

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE SEDIMENTOS FLUVIAIS NO ENTORNO DA MINA DE URÂNIO DE CALDAS

Priscila Emerenciana da Silva de Oliveira¹, Carlos Alberto de Carvalho Filho²,
Rubens Martins Moreira², Maria Eduarda Alves Ferreira Ramos³, Nivaldo Carlos da Silva⁴

1 - Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental – ProAmb. Universidade Federal de Ouro Preto- UFOP.

Campus Morro do Cruzeiro, s/n. Bauxita – Ouro Preto. pge_13@hotmail.com

2 - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear- CDTN. Av. Pres. Antônio Carlos, 6627.

Pampulha - Belo Horizonte. cacf@cdtn.br; rubens@cdtn.br;

3 - Bolsista de Iniciação Científica (FAPEMIG) do CDTN. meafamos@gmail.com;

4 - Laboratório de Poços de Caldas – LAPOC. ncsilva@cnen.gov.br.

Recebido em 27 de julho de 2018; aceito em 4 de dezembro de 2018

Resumo: Uma avaliação da qualidade dos sedimentos fluviais foi realizada no entorno da mina de urânio de Caldas (Minas Gerais). O objetivo do trabalho foi verificar se os sedimentos em corpos d'água a jusante da mina foram impactados por efluentes oriundos da pilha de rejeitos ou bota-fora 4 (BF4) e da Barragem de Rejeitos (BR). Doze estações de amostragem foram estabelecidas: uma no interior da bacia que recebe efluentes do BF4, e outra na que recebe os efluentes da BR; as demais estão situadas a montante (quatro) e jusante (seis) da Mina. Foram realizadas quatro campanhas de amostragem entre 2010 e 2011. As amostras foram analisadas para metais, metalóides e radionuclídeos, por meio de espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-AES), espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis) e espectrometria de radiação gama. Os resultados sugerem que os efluentes oriundos do BF4 e da BR estariam causando, nos sedimentos a jusante, incrementos nas concentrações de As, B, Ba, Mn, Mo, Pb, Zn, ²³⁸U, ²²⁶Ra, ²¹⁰Pb e ²²⁸Ra. Considerando a classificação de qualidade de sedimentos, proposta pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), os elementos As, Pb e Zn foram os mais críticos do ponto de vista ambiental, responsáveis por sedimentos com classe de qualidade REGULAR e RUIM. Todos os radionuclídeos analisados apresentaram atividades abaixo dos níveis nos quais são esperados efeitos nocivos sobre organismos que vivem nos sedimentos em água doce. Recomenda-se a elaboração de um plano de remediação ambiental para as áreas impactadas em função de interferências causadas pela mina.

Palavras Chave: Avaliação da qualidade de sedimentos; mina de urânio; drenagem ácida de minas; barragem de rejeito

Abstract: ASSESSMENT OF STREAM BOTTOM SEDIMENT QUALITY IN THE VICINITY OF THE CALDAS URANIUM MINE. An assessment of the river sediments quality was carried out in the vicinity of Caldas uranium mine (Minas Gerais State). The objective of this work was to verify if the sediments in water bodies downstream of the mine were impacted by effluents from the waste rock pile #4 (WRP4) and from the tailings Dam (TD). Twelve sampling stations were established: one inside the basin that receives effluents from the WRP4, and another one inside the tank that receives the effluents from TD; the others are located upstream (four) and downstream (six) of the mine. Four sampling campaigns were carried out between 2010 and 2011. The samples were analyzed for metals, metalloids and radionuclides by means of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy and gamma-ray spectrometry. The results suggest that effluents from WRP4 and TD would be causing increases in concentrations of As, B, Ba, Mn, Mo, Pb, Zn, ²³⁸U, ²²⁶Ra, ²¹⁰Pb and ²²⁸Ra in the downstream sediments. Considering the classification of sediment quality proposed by the Environmental Company of the State of São Paulo (CETESB), the elements As, Pb and Zn were the most critical from the environmental point of view, responsible for sediments with "REGULAR" and "BAD" quality class. All the radionuclides analyzed showed activities below levels at which harmful effects are expected on organisms living in freshwater sediments. It is recommended that an environmental remediation plan be prepared for areas impacted by the interference caused by the mine.

Keywords: Sediment quality assessment; uranium mine; acid mine drainage; waste rock pile; tailings dam

1. INTRODUÇÃO

O crescimento contínuo das atividades industriais e agrícolas, bem como o acelerado processo de urbanização, vem contribuindo para o aumento do risco de contaminação do meio ambiente por metais e outros elementos (Adriano *et al.* 2004). A atividade de mineração produz uma quantidade significativa de resíduos sólidos advindos da extração do minério, que normalmente são depositados em pilhas (bota-fora) nas proximidades da lavra. Quando este material contém minerais sulfetados, estes podem ser oxidados propiciando a geração de drenagem ácida de minas (DAM), que se caracteriza por uma elevada acidez e alto potencial de lixiviação. Na maioria dos sítios de mineração, os rejeitos gerados a partir de processos de moagem e do beneficiamento

químico do minério são depositados em barragens. O rejeito é composto da rocha hospedeira moída, minerais de ganga e pequenas quantidades do minério que não podem ser economicamente recuperadas. A água que percola as pilhas de estéril e os rejeitos depositados nas barragens pode ser enriquecida em metais dissolvidos e substâncias tóxicas, e assim poluir os cursos d'água a jusante (Mello *et al.* 2003).

Na avaliação da qualidade ambiental, mais especificamente em relação aos recursos hídricos, os sedimentos fluviais têm um papel importante, pois possuem capacidade de acumular concentrações expressivas de elementos e substâncias solúveis por meio dos mecanismos de adsorção, precipitação, processos de oclusão, e incorporação. Neste caso, podem atuar como armazenadores de contaminantes tornando o meio aquoso mais

doi:10.18285/geonomos.v26i2.12566

adequado do ponto de vista ambiental. Por outro lado, ao armazenarem substâncias tóxicas podem aumentar a probabilidade de contaminação dos organismos bentônicos e por conseguinte de toda a cadeia alimentar que se segue. (Adriano et al. 2004; Ahlf & Förstner 2001).

A mina de urânio de Caldas, atualmente denominada de Unidade de Tratamento de Minérios de Caldas (UTM-Caldas), é controlada pelas Indústrias Nucleares do Brasil (INB) e encontra-se em processo de descomissionamento. A DAM é considerada o principal impacto ambiental do empreendimento, resultado da oxidação de minerais sulfetados, principalmente pirita, contidos no minério de urânio e nas rochas hospedeiras. A DAM é gerada na cava da mina, nos resíduos de moagem e beneficiamento químico depositados na barragem de rejeitos (BR), e nos bota-fora, principalmente no bota-fora 4 (BF4) (Cipriani 2002, Fernandes et al. 1995, , Fernandes et al.1996, Fernandes et al.1998, Fernandes & Franklin 2001).

Estudos anteriores constataram que os efluentes da UTM-Caldas, incluindo as descargas do BF4 e da BR estão impactando negativamente os corpos d'água receptores, causando um incremento nas concentrações de metais e substâncias dissolvidas (Fernandes et al. 1995, Fernandes & Franklin 2001, Carvalho Filho et al. 2016, Carvalho Filho et al. 2017)

O objetivo do trabalho é avaliar se os efluentes advindos da UTM-Caldas estão causando interferências na qualidade dos sedimentos fluviais dos cursos d'água para jusante. Cinco radionuclídeos

e vinte e três elementos foram selecionados e monitorados.

2. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo está localizada no município de Caldas (Minas Gerais) (Fig.1), inserida em uma caldeira vulcânica alcalina circular. Possui uma área de cerca de 100 km², incluindo parte das instalações da UTM-Caldas, e abrange três bacias hidrográficas: do rio Taquari, do ribeirão Soberbo e do córrego da Consulta (Fig. 1). As principais fontes potenciais de contaminação na área de estudo são o BF4 e a BR. A precipitação média anual na região é em torno de 1700 mm, com 80% das chuvas concentradas entre outubro e março. As temperaturas mínimas e máximas têm valores médios anuais de 7,5°C e 25,9°C (Franklin 2007).

A geologia local compreende rochas vulcânicas (fonolitos e brechas), subvulcânicas (tinguaítos) e plutônicas (foiaitos), pertencentes ao Complexo Alcalino de Poços de Caldas (CAPC) (Schorscher & Shea 1992, Waber et al. 1992). Várias destas rochas alcalinas presentes na UTM-Caldas foram afetadas por um grande evento hidrotermal, com soluções enriquecidas em K-S, o que levou à piritização, metasomatismo potássico e à mineralização primária de urânio. Eventos intempéricos posteriores ocasionaram a formação de uma mineralização secundária de urânio, ao longo de frentes redox (Waber et al. 1992). Em termos gerais a mineralização é caracterizada pela predominante ocorrência de U, Th, Mo, Zr e elementos terras raras (ETRs) (Waber et al. 1992).

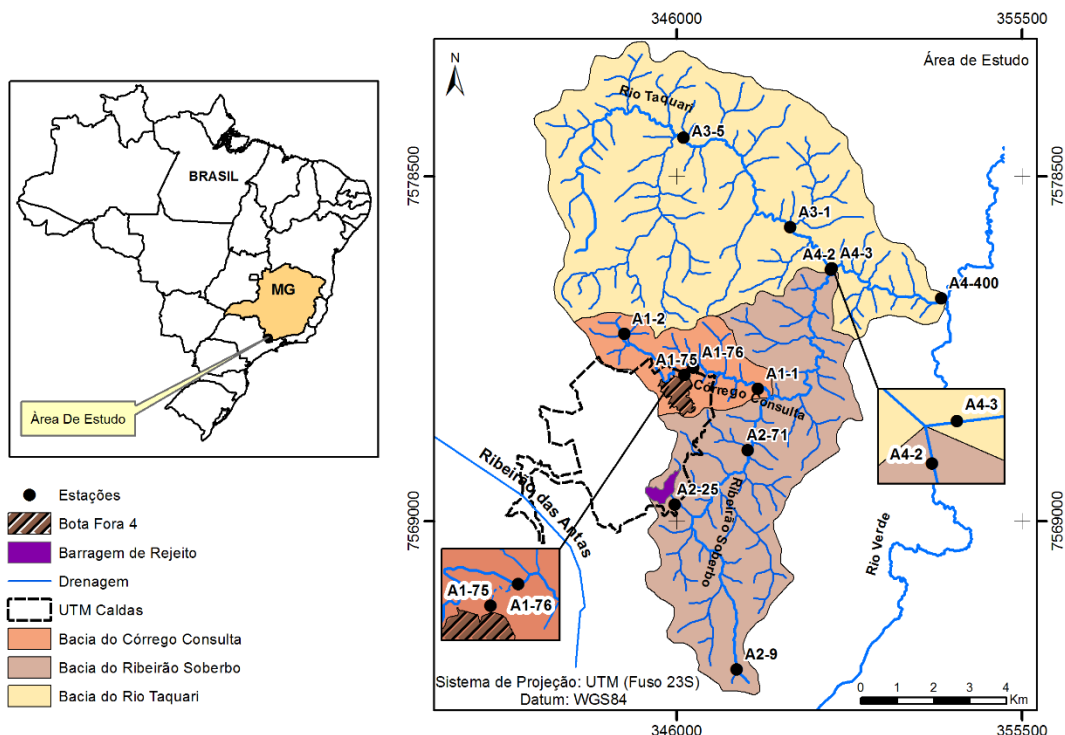
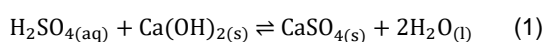


Figura 1. Localização geral da área de estudo, estações de amostragem e hidrografia. Reportado por Oliveira et al.(2015).

A extração de urânio na UTM-Caldas foi realizada a céu aberto e as rochas estéreis, o minério de baixo teor e os resíduos de decapagem da cava, foram depositados em bota-fora (BF), dentre os quais, o de número quatro ou BF4, está inserido na área de estudo (Fig.1). A maior parte da água ácida que percola o BF4 é retida na bacia de retenção de efluentes A1-75, localizada na base do mesmo (Fig.1 e 2). A água da bacia A1-75 normalmente apresenta um pH de 3-4 e concentrações elevadas de metais e íons, com destaque para U (total), ^{238}U , ^{226}Ra , F^- , SO_4^{2-} , Mn, Cd, Zn, SO_4^{2-} e As (Carvalho Filho 2014, Carvalho Filho 2017). Essa água é sistematicamente bombeada desde 2010 para a unidade de tratamento de águas ácidas (Fig.3) onde é neutralizada principalmente com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Equação 1, Appelo & Postma 1999).



Essa neutralização resulta num lodo com pH elevado (pH 10-12) que até 1998 era bombeado para a BR, e desde então tem sido depositado na cava da mina. A fase sólida deste lodo é composta principalmente por gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) e calcita (CaCO_3), e secundariamente por fluorita (CaF_2) e gibsitita ($\text{Al}(\text{OH})_3$). No lodo estão presentes predominantemente Ca^{2+} e SO_4^{2-} , e em menor quantidade em Mg, Mn, Al, Fe, Zn, F, Si e U (Gomes et al., 2012). O efluente neutralizado é lançado na Barragem de Águas Claras e segue para o Ribeirão das Antas (Fig.2), que não está inserido na área de estudo.

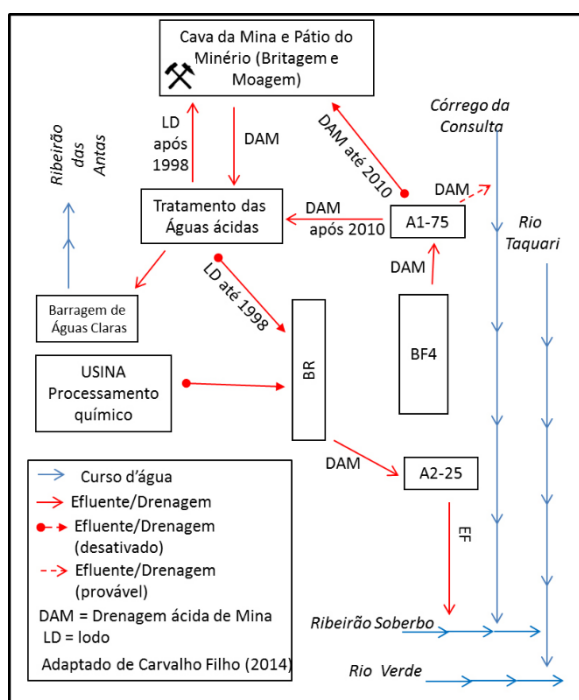
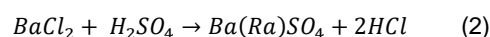


Figura 2. Esquema simplificado do circuito das águas ácidas e efluentes da UTM-Caldas. Reportado e modificado de Carvalho Filho (2014).

O processamento químico produziu grandes quantidades de resíduos líquidos e sólidos, que após a neutralização por CaCO_3 e CaO foram liberados na Barragem de Rejeitos (BR) (Fernandes et al. 1998). A BR foi construída em talvegue de afluente do ribeirão Soberbo, compreendendo uma área de inundação de cerca de 0,23-0,25 km^2 e uma área de drenagem de 0,86 km^2 . Cerca de 4×10^6 t de resíduos radioativos foram depositados na BR, principalmente resíduos gerados a partir do processamento de minério (Fernandes et al. 1996). Os constituintes do material sólido depositados na BR são: Zr, Si, Al, S, K, Fe, P, Ca, U, Th, Mn, ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb e SO_4^{2-} .

Durante o processamento do minério a pirita foi apenas parcialmente oxidada, terminando a sua oxidação na BR e, portanto, contribuindo para a geração da DAM no local (Cipriani 2002, Fernandes et al. 1995, Oliveira et al. 2015). A água que verte da BR passa por chicanas para fins da coprecipitação do rádio e do bário através da adição de BaCl_2 (Equação 2, VOGEL, 1981) na bacia A2-25, onde o sobrenadante escoo para o ribeirão Soberbo (Carvalho Filho, 2014; Oliveira et al., 2015).



Carvalho Filho (2017) e colaboradores encontraram na bacia A2-25 concentrações significativas em F, U, Cd, Mo e Ca^{2+} , e concentrações moderadas em Al, Zn, As, ^{238}U e Mn.

3. METODOLOGIA

Foram estabelecidas 12 estações de amostragem (Fig. 1): duas nas bacias de retenção de efluentes A1-75 e A2-25, que são as fontes antropogênicas com potencial de impactar os corpos receptores; quatro a montante da UTM-Caldas (estações A1-2, A2-9, A3-1 e A3-5), que representam as condições geogênicas da área de estudo, e; seis a jusante da UTM-Caldas (estações A1-76, A1-1, A2-71, A4-2, A4-3 e A4-400), que são receptores dos efluentes da UTM-Caldas na área de estudo.

Quarenta e oito amostras de sedimentos foram coletadas nas estações chuvosa (março) e seca (setembro), em 2010 e 2011, e os parâmetros monitorados foram: radionuclídeos - ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{228}Ra ; elementos maiores - Al, Fe, Ca, Na, K, e Mg; elementos menores e traços - Ag, As, Ba, Be, B, Pb, Cd, Co, Cu, Cr, Sr, Li, Mn, Mo, Ni, Ti, V e Zn.

As amostras de sedimentos foram coletadas no leito ativo dos cursos d'água, utilizando amostrador do tipo "Rock Island". Trata-se de amostrador de penetração horizontal, com cerca de 55 cm de comprimento e 6-7 kg de peso, capaz de coletar uma camada de até 5 cm do material do leito. Após peneiramento *in situ*, a fração menor que 2 mm (cerca de 4 kg por estação) foi armazenada em

garrafas de polietileno devidamente identificadas. Já no laboratório, as amostras foram secas à temperatura ambiente e posteriormente peneiradas. As frações silte-argila (diâmetro <0,062 mm) foram encaminhadas para os laboratórios de análises químicas.

Os elementos menores e traços foram determinados por espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) foi empregada na determinação dos elementos maiores. As concentrações de atividades dos radionuclídeos foram obtidas por espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis) e espectrometria de radiação gama.

A qualidade dos sedimentos foi atestada com base nos valores estabelecidos pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME 2001): TEL (concentração abaixo da qual raramente são esperados efeitos biológicos adversos), e; PEL (concentração acima da qual frequentemente são esperados efeitos biológicos adversos). Os mesmos valores foram adotados pela resolução CONAMA 454/12 (CONAMA 2012; Tabela1). De modo a refinar o diagnóstico químico, aplicou-se também a classificação proposta pela CETESB (2010) (Tabela 1), baseada em 5 categorias a partir dos valores de TEL e PEL.

Foram utilizados também limites de qualidade sugeridos por Thompson *et al.* (2005) para o ^{210}Pb e para o ^{226}Ra : LEL (*Lowest Effect Level*), nível abaixo do

qual não são esperados efeitos nocivos sobre organismos que vivem nos sedimentos em água doce - 500 Bq kg⁻¹ e 100 Bq kg⁻¹, respectivamente; SEL (*Severe Effect Level*), nível acima do qual são esperados efeitos nocivos sobre organismos que vivem nos sedimentos em água doce - 9.700 Bq kg⁻¹ e 13.000 Bq kg⁻¹, respectivamente.

Tabela 1. Valores orientadores (TEL e PEL) de qualidade de sedimentos (CCME 2001) e classes (ÓTIMA a PÉSSIMA) de sedimentos (CONAMA 2012).

	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)
TEL	5,9	0,6	35,0	35,7
PEL	17,0	3,5	91,3	197,0
ÓTIMA	<5,9	<0,6	<35,0	<35,7
BOA	≥5,9-11,5	≥0,6-2,1	≥35,0-63,2	≥35,7-116,4
REGULAR	>11,5-<17,0	>2,1-<3,5	>63,2-<91,3	>116,4-<197,0
RUIM	17,0-25,5	3,5-5,3	91,3-137,0	197-295,5
PÉSSIMA	>25,5	>5,3	>137	>295,5
	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Zn (mg/kg)	
TEL	37,3	18,0	123,0	
PEL	90,0	35,9	315,0	
ÓTIMA	<37,3	<18	<123	
BOA	≥37,3-63,7	≥18-27	≥123-219	
REGULAR	>63,7-<90,0	>27-<36	>219-<315	
RUIM	90,0-135,0	36-54	315-473	
PÉSSIMA	>135,0	>54	>473	

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores médios (para metais e metalóides), mediana (no caso dos radionuclídeos) e classificações para os resultados analíticos são mostrados nos Quadros 1 a 3 e Figuras 3 a 5, juntamente com os limites de qualidade adotados no presente trabalho.

Quadro 1. Médias das concentrações de As e metais nos sedimentos. Estações fonte em vermelho

Estação	Al	B	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	Sr	Ti	Th	U	V
	mg/kg														
A1-2	42554,00	3,25	94,60	708,00	25027,00	403,50	156,50	404,50	12,50	309,50	10,00	73,35	40,95	20,00	61,85
A1-75	44665,50	16,90	84,50	519,00	39995,50	414,50	114,50	342,50	120,00	289,00	15,30	78,10	205,50	202,50	29,35
A1-76	26006,00	1,50	95,45	521,50	23495,50	360,00	100,85	526,50	42,80	329,00	10,00	46,25	88,00	57,65	32,30
A1-1	33637,50	3,98	72,30	593,00	25010,50	353,00	135,50	862,50	43,25	474,00	10,00	58,20	85,00	33,30	26,35
A2-9	102518,50	3,25	83,65	1186,00	58315,00	485,00	411,50	679,00	3,00	318,50	38,30	1373,50	96,45	20,00	111,50
A2-25	56672,50	49,95	2929,50	6574,50	30495,00	531,50	353,00	33473,00	797,50	488,00	1201,50	72,45	73,45	1859,50	28,50
A2-71	34830,50	6,49	137,00	985,00	38964,00	486,50	170,00	1280,50	29,90	484,00	15,40	117,80	66,30	20,00	45,40
A4-2	40236,00	7,20	113,50	744,50	38110,50	551,50	153,50	2404,00	36,85	341,50	10,00	166,50	91,05	20,00	46,30
A3-5	39182,50	6,20	211,25	993,00	30470,50	647,50	231,50	1636,50	7,45	322,50	70,80	244,50	54,80	20,00	41,90
A3-1	45877,00	8,94	124,50	965,00	27067,50	727,00	243,50	2317,50	8,44	464,50	73,40	212,00	58,60	20,00	41,70
A4-3	37551,50	8,00	120,35	828,00	35495,50	614,50	162,50	1948,50	26,00	335,00	28,00	197,50	78,90	20,00	44,90
A4-400	37607,00	10,00	96,85	963,50	36104,50	612,50	193,00	1685,50	27,90	332,50	35,55	200,50	72,80	20,00	44,40

Quadro 2. Médias das concentrações de As e metais em sedimento e classificação CETESB (2010), considerando o pior resultado (PR). Onde: OTI=ÓTIMA; REG=REGULAR; RUI=RUIM; PES=PÉSSIMA. Estações fonte em vermelho. Valores acima do PEL em negrito.

Estação	As (mg/kg)			Cr (mg/kg)			Cu (mg/kg)			Ni (mg/kg)			Pb (mg/kg)			Zn (mg/kg)			Classe	Pior Estação	Elemento
	Média	PR	Classe	Média	PR	Classe	Média	PR	Classe	Média	PR	Classe	Média	PR	Classe	Média	PR	Classe			
A1-2	7,97	9,95	BOA	14,99	24,00	OTI	8,14	9,49	OTI	1,50	1,50	OTI	18,90	20,90	OTI	33,45	43,00	OTI	BOA	As	
A1-75	37,35	42,40	PES	9,98	14,00	OTI	3,98	4,67	OTI	1,50	1,50	OTI	73,70	85,80	REG	288,00	430,00	RUI	PES	As	
A1-76	10,94	12,90	REG	23,95	44,90	BOA	3,44	3,87	OTI	1,50	1,50	OTI	42,70	44,50	BOA	124,50	137,00	BOA	REG	As	
A1-1	15,95	19,00	RUI	15,44	26,90	OTI	3,88	3,97	OTI	1,50	1,50	OTI	56,75	60,90	BOA	76,05	76,70	OTI	RUI	As	
A2-9	8,92	8,95	BOA	31,50	32,00	OTI	7,40	7,90	OTI	7,00	7,00	OTI	64,90	65,20	REG	59,45	60,00	OTI	REG	Pb	
A2-25	31,55	34,20	PES	11,50	16,00	OTI	11,05	12,50	OTI	11,50	15,00	OTI	79,35	91,00	REG	517,50	650,00	PES	PES	As e Zn	
A2-71	12,01	18,00	RUI	15,84	25,00	OTI	5,84	6,67	OTI	1,50	1,50	OTI	41,40	42,10	BOA	97,95	113,00	OTI	RUI	As	
A4-2	10,85	11,70	REG	7,97	8,96	OTI	6,77	8,96	OTI	2,74	3,98	OTI	50,80	52,60	BOA	191,50	245,00	REG	REG	As e Zn	
A3-5	5,70	6,66	BOA	6,98	8,96	OTI	4,19	4,58	OTI	1,50	1,50	OTI	37,55	39,00	BOA	69,75	81,60	OTI	BOA	As e Pb	
A3-1	6,80	6,83	BOA	10,43	14,90	OTI	5,07	4,37	OTI	1,50	1,50	OTI	40,25	44,40	BOA	56,15	59,60	OTI	BOA	As e Pb	
A4-3	13,50	17,20	RUI	9,00	11,00	OTI	5,84	6,09	OTI	1,50	1,50	OTI	50,40	55,80	BOA	128,00	133,00	BOA	RUI	As	
A4-400	13,21	16,60	REG	8,48	9,98	OTI	5,09	4,99	OTI	1,50	1,50	OTI	46,95	49,70	BOA	131,50	149,00	BOA	REG	As	

As estações fonte (bacias A1-75 e A2-25, em vermelho nos Quadros 1-3) foram consideradas e classificadas exclusivamente de forma a se estimar o potencial que elas têm de impactar os sedimentos dos corpos hídricos.

Para os elementos Ag, Be, Cd, Li, Co e Ni não foram elaborados gráficos, pois os três primeiros apresentaram, em todas as estações, concentrações

abaixo do limite de detecção das técnicas analíticas utilizadas. Para o Li e o Co somente foram verificados valores acima dos limites de detecção na estação A2-25: aproximadamente 15 mg/kg de Li e 20 mg/kg de Co. Já para o Ni foram verificados valores acima do limite de detecção somente nas estações A2-9 (7,5 mg/kg), A2-25 (12 mg/kg) e A4-2 (3 mg/kg).

Quadro 3. Medianas das concentrações de radionuclídeos em sedimento e classificação segundo Thompson et al. (2005) (considerando o pior resultado).

Estação	Ra-226			Pb-210			U-238	Th-232	Ra-228
	Mediana (Bq/kg)	Pior resultado	*Classificação THOMPSON et al.(2005)	Mediana (Bq/kg)	Pior resultado	*Classificação THOMPSON et al.(2005)	Mediana (Bq/kg)	Mediana (Bq/kg)	Mediana (Bq/kg)
A1-2	96,00	140,00	ENTRE LEL E SEL	176,00	190,00	ABAIXO DO LEL	135,00	281,50	244,50
*A1-75	1099,50	1488,00	ENTRE LEL E SEL	1169,50	1419,00	ENTRE LEL E SEL	4397,50	998,50	685,00
A1-76	187,50	199,00	ENTRE LEL E SEL	261,50	342,00	ABAIXO DO LEL	1196,00	417,50	317,50
A1-1	205,50	391,00	ENTRE LEL E SEL	314,00	500,00	LEL	950,50	367,00	331,00
A2-9	67,00	84,00	ABAIXO DO LEL	88,00	115,00	ABAIXO DO LEL	92,50	362,50	389,50
*A2-25	7777,50	9209,00	ENTRE LEL E SEL	1653,00	1947,00	ENTRE LEL E SEL	3315,00	299,00	1534,00
A2-71	152,00	206,00	ENTRE LEL E SEL	174,00	224,00	ABAIXO DO LEL	191,00	382,50	363,00
A4-2	189,00	194,00	ENTRE LEL E SEL	214,50	218,00	ABAIXO DO LEL	634,00	413,00	344,00
A3-5	108,50	130,00	ENTRE LEL E SEL	115,50	139,00	ABAIXO DO LEL	138,50	223,00	213,90
A3-1	190,50	201,00	ENTRE LEL E SEL	229,00	242,00	ABAIXO DO LEL	264,50	257,50	254,60
A4-3	191,50	226,00	ENTRE LEL E SEL	217,50	233,00	ABAIXO DO LEL	369,00	370,50	339,50
A4-400	191,00	246,00	ENTRE LEL E SEL	225,00	327,00	ABAIXO DO LEL	464,50	322,00	300,00

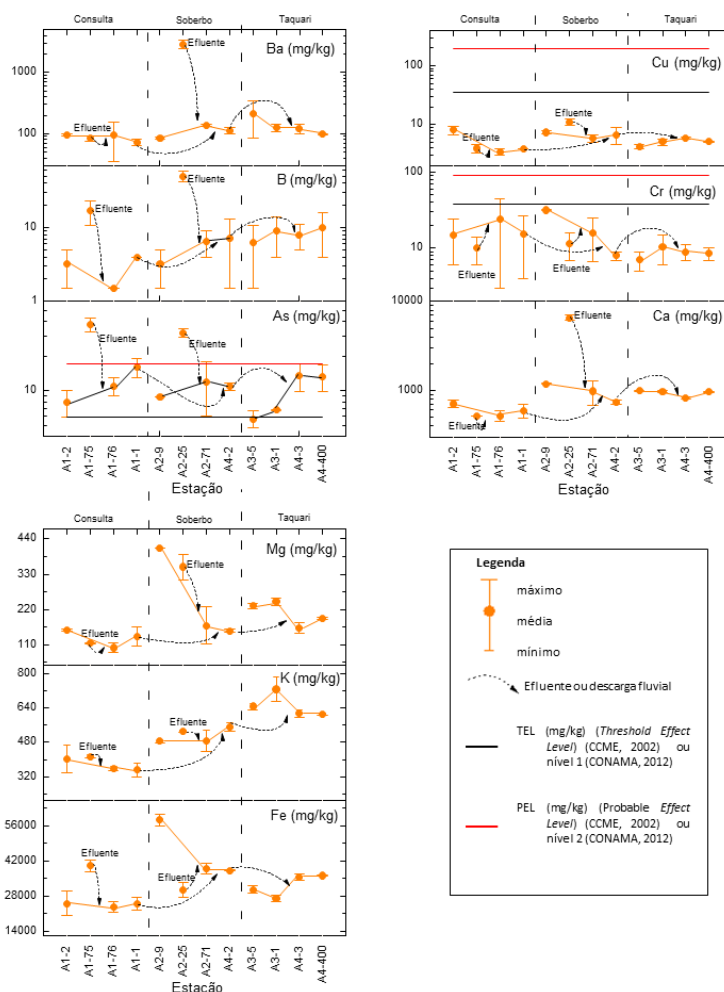


Figura 3. Gráficos das concentrações dos elementos As, B, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K e Mg em sedimentos (mg/kg).

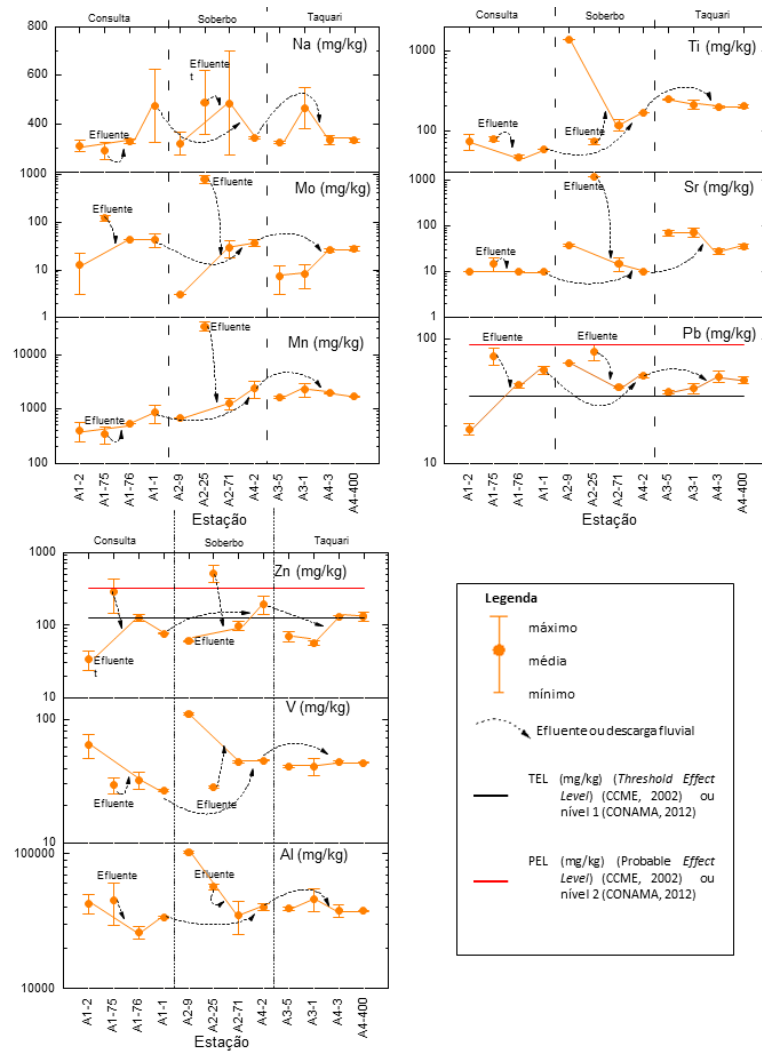


Figura 4. Gráficos das concentrações dos elementos Mn, Mo, Na, Pb, Sr, Ti, Al, V e Zn em sedimentos (mg/kg).

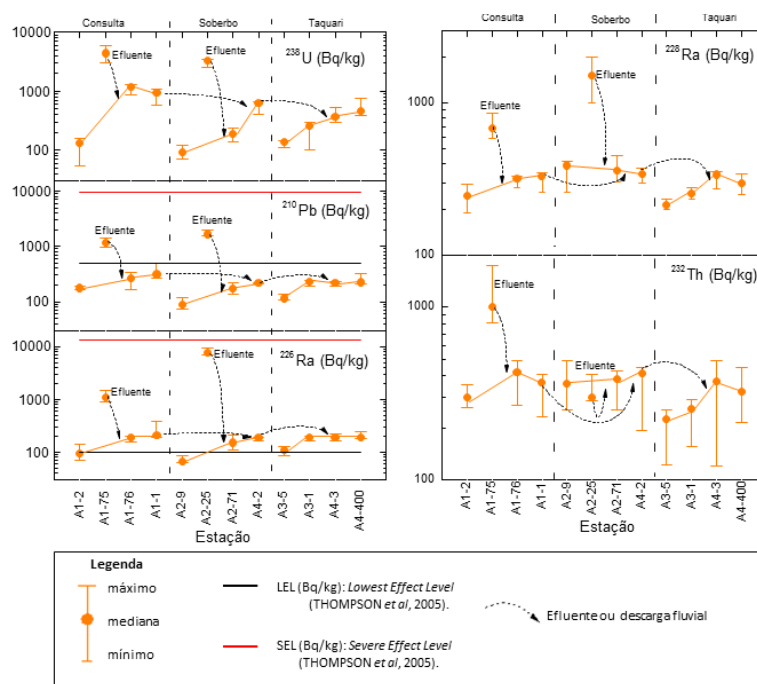


Figura 5. Gráficos da atividade específica (Bq/kg) do ^{238}U , ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{232}Th em sedimentos.

Estações fonte

Com base nos Quadros 1 a 4 e nas Figuras 3 a 5 observa-se que, em comparação com as estações situadas a montante da UTM-Caldas, os sedimentos das estações correspondentes às bacias de retenção de efluentes (estações fonte) apresentam-se enriquecidos nos seguintes elementos e radionuclídeos: Al, As, B, Fe, K, Mo, Pb, Sr, Zn, ^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{228}Ra , ^{232}Th , na estação A1-75; e; As, B, Ba, K, Ca, Cu, Mn, Mo, Ni, Na, Pb, Sr, Zn, ^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{228}Ra , na estação A2-25.

A presença desses elementos em concentrações relativamente elevadas nestas estações deve-se principalmente: (1) à lixiviação das rochas do BF4 em função dos processos intempéricos, intensificada pela ação aceleradora da DAM, resultando nos sedimentos enriquecidos da estação A1-75; (2) à deposição outrora na BR da lama resultante da neutralização das águas ácidas, e do rejeito do processamento físico (cominuição) e químico (lixiviação ácida) do minério. Além disso, devido à oxidação da pirita residual, ocorre à geração da DAM, o que facilita a dissolução e subsequente migração dos elementos e substâncias constituintes dos rejeitos. O efluente enriquecido verte da BR para a estação A2-25 (vide Fig. 2).

O enriquecimento em cálcio e bário nos sedimentos da estação A2-25 certamente tem uma contribuição alóctone devido ao tratamento dos efluentes, ora em curso: a abundância de cálcio é incrementada pela adição dos agentes neutralizantes a base de cálcio (reação 1); b) da mesma forma, grande parte do bário deve-se a adição de cloreto de bário para a coprecipitação do $(\text{Ra},\text{Ba})\text{SO}_4$.

A composição mineralógica do minério e das rochas hospedeiras atesta a composição elementar dos efluentes, tais como (Fraenkel et al. 1985, Lapido Loureiro & Dos Santos 1988, Schorscher & Shea 1992, Waber et al. 1992) uraninita e pitchblenda (UO_2) e por vezes coffinita ($\text{U}_4^{+},\text{Th}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_4x$; monazita (MTO_4 , onde M = ETRs, Th, Ca, Bi; T = P, As) e cheralita ($\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$); fluorita (CaF_2) e piroxênio ($(\text{Ca},\text{Na})(\text{Fe}^{3+},\text{Mg},\text{Fe}^{2+})\text{Si}_2\text{O}_6$; barita (BaSO_4) e gorceixita ($\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$), goyassita $\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$ e lamprofilita ($(\text{SrNa})\text{Ti}_2\text{Na}_3\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2$, pirolusita (MnO_2) (Mn), pirita (FeS_2), galena (PbS), esfalerita (ZnS) e arsenopirita (FeAsS); siderita (FeCO_3) e óxidos-hidróxidos diversos de ferro e manganês e; ilsemanita ($\text{Mo}_3\text{O}_8.n\text{H}_2\text{O}$) e jordisita ($(\text{MoS}_2)(\text{Mo})$).

Decerto que muitos elementos ocorrem por afinidade como impurezas inseridas nos minerais.

Estações Ambientais

Observa-se (Quadros 2 a 4 e Figuras 3 a 5) que para determinados elementos os sedimentos das estações situadas a montante da UTM-Caldas apresentaram concentrações mais elevadas do que as observadas nas estações a jusante, e por vezes concentrações superiores aos sedimentos das estações fonte: A2-9 (Al, Fe, Mg, Ti, V, Cr, Cu, Ni e Pb); A1-2 (Cu e V); A3-1 (K e Ti), e; A3-5 (K e Ti). Estes valores elevados devem corresponder às características geogênicas destas estações, mas também podem ser consequência de atividades antrópicas distintas da UTM-Caldas.

Nos sedimentos das estações a jusante da UTM-Caldas observa-se uma forte tendência de incremento nas concentrações dos elementos As, B, Ba, Mn, Mo, Pb, Zn e para os radionuclídeos ^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{232}Th e ^{228}Ra . Este fato sugere que descargas advindas das estações A1-75 e A2-25 foram as responsáveis pela elevação nas concentrações destas espécies químicas nos sedimentos a jusante.

Qualidade dos sedimentos frente aos valores orientadores

Considerando os piores resultados (PR) reportados no Quadro 2, constata-se que apenas o arsênio atingiu concentrações superiores ao PEL em estações ambientais: A1-1, A2-71 e A4-3. Portanto, nestas estações são esperados efeitos biológicos adversos devido à concentração de As. As estações fonte A1-75 e A2-25 encerraram concentrações superiores ao PEL para As e Zn, indicando um potencial de impactar negativamente os corpos d'água receptores nestes elementos.

Aplicando a classificação CETESB (2010) para a avaliação da qualidade dos sedimentos (Quadros 1 e 4), observa-se que (Figuras 3 a 5):

Em relação as estações fonte (A1-75 e A2-25), os elementos que apresentaram elevado potencial de impactar os corpos receptores foram principalmente o As e o Zn, e secundariamente o Pb. O primeiro obteve classificação PÉSSIMA nas duas estações; o segundo RUIM na estação A1-75 e PÉSSIMA na estação A2-25, e o último REGULAR nas duas estações.

Em relação às estações ambientais, os elementos que apresentaram as piores classificações também foram As, Pb e Zn. O primeiro nas estações A1-76 (REGULAR), A1-1 (RUIM), A2-71 (RUIM), A4-2 (REGULAR), A4-3 (RUIM) e A4-400 (REGULAR); o segundo na estação A2-9 (REGULAR) e o último na estação A4-2 (REGULAR).

Aplicando a classificação CETESB (2018) aos sedimentos de cada estação, e considerando o elemento causante da pior classe de qualidade (Quadro 2 e Figura 6), observa-se que: 1) Nas estações fonte, o As (A1-75, A2-25) e o Pb (A2-25) são os elementos com maior potencial de impactar os corpos d'água a jusante; 2) as concentrações de As e Pb são as responsáveis por classificar como BOA e REGULAR a qualidade dos sedimentos das estações situadas a montante da UTM-Caldas, mais especificamente em relação as concentrações de Al, Fe, K, Ti e V, Cr, Cu, Ni, Pb e K) sugerem a influência de características geogênicas locais ou mesmo de ações antrópicas não identificadas e distintas da UTM-Caldas.

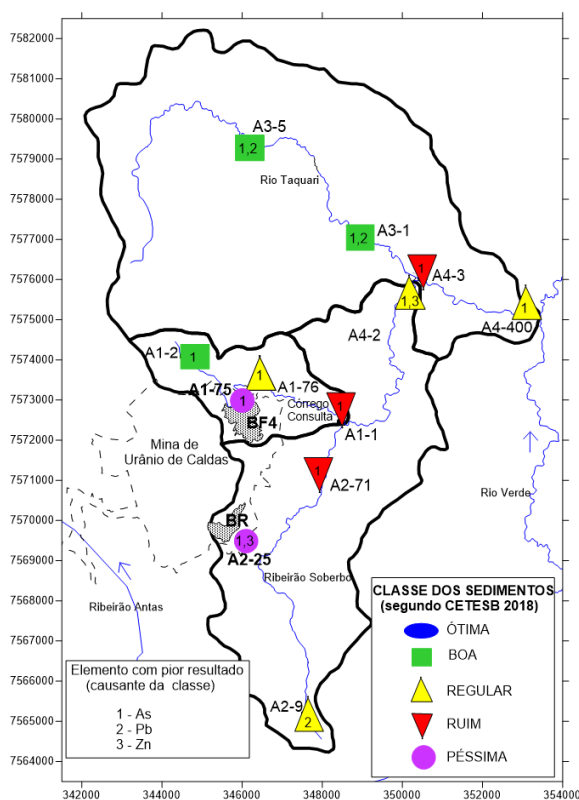


Figura 6. Classificação dos sedimentos por estação de amostragem

Considerando a classificação de Thompson *et al.* (2005), com classes somente para os radionuclídeos ^{226}Ra e ^{210}Pb , observa-se que (Quadro 4 e Figura 4):

Em relação às estações fonte (A1-75 e A2-25), todas as classes ficaram estabelecidas entre LEL e SEL. Nenhuma estação ultrapassou o SEL, porém o ^{226}Ra na estação A2-25 apresentou os piores resultados.

As estações ambientais obtiveram classificação entre LEL e SEL para o ^{226}Ra . O ^{210}Pb apresentou classificação abaixo do LEL para todas as estações, sendo que a estação A1-1 apresentou classificação no limiar do LEL.

5. CONCLUSÃO

Os resultados da pesquisa sugerem que efluentes advindos da UTM-Caldas, mais especificamente das bacias de retenção de efluentes ou estações fonte, A1-75 e A2-25, causaram a jusante nos sedimentos fluviais um incremento nas concentrações de: As, Mo, Pb, B, Mn, Zn e Ba, ^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{228}Ra e ^{232}Th . Os resultados obtidos nas estações situadas a montante da UTM-Caldas, mais especificamente em relação as concentrações de Al, Fe, K, Ti e V, Cr, Cu, Ni, Pb e K) sugerem a influência de características geogênicas locais ou mesmo de ações antrópicas não identificadas e distintas da UTM-Caldas.

Com relação à análise de violação dos resultados frente aos valores orientadores CETESB (2010), destacam-se os elementos As, Pb e Zn que apresentaram classificações entre REGULAR, RUIM e PÉSSIMA tanto para as estações fonte quanto para as estações ambientais. Atenção maior deve-se ao primeiro (As) que apresentou seis estações ambientais com classificação entre REGULAR e RUIM. Os dois últimos somente apresentaram classificação REGULAR (Pb: A2-9 e Zn: A4-2). A classificação da estação A2-9 deve ser devido às condições naturais ou geogênicas, enquanto as demais classificações, provavelmente, são justificadas pela descarga dos efluentes advindos das bacias de retenção de efluentes A1-75 e A2-25.

Já com relação à classificação de qualidade para os radionuclídeos ^{226}Ra e ^{210}Pb (Thompson *et al.* 2005) todas as estações mantiveram-se em níveis abaixo do SEL. Destaca-se que a concentração de atividade mais alta foi constatada para o ^{226}Ra na estação A2-25, o que pode ser justificado por tratar-se de um tanque para coprecipitação do rádio e do bário na forma de sulfato.

Recomenda-se, como medida mitigadora, a elaboração de um plano de remediação específico (conforme recomendações da EPA (2005)) para as áreas onde o trabalho identificou perda da qualidade dos sedimentos em função de interferências causadas pela UTM-Caldas. Este estudo deve contemplar, dentre outros tópicos: a caracterização mais detalhada dos locais impactados (incluindo, principalmente, a reavaliação da concentração de sedimentos quanto aos elementos As, principalmente, e Pb e Zn, secundariamente e adoção de medidas mitigadoras, caso os resultados persistam); as características físicas, químicas, biológicas e processos que determinam o transporte de contaminantes a partir das fontes receptoras; a avaliação de risco ecológico e humano; metas para descontaminação; considerações sobre a bacia hidrográfica em questão; ações e metas específicas

para eliminação dos contaminantes; a destinação correta dos contaminantes e a modelagem para caracterização das condições locais, avaliação de riscos e/ou avaliação de alternativas de reparação.

Espera-se que os resultados obtidos no presente trabalho possam contribuir com as Indústrias Nucleares do Brasil, com outras instituições que participam no processo de descomissionamento da UTM-Caldas, bem como com as comunidades localizadas nas áreas de entorno da mina.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e a Fapemig pelo apoio financeiro; ao INCT-Acqua, e INB pelo suporte técnico e operacional; ao CDTN-CNEN, LAPOC-CNEN e UFOP pela inestimável apoio na realização deste trabalho.

7. REFERÊNCIAS

- Adriano, D.C., Wenzel, J., Vangronsveld, N.S. Boland. 2004. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma*, Vol. 122, pp. 121-142.
- Ahlf, W. & Förstner, U.. Managing Contaminated Sediments. 2001. *Journal of Soils and Sediments*, Vol. 1, pp. 30 -36.
- Appelo C.A.J. & Postma D.. 1999. *Geochemistry, groundwater and pollution*. A.A. Balkema: Rotterdam.
- Brown, A.E.P.; Costa E. C.. 1972. Processing of a uraniumiferous zirconium ore. São Paulo: Instituto de Energia Atômica-IEA, publicação IEA 274, 9p.
- Carvalho Filho, Carlos Alberto de. 2014. Avaliação da qualidade das águas superficiais no entorno das instalações mineroprocessuais de urânio de Caldas, Minas Gerais. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais), Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN, Belo Horizonte, Minas Gerais. 363 p.
- Carvalho Filho, C. A.; Moreira, R. M.; Branco, O. E. A.; Dutra, P. H.; Dos Santos, E. A.; Moura, I. F. S.; Fleming, P. M.; Palmieri, H. L.. 2017. Combined hydrochemical, isotopic, and multivariate statistics techniques to assess the effects of discharges from a uranium mine on water quality in neighboring streams. *Environmental Earth Sciences*, v. 76, p. 830.
- Carvalho Filho, C. A.; Moreira, R. M.; Guimarães, B. F.; Ferreira, V. V. M.; Auler, L. M. L. A.; Palmieri, H. E. L.; Oliveira, A. F.; Dutra, P. H.. 2016. Hydrochemical assessment of surface water in watersheds near the Uranium Mining and Milling Facilities of Caldas, Brazil. *Environmental Earth Sciences (Print)*, v. 75, p. 1-14.
- CCME - CANADIAN COUNCIL OF MINISTER OF THE ENVIRONMENT. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. 2001.
- Disponível em: <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/download/en/245>. Acesso em: Fev. 2018.
- CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 2018. Critério de Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo em 2017. Governo do Estado de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, CETESB.
- Cipriani, M.. 2002. Mitigação dos Impactos Sociais e Ambientais Decorrentes do Fechamento Definitivo de Minas de Urânio. 2002. Tese (Doutorado em Geociências - Administração e Política de Recursos Minerais), Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. p. 332.
- CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. 2012. Resolução nº 454/2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Brasília.
- EPA - United States - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 2005. Contaminated Sediment Remediation Guidance for Hazardous Waste Sites.
- Fernandes, H.M.; Franklin, M.R.. 2001. Assessment of acid rock drainage pollutants released at the uranium mining site of Poços de Caldas – Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity*, Vol. 54, pp. 5–25.
- Fernandes, H.M.; Franklin, M.R.; Veiga, L.H. 1998. Acid rock drainage and radiological environmental impacts: A study case of the Uranium mining and milling facilities at Poços de Caldas. *Waste Management*, Vol. 18, pp. 169–181.
- Fernandes, H.M.; Franklin, M.R.; Veiga, L.H.; Prado, V.; Taddei, J.F..1995. Environmental impact assessment of uranium and milling facilities: A study case at the Poços de Caldas uranium mining and milling site, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 52, pp.161–173.
- Fernandes, H.M.; Franklin, M.R.; Veiga, L.H.; Freitas, P.; Gomiero, L.A.. 1996. Management of Uranium Mill Tailing: Geochemical Process and Radiological Risk Assessment. *J. Environ. Radioactivity*, Vol. 30, pp.69-95.
- FRANKLIN, M.R.. Modelagem Numérica do Escoamento Hidrológico e dos Processos Geoquímicos Aplicados à Previsão da Drenagem Ácida em uma Pilha de Estéril da Mina de Urânio de Poços de Caldas - MG. 2007, 358 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil), Programa de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.
- Fraenkel M. O., Santos R.C., Loureiro F.E.V.L., Muniz W.S. 1985. Jazida de Urânio do Planalto Poços de Caldas – Minas Gerais. In: Departamento Nacional de Produção Mineral. Principais Depósitos Minerais do Brasil: Recursos Minerais Energéticos. Brasília: DNPM. v.1, cap.5, p.89-103.
- Gomes. A.F.S.; Lopez, D.L.; Ladeira, A.C.Q.. 2012. Characterization and assessment of chemical modifications of metal-bearing sludges arising from unsuitable disposal. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 199-200, pp. 418-425.
- Gonçalves, J. R. & Lakschevitz, A.J..1973. Estudo das características minerais do caldasito. Ministério da Aeronáutica, Centro Técnico Aeroespacial, Instituto de Pesquisas e Desenvolvimento, Departamento de materiais. Vol. 16, no 12.
- Lapido Loureiro, F.E. & Santos, R.C. dos. 1988. The intraintrusive uranium deposits of Poços de Caldas, Brazil. *Ore Geology Reviews*, v.3, Issue 1-3, April 1988, p.227-240.
- Mello, J. W. V.; Dias, L. E.; Corrêa, M. L. T.. 2003. Drenagem ácida: Avaliação de potencial de ocorrência, mitigação e revegetação de substratos sulfetados. In: Nilton Curi; João José Marques; Luiz Roberto G. Guilherme; José Maria de Lima; Alfredo Scheid Lopes; Victor Hugo Alvarez V. (Org.). Tópicos em Ciência do Solo. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. III, p. 401-430. 2003, apud Santos Junior, Luis dos. Drenagem ácida e mobilização de elementos traço em geomateriais de minério de vanádio e urânio. 2013. Viçosa, MG.
- Oliveira, P.E.S.; Carvalho Filho, C.A.; Moreira, R.M.; Dutra, P.H.D.; Ramos, M.E.A.F.; Ferreira, V.V.M. e Silva; N.C.. 2015. Assessment of stream bottom sediment quality in the vicinity of the Caldas uranium mine. International Nuclear Atlantic Conference (INAC), São Paulo.

- Schorscher, H.D; Shea, M.E. 1992. The regional geology of the Poços de Caldas alkaline complex: mineralogy and geochemistry of selected nepheline syenites and phonolites. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 45, pp. 25-51.
- Thompson, P.A.; Kurias, J. e Mihok, S. 2005. Derivation and use of sediment quality guidelines for ecological risk assessment of metals and radionuclides released to the environment from uranium mining and milling activities in Canada. *Environmental Monitoring and Assessment*, Vol. 110, pp. 71–85.
- Vogel, Al. 1981. *Química analítica quantitativa*. 5 edição, Editora mestre Jou, São Paulo.
- Waber, N; Schorscher, H.D.N e Peters, T.J.. 1992. Hydrothermal and supergene uranium mineralization at the Osamu Utsumi mine, Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 45, pp. 53-112.