



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

TESE DE DOUTORADO Nº 125

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

Tese apresentada por:

SIMONE PEREIRA DE OLIVEIRA

Orientador: Prof. Candido Augusto Veloso Moura (UFPA)

**Belém
2017**

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

Oliveira, Simone Pereira de, 1979 -

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

xvi, 112 f. : il. ; 30 cm

Inclui bibliografias

Orientador: Candido Augusto Veloso Moura

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

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



Universidade Federal do Pará

Instituto de Geociências

Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

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

TESE APRESENTADA POR:

SIMONE PEREIRA DE OLIVEIRA

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

Data de Aprovação: 09 / 06 / 2017

Banca Examinadora:

Prof. Candido Augusto Veloso Moura
Orientador-UFPA

Prof.ª Maria do Rosário Zucchi
Membro-UFPA

Prof. Farid Chemale Júnior
Membro-UNISINOS

Prof. José Augusto Martins Corrêa
Membro-UFPA

Prof. Jean Michel Lafon
Membro-UFPA

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

AGRADECIMENTO

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ao professor José Augusto pelo apoio nas análises no cromatógrafo.

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

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

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

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

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

Isaac Newton

RESUMO

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

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

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

ABSTRACT

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

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

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



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

PARECER

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

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

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

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

Belém, 9 de junho de 2017.

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

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

Prof. Dr. Farid Chemale Junior (UNISINOS)

Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (UFPA)

Prof. Dr. Jean Michel Lafon (UFPA)