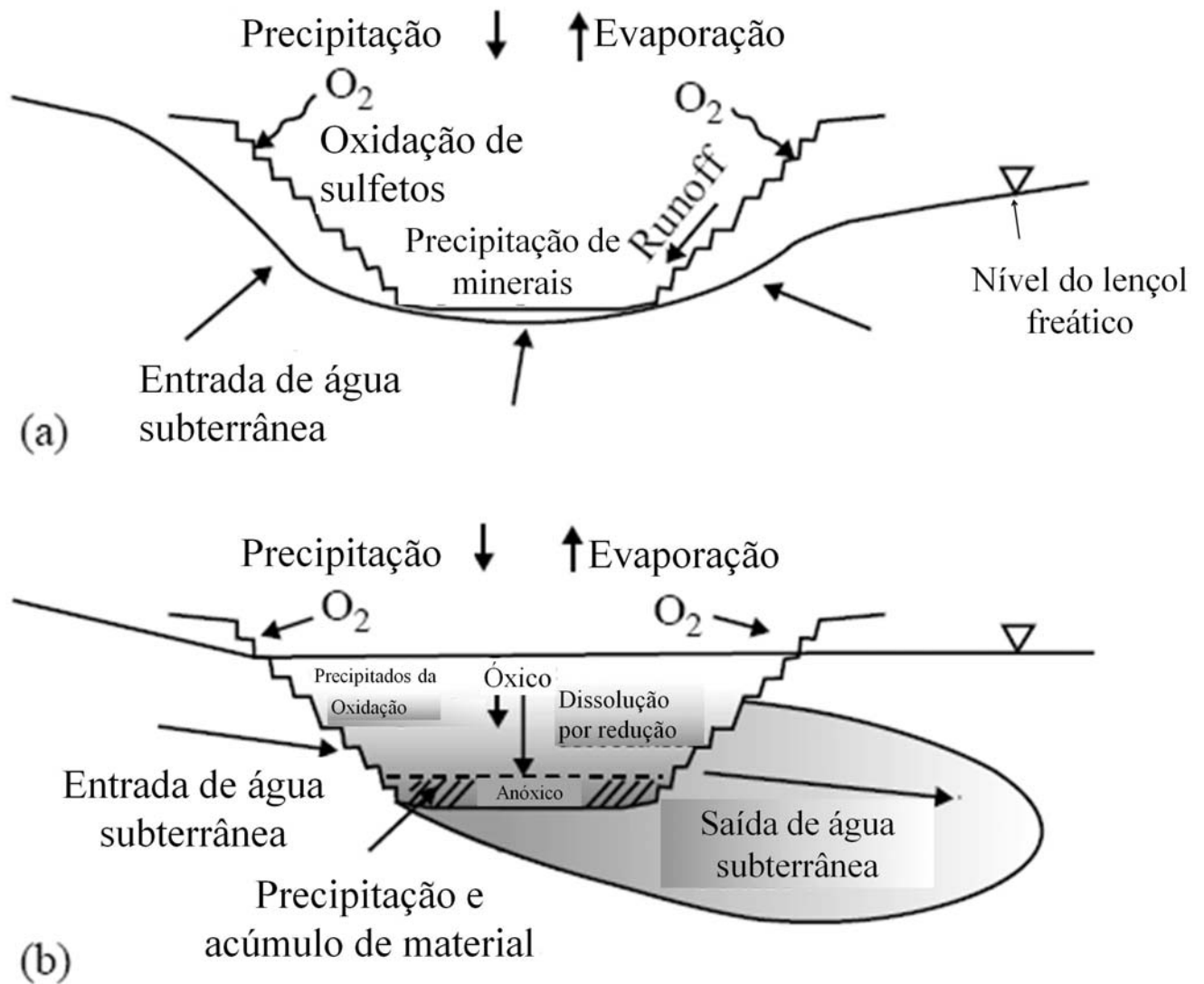


12). A extensão da oxidação dos sulfetos é dependente da área de superfície da exposição de minerais sulfetados (tamanho das paredes da cava) e duração da atividade de mineração (DAVIS & ASHENBERG, 1989). Em porções superiores da cava, onde as bordas podem ser removidas ocasionalmente, minerais sulfetados podem oxidar por prolongado período de tempo. A área de superfície das paredes é consideravelmente maior que o estimado, devido a irregularidades, tais como fraturas, falhas, além da acumulação nos níveis de cascalho, podendo, então, ser de 27 a 161 vezes maior que o estimado em modelos tridimensionais (MORIN & HUTT, 1997).

Muitas cavas são preenchidas com rejeitos de rocha e de moagem de minério sulfetado e outros materiais, os quais podem ter maior oxidação devido a este procedimento (Figura 13). Tal fato pode causar uma depreciação na qualidade do efluente gerado. Ao término da atividade e mineração (ao exaurir-se a capacidade da mina), há o encerramento do bombeamento do lençol freático e, com isso, a sua ascensão. Além do *input* da água subterrânea, as cavas estão sujeitas a entradas de águas superficiais e pluviais e a elevação final do nível da água dependerá das condições hidrológicas locais e propriedades das rochas adjacentes a cava. Em contrapartida, os principais mecanismos de perda d'água nas cavas são a evaporação e saídas de água por água subterrânea e água superficial (transbordamento ou rompimento de dique).

Na mina Spenceville, na Califórnia, Levy *et al.* (1997) realizaram um balanço hídrico baseado nos componentes supracitados e acusou que os principais fatores de entrada de água na cava seriam o escoamento superficial (*runoff*) > precipitação > entrada pela água subterrânea; e os principais componentes de saída de água seriam a evaporação > saída pela água subterrânea. Logo, foi estimado aproximadamente 2 anos para atingir o volume máximo da cava com subsequente inundação (*reflood*). Com a cava preenchida, a saída de água por transbordamento é iniciada e a saída via água subterrânea aumenta.

Em contraste, a cava de mineração em Berkeley, em Montana, EUA, é esperado um período de 26 anos para o início da inundação, permitindo, então, maior exposição de minerais sulfetados nas paredes da cava e possível acúmulo de minerais secundários (DAVIS & ASHENBERG, 1989). Estes minerais secundários podem se dissolver no escoamento superficial ocasionado por chuvas ou no *input* de água subterrânea. Após a inundação da cava, a oxidação de sulfetos pela atmosfera abaixo da superfície da água será limitada devido a baixa solubilidade de O<sub>2</sub> na água (ocasionado, principalmente pela temperatura). Já os sulfetos presentes acima da superfície da água, serão continuamente oxidados mesmo após o encerramento da atividade mineira.



**Figura 12 – Figura esquemática de uma cava de mina durante (a) e depois (b) das atividades de extração do minério (modificado de MILLER *et al.*, 1996)**

A química das cavas de mineração é dependente de alguns fatores, tais como geologia das paredes das cavas, a duração da oxidação de sulfetos e condições hidrológicas locais (MILLER *et al.*, 1996; SHEVENELL *et al.*, 1999). Algumas cavas têm pH próximo a neutralidade e contêm baixas concentrações de seus componentes dissolvidos. Estes lagos podem servir para recreação de uma comunidade ou de uma cidade. Outros lagos, entretanto, são ácidos e contêm altas concentrações de metais dissolvidos e podem ser perigosos para a fauna local (MILLER *et al.*, 1996; MORIN & HUTT, 1997). Miller *et al.* (1996) e Shevenell *et al.* (1999) compararam a química das águas de várias cavas de mineração no oeste dos EUA. Cavas associadas a minério sulfetado e rochas com baixa porcentagem de carbonatos geraram águas ácidas com altas concentrações de metais dissolvidos, enquanto que cavas escavadas em rochas regionais com presença abundante de carbonatos o pH estava próximo a neutralidade, contendo baixas concentrações de metais dissolvidos. Alguns elementos, incluindo arsênio, selênio e mercúrio, se encontravam presentes em altas concentrações sob condições de pH neutro, o qual é predominante em terrenos carbonáticos. A Tabela 3 apresenta dados de química de água de cavas de mineração.

A profundidade relativa da cava, a qual é representada pela razão entre a profundidade máxima e o diâmetro médio da cava, é maior do que em lagos naturais, resultando em menor mistura em profundidade (BACHMANN *et al.*, 2001; RAMSTEDT *et al.*, 2003; DENIMAL *et al.*, 2005). A grande profundidade relativa típicas das cavas de mineração somada às altas concentrações de sólidos dissolvidos, resultam em uma estratificação estável da água. Por exemplo, Ramstedt *et al.* (2003) observaram haloclina, redoxclina e termoclina em diferentes profundidades na cava de Udden, norte da Suécia. A mistura limitada que persiste em algumas cavas podem resultar no desenvolvimento de uma zona anóxica permanente na base. As zonas anóxicas são limitantes para a oxidação do Fe (II) e fornece um ambiente adequado para bactérias anaeróbicas, incluindo bactérias ferro-redutoras e sulfato-redutoras. Em cavas derivadas de mineração de metais, concentrações de carbono orgânico podem ser baixas o bastante para limitar a reações de ferro e sulfato-redução (BLODAU & PFEIFFER, 2003; RAMSTEDT *et al.*, 2003). Nas porções óxicas da coluna d'água, a oxidação do Fe (II) e precipitação de Fe (III) como óxido-hidróxidos podem ocorrer e, com isso, retirar metais traço da coluna d'água. A parte superior da cava, ou seja, a porção mais óxica, pode, portanto, conter baixas concentrações de constituintes dissolvidos em relação a águas mais profundas da mesma.

A distribuição destes constituintes na cava afetará a qualidade da água que será descarregada em sistemas aquíferos adjacentes e em descargas superficiais (MORIN & HUTT, 1997).

Tabela 3 – Dados de química de água de cavas de mineração de sulfetos existentes (modificado de EARLY, 1999)

Constituinte <sup>a</sup>	Padrão de água para consumo (EPA)	Cava de Berkeley, Butte, Montana, EUA, 1987		Distrito Mineiro de Robinson		Cava de Yerington, Yerington, Nevada, EUA, 1991		Mina de Getchell		Cava de Cortez, Cortez, 1992-1993
		Cava de Liberty (0.5 m de prof.)	Cava de Kimberley, 1993 (0.5 m de prof.)	Cava de Liberty (0.5 m de prof.)	Cava de Kimberley, 1993 (0.5 m de prof.)	Cava Sid, 1982 <sup>c</sup>	Cava Central, 1992 <sup>c</sup>	Cava Norte, 1992 <sup>c</sup>		
pH	6.5–8.5 (s)	2.8	3.21	7.61	8.45	5.96	5.27	7.67	8.07	
TDS <sup>b</sup>	100 (s)	9	6,240	3,580	631	2,110	2,140	2,420	432	
Cl	250 (s)	1.4–2.4	48.9	286	36	34.4	30.2	25.7	24.4	
F	1.4–2.4	10	18.5	3.01	1.4	2.4	2.4	1.6	2.4	
NO <sub>3</sub> as N	10	5,740	<0.04	<0.02	0.67	0.01	0.01	0.01	0.207	
SO <sub>4</sub>	250 (s)	0.05	3,700	1,800	270	1,380	1,410	1,570	90.2	
As	0.5	1.3	<0.005	<0.005	0.003	0.009	0.008	0.38	0.038	
Ba	1	0.05	<0.002	<0.002	0.034	<0.005	<0.005	<0.005	0.06	
Cd	0.01	156	0.647	<0.005	<0.001	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	
Cr	0.05	386	0.107	0.059	<0.005	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	
Cu	1 (s)	95	37.1	0.06	0.16	0.04	0.04	<0.005	0.134	
Fe	0.3 (s)	280	62.2	<0.05	0.01	0.8	2.1	0.16	0.0043	
Pb	0.05	462	<0.005	<0.005	<0.005	<0.05	<0.05	<0.05	0.0017	
Mn	0.05 (s)	201	116	0.17	0.32	1.8	4.3	0.13	0.00046	
Hg	0.002	10	<0.0002	<0.0002	<0.0005	<0.2	<0.2	<0.02		
Se	0.01	72	<0.005	<0.005	0.13	<0.002	<0.002	0.003		
Ag	0.05	280	0.022	0.021	<0.01	<0.005	<0.005	<0.005	0.002	
Zn	5 (s)	462	52.1	1.81	0.01	0.33	0.4	0.02	45.4	
Ca		201	506	605	93	401	438	530	18.1	
Mg		10	344	156	15	79.3	61.9	72.7		
K		72	63	11.4	6.9	7.85	6.36	10.82	11.7	
Na		0	53.6	95.3	76	56.3	40	38.1	68.6	
Total alk.			0	189	24					

a unidades em mg l<sup>-1</sup>; pH é dado em unidades de pH; b Sólidos totais dissolvidos; c Amostras filtradas e compostas de várias profundidades; (s) representam padrões secundários.

### 3.5.2 Oxidação de minerais sulfetados por bactérias e seu papel na geração de DAM

Microorganismos contribuem com vasta presença em ciclos biogeoquímicos, entre os quais estão a fotossíntese, oxidação da amônia, oxidação/redução do enxofre, metanogênese, fermentação e respiração. Esta diversidade permite que estes seres sobrevivam em ambientes que possuam quantidade de nutrientes finita e baixo pH, como ocorrem em lagoas ácidas de mina e DAM. As bactérias são algumas das poucas formas de vida que podem tolerar estes ambientes extremos. As bactérias catalizam a dissolução oxidativa de minerais sulfetados, aumentando a acidez em águas provenientes de minas sulfetadas, atingindo valores de  $\text{pH} < 2$ . Singer & Stumm (1970) observaram que, na ausência de bactérias, a taxa de oxidação de sulfetos estabiliza-se em valores de pH próximos a 3,5.

As bactérias quimiolitotróficas são aquela que retiram energia de fontes inorgânicas na presença de oxigênio. Algumas quimiolitotróficas podem substituir o nitrato ou o Fe (III) comoceptor de elétrons na ausência de oxigênio. O gênero *Thiobacillus*, *Acidithiobacillus* e *Leptospirillum* contêm espécies numerosas que podem utilizar vários compostos de enxofre (Tabela 4). Portanto, este grupo de organismos é amplamente responsável pela oxidação de minerais sulfetados, incluindo bactérias ferro-oxidantes e sulfo-oxidantes (NORDSTROM e ALPERS, 1999a,b).

O enxofre pode existir em muitos estados de oxidação na natureza, sendo os mais comuns o sulfeto (-2), polisulfetos ( $-2 > x > 0$ ), enxofre elementar (0) e sulfato (+6). Enxofres oxidados ocorrem comumente em ambientes de baixa energia, onde águas anóxicas se misturam lentamente a condições óxicas. Bactérias acidofílicas sulfato-oxidantes são comumente isoladas de ambientes formadores de DAM, as quais são fontes abundantes de enxofre de material sulfetado, tais como lagoas ácidas de mina (cavas de mineração) e rejeitos de rocha sulfetada. A disponibilidade do oxigênio junto à fonte abundante de enxofre pode suportar o crescimento e a atividade bacteriana. O baixo pH produzido (tipicamente  $< 4$ ), permite que organismos acidofílicos floresçam onde outros organismos são excluídos. Existem, ainda, bactérias oxidantes existentes em valores de pH neutro, tais como muitas espécies do gênero *Thiobacillus*. *Thiobacillus thioparus* é a bactéria mesofílica com atividade ideal em pH entre 6 e 8. Esta pode oxidar sulfetos, tiosulfatos e outras espécies reduzidas de enxofre (GOULD, 1994; GOULD & KAPOOR, 2003).

**Tabela 4 – Membros dos gêneros *Thiobacillus*, *Leptospirillum*, *Sulfobacillus*, além de quatro *Archea spp.* observadas em águas ácidas de minas e associadas à oxidação de piritas. As espécies em negrito são do grupo das acidofílicas (modificado de NORDSTROM & SOUTHAN, 1997).**

<i>Bactérias químiolitotróficas</i>	<i>Fonte de energia inorgânica</i>
<i>Thiobacillus denitrificans</i>	H <sub>2</sub> S, S(0), S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
<i>Thiobacillus delicatus</i>	S(0), S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
<b><i>Thiobacillus albertis</i></b>	H <sub>2</sub> S, S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
<b><i>Thiobacillus acidophilus</i></b>	S(0), S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>3</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
<i>Thiobacillus halophilus</i>	S(0)
<i>Thiobacillus intermedius</i>	S(0), S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
<i>Thiobacillus neapolitanus</i>	H <sub>2</sub> S, minerais sulfetados, S(0), S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
<i>Thiobacillus novellus</i>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
<i>Thiobacillus perometabolis</i>	S(0), S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
<i>Thiobacillus tepidarius</i>	H <sub>2</sub> S, S(0), S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>3</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
<i>Thiobacillus thermophila</i>	H <sub>2</sub> S, minerais sulfetados, S(0)
<b><i>Acidithiobacillus thiooxidans</i></b>	S(0), S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
<b><i>Thiobacillus thioparus</i></b>	H <sub>2</sub> S, minerais sulfetados, S(0), S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
<i>Thiobacillus versutus</i>	H <sub>2</sub> S, S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
<b><i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i></b>	H <sub>2</sub> S, minerais sulfetados S(0), S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , Fe(II)
<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	Fe(II), minerais sulfetados
<i>Leptospirillum thermoferrooxidans</i>	Fe(II), minerais sulfetados
<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i>	Fe(II), S(0), minerais sulfetados
<i>Archaea spp.</i>	
<i>Acidianus brierleyi</i>	Fe(II), S(0), minerais sulfetados
<i>Sulfolobus solfataricus</i>	S(0)
<i>Sulfolobus ambivalens</i>	S(0)
<i>Sulfolobus acidocaldarius</i>	Fe(II), S(0)

*Acidithiobacillus thiooxidans*, formalmente conhecida como *Thiobacillus thiooxidans*, é uma bactéria acidofílica que oxida S<sup>0</sup> e tiosulfato, mas não o ferro. Devido à rápida cinética envolvida na oxidação dos sulfetos pelo oxigênio dissolvido, algumas bactérias sulfeto-oxidantes estão em contínua competição com o mecanismo químico de oxidação. *Acidithiobacillus ferrooxidans*, formalmente conhecida como *Thiobacillus ferrooxidans*, é capaz de utilizar Fe (II), S<sup>0</sup> ou minerais sulfetados como fonte de energia para a atividade metabólica e desempenha um importante papel no ciclo biogeoquímico do ferro e do enxofre. *Leptospirillum ferrooxidans* é metabolicamente similar a *A. ferrooxidans*, porém, morfológicamente diferente devido a sua estrutura esférica e por se desenvolver em pH variando entre 1,5 e 2,1. *L. ferrooxidans* carece da capacidade de oxidar compostos de enxofre, preferindo a oxidação seletiva de Fe (II), fazendo com este seja menos sensível a

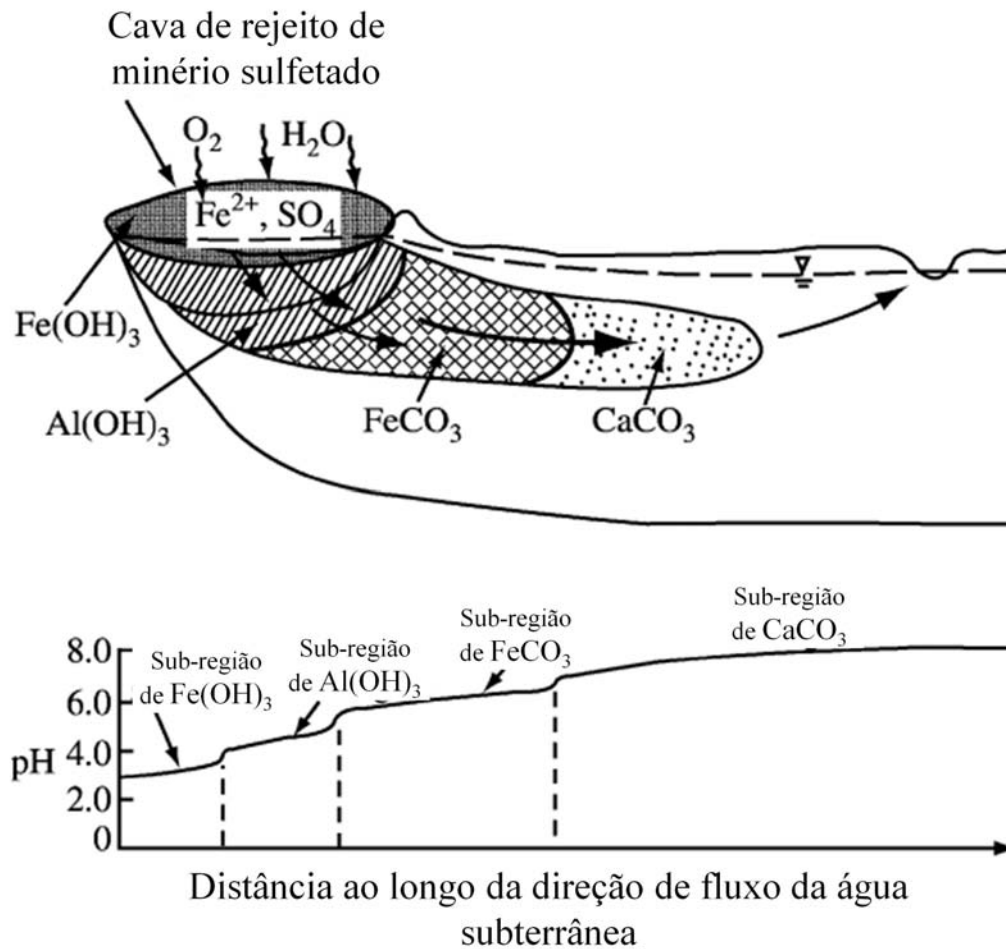
inibição por Fe (III) e permitindo que este floresça em ambientes com alto potencial redox do que *A. ferrooxidans* (BREED & HANSFORD, 1999).

### **3.5.3 Mecanismos de neutralização da acidez em lagoas ácidas e em águas de rejeito de material sulfetado**

A oxidação de minerais sulfetados em rejeitos de mineração gera águas ácidas com altas concentrações de  $\text{SO}_4$ , Fe (II) e outros metais. A água afetada pela oxidação de sulfetos pode ser descartada com os rejeitos de mineração (minerais de ganga) e/ou infiltrar-se em aquíferos adjacentes e/ou ser descarregada em algum corpo d'água de superfície. Reações geoquímicas com minerais de ganga resultam em aumento progressivo do pH em água intersticial e a atenuação de alguns metais dissolvidos.

Uma seqüência de reações geoquímicas ocorrente em rejeitos sulfetados e em aquíferos subjacentes resulta em profundas mudanças nas concentrações dos constituintes dissolvidos e na mineralogia e propriedades físicas dos materiais do rejeito e do aquífero. Condições de baixo pH promove a dissolução de minerais contendo metais e desorção de metais de superfícies de adsorção, enquanto que o aumento do pH, através de reações de neutralização da acidez, leva ao declínio pronunciado nas concentrações de metais dissolvidos. A reação mais significativa de neutralização do pH em ambientes ácidos é a dissolução de minerais carbonáticos, óxidos-hidróxidos de alumínio e ferro e aluminossilicatos (SHEVENELL *et al.*, 1999). Este processo é esquematizado na Figura 13 a seguir.





**Figura 13 – Representação de uma cava de rejeito de minério sulfetado sobre um sistema aquífero e regiões de neutralização de pH (modificado de BLOWES & PTACEK, 1994).**

Dissolução de minerais carbonáticos tem o potencial de aumentar o pH da água intersticial próximo a neutralidade, além de liberar cálcio, magnésio, manganês, ferro e outros cátions presentes em substituições de soluções-sólidas ou em impurezas, e aumentar a alcalinidade. Em vários locais, a massa de minerais carbonáticos contida em rejeitos excede a massa de minerais sulfetados, e a rápida dissolução dos minerais carbonáticos é suficiente para manter o pH em condição neutra em minas e rejeitos (BLOWES, 1990; McCREADIE *et al.*, 2000). Em contrapartida, em alguns casos de minas e rejeitos com grandes quantidades de sulfetos excedem a capacidade de neutralização dos carbonatos. Nestes locais, o carbonato disponível é completamente consumido, com os carbonatos mais solúveis sendo os primeiros a serem consumidos. A calcita é consumida inicialmente, seguida sucessivamente pela dolomita,

ankerita e siderita (BLOWES e PTACEK, 1994). Logo, com a dissolução dos carbonatos menos solúveis (Tabela 5), o pH atinge a neutralidade.

**Tabela 5 – Produtos da solubilidade de fases comuns em DAM.**

<i>Mineral</i>	<i>Reação</i>	<i>log k</i>
<b>Óxidos e hidróxidos</b>		
Goetita	$\text{FeOOH}_{(s)} + 3\text{H}_{(aq)}^+ \leftrightarrow \text{Fe}_{(aq)}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-1.0
Ferridreto	$\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + 3\text{H}_{(aq)}^+ \leftrightarrow \text{Fe}_{(aq)}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	3.0 to 5.0
Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_{3(s)} + 3\text{H}_{(aq)}^+ \leftrightarrow \text{Al}_{(aq)}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	7.94
Böehmita	$\text{AlOOH}_{(s)} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Al}_{(aq)}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	7.83
<b>Sulfatos</b>		
Gipso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)} \leftrightarrow \text{Ca}_{(aq)}^{2+} + \text{SO}_{4(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-4.58
Celestina	$\text{SrSO}_{4(s)} \leftrightarrow \text{Sr}_{(aq)}^{2+} + \text{SO}_{4(aq)}^{2-}$	-6.62
Barita	$\text{BaSO}_4 \leftrightarrow \text{Ba}_{(aq)}^{2+} + \text{SO}_{4(aq)}^{2-}$	-0.97
Jarosita	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{6(s)} + 6\text{H}_{(aq)}^+ \leftrightarrow \text{K}_{(aq)}^+ + 3\text{Fe}_{(aq)}^{3+} + 2\text{SO}_{4(aq)}^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-11.0
<b>Carbonatos</b>		
Calcita	$\text{CaCO}_{3(s)} \leftrightarrow \text{Ca}_{(aq)}^{2+} + \text{CO}_{3(aq)}^{2-}$	-8.48
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(s) \leftrightarrow \text{Ca}_{(aq)}^{2+} + \text{Mg}_{(aq)}^{2+} + 2\text{CO}_{3(aq)}^{2-}$	-17.09
Siderita	$\text{FeCO}_{3(s)} \leftrightarrow \text{Fe}_{(aq)}^{2+} + \text{CO}_{3(aq)}^{2-}$	-10.89

Fontes: Nordstrom et al. (1990); Nordstrom & Muñoz (1994) e Baron & Palmer (1996).

Após o consumo dos minerais carbonáticos, é a vez dos hidróxidos solúveis serem os agentes de neutralização do pH ácido em minas e rejeitos sulfetados. Um aumento abrupto na concentração de alumínio dissolvido foi observado por coincidir com o consumo de carbonatos em diversas lagoas de rejeito. Esta observação sugere que o hidróxido de alumínio [Al(OH)<sub>3</sub>] é a fase mineral que é consumida inicialmente, podendo ser tanto a forma amorfa quanto a cristalina (no caso, gibbsita). A dissolução desta fase mineral contendo alumínio neutraliza a acidez com valores de pH entre 4,0 e 4,5 (DUBROVSKY, 1986; BLOWES & JAMBOR, 1990). Apesar deste fato, a presença de fases minerais contendo alumínio não foi confirmada em estudos mineralógicos. Após a dissolução das fases de alumínio, o pH é neutralizado pelos óxidos-hidróxidos de ferro, tais como ferridreto [9Fe<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.5H<sub>2</sub>O] ou goetita (α-FeOOH). Dissolução dos óxidos-hidróxidos de ferro tipicamente mantêm o pH com valores entre 2,5 e 3,5 (JOHNSON *et al.*, 2000).

Minerais de ganga em minas sulfetadas incluem, também, fases minerais de aluminossilicatos tais como os argilominerais clorita e esmectita e minerais primários como biotita, muscovita, plagioclásio, anfíbólio e piroxênio. Suas contribuições para neutralizar a acidez foi estudada em vários estudos de campo e experimentos controlados de laboratórios. Durante a dissolução dos carbonatos e dos óxidos-hidróxidos, os aluminossilicatos também

podem se dissolver e, logo, neutralizando o pH e liberando para a solução  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e outros cátions, incluindo potássio, magnésio e manganês. A dissolução dos aluminossilicatos geralmente não é rápida o bastante para neutralizar a acidez da água intersticial a um pH específico. Tais reações, entretanto, consomem  $\text{H}^+$  e contribuem para a neutralização do pH das águas ácidas como um todo. Além do consumo de  $\text{H}^+$ , o alumínio e outros metais liberados dos aluminossilicatos podem acumular em produtos secundários tais como  $\text{Al}(\text{OH})_3$  amorfo ou gibbissita que podem agir como agentes neutralizadores secundários. Como outros minerais contribuem mais efetivamente com a neutralização do pH, a massa e composição dos aluminossilicatos variam de local para local (BLOWES, 1990; JOHNSON *et al.*, 2000).

#### **3.5.4 Geoquímica e mineralogia dos principais minerais secundários formados nas cavas de mineração e em DAM**

Como antes extensivamente comentado, em cavas de mineração de sulfetos, assim como em áreas de deposição de rejeito, estão sujeitos a oxidação de minerais sulfetados. Estes contêm minerais primários e produtos da oxidação sobre esta. Em raros casos haverá um depósito mineral composto totalmente por minerais oxidados. Porém, em drenagens ácidas, todo o material oxidado é considerado constituinte da assembléia mineral primária devido a sua formação durante a sua dispersão (JAMBOR, 1994; JAMBOR & BLOWES, 1998). Nas cavas de mineração, esta assembléia mineral secundária ocorrerá nas paredes da cava em exposição e, ainda, precipitará na solução ácida, como um mineral reativo, dependendo da saturação de seus constituintes.

O conhecimento da mineralogia deste ambiente peculiar é uma grande ferramenta para estudos ambientais, pois a precipitação e potencial de adsorção de determinados minerais secundários podem retirar metais tóxicos da coluna d'água, dependendo de condições físico-químicas; em modelagem geoquímica/hidrogeoquímica de tratamento de efluentes, prevenção e mitigação de contaminações, além de servir para estudos em prospecção mineral (geoquímica prospectiva).

### 3.5.4.1 Sais complexos de sulfato

Os minerais mais comuns a serem precipitados em ambientes ácidos são os sais complexos de sulfato solúveis associados a oxidação direta dos sulfetos de ferro e são do grupo  $\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde “n” varia de 1 a 7 e são bastante solúveis. Os minerais mais freqüentes deste grupo são a melanterita (n=7), rozenita (n=4) e szomolnokita (n=1). Tetrahidrato (rozenita) é produto da desidratação da melanterita. O pentahidrato e o hexahidrato também são encontrados, contudo, menos abundante e ocorrem ocasionalmente.

Estes sais divalentes são passíveis de formação nos estágios iniciais da oxidação dos sulfetos, mas são observados mais comumente como coberturas imperceptíveis nas paredes das cavas durante períodos secos e suscetíveis a solubilização durante os eventos de chuva. Melanterita tem sido encontrada em várias localidades como precipitados de poças esverdeadas com soluções ricas em ferro drenadas de depósitos piritíferos (BLOWES *et al.*, 1992). Apesar dos sais solúveis de Fe (III) poderem cristalizar em micro-escala em estágios iniciais da oxidação dos sulfetos de ferro, em certos locais a paragênese formada indica a progressão de sais divalentes de ferro para minerais contendo Fe (III) e Fe (II) (JAMBOR *et al.*, 2000a,b). Um exemplo desta progressão é a cava em Iron Mountain, Estado da Califórnia, EUA, onde depósitos massivos de sulfetos resultaram na formação de sais complexos de sulfato solúveis, seguindo a tendência de cristalização dos divalentes para trivalentes (NORDSTROM & ALPERS, 1999b). Para minerais livres de outros cátions, o sal complexo de sulfato mais comum é do grupo da copiapita [ $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ], e o menos comum é a römerita [ $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ]. Entre os trivalentes, os mais comuns são coquimbita [ $\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ], ferricopiapita [ $\text{Fe}_{2/3}^{3+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ], e romboclásio [ $(\text{H}_5\text{O}_2)^{1+}\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ]. Também comum é a fibroferrita [ $\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ], o qual é relativamente insolúvel, exceto em condições ácidas.

Outros sais complexos solúveis de sulfato que ocorrem moderadamente em cavas de mineração de sulfetos e DAM são os de magnésio e alumínio. Para magnésio, os principais sais são do grupo  $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , com epsomita [ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ] e hexahidrita [ $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] como as fases mais importantes. A pentahidrita e tetrahidrita são as fases mais raras destes sais e a kieserita (monohidratada) se apresenta como produto do intemperismo sobre folhelhos piritíferos, porém, não apresenta associação específica com DAM. Enquanto a oxidação da pirita é a principal fonte de ferro e sulfato para a formação dos sais complexos, o dolomito [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ] é a principal fonte do magnésio. A dissolução do dolomito atenua a acidez

gerada pela oxidação dos sulfetos, por meio da liberação de Ca e Mg, formando gipso  $[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ , sais simples de magnésio, além de fases mais complexas, tais como  $[\text{MgFe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}]$ . Gipso e os sais complexos de Mg podem se formar independentemente do desenvolvimento de DAM, isso se o dolomito for suficientemente abundante para neutralizar a acidez gerada pelos sulfetos (DREVER, 1982; FAURE, 1998).

Já os sais complexos solúveis contendo alumínio é parageneticamente tardio em relação aos sais simples de Mg e isto é devido a fonte do alumínio, os aluminossilicatos, os quais possuem dissolução bastante lenta e requerem baixos pH para acelerar tal processo. Os mais comuns sais solúveis de alumínio são membros da série halotrichita-pickeringita  $[\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O} - \text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}]$ , enquanto que a aluminocopiapita  $[\text{Al}_{2/3}\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_6 \cdot 20\text{H}_2\text{O}]$  e alunogen  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}]$  são as fases mais raras. Vários sais solúveis de Al, tais como a kalinita  $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}]$ , blödita  $[\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}]$  e bilinita  $[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}]$  ocorrem ocasionalmente, contudo, pode ser localmente notável.

O sal complexo solúvel para cobre mais comum é a chalcantita  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ . Goslarita  $[\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$  e gunningita  $[\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  têm sido encontradas como produto do intemperismo sobre ocorrências de esfalerita, mas estas ocorrem raramente.

Quanto aos sais complexos de sulfato insolúveis formados em condições ácidas, tem destaque a jarosita  $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ , a qual é relativamente insolúvel (Tabela 5) e é formada a partir do intemperismo sobre as micas. A jarosita é, por definição, um sulfato potássico (K-dominante), porém, pode ocorrer como hidrônio-dominante (ou oxônio-dominante) e Na-dominante em ambientes ácidos, numa relação onde  $\text{K} > \text{H}_3\text{O} > \text{Na}$ . Vários outros membros do supergrupo da jarosita ocorrem em cavas de mineração de sulfetos e em DAM, dentre eles estão a natrojarosita  $[\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ , hidrônio-jarosita  $[(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ , plumbojarosita  $[\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}]$ , alunita  $[\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ , além de fases minerais de As, entretanto, todos eles são de rara ocorrência em relação a jarosita. Dentre os sais de sulfato de alumínio, a jurbanita  $[\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$  é comumente utilizada em modelagens geoquímicas, porém, este mineral possui rara ocorrência.

O minerais mais comuns do grupo dos hidroxissulfatos de alumínio associados com DAM correspondem a basalunita  $[\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  e a hidrobasalunita  $[\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 15\text{H}_2\text{O}]$ , ambas nas formas cristalina e amorfa. O hidroxissulfato amorfo schwertmannita, o qual a estrutura cristalina não foi definida, tem a fórmula ideal  $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , e pode ser o mineral mais comum a ser precipitado diretamente de

efluentes ácidos em condições de pH 2-4. Estudos recentes sobre a oxidação dos sulfetos de ferro mostram que a schwertmannita não é formada precocemente, ou seja, não é formada como produto direto da oxidação de pirita e pirrotita, e suas ocorrências sugerem que sua origem se dá após a solubilização de Fe e SO<sub>4</sub> com conseqüente transporte e precipitação (BIGHAM e NORDSTROM, 2000).

Os sulfetos de chumbo e cobre, respectivamente, galena e calcopirita, também possuem suas fases sulfatadas originadas pelo processo de oxidação. O primeiro é representado pelos minerais anglesita [PbSO<sub>4</sub>] e plumbojarosita (supergrupo da jarosita), enquanto que o cobre pode originar o mineral hidrowoodwardita [Cu<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>x/2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>], o qual foi descoberto como produto supergênico em antigas minas da Alemanha (WITZKE, 1999).

#### 3.5.4.2 Outras fases minerais importantes formadas nas cavas de mineração e DAM

Os minerais mais notórios formados em ambientes predominantemente ácidos são os anteriormente citados sulfatos, devido este ser o produto direto da oxidação dos sulfetos. Entretanto, serão aqui mencionados, também, alguns outros grupos de minerais que são corriqueiros em ambientes de oxidação de sulfetos, tais quais os óxidos, hidróxidos e arseniados, sendo este último de grande interesse em estudos ambientais, devido à ao alto nível de toxicidade do arsênio.

A oxidação dos sulfetos de ferro invariavelmente levará a formação óxido-hidróxidos de ferro, tal como a goetita [ $\alpha$ -FeOOH], tanto em associação direta com estes sulfetos quanto a precipitação em locais mais distantes. Outros minerais deste grupo é lepidocrocita [ $\gamma$ -FeOOH] e a akaganéita [ $\beta$ -FeO(OH,Cl)], mas suas ocorrências são insignificantes devido a grande abundância e distribuição da goetita. Por outro lado, a lepidocrocita pode ser um componente importante em precipitados de águas com baixo pH (< 5) (BOWELL & BRUCE, 1995).

Comumente denominado “Fe(OH)<sub>3</sub> amorfo”, o ferridreto é um mineral de ampla ocorrência. Como os demais hidróxidos, este se forma na oxidação do Fe (II) em reações relativamente rápidas de hidrólise, porém, devido a sua estrutura cristalina, esta dá lugar a goetita, a qual é mais resistente a dissolução, em ambientes mais ácidos. Além dos supracitados, vários óxidos-hidróxidos “neo-formados”, incluindo hematita [ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>],

maghemita [ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ] e ilmenita [ $\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$ ] foram observados em agregados microcristalinos em microrganismos acidofílicos em sedimentos afetados por DAM (MANN & FYFE, 1989).

Óxidos-hidróxidos de manganês são observados em alguns locais como produto secundário em rejeitos de rocha e moagem de minérios sulfetados, dentre elas a pirolusita [ $\text{MnO}_2$ ] e pirocroíta [ $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ] (BENVENUTI *et al.*, 2000). Algumas fases menos comuns são encontradas esporadicamente em alguns locais sob influência de DAM, tais como hidrohetaerolita [ $\text{Zn}_2\text{Mn}_4^{3+}\text{O}_8\cdot\text{H}_2\text{O}$ ], encontrada em Montana, EUA; nsutita [ $\gamma\text{-MnO}_2$ ], birnessita [ $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ] e a série ranciéita-takanelita [ $(\text{Ca}, \text{Mn}^{2+})\text{Mn}_4^{4+}\text{O}_9\cdot 3\text{H}_2\text{O} - (\text{Mn}^{2+}, \text{Ca})\text{Mn}_4^{4+}\text{O}_9\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ] em Pinal Creek, Arizona, EUA (HOHELLA *et al.*, 1999; LIND & HEM, 1993). Tais minerais são passíveis de cristalização em pH entre 5 e 7. Logo, em drenagens afetadas por DAM onde as rochas regionais possuem carbonatos, ocorre a neutralização da acidez dos efluentes (aumento do pH), havendo a precipitação de óxidos-hidróxidos de ferro, e com isso, co-precipitando as fases de manganês a jusante da drenagem. A mesma relação da precipitação com o pH foi observado por Hudson-Edwards *et al.* (1996), onde minerais de manganês e chumbo como cesarolita [ $\text{PbH}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ ], coronadita [ $\text{Pb}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}$ ] e woodruffita [ $\text{Zn}, \text{Mn}^{2+}\text{Mn}_3^{4+}\text{O}_7\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ] se encontravam presentes no Rio Tyne, Inglaterra. Com a redução dos valores de pH a jusante, tais minerais desapareceram. A ocorrência de  $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , assim como a cristobalita [ $\text{SiO}_2$ ], foi observada em cavas de mineração, predominantemente como pseudomorfos derivados da biotita.

Os arseniats também são bastante comuns em DAM, principalmente devido a presença na arsenopirita [ $\text{FeAsS}$ ] como fontes primárias de arsênio em depósitos metalíferos. Por muitos anos, o processamento de ouro arsênico envolveu a fusão de concentrados de sulfetos, e as emissões de gases gerados pelo processo foi dispersado na atmosfera. Inovações tecnológicas posteriores levaram a recuperação das emissões gasosas ricas em arsênio, condensando as emissões em arsenolita [ $\text{As}_2\text{O}_3$ ] (BROWN *et al.*, 1990; ASHLEY & LOTTERMOSER, 1999). Contudo, esta fase condensada gerou outro grande problema ambiental devido ao seu descarte. Por exemplo, mais de 200.000 t de  $\text{As}_2\text{O}_3$  são temporariamente estocados em galerias subterrâneas de minas de ouro em Yellowknife, Canadá, o que pode gerar grandes problemas com DAM. Assim com os óxidos de Mn, estes sais precipitam sob influência do pH. Isto foi observado por Juillot *et al.* (1999), em um local próximo a Marseille, França, onde rejeitos do processamento de minérios contendo arsênio contaminaram as águas de escoamento superficial, tornando-a ácida (pH 2.2) e rica em As. Os fluxos interagiram com rochas carbonáticas da região, elevando o pH e precipitando crostas

brancas contendo gipso, pharmacolita [CaHAsO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O], haidingerita [CaHAsO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O] e picropharmacolita [H<sub>2</sub>Ca<sub>4</sub>Mg(AsO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.11H<sub>2</sub>O]. Além destas fases, o autor destaca a escorodita [FeAsO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O], clinoclásio [Cu<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)(OH)<sub>3</sub>] e krautita [MnH(AsO<sub>4</sub>).H<sub>2</sub>O], porém menos abundantes.

### **3.5.5 Bioacumulação e toxicidade dos produtos de DAM: disponibilidade dos metais pesados em ambiente aquático e magnificação na cadeia trófica**

Metais liberados de minas e rejeitos de mineração e, em alguns casos, de eventos naturais como o intemperismo de depósitos minerais, pode prejudicar a biota aquática de determinados corpos d'água (BORGSMANN *et al.*, 2001). Metais estão presentes em ambientes aquáticos em grande variedade de espécies com toxicidade e potencial para bioacumulação. Transformações entre estas espécies dependem de características físico-químicas do corpo d'água, fazendo com os metais sejam mais tóxicos. Por exemplo, o alumínio pode coordenar ou precipitar (reações de hidrólise) como espécies que resultam em súbita mortalidade de peixes próximos a rejeitos de mineração. Outros metais, tais como o mercúrio, pode bioacumular, levando a toxicidade crônica (DOMAGALSKI, 2001). A extensão da bioacumulação e da toxicidade dos metais junto a ambientes naturais são controlados por grande número de fatores, dentre os quais estão o pH, potencial de oxirredução, concentração de carbono orgânico, concentrações e composições de outras espécies dissolvidas, e a composição dos sedimentos presentes no ambiente (WARREN & HAAK, 2001).

Bioacumulação, biomagnificação e assimilação são três termos comumente utilizados para toxicidade de metais. Bioacumulação se refere a como poluentes (metais) entram na cadeia trófica e se acumulam em tecidos biológicos de organismos aquáticos a partir da água, comida, partículas em suspensão e sedimentos (WANG & FISHER, 1999). Logo, bioacumulação envolve o aumento da concentração do metal no organismo em relação aos valores deste metal no ambiente, ou seja, a acumulação em seres vivos de um determinado metal ocorre quando o mesmo é assimilado e estocado no organismo mais rápido do que este pode metabolizar e excretar (MARKICH *et al.*, 2001). O entendimento da dinâmica dos processos de bioacumulação pode ter ramificações importantes na proteção dos seres humanos e outros organismos dos efeitos adversos da exposição aos metais. Além disso, a



bioacumulação é uma justificativa importante no tratamento e regulação dos metais associados a DAM.

Em conjunto com a bioacumulação, têm-se a definição de assimilação, bioconcentração e biomagnificação. Assimilação (*uptake*) descreve a entrada de um poluente no organismo, seja pela respiração, via oral ou absorção pela pele sem considerar o armazenamento, metabolismo e excreção. Bioconcentração é o processo de bioacumulação específica pela qual o poluente no organismo se torna maior do que a concentração do meio em que vive, seja na água, seja no ar. Para peixes e outros animais aquáticos, bioconcentração depois da assimilação pelas guelras ou pela pele (este mais raramente) é sempre o processo mais importante da bioacumulação. Biomagnificação refere-se à tendência do poluente em se concentrar quando passam de um nível trófico para outro. O processo ocorre quando um poluente ou metal se torna altamente concentrado em um ser e, ao ser consumido por outro ser maior, este é biomagnificado no determinado poluente com a ingestão do primeiro.

Águas de ácidas ou alcalinas provenientes de minas comumente contêm altas concentrações de metais dissolvidos e em material particulado. A acidificação de áreas alagadas pode elevar as concentrações de metais e aumentar o potencial de biodisponibilidade em plantas aquáticas e biota de água doce e podem influenciar na assimilação de metais em plantas submersas e expostas ao ar (ALBERS & CAMARDESE, 1993; SPARKING & LOWE, 1998). Concentrações de arsênio em macrófitas de água doce afetadas por efluentes de uma mina de ouro foram examinadas por Dushenko *et al.* (1995). Tais macrofitas eram mais concentradas em arsênio do que os sedimentos, com espécies submersas contendo altos níveis de arsênio do que as macrófitas expostas ao ar. As diferenças foram observadas na forma do crescimento e na habilidade das plantas de excluir arsênio, fazendo com que este aumente em concentração no sedimento. As plantas nos arredores das outras com altas concentrações de arsênio mostraram claras indicações de necrose em suas folhas e reduziu os níveis de micronutrientes, tais como cobre, manganês e zinco em tecidos das raízes.

Metais como ferro, cobre, cádmio, cromo, chumbo, mercúrio, selênio e níquel podem produzir espécies reativas com oxigênio, resultando em peroxidação de lipídios, danificação do DNA, diminuição de sulfidrilas e homeostase do cálcio (STOHS & BAGCHI, 1995). A toxicidade promovida pela oxidação destes metais geralmente envolvem sintomas de neurotoxicidade e hepatotoxicidade. Reações envolvendo metais podem ser influenciadas por reações de oxi-redução, quais podem ocorrer em ambientes aquático impactados por efluentes de mineração. Espécies que contêm mais de um estado de oxidação em águas naturais são

mais móveis e reativos e exibirão diferenças de toxicidade (AHMANN *et al.*, 1997; BROWN *et al.*, 1999a,b; WARREN & HAAK, 2001). Dependendo das concentrações dos metais que entram no ambiente, maiores são os produtos da oxidação destes, o que causa respostas da toxicidade para a biota aquática.

O ferro é um elemento essencial para sistemas metabólicos, mas a toxicidade das soluções ricas neste metal pode se desenvolver em peixes e na demais biota aquática. A toxicidade do ferro tem ocorrido em plantas aquáticas expostas altas concentrações em águas subterrâneas (LUCASSEN *et al.*, 2000). As espécies de ferro podem também afetar o desempenho das guelras dos peixes através da acumulação. Em descargas de efluentes de mina, espécies sulfatadas e óxido-hidróxido de ferro precipitam no epitélio da guelra, resultando em entupimento e danificação, além da diminuição da área de superfície, o que aumenta a distância de difusão para a respiração (DALZELL & MACFARLANE, 1999). Este tipo de efeito da toxicidade do ferro é semelhante ao do alumínio nestes indivíduos (CAMILLERI *et al.*, 2003).

Arsênio em ambientes aquáticos é mais concentrado em sedimentos e água intersticial do que na parte superior da coluna d'água (AHMANN *et al.*, 1997; WILLIANS, 2001). As formas mais abundantes de arsênio são o arsenato [As (V)] e arsenito [As (III)], porém, formas metiladas podem ocorrer em ambientes impactados por efluentes de minas (ácido metil-arsênio e ácido dimetil-arsênio – SMEDLEY & KINNIBURGH, 2002). A principal trajetória da toxicidade do arsênio é através da sua exposição à dieta dos peixes no sedimento e material em suspensão, seguido pelo consumo humano. A exposição ao arsênico é o principal fator de doenças carcinogênicas e outras doenças em humanos. Sintomas de exposição crônica em humanos incluem hiperqueratose, hiperpigmentação, doenças de pele e arteriosclerose periférica. Apesar da bioacumulação do arsênio em peixes para consumo, a água é a trajetória principal para a exposição do arsênio para humanos (WILLIANS, 2001).

A especiação de mercúrio é dependente da disponibilidade de oxigênio, pH e condições dominantes redox, e este metal pode se apresentar como mercúrio metálico ( $\text{Hg}^0$ ) ou em outras fases ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{HgCl}_2$ ) associados a ambientes redutores anóxicos. Sob estas condições, o mercúrio pode ser considerado relativamente insolúvel e menos tóxico para biota. Sob condições mais oxidantes, como subprodutos de calcinação (tratamento do minério), o mercúrio pode formar sulfatos e oxicloretos. Além disso, sulfato-redução por bactéria pode causar metilação do mercúrio dissolvido (RYTUBA, 2000). A metilação do mercúrio e adsorção de mercúrio e metil-mercúrio em óxidos-hidróxidos de ferro são

processos importantes os quais controlam o destino e o transporte das espécies de mercúrio em águas impactadas por DAM contendo mercúrio. Os mecanismos primários de controle da acumulação de metil-mercúrio e mercúrio inorgânico em cadeias tróficas aquáticas não são suficientemente entendidos, mas é especulado que bactérias em ambientes sedimentares anóxicos, associados com a redução do  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{S}_2^{2-}$ , são responsáveis (DOMAGALSKI, 2001; RYTUBA, 2000). A formação de metil-mercúrio em sedimentos e material particulado em suspensão tem o potencial para aumentar a bioacumulação ao longo de todos os níveis tróficos, resultando no aumento da biomagnificação na cadeia alimentar. Concentrações de mercúrio em peixes são determinadas pela concentração do metil-mercúrio na base da cadeia alimentar, a qual é governada pela química da água, pH e concentrações de cloreto (MASON *et al.*, 1996).

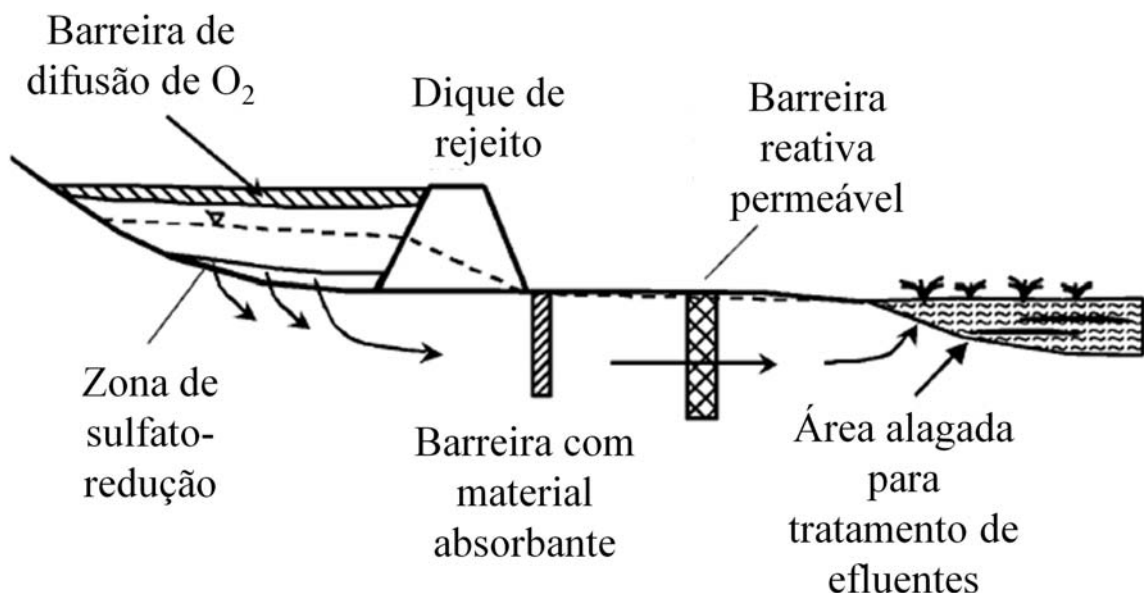
A acumulação de metil-mercúrio em peixes é a consequência da maior eficiência da transferência trófica de metil-mercúrio do que mercúrio inorgânico. Por exemplo, concentrações de metil-mercúrio em fitoplâncton são acumuladas no citoplasma das células, e sua assimilação pelo zooplâncton é quatro vezes mais eficiente do que ocorre com mercúrio inorgânico, o qual é ligado às membranas celulares (MASON *et al.*, 1996). A toxicidade do metil-mercúrio é alta devido a sua grande estabilidade e sua afinidade por compostos à base de lipídios e, além disso, tem propriedades iônicas que aumentam a habilidade de penetrar em membranas celulares de organismos. Isto é possível devido ao metil-mercúrio ser solúvel em lipídios, podendo, então, transpor a barreira sangue-cérebro. Esta penetração pode atingir o sistema nervoso central de muitos vertebrados pela sua concentração no cerebelo e no córtex cerebral, ligando-se fortemente a grupos sulfidrila. O desenvolvimento do feto pode correr risco com a presença de metil-mercúrio, pois este pode transpor a barreira da placenta (DOMAGALSKI, 2001; US EPA, 2000).

### **3.5.6 Métodos mais comuns de remediação e prevenção de DAM**

A degradação extensiva das águas de superfície por efluentes de minas abandonadas e rejeitos de mineração de depósitos sulfetados tem feito do tratamento de seus efluentes imperativos em vários distritos mineiros no planeta. Devido à degradação dos recursos hídricos de superfície, obviamente que o primeiro passo seria a remediação dos mesmos. Entretanto, a prevenção da oxidação de rejeitos de minas sulfetadas e o tratamento da

contaminação da água subterrânea têm se tornado áreas ativas de pesquisa na reabilitação de minas desde os anos 80.

Um entendimento dos processos geoquímicos e hidrológicos que resultam na liberação de produtos da oxidação de sulfetos conduz ao desenvolvimento e implementação de várias tecnologias de remediação em muitas áreas de minas. Dentre as várias estratégias de remediação desenvolvidas para áreas de minas, as mais comuns são: 1) a recepção e tratamento da água de superfície e/ou subterrânea contaminada; 2) a colocação de barreiras físicas (coberturas) em lagoas de rejeito e pilhas de rejeito de rocha para a prevenção do ingresso do oxigênio ou infiltração de águas pluviais; 3) tratamento passivo da água contaminada utilizando áreas alagadas artificiais (*wetlands*); 4) tratamento de água subterrânea contaminada utilizando barreiras reativas permeáveis ou outro tipo de remediação *in situ*. A remediação da área contaminada pode ser aplicada com uma destas estratégias ou as integrando. A seleção da tecnologia apropriada depende das condições da área, da mineralogia dos rejeitos e da amplitude da oxidação de sulfetos. A Figura 14 ilustra a utilização destas técnicas de remediação.



**Figura 14 – Ilustração esquemática de diques de rejeito combinado a métodos de remediação, incluindo a cobertura para prevenir a entrada de  $O_2$  e água; mistura *in situ* para estabilização geoquímica do rejeito; barreira reativa permeável em aquíferos para tratar drenagens em sub-superfície; e áreas alagadas para tratamento de drenagem ácida (modificado de BLOWES *et al.*, 2003).**

A recepção e tratamento de águas contaminadas por DAM é o método mais comum de remediação de rejeitos de minas sulfetadas. Em muitos locais, a água é coletada de lagos e valas e transportada para centros de tratamento. O procedimento mais comum para o início do tratamento é através da neutralização do pH ácido usando cal, com subsequente precipitação de metais junto a lama de hidróxidos de ferro neo-formados. Desde a década de 90, avanços substanciais foram feitos na eficiência do tratamento, particularmente no desenvolvimento de sistemas de lamas de alta densidade, as quais removem grandes quantidades de metais dissolvidos e produz baixos volumes de rejeitos desta lama. Tais rejeitos podem ser descartados em instalações apropriadas ou podem ser co-descartadas com rejeitos da mineração (AL *et al.*, 1996; ZINCK, 1999).

A construção de barreiras físicas tem sido aplicada para evitar a entrada do oxigênio em pilhas e tanques de rejeito sulfetado. O oxigênio penetra nestes rejeitos em movimentos de descida e subida no meio poroso. Limitando o transporte de O<sub>2</sub> nos rejeitos, também limita a extensão da oxidação do material sulfetado e a taxa de liberação do contaminante. As barreiras mais comuns são as coberturas dos rejeitos com água, a qual pode limitar o transporte de oxigênio devido ao seu baixo coeficiente de difusão; colocação de coberturas compostas por material pedológico, o qual mantém alto grau de saturação e baixa difusão da fase gasosa; e coberturas sintéticas, as quais podem manter baixas taxas de transporte de oxigênio. Além destas coberturas, podem-se adicionar coberturas de materiais que consomem oxigênio, tais como material lenhoso (matéria orgânica vegetal) (JOHNSON *et al.*, 2000; MAYER *et al.*, 2002).

Áreas alagadas artificiais têm sido utilizadas desde a década de 50 (HEDIN & NAIM, 1994). O interesse em utilizar tais áreas alagadas para a remediação de DAM vem de suas características de filtrar a matéria orgânica, assim como reduzir o material particulado em suspensão; reduzir a demanda biológica de oxigênio (DBO); remover o estoque de nutrientes e metais pesados; e sua capacidade natural de tamponar o pH da água (MACHEMER & WILDEMAN, 1992; GREENWAY & SIMPSON, 1996; HSU & MAYNARD, 1999). Se devidamente desenhado e mantido, áreas alagadas artificiais resultam no melhoramento da qualidade da DAM. Os mecanismos que promovem a neutralização da acidez e retenção dos metais incluem a dissolução de minerais carbonáticos, formação e precipitação destes metais como hidróxidos e sulfetos, sulfato-redução por microorganismos, complexação de metais por carbono orgânico, capacidade de troca iônica e assimilação direta pelas plantas (BENDELL-YOUNG & PICK, 1996).

Barreiras reativas permeáveis são utilizadas para tratamento e prevenção de DAM em aquíferos. Os sistemas são construídos pela escavação de uma porção do aquífero, mais precisamente entre a área dominada pela DAM e a parte do aquífero a ser protegida. O preenchimento desta escavação seria uma mistura permeável composta por componentes reativos (BLOWES *et al.*, 2000). As misturas designadas ao tratamento de águas de DAM podem ser carbono orgânico provindo de tratamento de esgotos municipais, matéria orgânica vegetal, subprodutos da manufatura de papel (BLOWES *et al.*, 1994; BENNER *et al.*, 1999), ferro zero-valente (BLOWES *et al.*, 2000), carbonatos e materiais absorvantes a base de fósforo (CONCA *et al.*, 2002). Misturas reativas contendo carbono orgânico são designadas a suportar sulfato-redução por bactérias e precipitação de sulfetos metálicos (COCOS *et al.*, 2002). Sulfato-redução por bactéria oxida carbono orgânico utilizando  $\text{SO}_4$  como acceptor de elétrons, gerando, então,  $\text{H}_2\text{S}$  e liberando carbono inorgânico dissolvido. O  $\text{H}_2\text{S}$  produzido pela sulfato-redução combina com os metais dissolvidos para formar sulfetos metálicos. Estes metais produzidos são estáveis abaixo do lençol freático em barreiras reativas. A redução do sulfato também libera carbono inorgânico dissolvido, o qual neutraliza o pH e favorece a precipitação de carbonatos, tais como siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) e rodocrosita ( $\text{MnCO}_3$ ) (WAYBRANT *et al.*, 2002).

### **3.5.7 DAM em mineração de carvão no sul do Brasil: um breve histórico das minas de Santa Catarina**

A lavra de carvão em Santa Catarina teve início no final do século XIX conduzida por empresa de origem britânica. Dada a baixa qualidade do produto, o desenvolvimento da indústria não foi expressivo (KOPE & COSTA, 2008). A Primeira Guerra Mundial permitiu, num primeiro momento, um crescimento da produção de carvão na região incentivando o ingresso de empresas nacionais, algumas das quais em atividade até o presente momento, entre elas destacaram-se a Companhia Carbonífera Urussanga (1918) e a Companhia Carbonífera Próspera (1921). Posteriormente, no Governo de Getúlio Vargas, foi implementada a Companhia Siderúrgica Nacional (CSN, 1946). Além dessas empresas, pequenos produtores dominaram as atividades no período 1940-1960. A partir de 1970, o número de empresas em atividade foi reduzido a onze, a maioria pertencente a empresários locais. Nesse período, a crise do petróleo, em 1973, favoreceu o desenvolvimento da lavra de carvão até o início da década de 90, quando a desregulamentação do uso do carvão provocou

uma crise nas atividades de mineração. As perspectivas para o século XXI não estão ainda definidas claramente e dependem fundamentalmente do papel que o carvão poderá assumir na matriz energética brasileira. No ano de 2005, foram produzidos cerca de 7.808.000 toneladas de carvão, sendo o maior produtor a empresa Carbonífera Criciúma, com cerca de 1.374.513 toneladas, seguida das empresas Cooperminas (1.146.043 t), Catarinense (1.089.072 t) e Metropolitana (1.059.492 t) e juntas são responsáveis por cerca de 60 % da produção do Estado (DNPM, 2006).

A Bacia Carbonífera do Sul de Santa Catarina possui uma área aproximada de 1.625 km<sup>2</sup> (Figura 15), dos quais cerca de 490 km<sup>2</sup> foram diretamente impactados pela atividade carbonífera. Estas três bacias hidrográficas da região carbonífera (Tubarão, Urussanga e Araranguá), que juntas perfazem cerca de 10.000 km<sup>2</sup>, apresentam um conjunto de 786 km de rios contaminados por drenagem ácida, 115 depósitos de rejeitos pirítico-carbonosos e 77 lagoas ácidas (KREBS & POSSA, 2008). Tais índices devem-se, em grande parte, à herança de um século de mineração sem projetos acompanhados de um planejamento mínimo voltado ao controle dos impactos desta atividade sobre o seu meio ambiente, justificadamente pela inexistência de recursos técnicos aplicáveis. Além disso, a total descapitalização do setor por conta dos fatores antes comentado obrigou as empresas a deixarem de lado todos os projetos de desenvolvimento tecnológico e ambiental, pelo menos até a recuperação econômica das mesmas.

Segundo SEDUMA (1997), a área correspondente à região carbonífera é um dos pontos considerados mais críticos no estado em relação à disponibilidade hídrica e à qualidade das águas, pois cerca de 2/3 dos seus rios encontram-se poluídos. Nesta área, concentram-se, além da mineração de carvão, diversas atividades, tais como cerâmica de revestimento e estrutural, indústria metal-mecânica, curtume e agroindústria. A Tabela 6 mostra valores médios anuais (de 2001 a 2006) dos componentes de DAM gerada pela Carbonífera Criciúma (SCHINEIDER, 2008).

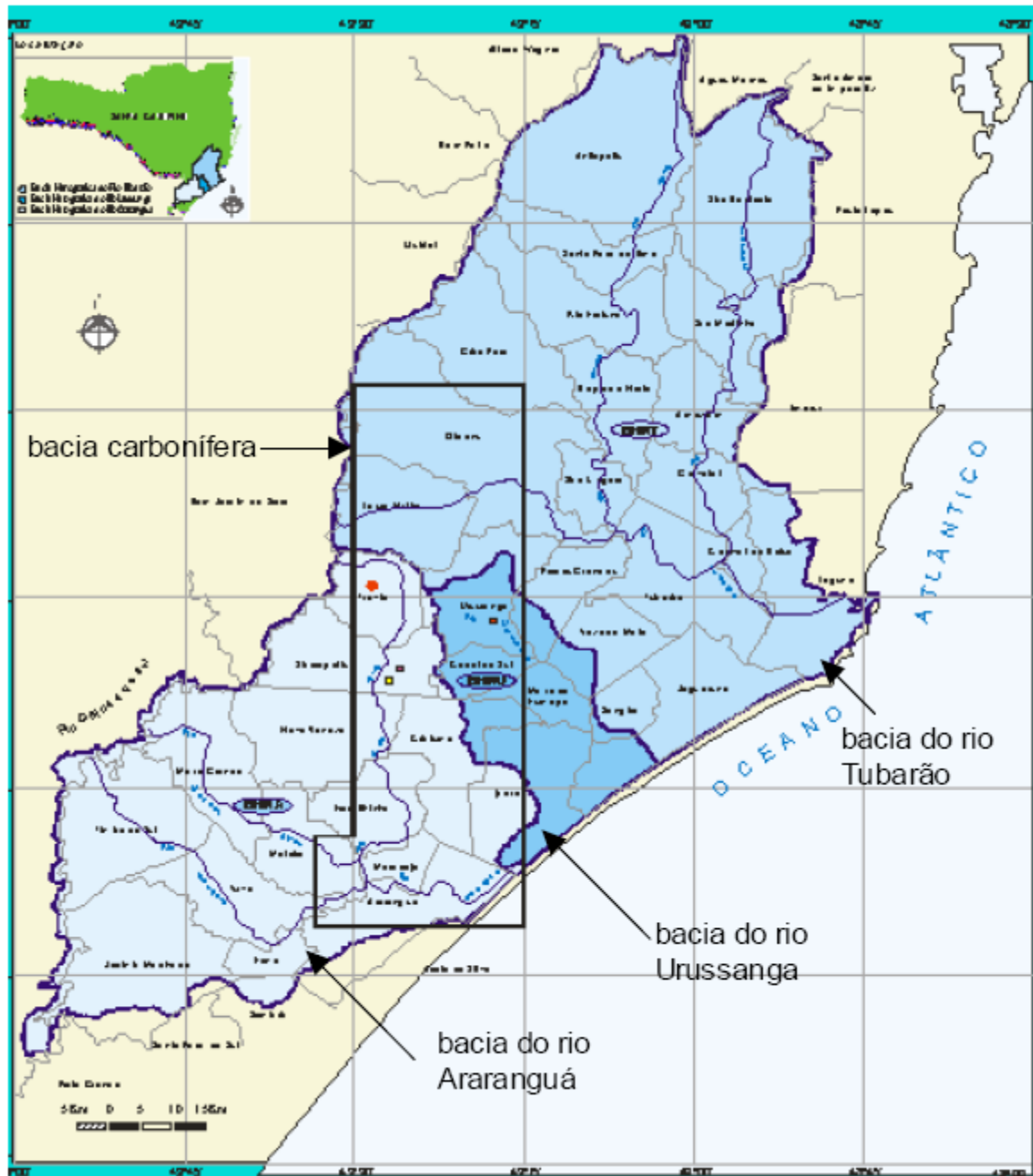


Figura 15 - Localização da bacia carbonífera em relação às bacias hidrográficas dos rios Araranguá, Urussanga e Tubarão.



**Tabela 6 – Média anual dos principais componentes (mg.l<sup>-1</sup>) da DAM gerada pela Carbonífera Criciúma entre os anos 2001 e 2006 (SCHNEIDER, 2008).**

Ano	pH	Fe (Total)	Al	Mn	Zn	Cu	SO <sub>4</sub>	Sólidos Totais
2001	3,22	21,56	16,76	4,73	1,14	0,04	1221,67	2408,00
2002	3,00	39,10	15,76	4,82	1,68	0,03	1254,91	2316,18
2003	3,20	95,70	31,27	6,35	2,13	0,08	1492,52	2531,50
2004	2,95	33,68	13,84	3,81	0,18	0,08	1062,50	1464,60
2005	2,94	47,35	23,46	3,80	1,62	0,04	1271,42	2251,50
2006	2,86	60,37	37,83	4,57	1,85	0,05	1330,60	2245,83

A degradação ambiental, em especial o comprometimento dos recursos hídricos, motivou o Ministério Público Federal a mover, em janeiro de 2000, uma ação pública cuja sentença condenou solidariamente a União, o Estado de Santa Catarina e as carboníferas a promoverem a recuperação ambiental da área atingida pela extração de carvão. Em 2006, as carboníferas firmaram com a FATMA (Fundação do Meio Ambiente) um Termo de Ajuste de Condutas (TAC) visando a estabelecer as obrigações mínimas a serem cumpridas por cada uma delas de forma a possibilitar a adequação legal de suas atividades de mineração. Dentre essas obrigações, as carboníferas se comprometeram a implantar um Sistema de Gestão Ambiental (SGA) em suas respectivas unidades mineiras.

Logo, a implantação do sistema de tratamento da DAM a partir da usina de beneficiamento, incorpora os princípios de uma estação convencional para tratamento primário de efluentes. Estes princípios envolvem as misturas de reagentes, processos de aeração, floculação e decantação, todos desenvolvidos em instalações para beneficiamento do carvão mineral. Os efluentes gerados compreendem o conjunto das águas drenadas do subsolo, as quais, juntamente com as águas de escoamento superficial e de lixívia drenada nos depósitos de rejeitos, são captadas e direcionadas para adução à usina de beneficiamento. A implantação do sistema de tratamento da DAM a partir da usina de beneficiamento incorpora os princípios de uma estação convencional para tratamento primário de efluentes. Tais princípios envolvem as misturas de reagentes, processos de aeração, floculação e decantação, todos desenvolvidos em instalações para beneficiamento do carvão mineral (SCHNEIDER, 2008).

Com as medidas de tratamento de efluentes adotados por grande parte das minerações, a exemplo da Carbonífera Criciúma, a composição do efluente líquido passou a ser muito menos impactante (Tabela 7).

**Tabela 7 - Média anual dos principais componentes ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) da DAM após o tratamento do efluente emitido pela Carbonífera Criciúma entre os anos 2001 e 2006 (SCHNEIDER, 2008).**

Ano	pH	Fe (Total)	Al	Mn	Zn	Cu	SO <sub>4</sub>	Sólidos Totais
2001	6,69	0,75	0,25	4,78	0,18	<0,01	1392,91	2724,07
2002	6,82	0,53	0,96	3,05	0,13	<0,01	1440,18	2540,64
2003	6,75	0,24	0,14	2,38	0,22	0,27	1441,72	2679,04
2004	6,65	0,38	0,02	0,73	0,03	0,20	1431,25	1587,10
2005	6,79	0,21	0,87	0,78	0,04	0,01	1441,69	2507,93
2006	6,23	0,13	0,64	0,20	0,06	0,02	1212,98	2487,67

Considerando a diferença do teor em metais presentes na DAM (Tabela 6) em relação ao efluente liberado (tratado, Tabela 7) e considerando a vazão anual de aproximados 2,76 milhões de metros cúbicos de efluentes tratados, calculam-se um abatimento anual equivalente a 166 toneladas de ferro, 100 toneladas de alumínio e 12 toneladas de manganês. Nesta evolução, há destaque para a redução dos teores médios do Mn no efluente descartado, o qual persistia com valores mesmo no efluente tratado nos anos de 2001, 2002 e 2003. Isto se deve ao ajuste do pH, haja vista a dissolubilização do Mn em pH mais elevados, razão pela qual a dosagem dos reagentes é controlada pela faixa de pH entre 8,5 e 9,0. A partir desta faixa, as emissões passaram a teores sempre abaixo de  $1 \text{ mg.l}^{-1}$ .

### 3.6 A TOXICIDADE DO ALUMÍNIO

Desde 1886, o alumínio começou a ser utilizado em larga-escala e seu consumo tem crescido enormemente, se tornando foco da maioria das indústrias. Em muitas nações o Al é produzido e consumido em grandes quantidades, sendo que o Brasil produz em torno de 762.000 t.ano<sup>-1</sup> (CASARINI *et al.*, 2001). Poucos estudos sobre a toxicidade do Al foram realizados até o final do século 19 e com o passar dos anos, a exposição a este metal continuaria sendo considerado um problema minoritário. Em um artigo publicado na década de 50, Campbell *et al.* (1957) expressou o primeiro interesse sobre o risco a saúde humana apresentado pelo Al. A literatura base utilizada neste artigo foi publicada para o desenvolvimento de métodos analíticos de confiança para as leituras de Al.

Análises dos riscos apresentados por certas formas de exposição do Al para humanos animais e plantas têm se mostrado bem difícil. Alumínio é altamente abundante no ambiente e representa 8 % da crosta terrestre, com apenas o oxigênio e o silício o excedendo em quantidade, sendo, então, o metal mais abundante. Entretanto, Al é complexado em minerais que ocultam sua abundância e, surpreendentemente, a concentração nos oceanos é menor que 1µg.l<sup>-1</sup>. A maioria das águas naturais também tem baixos teores de Al; qualquer Al<sup>3+</sup> é depositado nos sedimentos como hidróxido. Com o aumento da acidez de águas naturais e solos é que o Al pode ser um problema para biota (aquática e terrestre) e para seres humanos (SPARKLING & LOWE, 1998).

A fitotoxicidade do alumínio é um dos maiores problemas na agricultura, a qual limita a produtividade do plantio, que é de aproximadamente 30% da área ocupada pelos homens no planeta. A falta de um traçador de alumínio apropriado para este problema limita a compreensão dos mecanismos de transporte do Al em solos e plantas (KOCHIAN & JONES, 1997).

Em ambientes aquosos ácidos, o alumínio se mostra tóxico para peixes, anfíbios e fitoplâncton (DRISCOLL & SCHECHER, 1969; BIRGE, 1978; POLEO, 1995) e é geralmente mais tóxico entre pH 4,4 e 5,4, com sua toxicidade máxima ocorrendo entre pH 5,0 e 5,2 (CAMPBELL *et al.*, 1983; KLÖPPEL *et al.*, 1990). O alumínio é o 6º metal mais tóxico para esses animais, atrás apenas do mercúrio, cobre, zinco, cádmio e estanho (EXLEY

*et al.*, 1991; PÓLEO, 1995; PÓLEO *et al.*, 1997; VUORINEN *et al.*, 1999). A toxicidade do alumínio é devida primeiramente aos efeitos da osmoregulação nas guelras dos peixes. A diferença de pH entre as águas acidificadas e as guelras dos peixes, as quais possuem faixa de pH próximas a neutralidade, fazem com que o Al seja precipitado nas guelras, impedindo, assim, a assimilação de oxigênio da água, levando tais indivíduos a morrerem por asfixia (McDONALD *et al.*, 1989; BAIRD, 1998). As espécies de Al mais tóxicas são as monoméricas  $[Al(OH)^{2+}$  e  $Al(OH)_2^+$ ], as quais têm maior reação com a superfície de membranas de organismos aquáticos do que formas poliméricas e orgânicas de Al (BAIRD, 1998; CAMILLERI *et al.*, 2003). Além das guelras, o alumínio se apresenta em concentrações ínfimas no sangue e órgãos internos. Os efeitos prejudiciais do Al tem sido bastante estudados em espécies de clima temperado (PEURANEN *et al.*, 2002) onde, inclusive, os mecanismos de ação desse metal já estão bem estabelecidos. Em climas tropicais, entretanto, pouco se sabe sobre os efeitos fisiológicos do Al sobre os peixes (BARCAROLLI & MARTINEZ, 2004), sendo necessários estudos com espécies neotropicais.

Apesar da abundância do Al no ambiente, este é presente em relativamente pequenas quantidades em humanos saudáveis. Normalmente a concentração total de Al em humanos sadios é menor que 30 mg. Entretanto, em certas condições clínicas, tais como problemas renais crônicos, especificamente a hiperalbuminemia pode ocorrer, produzindo concentrações de Al no sangue que possuem efeitos neurotóxicos. Tais concentrações de Al se assemelham a concentrações de chumbo (Pb) no sangue, quando em exposições excessivas a este (SAVORY *et al.*, 2002).

Dentre as doenças neurodegenerativas ligadas ao Al, o Mal de Alzheimer é o mais corriqueiro e divulgado por órgãos de pesquisas. O Mal de Alzheimer é caracterizado pela presença de agregados protéicos entre os neurônios que impedem a atividade sináptica e também resultam na perda de neurônios. Estas características neuropatológicas são, obviamente, importantes eventos para o diagnóstico da doença, contudo, estas podem representar indícios tardios de um processo anterior (CAMPBELL, 2006).

Poucas hipóteses relativas à patogênese de uma doença têm causado tantas controvérsias como a ligação do Al com o mal de Alzheimer, e é sábio dizer que a maioria dos neurologistas, neuropatologistas ou neurocientistas, em geral, não consideram o Al o maior responsável pela patogênese desta doença. Os principais fatores que fazem disto um assunto controverso são a alta incidência do Mal de Alzheimer e a falta de um mecanismo bem aceito para a causa da desordem neurológica (BECARIA *et al.*, 2002). Três são os

argumentos que convenceram os cientistas a rejeitar a hipótese do Al. A primeira seria que pacientes com hiperalbuminemia, os quais resultam em tratamentos com hemodiálise, não apresentaram sintomas patológicos consistentes de Alzheimer. A segunda foram resultados de pesquisas de epidemiologistas que falharam na tentativa de buscar conclusões sobre a ligação do Al com a neurodegeneração, ou seja, não acharam Al em tecidos cerebrais (DOLL, 1993). O terceiro argumento lança dúvida sobre a falha na detecção de Al em placas neuríticas em pacientes com Alzheimer, logo, concluíram enfaticamente que não havia ligação do Al com a doença (LANDSBERG *et al.*, 1992).

Entretanto, Savory *et al.* (2002) rebatem dois dos argumentos antes mencionados. Para o segundo argumento seria que estas pesquisas levaram em consideração apenas a exposição humana ao Al no ambiente, excluindo experimentos em animais e investigações bioquímicas. Poucos estudos neurocomportamentais envolvendo a ingestão do Al foram realizados com animais (cobaias). Os resultados destes estudos sugeriram que o Al pode causar deficiência de aprendizagem e memória. Esta é uma evidência circunstancial para a associação do Al com o Alzheimer e outras doenças neurodegenerativas. Para o terceiro argumento seria que as técnicas analíticas aplicadas para a detecção do Al não são suficientemente sensíveis, limitando os valores do trabalho.

Muito dos dados que associam a exposição ao Al ao Mal de Alzheimer foram derivados de estudos epidemiológicos de Al em águas de abastecimento. A ampla maioria das investigações publicadas foi realizada por Martyn & Pippard (1988) e Martyn *et al.* (1989). Num estudo em 88 distritos (condados) do Reino Unido, estas investigações indicaram um aumento de 50% de risco da doença em distritos onde a concentração média de Al na água foi maior que  $111 \mu\text{g.l}^{-1}$ , quando comparadas a regiões onde a concentração de Al era menor que  $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Dados epidemiológicos deste tipo são difíceis de confirmar, visto que a doença não possui tantos dados disponíveis desta natureza, fazendo com que o diagnóstico da doença seja errôneo.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DAS ÁGUAS DAS CAVAS DE EXTRAÇÃO DE AREIA E DETERMINAÇÃO DE POSSÍVEIS FONTES PARA SEUS COMPONENTES

A caracterização geoquímica das águas em questão foi realizada em quatro lagoas (cavas) de extração de areia no período de novembro de 2003 a novembro de 2005, havendo um total de 14 amostragens. Foi verificado que as águas são bastante diluídas (baixa condutividade elétrica), com baixos valores de pH (atingindo valores  $< 4$ ) e altas concentrações de sulfato e alumínio.

As concentrações de  $\text{SO}_4$ , Al, Fe, Mn e  $\text{SiO}_2$  estão relacionados com a acidez, a qual controla a disponibilidade de tais componentes nas águas. A mesma é responsável pela solubilidade das fases minerais que contêm os mesmos (como óxidos-hidróxidos para Fe e Mn). Além disso, os baixos teores de Fe e Mn podem estar relacionados à formação de colóides orgânicos nestas lagoas. Por outro lado, a sílica se apresenta na fase coloidal, devido aos valores de pH, na forma de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  e é responsável pela disponibilidade do Al da coluna d'água através da formação dos hidroxialuminossilicatos.

A fonte dos elementos analisados se encontra na própria litologia da bacia, com os cátions maiores (Ca, Mg, Na, K e Al) originados da dissolução de aluminossilicatos, tais como feldspatos, micas e argilo-minerais. Contudo, o Na, por ter valores acima de  $20 \text{ mg.l}^{-1}$ , pode indicar fonte externa, tal como aerossol marinho (a região se encontra a menos de 20 km da Baía de Sepetiba), assim como o Cl, ou em sedimentos de proveniência marinha da formação Piranema (GÓES, 2004). Fe e Mn podem se originar principalmente dos sedimentos de ambientes redutores, os quais são fontes do  $\text{SO}_4$  e da acidez das águas analisadas.

Os resultados alcançados nesta etapa da tese determinam as características da água das cavas de extração de areia e dessa forma são analisados e apresentados na publicação intitulada “*Hydrogeochemistry of sand pit lakes at Sepetiba Basin - Southeastern Brazil*” apresentada no periódico *Water, Air and Soil Pollution* (Qualis CAPES: A2), 2008. 189: 21-36, Springer. DOI: 10.1007/s11270-007-9550-6, conforme observado a seguir.

# Hydrogeochemistry of Sand Pit Lakes at Sepetiba Basin, Rio de Janeiro, Southeastern Brazil

E. D. Marques · S. M. Sella · W. Z. de Mello ·  
L. D. Lacerda · E. V. Silva-Filho

Received: 21 April 2007 / Accepted: 20 October 2007 / Published online: 20 November 2007  
© Springer Science + Business Media B.V. 2007

**Abstract** Four sand pit lakes, at the Rio de Janeiro Sand Mining District, were monitored from November 2003 to November 2005, in order to characterize their hydrogeochemistry aiming to provide information to their possible use as fishponds at the end of mining activities. The results show diluted waters (low electrical conductivity) with low pH (<4) and relatively high sulfate and aluminum concentrations. The major water components (in particular Fe, Mn, SiO<sub>2</sub>, Al and SO<sub>4</sub>) are related to water acidity, since it controls solubility of aluminum silicate minerals and Mn and Fe oxides. Fe, Mn and Al availability in these waters are probably associated to organic colloids formation. On the other hand, the SiO<sub>2</sub> content, as well as the decrease of sand mining in rainy season, may partially

control Al availability by the formation of hydroxi-aluminum silicates. These geochemical processes together with the interruption of sand mining in the rainy season and the dilution of sand pit lakes water by rainwater can support the use of these pit lakes as fishpond for aquaculture.

**Keywords** Hydrochemistry · Metal availability · Acidic water · Sand pit lakes

## 1 Introduction

Pit lakes, as defined in the ore mining industry, refer to artificial lakes originated by the mining activity, differing from natural lakes by the small diameter to depth ratio (Ramstedt et al. 2003). These lakes are usually associated with acidic waters since most metal ores are commonly in the form of sulphide minerals (Davis and Ashenburg 1989; Davis et al. 1996; Pellicori et al. 2005; Davis et al. 2006), therefore resulting in peculiar hydrochemical environments. These acidic waters could release trace metals to the water column, which are highly toxic to biota, depending on the geological setting of a given region. The most documented cases of water bodies contamination by pit lake acidic waters are from acid mine drainages (AMD), which are responsible for river and groundwater contamination by trace metals in many mining districts in the world (España et al. 2005; Lin et al. 2006; Saria et al. 2006).

---

E. D. Marques · W. Z. de Mello · L. D. Lacerda ·  
E. V. Silva-Filho (✉)  
Departamento de Geoquímica, Instituto de Química,  
Universidade Federal Fluminense,  
24020-007 Niterói, Brazil  
e-mail: geoemma@vm.uff.br

S. M. Sella  
Departamento de Química Analítica, Instituto de Química,  
Universidade Federal Fluminense,  
24020-007 Niterói, Brazil

L. D. Lacerda  
Instituto de Ciências do Mar,  
Universidade Federal do Ceará,  
60165-081 Fortaleza, CE, Brazil

The present paper shows the hydrochemistry of sand pit lakes in Sepetiba basin, a Quaternary sedimentary basin with a great potential for sand mining. The geological history of this region resembles ancient environments of mangrove and brackish water swamps (Berbert 2003), which give conditions to the accumulation of organic matter and sulphide species formation, mainly pyrite (Lacerda 1998). Therefore, the pit lakes formation by sand mining in Sepetiba basin suggests similar features to those occurring in ore pit lakes characterized by acidic waters.

Since the end of the 1960s, the Seropédica-Itaguaí Sand Mining District, located in Sepetiba basin, became the main sand supplier (about 70%) for the civil construction in the Metropolitan Region of Rio de Janeiro. Nowadays, approximately 80 sand mining operations take place in that district. The sand extraction process consists in the removal of surface sedimentary layers (with a quartz-feldspatic composition), exposing the groundwater to surface (Piranema aquifer) and filling up the holes left behind. Opposite to ore mining processes, where the dewatering systems are used to remove water from surrounding aquifers to allow mining to proceed (Eary 1999), in the sand pits the water table rising facilitates hydraulic removal of the sediments.

Despite sand mining having an important economic role for civil construction in the metropolitan region of Rio de Janeiro, this activity generates negative impacts on the quality of the water supply to the peripheral areas of Seropédica and Itaguaí cities, where groundwater is the main water source to the population. Sand extraction culminates in the water table drawdown and exposing the groundwater surface to contamination by fuel oil from dredges and domestic and industrial effluents, resulting in groundwater quality degradation (Berbert 2003).

Sand pit lakes, as in ore mining, are left behind when this activity is finished. Studies are in progress to give a useful destination to these artificial lakes, such as fishpond for aquaculture. Fish aquaculture has been one of the activities most suitable for economical remediation of mining liabilities in many abandoned mining site in Brazil and other parts of the tropics, where extensive artisan farming practice is an important source of income to local populations (Waserman et al. 2007). Possible constraints to the utilization of mining lakes as fishponds are related to

poor water quality, which may select the better species to be farmed and the potential transfer of existing pollutants through fish consumption to humans. Therefore, the aim of this work is to characterize the water chemistry of the sand pit lakes, identifying the sources of the present components and describe the dominant hydrogeochemical processes occurring due to pit lakes opening, in order to access their potential usefulness as fishpond and the possibility of pollutant transfer through fish consumption.

## 2 Study Area

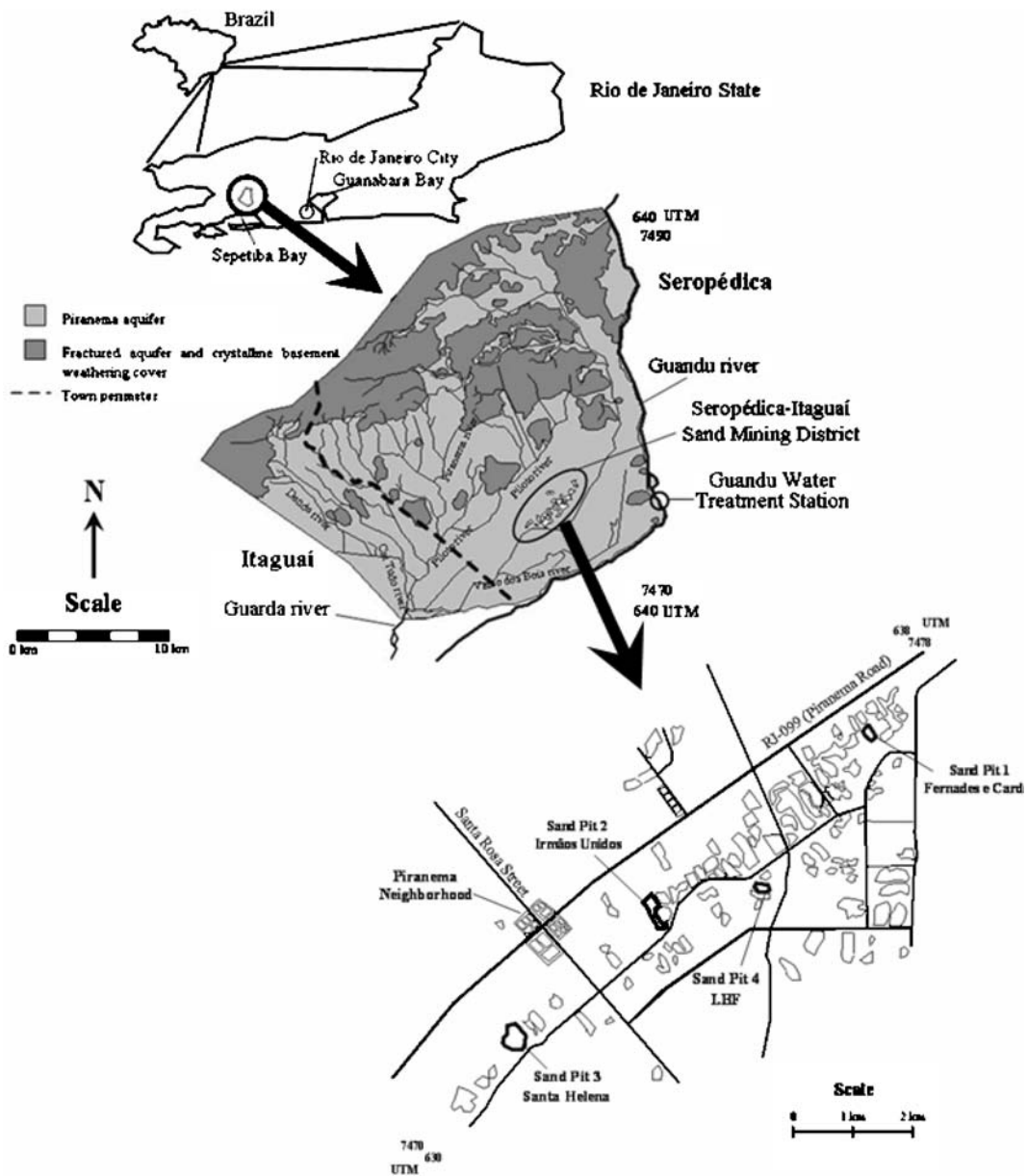
The Sepetiba Sedimentary Basin occupies an area of about 4% of the Rio de Janeiro State and its main tributary is the Guandu River, which is originated in Serra do Mar Mountains. The Guandu drainage basin occupies about 2,000 km<sup>2</sup>, of which 90% is formed by alluvial plain deposits (SEMA 1996). The study area (Fig. 1) lies within this plain and is located at the horizontal UTM coordinates (North 7,470,000; 7,478,000) and vertical UTM coordinates (East 630,000; 638,000).

The Guandu River is the main potable water supply to the Rio de Janeiro Metropolitan Region. It receives waters from the Paraíba do Sul River by transposition and flows to the Guandu Water Treatment Station, the biggest water treatment plant in Latin America, supplying water to about 8.5 million people (Rios and Berger 2002; Molisani et al. 2006).

The surrounding topography of the study area exerts a strong influence on rainfall regime (Nimer 1977). Annual precipitation average is 800 mm and the annual temperature average is 20°C (SEMA 1996). There are two well-known precipitation periods based on the historical monthly averages between 1977 and 2005 (Santa Cruz Pluviometric Station, Fig. 2). Annual rainfall is higher from October to March and lower from April to September.

The geology of the region is composed by Quaternary sediments from alluvial environments (fluvial, fluvial-lacustrine and fluvial-marine) superimposed on a Pre-Cambrian basement known as the Piranema Formation (Góes 1994) and are represented by two units. The lower unit is characterized by Pleistocene sands of medium to coarse texture and gravel with essentially quartz-feldspatic mineralogy. The upper unit, also called alluvium cover, is composed by





**Fig. 1** The Piranema aquifer boundaries and localization of the studied area. The four studied sand pit lakes are highlighted by *thicker lines* on the lower figure

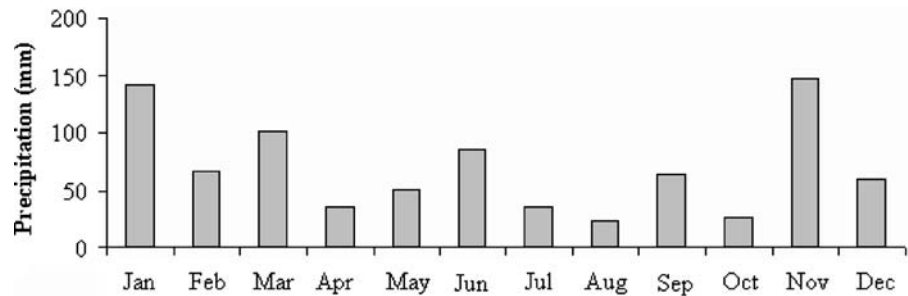
Holocene silts and clays. Sediment cores from the Piranema Formation showed thickness of 35 and 40 m, reaching depths as high as 70 m in some areas. The mineralogy of these sandy sediments was characterized by Berbert (2003), who reported 82% of quartz, 14% of feldspars (no indication of alkaline feldspars or plagioclase) and 2% of micas and rock fragments, classifying the sandy fraction as sub-arcosian.

The Piranema Sedimentary Aquifer System has an area of about 350 km<sup>2</sup> (70% of the area shown in Fig. 1)

and is located approximately 60 km western from Rio de Janeiro city. The free aquifer recharge system is distributed upon its occurrence area, trending to highest potentiometric level as high as the regional topography. So, the flux direction is controlled by topographic irregularity. The water table level ranges from 3 to 7.5 m, depending on season. Table 1 presents some data from aquifer hydrology.

The soil cover, originating from crystalline rocks, could generate an aquifer system with similar charac-

**Fig. 2** Rainfall average from Sepetiba region (Santa Cruz pluviometric station) between 1977 and 2005 (source: GEORIO)



teristics of a sedimentary porous aquifer (coluvial deposits) and gradually, as depth increases, transforming into fractured systems. Together, the fractured aquifers and soil cover are responsible for 30% of the area (Fig. 1). The intercommunication among the sedimentary fractured and coluvial aquifers could increase the regional groundwater potential and determines the aquifer recharge and flow patterns (Eltrobt 2003). Table 1 shows some data from Piranema aquifer hydrology.

While the mean transposition flow is of about  $166 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , the internal contribution of the Guandu River drainage basin is about  $3.18 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (Ottoni et al. 2002) and the Piranema Aquifer contributes with a flow of about  $1.6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . In spite of its limited potential, this aquifer has a strategic role for this region, as a source of potable water supply for short time periods.

### 3 Materials and Methods

Water samples ( $n=14$ ) were collected (1 m below the surface) from November 2003 to November 2005 in four sand pit lakes, using a 2-l Van Dorn bottle and stored in clean polyethylene bottles. Electric conduc-

**Table 1** Some hydrological data from Piranema aquifer (Terrabyte, 2000)

Hydrological data	Values
Total porosity	30%
Effective porosity	23%
Intrinsic permeability	0.1 darcy
Hydraulic conductivity	$10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$
0.8	$0.3 \text{ m day}^{-1}$
0.26	$0.1 \text{ m day}^{-1}$
0.24	$0.09 \text{ m day}^{-1}$
Transmissivity (T)	$1.3 \text{ m}^2.\text{day}^{-1}$ for 15 m of a aquifer thick

tivity, temperature and pH were measured by WTW-LF electrodes (model 330) at the sampling sites.

In the laboratory, the samples were filtered through 0.45 and 0.22  $\mu\text{m}$  filters (Millex®-GS Millipore filters). The filtered samples were divided in three equal aliquots of 50 ml. The first aliquot (0.45  $\mu\text{m}$ ) was used for silicates and phosphate analysis, the second one (0.22  $\mu\text{m}$ ) was acidified (pH 1) and used for metal analysis, and the third one (0.22  $\mu\text{m}$ ) was used to determine anions and silicate content.

Chloride, sulfate and nitrate determinations were carried out by ion chromatography (Shimadzu LC-10AD, conductivity detector CDD-6A). The determination of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$  and  $\text{Na}^{+}$  was performed by flame atomic absorption spectrometry (Varian SpectraA-300). Aluminum, iron and manganese determinations were carried out by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (Jobin Yvon-Horiba, Ultima 2), which detection limits were 0.2, 0.2 and 0.05  $\mu\text{g.l}^{-1}$  respectively. Silica and phosphate were determined by specific spectrophotometric methods (Grasshoff et al. 1983) and analyzed with a Hitachi, U-1100 spectrophotometer.

Statistical analysis was performed using the Statistica 5.0 software, where the principal component analysis (PCA, Q-mode) was performed to simplify data interpretation. The PCA analysis was performed utilizing the orthogonal transformation method with Varimax rotation and retention of principal components whose eigenvalues were greater than unity. The correlation of each variable with each component was considered significant only for factor loadings  $>0.60$ .

### 4 Results

The Piper–Hill diagram was used in order to characterize the hydrogeochemical facies of the sand pit waters. It was assumed the absence of bicarbonate

and carbonate ions in these waters due to the low pH values found. The resulting diagram (Fig. 3) indicated that those waters may be classified as Na–SO<sub>4</sub>–Cl facies type, reflecting the main components in the water.

Table 2 shows the average ( $n=14$ ), maximum and minimum values and standard deviation of dissolved Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Fe (II and III), Mn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, SiO<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentrations (mg.l<sup>-1</sup>); pH and electric conductivity ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ ) in the sand pit waters. Data are compared to those from Barbosa (2005), who studied groundwater chemistry in a nearby area. Major differences are found for Al<sup>3+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentrations.

The groundwater from the studied region, which fills the mining pits, shows higher pH values (ranging from 4.6 to 5.7) compared to pit lake waters (Table 2). Sand Pit Lake 1 showed the lowest mean pH value (3.8), while sand pit lakes 3 and 4 showed the higher mean pH value (4.5). The electric conductivity values ranged from 111 (sand pit 3) to 388  $\mu\text{S.cm}^{-1}$  (sand pit lake 4), suggesting low mineralization of these waters (Marques et al. 2004). The average concentrations of Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> and Mn<sup>2+</sup> in sand pit lakes were comparable to those obtained by Barbosa (2005) in a study of groundwater collected through out wells in a nearby residential area, the Piranema District (Fig. 1). On the other hand, K<sup>+</sup>, dissolved Fe and Cl<sup>-</sup> concentrations were slightly lower, while Al<sup>3+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> were one order of magnitude higher than those found in groundwater (Barbosa 2005).

Nitrate concentrations in all studied sand pit lakes were below the detection limit of the analysis (<0.01

mg.l<sup>-1</sup>). However, Barbosa (2005) found high NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentrations (ranging from 1.3 to 68 mg.l<sup>-1</sup>) in groundwater from Piranema District, which was attributed to untreated wastewater disposal from the surrounding urban area.

In general, among sand pit lakes, the highest mean values of the studied parameters were found at sand pit Lake 4 and the lowest at sand pit Lake 3, the most recently opened Pit Lake. This is particularly verified by the low SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> content of its waters. It is worth to notice that sand pit lake 1 showed the lowest pH values and the highest SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentration values, which may be related to the oxidation of iron sulphide from the peat horizon. However the higher pH values found at sand pit lake 4 is probably associated to the acidity buffering capacity of Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> and Al<sup>3+</sup>.

The maximum values found for Al<sup>3+</sup> concentrations (14.7; 13.7; 12.3 and 14.4 mg l<sup>-1</sup> in sand pit lakes 1, 2, 3 and 4, respectively) are not common in natural waters (Hem 1985; Drever 1997; Faure 1998) and is probably associated to the acidification of sand pits water.

The average silica concentration exhibited a homogeneous distribution among the four sand pits (26.3, 26.6, 21.1 and 25.5 mg l<sup>-1</sup> in lakes 1, 2, 3 e 4, respectively). As for sodium and chloride, sand pit Lake 4 showed the highest average concentrations (33.3 and 36.3 mg.l<sup>-1</sup>, respectively). The data from phosphate content in the pits lakes were below the detection limit (<0.001 mg.l<sup>-1</sup>), probably due to precipitation as ferrous phosphate.

In general, the behavior of the dissolved species in the sand pit waters is controlled basically by pH and rainwater (Fig. 4). The highest concentrations of Al<sup>3+</sup>, dissolved Fe and SiO<sub>2</sub> are shown during dry season. On the other hand, the contents of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Cl<sup>-</sup> show an opposite behavior.

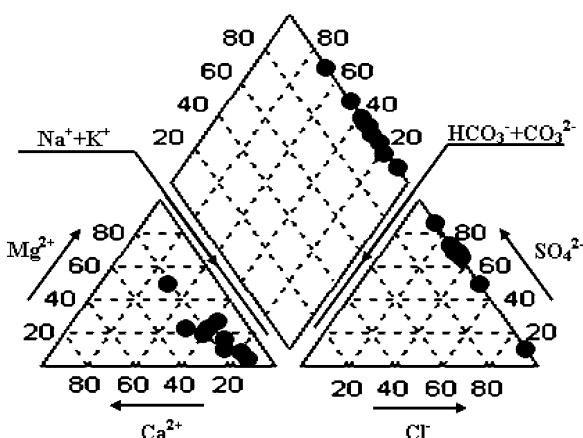


Fig. 3 Piper-Hill trilinear diagram showing the plotting from all the sand pits lakes samples

## 5 Discussion

Principal component analysis is extensively applied as a tool for elucidating the processes determining water chemical composition (Winter et al. 2000; Gangopadhyay et al. 2001; Ettazarini 2004; Cruz and França et al. 2006). Table 3 shows the result from PCA analysis. Four principal factors were obtained and explain 70% of the total data set variance. Factor 1 (30% of the total variance) shows positive and significant associ-

**Table 2** Average, standard deviation and maximum and minimum values of the water components concentration ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ), pH and electrical conductivity from studied sand pits water and a groundwater study in the same region

	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	Fe (II and III)	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{SiO}_2$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	pH	EC
Sand Pit Lake 1													
Average	6.9	2.7	27.1	3.1	0.2	0.4	2.5	26.3	61.5	22.1	<0.01	3.8	295
SD	5.4	2	14	1	0.1	0.1	5.1	9.6	19	8	–	0.3	34.3
Maximum	21.0	5.6	66.1	5.2	0.46	0.6	14.7	34.4	96.0	33.3	–	4.9	329
Minimum	1.3	0.16	6.4	1.5	0.02	0.06	0.02	2.6	1.34	9.88	–	3.11	208
Sand Pit Lake 2													
Average	2.9	1.5	26.1	2.7	0.3	0.1	2.8	26.6	29.8	26.5	<0.01	4.4	194
SD	1.2	1	7.5	0.5	0.7	0.01	5	4.6	8.6	4.6	–	0.3	30.5
Maximum	4.6	3.12	63.3	4.7	2.05	0.22	13.7	32.8	41.1	33.1	–	5.2	223
Minimum	1.03	0.07	10	1.86	0.004	0.1	0.01	16.36	0.91	17.7	–	4.0	121
Sand Pit Lake 3													
Average	1.9	0.5	16.8	2	0.08	0.13	1.5	21.1	3.3	25.6	<0.01	4.5	127
SD	3.2	0.4	6.4	0.6	0.11	0.03	4.1	5.8	0.9	4.2	–	0.2	8.8
Maximum	10.9	2.0	64.1	3.1	0.3	0.18	12.3	29.9	4.8	30.5	–	5.1	143
Minimum	0.27	0.01	0.02	0.38	0.001	0.05	0.01	9.3	0.11	18.3	–	4.1	111
Sand Pit Lake 4													
Average	5.7	3.6	33.3	3.9	0.1	0.4	2.9	25.5	60.9	36.3	<0.01	4.5	301
SD	2.4	2.3	10.8	0.7	0.1	0.1	5.7	5.3	23.8	12	–	0.5	69.9
Maximum	9.8	6.5	71.3	5.8	0.66	0.65	14.4	33.8	97.6	58.4	–	5.2	388
Minimum	2.48	0.3	16.4	2.5	0.02	0.24	0.04	14	1.8	16.9	–	3.7	207
Groundwater data from Barbosa (2005)													
Average	3.6	3.6	31.1	4.8	0.8	0.2	<0.015	n.a.	6.5	43	29.8	5.0	203
SD	2.3	2.5	9.5	2.3	2.9	0.2	–	–	8.6	14.6	18.5	0.3	10.0
Maximum	10.0	12.0	56	11.5	14.3	0.8	–	–	39.3	76.4	67.9	5.7	230
Minimum	1.1	1.1	18.4	0.5	0.003	0.1	–	–	0.8	26.6	1.3	4.6	20

SD Standard deviation, EC electrical conductivity, n.a. non-analyzed component

ation with electric conductivity (EC),  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$ . The last three ionic species are derived from rock-forming minerals and at least in part also from atmospheric deposition (wet and dry) of sea salt. The primary source of  $\text{Cl}^-$  is believed to be atmospheric deposition of sea-salt. Factor 2 (16% of the total variance) shows significant and positive association with  $\text{SO}_4^{2-}$  and negative with pH, suggesting sulphide minerals oxidation from the sediments as the major processes controlling of sulfate abundance and pH values. Factor 3 (15% of the total variance) is negatively associated with rainfall and positively associated with aluminum. The negative association of this factor with rainfall may be due to interruption of the mining activities during the rainy season. Factor 4, (10% of total variance) shows significant association only with silica. The fact of  $\text{SiO}_2$  is not associated with Factor 1 (representing minerals

weathering predominantly), suggests that some other processes, such as biological uptake, may control the silica behavior in pit waters (Miretzky et al. 2001; Gélabert et al. 2004).

### 5.1 Origin of the Acidic Water

The exposure of surface sedimentary layers, during sand mining, increases water acidity, accelerating weathering of this material which affects water chemical composition. This environment has the same acidification origin typical of pit lakes from ore mining, described by many authors (Sumer et al. 1995; Miller et al. 1996; Kleeberg 1998; Early 1999; Shevenell et al. 1999; Bachmann et al. 2001; Ramstedt et al. 2003). Nevertheless, the concentration of some components in ore mine waters, like  $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe II and III,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$ , are much higher in comparison to the studied

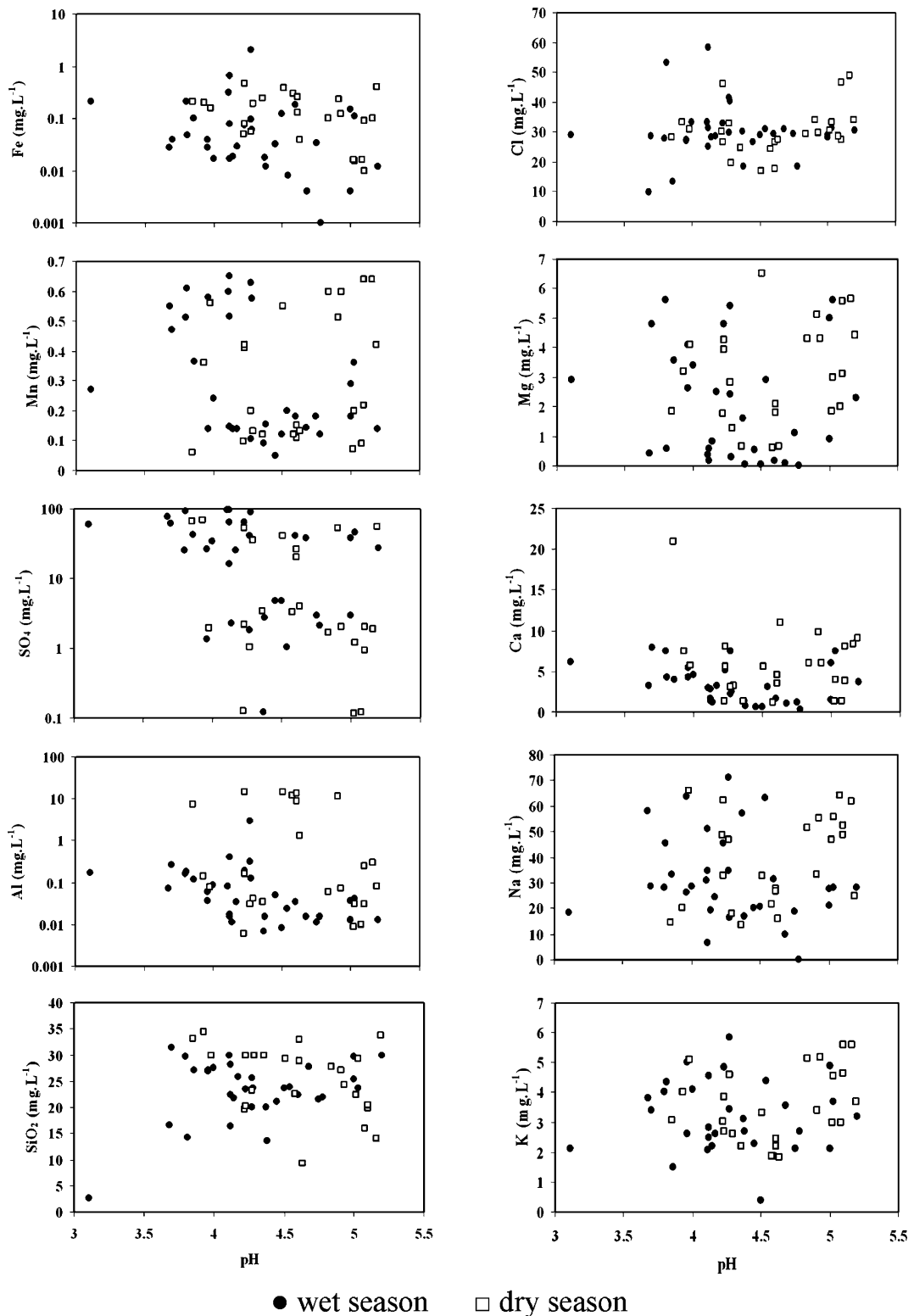


Fig. 4 Behavior of major species in the pH range along wet and dry season

**Table 3** Segregate factors matrix (screening) by principal components analysis applied to the physical–chemical parameters from sand pits waters

Variable	Principal components analysis			
	Varimax rotation			
	Marked values $\geq 0.60$			
Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	
Ca <sup>2+</sup>	0.45	0.11	0.39	0.42
Mg <sup>2+</sup>	<b>0.70</b>	-0.21	0.07	0.52
Na <sup>+</sup>	<b>0.70</b>	-0.34	-0.02	-0.23
K <sup>+</sup>	<b>0.83</b>	-0.16	-0.24	0.16
Fe <sup>2+</sup>	-0.02	0.30	0.44	0.09
Mn <sup>2+</sup>	<b>0.82</b>	0.32	0.06	0.03
Al <sup>3+</sup>	-0.14	0.00	<b>0.75</b>	0.38
SiO <sub>2</sub>	-0.03	0.09	0.07	<b>0.80</b>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.14	<b>0.87</b>	0.21	0.06
Cl <sup>-</sup>	<b>0.63</b>	0.13	0.03	-0.41
EC	<b>0.81</b>	0.52	0.03	0.03
pH	0.05	<b>-0.74</b>	0.19	0.02
PP	-0.06	0.24	<b>-0.86</b>	0.22
Eigenvalue	3.78	2.11	1.89	1.28
Variance %	30.00	16.00	14.53	9.85
Cumulative %	30.00	46.00	60.53	70.38

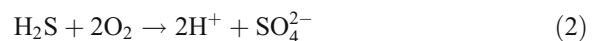
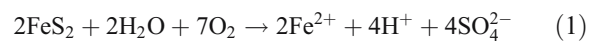
Highest scores for each factor are marked in bold.

EC Electrical conductivity, PP pluviometric precipitation

sand pit lakes, which is explained due the geological origin of the ores. As it can be seen in Table 4, Triantafyllidis and Skarpelis (2006), in a study of pit lake from Kirki in Greece, reported high SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> contents (over 1,000 mg.l<sup>-1</sup>), as well as high dissolved Fe concentration (over 25 mg.l<sup>-1</sup>) and Mn<sup>2+</sup> (over 150 mg.l<sup>-1</sup>) with low pH values (below 3.0). Ulrich et al. (2006) also found low pH values (2.85) and high dissolved Fe (276 mg.l<sup>-1</sup>), Mn<sup>2+</sup> (12.4 mg.l<sup>-1</sup>), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (1,260 mg.l<sup>-1</sup>) and Al<sup>3+</sup> (39.2 mg.l<sup>-1</sup>) in a uranium mine water from Königstein, Germany. In Berkeley pit lake, Montana, USA, a wide by known Cu–Zn–Pb–Ag–Mn ore mining are, Pellicori et al. (2005) presented values similar to those mentioned above, also highlighting the high contents of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (over 8,000 mg.l<sup>-1</sup>), Al<sup>3+</sup>, dissolved Fe and Mn<sup>2+</sup>.

The studied sand pit lake waters have much lower contents of dissolved species, as well as species diversity, than sulphide ore mines and also coal mines pit lake waters (Denimal et al. 2005; Bloudau 2006). This may be partially due to the poor mineralogy of the Piranema aquifer and its relatively recent age

(Quaternary basin). However, the main reason for the acidification process to be more effective in ore mining pit lake waters is the sulphide mineralization, that is, higher sulphide content in their geological settings in comparison to the sand pit lakes (sedimentary origin). In the studied sand pit lakes, the acidification process is associated with oxidation of some reduced sediments, which have in their composition sulphide species, mainly pyrite (neo-formed) and hydrogen sulphide (Eqs. 1 and 2, respectively), pointing out an ancient sedimentary environment of mangrove and/or brackish water swamps (Lacerda 1998). Figure 5 shows a representative sediment core profile from the studied region. Sulphide species probably arise from grey sands (8–16 m depth) and green clay layers (3–5 and 16–19 m depths). The oxidation of sulphide species decreases water pH values and increases SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> content, according to the following equations (Stumm and Morgan 1996):



## 5.2 Na, Ca, K, Mg and Cl Behavior in Sand Pit Lakes

Potassium, Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> showed low concentrations in the studied waters. This fact may be related to

**Table 4** Average concentration values (mg.l<sup>-1</sup>) of Fe, Mn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and pH from sand pits lakes waters in comparison with other studies from literature in ore mining pit lakes

	Dissolved Fe	Mn <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	pH
Sand Pit Lakes <sup>1</sup>	0.17	0.26	2.4	39	4.3
Königstein Uranium Mine <sup>2</sup>	276	12.4	39.2	1,260	2.85
Kirki Pit Lake <sup>3</sup>	27.1	112	–	1,700	2.9
Berkley Pit Lake <sup>4</sup>	754	225	247.5	7,425	2.45

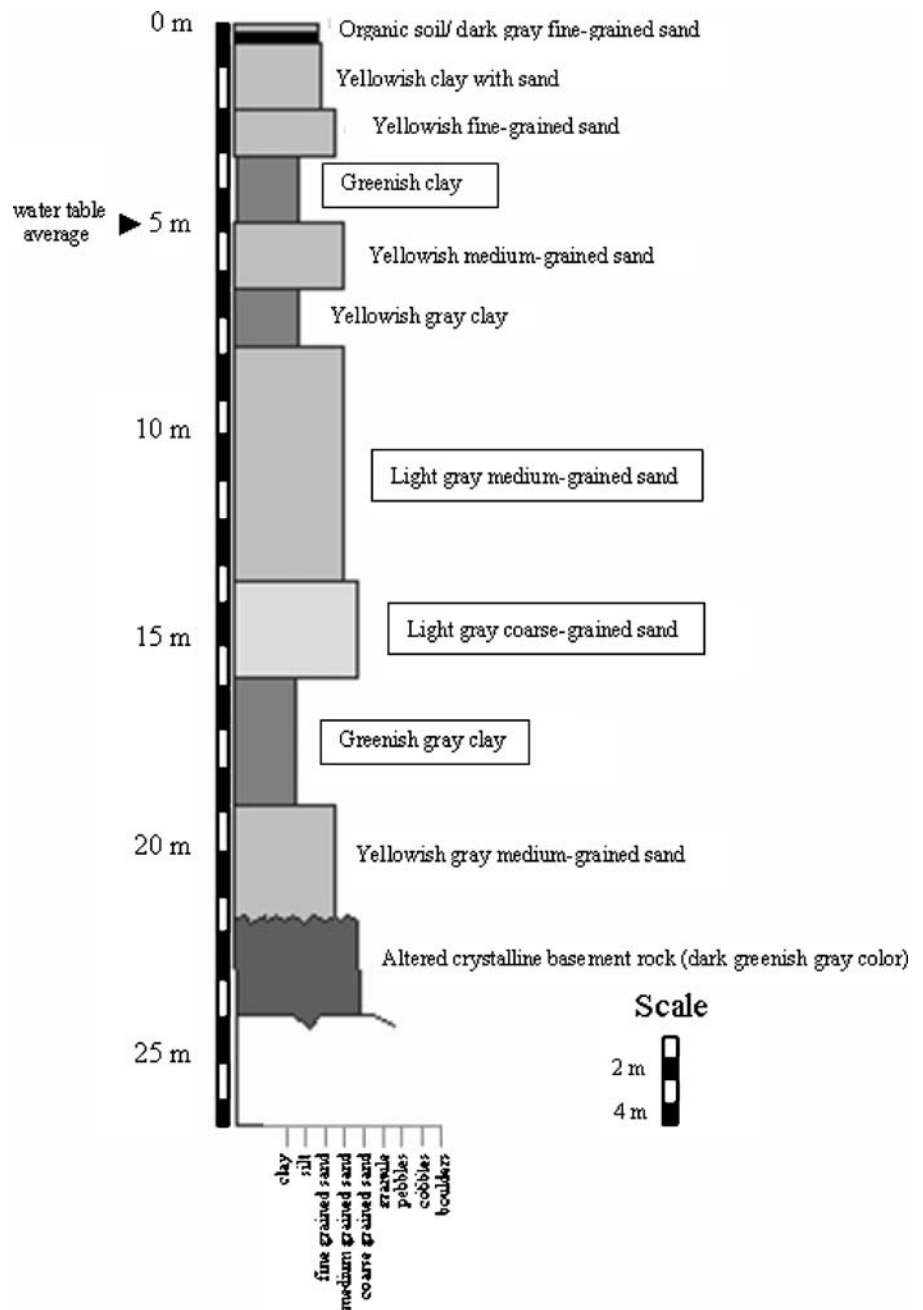
<sup>a</sup> This study

<sup>b</sup> Ulrich et al. (2006);

<sup>c</sup> Triantafyllidis and Skarpelis (2006), data from September 2001;

<sup>d</sup> Pellicori et al. 2005, average values from October 2003

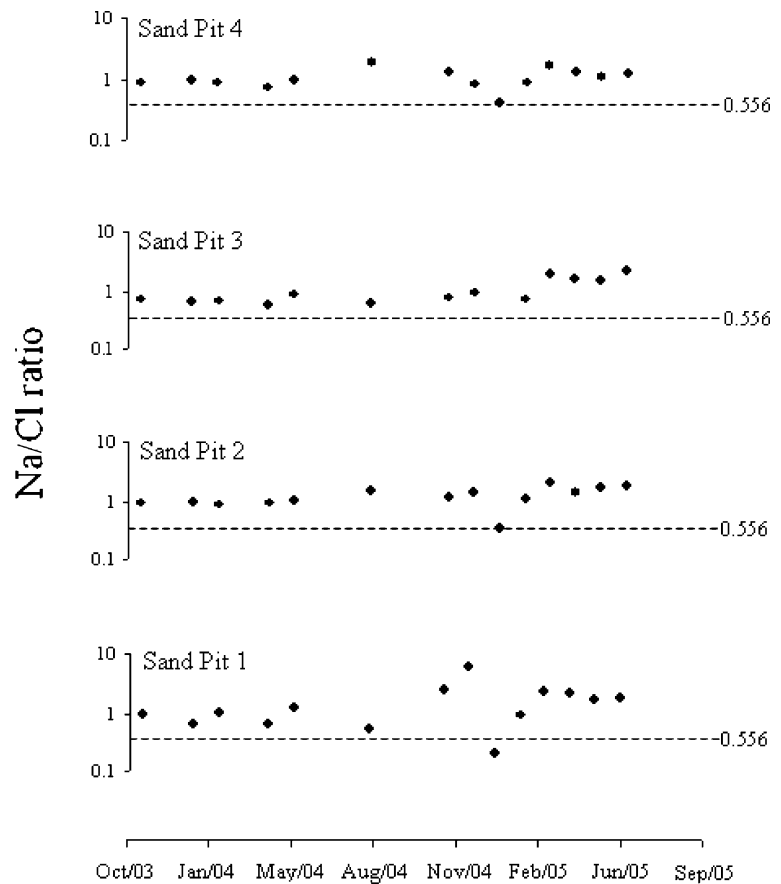
**Fig. 5** Representative sedimentological profile from Piranema region. The lithologies highlighted in rectangles are probably sources of sulphides



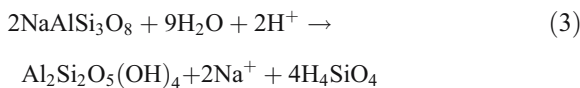
the lithology of this region, which shows minerals with low content of calcium and magnesium. On the other hand, the low potassium content could be also associated with its lower mobility and the higher weathering resistance of potassium feldspars. However, sodium showed higher concentration (above  $50 \text{ mg l}^{-1}$ ), which indicates that besides weathering, this

ion could also come from atmospheric deposition of sea salt aerosols. Figure 6 shows  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  ratio during the sampling period in comparison with seawater ratio ( $\text{Na}^+/\text{Cl}^- = 0.556$  Drever 1997; Millero 2006). All samples are Na enriched, indicating that apart from atmospheric deposition of sea salt, mineral weathering is a significant source of  $\text{Na}^+$ , represented by the

**Fig. 6**  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  ratio variations in the sand pit waters along the study period (the dashed line represents the seawater  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  ratio)



incongruent reaction of Na-plagioclase weathering (Eq. 3), probably the most Na-containing mineral in the aquifer:

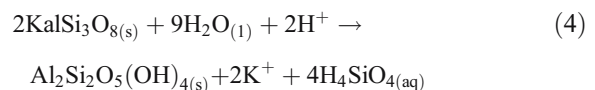


The  $\text{Cl}^-$  content in the sand pit waters probably results mostly from sea salt spray due its proximity to the coastal region (about 10 km southward of the study site). Besides this fact, the local groundwater flow lines converge into the sand pit lakes due to hydraulic head gradient between the aquifer (higher hydraulic head) and the pit lakes (lower hydraulic head), increasing chloride content, which has a conservative behavior in natural waters (Hem 1985; Drever 1997; Faure 1998). However, the lower chloride concentrations in the sand pit lake waters

compared to that of groundwater (Table 2) could be explained by dilution due to influence of direct rainwater deposition in the sand pits lakes waters and also runoff.

### 5.3 The Behavior of the pH-dependent Species in Sand Pit Lakes

The water acidification can also accelerate mineral weathering processes in the sand pit lakes, even to highly refractory minerals, like K-feldspar and quartz (Krauskopf and Bird 1995; Drever 1997; Faure 1998; Monterroso et. al. 1999), according to following Eq. 4:



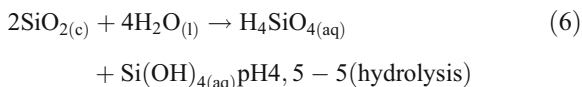
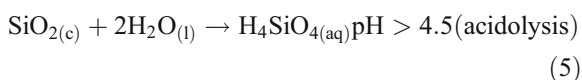
These minerals, besides the clay minerals, provide all the silica present in the sand pit lakes. Based on the measured pH values, silica could be present as



**Table 5** Average content of silica after filtration in 0.45 and 0.22 μm filters in the studied sand pits waters

Sand Pit Lakes	Silica content (mg.l <sup>-1</sup> )	
	0.45 μm	0.22 μm
1	26.3	0.52
2	26.6	0.32
3	21.1	0.15
4	25.5	0.58

colloidal forms (Yariv and Cross 1979; Stumm and Morgan 1996; Faure 1998), more specifically as H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> and Si(OH)<sub>4</sub>, depending on the water pH ranging.

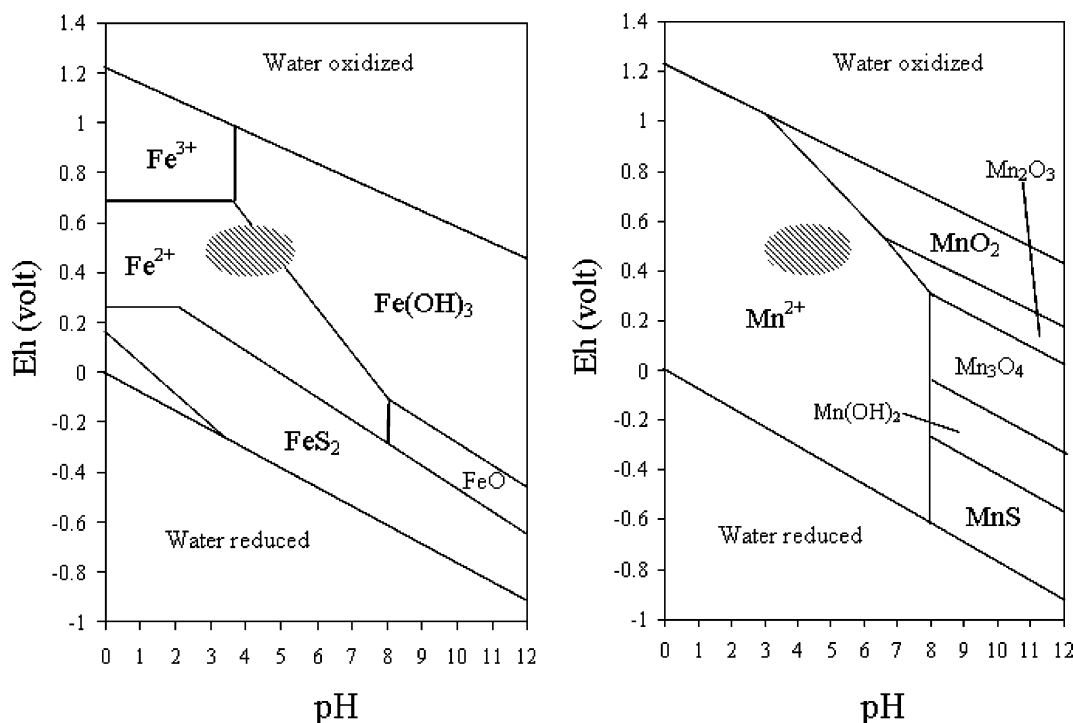


This hypothesis is corroborated by the results shown in Table 5. It is possible to notice that water

filtered in 0.45 μm filters shows concentration values higher in all sand pit lakes compared to 0.22 μm filters, suggesting that colloids formation has an important role in silica and metals concentration in aquatic systems.

Manganese (associated to Factor 1) shows low water content and its source is also related to silicate minerals impurities, mainly in feldspars, as manganese oxide (Klein and Hurlbut 1997). The low iron concentrations in the water come from ferrous sulphide, present in the reduced sediment layers, and also from iron bearing minerals, which are in trace amounts minerals in sediments and more resistant to weathering (e.g., magnetite, ilmenite, and limonite) (Berbert 2003).

Considering Eh ranging from 0.4 to 0.6 V (unpublished data) and the pH values obtained in this study, it is possible to speculate that iron is probably around the equilibrium boundary between soluble Fe(II) and Fe(OH)<sub>3</sub> and manganese as Mn<sup>2+</sup> (Fig. 7). Baumann et al. (2006) showed that even in oxidizing environments with high levels of dissolved organic carbon (DOC), iron and manganese are mainly present in aqueous solution and associated to small organic



**Fig. 7** Equilibrium diagrams of iron and manganese in function of Eh and pH at 25°C and 1 atm pressure. Activity of sulfur species 96 mg.l<sup>-1</sup> as , dissolved iron and manganese,

respectively, 0.56 and 0.55 mg.l<sup>-1</sup> (modified from Hem 1985). *Marked area in graphics* represents the major sand pits lakes samples

colloids ( $>1 \mu\text{m}$ ). The slightly higher Mn levels compared to Fe may be due also to the formation of less stable complexes of organic matter with manganese (White and Driscoll 1986; LaZerte 1988; Bendell-Young et al. 1989; Bendell-Young and Harvey 1992). This hypothesis agrees with Brockamp (1976), in a study of manganese and iron lixiviation by aqueous solution in the presence of organic acids. This author showed that soluble manganese is more concentrated than iron in rock weathering solutions where iron is oxidized.

The aquifer mineral assemblage is also a source of aluminum present in waters. The pH values obtained in this study (from 3.1 to 5.2) suggest that the predominant aluminum species are  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  and  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ . These monomeric species are more reactive (toxic) at cell membrane surface of aquatic organisms than polymeric forms and organically bound Al (Baird 1998; Gensemer and Playle 1999; Camilleri et al. 2003). High aluminum and sulfate

content probably provides the formation of  $\text{AlSO}_4^+$  and  $\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$  (Yariv and Cross 1979; Stumm and Morgan 1996; Munk et al. 2002), which may be responsible for the blue color as well as by the low suspended particulate material observed in the water.

Nevertheless, it is worth to point out that lower aluminum concentrations were obtained in waters with lower pH (Fig. 8). As mentioned previously this element shows negative association with rainfall (Factor 3, Table 3). The lowest aluminum concentrations were found during the rainy period (Fig. 9) and can be explained by the interruption of mining activities during this season, implying less sediment mobilization and, consequently, minor geochemical reaction rates, besides higher dilution due to higher rainfall.

According to Birchall et al. (1989) and Exley et al. (1991), the water silica content could control aluminum solubility due to the formation of hydroxi-aluminum silicates, such as imogolite a process that could also contribute to the low water pH values

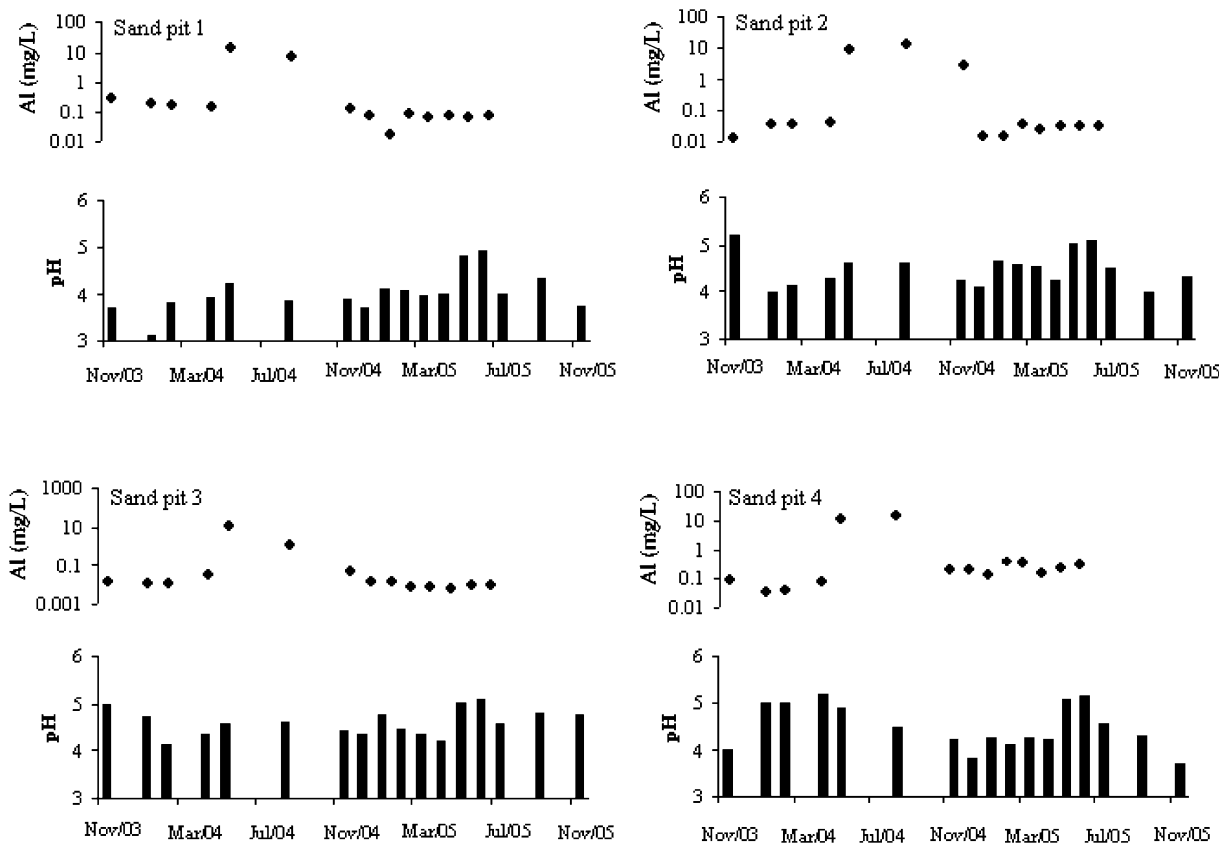
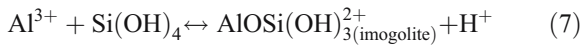


Fig. 8 Aluminum content and pH variations along sampled period

found (Duan and Gregory 1998; Camilleri et al. 2003), due to the following reaction.

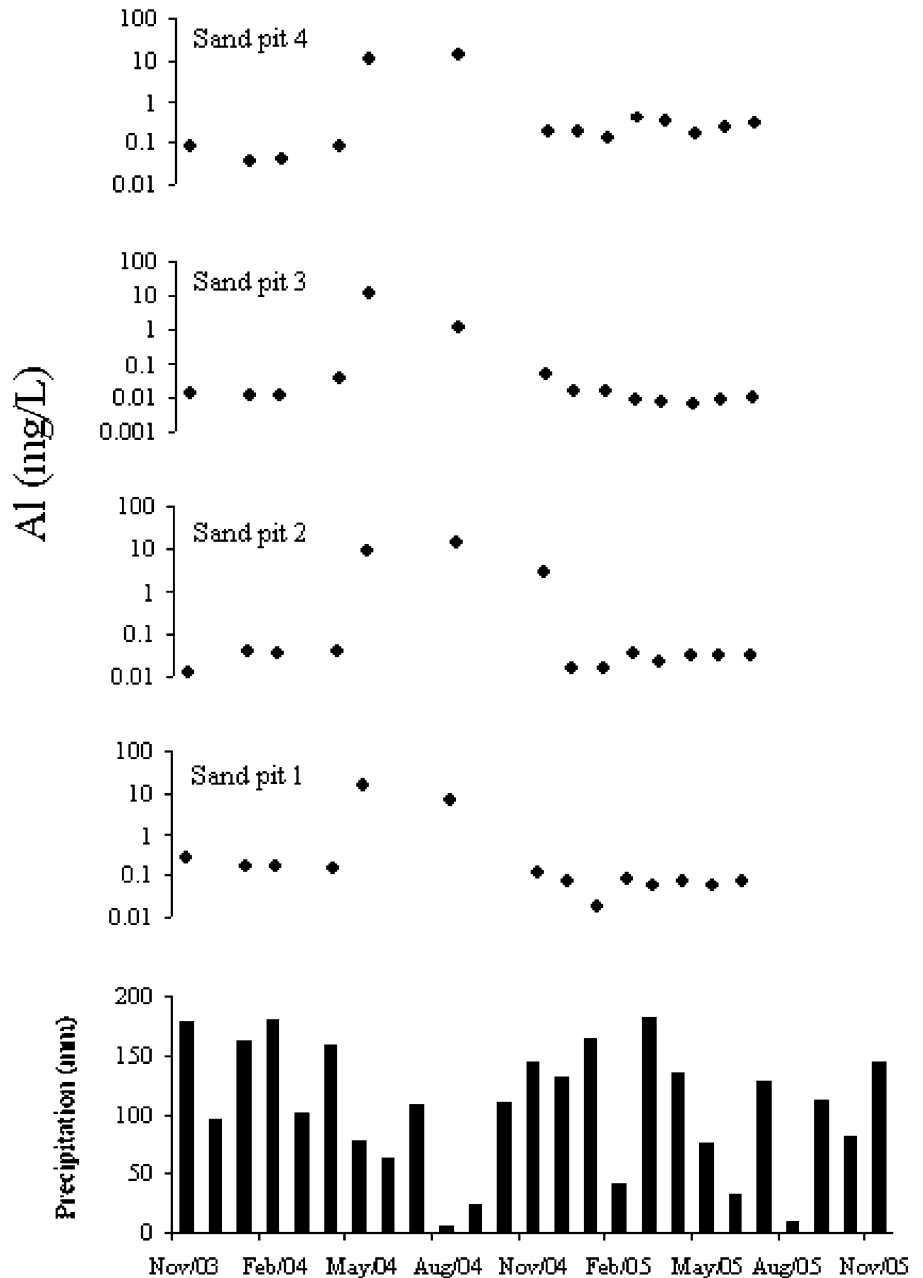


### 6 Use of the Pit Lakes for Fish Culture

Aquaculture can be an interesting socio-economic alternative for the remediation of mining impacts due

to pit lake formation. However, poor water conditions due to the presence of toxic substances may hamper pit lake use as fish ponds (Waserman et al. 2007). The pit lakes studied shows no significant concentrations of toxic substances posing neither any threats to fish, nor any pollutant which could be incorporated and eventually transferred to consumers. The relatively high acidity and aluminum contents and the low nutrient concentrations, on the other hand, suggest that these pit lakes waters should be treated prior to

**Fig. 9** Aluminum content and rainfall variation along sampled period. Pluviosity data from Santa Cruz pluviometric station; source: GEORIO



use as fish ponds if sustainable economic revenues are expected. Typical tropical fish culture, *Colossoma* spp. (tambaqui) and *Piaractus* spp. (pacu) (Kubitza 2004), well developed in many areas in Brazil, may be limited by winter temperatures. However, Tilapia will be reared without problems, and has been used as a better alternative through the country (Conte et al. 2003). Notwithstanding, any fish growing in these lakes will require pH correction, which will simultaneously reduce aluminum availability. Fertilization, however, would be also required even for extensive farming practices, due to the oligotrophic nature of the waters, in particular the very low phosphorus and nitrogen contents.

## 7 Conclusion

A comparison between the groundwater and sand pit lake waters components indicates that the sand extraction process is responsible for the hydrochemistry changes of this system. Waters from the studied sand pit lakes show low content of dissolved elements and low pH values. However,  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  show unusual high levels compared to its content in natural waters. Despite the relative high content of components present in these waters compared to natural waters, the sand pit lakes present lower concentrations of most chemical species when compared to ore mining pit lakes, as a result of local geological features. This fact gives to the sand pit lakes the condition of a peculiar environment which requires more detailed studies.

The data screening based on PCA analysis revealed that water chemical composition of the sand pit lakes is determined basically by four processes: (1) the sediment weathering, (2) the oxidation of iron sulphide minerals present in the organic clays, (3) the intensification of sand mining activities during the dry season and (4) aluminum silicate formation.

Iron, Mn and Al availability in these waters are closely associated with the acidification process and are likely to form colloidal species in the presence of organic matter. On the other hand, the colloidal  $\text{SiO}_2$  content, which can also control pH, may partially control Al availability by the formation of hydroxyl-aluminum silicate.

Regarding the utilization of these pit lakes as fish ponds, rather than presenting toxicity to fish or

possible pollutant transfer through food chains, the water chemistry shows the environment at a limiting line for fish culture.

**Acknowledgements** This work is part of the Instituto do Milênio (CNPq/420050/2005-1). E.D.Marques would like to thank the National Research Council of Brazil (CNPq) and Fundação de Apoio a Pesquisa do Rio de Janeiro (FAPERJ) for his scholarship.

## References

- Baird, C. (1998). *Environmental chemistry*. Bookman, University of Western Ontario.
- Bachmann, T. M., Friese, K., & Zachmann, D. W. (2001). Redox and pH conditions in the water column and in the sediments of an acidic mining lake. *Journal of Geochemical Exploration*, 73, 75–86.
- Barbosa, C. F. (2005). *Hidrogeoquímica e a contaminação por nitrato em água subterrânea no bairro Piranema, Seropédica*. RJ. Msc Dissertation (Geology and Natural Resources), UNICAMP, Campinas, São Paulo, Brazil. pp 87.
- Baumann, T., Fruhstorfer, P., Klein, T., & Niessner, R. (2006). Colloid and heavy metal transport at landfill sites in direct contact with groundwater. *Water Research*, 40, 2776–2786.
- Bendell-Young, L. I., & Harvey, H. H. (1992). The relative importance of manganese and iron oxides and organic matter in sorption of trace metals by surficial lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 1175–1186.
- Bendell-Young, L. I., Harvey, H. H., Dillon, P. J., & Scholer, P. J. (1989). Contrasting behavior of Mn in the surficial sediments of thirteen south-central Ontario lakes. *Science of the Total Environment*, 87/77, 129–139.
- Berbert, M. C. (2003). *A mineração de areia no distrito areeiro de Itaguaí-Seropédica/RJ: geologia dos depósitos e caracterização das atividades de lavra e dos impactos ambientais*. Msc Dissertation (Regional and Economics Geology), UFRJ, Rio de Janeiro, Brazil, pp 132.
- Birchall, J. D., Exley, C., Chappel, J. S., & Phillips, M. J. (1989). Acute toxicity of aluminium to fish eliminated in silicon-rich acid waters. *Nature*, 338, 146–148.
- Bloudau, C. (2006). A review of acidity generation and consumption in acidic coal mine lakes and their watersheds. *Science of the Total Environment*, 369(1–3), 307–332.
- Brockamp, O. (1976). Dissolution and transport of manganese by organic acids and their role in sedimentary Mn ore formation. *Sedimentology*, 23, 579–586.
- Camilleri, C., Markich, S. J., Noller, B. N., Turley, C. J., Parker, G., & Van Dam, R. A. (2003). Silica reduces the toxicity of aluminium to a tropical freshwater fish (*Mogurnda mogurnda*). *Chemosphere*, 50, 355–364.
- Cruz, J. V., & França, Z. (2006). Hydrogeochemistry of thermal and mineral water springs of the Azores archipelago (Portugal). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 151, 382–398.

- Conte, L., Sonoda, D. Y., Shirota, R., & Cyrino, J. E. P. (2003). Performance, economics of Tilapia culture in Brazil. *Global Aquaculture Advocate*, 6(6), 57–58.
- Davis, A., & Ashenburg, D. (1989). The aqueous geochemistry of the Berkley Pit, Butte, Montana. *Applied Geochemistry*, 4, 123–136.
- Davis, A., Bellehumeur, T., Hunter, P., Hanna, B., Fennemore, G. G., Moomaw, C., et al. (2006). The nexus between groundwater modeling, pit lake chemogenesis and ecological risk from arsenic in the Getchell Pit, Nevada, U.S.A. *Chemical Geology*, 228(1–3), 175–196.
- Davis, A., Ruby, M. V., Bloom, M., Schoof, R., Freeman, G., & Bergstrom, P. D. (1996). Mineralogic constraints on the bioavailability of arsenic in smelter-impacted soils. *Environment Science & Technology*, 30, 392–399.
- Denimal, S., Bertrand, C., Mudry, J., Paquette, Y., Hochart, M., & Steinmann, M. (2005). Evolution of the aqueous geochemistry of mine pit lakes – Blanzky-Montceau-les-Mines coal basin (Massif Central, France): origin of sulfate contents; effects of stratification on water quality. *Applied Geochemistry*, 20, 825–839.
- Drever, J. I. (1997). *The geochemistry of natural waters*. New Jersey: Prentice Hall.
- Duan, J., & Gregory, J. (1998). The influence of silicic acid on aluminium hydroxide precipitation and flocculation by aluminium salts. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 69, 193–201.
- Eary, L. E. (1999). Geochemical and equilibrium trends in mine pit lakes. *Applied Geochemistry*, 14, 963–987.
- Eletrobolt. (2003). Estudos Hidrogeológicos dos Aqüíferos Intergranulares a Oeste do Rio Guandu, Município de Seropédica/Rio de Janeiro. Technical report, pp 275.
- España, J. S., Pamo, E. L., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes, J., & Baretino, D. (2005). Acid mine drainage in Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): geochemistry, mineralogy and environmental implications. *Applied Geochemistry*, 20, 1320–1356.
- Ettazarini, S. (2004). Incidences of water-rock interaction on natural resources characters, Oum Er-Rabia Basin (Morocco). *Environmental Geology*, 47, 69–75.
- Exley, C., Chappel, J. S., & Birchall, J. D. (1991). A mechanism for acute aluminum toxicity in fish. *Journal of Theoretical Biology*, 151, 417–428.
- Faure, G. (1998). *Principles and applications of geochemistry*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall.
- Gangopadhyay, S., Gupta, A. D., & Nachabe, M. H. (2001). Evaluation of ground water monitoring network by principal component analysis. *Ground Water*, 39, 181–191.
- Gélabert, A., Pokrovsky, O. S., Schott, J., Boudou, A., Feurtet-Mazel, A., Mielczarski, J., et al. (2004). Study of diatoms/aqueous solution interface. I. Acid-base equilibria and spectroscopic observation of freshwater and marine species. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 4039–4058.
- Gensemer, R. W., & Playle, R. C. (1999). The bioavailability and toxicity of aluminum in aquatic environments. *Crit. Rev. Environment Science & Technology*, 29, 315–450.
- Góes, M. H. B. (1994). Sobre a Formação Piranema da Bacia do Rio Guandu (RJ): um estudo paleoambiental. In: 38º Congresso Brasileiro de Geologia, Camburiú, pp 322–323.
- Grasshoff, K., Ehrhardt, M., & Kremling, K. (1983). *Methods of seawater analysis*. Weinheim: Verlag Chemie.
- Hem, J. D. (1985). *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. U.S Geological Survey Water-Supply Paper 2254.
- Kleeberg, A. (1998). The quantification of sulfate reduction in sulfate-rich freshwater lakes—a means for predicting the eutrophication process of acidic mining lakes. *Water, Air, and Soil Pollution*, 108, 365–374.
- Klein, C., & Hurlbut, C. S. (1997). *Manual of Mineralogy (after James Dana)*. USA: Wiley.
- Krauskopf, K. B., & Bird, D. K. (1995). *Introduction to geochemistry*. Boston: WCB McGraw-Hill.
- Kubitza, F. (2004). Coletânea de informações aplicadas ao cultivo do Tambaqui, do Pacu e de outros peixes redondos. *Panorama da Aqüicultura*, 14(82), 27–39.
- Lacerda, L. D. (1998). *Diffuse pollution and trace metal biogeochemistry in mangrove ecosystems*. Okinawa: International Society for Mangrove Ecosystems, 65 p.
- LaZerte, B. D. (1988). Manganese in fresh water environment. In: P. Stokes (Ed.), *Manganese in the Canadian Environment*. Ontario: National Research Council Canada, p: 43–51.
- Lin, C., Wu, Y., Lu, W., Chen, A., & Liu, Y. (2006). Water chemistry and ecotoxicity of an acid mine drainage-affected stream in subtropical China during a major flood event. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1–2), 199–207.
- Marques, E. D., Tubbs, D., & Silva-Filho, E. V. (2004). Hydrogeochemistry characterization of Piranema aquifer, Southeastern Brazil. In: 4th International Symposium of Environmental Geochemistry in Tropical Countries, Búzios, Brazil, 25–29 October, pp 119–120.
- Miller, G. C., Lyons, W. B., & Davis, A. (1996). Understanding the water quality of pit lakes. *Environmental Science & Technology*, 30(3), A118–A123.
- Millero, F. J. (2006). *Chemical oceanography* p. 496. New York: Taylor and Francis.
- Miretzky, P., Conzonno, V., & Cirelli, A. F. (2001). Geochemical processes controlling silica concentrations in groundwaters of the Salado River drainage basin, Argentina. *Journal of Geochemical Exploration*, 73, 155–166.
- Molisani, M. M., Kjerfve, B., Silva, A. P., & Lacerda, L. D. (2006). Water discharge and sediment load to Sepetiba Bay from an anthropogenically-altered drainage basin, SE Brazil. *Journal of Hydrology*, 331(3–4), 425–433.
- Monteroso, C., Alvarez, E., Fernández-Marcos, M. L., & Macías, F. (1999). Geochemistry of aluminum and iron in mine soils from As Pontes, Galicia (N.W. Spain). *Water, Air, and Soil Pollution*, 110, 81–102.
- Munk, L., Faure, G., Pride, D. E., & Bigham, J. M. (2002). Sorption of trace metals to an aluminum precipitate in a stream receiving acid rock-drainage; Snake River, Summit County, Colorado. *Applied Geochemistry*, 17, 421–430.
- Nimer, E. (1977). Descrição, análise e interpretação conceitual do sistema de classificação de climas de C. W. Thornthwaite. *Revista Brasileira Geografia*, 39, 87–109.
- Otoni, A. B., Silva, E. R., Giordano, G., Fortes, J. D. N., & Pitta, V. L. J. (2002). A Gestão Ambiental Adequada da Bacia do Guandu. In: *Seminário Bacia do Rio Guandu – Problemas e Soluções*. Seropédica-RJ, 1–5.

- Pellicori, D. A., Gammons, C. H., & Poulson, S. R. (2005). Geochemistry and stable isotope composition of the Berkeley pit lake and surrounding mine waters, Butte, Montana. *Applied Geochemistry*, *20*, 2116–2137.
- Ramstedt, M., Carlsson, E., & Lövgren, L. (2003). The aqueous geochemistry in the Udden pit lake, northern Sweden. *Applied Geochemistry*, *18*, 97–108.
- Rios, J. L. P., Berger, S. G. (2002). Estudos sócio-econômicos e de demanda de água para a RMRJ. In: *Seminário sobre a bacia hidrográfica do Rio Guandu: problemas e soluções. Seropédica*, Rio de Janeiro, Brazil.
- Saria, L., Shimaoka, T., & Miyawaki, K. (2006). Leaching of heavy metals in acid mine drainage. *Waste Management & Research*, *24*, 134–140.
- SEMA. (1996). Diagnóstico ambiental da Bacia Hidrográfica da Baía de Sepetiba: Programa de Zoneamento Econômico-Ecológico do Estado do Rio de Janeiro. CARTOGEO/NCE/UFRJ. Rio de Janeiro, Brazil.
- Shevenell, L., Connors, K. A., & Henry, C. D. (1999). Controls on pit lake quality at sixteen open-pit mines in Nevada. *Applied Geochemistry*, *14*, 669–687.
- Stumm, W., & Morgan, J. J. (1996). *Aquatic chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. New York: Wiley.
- Sumer, S., Pitts, L., McCulloch, J., & Quan, H. (1995). Alberta lake re-established after draining to mine coal. *Minerals Engineering*, *47*, 1015–1020.
- Triantafyllidis, S., & Skarpelis, N. (2006). Mineral formation in an acid pit lake from a high-sulfidation ore deposit: Kirki, NE Greece. *Journal of Geochemical Exploration*, *88*, 68–71.
- Ulrich, K. U., Rossberg, A., Foerstendorf, , Zänker, H., & Scheinost, C. (2006). Molecular characterization of uranium(VI) complexes on iron(III)-rich acid mine water colloids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *70*(22), 5469–5487.
- Waserman, J. C., Campos, R. C., Hacon, S. S., Farias, R. A., & Caires, S. M. (2007). Mercury in soils and sediments from gold mining liabilities in southern Amazonia. *Química Nova*, *30*, 768–773.
- White, J., & Driscoll, C. T. (1986). Manganese cycling in an acid Adirondack lake. *Biogeochem.*, *3*, 87–103.
- Winter, T. C., Mallory, S. E., Alley, T. R., & Rosenberry, D. O. (2000). The use of principal component analysis for interpreting ground water hydrographs. *Ground Water*, *38*, 234–246.
- Yariv, S., & Cross, H. (1979). *Geochemistry of colloids systems for earth scientists*. Berlin: Springer.

#### 4.2 FATORES E PROCESSOS GEOQUÍMICOS CONTROLADORES DOS COMPONENTES PRESENTES NAS ÁGUAS DAS CAVAS, ESPECIAÇÃO DO ALUMÍNIO DISSOLVIDO E INFLUÊNCIA DA ACIDEZ SOBRE O MATERIAL GEOLÓGICO DO AQUÍFERO ATRAVÉS DOS COMPONENTES DISSOLVIDOS

Esta etapa do trabalho mostra a influência da pluviosidade sobre os componentes dissolvidos e o equilíbrio mineral das mesmas quatro lagoas de extração de areia. A acidez provocada pela oxidação dos sedimentos redutores contendo sulfetos fornece altos teores de  $\text{SO}_4$  para água (podem atingir valores  $> 90 \text{ mg.l}^{-1}$ ) e acelera a solubilização de minerais aluminossilicáticos, fornecendo, então altas concentrações de alumínio para as águas.

A pluviosidade regional aliada a constante atividade de mineração de areia exercem controle sobre os parâmetros físico-químicos das águas, que, por sua vez, controlam as espécies dissolvidas. No período seco, Ca, Mg, Na e K, além de  $\text{SiO}_2$  e Al, atingem seus maiores valores (com maiores valores de condutividade elétrica) devido ao processo de evapoconcentração, o qual neutraliza o pH da água (através do aumento da força iônica neste período), elevando seus valores. Na entrada do período chuvoso, a diluição pela água da chuva faz com que os teores de  $\text{SO}_4$  aumentem e os valores de pH diminuam.

O alumínio, o qual é o fator limitante para a introdução da piscicultura nas lagoas ao término da atividade mineira, tem como sua principal espécie dissolvida o  $\text{Al}^{3+}$  em ambos os períodos. As formas monoméricas  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  e  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ , as mais tóxicas para organismos aquáticos, predominam no período seco, enquanto a espécie sulfatada  $\text{AlSO}_4^+$  predomina no período de chuvas.

Cálculos de equilíbrio mineral fornecidos pela modelagem do *software* PHREEQC e gráficos de estabilidade mineral a partir dos cátions dissolvidos na água (Ca, Mg, Na e K) foram trabalhados para discutir, respectivamente, a solubilidade das fases minerais de Al na cavas de extração ao longo dos períodos sazonais; e analisar a taxa de intemperismo no material do aquífero.

Os resultados desta etapa serão apresentados no trabalho já corrigido e re-submetido ao periódico *Journal of South American Earth Science* (Elsevier, Qualis A2), intitulada “*Geochemical behavior and control of the dissolved species in acid sand pit lakes, Sepetiba sedimentary basin, Rio de Janeiro, SE Brazil*”, conforme mostrado a seguir.

# Geochemical behavior and dissolved species control in acid sand pit lakes, Sepetiba sedimentary basin, Rio de Janeiro, SE Brazil.

Eduardo D. Marques<sup>1,3</sup>, Sílvia M. Sella<sup>2</sup>, Edison D. Bidone<sup>1</sup>, Emmanoel V. Silva-Filho<sup>1</sup>

*1- Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, 24020-007 Niterói, Brazil.*

*2- Departamento de Química Analítica, Universidade Federal Fluminense, 24020-007 Niterói, Brazil.*

*3- Geological Survey of Brazil - CPRM, 30140-002 Belo Horizonte, Brazil.*

## Abstract

This work aims to show the influence of pluvial waters on the dissolved components and the mineral equilibrium of four sand pit lakes, located at Sepetiba sedimentary basin, SE Brazil. The sand mining activities promote sediments oxidation, lowering pH and increasing SO<sub>4</sub> contents. The relatively high acidity of these waters, similar to ore pit lakes environment and associated acid mine drainage, contributes for weathering rate, especially to silicate minerals, which produces high Al concentrations, the limiting factor for fish aquaculture. The region pluviosity allied to non-interrupted sand extraction process exerts physical-chemical parameters control, which defines the dissolved species in the water. During dry season, basic cations (Ca, Mg, K and Na), SiO<sub>2</sub> and Al show their higher values due evapoconcentration process and pH is buffered. In the beginning of wet season, the dilution factor by rainwater increases SO<sub>4</sub> and decreases pH values. Al shows the main dissolved species in both seasons. The aluminum monomeric forms (Al(OH)<sup>2+</sup> and Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>), the most toxic species for aquatic organisms, occurs during dry season, while AlSO<sub>4</sub><sup>+</sup> specie predominates during wet season. The mineral equilibrium calculations (PHREEQC modeling) were assessed in order to discuss Al solubility in sand pit lakes along the seasonal periods. Gibbsite, allophane, alunite and jurbanite are the reactive minerals phases indicated by modeling. During the dry season, hydroxialuminosilicate allophane is the main phase in equilibrium with the solution, while the sulphate salts alunite and jurbanite predominates in the rainy season due to the increasing of SO<sub>4</sub> values. Gibbsite is also in equilibrium with sand pit lakes waters, pointing out that hydrolysis reaction is a constant process in the system. Comparing to SiO<sub>2</sub>, the sulphate is the main Al retriever in the pit waters because the majority samples (alunite and jurbanite) are in equilibrium with the solution in both seasons. This hydrochemical control of Al allied to some precaution, like pH correction and fertilization of these waters, give the conditions to fishpond culture. The equilibrium of the majority samples with kaolinite (Ca, Mg, Na diagrams) and primary minerals (K diagram) points out to moderate weathering rate in sand pit sediments, what cannot be considered for the whole basin due to the anomalous acidification of studied waters.

*Keywords:* hydrogeochemistry; pluviosity; sand pit lakes; acidification; Sepetiba basin;

## 1- Introduction

The natural waters acidification is of great concern in mining industry around the world. When sulphide minerals are exposed to the atmosphere, in the presence of water, sulphide oxidation may occurs, producing sulphuric acid and releasing heavy metals and other pollutants to the water (Bachmann et al., 2001; Ramstedt et al., 2003; Denimal et al., 2005; Pelicori et al., 2005; Sheoran & Sheoran, 2006). Due to its complexity, many researches are trying to investigate the mechanisms of metals leaching in natural waters (Alpers and Blowes, 1994; Jambor and Blowes, 1994 and Plumlee and Logsdon, 1999).

The Sepetiba basin, located at Rio de Janeiro western metropolitan region, has a great potential for sand mining. At the end of 1960's, with increasing of civil construction Seropédica-



Itaguaí Sand Mining District became the main sand supply for that region (about 70%), with more than 80 sand pit mining in activity nowadays. Those pit lakes has a total area of about 40 km<sup>2</sup> (Figure 1), average depth of about 28 m and the total volume (the entire Sand Mining District) is of about 540 km<sup>3</sup> (SIMARJ, unpublished data).

The sand extraction process is performed by the removal of surface sedimentary layers, exposing Piranema aquifer phreatic surface, which fills up the produced pit holes. However, these activities generate impact on the water quality due to water table drawdown, which may suffer contamination by fuel oil from dredge machine and or domestic/industrial wastes (Berbert, 2003; Marques et al., 2008).

Those sand pit lakes shows peculiar low pH values and this acidification process is similar to the one from the sulphide ore pit lakes, there is, it is given by the sulphide phase's oxidation. The geological environment of the sand pit lakes is the key for waters acidification. It is a sedimentary basin, dated from Tertiary/Quaternary period (Góes, 1994). The geological history of this region reassemble ancient environment of mangrove and swamp (Berbert, 2003), which give the conditions to organic matter accumulation and sulphide species formation (sulphidric gas and neo-formed pyrite), that when exposed by the sand extraction process may suffer oxidation, decreasing the pH values of sand pit lakes waters.

Then, the pit lakes generated by ore mining as well as by sand mining here described may become social amenities or environmental nuisances depending on lake water chemistry. Many recent mine management strategies favor the progressive rehabilitation of pit lakes into public amenities that will exist long after mine closure, as recreational areas, theme parks, scientific research facilities, and waste disposal sites (Geochimica, 1997; Stottmeister et al., 1999; Fisher and Lawrence, 2000; Kennedy-Perkins, 2002). In order to create social and/or economic amenities and avoid environmental problems, studies are in progress at sand pit lakes to give a useful destination to these artificial lakes, and one of the possibilities is the fishpond culture. This possibility could be employed in sand pit lakes, which, as in ore mining, are left behind when this activity is finished.

Observing the composition of Sepetiba basin sediments, which has quartz and feldspar as main minerals (together perform almost 96% of the basin sediments), it is clear that groundwater composition is also poor, that is, only the major compounds are found in those waters (Na, K, Ca, Mg and Cl - Barbosa, 2005). However, with water acidification, new compounds are likely to become dissolved, especially Al and SO<sub>4</sub> in this area. The region pluviocity showed to be an important controller of the dissolved contents of sand pit lakes, mainly for Al, whose species may limit the use of these pit lakes as fishpond culture.

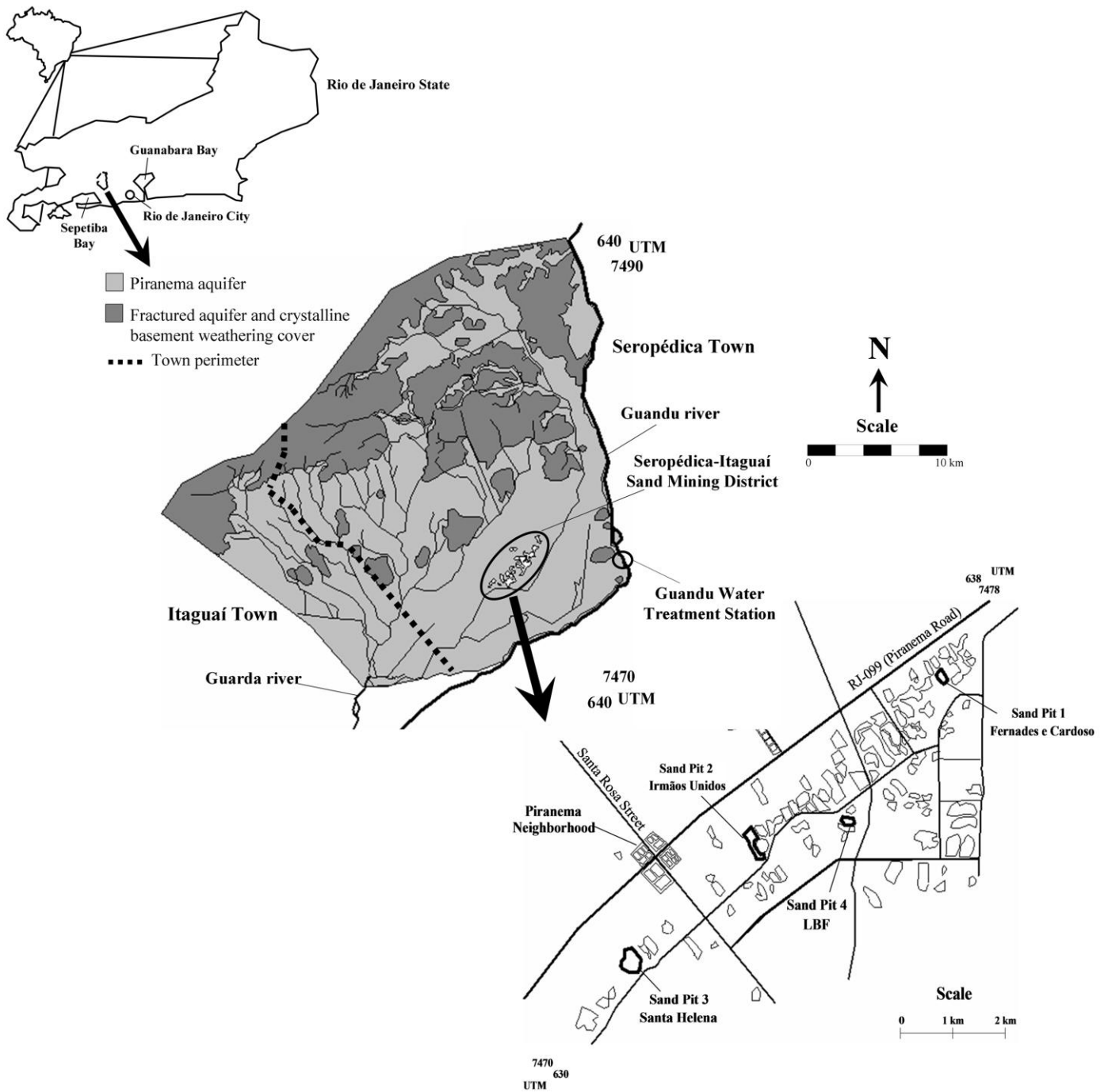


Figure 1 – The Piranema aquifer boundaries and studied area localization. The four sand pit lakes studied are highlighted by thicker lines on the lower figure.

The aim of this study is to characterize sand pit lakes composition and its sources, the factors (including rainwater seasonality) and geochemical processes (including mineral equilibrium approach) that control its composition and the behavior of the main dissolved species. Special emphasis is given for Al availability, which has essential role for the introduction of the fish aquaculture.

## 2. Study area

The Sepetiba Sedimentary Basin occupies an area of about 4% of the Rio de Janeiro State, and its main tributary is Guandu River, which is originated in Serra do Mar Mountains. The Guandu drainage basin occupies an area of 2,000 km<sup>2</sup>, 90% of which have features of alluvial plain deposits (SEMA, 1996). The studied area (Figure 1) lies within this plain and is located at the horizontal UTM coordinates (North 7.470.000; 7.478.000) and vertical UTM coordinates (East 630.000; 638.000). The Guandu River receives water from Paraíba do Sul river transposition, and flows to the Guandu Water Treatment Station, the biggest of Latin America (Rios & Berger, 2002).

The surrounding topography of the study area exerts a strong influence on rainfall regime (Nimer, 1977). Annual precipitation average is in the range of 800 mm and the annual temperature average of 20°C (SEMA, 1996). There are two well-known precipitation periods based on the historical monthly averages between 1977 and 2005 (Santa Cruz Pluviometric Station) and Figure 2 shows the pluviometric precipitation during all the sampling campaigns. The pluviometric precipitation is higher from October to March and lower from April to September. An interesting feature of Sepetiba region is its high evapotranspiration, with annual average (from 1961 to 1985) about 3.6 mm.day<sup>-1</sup> (Carvalho et al., 2006 - Figure 3).

The geology of the studied region is composed by Tertiary/Quaternary sediments from alluvial environment (fluvial, fluvial-lacustrine and fluvial-marine) superimposed on Pre-Cambrian basement. These sediments form the Piranema Formation (Góes, 1994) and are represented by two units. The lower unit presents Pleistocenic sandy facies, with medium to coarse texture and gravel generally basal, and mineralogy essentially quartz-feldspatic. The outer unit, also called alluvionar cover, is composed by Holocenic silt-clay facies. Sediment cores carried out at the region pointed out mean thickness ranging about 35 and 40 m, reaching depth higher than 70 m in some cases.

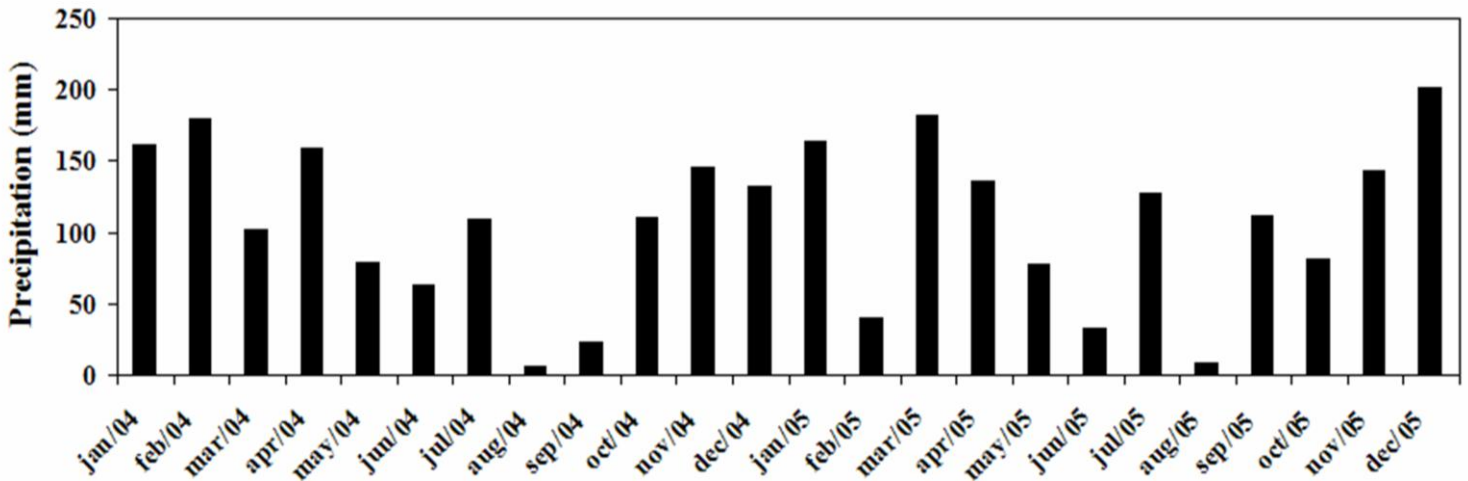


Figure 2 – Rainfall from Sepetiba region (Santa Cruz pluviometric station) during the sampling period (between January 2004 and December 2005; source: GEORIO).

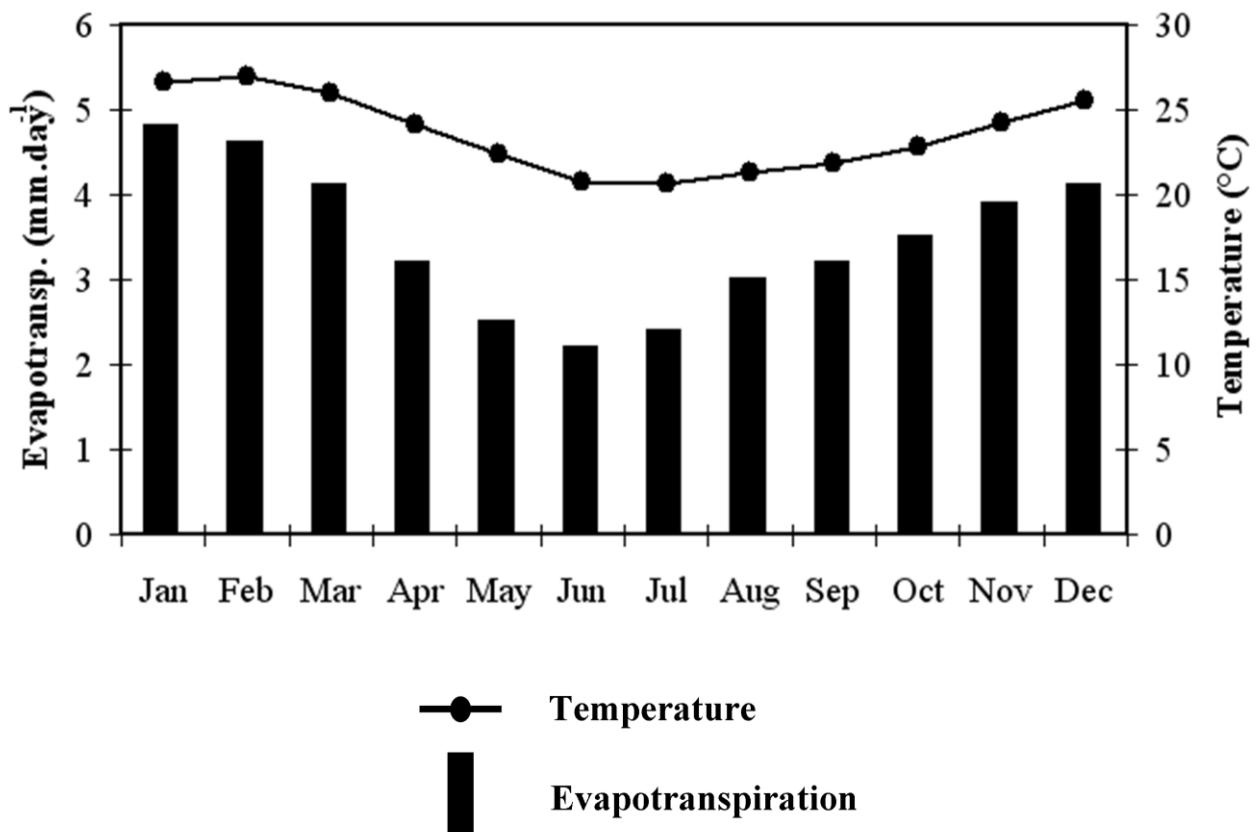


Figure 3 – Average values of evapotranspiration and temperature from Sepetiba region (modified from Carvalho et al., 2006) during the sampling period.

The mineralogy of these sandy sediments was characterized by Berbert (2003), who reported 82% for quartz, 14% for feldspars (about 80% of alkaline feldspars and 20% plagioclase) and 2% for micas and rock fragments, classifying the sandy fraction as sub-arcosian.

The Sepetiba sedimentary basin also has some features, like high porosity and good permeability, which give the conditions for water accumulation and transmission, characterizing the Piranema Formation in an aquifer called Piranema Sedimentary Aquifer (Tubbs, 1999). This sedimentary aquifer system has an area of about 350 km<sup>2</sup> (70% of the area shown at Figure 1) and is located approximately 60 km western from Rio de Janeiro city. The free aquifer systems recharge is distributed upon its occurrence area, trending to highest potentiometric level as high as the regional topography. So, the flux direction is controlled by topographic irregularity. The water table level ranges from 3 to 7.5 m, depending on the weather season.

The soil covers, originating by crystalline rocks, could generate an aquifer system with similar characteristics of a sedimentary porous aquifer (coluvial deposits) and gradually, as depth increases, transforming into fractured systems. Together, the fractured aquifers and soil covers are responsible for 30% (150 km<sup>2</sup>) of the area (Figure 1). Then, the intercommunication among the sedimentary fractured and coluvial aquifers could increase the regional groundwater potential and determines the aquifer recharge and flow patterns (ELETROBOLT, 2003).

## **2.1. Strategic importance of the Piranema aquifer**

The Guandu hydrographic basin has strong dependence on the water transposition from Paraíba do Sul River. While the transposition flow average is of about 166 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>, the contribution of its own basin is of about 3.18 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>. With the absence of other significant water body in that region, the Paraíba do Sul River is practically the only water supply source to industrial and domestic use in the Rio de Janeiro Metropolitan Region (Ottoni et al., 2002; Rios & Berger, 2002).

The Piranema Aquifer, which presents an area of about 500 km<sup>2</sup> and an outflow available about 1.6 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>, is the main water supply to the Seropédica-Itaguaí district. Although presenting limited water availability, compared to Guandu river water transposition volume, this sedimentary aquifer has strategic importance for Rio de Janeiro metropolitan region. Its water reservoir is the only alternative that can be used during scarce period of potable water or environment accidents, when the conventional systems of water supply were endangered.

### 3. Materials and methods

Water samples were collected (4 m below the water surface) from November 2003 to November 2005 in four sand pit lakes (Figure 1), using 2L Van Dorn bottle and stored in clean polyethylene bottles. In general, 56 water samples were collected bimonthly in 14 sampling campaigns. Electrical conductivity, temperature and pH were measured using WTW-LF electrodes (model 330) at the sampling sites.

In the laboratory, the samples were filtered through 0.45 and 0.22  $\mu\text{m}$  filters (MILLEX<sup>®</sup>-GS MILLIPORE filters). This proceeding was necessary in order to assure clay and colloids fraction separation from the samples to be analysed. The filtered samples were divided in three equal aliquots of 50 mL. The first aliquot (0.45  $\mu\text{m}$ ) was used for silica analysis, the second one (0.22  $\mu\text{m}$ ) was acidified (pH 1) and used for metal analysis, and the third one (0.22  $\mu\text{m}$ ) was used to determine anions and silica content.

Chloride and sulphate determinations were carried out by ionic chromatography (SHIMADZU LC-10AD, conductivity detector CDD-6A). The determination of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$  and  $\text{Na}^{+}$  was performed by flame atomic absorption spectrometry (VARIAN SPECTRAA-300). Aluminum, total iron and manganese determinations were carried out by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (JOBIN YVON – HORIBA, ULTIMA 2), whose detection limits were 0.2, 0.2 and 0.05  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , respectively. Silica was determined by specific spectrophotometric methods (Grasshoff et al., 1983) and analyzed with a HITACHI, U-1100 spectrophotometer. For mineral equilibrium and dissolved species calculations, was used the PHREEQC modeling program (Parkhurst, 1995), using WATEQ4F mineral data base (Ball et al., 1987) as complement.

### 4. Results

Table 1 shows the average (n=14), maximum and minimum values and standard deviation of dissolved Ca, Mg, Na, K, total Fe (II and III), Mn, Al,  $\text{SiO}_2$ , Cl,  $\text{SO}_4$  concentrations ( $\text{mg.L}^{-1}$ ); pH and electric conductivity ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ ) in the sand pit waters. The groundwater from wells in the studied region (Barbosa, 2005) shows higher pH values compared to pit lake waters. Sand pit lake 1 showed the lowest mean pH value (3.8), while sand pit lakes 3 and 4 showed the highest ones (4.5). The electric conductivity values ranged from 111 (sand pit 3) to 388  $\mu\text{S.cm}^{-1}$  (sand pit lake 4), suggesting low mineralization of these waters (Marques et al., 2004).

Table 1 - Average, standard deviation and maximum and minimum concentration (mg.L<sup>-1</sup>), pH and electrical conductivity (EC) from studied sand pit water compared to a groundwater study in the same region.

	Ca	Mg	Na	K	Total Fe	Mn	Al	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub>	Cl	pH	EC (μS.cm <sup>-1</sup> )
<b>Sand Pit Lake 1</b>												
Average	6.9	2.7	27.1	3.1	0.2	0.4	2.5	26.3	61.5	22.1	3.8	295
SD	5.4	2	14	1	0.1	0.1	5.1	9.6	19	8	0.3	34.3
Maximum	20.95	5.6	66.08	5.17	0.46	0.6	14.7	34.4	95.95	33.25	4.93	329
Minimum	1.3	0.16	6.35	1.5	0.02	0.06	0.02	2.6	1.34	9.88	3.11	208
<b>Sand Pit Lake 2</b>												
Average	2.9	1.5	26.1	2.7	0.3	0.1	2.8	26.6	29.8	26.5	4.4	194
SD	1.2	1	7.5	0.5	0.7	0.01	5	4.6	8.6	4.6	0.3	30.5
Maximum	4.56	3.12	63.33	4.65	2.05	0.22	13.7	32.8	41.05	33.09	5.2	223
Minimum	1.03	0.07	10	1.86	0.004	0.1	0.01	16.36	0.91	17.7	3.96	121
<b>Sand Pit Lake 3</b>												
Average	1.9	0.5	16.8	2	0.08	0.13	1.5	21.1	3.3	25.6	4.5	127
SD	3.2	0.4	6.4	0.6	0.11	0.03	4.1	5.8	0.9	4.2	0.2	8.8
Maximum	10.91	1.99	64.13	3.09	0.3	0.18	12.3	29.9	4.77	30.53	5.08	143
Minimum	0.27	0.01	0.02	0.38	0.001	0.05	0.01	9.3	0.11	18.27	4.14	111
<b>Sand Pit Lake 4</b>												
Average	5.7	3.6	33.3	3.9	0.1	0.4	2.9	25.5	60.9	36.3	4.5	301
SD	2.4	2.3	10.8	0.7	0.1	0.1	5.7	5.3	23.8	12	0.5	69.9
Maximum	9.83	6.49	71.33	5.83	0.66	0.65	14.41	33.8	97.64	58.44	5.19	388
Minimum	2.48	0.3	16.4	2.5	0.02	0.24	0.04	14	1.82	16.9	3.68	207
<b>Groundwater data from Barbosa (2005)</b>												
Average	3.6	3.6	31.1	4.8	0.8	0.2	< 0.015	n.a.	6.5	43	5.0	203.0
SD	2.3	2.5	9.5	2.3	2.9	0.2	-	-	8.6	14.6	0.3	10.0
Maximum	9.96	11.98	56	11.46	14.3	0.8	-	-	39.3	76.4	5.66	230.0
Minimum	1.1	1.1	18.4	0.5	0.003	0.1	-	-	0.8	26.6	4.9	20.0

n.a. = non-analyzed

In comparison to a study made by Barbosa (2005), the chemical composition of the sand pit lakes showed slightly lower concentrations of Ca, Mg, Na, K, dissolved Fe and Cl and about one order of magnitude higher for Al and SO<sub>4</sub> (Table 1). In general, among the four sand pit lakes, the highest average values of the studied parameters were found at sand pit lake 4 and the lowest ones at sand pit lake 3, the most recently opened, which also showed the lowest SO<sub>4</sub> content. Highest contents of Al, total Fe and SiO<sub>2</sub> were observed at the dry season, opposing the SO<sub>4</sub> and Cl concentrations, which showed their highest values at the wet season. Due to the low pH found at the sand pit lakes, it was assumed the absence of bicarbonate and carbonate ions, indicating that those waters may be classified as Na–SO<sub>4</sub>–Cl facies type, reflecting its main components (Marques et al., 2008).

Therefore, the anomalous contents of Al (14.7; 13.7; 12.3 and 14.4 mg.l<sup>-1</sup> in sand pit lakes 1, 2, 3 and 4, respectively), together with the high SO<sub>4</sub> content and the fact of SiO<sub>2</sub> is mainly associated to colloidal fraction, due to the pH range of these waters, are the outstanding features of the sand pit lakes.

## **5. Discussion**

### **5.1. The water chemistry control of sand pit lakes**

As seen in Item 2, the Sepetiba basin has two well-known precipitation periods. So, it is expect that at the wet season (October to March), the dilution factor by rainwater occurs, while the opposite phenomenon, the evapoconcentration, have effect at the dry season (April to September). Evapoconcentration is an important process that affects the chemical composition of lakes located in hydrologically closed basins, where the primary route for water loss is evaporation (Eary, 1998). The evapotranspiration at the dry season also can reach high values (> 6 mm.day<sup>-1</sup> - Carvalho et al., 2006) in Sepetiba basin, and the studied sand pit lakes are undergoing this process for more than 10 years, with exception of the most recent opened sand pit lake (Santa Helena, in 2003). Table 2 shows average ions concentration at the wet and the dry season for sand pit lakes studied. The majority of the analyzed ions had significance variation in its content, showing the importance of rainwater seasonality in the chemical composition in these pit lakes. The exceptions were Fe, Mn and Cl content, which had almost no variation during the pluviometric regime.



Table 2 – Average ions concentrations (mg.L<sup>-1</sup>), pH, temperature and pluviometric precipitation (PPT) at the dry and the wet season.

	Ca	Mg	Na	K	Total Fe	Mn	Al	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub>	pH	Cl	EC (μS.cm <sup>-1</sup> )	T(°C)	PPT (mm)
Wet season	3.32	2.06	31.48	3.40	0.15	0.31	0.17	23.29	35.27	4.28	30.05	240.45	29.35	141.83
Dry season	5.84	3.12	39.19	4.48	0.16	0.31	3.55	25.32	18.58	4.61	30.31	225.03	24.68	69.37

PPT = pluviometric precipitation

Therefore, the chemical composition of sand pit lakes water is controlled by region pluviosity and the mining activities. Together, these factors control physical-chemical parameters variations, highlighting pH and electrical conductivity (EC). The sand pit lakes EC has relatively low values (groundwater in the study area and other regions of Rio de Janeiro have values above 200 μS.cm<sup>-1</sup> - see Table 1 and Bidone et al, 1999), which practically does not vary between season. The reason for the low EC values is the mineralogy, mostly quartz and K-feldspar, which are weathering resistant. On the other hand the reason for the low pH values is that the weathering reactions rate is not enough to consume hydrogen ions. Figure 4 shows pH and EC values along sampling campaigns. It can be seen that pH values are different among pit lakes until December 2004, when they become similar. As for EC it can be observed an abrupt fall in its values for sand pit lakes 1, 2 and 4 in August 2004, coinciding with low rainfall event in the same period (Figure 2). The Figure 5 shows the trend of EC in the pH range studied at the dry and the wet season. It can be seen that EC shows high values in both seasons and the pH for wet season presents the lowest values and the higher ones for dry season. The pH behavior could be explained by the ions concentration in the water, represented by EC.

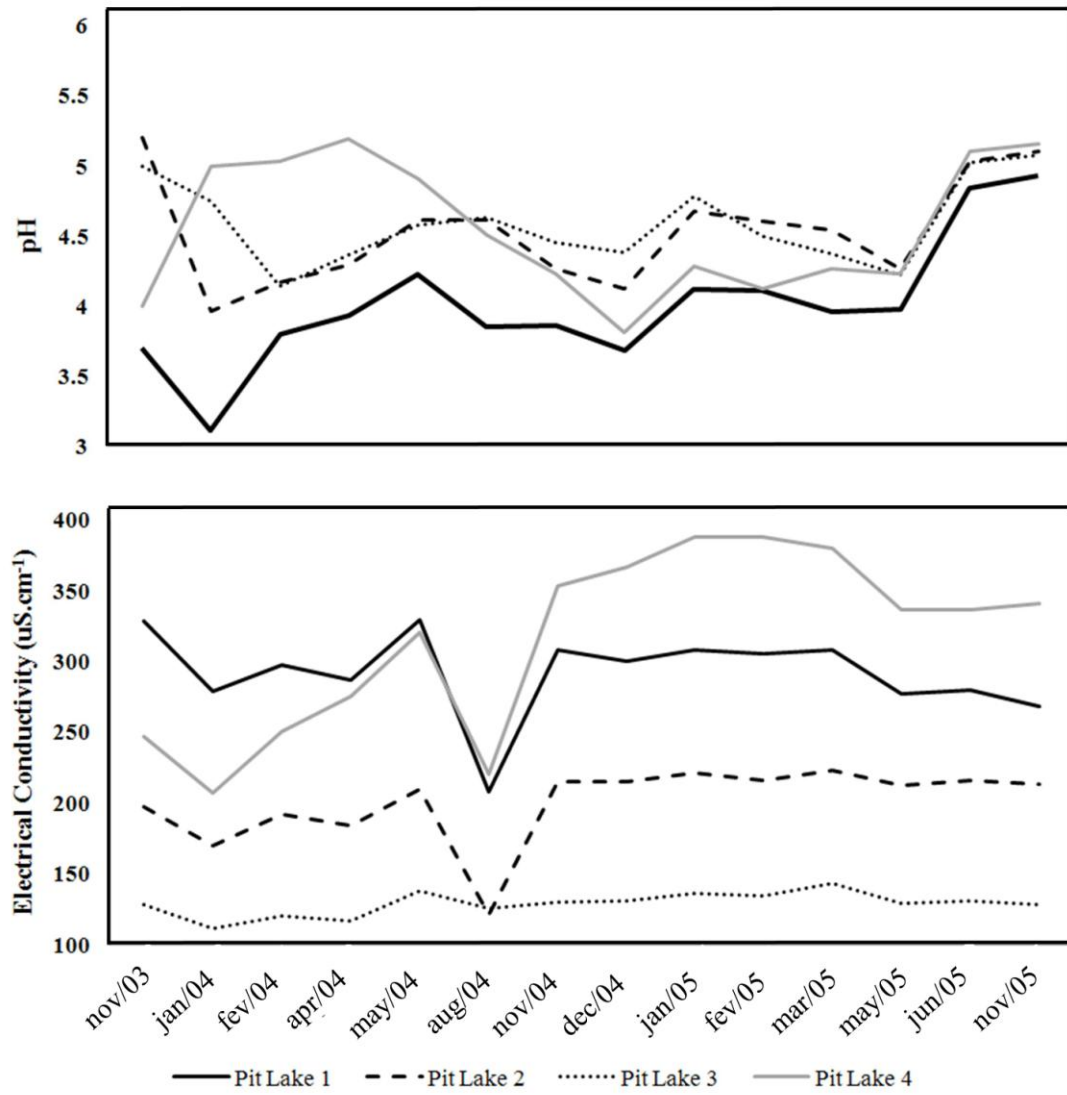


Figure 4 – pH and EC behavior along the sampling campaigns.

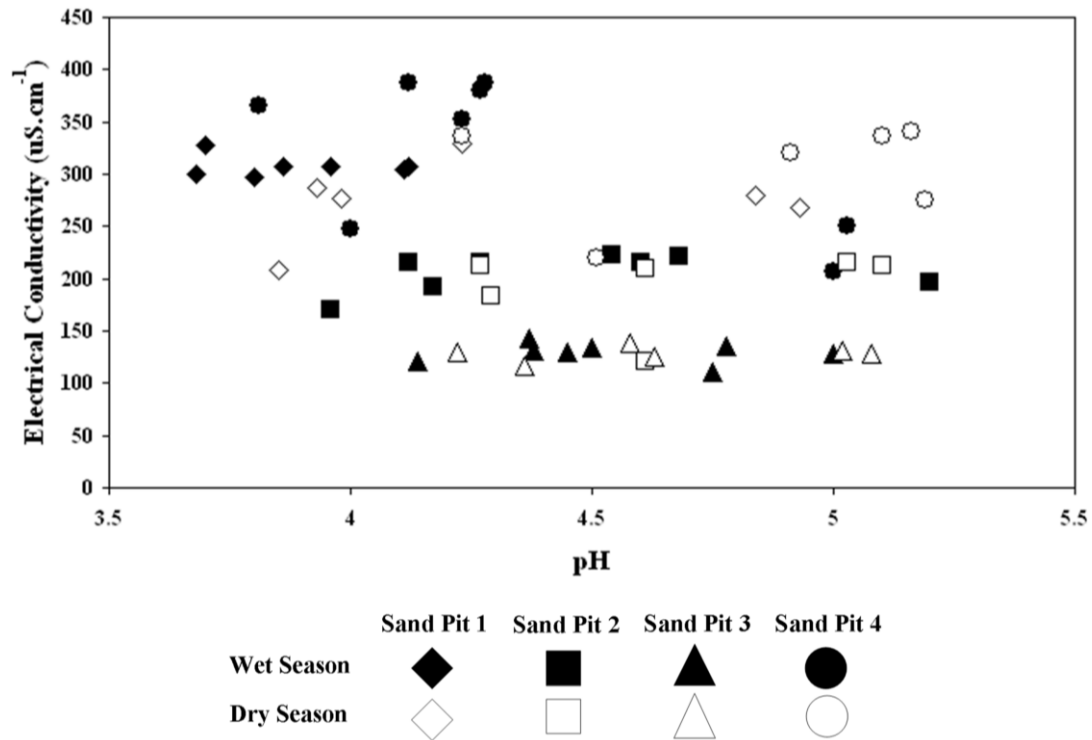


Figure 5 –Plots of electrical conductivity in the pH range.

As before mentioned the sand extraction process, which does not stop its activities during seasons, leads to low pH values, contributing with primary minerals dissolution (weathering process), besides desorption of some compounds in organic matter and clay minerals. Figures 6 and 7 present the water components concentrations *versus* EC and pH, in order to discuss the water compounds behavior. The water compounds Ca, Mg, K and Mn present good correlation with EC in the dry season. However, during wet season the prominent compounds are SO<sub>4</sub>, Al and Mn. Manganese shows low concentration in both seasons and it could be related to its great mobility in the oxidant environment (Brockamp, 1976; Bendell-Young et al., 1989; Bendell-Young & Harvey, 1992). Regarding to pH, it is noticed that Ca, K, Na, Mg and Mn have similar configurations, that is, high values in both season. Silica, which is found in colloidal state (Item 4), seems to have no direct influence of pH and shows its high concentrations at the dry season. Despite the relative high correlation of Al with EC during wet season, its higher values are shown at the dry season.

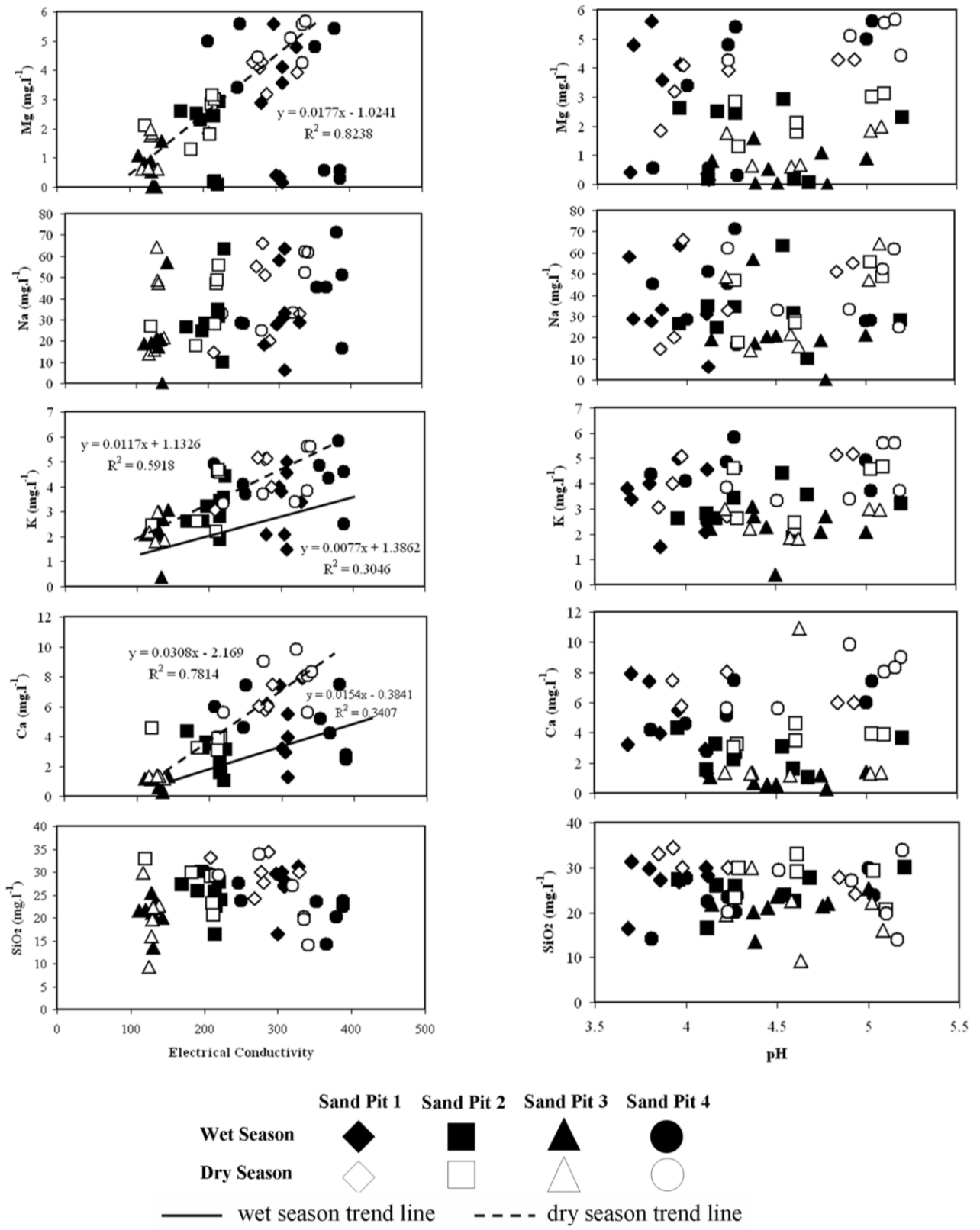


Figure 6 – Mg, Na, K, Ca and SiO<sub>2</sub> plots in the EC and pH range along wet and dry season.

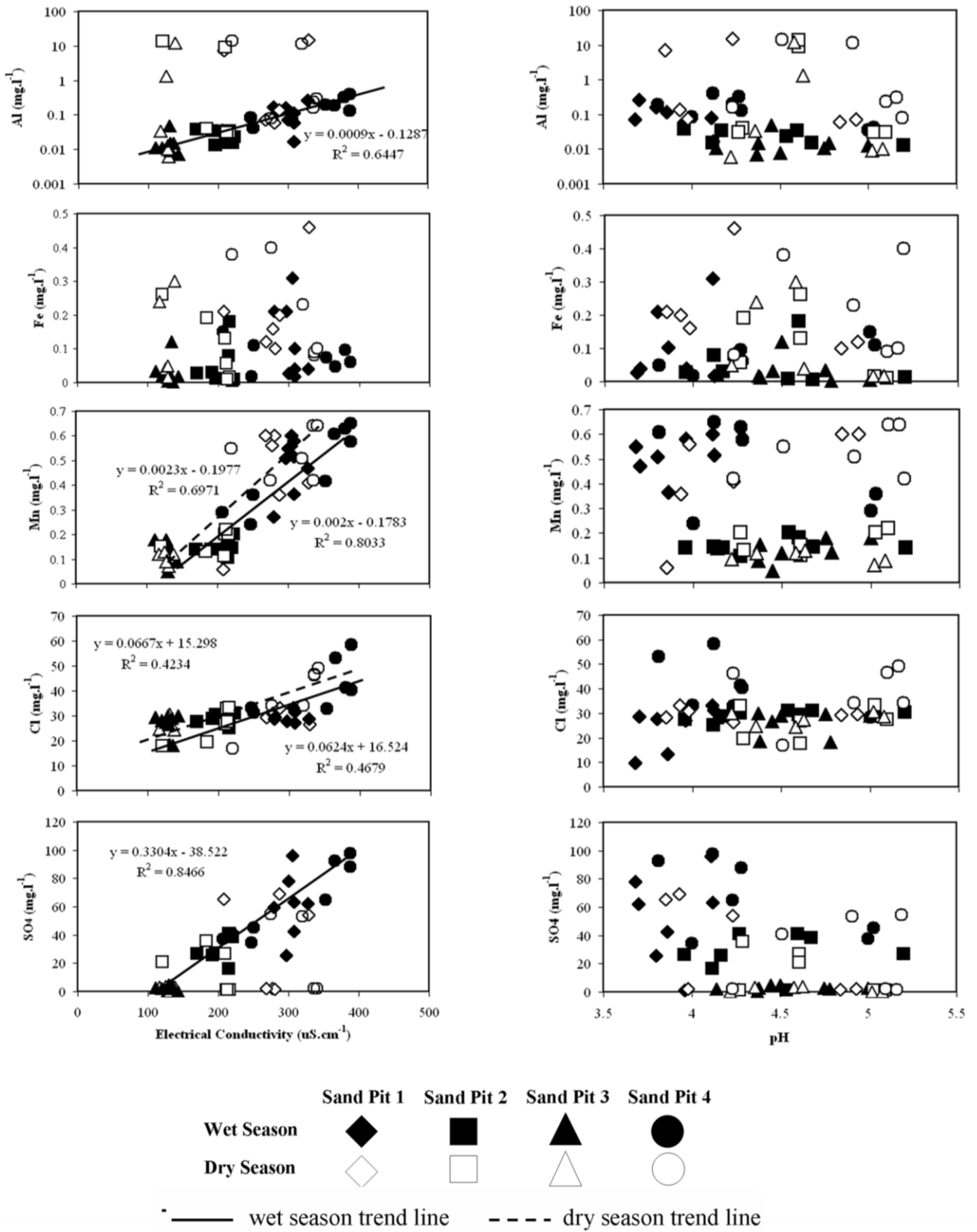


Figure 7 – Al, Fe, Mn, Cl and SO<sub>4</sub> plots in the EC and pH range along wet and dry season.

The same behavior is shown by Fe, but there is a weak correlation with EC during wet season. Al and Fe, which are concentrated in the water during dry season, have their behavior and source linked to the sand pit lakes acidification processes (Al from sediments weathering, Fe from the pyrite in reduced sediments and both from biotite). Considering the same source of Al and Fe, the SO<sub>4</sub> content reaches its higher values at the wet season (the higher one reaches 95.5 mg.l<sup>-1</sup>) and also exerts important influence in EC during this period. These results agree with the conclusions of Gray (1996) and Robles-Arenas (2006), who showed that the sulphate concentrations and EC are more consistent indicators of mining influence than heavy-metal contents or pH values because they are affected by environmental fluctuations. It is worth to notice that, as well as Fe, the same Mn values in the dry and the wet season could be explained by the sand extraction process on the reduced sediments. Considering the non interruption of sand extraction process and Eh values (0.5 V; Marques, unpublished data) in both seasons, the Fe and Mn contents in those sediments (Fe in pyrite and Mn adsorbed on the clay minerals and into their structures; Larsen & Mann, 2005) could present constant values in those waters, even with the dilution during wet season.

Besides showing some high values, chloride has the same behavior in both seasons, pointing out its conservative way which corroborates the hypothesis of sea salt spray provenience (Seinfeld, 1986; de Mello, 2001; Silva-Filho et al., 2009), as a consequence of the rainfall direct recharge. However, the Sepetiba basin has indications of mangrove environment (ancient coast lines) in its sediments records, giving sustentation for the hypothesis that Cl as well as Na (this one has large values for only sea salt spray and weathering as sources), Ca and Mg (carbonates) could have another source in the sediments. Moreover, the low percentage of plagioclase feldspar comparing to alkaline ones in sandy fraction as shown in the item 2 also corroborates the hypothesis of Na sea-salt provenance.

The concentrations of silica in sand pit lakes are higher than those observed in other waters in the same region. In the range of pH values measured, the concentrations of silica are supersaturated with respect to equilibrium with quartz (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> activity greater than 10<sup>-4</sup>) and undersaturated with respect to amorphous silica (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> activity greater than 2x10<sup>-3</sup>). Therefore, it is possible that amorphous silica is solubilizing and releasing H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> to the solution, besides the possibility of the silica to shown colloidal form, as shown by Marques et al. (2008).

In summary during dry season, without rainwater dilution and evapotranspiration process influence, pH values becomes higher due to buffering caused by the great content of dissolved compounds in sand pit lakes, namely Ca, Mg, K, Mn, Al and SiO<sub>2</sub>, (Hem 1985; Stumm and Morgan, 1996; Miretzky et al., 2001), as well as SO<sub>4</sub>, bringing the ion shield phenomenon

(Deutsch, 1997). On the other hand, during wet season the rainwater input dilutes sand pit water, decreasing major cations (Ca, Mg, K and Na) contents (as seen in Table 2), predominating hydrogen ions. The reaction rate of reduced sediments oxidation and acidification are obviously faster than weathering and dissolution processes (Stumm and Morgan, 1996) and this fact could explain the superimpose of SO<sub>4</sub> and hydrogen ions content during wet season comparing to basic ions, considering the non-interruption in the mining activity in both seasons.

## 5.2. The chemical control of Al in the sand pit lakes

The high aluminum concentration in these sand pit lakes is highlighted by the fact of its potential toxicity. Aluminum in acid habitats has shown to be toxic to fish, amphibians and phytoplankton (Driscoll & Schecher, 1969; Birge, 1978; Poleo, 1995) and is generally more toxic over the pH range of 4.4 to 5.4, with a maximum toxicity occurring around pH 5.0 to 5.2 (Campbell et al., 1983; Klöppel et al., 1990). In freshwater systems aluminum speciation and solubility are highly pH dependent. Solubility is lowest between pH 6 and 7, with 90% of the aluminum existing as a colloidal solid. The solubility increases 100-fold between pH 6 and pH 4.7. The toxicity of Al to fish is primarily due to effects on osmoregulation by action on the gill surface (McDonald et al., 1989). Al is readily accumulated on and in the gill, but little is found in blood or internal organs. Thus the embryo is the life stage least sensitive to Al, whereas the fry stage (small larval fish) is the most sensitive; then sensitivity decreases with age (ASTM, 1992). Aluminum toxicity is interactive with that of the hydrogen ion and usually occurs at pH values ranging from 0.3 to 0.6 pH units above that the hydrogen ion causes some lethality. The toxicity of aqueous Al is reduced by Ca and dissolved oxygen (Gensemer & Playle, 1999).

The relative contribution of low pH and elevated Al contents is difficult to determine and varies among geographic regions (Nordstrom, 1986). CCREM (1987) pointing out that the limit of Al to aquatic life is about 0.1 mg.L<sup>-1</sup>, in pH values < 6.5, which could be an obstacle to the introduction of aquaculture (fish and others), as suggested for the sand pit lakes at the end of sand mining.

So, we performed a study involving Al speciation that was assessed by PHREEQC model, which calculates the dissolved species according to Al and SO<sub>4</sub> (the last one is the most abundant ion in sand pit lakes) content and physical-chemical parameters like temperature, pH and Eh, in the aqueous system. The results obtained are shown in Table 3 where it can be seen that the aluminum species has higher concentration at the dry season, while Al<sup>3+</sup> specie is the predominant species, at both seasons, followed by Al(OH)<sup>2+</sup> and Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> species. These

monomeric species are more reactive at cell membrane surface of aquatic organisms than polymeric forms and organically bound Al (Baird 1998; Gensemer and Playle 1999; Camilleri et al. 2003).

In the dry season, the  $\text{AlSO}_4^+$  and  $\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$  species are more abundant even though the  $\text{SO}_4$  content in this season is lower compared to the rainy period, suggesting that this component plays an important role on the aluminum availability of these waters and may be responsible for the blue color, as well as by the low suspended particulate material, observed in the water. Moreover, according to Birchall et al. (1989), Exley et al. (1991), Duan & Gregory (1998) and Camilleri et al. (2003), the silica water content could controls aluminum solubility due to the formation of hydroxialuminosilicates. The formation of these aqueous species, besides the precipitation of  $\text{SO}_4$  and silica phases, may help to define the use of these sand pit lakes for fishpond culture.

Table 3 – Concentration of Al species in sand pit lakes at the dry and the wet season.

Species ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	Wet Season	(%)	Dry Season	(%)
$\text{Al}^{3+}$	0.118	68.6	2.175	61.2
$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	0.023	13.37	0.810	22.8
$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	0.005	2.91	0.333	9.37
$\text{Al}(\text{OH})_3^0$	$1.7 \times 10^{-5}$	-	0.008	0.23
$\text{AlSO}_4^+$	0.025	14.53	0.222	6.25
$\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$	0.001	0.58	0.005	0.14
Total	0.172	100	3.553	100

In order to give more detailed information about the geochemical Al control in those waters, we utilized the PHREEQC modeling on the data, complemented by WATEQ4F mineral data base, which shows the results of saturation index (SI) at the wet and the dry season, which is a convenient parameter for evaluating the proximity to equilibrium in various solubility reactions for aqueous systems (Eary, 1999). Mineral equilibrium calculations for a water sample are useful to predict the presence of reactive minerals in aqueous systems and estimating mineral reactivity (Deutsch, 1997). It was considered ranges of  $\text{SI} = 0 \pm 0.5$  as equilibrium condition of the solution with respect to a mineral due to inherent uncertainties in the calculations of SI (such as calculating ions activities) as defined by Deutsch (1997) in agreement with others authors.



The equilibrium calculations showed four reactive minerals (minerals precipitated directly from the solution) to be considered in the system: gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), allophane (hydroxialuminosilicate -  $[\text{Al}(\text{OH})_3]_{(1-x)}[\text{SiO}_2]_x$ ) and sulphate salts alunite ( $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) and jurbanite ( $\text{AlOHSO}_4$ ). The Figure 8 shows SI values of the considered minerals in function of Al content in both seasons. The four minerals show a equilibrium zone in the wet season. However, the alunite is the most important phase to retrieve Al from the solution at this season. Gibbsite, jurbanite and also alunite also shows some oversaturated samples ( $\text{SI} > 0 \pm 0.5$ ), likely indicating the later precipitation of these phases, that is, they would limit solution concentration of its constituents (Al and  $\text{SO}_4$ ) to values that would produce an SI close to zero. Allophane seems to be non-reactive in the wet season ( $\text{SI} < 0 \pm 0.5$ ). Nonetheless, this hydroxialuminosilicate presents the majority of its plots in the equilibrium zone during dry season, coinciding with the increase of  $\text{SiO}_2$  and Al content in this period and gibbsite confirms that hydrolysis reaction is a constant process in that system. Notwithstanding the  $\text{SO}_4$  concentration decreases in this period, jurbanite still shows the equilibrium to the solution and alunite plots in oversaturated zone, point out the important  $\text{SO}_4$  dynamics in the pit lakes waters. So, these data point out that  $\text{SO}_4$  phases is better Al retriever than  $\text{SiO}_2$  ones because they take place in equilibrium zone in both seasons, besides the  $\text{SO}_4$  phases have more plots in oversaturated zone, indicating later precipitation, while  $\text{SiO}_2$  phase gets the equilibrium only in the dry season and has the majority of its plots at undersaturated zone in both periods.

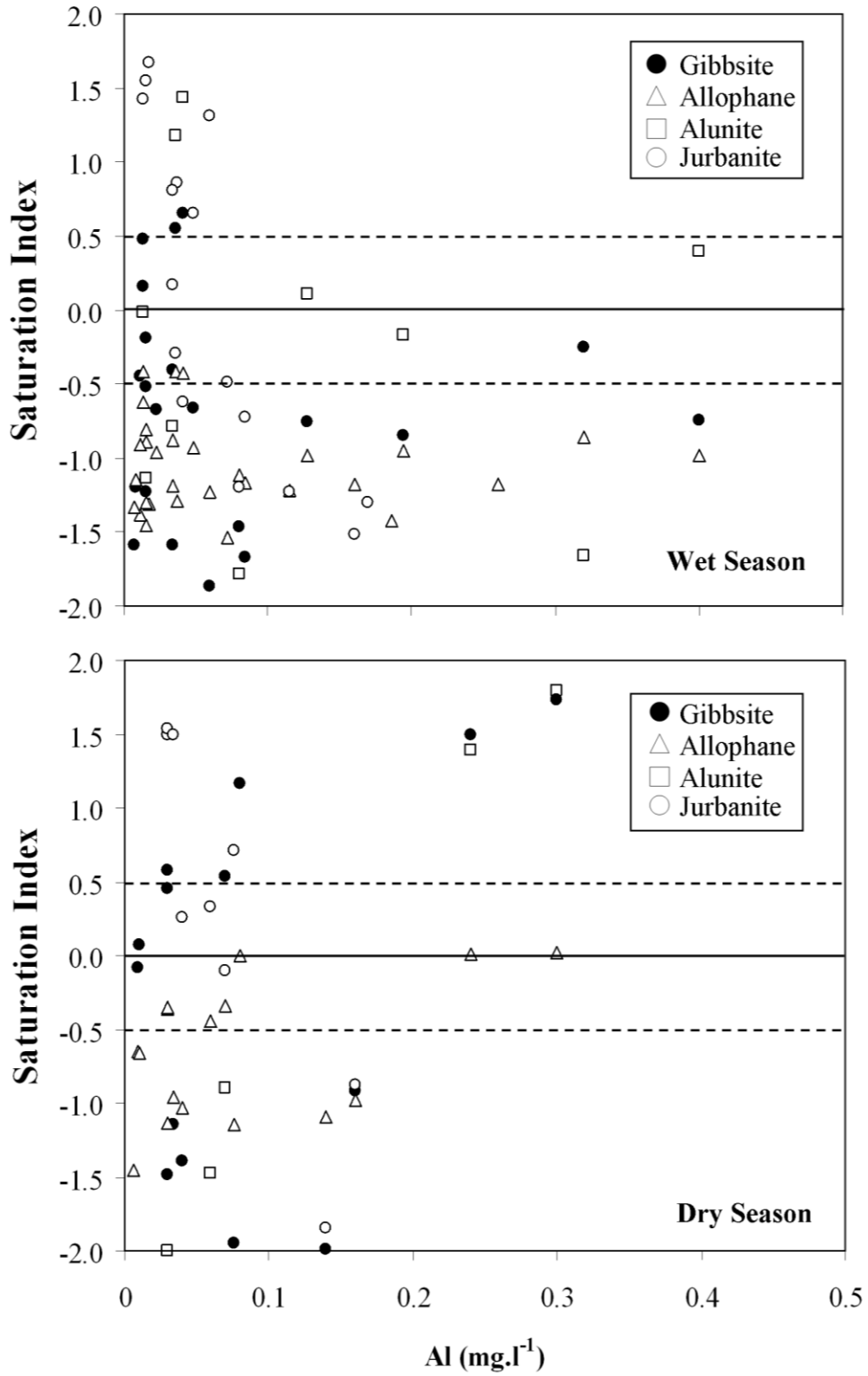


Figure 8 – Saturation index (SI) of the reactive mineral phases indicated by PHREEQC model in function of Al concentrations.

### 5.3. An overview of aluminosilicates weathering on sand pit lakes sediments by mineral stability diagrams

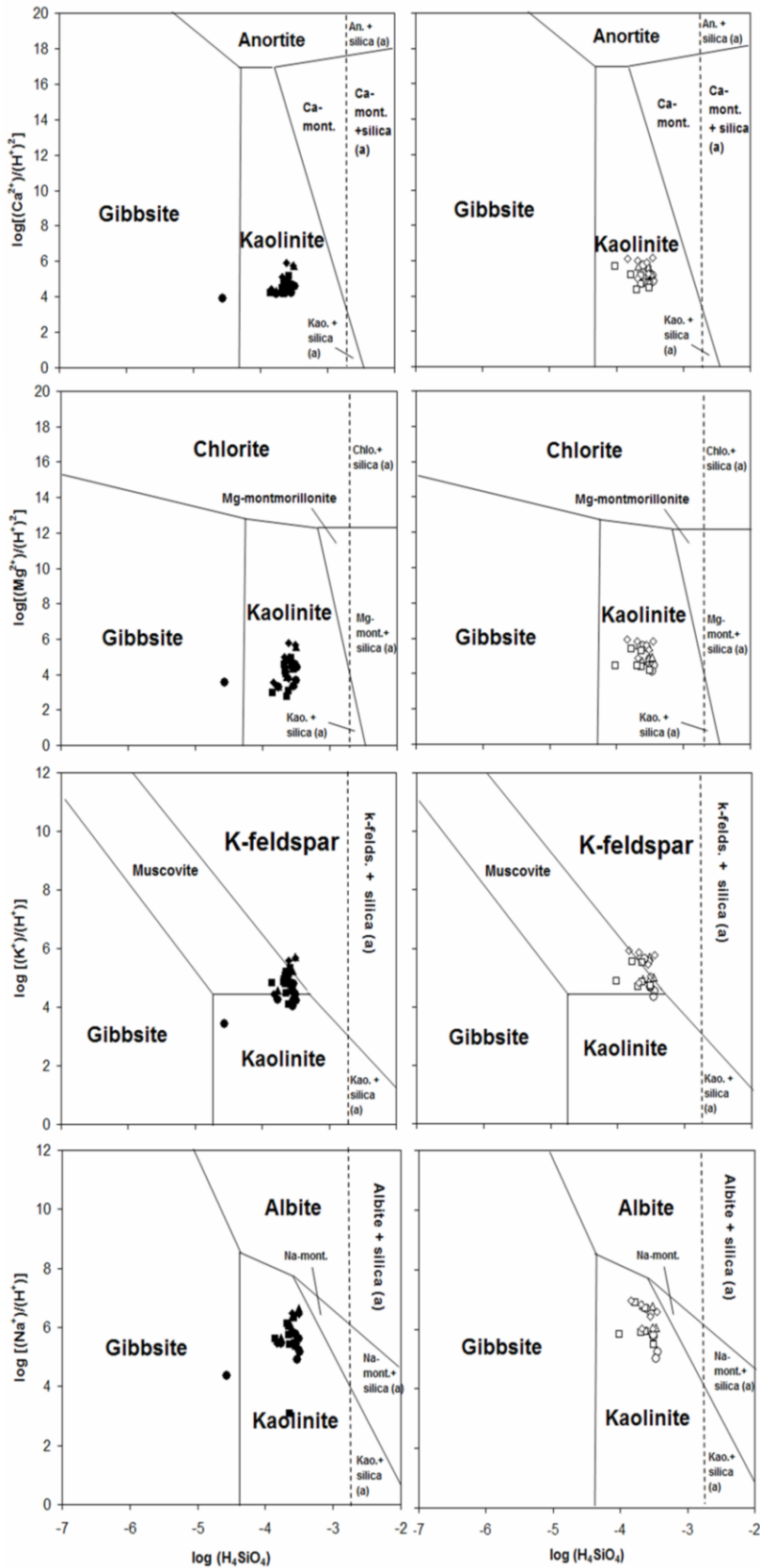
The simplest process that might regulate trace elements concentration in aqueous solution is the equilibrium with respect to a solid phase containing the element as a major component, for example the dissolved Al concentration and its equilibrium with kaolinite. At  $H_4SiO_4$  activities above  $10^{-4.2}$ , kaolinite is more stable than gibbsite, and the opposite is true at  $H_4SiO_4$  activities below this value (Drever, 1982). In this study,  $H_4SiO_4$  activities values are above  $10^{-4.2}$ .

Silicate minerals are chemically complex commonly containing four or more elements. Therefore their reactions in aqueous solutions are directly dependent upon the concentrations of these elements in solution and often indirectly dependent upon many other dissolved species (Fleet, 1984). In the case of sand pit lakes, the intensive hydrolysis reactions take place at the aqueous system due the high acidity, which promotes a high weathering rating of silica mineral phases. For that reason, the sand pit lakes weathering must be unusual compared to another part of the basin, there is, the surrounding aquifer.

So, the mineral stability diagrams (Figure 9) based on the incongruent solution of aluminosilicate minerals (mainly feldspars and micas, up to 12% of sandy fraction) were assembled, in order to assess the mineral weathering rating in sand pit lakes. The reactions on which the diagrams are based contribute to chemical weathering resulting in the formation of oxides, hydroxides, clay minerals and zeolites, depending on the geochemical environment.

Through the concentration values obtained for the major cations (Ca, Mg, K and Na), the hydrogen ion (pH) and silicate (as colloidal  $H_4SiO_4$ ) in the four sand pit lakes, in both seasons, is possible to notice that the majority of the samples are in equilibrium with kaolinite (Ca, Mg and Na diagrams), and only one sample from sand pit lake 1 has silicate values getting the stability field of gibbsite, during wet season. The stability fields of primary minerals are only pointed out in K diagrams, where muscovite takes place at the wet season and k-feldspar at the dry season. A possible explanation to this fact is the weathering resistance of the K-minerals, also observed in the potassium *versus* magnesium diagram (Figure 10), which show with more details the possible mineral assemblage in equilibrium with sand pit lakes. In general, it is observed that the contents of silicate and major ions have slight variations between seasons, resulting in a quite same plot configurations for all diagrams (Figure 9).

The features observed in the stability diagrams shows that weathering rating in these sand pit lakes may be classified as moderated, that is, the chemical composition during the dry and the wet season suggests equilibrium with kaolinite, besides the abnormal acidification.



Sand Pit Lake	Wet Season	Dry Season
1	●	○
2	▲	△
3	■	□
4	◆	◇

Figure 9 – The sand pit lakes sampling plots at the wet and the dry season in the mineral stability diagrams in the systems (CaO, MgO, K<sub>2</sub>O and Na<sub>2</sub>O)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 27°C and 1 atmosphere. The dashed lines represent the amorphous silica saturation field.

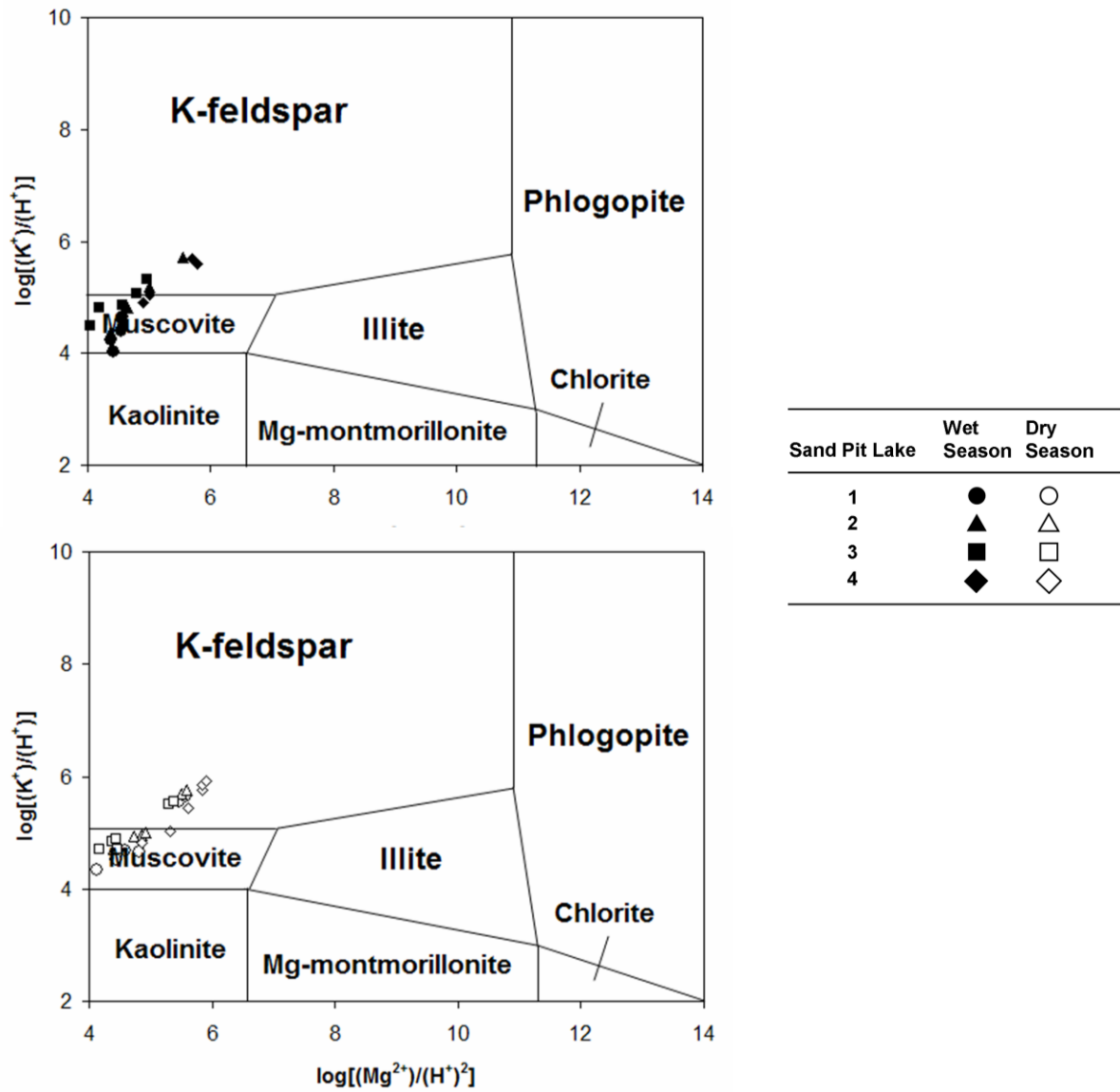


Figure 10 – The sand pit lakes sampling plots at the wet and the dry season in the mineral stability diagrams in the system  $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  at  $27^\circ C$  and 1 atmosphere.

## 6. Conclusion

The sand pit lakes form a peculiar environment due to their water acidification, originating an atypical water composition compared to natural water bodies and others mine pit lakes. The pluvial regime of the region and the mining activities are the external controllers of physical-chemical parameters which control the dissolved species in pit lakes water. Concerning the physical-chemical parameters, the EC could exert pH control, mainly at the dry season, when the evapoconcentration process takes place due to high evapotranspiration, bringing to high values of Ca, Mg, Na, SiO<sub>2</sub> and Al in the water. The data presented in this work also show that the non-interruption of sand mining activities makes the SO<sub>4</sub> the best retriever of Al in the sand pit lakes in both seasons, despite the important role of SiO<sub>2</sub> during dry season, precipitated as hydroxialuminosilicate.

The relatively high acidity and aluminum contents and the low nutrient concentrations suggest that these pit lakes waters should be treated prior to use as fish ponds if sustainable economic revenues are expected. Therefore, any fish growing in these lakes will require pH correction, which will simultaneously reduce aluminum availability. Fertilization, however, would be also required even for extensive farming practices, due to the oligotrophic nature of the waters, in particular the very low phosphorus and nitrogen contents. The fish species to be introduced in the pit lakes also can influence the success of the aquaculture. Tilapia (*Oreochromis niloticus*), for example, will be reared without problems, and has been used as a better alternative through the country (Conte et al. 2003).

A great concern is the possibility of groundwater contamination by Al from the sand pit lakes into surrounding aquifer. Values of pH in the groundwater presented by Barbosa (2005), ranging 4.9 to 5.6, that is, are higher compared to sand pit lakes. These higher pH values shown by groundwater together to larger residence time of Al in aquifer porous framework could make the dissolved Al to precipitate as hydroxide (Al(OH)<sub>3</sub> – hydrolysis reaction), becoming the Al unavailable.

The lack of correlation between EC and pH together with the other aspects discussed, points out to the fact that the sand pit lakes already shows a behavior as a system in relatively hydrogeochemical equilibrium between water and solid materials.

It is worth to notice that the weathering assessing by mineral stability diagrams is valid only for the sand pit lakes not for whole basin (aquifer), due to the abnormal acidification of those waters which accelerates the sediments dissolution, masking the actual weathering rating of basin sediments.

## Acknowledgements

This work is part of the Instituto do Milênio (CNPq/420050/2005-1). Eduardo D. Marques would like to thank the National Research Council of Brazil (CNPq) and Fundação de Apoio a Pesquisa do Rio de Janeiro (FAPERJ) for his scholarship.

## References

- Alpers C. N., Blowes D.W., 1994. Environmental geochemistry of sulphide oxidation. Am. Chem. Soc. Symp. Series 550. Am. Chem. Soc. 681 pp.
- ASTM, 1992. Guide for conducting acute toxicity tests with fishes, macroinvertebrates and amphibians. In: Annual Book of ASTM Standards, vol. 11.04, Standard no. E 729. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp. 383–384.
- Baird, C., 1998. Environmental Chemistry, Bookman, University of Western Ontario.
- Bachmann, T.M., Friese, K., Zachmann, D.W., 2001. Redox and pH conditions in the water column and in the sediments of an acidic mining lake. J. Geochem. Explor. 73, 75-86.
- Ball, J. W., Nordstrom, D. K., Zachmann, D. W., 1987. WATEQ4F – A personal computer FORTRAN translation of the geochemical model WATEQ2 with revised data base: U.S. Geological Survey Open-File Report 87-50, 108p.
- Barbosa, C.F., 2005. Hidrogeoquímica e a contaminação por nitrato em água subterrânea no bairro Piranema, Seropédica – RJ. Msc Dissertation - (Geology and Natural Resources)-UNICAMP, Campinas, São Paulo, Brazil. pp 87.
- Bendell-Young, L.I., Harvey, H.H., 1992. The relative importance of manganese and iron oxides and organic matter in sorption of trace metals by surficial lake sediments. Geochim. Cosmochim. Acta. 56, 1175-1186.
- Bendell-Young, L.I., Harvey, H.H., Dillon, P.J., Scholer, P.J., 1989. Contrasting behavior of Mn in the surficial sediments of thirteen south-central Ontario lakes. Sci. Tot. Envir. 87/77, 129-139.
- Berbert, M.C., 2003. A mineração de areia no distrito areeiro de Itaguaí-Seropédica/RJ: geologia dos depósitos e caracterização das atividades de lavra e dos impactos ambientais. Msc Dissertation, (Regional and Economics Geology) - UFRJ, Rio de Janeiro, Brazil. pp132.
- Bidone, E. D., Silva, E. V., Filho, T., Guerra, L. V., Barroso, A. R. C. 1999 Natural And Cultural Nutrient Levels In Rivers Of Small Coastal Watersheds, S-Se, Brazil In: Environmental Geochemistry of Coastal Lagoon Systems of Rio de Janeiro, Brazil ed.Niterói – RJ - Brasil : EDUFF.
- Birchall, J.D., Exley, C., Chappel, J.S., Phillips, M.J., 1989. Acute toxicity of aluminium to fish eliminated in silicon-rich acid waters. Nature. 338, 146 – 148.
- Birge, W.J., 1978. Aquatic Toxicology of trace elements of coal and fly ash. in: Thorp J.H., Gibbons, J.W. (eds.), Dep. Energy Symp. Ser. Vol. 48, Energy and Environmental Stress in Aquatic Systems, Augusta, GA: 219-240

Brockamp, O., 1976. Dissolution and transport of manganese by organic acids and their role in sedimentary Mn ore formation. *Sedimentology*. 23, 579-586.

CCREM. 1987. Canadian Water Quality Guidelines. Canadian Task Force on Water Quality: Agricultural Uses—Livestock Watering. Canadian Council of Resource and Environment Ministers, Ottawa, ON.

Camilleri, C., Markich, S.J., Noller, B.N., Turley, C.J., Parker, G., Van Dam, R.A., 2003. Silica reduces the toxicity of aluminium to a tropical freshwater fish (*Mogurnda mogurnda*). *Chemosphere*. 50, 355-364.

Campbell, P.G.C., Bisson, M., Bougie, R., Tessier, A., Villeneuve J., 1983. Analytical methodology for determining the speciation of aluminum in acidic freshwaters. *Anal. Chem.* 55, 2246-2252

Carvalho, D.F., Silva, L.D.B., Folegatti, M.V., Costa, J.R., Cruz, F.A., 2006. Evaluation of the reference evapotranspiration in Seropédica, Rio de Janeiro State, Brazil, using weighing lysimeter. *Rev. Bras. Agrometeorologia*. v.14, n. 2, 187-195.

Conte, L., Sonoda, D. Y., Shiota, R., & Cyrino, J. E. P. (2003). Performance, economics of Tilapia culture in Brazil. *Global Aquaculture Advocate*, 6(6), 57–58.

Deutsch, W. J., 1997 *Groundwater Geochemistry – Fundamentals and application to contamination*. CRC Press LLC, Boca Raton, Florida.

de Mello, W.Z., 2001. Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro Brazil. *Environmental Pollution* 114, 235-242.

Denimal, S., Bertrand, C., Mudry, J., Paquette, Y., Hochart, M., Steinmann, M., 2005. Evolution of the aqueous geochemistry of mine pit lakes – Blanzky-Montceau-les-Mines coal basin (Massif Central, France): origin of sulfate contents; effects of stratification on water quality. *Appl. Geochem.* 20, 825-839.

Drever, J.I., 1982. *The geochemistry of natural waters*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., USA, 388p.

Driscoll, C.T., W.D. Schecher, 1969. *Aqueous Chemistry of Aluminium*, in Gitelman, H. J. (Hrsg.): *Aluminium and Health. A Critical Review*. Verlag Marcel Dekker, Inc., New York and Basel

Duan, J., Gregory, J., 1998. The influence of silicic acid on aluminium hydroxide precipitation and flocculation by aluminium salts. *J. Inorg. Biochem.* 69, 193-201.

Eary, L.E., 1998. Predicting the effects of evapoconcentration on water quality in mine pit lakes. *J. Geoc Expl.* 64, 223-236.

Eary, L.E., 1999. Geochemical and equilibrium trends in mine pit lakes. *Appl. Geochem.* 14, 963-987.

ELETROBOLT, 2003. *Estudos Hidrogeológicos dos Aquíferos Intergranulares a Oeste do Rio Guandu, Município de Seropédica/Rio de Janeiro*. 1999, pp 275.

Exley, C., Chappel, J.S., Birchall, J.D., 1991. A mechanism for acute aluminum toxicity in fish. *J. theor. Biol.* 151, 417-428.

Fisher, T.S.R., Lawrence, G.A., 2000. Observations at the upper halocline of the Island Copper pit lake. In: Lawrence, G.A., Pieters, R., Yonemitsu, N. (Eds), *Proc. of the 5th Int. Symp. Stratified Flows*, Vancouver, BC, Canada, pp. 413–418.



Fleet, M.E., 1984. Short course in environmental geochemistry London: Mineralogical Association of Canada, pp 306.

Gensemer, R.W., Playle, R.C., 1999. The bioavailability and toxicity of aluminum in aquatic environments. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 29, 315-450.

Geochemica, 1997. Hydrogeochemistry of the pit lake, extended project, Martha Hill Mine, Waihi, New Zealand. Unpub- 154 D.N. Castendyk et al. / *Applied Geochemistry* 20 (2005) 135–156 lished Report, Newmont Waihi Operations (previously Waihi Gold Company), Waihi, New Zealand.

Góes, M.H.B., 1994. Sobre a Formação Piranema da Bacia do Rio Guandu (RJ): um estudo paleoambiental. In: 38° Congresso Brasileiro de Geologia, Camburiú, 322-323.

Grasshoff, K.; Ehrhardt, M.; Kremling, K., 1983. *Methods of seawater analysis*. Verlag Chemie.

Gray, N.F. (1996) Field assessment of acid mine drainage contamination in surface and ground water. *Environ Geol* 27:358–361.

Hem, J. D., 1985. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. U.S Geological Survey Water-Supply Paper 2254.

Jambor JL, Blowes D., 1994. Environmental geochemistry of sulfidic mine wastes. Nepean, Ontario: Mineral Association of Canada. 438 pp.

Kennedy-Perkins, A., 2002. Rehabilitation at the Macraes gold project: from pit to park. In: Proc. of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy Annual Conf. 2002, Publication Series No. 6/02, Auckland, New Zealand, pp. 41–43.

Klöppel, H., Kordel, W., Schmid, S., Klein, W., 1990. Development and improvement of analytical methods for speciation scheme of Al in the mobile soil phase. in: Broekaert, J.A.C., Gilcer, S. and F. Adams (ed.) *Proceedings ASI Metal speciation in the environment*". Verlag Springer, Berlin – Heidelberg - New York - London - Paris - Tokyo, 447-401

Larsen, D., Mann, R., 2005. Origin of high manganese concentrations in coal mine drainage, eastern Tennessee. *J. Geoc. Expl.* 86, 143-163.

Marques, E.D., Tubbs, D., Silva-Filho, E.V., 2004. Hydrogeochemistry characterization of Piranema aquifer, Southeastern Brazil. In: 4th International Symposium of Environmental Geochemistry in Tropical Countries, Búzios, October 25- 29, 119-120.

Marques, E.D., Sella, S.M., de Mello, W.Z., Lacerda, L.D., Silva-Filho, E.V., 2008. Hydrogeochemistry of Sand Pit Lakes at Sepetiba Basin, Rio de Janeiro, Southeastern Brazil. *Wat. Air Soil Pollut.* 189, 21-36.

McDonald, D.G., Reader, J.P., Dalziel, T.R.K., 1989. The combined effects of pH and trace metals on fish ionoregulation. In: Morris, R., Taylor, E., Brown, D., Brown, J. (Eds.), *Acid Toxicity and Aquatic Animals*. Cambridge University Press, Boston, pp. 221–242.

Miretzky, P., Conzonno, V., Cirelli, A.F., 2001. Geochemical processes controlling silica concentrations in groundwaters of the Salado River drainage basin, Argentina. *Journal of Geochem. Expl.* 73, 155-166.

Modis, K., Adam, K., Panagopoulos, K., Komtopoulos, A., 1998. Development and Validation of a geostatistical model for prediction of acid mine drainage in underground sulphide mines. *J. Trans. Instn. Min. Metall. (Sect A: Min. Industry)*, A102–A107.

Nimer, E., 1977. Descrição, análise e interpretação conceitual do sistema de classificação de climas de C. W. Thornthwaite. *Rev. Bras. Geografia*, 39, 87-109.

Nordstrom, D.K., Ball, J.W., 1986. The geochemical behavior of aluminum in acidified surface waters. *Science* 232, 54–56.

Otoni, A.B., Otoni, A. B., Silva, E.R., Giordano, G., Fortes, J.D.N., Pitta, V.L.J., 2002. A Gestão Ambiental Adequada da Bacia do Guandu. In: *Seminário Bacia do Rio Guandu - Problemas e Soluções*. Seropédica-RJ, Brazil, 1-5.

Parkhurst, D.L., 1995. User's Guide to PHREEQC – A Computer Program for Speciation, Reaction-Path, Advective-Transport, and Inverse Geochemical Calculations, Water-Resources Investigations Report 95-4227. U.S. Geological Survey, Lakewood, Colorado.

Plumlee G.S., Logsdon M.J., editors. 1999. The environmental geochemistry of mineral deposits. *Rev Econ Geol.* 6, 224-240.

Poleo, A.B.S., 1995. Aluminium polymerisation - a mechanism of acute toxicity of aqueous aluminium to fish. *Aquatic Toxicol.* 31 (4) 347-356

Ramstedt, M., Carlsson, E., Lövgren, L., 2003. The aqueous geochemistry in the Udden pit lake, northern Sweden. *Appl. Geochem.* 18, 97-108.

Rios, J.L.P., Berger, S.G., 2002. Estudos sócio-econômicos e de demanda de água para a RMRJ. In: *Seminário sobre a bacia hidrográfica do Rio Guandu: problemas e soluções*. Seropédica, Rio de Janeiro, Brazil, 26-32.

Robles-Arenas, V.M.; Rodrigues, R.; García, C.; Manteca, J.I.; Candela, L., 2006. Sulphide-mining impacts in the physical environment: Sierra de Cartagena-La Unión (SE Spain) case study. *Environ Geol* (2006) 51: 47–64.

SEMA, 1996. Diagnóstico ambiental da Bacia Hidrográfica da Baía de Sepetiba: Programa de Zoneamento Econômico-Ecológico do Estado do Rio de Janeiro. CARTOGEO/NCE/UFRJ. Rio de Janeiro, Brazil, pp 63.

Seinfeld, J. H., 1986; *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, John Wiley & Sons: New York.

Sheoran, A.S., Sheoran, V., 2006. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review. *Min. Eng.* 19, 105-116.

Silva-Filho, E.V., Barcellos, R.G.S., Emblanch, C., Blavoux, B., Sella, S.M., Daniel, M., Simler, R., Wasserman, J. C. (2009). Groundwater chemical characterization of a Rio de Janeiro coastal aquifer, SE – Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 27, 100- 108.

Stottmeister, U., Glaßser, W., Klapper, H., Weißbrodt, E., Eccarius, B., Kennedy, C., Schultze, M., Wendt-Potthoff, K., Frommichen, R., Schreck, P., Strauch, G., 1999. Strategies for remediation of former opencast mining areas in eastern Germany. In: Azcue, J.M. (Ed.), *Environmental Impacts of Mining Activities*. Springer, Berlin, pp. 263–296 (Chapter 16).

Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. *Aquatic Chemistry*. Willey-Interscience.

Tubbs, D., 1999. Ocorrência das Águas Subterrâneas – “Aquífero Piranema” – Município de Seropédica, área da Universidade Rural e Arredores, Estado do Rio de Janeiro. FAPERJ (Fundação de Amparo a Pesquisa do E. Rio Janeiro). Final Technical Report. pp 123.

Ulrich, K. U., Rossberg, A., Foerstendorf, , Zänker, H., & Scheinost, C. (2006). Molecular characterization of uranium(VI) complexes on iron(III)-rich acid mine water colloids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(22), 5469–5487.

**Date:** Apr 13, 2010  
**To:** "Emmanoel Silva-Filho" geoemma@vm.uff.br  
**cc:** kellogg@geol.sc.edu  
**From:** "Journal of South American Earth Sciences" kellogg@geol.sc.edu  
**Subject:** Your Submission

---

Ms. Ref. No.: SAMES-D-09-00064R3

Title: Geochemical behavior and dissolved species control in acid sand pit lakes, Sepetiba sedimentary basin, Rio de Janeiro, SE Brazil.

Journal of South American Earth Sciences

Dear Dr. Silva Filho,

I am pleased to inform you that your paper "Geochemical behavior and dissolved species control in acid sand pit lakes, Sepetiba sedimentary basin, Rio de Janeiro, SE Brazil." has been accepted for publication in Journal of South American Earth Sciences.

Below are comments from the editor and reviewers.

This is a fine contribution to the geochemistry of waters in sand pit lakes from Sepetiba, Rio de Janeiro.

Thank you for submitting your work to Journal of South American Earth Sciences.

Yours sincerely,

Reinhardt A. Fuck  
Regional Editor  
Journal of South American Earth Sciences

Comments from the editors and reviewers:

All suggested corrections were provided and revision resulted in improved manuscript.

\*\*\*\*\*

For further assistance, please visit our customer support site at <http://epsupport.elsevier.com>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EES via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

### 4.3 INFLUÊNCIA DAS CAVAS SOBRE AS VARIAÇÕES DE NÍVEL DO LENÇOL FREÁTICO E DA QUÍMICA DA ÁGUA SUBTERRÂNEA NOS ARREDORES DOS AREAIS.

Esta parte do estudo mostra a influência das atividades humanas na região sobre a água subterrânea. Estas influenciam física e quimicamente o aquífero Piranema, sendo a influência física por parte da ETA (Estação de Tratamento e Abastecimento de água) do Rio Guandu, a qual bombeia água do rio, fazendo com que haja desequilíbrio hidráulico entre aquífero e rio; e a atividade de mineração de areia, a qual faz o mesmo papel da ETA, porém, em menor escala, desviando fluxos de água subterrânea para dentro das cavas; e a influência química representada pela contaminação da água subterrânea por efluentes domésticos lançados em superfície pela própria população local. Por ser um aquífero livre e que possui litologias com boa porosidade e permeabilidade, faz com que tais efluentes entre relativamente rápido em contato com o lençol freático.

Contudo, os fatores de influência física, principalmente, a mineração de areia, influenciam diretamente na química das águas subterrâneas, pois a variação do nível de poços, devido a diferença hidráulica entre aquífero e cava, faz com que certos compostos da água precipitem nos poros do aquífero quando o nível freático é rebaixado e os solubilizem quando é elevado. Além disso, o rebaixamento pode, por vezes, oxidar camadas antes em ambiente redutor, como é o caso das cavas, liberando compostos, antes indisponíveis no sedimento, para a água de consumo.

Esta parte da tese teve como parâmetros estudados o pH, condutividade elétrica, resíduo seco e profundidade dos poços, afim de discutir como as variações do lençol freático influenciam a química das águas do aquífero e como tais parâmetros podem ser boas ferramentas para avaliações preliminares de contaminações por efluentes domésticos na região.

Os resultados deste estudo serão apresentados na publicação intitulada “*Influência das variações do nível freático na química da água subterrânea, Aquífero Piranema – Bacia de Sepetiba, RJ*” apresentada no periódico *Geochimica Brasiliensis* (SBGq, Qualis B2), 2008, 22(3): 213-228, conforme mostrado a seguir.



## **INFLUÊNCIA DAS VARIAÇÕES DO NÍVEL FREÁTICO NA QUÍMICA DA ÁGUA SUBTERRÂNEA, AQÚIFERO PIRANEMA – BACIA DE SEPETIBA, RJ**

Eduardo D. Marques<sup>1,2,3</sup>, Décio Tubbs<sup>2</sup> & Emmanoel V. Silva-Filho<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Química, Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Centro, CEP: 24.020-007, Niterói, RJ, Brasil

<sup>2</sup> Instituto de Agronomia, Depto. de Geociências, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, CEP: 23.890-000, Seropédica, RJ, Brazil

<sup>3</sup> Serviço Geológico do Brasil, Superintendência Regional de Belo Horizonte CEP: 30.140-002, Belo Horizonte, MG, Brasil

Recebido em 05/07, aceito para publicação em 11/08

### **ABSTRACT**

*The groundwater in the Piranema region, Seropédica town - Rio de Janeiro State, was monitored by eight wells between July and December 2003, in order to describe the influence of freatic surface variations on the water chemistry of the Piranema sedimentary aquifer. During the dry season, the wells showed its lowest average values for electrical conductivity, probably due the low water mineralization, while the dry residue and pH presented its highest values due the major water residence time in the sediments. At wet season, with the water table rising, there is a major groundwater dilution by rainwater and, consequently, decreasing the dry residue. On the other hand, the water table rising allows the groundwater to be in contact to contamination plume from septic graves, increasing electrical conductivity and decreasing pH by organic matter oxidation. Therefore, the electrical conductivity showed to be a good tool for waste water contamination monitoring in groundwater. Beyond this fact, the sand pits, located in NE of the area, make the drawdown of water table, interrupting the well pumping by the population of Piranema region.*

### **RESUMO**

A água subterrânea na região do bairro Piranema, município de Seropédica – RJ, foi monitorada em oito poços entre julho e dezembro de 2003, (final do período de estiagem até meados do período de chuvas), com a finalidade de caracterizar a influência das variações do lençol freático na química dessas águas. Durante o período de estiagem, a condutividade elétrica apresenta seus menores valores médios provavelmente devido à baixa mineralização das águas, enquanto que o pH e o resíduo seco total mostraram seus mais altos valores, refletindo maior tempo de residência da água. No período chuvoso, com a ascensão da superfície freática, ocorre diluição dessas águas com conseqüente diminuição do resíduo seco. Por outro lado, essa elevação coloca em contato as águas com a pluma de contaminação oriunda de fossas sépticas, aumentando a condutividade elétrica e diminuindo o pH provavelmente pela oxidação de matéria orgânica. Portanto, a condutividade elétrica se mostrou uma

ferramenta adequada para o monitoramento de efluentes domésticos nessas águas subterrâneas. Além disso, as cavas de extração de areia influenciam artificialmente as variações do lençol freático, prejudicando o abastecimento para a população local.

## **INTRODUÇÃO**

Nas últimas décadas, a humanidade vem se defrontando com uma série de problemas ambientais, financeiros, econômicos e sociais. Neste quadro, as preocupações ambientais e em particular com a água, adquirem especial importância, pois as demandas estão se tornando cada vez maiores, não só devido ao crescimento acelerado da população, mas, sobretudo por seu maior consumo, imposto pelos padrões de conforto e bem-estar da vida moderna (Rebouças et al., 2002). Por outro lado, a qualidade das águas vem sendo degradada de maneira alarmante, e esse processo pode logo ser irreversível, sobretudo, nas áreas mais densamente povoadas do planeta (Falkenmark, 1986).

No atual contexto, as águas subterrâneas desempenham um importante papel no abastecimento para a população, principalmente com relação à qualidade da água a ser consumida se comparada à situação de grandes rios e lagos naturais (Hirata, 2000).

A qualidade da água subterrânea é definida por sua composição química que, por sua vez, depende de fatores intrínsecos e extrínsecos ao aquífero (Feitosa, 2000). Os fatores intrínsecos dizem respeito à própria geologia do aquífero, principal fonte de íons para as águas subterrâneas, dependendo claro da composição litológica do mesmo. Já os fatores extrínsecos são aqueles que contribuem com a composição das águas, relativo a outras fontes, tais como águas pluviais, atividades antrópicas (contaminação por vários meios), além da zona de misturas com outros corpos d'água (interface rio-aquífero, lago-aquífero ou contato entre aquíferos de

características diferentes).

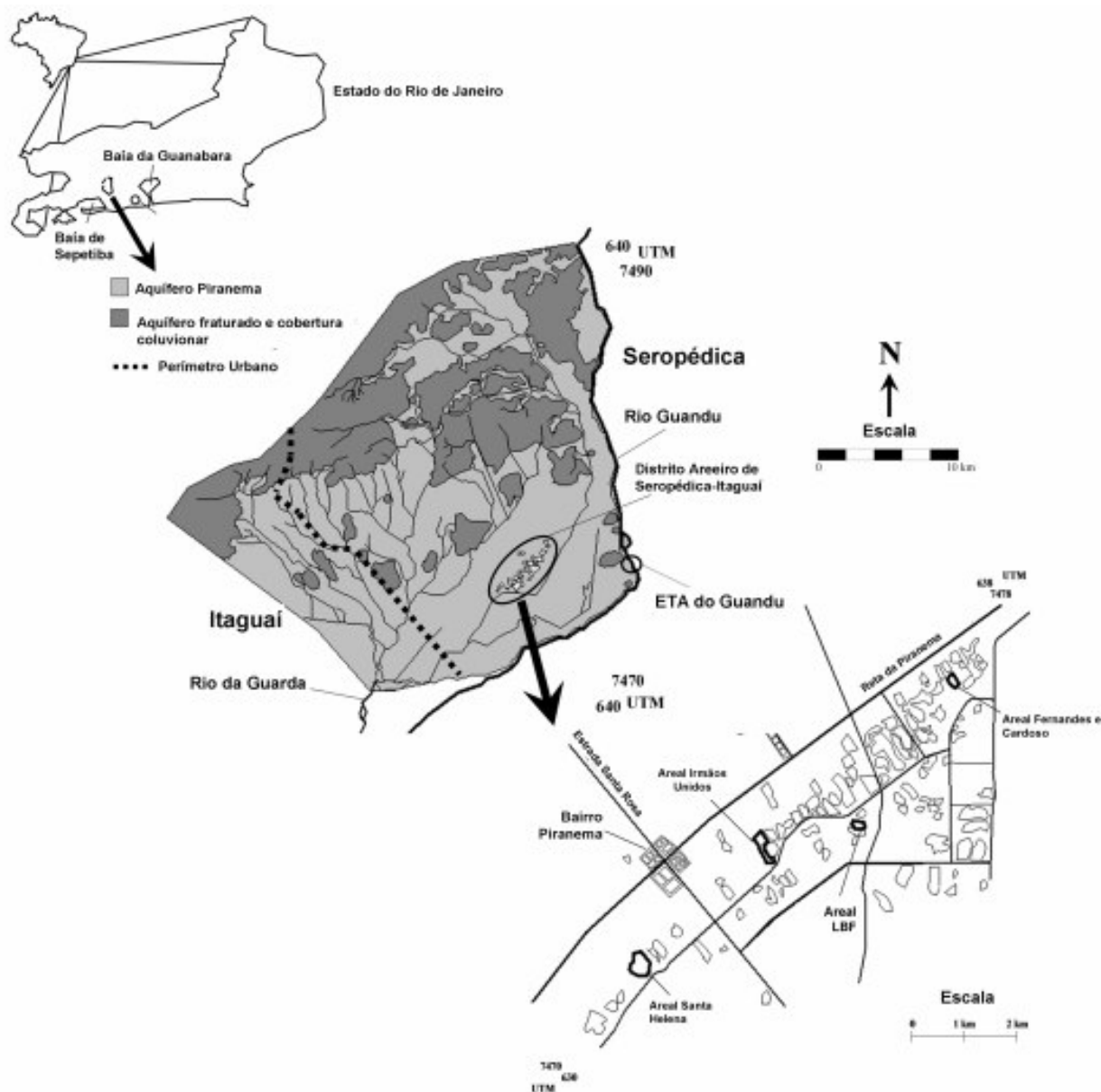
A qualidade da água pode ser avaliada por uma série de métodos, dentre os quais se destaca a análise de cátions e ânions presentes na água, e como complemento para tal análise, tem-se as medidas de resíduo seco da água (ou resíduo de evaporação) e medidas em campo de parâmetros físico-químicos, tais como condutividade elétrica e pH. Estes parâmetros se mostram eficientes para uma rápida avaliação da qualidade de água subterrânea, ou seja, boas ferramentas para indicar variações na composição química da mesma. Neste sentido, a condutividade elétrica está diretamente associada à concentração total de sais dissolvidos na água, medida pela intensidade da corrente elétrica (expressa em  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). O resíduo seco, por sua vez, é uma medida da quantidade dos sais resultantes da evaporação em um dado volume de água e, em última análise, uma confirmação da medida de condutividade elétrica, pois quanto maior a condutividade da água maior seria a quantidade de sais nela dissolvidos; o pH, por outro lado, é uma medida do potencial de íons hidrogênios da água, indicando a acidez ou basicidade da mesma, o que pode fornecer informações sobre solubilidade de certos componentes, tais como sílica, Fe, Mn, Al e outros metais-traços, através de reações de hidrólise e/ou adsorção pelo material geológico presente, além de ser indicativo de troca de bases (Hem, 1985; Stumm & Morgan, 1996).

A região de estudo está geologicamente localizada na Bacia Sedimentar de Sepetiba, com boas condições de armazenamento e transmissão de água subterrânea (boa porosidade e permeabilidade), consti-

tuindo-se, então, no sistema aquífero denominado “Aquífero Piranema” (Figura 1). Este aquífero pode ser caracterizado por grandes flutuações de nível da superfície freática ao longo dos períodos sazonais (diferentes regimes de chuva), já que se trata de um aquífero essencialmente livre. Porém, tal região é afetada por atividades humanas, o que também interfere na dinâmica física e

química da água no aquífero.

Assim, o objetivo deste estudo é, a partir do conhecimento do comportamento de parâmetros físico-químicos da água (condutividade elétrica, pH e resíduo seco), discutir como as variações do lençol freático influenciam na química das águas do aquífero Piranema e suas implicações no(s) uso(s) da água.



**Figura 1:** Limites do aquífero Piranema e localização da área de estudo (área circundada na parte inferior da ilustração). Note, também na parte inferior da ilustração, o grande número de cavas de extração de areia ao longo da área.

### CARACTERÍSTICAS GERAIS DA ÁREA EM ESTUDO

A Bacia Sedimentar de Sepetiba

ocupa uma área correspondente a cerca de 4% da área do Estado do Rio de Janeiro, estando delimitada pela linha cumeada da Serra do Mar, onde nascem

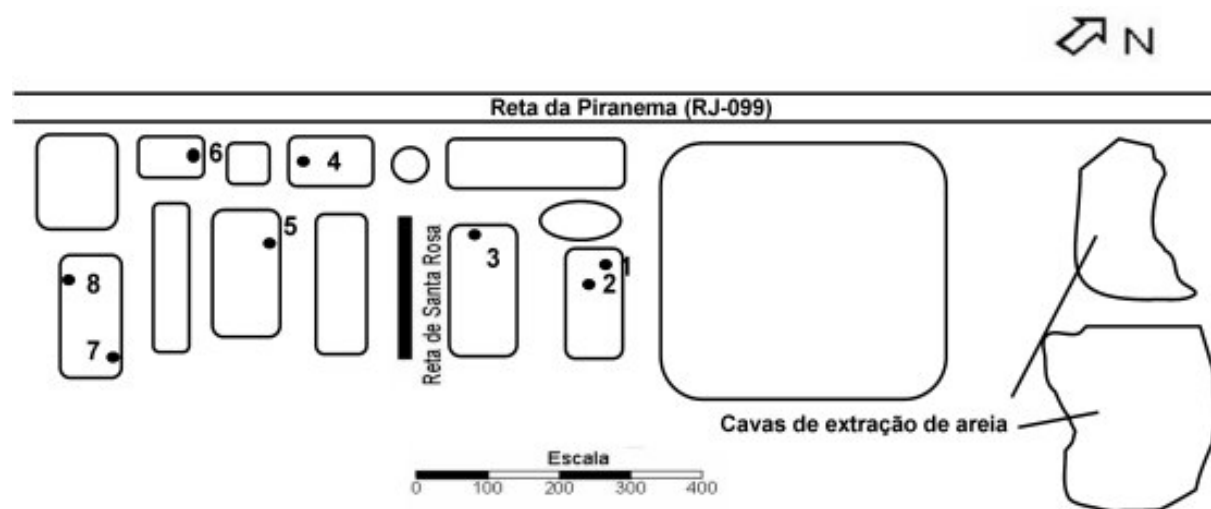


os rios que deságuam na Baía de Sepetiba e formadores da bacia hidrográfica do Rio Guandu, a saber, rios da Guarda e Guandu-Mirim (SEMA, 1996). Esta bacia ocupa uma área de cerca de 2.000 km<sup>2</sup>, sendo que 70% de sua área total correspondem a uma planície aluvionar (Figura 1), onde se localiza o município de Seropédica, região do estudo, inserida entre as coordenadas UTM horizontais (7.470.000 e 7.478.000 Norte) e verticais (630.000 e 638.000 Leste).

O Rio Guandu, o principal fornecedor de água para o abastecimento da Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ), se originou na década de 1950, através da transposição das águas dos rios Ribeirão das Lages, Piraí e Paraíba do Sul, para inicialmente gerar energia e posteriormente suprir a crescente demanda de água na Região Metropolitana da Cidade do Rio de Janeiro. As águas deste rio são captadas

e tratadas pela maior estação de tratamento de água da América Latina, a Estação de Tratamento (ETA) do Guandu, e distribuídas para aproximadamente 8,5 milhões de pessoas (Rios & Berger, 2002).

A região de estudo, no bairro Piranema (Figura 2), está localizada no município de Seropédica (a oeste da cidade do Rio de Janeiro). Apesar da relativa proximidade da ETA do Guandu, a água subterrânea é a única fonte de abastecimento para a população local. Por outro lado, o uso da água subterrânea nesta região é comprometido pela atividade de mineração de areia, que localmente altera o fluxo subterrâneo da região. Além disso, a falta de saneamento básico na região propicia a contaminação das águas subterrâneas, através da infiltração de efluentes domésticos provenientes de fossas sépticas e valas abertas acima do aquífero (Barbosa, 2005).



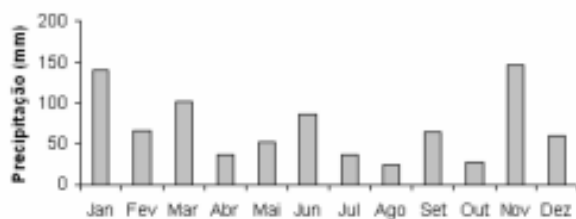
**Figura 2:** Área de estudo ampliada (área circundada na Figura 1), mostrando a disposição dos poços monitorados e das cavas de extração de areia mais próximas.

Em resumo, a geração de energia, o bombeamento de água pela ETA do Guandu, a exposição do lençol freático pela mineração de areia aliado à alta evapotranspiração na região, provocam significativas oscilações do nível d'água, com reflexos diretos não só na quantidade, mas também nas características químicas da água, podendo

inclusive comprometer seu uso para fins domésticos.

Devido a sua posição litorânea, a topografia exerce uma forte influência na delimitação de áreas mais chuvosas e menos chuvosas na área de estudo. Os ventos são do quadrante Sul, de onde são provenientes os principais sistemas

produtores de chuva na região, ou seja, os sistemas frontais (Nimer, 1977). Essa região possui clima úmido, com temperaturas médias elevadas (acima de 18°C) o ano inteiro e precipitação média anual em torno de 800 mm (SEMA, 1996). As chuvas são distribuídas em dois períodos bem marcados (Estação Pluviométrica de Santa Cruz – GEORIO – Figura 3), com menores intensidades registradas entre abril e outubro e as maiores entre novembro e março.



**Figura 3:** Média histórica de precipitação pluviométrica entre os anos de 1976 e 2004 (GEORIO, Prefeitura Municipal do Rio de Janeiro – Estação pluviométrica de Santa Cruz).

A geologia local é formada por depósitos sedimentares quaternários de ambiente aluvionar (fluvial, flúvio-marinho e flúvio-lacustre), sobrepostos ao arcabouço pré-cambriano. Os sedimentos integram a Formação Piranema (Góes, 1994), sendo representados por duas unidades. A inferior apresenta fácies arenosa pleistocênica, constituída por areias de granulometria média a muito grossa com cascalho, geralmente basal, principalmente de quartzo e feldspato. A unidade superior, denominada aluvionar é formada por fácies siltico-argilosa holocênica. Perfurações na região indicam espessuras que variam entre 16 e 25 m. Sondagens geofísicas registram profundidades do embasamento entre 50 a 60 m para a área do Piranema. Todavia, existem registros bibliográficos acusando espessura de 75 m (Eletrobolt, 2003). A mineralogia do aquífero Piranema foi caracterizada superficialmente por Berbert (2003), através de sondagens. Tal estudo revelou porcentagens de

82,09% para quartzo, 14,22% para feldspatos (não especificando a predominância de k-feldspato ou plagioclásio) e 1,65% para minerais micáceos e fragmentos de rocha, classificando, então, a fração areia em sub-arcoseana. O mesmo autor apontou a presença de sedimentos reduzidos, com odor característico do gás sulfídrico, indicando possivelmente ambiente pretérito de deposição sedimentar pantanosa, com presença de matéria orgânica.

Quanto à hidrogeologia local, observações preliminares sugerem níveis aquíferos múltiplos ou superpostos, constituindo o “Aquífero Piranema”, geralmente de ocorrência livre, localmente confinado, constituído por matriz grosseira arcossiana, separados eventualmente por argilas de ocorrência e espessura variável. O nível da água subterrânea varia entre poucos centímetros a 7,5 m, com média de 2,5 m, conforme a estação climática. A água subterrânea é pouco mineralizada, apresentando baixos valores de condutividade elétrica e pH, contudo, localmente podem ocorrer concentrações elevadas de ferro, manganês, bário e sulfato (Tubbs, 1999). Estes aquíferos são representados pelas camadas superficiais da bacia, que por sua vez são caracterizadas por pacotes arenosos com espessuras médias em torno de 3,0 m, não apresentando padrões constantes e tampouco grandes continuidades laterais (Berbert, 2003). Além dos depósitos sedimentares, as coberturas do solo oriundas das alterações das rochas cristalinas podem gerar um sistema com características superficiais de aquífero poroso e gradualmente, à medida que a profundidade aumenta, revertendo para características de sistemas fraturados (Eletrobolt, 2003).

A química dessas águas é influenciada por certas características do aquífero, como a natureza livre do mesmo (maior influência de águas pluviais) e a

matriz sedimentar K-feldspática de difícil dissolução (baixa concentração de K<sup>+</sup>). O predomínio do íon cloreto dentre as espécies aniônicas pode ser explicado pela proximidade do mar. Valores reduzidos do íon bicarbonato podem ser explicados pelos baixos valores do pH. A baixa concentração de sulfato pode estar condicionada à ausência de níveis orgânicos significativos (Tubbs, 1999). Quanto aos cátions, considerando o ambiente geológico da área, a predominância do íon sódio é considerada normal, proveniente da dissolução dos plagioclásios sódicos e, subordinadamente, dos aerossóis marinhos (Marques, 2006). A ausência de minerais contendo cálcio e magnésio e a alta mobilidade desses elementos podem explicar a baixa ocorrência de ambos nas águas analisadas. A água subterrânea da região foi classificada pelo diagrama trilinear de Piper-Hill, como cloretada-sódica (Barbosa, 2005).

Ao final da década de 1960, com o aumento significativo da construção civil na região metropolitana da cidade do Rio de Janeiro, a atividade extrativa-mineira, principalmente agregados para construção civil, fora atraída para a região da Piranema pela ocorrência de areia, argila, caulim e rochas com potencial para o manufaturamento de brita (BERBERT, 2003). Com isso, a mineração se tornou a principal atividade econômica da região entre os municípios de Itaguaí e Seropédica, com ênfase na mineração de areia, tornando-se um dos principais distritos areeiros do Brasil. O Distrito Areeiro de Seropédica-Itaguaí supre, hoje, cerca de 70% da areia para a construção civil na região metropolitana, atualmente com mais de 80 empresas de extração de areia em atividade, sendo 71 delas legalmente habilitadas à lavra, obtendo o Termo de Compromisso de Ajuste de Conduta Ambiental Preliminar, enquanto que destas, 66 obtêm Termo de Compromisso de Ajuste de Conduta Ambiental

Definitivo. Segundo dados obtidos pelo Relatório Anual de Lavra, somente 38 dessas 71 empresas, no ano de 2002, produziram cerca de 720.000,00 m<sup>3</sup> de areia, com arrecadação de R\$ 7.000.000,00.

O processo de extração de areia se dá através da retirada das camadas sedimentares superficiais, caracterizadas por depósitos de areia, fazendo com que a superfície freática do Aquífero Piranema aflore, preenchendo as cavas resultantes. O afloramento da superfície freática, de certa forma, contribui para a maior facilidade da retirada da areia das cavas produzidas, pois auxilia no desmonte dos depósitos de areia, dependendo somente da draga para a extração.

Apesar de sua importância para a região metropolitana do Rio de Janeiro, a mineração de areia causa impactos que comprometem a qualidade da água para o consumo da população local, como, por exemplo, o rebaixamento do lençol freático e a contaminação por óleo combustível provindo das dragas de extração. Além disso, a formação destas cavas, no que diz respeito à segurança de trabalho, é de extrema periculosidade, pois não se trata de uma simples lagoa, formada por uma depressão geográfica, e sim de uma cava com bordas instáveis pela falta de sustentação em sua base.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Para a amostragem das águas subterrâneas, foram escolhidos oito poços utilizados por moradores na região (Figura 2). Estes poços estão distribuídos na parte mais populosa do bairro Piranema e, conseqüentemente, estão sujeitos à maior influência de atividades antrópicas, com destaque para a infiltração no terreno de efluentes domésticos. Esta amostragem foi realizada nos meses de julho e setembro (que representam o período de baixa

intensidade de chuvas) e novembro e dezembro de 2003 (maior pluviosidade). Ressalta-se que foi feita apenas uma amostragem em cada poço nos quatro meses supracitados, sempre ao final de cada mês, com o intuito de contabilizar a pluviosidade mensal. Todos os poços são revestidos com tubos de PVC e acoplados a uma bomba de sucção, com profundidade variando entre 7 a 12 m. Condutividade elétrica, pH e temperatura, foram medidos com auxílio de um equipamento de campo da marca WTW-LF, modelo 330. Nas medidas de pH foram utilizadas soluções tampão de calibração 4 e 7, enquanto que para a determinação da condutividade foi utilizada solução de calibração de  $1.431 \mu\text{S cm}^{-1}$ .

O nível da água nos poços foi medido com o auxílio de uma trena elétrica. O resíduo seco total foi determinado através do peso do resíduo obtido da evaporação de um 1 litro d'água, a  $110^{\circ}\text{C}$ .

Mapas de isolinhas foram construídos utilizando-se o programa *Surfer 7.0* através do método de interpolação por crigagem. Este programa possui o recurso de produzir blocodiagramas, o que facilita a visualização em profundidade dos dados.

Considerou-se a própria superfície do terreno como *datum* para nivelamento dos poços devido ao alto grau de aplainamento do terreno (declividade < 20%).

## **RESULTADOS**

Na tabela 1 estão apresentados os valores médios e desvios-padrão dos parâmetros analisados durante as amostragens. Os altos desvios-padrão para condutividade e resíduo seco refletem, provavelmente, a elevada variabilidade na composição química

dessas águas. A condutividade elétrica variou de 99 a  $464 \mu\text{S/cm}$ ; a concentração de resíduo seco total variou de 300 a  $8100 \text{ mg/l}$ ; o valor de pH variou de 4,2 a 5,6 enquanto que a profundidade do nível d'água variou de 1 a 8,3 m.

Na figura 4 é apresentada a distribuição da pluviosidade no período estudado correlacionada à profundidade média dos poços. Os valores de pluviosidade mensais, durante o período de amostragem, mostram-se atípicos quando comparados aos valores históricos apresentados na figura 3. Os meses de julho e setembro apresentaram os maiores valores de profundidade média do nível d'água (5,8 e 5,3 m, respectivamente) e menor precipitação pluviométrica (14 e 67 mm, respectivamente). Durante os meses de novembro e dezembro (estação chuvosa) foram obtidos os menores níveis médios (1,9 e 2,3 m, respectivamente) e maior pluviosidade (96,8 e 161,8 mm, respectivamente). Esses dados sugerem que o aquífero responde rapidamente às variações de pluviosidade na região.

A tabela 1 mostra os resultados obtidos para a condutividade elétrica (CE). Esses resultados mostram que o menor valor médio de CE foi obtido no mês de julho e o maior valor médio no mês de dezembro (estação chuvosa). O resíduo seco total e o pH, ao contrário da condutividade elétrica, seguem um padrão inverso ao da pluviosidade, com valores médios maiores em julho e menores em dezembro.

A figura 5 apresenta a distribuição espacial dos parâmetros estudados em função da localização dos poços, nas quatro campanhas realizadas. A condutividade elétrica (Figura 5A) apresentou comportamento semelhante nos poços durante as amostragens de setembro, novembro e dezembro, com os maiores valores obtidos para o poço 5. A amostragem realizada em julho, com os

**Tabela 1:** Valor médio, desvio-padrão, máximo, mínimo e n amostral 8 para os parâmetros analisados para a água subterrânea em cada amostragem.

<b>Condutividade Elétrica (<math>\mu\text{S.cm}^{-1}</math>)</b>				
	Média	Desv. Pad.	Máximo	Mínimo
Julho	142,8	37,9	224,5	99,1
Setembro	250,2	100,3	464,5	167,4
Novembro	249,1	96,2	410,3	175,5
Dezembro	255,4	73,2	373,7	179,0

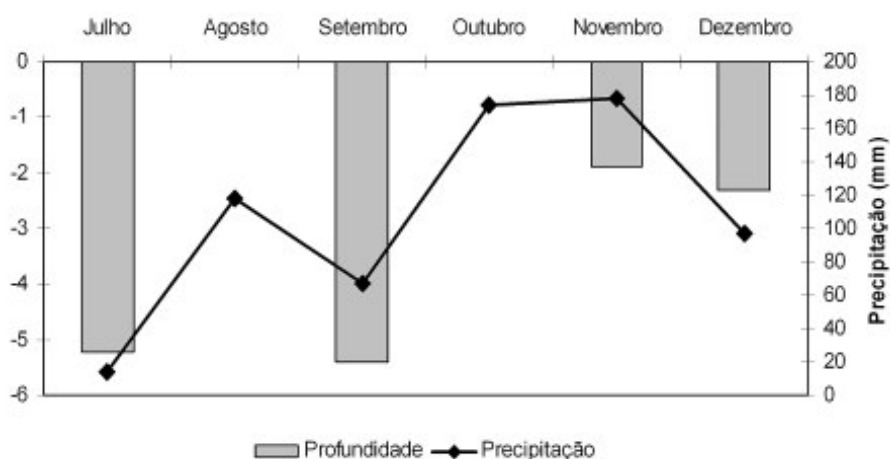
<b>Resíduo Seco (mg/l)</b>				
	Média	Desv. Pad.	Máximo	Mínimo
Julho	4403,2	2826,1	8107,4	1101,0
Setembro	2270,6	2092,9	7704,5	1000,2
Novembro	4201,7	2391,0	8000,7	1708,6
Dezembro	2549,2	2003,5	5609,8	300,3

<b>H</b>				
	Média	Desv. Pad.	Máximo	Mínimo
Julho	n.d.*	-	-	-
Setembro	5,3	0,2	5,6	5,1
Novembro	5,0	0,1	5,3	4,8
Dezembro	4,5	0,3	4,9	4,2

<b>Profundidade (metros)</b>				
	Média	Desv. Pad.	Máximo	Mínimo
Julho	5,8	1,2	8,3	5,0
Setembro	5,3	0,5	6,0	4,1
Novembro	1,9	0,8	2,9	1,0
Dezembro	2,3	0,4	2,8	1,5

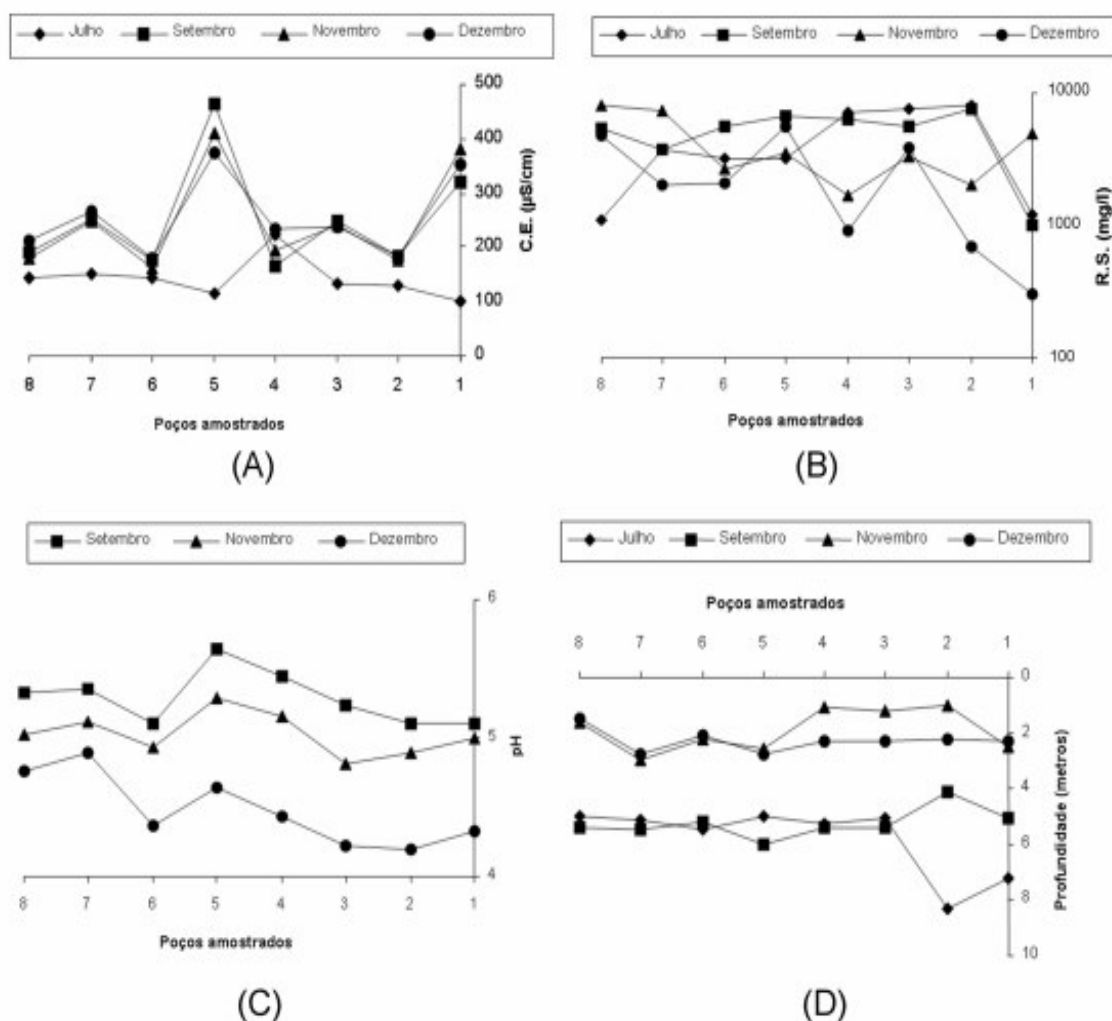


**Figura 4:** Distribuição da pluviosidade (GEORIO, Prefeitura do Rio de Janeiro, estação pluviométrica do município de Santa Cruz) e valores médios de profundidade no período amostrado.

menores valores de condutividade, mostrou comportamento diferenciado das demais, com o poço 4 apresentando

o maior valor de condutividade elétrica.

Ao contrário da condutividade



**Figura 5:** Variação temporal e espacial dos parâmetros nos poços amostrados: condutividade elétrica (gráfico A), resíduo seco total (gráfico B), pH (gráfico C) e profundidade da superfície freática (gráfico D). A amostragem de julho para pH, não foi efetuada devido a problemas com o eletrodo.

elétrica, o resíduo seco (Figura 5B) não mostrou padrão definido de comportamento. Nos meses de julho e setembro (períodos menos chuvosos), os poços 1, 2, 3 e 4, localizados a nordeste da área, apresentaram comportamento semelhante e com valores aproximados de resíduo seco. No entanto, os poços localizados a sudoeste da área (poços 7 e 8) não mostraram tal comportamento. Nos meses de novembro e dezembro, os poços 2, 3, 4 e 5 também apresentaram comportamento similar, diferindo dos demais poços mais a sudoeste que não mostraram tal semelhança.

Assim, considerando-se o conjunto de amostragem, os poços a nordeste possuem maior variação nos valores de

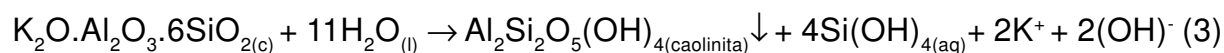
resíduo seco quando comparados aos localizados a sudoeste. Esta distribuição espacial provavelmente está associada à exploração de areia que se concentra mais a nordeste do bairro Piranema.

Os valores de pH (Figura 5C) mostram um comportamento semelhante ao longo de todo o período estudado, com tendência de elevação da área nordeste (poço 1) para a sudoeste (poço 8). Os menores valores de pH obtidos a nordeste da área, a exemplo do resíduo seco, provavelmente estão associados à grande exposição de níveis orgânicos antigos resultantes da exploração de areia (Berbert, 2003; Marques, 2006).

Com exceção aos poços 1 e 2

(nordeste), o nível de profundidade da água nos poços (Figura 5D e Figura 6) apresentou valores similares nos meses de julho e setembro. O mesmo ocorreu nos meses de novembro e dezembro, exceto para os poços 2, 3 e 4 (com diferença de aproximadamente 1 m). O mês de julho, que corresponde ao período de estiagem, foi o que apresentou as maiores profundidades, com destaque para os poços 1 e 2, localizados a nordeste da área. Nas amostragens seguintes, as maiores profundidades (principalmente no poço 5) se concentraram na parte central e sudoeste da área em estudo.

Desta forma, e contrariamente ao esperado, a condutividade elétrica não apresentou relação direta com o resíduo seco. Isto provavelmente está associado a diferenças na litologia, a mineração de areia no lado nordeste da área e a contaminação da água subterrânea por efluentes domésticos, que se refletem nos altos valores dos desvios-padrão para



A sílica presente nesta reação encontra-se no estado coloidal, segundo as faixas de pH observadas (Marques, 2006; Dixit & Van Cappellen, 2002; Carvalho, 1995; Yariv & Cross, 1979), levando ao incremento nos valores de resíduo seco, porém, apresentando baixos valores de condutividade elétrica.

No período chuvoso, com a ascensão do lençol freático, a condutividade elétrica aumenta, enquanto a quantidade de resíduo seco e o pH diminuem. Isto significa que há maior lavagem dos sedimentos do aquífero, ou seja, a água subterrânea sofre diluição. O comportamento antagônico entre a condutividade elétrica e o pH provavelmente esteja relacionado a mistura da água subterrânea com a pluma de contaminação por efluentes domésticos, encontrada nas camadas aquíferas

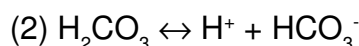
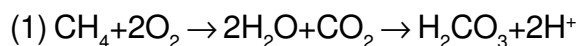
os oito poços (Tabela 1) e, por conseguinte, na variabilidade espacial observada.

## DISCUSSÃO

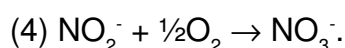
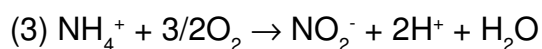
Em períodos de estiagem, de acordo com os valores médios apresentados na tabela 1, a água subterrânea possui baixa condutividade elétrica e altos valores de resíduo seco e de pH. Os valores de resíduo seco podem ser explicados pelo maior tempo de residência da água neste período, permitindo maior contribuição do material geológico, apesar de mineralogicamente pobre. Este material, de composição essencialmente quartzo-feldspática, possui baixa solubilidade em água (altamente refratário) e, portanto, fornece poucos componentes iônicos ao meio. O intemperismo destes sedimentos, a exemplo da reação sobre o k-feldspato (Equação 3), pode fornecer argilo-minerais e sílica, ou seja, maior quantidade de material insolúvel.

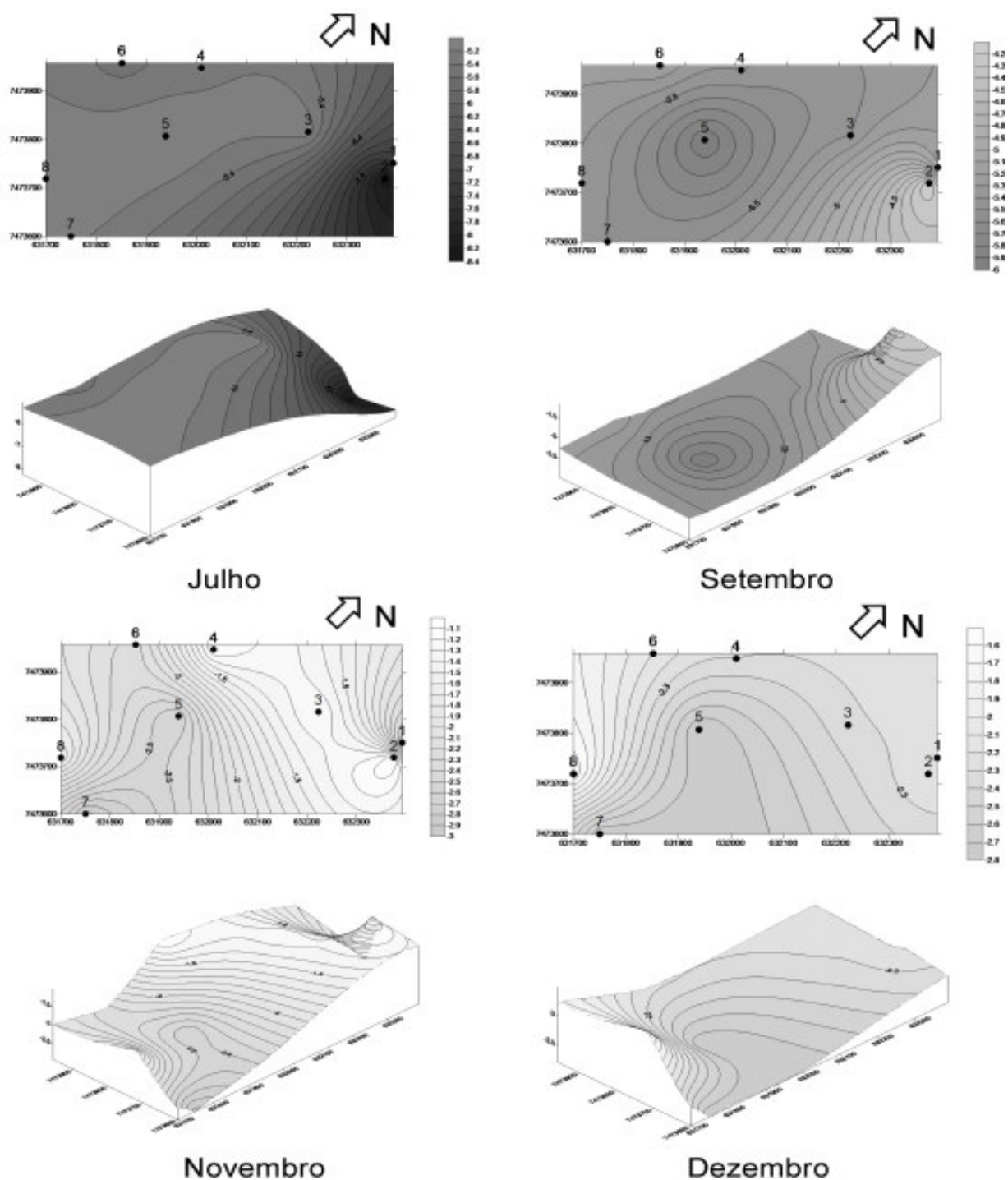
menos profundas, provenientes de fossas sépticas e valas negras presentes na região de estudo (Barbosa, 2005).

Nesta mistura destacam-se os processos de oxidação da matéria orgânica (decomposição – Deutsch, 1997 – Equação 1 e 2), que resultará na formação do ácido carbônico



e de oxidação do íon amônio mediado por bactérias (*Nitrossomonas* para a transformação do amônio em nitrito e *Nitrobacter* de nitrito em nitrato – Esteves, 1998 – respectivamente Equações 3 e 4).





**Figura 6:** Mapa de isovalores de profundidade da superfície freática configurada a partir dos 8 poços durante o período estudado. Setas indicam o sentido de fluxo da água subterrânea devido à diferença de carga hidráulica. Escala: 1:10.000.

As reações de oxidação da matéria orgânica e do íon amônio contribuem tanto para os baixos valores de pH quanto para o aumento da condutividade elétrica, associada ao incremento da concentração do íon nitrato na área de estudo, sobretudo durante o período chuvoso. Barbosa (2005) em estudo realizado nos mesmos

poços aqui analisados observa aumento dos valores médios de condutividade elétrica, concomitante ao incremento nas concentrações de nitrato (média de 29,8 mg/L e máxima em torno de 60 mg/L), do período seco para o período chuvoso. Rulkens *et al.* (1998) e Vervoort *et al.* (1998), observaram resultados semelhantes em estudos sobre contaminação



por efluentes agrícolas em corpos d'água de superfície e subsuperfície.

A fim de dar subsídios a hipótese de que a condutividade elétrica possa ser um indicador da contaminação por nitrato e, conseqüentemente, indicador de efluentes domésticos, foi feita uma comparação entre os valores observados em poços do bairro Piranema (impactada por efluentes domésticos) com aqueles obtidos de uma cava de extração de areia abandonada estudada por Marques (2006). Dois aspectos podem atestar que esta cava estaria livre de contaminação: i) localização e direção de fluxo da água subterrânea para sul em direção à Baía de Sepetiba e ii) concentrações de nitrato sempre abaixo do limite de detecção (<0,01 mg/l).

Para comparação dos dados, foi

aplicado o teste de variância para pequenas amostras, teste-t de *Student*. Os resultados obtidos (Tabela 2) mostram que a água da cava possui valor médio de condutividade elétrica (128  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) comparável ao obtido no mês de julho (142  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), no qual se supõe que o nível freático ainda não tenha atingido a pluma de contaminação existente na área, em níveis mais rasos. Portanto, a hipótese de igualdade ( $H_0$ ) das médias é aceita, a um nível de significância de 95%. Entretanto, ao se comparar os valores médios de condutividade elétrica da cava com os valores das demais amostragens (250, 249 e 255  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , para os meses de setembro, novembro e dezembro, respectivamente) a hipótese inicial é rejeitada, sugerindo mistura da água com a pluma de contaminação a menores profundidades neste período.

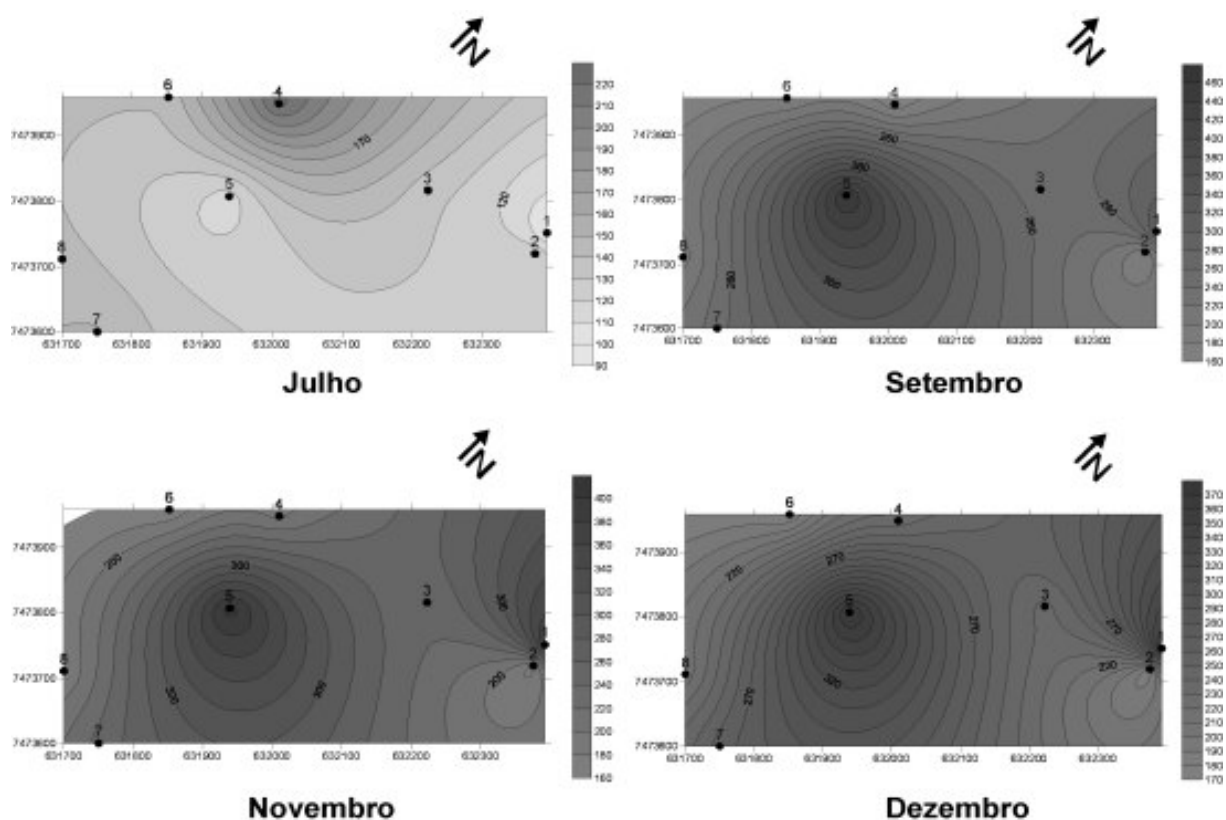
**Tabela 2:** Valores médios de nitrato e condutividade elétrica e valores de pluviosidade no período amostrado por Barbosa (2005).

Teste-t para Condutividade Elétrica ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )						
Média a ser comparada = 128 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (MARQUES, 2006)						
Mês	Médias	D.P.	G.L.	t-índice	$t_{(0,05)}$	$H_0$
Julho	142	37	3	0,76	2,35	Aceita
Setembro	250	100	3	2,48	2,35	Rejeitada
Novembro	249,1	96,2	3	2,52	2,35	Rejeitada
Dezembro	255	73	3	3,48	2,35	Rejeitada

D.P.= Desvio-padrão da média obtida na amostragem; G.L.= Grau de liberdade (número de observações - 1); t-índice= Valor t obtido da análise;  $t_{(0,05)}$ = Valor obtido para 95% de confiança e determinado grau de liberdade.

Utilizando-se da condutividade elétrica para traçar espacialmente a contaminação no bairro Piranema, foram produzidos mapas de isolinhas para condutividade elétrica (Figura 7), semelhante aos de profundidade. Verifica-se que, a partir da amostragem do mês de setembro, os maiores valores obtidos estão concentrados na parte central da área de estudo, mais precisamente no poço 5. Isto, provavelmente esta relacionado ao aumento na descarga de efluentes (o que influencia na carga e profundidade da pluma na zona vadosa),

assim como ao aumento no bombeamento de poços pela população, criando "cones de rebaixamento" que facilitam recarga por águas servidas de valas e fossas sobre o aquífero. Além disso, não se pode descartar a influência da litologia, já que os poços na porção central da área, de granulometria mais fina (camada argilosa), possuem recuperação do nível freática, comparativamente mais lenta que os demais. Isto faz com que o tempo de residência da água seja maior, resultando na maior acumulação de contaminantes.



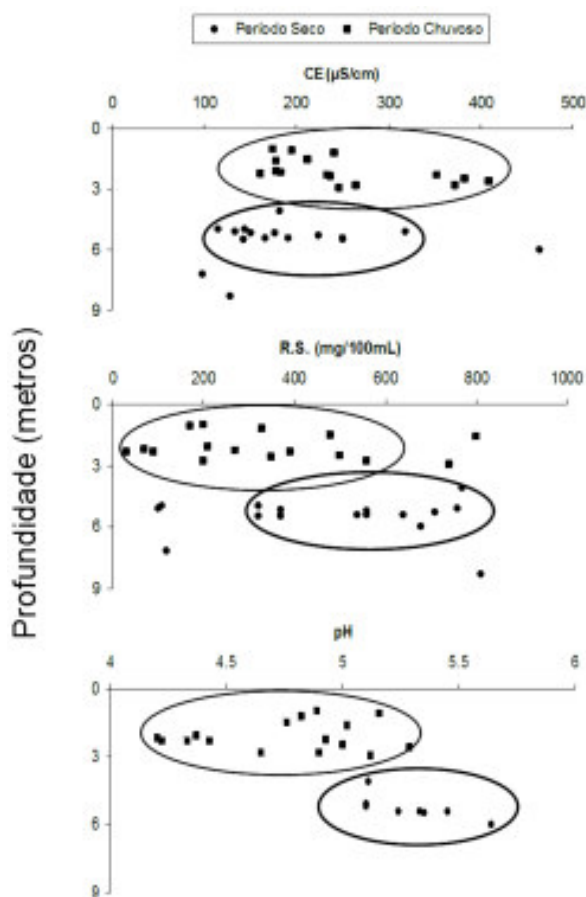
**Figura 7:** Distribuição da condutividade elétrica na área de estudo durante o período de estudo.

A figura 8 apresenta a distribuição da condutividade elétrica, resíduo seco e pH de todos os poços em função da profundidade do lençol freático, em períodos de chuva e estiagem. A partir do comportamento dos três parâmetros destacam-se dois comportamentos distintos, em função da pluviosidade da região. Esses dados evidenciam que, a variabilidade observada no comportamento dos parâmetros físico-químicos das águas dessa área, é controlada por variações no nível do lençol freático. Fica evidente também uma maior dispersão dos valores no período chuvoso em relação ao período de estiagem que, provavelmente, está associado à mistura da água do aquífero com águas servidas oriundas de despejos domésticos (pluma de contaminação), contribuindo, em parte, com os altos valores dos desvios-padrão para resíduo seco e condutividade elétrica como mostrado na Tabela 1. Contribui também para esta alta variabilidade, principalmente em períodos chuvosos, diferenças litológicas entre

os poços.

Na figura 9 é apresentado à evolução da superfície freática ao longo do período estudado. Cada mês estudado é representado por uma configuração em três dimensões da profundidade do lençol freático. Os poços a nordeste da área possuem rápida recuperação em relação aos demais, tendo o mês de julho as maiores profundidades (representativo do período de menor precipitação), apresentando comportamento inverso em setembro, o que reflete os mais de 100 mm de pluviosidade ocorrida em agosto (Figura 4).

Portanto, as significativas variações verificadas nos poços localizados a nordeste da área no período de menor pluviosidade (julho), parecem ser controladas pela atividade de extração de areia, que fazem com que as linhas de fluxo de água subterrânea sejam dirigidas para as grandes cavas localizadas nesta

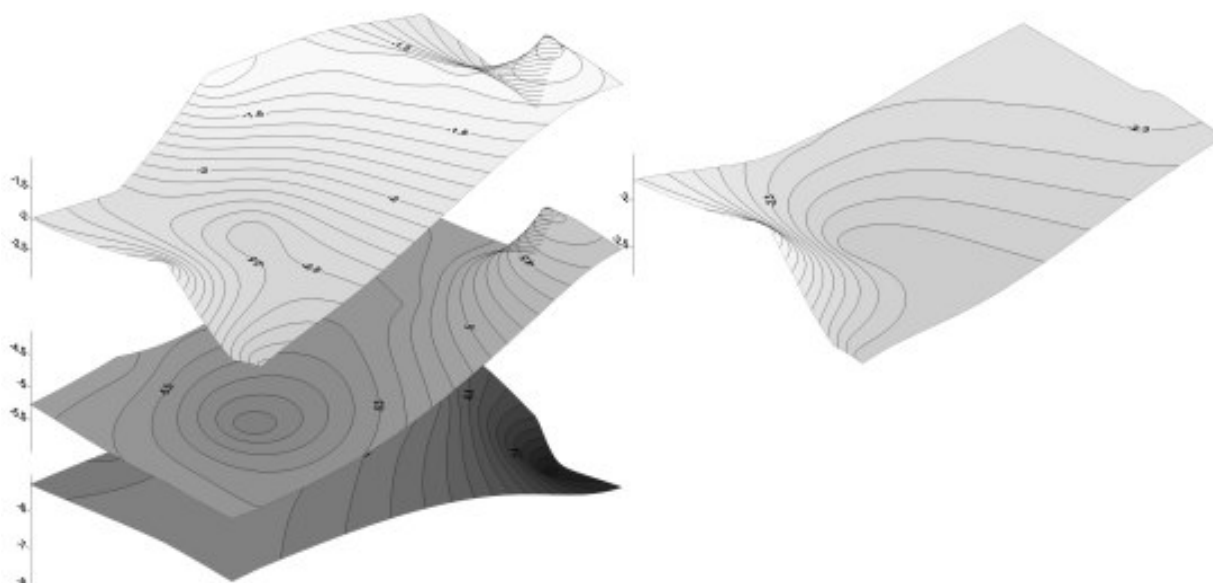


**Figura 8:** Gráficos de condutividade elétrica, resíduo seco e pH em função da profundidade da superfície freática. Maior variação nos valores dos parâmetros durante períodos chuvosos (elipse de maior tamanho) do que em períodos secos (elipse de menor tamanho).

área, devido à diferença de carga hidráulica (Custódio & Llamas, 1983). Com o início do período de chuvas, as cavas de mineração recebem água mais rapidamente (maior área de captação) gerando um desnível hidráulico na direção contrária, entre os poços a nordeste (próximos às cavas) com níveis mais elevados e aqueles na parte central da área (poços 5 e 7) com níveis mais profundos. Com a diminuição da atividade das cavas de extração em períodos de chuva (difícil acesso para transporte da areia) essas diferenças tenderiam a diminuir com o equilíbrio e estabilização do lençol freático.

### CONCLUSÃO

As águas subterrâneas na região do bairro Piranema possuem baixos valores de condutividade elétrica e de pH, e alto conteúdo de resíduo seco, refletindo, então, a geologia que compõe este aquífero. Variações de tais características são condicionadas por flutuações de nível na superfície freática, e do regime sazonal de chuvas da região.



**Figura 9:** Disposição da superfície freática para as amostragens realizadas. A configuração na parte mais inferior da figura representa amostragem do mês de julho, onde a superfície freática se encontrava rebaixada devido ao período de estiagem. Em seqüência (de baixo para cima), as configurações do mês de setembro, novembro e dezembro (à direita), que possuem profundidades menores conforme a chegada do período chuvoso.

Os poços a nordeste da área, provavelmente perfurados em litologia essencialmente arenosa (maior condutividade hidráulica), mostram recuperação mais rápida do que os da porção central da área estudada aparentemente sobre sedimentos mais finos (argilas). Este fato, associado à proximidade destes poços sugerem a influência das cavas de extração de areia sobre o nível d'água nesta região.

A condutividade elétrica, como demonstrado no presente trabalho, se

mostrou uma boa ferramenta para avaliações expeditas de resposta rápida para problemas de contaminação por efluente doméstico nesta região, devido sua associação com o nitrato resultante da oxidação da matéria orgânica.

### **AGRADECIMENTOS**

Este trabalho contou com apoio do Instituto do Milênio CNPq. Proc. Nº. 420.050/2005-1) e FAPERJ (E-26/170.705/2004).

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- BARBOSA, C.F. (2005). Hidrogeoquímica e a contaminação por nitrato em água subterrânea no bairro Piranema, Seropédica-RJ. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 101 p.
- BERBERT, M.C. (2003). A mineração de areia no distrito areeiro de Itaguaí-Seropédica/RJ: geologia dos depósitos e caracterização das atividades de lavra e dos impactos ambientais. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 132 p.
- CARVALHO, I.G. (1995). Fundamentos da geoquímica dos processos exógenos. Bureau Gráfica, 239 p.
- CUSTODIO, E. & LLAMAS, M.R. (1983). Hidrologia subterrânea. Omega, 603 p.
- DEUTSCH, W.J. (1997) Groundwater Geochemistry – Fundamentals and application to contamination. CRC Press LLC, 221 p.
- DIXIT, S. & VAN CAPPELLEN, P. (2002). Surface chemistry and reactivity of biogenic silica. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66: 2559-2568.
- ELETROBOLT. (2003). Estudos Hidrogeológicos dos Aqüíferos Intergranulares a Oeste do Rio Guandu, Município de Seropédica/RJ. Relatório de Consultoria Técnica, 234 p.
- ESTEVES, F.A. (1998). Fundamentos de limnologia. Editora Interciências, 602 p.
- FALKENMARK, M. (1986). Macro-scale water supply/demand comparison on the global scene. Stockholm. p. 15-40.
- FEITOSA, F.A.C.; MANOEL FILHO, J. (2000). Hidrogeologia: conceitos e aplicações 2 ed. Fortaleza: CPRM/REFO, LABHID-UFPE, 391p.
- GÓES, M.H.B. (1994). Diagnóstico Ambiental por Geoprocessamento do Município de Itaguaí, RJ. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade Estadual Paulista.
- HEM, J.D. (1985). Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. U.S Geological Survey Water-Supply Paper 2254, 256 p.
- HIRATA, R.A. (2001). Recursos Hídricos In: Teixeira, W.; Toledo, M.C.M.; Fairchild, T.R.; Taioli, F. Decifrando a Terra. São Paulo: Oficina de Texto, p 422-444.
- MARQUES, E.D. (2006). Hidrogeoquímica das cavas de extração de areia na Região

- do Bairro Piranema – Distrito Areeiro de Seropédica-Itaguaí – RJ. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, 112 p.
- NIMER, E. (1977). Descrição, Análise e Interpretação Conceitual do Sistema de Classificação de Climas de C. W. Thornthwaite. *Revista Brasileira de Geografia*, **1**: 87-109.
- RIOS, J.L.P.; BERGER, S.G. (2002). Estudos sócio-econômicos e de demanda de água para a RMRJ. In: Seminário sobre a bacia hidrográfica do Rio Guandu: problemas e soluções, Seropédica, Rio de Janeiro, SERLA. Anais... **1**: 30-34.
- REBOUÇAS, A.C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J.G. (2002). Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação. 2 ed. São Paulo: Escrituras Editora, 703 p.
- RULKENS, W.H.; KLAPWIJK, A.; WILLERS, H.C. (1998). Recovery of available nitrogen compounds from agricultural liquid wastes: potential possibilities, bottlenecks and future technological challenges. *Environmental Pollution* **102**: 727-735.
- SEMA. (1996). Projeto I: Diagnóstico ambiental da Bacia Hidrográfica da Baía de Sepetiba: Programa de Zoneamento Econômico-Ecológico do Estado do Rio de Janeiro – ZEE/RJ. Rio de Janeiro/RJ, CARTOGEO/NCE/UFRJ, 63 p.
- STUMM, W., MORGAN, J.J. (1996). *Aquatic Chemistry*. Willey-Interscience, 1005p.
- TUBBS, D. (1999). Ocorrência das Águas Subterrâneas – “Aquífero piranema” - no Município de Seropédica, área da Universidade Rural e Arredores, Estado do Rio de Janeiro. FAPERJ (Fundação de Amparo a Pesquisa do E. Rio Janeiro). Relatório Final de Pesquisa, 123 p.
- VERVOORT, R.W.; RADCLIFFE, D.E.; CABRERA, M.L.; LATIMORE JR., M. (1998). Nutrient losses in surface and subsurface flow pasture applied poultry litter and composted poultry litter. *Nutrient Cycling Agroecosystem*. **50**: 287-290.
- YARIV, S.; CROSS, H. (1979). *Geochemistry of Colloids Systems for Earth Scientists*. Berlin-Heidelberg-New York, 450 p.

## 5 CONCLUSÕES

As lagoas de extração de areia formam um ambiente peculiar devido a sua acidificação, originando uma composição atípica de água comparada com outros corpos d'água naturais e outras lagoas de minas, no caso, de minas sulfetadas. Uma comparação entre os componentes das águas subterrâneas da região e águas das lagoas de extração de areia indica que o processo da atividade de extração de areia é obviamente o fator da mudança da química da água. Apesar desta peculiaridade, suas águas se mostram com baixo conteúdo dissolvido (vide baixos valores de condutividade elétrica), como as águas subterrâneas.

O regime de chuvas junto à atividade de mineração de areia são os fatores externos de controle dos parâmetros físico-químicos e estes controlam o comportamento das espécies dissolvidas em tais águas. A condutividade elétrica, que reflete o conteúdo dissolvido nas águas, parece controlar o pH, principalmente no período seco, quando o processo de evapoconcentração predomina através da evapotranspiração, levando a altos valores de Ca, Mg, Na, SiO<sub>2</sub> e Al na água, considerando a extração de areia ininterrupta. Isto indica que processo do controle do pH pelos componentes presentes na água, apesar de considerar a presença de bicarbonatos quase nula, é verificado pela dissolução acelerada dos aluminossilicatos no material geológico em ambientes ácidos.

A dissolução dos aluminossilicatos promove, ainda, o controle da disponibilidade de alumínio dissolvido na coluna d'água, através da formação de hidroxialuminossilicatos, representados pelos minerais alophana e imogolita (grupo da allophana), principalmente em períodos de estiagem. Porém, a oxidação do material geológico reduzido contendo pirita neoformada e H<sub>2</sub>S, fornece grandes quantidades de SO<sub>4</sub>, fazendo com que o Al se complexe preferivelmente a este ânion em períodos de chuvas, formando sais complexos. A formação destes sais complexos é responsável baixa quantidade de material em suspensão nas lagoas e pela coloração azulada aparente da água, pois estes sais de SO<sub>4</sub> são bons agentes coagulantes e refletem o comprimento de onda no espectro do azul.

Além das lagoas, pode-se, ainda, conjecturar as altas concentrações de alumínio se estendendo para as águas subterrâneas. Porém, esta idéia está fora de cogitação, pois os valores de pH mostrados para as águas subterrâneas, segundo Barbosa (2005), variam entre 4.9 e 5.6, altos se comparados com a média das lagoas, e o tempo de residência da água no aquífero fazem com que o Al dissolvido seja precipitado como hidróxido através de reações de hidrólise, indisponibilizando o Al.

Contudo, em locais da bacia, como no bairro Piranema (próximo aos areais), poços podem ser locados sobre as camadas redutoras, fazendo com que desencadeie o processo de oxidação deste material, o que pode acarretar em alta acidez e liberação de compostos para a água, tais como Al, Mn e Fe, contaminando então a água para consumo. Tubbs (1999) já registrou altos teores de Mn em águas de poços locados na região da Piranema.

A alta acidez, altas concentrações de alumínio e baixas concentrações de nutrientes sugerem que estas águas devam ser tratadas para a introdução da piscicultura, se realmente é esperado um rendimento econômico sustentável. Portanto, qualquer tipo de aquíicultura nestes lagos requererão correção do pH, o qual reduzirá a disponibilidade do Al na coluna d'água. A fertilização, contudo, pode ser também aventada mesmo para práticas de piscicultura extensivas, devido à natureza oligotrófica destas águas, com destaque para os baixos teores de fósforo e nitrogênio.

As espécies de peixes a serem introduzidas nas lagoas podem também influenciar no sucesso desta piscicultura. Tilápia (*Oreochromis niloticus*), por exemplo, pode ser criada sem problemas, e tem sido usada como a melhor alternativa no país (CONTE *et al.*, 2003).

Apesar dos areais estarem localizados em uma região não-populosa, a atividade da extração da areia influencia diretamente na dinâmica do nível freático, verificado pela grande variação do nível da água em poços a nordeste do bairro Piranema, localizados a 1 km dos areais. Para tanto, a litologia sedimentar entre as cavas e os poços é predominantemente arenosa, o que faz com que esta variação seja verificada mais rapidamente do que em poços localizados em litologias mais siltico-argilosas, como os poços na parte central do bairro, os quais não possuem grandes variações do lençol freático. Tais litologias podem gerar semi-confinamento de camadas aquíferas, reduzindo a influência dos areais sobre estes poços.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMANN D.; KRUMHOLZ L. R.; LOVLEY D. R.; MOREL F. M. M. Microbial mobilization of arsenic from sediments of the Aberjona watershed. **Environ. Sci. Technol.** v.31, p. 2923–2930, 1997.

AL T. A. **The hydrology and geochemistry of thickened, sulfide-rich tailings, Kidd Creek Mine, Timmins, Ontario.** (Tese de Doutorado), University of Waterloo, Waterloo, 1996.

ALBERS P. H. ; CAMARDESE M. B. Effects of acidification on metal accumulation by aquatic plants and invertebrates: 1. Constructed wetlands. **Environ. Toxicol. Chem.** v.12, p. 959–967, 1993.

ALLISON, J.D., BROWN, D.S., AND NOVO-GRADAC, K.J. **MINTEQA2/PRODEFA2--A geochemical assessment model for environmental systems--version 3.0 user's manual.** Environmental Research Laboratory. Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia, 1990. 106 p.

ALPERS, C. N., BLOWES, D.W. Environmental geochemistry of sulphide oxidation. **AM. CHEM. SOC. SYMP. SERIES 550.** Am. Chem. Soc. 1994. 681 p.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DAS ENTIDADES DE PRODUTORES DE AGREGADOS PARA CONSTRUÇÃO CIVIL **Revista Areia ; Brita.** São Paulo, Trimestral, n 43, 2008.

ASHLEY P. M. ; LOTTERMOSER B. G. Arsenic contamination at the Mole River mine, northern New South Wales. **Austral. J. Earth Sci.** v.46, p. 861–874, 1999.

BACHMANN, T.M., FRIESE, K., ZACHMANN, D.W. Redox and pH conditions in the water column and in the sediments of an acidic mining lake. **J. Geochem. Explor.** v.73, p.75-86, 2001.

BAIRD, C. **Environmental Chemistry.** 2nd ed. Bookman: University of Western Ontario. 1998, 622 p.

BALL, J.W.; NORDSTROM, D.K. **WATEQ4F: User's manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters.** U.S. Geological Survey Open-File Report 90-129, 1991. 185 p.

BARCELLOS, R. G. S. **Aplicação de abordagem estatística, termodinâmica e balanço de massa na análise hidrogeológica da água subterrânea na Região Oceânica de Niterói –**



**RJ.** (Dissertação de Mestrado) Geociências- Geoquímica Ambiental, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2002.

BARCELLOS, R. G. S. **Descarga de água subterrânea e fluxos de elementos em ambientes de manguezal, Baía de Sepetiba, RJ.** (Tese de Doutorado) Geociências-Geoquímica Ambiental, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2006.

BARON, D.; PALMER, C. D. Solubility of jarosite at 4–35 degrees C. **Geochim. Cosmochim. Acta** v.60, p. 185–195, 1996.

BARCAROLLI, I.F. ; MARTINEZ, C.B.R. Effects of aluminium in acidic water on hematological and physiological parameters of the neotropical fish *Leporinus macrocephalus* (Anostomidae). **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**. V.72, p. 639-646, 2004.

BECARIA, A; CAMPBELL, A ; BONDY, S.C. Aluminum as a toxicant. **Toxicology and Industrial Health**. v.18, p. 309-320, 2002.

BENDELL-YOUNG L. ; PICK F. R. Base cation composition of pore water, peat and pool water of fifteen Ontario peatlands: implications for peatland acidification. **Water Air Soil Pollut.** v.96, p. 155–173, 1996.

BENNER S. G., BLOWES D. W., GOULD W. D., HERBERT R. B., JR., ; PTACEK C. J. Geochemistry of a permeable reactive barrier for metals and acid mine drainage. **Environ. Sci. Technol.** v.33, p. 2793–2799, 1999.

BENVENUTI M., MASCARO I., CORSINI F., FERRARI M., LATTANZI P., PARRINI P., COSTAGLIOLA P., ; TANELLI G. Environmental mineralogy and geochemistry of waste dumps at the Pb(Zn)–Ag Bottino mine, Apuane Alps, Italy. **Euro. J. Min.** v.12, p. 441–453, 2000.

BERBERT, M. C. **A mineração de areia no distrito areeiro de Itaguaí- Seropédica/RJ: geologia dos depósitos e caracterização das atividades de lavra e dos impactos ambientais.** (Dissertação de Mestrado) Geociências-Geologia Regional e Econômica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

BIGHAM, J. M. ; NORDSTROM, D. K. Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. In: ALPERS, C.N., JAMBOR, J. L. ; NORDSTROM, D. K. (Eds). **Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance.** Rev. Min. Geochem, Mineralogical Society of America, Washington DC, 2000.

BLODAU, C.; PEIFFER, S. Thermodynamics and organic matter: constraints on neutralization processes in sediments of highly acidic waters. **Appl. Geochem.** v.18, p. 25–36. 2003.

BLOWES, D. W. **The geochemistry, hydrogeology and mineralogy of decommissioned sulfide tailings: A Comparative Study.** (Tese de Doutorado), University of Waterloo, Waterloo, 1990.

BLOWES, D. W.; JAMBOR, J. L. The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada. **Appl. Geochem.** v.5, p. 327–346, 1990.

BLOWES, D. W.; JAMBOR, J. L.; APPELYARD, E. C.; REARDON, E. J.; CHERRY J. A. Temporal observations of the geochemistry and mineralogy of a sulfide-rich mine-tailings impoundment, Heath Steele mines, New Brunswick. **Explor. Mining Geol.** v.1, p. 251–264, 1992.

BLOWES, D. W. ; PTACEK, C. J. Acid-neutralization mechanisms in inactive mine tailings. In: JAMBOR, J. L. and BLOWES, D. W. (Eds.) **The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes.** Mineralogical Association of Canada, Nepean, ON, v. 22, p. 271–292, 1994.

BLOWES, D. W., PTACEK, C. J.; JAMBOR, J. L. Remediation and prevention of low-quality drainage from mine wastes. In: JAMBOR, J. L.; BLOWES, D. W. (Eds) **The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes.** Mineralogical Association of Canada, Nepean, ON, v. 22, p. 365–380, 1994.

BLOWES, D. W.; PTACEK, C. J.; BENNER, S. G.; MCRAE, C. W. T.; PULS R. W. Treatment of dissolved metals and nutrients using permeable reactive barriers. **J. Contamin. Hydrol.** v.45, p. 120–135, 2000.

BLOWES, D.W.; PTACEK, C.J.; JAMBOR, J.L. ; WEISENER, C.G. The Geochemistry of Acid Mine Drainage. In: HOLLAND, H.; TUREKIAN, K.K. (Org.) **Treatise on Geochemistry.** Netherlands: Elsevier, 2003.

BORGMAN, N. U., NORWOOD W. P., REYNOLDSON, T. B.; ROSA, F. Identifying cause in sediment assessments: bioavailability and sediment quality triad. **Can. J. Fish Aquat. Sci.** v.58, p. 950–960, 2001.

BOWELL, R. J.; BRUCE, I. Geochemistry of iron ochres and mine waters from the Levant mine, Cornwall. **Appl. Geochem.** v.10, p. 237–250, 1995.

BREED A. W.; HANSFORD G. S. Effects of pH on ferrous-iron oxidation kinetics of *Leptospirillum ferrooxidans* in continuous culture. **Biochem. Eng. J.** v.3, p. 193–201, 1999.

BROWN, L. J.; GUTSA, E. H.; CASHION, J. D.; FRASER J. R.; COLLIER, B. A. W. Mössbauer effect study of ferric arsenates from an abandoned gold mine. **Hyperfine Interact.** v.57, p. 2159–2166, 1990.

BROWN, D. A.; SHERRIFF, B. L.; SAWICKI, J. A.; SPARLING, R. Precipitation of iron minerals by a natural microbial consortium. **Geochim. Cosmochim. Acta** v.63, p. 2163–2169, 1999a.

BROWN, G. E.; JR., HENRICH, V. E.; CASEY, W. H.; CLARK D. L.; et al. Metal oxide surfaces and their interactions with aqueous solutions and microbial organisms. **Chem. Rev.** v.99, p. 77–174, 1999b.

CAMILLERI, C.; MARKICH, S.J.; NOLLER, B.N.; TURLEY, C.J.; PARKER, G.; VAN DAM, R.A. Silica reduces the toxicity of aluminium to a tropical freshwater fish (*Mogurnda mogurnda*). **Chemosphere**, v.50, p. 355-364, 2003.

CAMPBELL, I.R.; CASS, J.R.; CHOLAK, J.; KEHOE, R.A. Aluminum in the environment of man: a review of its hygiene status. **AMA Arch Indust Health** v.15, p. 359-448, 1957.

CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M.; BOUGIE, R.; TESSIER, A.; VILLENEUVE J. Analytical methodology for determining the speciation of aluminum in acidic freshwaters. **Anal. Chem.** v.55, p. 2246-2252, 1983.

CAMPBELL, A. The role of aluminum and copper on neuroinflammation and Alzheimer's disease. **Journal of Alzheimer Disease**. v.10(2-3), p. 165-172, 2006.

CARVALHO, I. G. **Fundamentos da geoquímica dos processos exógenos**. Salvador, Bahia: Bureau Gráfica, 1995, 239 p.

CASARINI, D.C.P.; DIAS, C.L.; ALONSO, C.D. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. Série Relatórios Ambientais. Cetesb, São Paulo, 2001, 245 p.

COCOS, I. A.; ZAGURY, G. J.; CLÉMENT, B.; SAMSON, R. Multiple factor design for reactive mixture selection for use in reactive walls in mine drainage treatment. **Water Res.** v.32, p. 167-177, 2002.

COELHO NETO, A. L. Hidrologia de encosta na interface com a Geomorfologia. In: GUERRA, A. T.; CUNHA, S. B. (Org). **Geomorfologia: uma revisão de bases e conceitos**. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 1994.

CONCA, J.; STRIETELMEIER, E.; LU, N.; WARE, S. D.; TAYLOR, T. P.; KASZUBA, J.; WRIGHT, J. Treatability study of reactive materials to remediate groundwater contaminated with radionuclides, metals, and nitrates in a four-component permeable reactive barrier. In: NAFTZ, D. L., MORRISON, S. J., DAVIS, J. A. ; FULLER, C. C. (Eds.). **Handbook of Groundwater Remediation Using Permeable Reactive Barriers: Applications to Radionuclides, Trace Metals, and Nutrients**. Academic Press, San Diego, CA, 2002.

CUSTODIO, E.; LLAMAS, M. R. **Hidrologia subterrânea**. 2 ed. Barcelona: Omega, 1983. T.2., 600 p.

DALZELL, D. J. B.; MACFARLANE, N. A. A. The toxicity of iron to brown trout and effects on the gills: a comparison of two grades of iron sulfate. **J. Fish Biol.** v.55, p. 301- 15, 1999.

DAVIS, J. C. **Statistical and data analysis in geology**. 2. ed. New York: John Willey ; Sons, 1986, 150 p.

DAVIS, A.; ASHENBERG, D. The aqueous geochemistry of the Berkeley Pit, Butte, Montana, USA. **Appl. Geochem.** v.4, p. 23-36. 1989.

DENIMAL, S.; BERTRAND, C.; MUDRY, J.; PAQUETTE, Y.; HOCHART, M.; STEINMANN, M. Evolution of the aqueous geochemistry of mine pit lakes Blanzey-Montceau-les-Mines coal basin (Massif Central, France): origin of sulfate contents; effects of stratification on water quality. **Appl. Geochem.** v.20, p. 825-839, 2005.

DEUTSCH, W. J. **Groundwater Geochemistry**: fundamentals and applications to contamination, Florida. Lewis Publishers – CRC Press LLC, 1997. 221 p.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL **Anuário Mineral Brasileiro**. Edição 2006, v. 34, 777 p.

DOLL, R. Alzheimer's Disease and Environmental Aluminum. **Age and Ageing**. v.22, p. 138–153, 1993.

DOMAGALSKI, J. Mercury and methylmercury in water and sediment of the Sacramento river basin, California. **Appl. Geochem.** v.16, p. 1677–1691, 2001.

DREVER, J. I. **The geochemistry of natural waters**. USA: Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, 1982. 388p.

DREW, L.J.; LANGER, W.H.; SACHS, J.S. Environmentalism and natural aggregate mining. **Natural Resources Research** v.11, p. 19-28, 2002.

DRISCOLL, F. G. **Groundwater and Wells** 2. ed. U.S. Filter/ Johnson Screens publication; St Paul, Minnesota, U.S.A., 1989. 420 p.

DUBROVSKY, N. M. **Geochemical evolution of inactive pyritic tailings in the Elliot Lake uranium district**. (Tese de Doutorado), University of Waterloo, Waterloo, 1986.

DUSHENKO, W. T.; BRIGHT, D. A.; REIMER, K. J. Arsenic bioaccumulation and toxicity in aquatic macrophytes exposed to gold-mine effluent: relationships with environmental partitioning, metal uptake and nutrients. **Aquat. Bot.** v.50, p. 141–158, 1995.

EARY, L.E. Geochemical and equilibrium trends in mine pit lakes. **Appl. Geochem.** v.14, p. 963-987, 1999.

ESPAÑA, J. S.; PAMO, E. L.; SANTOFIMIA, E.; ADUVIRE, O.; REYES, J.; BARETTINO, D. Acid mine drainage in Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): geochemistry, mineralogy and environmental implications. **Applied Geochemistry**. v.20, p. 1320–1356, 2005.

ETTAZARINI, S. Incidences of water-rock interaction on natural resources characters, Oum Er-Rabia Basin (Morocco). **Environmental Geology**, v.47, p. 69-75, 2004.

EXLEY, C.; CHAPPELL, J.S.; BIRCHALL, J.D. A mechanism for acute aluminium toxicity in fish. **Journal of Theoretical Biology**. v.151, p. 517-428, 1991.

FALKENMARK, M. **Macro-scale water supply/demand comparison on the global scene**. Stockholm. 1986, 208p.

FAURE, G. **Principles and applications of geochemistry**. 2.ed. New Jersey: Prentice Hall, 1998, 600 p.

FEASBY, D. G.; BLANCHETTE, M.; TREMBLAY G. The mine environment neutral drainage program. In: INT. CONF. ABATEMENT OF ACIDIC DRAINAGE, 2. MEND Secretariat, Tome, v.1, p. 1–26, 1991.

FEITOSA, F. A. C.; MANOEL FILHO, J. **Hidrogeologia: conceitos e aplicações** 2.ed. Fortaleza: CPRM/REFO, LABHID-UFPE, 2000, 391p.

FETTER, C.W. **Applied hydrogeology**. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1994. 691p.

FLEET, M. E. **Short course in environmental geochemistry**. London: Mineralogical Association of Canada, May 1984. 306 p.

GANGOPADHYAY, S.; GUPTA, A. D.; NACHABE, M. H. Evaluation of ground water monitoring network by principal component analysis. **Ground Water**. v. 39, p. 181-191, 2001.

GARRELS, R. M.; MACKENZIE, F. T. Origin of the chemical composition of some springs and lakes. In: GOULD, R. F. (Ed.) **Equilibrium Concepts in Natural Systems**. Washington, D. C., American Chemical Society, Advances in Chemistry Series, v.67, 1967.

GLEICK, P. H. **Water in crisis: A guide to the world's fresh water resources**. Oxford: Oxford Press, 1993. 476p.

GÓES, M. H. B. **Diagnóstico Ambiental por Geoprocessamento do Município de Itaguaí, RJ**. (Tese de Doutorado) Geociências, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro, 1994.

GOVERNMENT OF CANADA **State of Canada's Environment**. Ministry of Supply and Services, Ottawa, 1991.

GOULD, W. D. The nature and role of microorganisms in the tailings environment. In: JAMBOR, J. L. and BLOWES, D. W. (Eds.) **The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes**. Mineralogical Association of Canada, Nepean, ON, v. 22, p. 163–184, 1994.

GOULD, W. D. ; KAPOOR, A. The microbiology of acid mine drainage. In: JAMBOR, J. L., BLOWES, D. W. ; RITCHIE, A. I. M. (Eds.) **Environmental Aspects of Mine Wastes Short Course Series**, 31, Mineralogical Association of Canada, 2003, Vancouver, BC.

GREENWAY, M.; SIMPSON, J. S. Artificial wetlands for wastewater treatment, water reuse and wildlife in Queensland Australia. **Water Sci. Technol.** v.33(10–11), p. 221–229, 1996.

HARVIE, C.E.; WEARE, J.H. The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system from zero to high concentration at 25 ° C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 44, p. 981-997, 1980.

HEDIN, R. S. ; NAIRN, R. W. **Passive treatment of coal mine drainage**. US Bureau of Mines, 1994.

HOCELLA, M. F.; MOORE JR., J. N.; GOLLA, U.; PUTNIS, A. A TEM study of samples from acid mine drainage systems: metal-mineral association with implications for transport. **Geochim. Cosmochim. Acta.** v.63, p. 3395–3406, 1999.

HSU, S. C.; MAYNARD, J. B. The use of sulfur isotopes to monitor the effectiveness of constructed wetlands in controlling acid mine drainage. **Environ. Eng. Policy** v.1, p. 223–233, 1999.

HUDSON-EDWARDS, K. A.; MACKLIN, M. G.; CURTIS, C. D.; VAUGHAN, D. J. Processes of formation and distribution of Pb-, Zn-, Cd-, and Cu-bearing minerals in the Tyne Basin, northeast England: implications for metal-contaminated river systems. **Environ. Sci. Technol.** v.30, p.72–80, 1996.

INTERNATIONAL HYDROLOGICAL PROGRAMME – UNESCO. **World water resources at the beginning of the 21st Century.** Cambridge: Cambridge University Press, 1998. 294 p.

JAMBOR, J. L. Mineralogy of sulfide-rich tailings and their alteration products. In: JAMBOR, J. L. and BLOWES, D. W. (Eds.) **The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-wastes.** Mineralogical Association of Canada, Nepean, ON, v. 22, p. 59–102, 1994.

JAMBOR, J.L.; BLOWES, D. **Environmental geochemistry of sulfidic mine wastes.** Nepean, Ontario: Mineral Association of Canada. 1994. 438 p.

JAMBOR, J. L. ; BLOWES, D. W. Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine wastes. In: CABRI, L. J. ; VAUGHAN, D. J. (Eds.) **Modern Approaches to Ore and Environmental Mineralogy.** Mineralogical Association of Canada, v. 27, p. 367–401, 1998.

JAMBOR, J. L.; BLOWES, D. W.; PTACEK, C. J. Mineralogy of mine wastes and strategies for remediation. In: VAUGHAN, D. J. ; WOGELIUS, R. A. (Eds.) **European Mineralogical Union Notes in Mineralogy.** Environmental Mineralogy. Budapest University Press, v. 2, p. 255–290, 2000a.

JAMBOR, J. L., NORDSTROM, D. K. ; ALPERS, C. N. Metal-sulfate salts from sulfide oxidation. In ALPERS, C. N., JAMBOR, J. L. ; NORDSTROM, D. K. (Eds.) **Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance** Rev. Mineral. Geochem. Mineralogical Society of America, Washington, DC, v. 40, p. 303–350, 2000b.

JOHNSON, R. H.; BLOWES, D. W.; ROBERTSON, W. D.; JAMBOR, J. L. The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario. **J. Contamin. Hydrol.** v.41, p. 49–80, 2000.

JUILLOT, F.; ILDEFONSE, P.; MORIN, G.; CALAS, G.; DE KERSABIEC, A. M.; BENEDETTI M. Remobilization of arsenic from buried wastes at an industrial site: mineralogical and geochemical control. **Appl. Geochem.** v.14, p. 1031–1048, 1999.

KLEINMANN, R. P. L.; EDENBORN, H. M.; HEDIN, R. S. Biological treatment of mine water - an overview. In: INT. CONF. ABATEMENT OF ACIDIC DRAINAGE, 2. MEND Secretariat, Tome, v. 1, p. 27–42, 1991.

KLEIN, C.; HURLBUT, C.S. **Manual of Mineralogy (after James Dana)** 21.ed. USA: John Wiley ; Sons, 1997, 681 p.

KLÖPPEL, H.; KORDEL, W.; SCHMID, S.; KLEIN, W. Development and improvement of analytical methods for speciation scheme of Al in the mobile soil phase. In: BROEKAERT, J.A.C.; GILCER, S.; ADAMS, F. (Eds.) **Proceedings ASI Metal speciation in the environment**. Verlag Springer, Berlin – Heidelberg, 1990.

KOCHIAN, L.V.; JONES, D.L. Aluminum toxicity and resistance in plants. In: YOKEL, R.A.; GOLUB, M.S. (Eds). **Research Issues in Aluminum Toxicity**. Washington, DC: Taylor ; Francis, 1997, p 69–89.

KOPE, J.C. ; COSTA, J.F.L. A lavra do carvão e o meio ambiente em Santa Catarina. In: SOARES, P.S.M.; SANTOS, M.D.C.; POSSA, M.V. (Org.) **Carvão Brasileiro: tecnologia e meio ambiente**. CETEM, 2008.

KREBS, A.S.J.; POSSA, M.V. O papel da hidrogeologia como instrumento de gestão ambiental na mineração de carvão. In: SOARES, P.S.M.; SANTOS, M.D.C.; POSSA, M.V. (Org.) **Carvão Brasileiro: tecnologia e meio ambiente**. CETEM, 2008.

LANDSBERG, J.P.; MCDONALD, B.; WATT, F. Absence of Aluminum in neuritic plaque cores in Alzheimer's disease. **Nature** v.360, p. 65–68, 1992.

LAZNICKA, P. **Giant Metallic Deposits: Future Sources of Industrial Metals**. Berlin: Springer, 2006. 732 p.

LEVY, D. B.; CUSTIS, K. H.; CASEY, W. H.; ROCK, P. A. The aqueous geochemistry of the abandoned Spenceville copper pit, Nevada County, California. **J. Environ. Qual.** 26, 233–243. 1997.

LIN, C.; WU, Y.; LU, W.; CHEN, A.; LIU, Y. Water chemistry and ecotoxicity of an acid mine drainage affected stream in subtropical China during a major flood event. **Journal of Hazardous Materials**. v.142(1–2), p. 199–207, 2006.

LIND, C. J.; HEM, J. D. Manganese minerals and associated fine particulates in the streambed of Pinal Creek, Arizona, USA: a mining-related acid drainage problem. **Appl. Geochem.** v.8, p. 67–80, 1993.

LUCASSEN, E. C.; SMOLDERS, A. J. P.; ROELOFS, J. G. M. Increased ground levels cause iron toxicity in *Glyceria fluitans* (L). **Aquat. Bot.** v.66, p. 321–327, 2000.

MACHEMER, S. D.; WILDEMAN, T. R. Adsorption compared with sulfide precipitation as metal removal processes from acid mine drainage in a constructed wetland. **J. Contamin. Hydrol.** v.9, p. 115–131, 1992.

MANLY, B.F.J. **Multivariate Statistical Methods: A Primer**. London: Chapman ; Hall, 1986. 110 p.

MANN H.; FYFE W. S. Metal uptake and Fe-, Ti-oxide biomineralization by acidophilic microorganisms in minewaste environments, Elliot Lake, Canada. **Can. J. Earth Sci.** v.26, p. 2731–2735, 1989.

MARKICH, S. J.; BROWN, P. L.; JEFFREE, R. A. Divalent metal accumulation in freshwater bivalves: an inverse relationship with metal phosphate solubility. **Sci. Tot. Environ.** v.275, p. 27–41, 2001.

MARTYN, C.N.; PIPPARD, E.C. Aluminum and Alzheimer's disease: an epidemiological approach. **J Epidemiol Community Health** v.42, p. 134–137, 1988.

MARTYN, C.N.; BAKER, D.J.P.; OSMOND, C.; HARRIS, E.C.; EDWARDSON, J.A.; LACEY, R.F. Geographical relation between Alzheimer's disease and aluminum in drinking water. **Lancet** v.1, p.59-60, 1989.

MASON, R. P.; REINFELDER, J. R.; MOREL F. M. M. Uptake, toxicity, and trophic transfer of mercury in a coastal diatom. **Environ. Sci. Technol.** v.30, p. 1835–1845, 1996.

MAYER, K. U.; FRIND, E. O.; BLOWES, D. W. Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions. **Water Resour. Res.** v.38, p. 1174–1195, 2002.

McCREADIE, H.; BLOWES, D. W.; PTACEK, C. J.; JAMBOR, J. L. The influence of reduction reactions and solids composition on pore-water arsenic concentrations. **Environ. Sci. Technol.** v.34, p. 3159–3166, 2000.

McDONALD, D.G.; READER, J.P.; DALZIEL, T.R.K. The combined effects of pH and trace metals on fish ionoregulation. In: MORRIS, R., TAYLOR, E., BROWN, D., BROWN, J. (Eds.), **Acid Toxicity and Aquatic Animals**. Cambridge University Press, Boston, 1989.

MILLER, G. C.; LYONS, W. B.; DAVIS, A. Understanding the water quality of pit lakes. **Environ. Sci. Technol.** v.30, p. 118–123A, 1996.

MORIN, K. A.; HUTT, N. M. **Environmental Geochemistry of Minesite Drainage: Practical Theory and Case Studies**. MDAG Publishing, Vancouver, BC, 1997. 180 p.

NORDSTROM, D., K.; PLUMMER, L. N.; LANGMUIR, D.; BUSENBERG, E.; MAY, H. M.; JONES, B. F.; PARKHURST, D. L. Revised chemical equilibrium data for major water—mineral reactions and their limitations. In: MELCHIOR, D. C.; BASSETT, R. L. (Eds.) **Chemical Modeling of Aqueous Systems II**. Am. Chem. Soc. Symp. Ser. Washington, DC, v. 416, p. 398–413, 1990.

NORDSTROM, D. K. ; MUNOZ, J. L. **Geochemical Thermodynamics**. Blackwell, Boston, MA, 1994. 230 p.

NORDSTROM, D. K. ; SOUTHAM, G. Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. In: BANFIELD, J. F. ; NEALSON, K. H. (Eds.) **Geomicrobiology**: Interactions between



Microbes and Minerals. Mineralogical Society of America, Washington, DC, v. 35, p. 361–385, 1997.

NORDSTROM, D. K. ; ALPERS, C. N. Geochemistry of acid mine waters. In: PLUMLEE, G. S. ; LOGSDON, M. J. (Eds.) **The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits**. Society of Economic Geologists Inc., Littleton, DC, v. 6A, p. 133–157. 1999a.

NORDSTROM, D. K.; ALPERS, C. N. Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, v. 96, p. 3455–3462. 1999b.

PARKHURST, D.L.; THORSTENSON, D.C.; PLUMMER, L.N. **PHREEQE-A computer program for geochemical calculations**. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 80-96, 1980. 195 p. (Revised and reprinted August, 1990.)

PARKHURST, D.L.; PLUMMER, L.N. Geochemical models. In: ALLEY, W. M. **Regional ground-water quality**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1993, p. 199-225.

PARKHURST, D.L. **User's guide to PHREEQC**: A computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 95-4227, 1995. 143 p.

PEURANEN, S.; KEINANEN, M.; TIGERSTEDT, C.; KOKKO, J. ; VUORINEN, P.J. The effects of Fe and Al exposure with or without humic acid at two pH levels on the gills, oxygen consumption and blood and plasma parameters of juvenile grayling (*Thymallus thymallus*). **Archives of Hidrobiologia**. v.141/3-4, p. 241-261, 2002.

PITZER, K.S. Theory of Ion interaction approach. In: PYTKOWICZ, R.M. (Ed.), **Activity Coefficients in Electrolyte Solutions**. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1979.

PLUMLEE, G.S.; LOGSDON, M.J., editors. The environmental geochemistry of mineral deposits. **Rev Econ Geol**. v.6, p. 224-240, 1999.

PLUMMER, L.N.; PARKHURST, D.L.; FLEMING, G.W.; DUNKLE, S.A. **A computer program incorporating Pitzer's equations for calculation of geochemical reactions in brines**. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 88-4153, 1988. 310 p.

PLUMMER, L. N. Geochemical modeling: A comparison of forward and inverse methods. In: CANADIAN/AMERICAN CONFERENCE ON HYDROGEOLOGY: PRATICAL APPLICATIONS OF GROUND WATER GEOCHEMISTRY, Banff, Alberta, Canada, 1984.

POLÉO, A.B.S. Aluminium polymerization – a mechanism of acute toxicity of aqueous aluminium to fish. **Aquatic Toxicology** v.31, p. 347-356, 1995.

POLÉO, A.B.S.; OSTRABYE, K.; OSNEVAD, S.A.; ANDERSEN, R.A.; HEIBO, E.; VOLLESTAD, L.A. Toxicity of acid aluminium-rich water to seven freshwater fish species: a comparative laboratory study. **Environmental Pollution**, v.96 (2), p. 129-139, 1997.

PURO, M.; KIPKIE, W. B.; KNAPP, R. A.; MACDONALD, T. J.; STUPARYK, R. A. Inco's Copper Cliff tailings area. In Proc. Sudbury '95, Canmur, Natural Resources, Ottawa, Ontario, Canada. **Mining and the Environment**, v. 1, p. 181-191, 1995.

OTTONI, A. B.; OTTONI, A. B.; SILVA, E. R.; GIORDANO, G.; FORTES, J. D. N.; PITTA, V. L. J. A Gestão Ambiental Adequada da Bacia do Guandu. In: SEMINÁRIO BACIA DO RIO GUANDU - PROBLEMAS E SOLUÇÕES, 2002, **Anais...** Seropédica - RJ. Rio de Janeiro : Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro - FAPERJ, 2002.

RAMSTEDT, M.; CARLSSON, E.; LÖVGREN, L. Aqueous geochemistry in the Udden pit lake, northern Sweden. **Appl. Geochem.** v.18, p. 97–108, 2003.

REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. 2.ed. São Paulo: Escrituras Editora, 2002, 703 p.

RITCHIE, A. I. M. Sulfide oxidation mechanisms: controls and rates of oxygen transport. In: JAMBOR, J. L. ; BLOWES, D. W. (Eds.) **The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-wastes**. Mineralogical Association of Canada, Nepean, ON, v. 22, p. 201–246, 1994.

RYTUBA, J. J. Mercury mine drainage and processes that control its environmental impact. **Sci. Tot. Environ.** v.260, p. 57–71, 2000.

SARIA, L.; SHIMAOKA, T.; MIYAWAKI, K. Leaching of heavy metals in acid mine drainage. **Waste Management Research**. v.24, p. 134–140, 2006.

SAVORY, J.; MARTIN, R.B.; GHRIBI, O. ; HERMAN, M.M. Aluminum In: SARKAR, B. **Heavy metals in the environment**. Marcel-Dekker, Inc. New York: 2002, 743 p.

SCHINEIDER, C.H. Evolução da gestão ambiental na indústria carbonífera de Santa Catarina: um caso de sucesso. In: SOARES, P.S.M.; SANTOS, M.D.C.; POSSA, M.V. (Org.) **Carvão Brasileiro: tecnologia e meio ambiente**. CETEM, 2008.

SECRETARIA DE ESTADO DO DESENVOLVIMENTO URBANO E MEIO AMBIENTE. **Bacias hidrográficas do estado de Santa Catarina: diagnóstico geral**. Florianópolis - SC, 1997. 173 p.

SHEORAN, A.S.; SHEORAN, V. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review. **Min. Eng.** v.19, p. 105-116. 2006.

SHEVENELL, L.; CONNORS K. A.; HENRY C. D. Controls on pit lake water quality at sixteen open-pit mines in Nevada. **Appl. Geochem.** v.14, p. 669–687. 1999.

SHIKLOMANOV, I. A. World water resources: a new appraisal and assessment for the 21st Century In: INTERNATIONAL HYDROLOGICAL PROGRAMME – UNESCO.1998, 37p.

SINGER, P. C.; STUMM, W. Acid mine drainage-rate determining step. **Science** v.167, p. 1121–1123. 1970.

SMEDLEY P. L.; KINNIBURGH D. G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. **Appl. Geochem.** v.17, p. 517–568, 2002.

SOARES, P.S.M.; SANTOS, M.D.C.; POSSA, M.V. (Org) **Carvão Brasileiro: tecnologia e meio ambiente**. CETEM, 2008. 290p.

SPARKLING, D.W.; LOWE, T.P. Metal concentrations in aquatic macrophytes as influenced by soil and acidification. **Water Air Soil Pollut.** v.108, p. 203–221, 1998.

STOHS, S. J.; BAGCHI, D. Oxidative mechanisms in the toxicity of metal ions. **Free Rad. Biol. Med.** v.18, p. 321–336, 1995.

STUMM, W.; MORGAN, J.J. **Aquatic Chemistry**. Willey-Interscience. 1996, 351 p.

TABACHNICK, B. G.; FIDELL, L. S. **Using multivariate statistics**. London: Allyn and Bacon, 2001. 305 p.

TCHOBANOGLIOUS, G.; SCHROEDER, E. D. **Water quality: characteristics, modeling and modification**. Massachusetts. Addison-Wesley Publishing, 1985, 768 p.

TRUESDELL, A.H.; JONES, B.F. **WATEQ**: A computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. Journal of Research, U.S. Geological Survey, v. 2, p. 233-274. 1974.

TUBBS, D. **Ocorrência das Águas Subterrâneas – “Aquífero Piranema” – Município de Seropédica, área da Universidade Rural e Arredores, Estado do Rio de Janeiro**. FAPERJ (Fundação de Amparo a Pesquisa do E. Rio Janeiro). Relatório Final de Pesquisa, 1999. 123 p.

TUBBS, D. Estudos relativos ao emprego da recarga artificial na Bacia Hidrográfica do Rio Guandu – RJ In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO SUDESTE, 9, 2005, Niterói, RJ; SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DE MINAS GERAIS, 13, 2005, Niterói, RJ. **Anais...** Niterói, Rio de Janeiro, 2005.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY **Bioaccumulation testing and interpretation for the purpose of sediment quality assessment**. EPA 823-R00-001, 2000, 475p.

VALVERDE, F.M. Agregados para construção civil. In: DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Sumário Mineral 2006**, 2006, p 37-42.

VUORINEN, P.J., KEINANEN, M ; PEURANEN, S. Long term exposure of adult Whitefish (*Coregonus wartmanni*) to low pH/Aluminium: effects on reproduction, growth, blood composition and gills. In: KAUPPI, P.; ANTILA, P.; KENTTAMIES, K. (Eds.). **Acidification in Finland**. Springer-Verlag, Berlin, 1990.

WANG, W. X.; FISHER, N. S. Delineating metal accumulation pathways for marine invertebrates. **Sci. Tot. Environ.** v.237/238, p. 459–472, 1999.

WARREN, L. A.; HAAK, E. A. Biogeochemical controls on metal behavior in freshwater environments. **Earth Sci. Rev.** v.54, p. 261–320, 2001.

WASSERMAN, J. C.; CAMPOS, R. C.; HACION, S. S.; FARIAS, R. A.; CAIRES, S. M. Mercury in soils and sediments from gold mining liabilities in southern Amazonia. **Química Nova.** v.30, p. 768–773. 2007.

WAYBRANT, K. R.; PTACEK, C. J.; BLOWES D. W. Treatment of mine drainage using permeable reactive barriers: column experiments. **Environ. Sci. Technol.** v.36, p. 1349–1356, 2002.

WILLIAMS M. Arsenic in mine waters: an international study. **Environ. Geol.** v.40, p. 267–278, 2001.

WINTER, T.C., HARVEY, J.W., FRANKE, O.L., ALLEY, W.M. **Groundwater and surface water**: a single resource. U.S. Geological Survey Circular 1139, 1998. 209 p.

WINTER, T.C.; MALLORY, S. E.; ALLEY, T. R.; ROSENBERRY, D. O. The use of principal component analysis for interpreting ground water hydrographs. **Ground Water.** v. 38, p. 234-246, 2000.

WITZKE, T. Hydrowoodwardite, a new mineral of the hydrotalcite group from Königswalde near Annaberg, Saxony/Germany and other localities. **Neues Jahrb. Mineral. Mh.**, p. 75–86, 1999.

ZINCK J. M. Stability of lime treatment sludges. In: CIM ANNUAL GEN. MTG., 101, Calgary, 1999, **Proc...** Canadian Institute of Mining, 1999.

# Anexo I

# ALUMÍNIO DISSOLVIDO NA ÁGUA DAS CAVAS DE EXTRAÇÃO DE AREIA – UM ESTUDO DAS POSSÍVEIS IMPLICAÇÕES DE SUA TOXICIDADE – MUNICÍPIO DE SEROPÉDICA – RJ

<sup>1</sup>Eduardo Duarte Marques, [eduirmaodageo@yahoo.com.br](mailto:eduirmaodageo@yahoo.com.br)

<sup>1</sup>Emmanoel Vieira Silva Filho, [geoemma@vm.uff.br](mailto:geoemma@vm.uff.br)

<sup>2</sup>Décio Tubbs, [tubbs@ufrj.br](mailto:tubbs@ufrj.br)

<sup>1</sup>Ricardo Erthal Santelli, [santelli@geoq.uff.br](mailto:santelli@geoq.uff.br)

<sup>1</sup>Sílvia Maria Sella, [gqasela@vm.uff.br](mailto:gqasela@vm.uff.br)

<sup>1</sup>Universidade Federal Fluminense,

<sup>2</sup>Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,

## INTRODUÇÃO

A Bacia de Sepetiba ocupa uma área correspondente a cerca de 4,4% da área do Estado do Rio de Janeiro, estando delimitada pela linha de cumeada dos morros da Serra do Mar onde nascem os rios que deságuam na Baía de Sepetiba, formando a bacia hidrográfica do rio Guandu (SEMA, 1996 *apud* Berbert, 2003). Esta bacia hidrográfica ocupa uma área de cerca de 2.000 km<sup>2</sup>, sendo que 90% da área total da bacia corresponde a uma planície aluvionar, onde se localiza a região em estudo (Figura 1), inserta entre as coordenadas UTM horizontais (7.470.000 e 7.478.000 Norte) e verticais (630.000 e 638.000 Leste).

Depósitos quaternários inconsolidados formam a geologia local, constituída por sedimentos de ambiente aluvionar (fluvial, fluviomarinho e fluviolacustre), sobrepostos ao arcabouço pré-cambriano. Os sedimentos integram a Formação (aqüífero) Piranema (Góes, 1994 *apud* Barbosa *et al.*, 2002), sendo representados por duas unidades. A inferior apresenta fácies arenosa pleistocênica, constituída por areias de granulometria média

a muito grossa com cascalho, geralmente basal, constituído principalmente de quartzo e feldspato. A unidade superior, denominada aluvionar de cobertura, é formada por fácies siltico-argilosa holocênica. Perfurações na região indicam espessuras que variam entre 10 e 25 metros. Sondagens geofísicas registram profundidades do embasamento entre 35 e 40 metros para a área da Piranema. Todavia, existem registros bibliográficos acusando a espessura de 75 metros (CEDAE, 1986 *apud* Barbosa *et al.*, 2002).

Quanto à hidrogeologia local, observações preliminares sugerem aqüíferos múltiplos ou superpostos, geralmente de ocorrência livre, localmente confinados, constituídos por matriz grosseira arcossiana, separadas eventualmente por argilas de ocorrência e espessura variável. O nível da água subterrânea varia entre 3 e 7,5 metros, conforme a estação climática. A água subterrânea é pouco mineralizada, apresentando baixos valores de condutividade elétrica e pH (Tubbs, 1999).

A principal atividade socioeconômica da região, tendo em vista a geologia local, é a mineração de areia. O Distrito Areeiro de Itaguaí – Seropédica é o principal

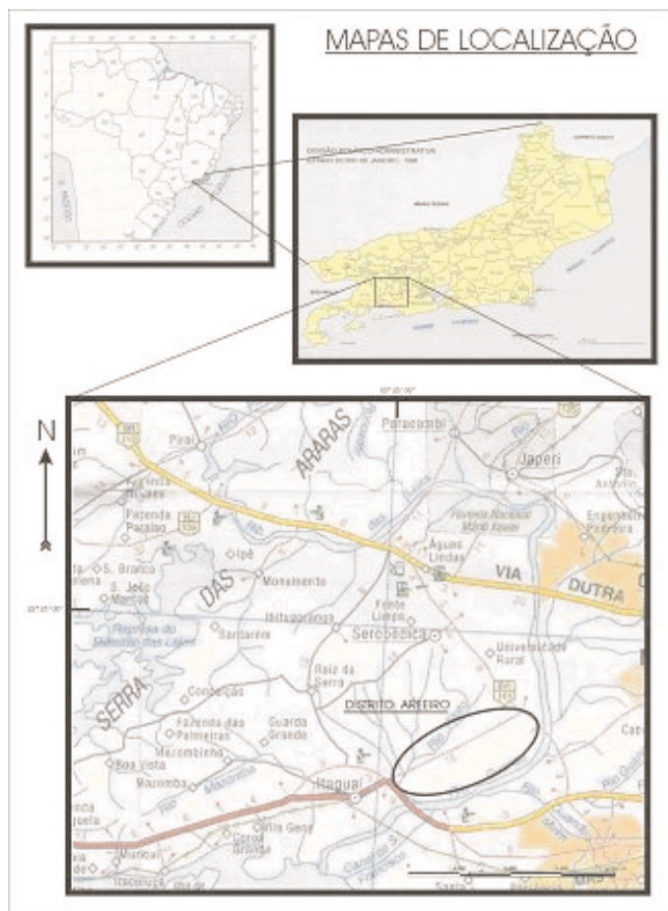


Figura 1 – Mapa de localização da área em estudo (Berbert, 2003).

forneador de areia para construção civil do Estado do Rio de Janeiro (90% para a cidade do Rio de Janeiro), com aproximadamente 80 empresas de mineração, sendo 71 delas legalmente habilitadas a lavar a substância mineral areia, figuras 2 e 3. Entretanto, a atividade mineira suscita conflitos de ordem locacional e ambiental, pois provoca, não só a exposição do lençol freático como também o seu rebaixamento. Além disso, os aquíferos ficam sujeitos ao vazamento de óleos combustíveis, provenientes das bombas de sucção instaladas nas dragas flutuantes, e rejeitos decorrentes das atividades de beneficiamento (Berbert, 2003), figuras 4 e 5.

Autoridades governamentais, por pressões da sociedade têm exigido das empresas areeiras soluções para a atenuação dos diversos impactos ambientais desta atividade. O objetivo deste trabalho foi caracterizar a hidrogeoquímica da água nas cavas, em face das propostas de recuperação da área, dando subsídios à alternativa de introdução da piscicultura nas cavas de extração.

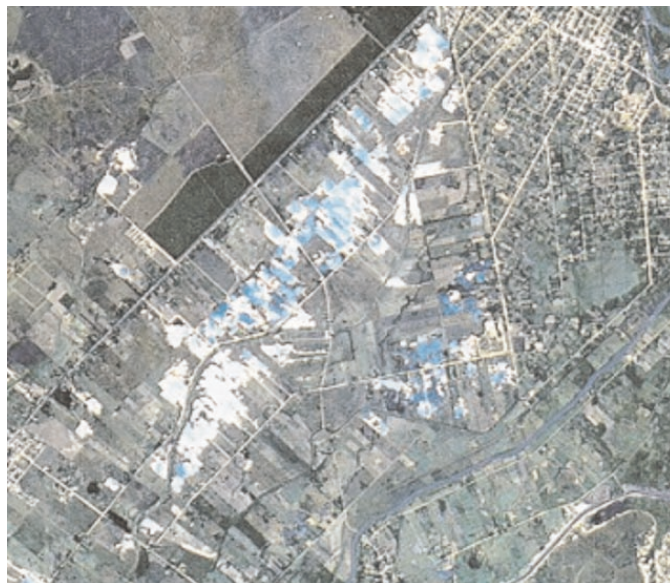


Figura 2 – Foto aérea das cavas de extração de areia.

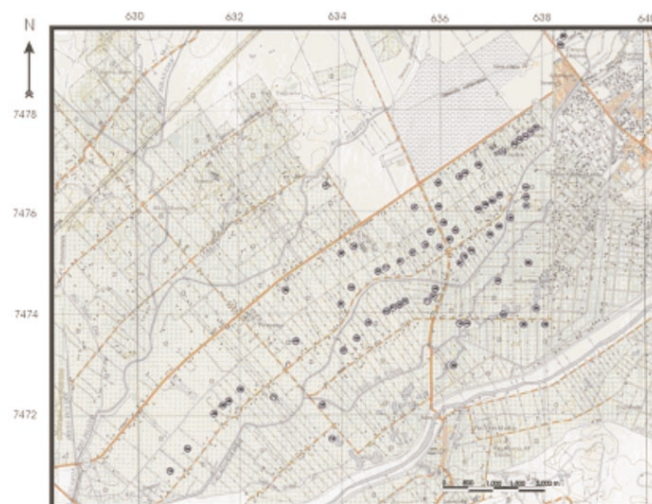


Figura 3 – Distribuição dos areais na área em estudo (areais em pontos azuis) (BERBERT, 2003).

## MATERIAIS E MÉTODOS

Em quatro areais em atividade foram realizadas dez amostragens entre janeiro de 2004 e fevereiro de 2005, com objetivo de determinar o comportamento de alguns parâmetros físico-químicos. Condutividade elétrica, pH, temperatura e total de sólidos dissolvidos foram medidos no campo com equipamentos portáteis da marca



Figura 4 – Draga em funcionamento em uma das cavas.



Figura 5 – Areal Irmãos Unidos.

WTW-LF 330. Amostras foram filtradas com películas de 22µm e separadas em subamostras para a determinação de metais, acidificadas a pH 2 com ácido nítrico concentrado e para determinação de ânions, congelamento até a análise.

As determinações de ânions ( $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) foram realizadas por cromatografia iônica, aparelho SHIMADZU CDD-6A; para as determinações de cátions ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ), foi utilizado o método de espectrometria de absorção atômica, num equipamento VARIAN; nas determinações de alumínio utilizou-se o método de espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), aparelho JOBIN YVON – HORIBA (modelo ULTIMA 2), tendo limite de detecção para o alumínio de 0,015 mg/L; as determinações de sílica foram realizadas pelo método de colorimetria pela formação do ácido silico-molibdílico, espectrofotômetro HITASHI (modelo U-1100);

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados preliminares do monitoramento dessas águas, durante o período de janeiro de 2004 a abril de 2005, nos quatro areais escolhidos, mostraram baixo pH (3,11 – 4,95) (Figura 6), concentrações variáveis de sulfato ( $2 - 65 \text{ mgL}^{-1}$ ) e alumínio ( $0,015 - 14 \text{ mgL}^{-1}$ ) (Tabela 1). Os valores anômalos de alumínio acontecem em um certo período do ano (entre maio e agosto), e provavelmente podem estar associados com a baixa pluviosidade da região neste período (média anual histórica para este período é o de 50 mm), e se devem às faixas de pH das águas, fazendo que o alumínio se apresente como  $Al^{3+}$  e, com o aumento do pH,  $Al(OH)^{2+}$  e  $Al(OH)_2^+$ . Tais substâncias são consideradas tóxicas pela sua maior reatividade com a superfície das membranas celulares de organismos aquáticos. Elas podem, por exemplo, reagir com as guelras dos peixes, os quais possuem valores de pH maiores do que da água, fazendo com que precipite hidróxido de alumínio na forma de gel. Este gel impede a assimilação do oxigênio da água para as guelras, sufocando o peixe, causando efeitos respiratórios e ionorregulatórios (Baird, 2002). Pelos altos valores de sulfato e alumínio, provavelmente haverá a formação de  $AlSO_4^+$  e  $Al(SO_4)_2^-$  (Yariv & Cross, 1979). Logo, segundo as faixas de pH, há predominância destes sulfatos. Entretanto, com a subida do pH, ocorre a hidrólise do alumínio, tornando os hidróxidos as espécies predominantes do elemento. Os hidróxidos são responsáveis pela adsorção de partículas em suspensão na água, fazendo com que essas partículas coagulem e, posteriormente, decantem. Este processo condiciona à água um aspecto limpo.

Espécies orgânicas de alumínio, provavelmente não são esperadas em grandes quantidades para essas águas, pois essas cavas são artificiais e, com isso, há a retirada da vegetação pela atividade de mineração. Logo, o aporte de matéria orgânica, altamente reativa com o alumínio, para dentro das cavas seria mínimo. Entretanto, o Departamento de Recursos Minerais do estado do Rio de Janeiro (DRM-RJ) aponta ocorrências de depósitos turfáceos na região dos areais, o que poderia

Tabela 1 – Concentrações médias (ppm) dos principais cátions e ânions presentes na água

Areal	$SO_4$	Al	Ca	Mg	F	$SiO_2$
1	61,54	2,54	6,93	2,68	0,196	26,3
2	29,78	2,84	2,86	1,54	0,193	27
3	3,31	1,53	1,92	0,54	0,198	21,07
4	60,9	2,95	5,71	3,63	0,212	25,5



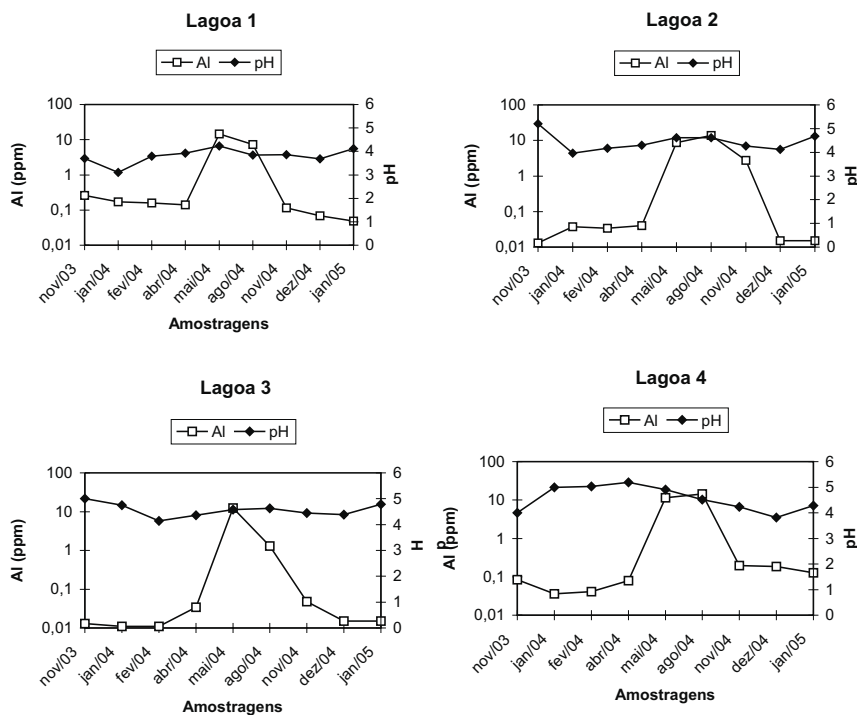


Figura 6 – Variação das concentrações de alumínio versus pH nas quatro lagoas amostradas.

dar subsídios à hipótese da origem dos baixos valores de pH nas águas das cavas e confirmaria a presença de espécies orgânicas de alumínio.

A toxicidade do alumínio pode ser amenizada pela sílica presente na água, fato comprovado experimentalmente, embora na prática isso não ocorra, pois o alumínio tende a ser mais reativo com a matéria orgânica ou com outros agentes complexantes em maiores quantidades na água (Camilleri *et al.*, 2003). No caso dos areais, a concentração de sílica na água é relativamente alta (tabela 1) e esta, segundo as faixas de pH encontradas, provavelmente ocorra na fração coloidal sob a forma de ácido silício ( $H_4SiO_4$ ). Por outro lado, pela maior afinidade e altas concentrações de sulfato nas lagoas, é mais provável que o alumínio forme complexos com este ânion preferencialmente à sílica. Pequenas concentrações de flúor e baixa dureza das águas das lagoas favorecem à biodisponibilidade do alumínio (tabela 1).

## CONCLUSÃO

Os resultados preliminares aqui apresentados indicam que a alternativa de introdução de piscicultura nas lagoas de extração de areia no distrito areeiro de Itaguaí-Seropédica deve considerar a biodisponibilidade e toxicidade do alumínio para organismos aquáticos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAIRD, C. *Environmental chemistry*. 2.ed. [S.l.] : University of Western Ontario ; Bookman, 2002. 622 p.
- BARBOSA, C. F.; GUEDES, F. S. P.; TUBBS FILHO, D. Contaminação por nitrato das águas subterrâneas no bairro de Piranema, limítrofe aos municípios de Seropédica e Itaguaí, RJ. In: JORNADA CIENTÍFICA [da] UFRRJ, 12., 2002, Rio de Janeiro, [Anais]. Rio de Janeiro: UFRRJ, 2002.
- BERBERT, M. C. *A mineração de areia no distrito areeiro de Itaguaí-Seropédica/RJ: geologia dos depósitos e caracterização das atividades de lavra e dos impactos ambientais*. 2003. Dissertação (Mestrado em Geologia)- Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.
- CAMILLERI, C.; MARKICH, S.J.; NOLLER, B.N.; TURLEY, C.J.; PARKER, G.; VAN DAM, R.A. Silica reduces the toxicity of aluminium to a tropical freshwater fish (*Mogurnda mogurnda*). *Chemosphere magazine*, n. 50, p. 355-364, 2003.
- TUBBS, D. *Ocorrência das águas subterrâneas: "Aquífero Piranema" no município de Seropédica, área da Universidade Rural e arredores, estado do Rio de Janeiro*. [S.l.] : Fundação de Amparo a Pesquisa do E. Rio Janeiro, 1999. 123 p. Relatório Final de Pesquisa.
- YARIV, S.; CROSS, H. *Geochemistry of colloids systems for earth scientists*. Berlin : [s.n.], 1979. 450 p.