

**CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DOS ÍONS PREDOMINANTES
NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DA MINA 3 (COMPANHIA NITROQUÍMICA
BRASILEIRA), MORRO DA FUMAÇA, SANTA CATARINA, BRASIL**

**Cibele Kath; Paulo César Pereira das Neves – Laboratório de Geologia e
Mineralogia, Curso de Química Industrial
Universidade Luterana do Brasil, Canoas, RS, Brasil
usppd@yahoo.com.br**

**Lavinel G. Ionescu
SCIENCO Scientific Consulting Services, Viamão, RS, Brasil
and
Sarmisegetuza Research Group, Santa Fe, New Mexico, USA
Lavinel.g.ionescu@gmail.com**

ABSTRACT

This paper presents a comparative hydrogeochemical characterization on the predominant ions of the underground water that flow the Cocal vein, in the Mina 3 (Companhia Nitroquímica Brasileira), Fluorine District of Santa Catarina, Morro da Fumaça Co., Santa Catarina, Brazil. Four samples were selected: P₁ – underground water to 300 m of depth; P₂ – underground water to 150 m of depth; P₃ – water of the dam of reject; P₄ – treated water of provisioning of Companhia Catarinense de Águas e Saneamento (CASAN). In the water sample collected in the selected sources, quantitative determinations of physical-chemical parameters (pH and electric conductivity) and of cations (Al, Ca, Cl, Li, Mg, Mn, K, Si, Na, and Zn) and anions (sulfate, chloride, bicarbonate, and fluorine) were performed. The results obtained revealed that most of the analyzed ions are related to the representatives originated from rocks that constitute the pools where the studied water flow. The hydrogeochemical classification was obtained starting from the milliequivalence pattern among the main elements, in the cations and anions form,

C. Kath, P. C. P. das Neves and L. G. Ionescu

being used the triangular diagram of Piper. The underground water of the point 1 presented a hydrogeochemical characterization compatible with its geological environment occurrence and being perceptible the characterization of an interrelation among the rock and the water that circulate within and they also presented an amount of larger ions than the water of the point 2, in since it flow through a mineralized pool. The underground water of the point 2 presented good potable conditions, with some restrictions. In the water of the point 3 there is a larger ions concentration by due to the washing of the mineral, that allows a larger solubilization of the elements, and the time of permanence of the water in the lake also causes large concentration. The water collected in P₄ point exhibit good water potability parameters and absence of conditions that favor fluorosis.

RESUMO

O artigo apresenta a caracterização hidrogeoquímica dos íons predominantes nas águas de percolação do filão Cocal, Mina 3 (Companhia Nitroquímica Catarinense), Distrito Fluorítico de Santa Catarina, Morro da Fumaça, Santa Catarina, Brasil. Foram selecionados quatro pontos de amostragem: P₁ – águas subterrâneas a 300 m de profundidade; P₂ – águas subterrâneas a 150 m de profundidade; P₃ – águas da barragem de rejeito; P₄ – água de abastecimento da mina, tratada pela Companhia Catarinense de Águas e Saneamento (CASAN). Nas amostras coletadas nos pontos selecionados foram realizadas determinações quantitativas de parâmetros físico-químicos (pH e condutividade elétrica) e de cátions e ânions predominantes (Al, Ca, Cl, Li, Mg, Mn, K, Si, Na, Zn, sulfato, cloreto, bicarbonato e fluoreto). Os resultados obtidos revelaram que a maioria dos íons analisados apresentam relação direta com os constituintes advindos das rochas que constituem os aquíferos por onde as águas circulam. A classificação hidrogeoquímica foi obtida a partir da relação de miliequivalência entre os elementos principais, na forma de cátions e ânions, utilizando-se o diagrama triangular de Piper. As águas P₁ apresentaram

caracterização hidrogeoquímica compatível com seu ambiente de ocorrência, sendo perceptível a caracterização de uma interrelação entre as rochas e as águas que nelas circula; nas águas P2 a quantidade de íons foi menor do que em P1, pelo fato de circularem em um aquífero mais mineralizado; as águas P₃ apresentam uma concentração de íons maior, fator que se deve à lavagem do minério, com conseqüente maior solubilização dos elementos químicos, além do que, uma maior concentração é devido ao maior tempo de permanência das mesmas no lago; as águas P4 apresentam bons parâmetros de potabilidade, além de ausência de condições que favoreçam fluorose.

INTRODUCTION

Os organismos podem privar-se de água de alimentação por poucos dias, entretanto privando-os de água os mesmos podem sucumbir em poucas horas. Nas últimas décadas têm-se notado uma crescente preocupação em relação à escassez dos recursos hídricos. Em áreas industrializadas encontra-se uma forte marca das atividades humanas na qualidade química das águas. Este fato é em particular marcante onde predominam aquíferos passíveis de serem influenciados pelas atividades antrópicas. Nas proximidades dos grandes centros urbanos temos, principalmente, problemas associados às descargas de poluentes. Em áreas agrícolas, a química da água pode estar fortemente influenciada pelos produtos químicos utilizados e nas regiões de mineração temos um caso especial de indústria que acarreta um impacto significativo sobre a qualidade das águas subterrâneas. O homem dispõe naturalmente de dois contingentes de águas disponíveis para uso imediato: as águas de escoamento superficial, disponíveis em rios e lagos (cerca de 3%) e as águas subterrâneas (cerca de 97%)^(1,2). As características das águas subterrâneas refletem os meios por onde elas percolam, guardando uma estreita relação com os tipos de rochas drenadas e com os produtos das atividades humanas, adquiridos ao longo de seu trajeto. Todas as águas na natureza possuem, em graus distintos, um conjunto de sais em solução, sendo que as águas subterrâneas possuem, em geral, teores mais elevados do que as águas de superfície, por estarem intimamente expostas aos materiais solúveis presentes nos

C. Kath, P. C. P. das Neves and L. G. Ionescu

solos e nas rochas. A quantidade e o tipo de sais presentes nestas águas dependem, em consequência, do meio percolado, do tipo e velocidade do fluxo subterrâneo, da fonte de recarga do aquífero e do clima vigente na região.

Este trabalho apresenta os resultados obtidos em análises feitas em amostras de água provenientes de quatro pontos de referência da Mina 3 (Companhia Nitroquímica Catarinense), Morro da Fumaça Co., Santa Catarina, Brasil.

As amostras P₁ e P₂ foram coletadas respectivamente a 300 e 150 m de profundidade, nas galerias da mina, que percolam respectivamente o filão de fluorita Cocal e as coberturas sedimentares sobrejacentes ao Granito Pedras Grandes; P₃ - água do lago de decantação (barragem de rejeitos) da mineradora; P₄ - água de abastecimento da mineradora, tratada pela Companhia Catarinense de Águas e Saneamento (CASAN). Foram analisados dez cátions (alumínio, cálcio, ferro, lítio, magnésio, manganês, potássio, silício, sódio e zinco) e quatro ânions (bicarbonato, cloreto, fluoreto e sulfato), além do pH e da condutividade elétrica dessas águas.

Os objetivos do trabalho foram: caracterizar as águas provenientes da Mina 3 quanto aos aspectos físico-químicos e quanto aos íons predominantes; classificar hidrogeoquimicamente as águas dos quatro pontos considerados; verificar se a concentração dos parâmetros analisados nas águas para consumo humano atendem aqueles estabelecidos pela resolução do CONAMA (n^o 396, 03.04.2008)⁽³⁾; comparar a potabilidade da água que abastece o município de Morro da Fumaça com as águas subterrâneas servidas na Vila Mina Fluorita (moradores da mineradora).

LOCAL ESTUDADO

O presente estudo foi desenvolvido no local geologicamente identificado como filão Cocal (28^o36'42''S; 49^o15'58''W), Distrito Fluorítico de Santa Catarina, Bacia do rio Urussanga, Folha de Criciúma (SH.22-X-B-IV-1), Companhia

Nitroquímica Catarinense (Grupo Votorantim), Morro da Fumaça, Santa Catarina, Brasil.

GEOLOGIA

O embasamento do Distrito Fluorítico da Santa Catarina é constituído predominantemente pelo Granito Pedras Grande⁽⁴⁾, que localmente é cortado por diques de rochas subvulcânicas ácidas do Eo-Paleozóico⁽⁵⁾. Também ocorrem rochas da Bacia do Paraná (formações Rio do Sul e Rio Bonito – arenitos e lamitos), além de diques e soleiras de diabásio da Formação Serra Geral. Todas estas litologias são cortadas pelo filão Cocal (fluorita), que se encaixa preferencialmente no granito (Figure 1).

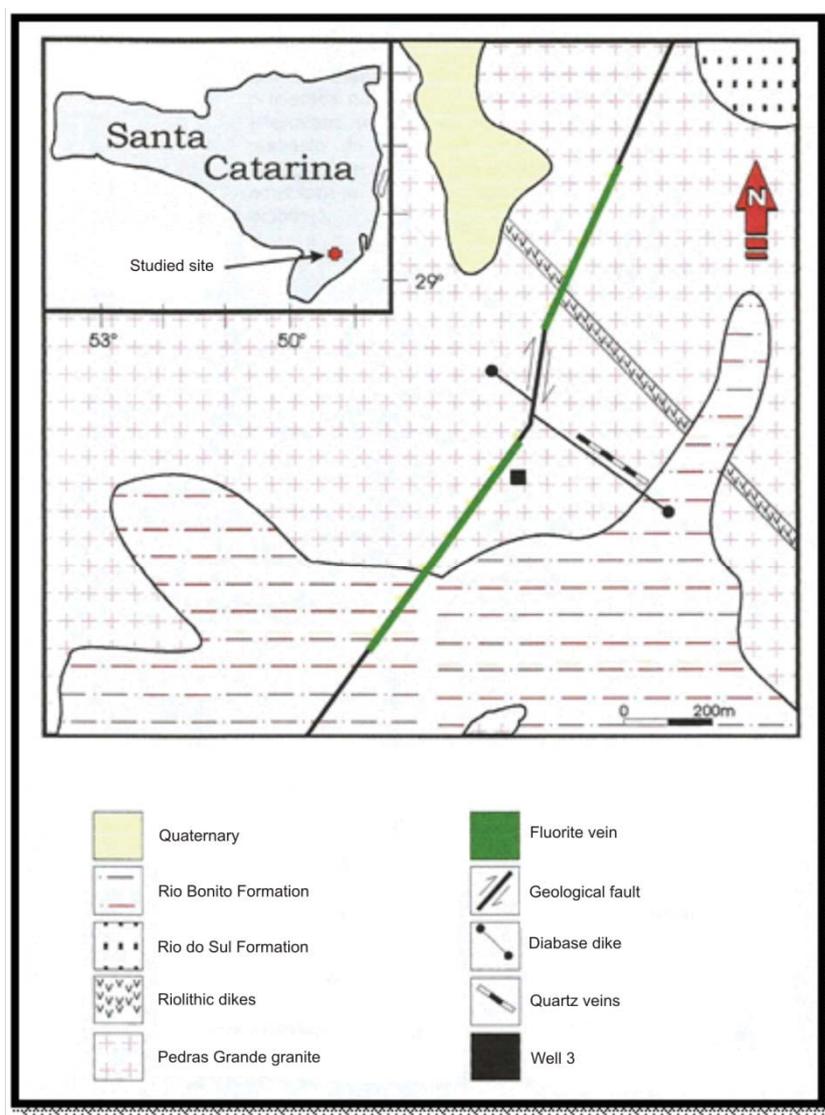


Figure 1 – Geological map of the study location (modified)⁽⁶⁾.

C. Kath, P. C. P. das Neves and L. G. Ionescu

Os principais minerais ocorrentes ao longo da Mina 3 são: fluorite (CaF_2), illite $((\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,\text{H}_2\text{O}])$ -montmorillonite (smectite) $(\text{Na},\text{Ca})_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$, barite (BaSO_4), quartz (SiO_2), pyrite (FeS_2), goethite ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$), hematita (Fe_2O_3) e psilomelane (a mixture of manganese oxides)⁽⁶⁻⁷⁾.

MATERIAIS E MÉTODOS

A etapa de campo constou de uma visita à Mina 3 (Companhia Nitroquímica Brasileira), no município de Morro da Fumaça, para reconhecimento da mineradora e coleta das amostras de água.

As amostras foram coletadas em garcos de polietileno com tampa, com capacidade de 1 L cada. Depois de coletadas, as mesmas foram armazenadas em ambiente de refrigeração até o instante da realização dos procedimentos analíticos, que seguiram a preconização do Standad Methods⁽⁸⁾. As amostras foram subdivididas em volumes menores, sendo que as destinadas às determinações de cátions foram preservadas em ácido nítrico concentrado. Para as determinações dos parâmetros físico-químicos e as análises de cátions e ânions, foram utilizados os seguintes equipamentos: estufas, sistema ultrapurificador de água, forno de mufla, balanças analíticas, pHmetro de bancada, condutivímetro, sensor de temperatura e eletrodo seletivo para fluoreto, chapas de agitação, espectômetro de absorção atômica, forno de grafite e fotômetro de chama. Para eliminar possíveis contaminantes iônicos a vidraria foi previamente lavada e imersa em solução de ácido nítrico 0.1 mol.L^{-1} .

As amostras sofreram digestões ácidas (branda (para metais solúveis) e enérgica (para metais totais)) com o intuito de disponibilizar em matrizes solúveis os elementos metálicos constituintes. Após, seguiu-se os procedimentos analíticos com as diversas determinações paramétricas que visaram avaliar o comportamento de cada elemento analisado e suas interações com os demais elementos em relação ao meio percolado por essas águas.

RESULTADOS

Os resultados obtidos nos procedimentos analíticos estão apresentados nas tabelas abaixo:

Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos

	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4
pH	7.35	6.53	7.33	6.50
Condutividade elétrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	500	200	516	712

Tabela 2 – Teor de ânions ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4
Dicarbonate	99.30	52.30	131.40	19.00
Clorine	69.42	23.14	54.00	15.42
Fluorine	7.31	1.67	14.29	0.42
Sulfate	0.36	0.25	0.45	0.14

Tabela 3 – Teor de cátions disponíveis ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4
Aluminum	0.307 \pm 0.012	0.207 \pm 0.006	7.053 \pm 0.006	0.273 \pm 0.006
Calcium	30.467 \pm 0.231	10.882 \pm 0.017	26.900 \pm 0.100	2.709 \pm 0.002
Iron	0.540 \pm 0.005	0.275 \pm 0.004	17.160 \pm 0.010	0.672 \pm 0.004
Lítio	0.108 \pm 0.002	0.039 \pm 0.00	30.108 \pm 0.002	0.019 \pm 0.002
Magnesium	1.893 \pm 0.006	2.303 \pm 0.006	3.947 \pm 0.006	1.917 \pm 0.006
Manganese	0.045 \pm 0.001	0.027 \pm 0.001	0.581 \pm 0.001	0.027 \pm 0.001
Potassium	2.090 \pm 0.000	1.184 \pm 0.000	7.321 \pm 0.000	1.285 \pm 0.000
Silicon	18.041 \pm 0.165	18.356 \pm 0.098	29.686 \pm 0.197	5.603 \pm 0.204
Sodium	46.516 \pm 0.000	15.206 \pm 0.000	61.308 \pm 0.000	9.585 \pm 0.000
Zinc	0.088 \pm 0.00	10.314 \pm 0.010	0.563 \pm 0.001	10.974 \pm 0.006

C. Kath, P. C. P. das Neves and L. G. Ionescu

Tabela 4 - Teor de cátions disponíveis (mg.L⁻¹)

	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4
Aluminum	0.537±0.015	0.397±0.006	20.757±0.012	0.390±0.000
Calcium	63.167±0.076	13.032±0.010	36.100±0.000	3.117±0.002
Iron	1.094±0.002	1.163±0.004	26.400±0.017	0.934±0.003
Lítio	0.130±0.002	0.050±0.000	0.228±0.000	0.040±0.003
Magnesium	2.060±0.000	2.787±0.006	5.290±0.000	2.940±0.000
Manganese	0.051±0.001	0.062±0.002	0.769±0.001	0.062±0.002
Potassium	10.703±0.065	1.687±0.000	16.677±0.000	1.486±0.000
Silicon	39.035±0.480	42.540±0.383	51.765±0.345	11.876±0.718
Sodium	63.882±0.000	21.792±0.000	107.568±0.000	13.325±0.000
Zinc	10.688±0.006	15.195±0.006	0.841±0.00	11.363±0.006

Todas as águas subterrâneas contém sais em dissolução em maiores concentrações do que nas águas superficiais, devido a uma maior exposição das mesmas nos extratos geológicos aos materiais solúveis. Os tipos de sais e suas concentrações dependem do meio ambiente, do fluxo e da fonte de água subterrânea. Estes sais originam-se da dissolução dos materiais rochosos pelos quais estas águas percolam.

O conteúdo de sais nas águas subterrâneas deve-se a diversos fatores. A concentração inicial nas águas que escoam no solo para serem infiltradas no aquífero é influenciada por fatores climáticos. Ao infiltrarem as mesmas corroboram para a dissolução dos sais na porção não saturada dos aquíferos (zona de aeração), que serão carregados para a zona saturada dos mesmos. A concentração neste compartimento dependerá dos tipos litológicos dos mesmos e do tempo de escoamento. Evaporação de água próximo a superfície dos mesmos é o fator primordial de enriquecimento em sais das águas subterrâneas⁽⁹⁾.

O pH das águas subterrâneas é controlado pelo teor de CO₂ dissolvido nas mesmas e o de carbonatos⁽¹⁾. O pH geral das águas minerais do estado de Santa

Catarina oscila entre 4.6-8.6 e o pH; já o pH das água minerais provenientes de rochas cristalinas varia entre 4.6-7.9⁽⁹⁾. O pH das águas estudadas (Tabela 1) corresponde aos valores arbitrados para as águas minerais de Santa catarina e depende do aquífero em que elas permeiam, sendo que a solubilização dos componentes presentes pode alterar o valor. Isto explica a diferença entre as águas subterrâneas do Ponto 1 (águas que permeiam os filões mineralizados) e as do ponto 2 (águas que permeiam as rochas sedimentares), já que as mesmas provém de aquíferos com diferentes composições litológicas (Figure 2)

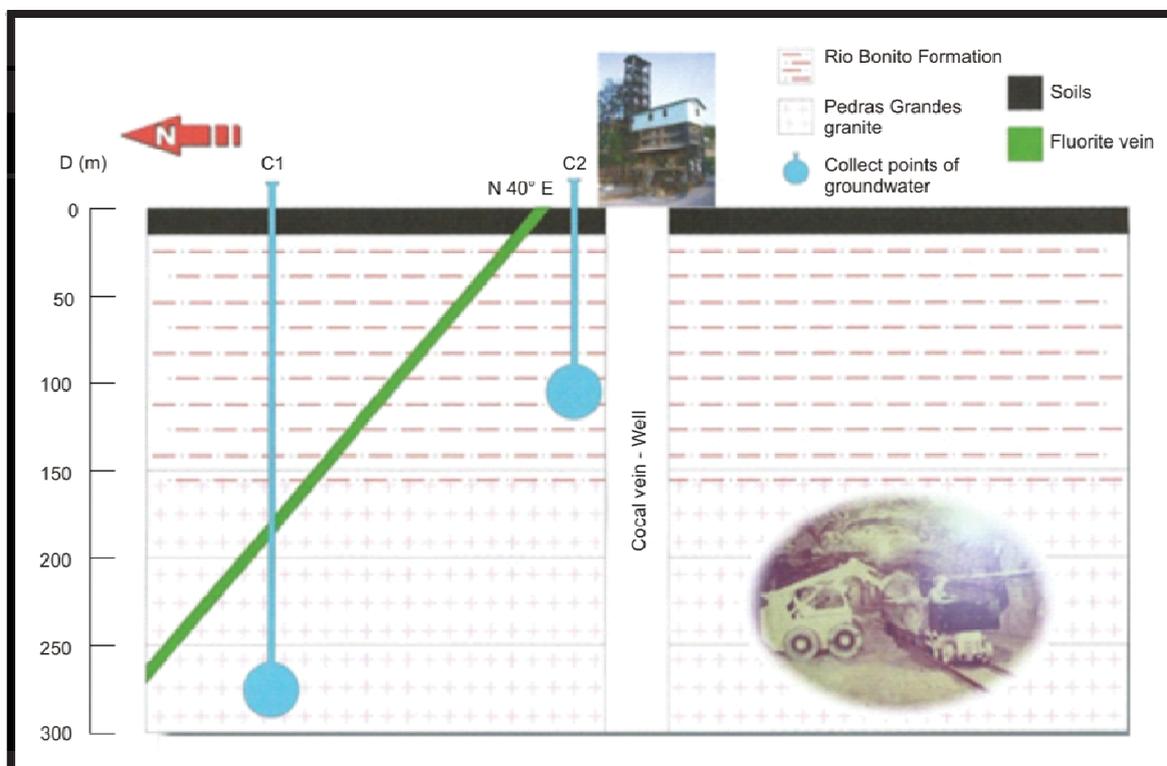


Figure 2 – Perfil esquemático do Cocal vein e pontos de coleta das águas subterrâneas (P₁ e P₂).

A água do ponto 3 (lago de decantação) é proveniente da água de lavagem do minério, que provém do Ponto 1. Assim justifica-se a diferença mínima de pH entre estes dois pontos. Os teores de carbonato e bicarbonato estão diretamente relacionados ao pH. Como o pH das águas analisadas provenientes dos pontos da mina encontram-se entre 6.53 e 7.35, isso significa que as águas não apresentam

carbonatos, pois águas com estes ânions tem pH acima de 8.30. Portanto, as águas da Mina 3 apresentam somente bicarbonatos, que se encontram presentes a partir de pH 4.50. Em condições normais a grande maioria das águas que circulam em aquíferos cristalinos apresentam condições de potabilidade sem restrições, com pH entre 6.5 e 7.5, portanto em condições de neutralidade⁽¹⁰⁾. Na Mina 3, os poços com entradas de água acima de 150 m, geralmente apresentam pH entre 6.5 e 7.9, podendo eventualmente alcançarem valores superiores a 8, sempre que os teores de Ca forem inferiores a 10 ppm ou carbonato de cálcio inferiores a 100 ppm. Nos poços onde as entradas de água se deram abaixo ou próximo de 200 m de profundidade, o pH sobe, alcançando em média valores na ordem de 9. Logo, em relação ao pH as água analisadas são neutras.

Em soluções diluídas, como as águas subterrâneas, a condutibilidade elétrica é proporcional à quantidade de minerais dissolvidos nas mesmas, aumentando com o aumento de temperatura⁽¹⁾. A condutividade geral das águas minerais do estado de Santa Catarina varie entre 6.15 e 1.15 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, o que reflete o grau de mineralização das águas. Os valores de condutividade elétrica nas águas subterrâneas da Mina 3 (Tabela 1) indicam haver intensa atividade iônica no Ponto 1 em relação ao Ponto 2, o que se justifica pelo fato das destas (Ponto 1) estarem em contato direto com o filão de florita, ou seja um aquífero mais rico em fases minerais. Águas altamente mineralizadas podem receber incidência de radioatividade, o que se dá, principalmente, pela presença de radônio⁽⁹⁾. Águas que percolam rochas cristalinas tendem a ser mais ricas em minerais radioativos. Assim o alta condutividade elétrica dectada para as águas que circulam pelo Granito Pedras Grandes justifica os altos teores verificados para a condutividade elétrica (Figura 3).

Análises químicas em 80% das águas que circulam aquíferos cristalinos apresentam teor de bicarbonato entre 40 – 80 ppm⁽¹⁰⁾. A presença tanto de carbonato quanto de bicarbonato se reflete diretamente na alcalinidade, que por definição é a capacidade de uma água em neutralizar ácidos. A alcalinidade das águas minerais de Santa Catarina variam de 154.57 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (129.3 – 189.3) para as

rochas da Formação Serra Geral e 121.46 mg.L^{-1} (33.5 – 209.8) para as rochas do embasamento cristalino⁽⁹⁾. Nas águas subterrâneas da Mina 3 o teor encontrado para bicarbonato é similar ao encontrado para as rochas cristalinas do estado de Santa Catarina, que podem conter também bicarbonato proveniente das rochas da Formação Serra Geral, que estão presentes também no distrito Fluorítico de Santa Catarina. O bicarbonato é o ânion presente em maior concentração nos pontos 1, 2 e 3. Isto está associado às altas concentrações de Ca e Na, o que pode ser decorrente da solubilização de bicarbonatos. A maior concentração no Ponto 3, significa o incremento do teor durante o processo de lavagem do minério que se acumula no lago de decantação da mina.

O teor de cloreto de uma água subterrânea expressa a quantidade de íons Cl presentes, que podem advir da dissolução de CaCl_2 , NaCl, KCl e $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Uma água é considerada satisfatória quando o teor de cloreto é menor do que 150 ppm. Portanto, os teores das águas da Mina 3 encontram-se dentro desta faixa.

O íon fluoreto, geralmente, é encontrado nas águas subterrâneas em pequenas concentrações. O mesmo deriva da fluorite (CaF_2), principal halogeneto presente em rochas ígneas, ou então de minerais nos quais o flúor possa estar presente como fluorapatite ($\text{CaPO}_4)_3\text{F}$), topaz ($\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_2$), mica and tourmaline. O flúor liberado pelo intemperismo destes minerais ocorre na forma de íon fluoreto, que apresenta alta mobilidade. O mesmo pode formar complexos estáveis com Al, Fe, B e Ca. Assim, no ciclo geoquímico o flúor pode ser removido das águas pela coprecipitação com óxidos secundários de Fe, podendo também ser complexado com Fe e Al na forma de fosfatos. Em águas que percolam litologias cristalinas a presença de flúor é mais significativa em face dos granitoides apresentarem teores mais altos do elemento. Nas águas minerais do estado de Santa Catarina, que percolam o Granito Pedras Grandes, os teores variam de 0,40 – 1,10 mg.L^{-1} ⁽⁹⁾. Nas águas subterrâneas da Mina 3 (pontos 1 e 2) (Tabela 2) o teor de fluoreto está acima daqueles das águas minerais do estado de Santa Catarina. Certamente isto se deve à presença de fluorita, pois seus filões cortam as litologias do Distrito Fluorítico de Santa Catarina (Figuras 2 – 3), encaixando-se preferencialmente no Granito Pedras Grandes. A concentração deste ânion no Ponto 1 está acima dos teores indicados por Hausman⁽¹⁰⁾, porém os teores do ponto 2 estão de acordo com

C. Kath, P. C. P. das Neves and L. G. Ionescu

a faixa do 5 ppm⁽³⁾. O teor desejável de fluoreto nas águas deve estar em torno de 1,00mg.L⁻¹⁽³⁾, pois acima deste valor favorece à fluorose, patologia dentária que afeta principalmente crianças, promovendo manchas escuras no esmalte dentário e crescimento protuberante nos dentes incisivos⁽¹¹⁾. As águas de consumo humano (Ponto 4) apontam 0.42 mg.L⁻¹, estando assim dentro dos parâmetros de segurança em relação à fluorose.

Sulfatos em águas subterrâneas são provenientes, principalmente, da presença de gipsita (CaSO₄.2H₂O) e anidrita (CaSO₄), fases minerais que já foram identificadas nas litologias da Formação Serra Geral⁽¹⁻¹²⁾. Os teores de sulfato das águas coletadas no Ponto 1, também podem provir da solubilização da pirita, fase mineral encontrada amplamente na Mina 3, associada à fluorita⁽⁶⁻⁹⁾. O mesmo pode ser aludido à presença do ânion no Ponto 2.

O alumínio encontra-se presente em rochas ígneas, geralmente, na forma de Al₂O₃, com teor entre 10-20%⁽¹⁴⁾. Seus íons hidratados são de extrema importância na regulação do pH de águas subterrâneas. Em meios moderadamente ácidos o alumínio disponível, na forma iônica é convertido em hidróxido de alumínio com estruturas que podem variar de Al(OH)²⁺ a [Al₁₀(OH)₂₂]⁸⁺, processo que ocorre concomitante com outros cátions como o ferro e o manganês. Deste modo pode ocorrer alterações do pH do meio. A intensidade do processo está diretamente relacionada com as quantidades do elemento presentes nas formas disponíveis, além da intensidade da interação entre o corpo aquoso e o leito pelo qual flui. As concentrações de alumínio em águas subterrâneas podem variar entre 100mg.L⁻¹ a 2000mg.L⁻¹⁽¹³⁾. O alto teor de alumínio nas águas de rejeito (P₃) (tabelas 3-4) pode ser atribuído, em parte, as interações entre a água subterrânea e os sedimentos. O aumento da concentração de alumínio no ponto 3 em relação a águas do ponto 2, contraria a teoria do aumento da sua concentração em função do valor do pH, já que estas águas apresentam praticamente os mesmos pH. Isto pode significar que algum outro fator, ou elemento químico, esteja sendo mais determinante. As concentrações do elemento presentes nas águas da Mina Fluoral em termos de concentração total

(Tabela 4), podem indicar que parte do alumínio presente neste meio não esteja disponível. O teor de alumínio presente no ponto 2 encontra-se dentro da faixa indicada por Allen (1974)⁽¹³⁾. Já, as águas do ponto 1, encontram-se acima desta faixa. Isto pode estar relacionado à composição da rocha que forma o aquífero, podendo a mesma conter minerais com o elemento em sua constituição, ou, ainda, estes minerais serem muito pouco solúveis.

O cálcio é o quinto elemento químico mais abundante na crosta terrestre, com 3.63%⁽¹⁴⁾. As principais fontes do elemento são os plagioclásios cálcicos, calcite, dolomite, fluorite, apatites and anfíboles. Na forma de carbonato de cálcio é pouco solúvel em água. Ocorre, portanto, nas águas na forma de bicarbonato e sua solubilidade se dá na quantidade de gás carbônico dissolvido. Nas águas subterrâneas as variações de temperatura e pressão modificam o CO₂ dissolvido, o que reflete sobre o conteúdo em cálcio. Estas variações, ora levam à solubilização do carbonato de cálcio, ora levam a sua precipitação. Segundo Allen (1974)⁽¹³⁾, em águas naturais o cálcio encontra-se na faixa de 1 a 100mg.L⁻¹. O teor em cálcio nas águas do ponto 1 (Tabelas 3 e 4) pode estar relacionado com a presença de fluorite, que é o principal mineral constituinte do filão por onde estas águas percolam. A diferença entre a concentração de cálcio total e disponível indica que grande parte dele não está solubilizado, podendo estar precipitado ou associado a outros elementos. A atividade e disponibilização do cálcio são favorecidos numa faixa de pH entre 6,5-8,5 (Brady, 1979)⁽¹³⁾. Assim, podee ser justificada a diferença na concentração de cálcio entre os pontos 1 e 2, que também pode estar associada à composição mineral do aquífero correspondente às águas do ponto 2, que percolam rochas sedimentares.

O ferro, quarto elemento em abundância na crosta terrestre, com 5.00%⁽¹⁴⁾, está presente em todas as águas potabilizáveis. O ferro comumente se encontra presente nas águas na forma de Fe²⁺ e Fe³⁺. O íon ferroso é instável em presença do ar, mudando para o estado férrico quando a água que o contém é exposta, sendo que pode dissolver-se em quantidade de cerca de 50ppm, em águas neutras e em maiores proporções se as águas forem levemente ácidas. Já o íon férrico tende à insolubilidade em águas alcalinas ou fracamente ácidas. O alto teor de ferro nas águas do ponto 3 pode estar relacionado ao contato da mesma com as tubulações

da Mina, já que a mesma é utilizada para a lavagem do minério. A diferença entre a quantidade disponível e a total, pode significar que parte do ferro está na forma insolúvel, o que pode ter sido causado, também, pela ação de microorganismos presentes no lago de decantação ou pelo contato com o ar, podendo estar na forma de óxidos insolúveis. Segundo Hausman⁽¹⁰⁾, os teores mais elevados de Fe ocorrem quando as águas dos granitóides são contaminadas pelas águas que circulam pelas formações sedimentares sobrepostas. Isto pode justificar a diferença entre os teores de ferro do ponto 1 e do ponto 2 (Tabelas 3 e 4). O ferro nas águas do ponto 1 pode ter a sua fonte principal nos minerais goethite ($\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O(OH)}$), hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e pyrite (FeS_2), presentes na composição rochosa do aquífero⁽⁶⁾. Concentrações entre 1-5 mg.L^{-1} de ferro em águas subterrâneas são comuns⁽¹⁾. Após a aeração, o teor pode cair a 0.1 mg.L^{-1} . O teor disponível deste elemento nos pontos 1 e 2 (Tabela 3) encontra-se abaixo da faixa indicada, podendo ter sido reduzido pela aeração provocada quando do bombeamento da água do aquífero até a superfície.

O lítio na crosta terrestre é um elemento traço (20 ppm/Kg)⁽¹⁴⁾, o que justifica sua baixa concentração nas águas subterrâneas. Nas amostras dos pontos 1, 2 e 3, os teores de lítio demonstram comportamento diretamente proporcional às variações de pH. A pequena disparidade entre os valores para as concentrações do elemento nas formas solúvel e total, nos pontos 1 e 2 (Tabelas 3 e 4), supõe que praticamente todo o lítio está na forma solúvel. No ponto 3 a concentração praticamente dobrou da forma solúvel para a total, o que significa que boa parte do mesmo não está disponível para o meio, podendo em consequência ter ficado retida nos sedimentos.

O magnésio tem uma participação de 2.09% na crosta terrestre⁽¹⁴⁾. Seu comportamento geoquímico é semelhante ao do cálcio, com a diferença de que forma sais mais solúveis. Encontra-se presente em minerais como a biotite, anfíboles, olivines e piroxenes, mais estáveis ao intemperismo químico do que aqueles fornecedores de cálcio, por isso a presença de magnésio é menor do que a de cálcio nas águas subterrâneas. A atividade química e a disponibilidade do

magnésio está diretamente ligada ao pH do meio, decrescendo em função da diminuição do mesmo. Assim, em meios mais básicos ou neutros sua disponibilidade tende a ser mais alta. Ávila et al. ⁽⁹⁾ atribuíram valor de 0.96 mgL⁻¹ para aquíferos da Serra Geral Formation (basaltos), 2.28 mgL⁻¹ para aquíferos do Pedras Grandes Granite 2 e 28.33 mgL⁻¹ para as águas da Rio do Sul Formation. Os valores encontrados para o ponto 1, estão de acordo com os valores acima, podendo parte do magnésio encontrado ser proveniente da Rio do Sul Formation, presente junto ao Pedras Grande Granite no Fluoritic District of Santa Catarina. O maior teor de Mg no ponto 2 (Figura 3) pode ser função de sua maior proximidade com a superfície, onde há maior dissolução. A diferença entre a quantidade disponível e a total (Tabelas 3 – 4) pode ser atribuída à facilidade deste elemento formar sais mais solúveis, levando à ilação de que praticamente todo o magnésio esteja solubilizado.

O manganês ocorre na crosta terrestre com teor de 0.09% ⁽¹⁴⁾. Embora, quimicamente, seu comportamento assemelha-se ao do ferro em ocorrência nas águas naturais, seus teores são sensivelmente menores devido a sua ocorrência crustal ser menor do que a daquele elemento. Nos pontos 1, 2 e 3 (Tabelas 2 e 4) do local estudado, o Mn é o elemento de menor concentração. Segundo Hausman ⁽¹⁰⁾, em águas que percolam o cristalino os teores em Mn são da ordem de 0.05 ppm, ficando assim os valores obtidos nos pontos 1 e 2 deste estudo inseridos na faixa citada.

O silício é o segundo elemento mais abundante da crosta terrestre (27.72%) ⁽¹⁴⁾. Combinado com o oxigênio, forma o mineral mais difundido na natureza (quartz). Segundo a CETESB ⁽¹⁾, a água pode dissolver somente diminutas quantidades de sílica; não obstante as águas subterrâneas podem conter até 100 ppm do óxido., sendo que valores entre 0,5-8 mg.L⁻¹ são encontrados para o silício nas águas subterrâneas ⁽¹³⁾. Segundo Mason ⁽¹⁴⁾, em pH menor que 4 a sílica dissolve lentamente, entretanto entre 5-9 sua solubilidade tende a aumentar consideravelmente. Ávila et al. ⁽⁹⁾ afirmam que o fator determinante para a variação do teor em sílica nas águas subterrâneas depende da litologia, clima e pH. Nas rochas cristalinas de Santa Catarina (Pedras Grandes Granite) está relacionada com a decomposição química dos minerais silicatados (feldspates,

C. Kath, P. C. P. das Neves and L. G. Ionescu

plagioclases e quartz). Nas águas dos pontos 1, 2 e 3 o Si é o segundo cátion com maior concentração nas águas. O fato de que grande parte dele não se encontra solubilizado deve-se a sua grande resistência a sua desintegração geoquímica (elemento altamente estável). A alta concentração registrada nos meios estudados (Tabela 3), pode ter sido facilitada pelo pH das águas, que se encontram dentro da faixa de solubilidade da sílica. Os teores aqui encontrados estão em consonância com os de Ávila et al.⁽⁹⁾ para os do Pedras Grandes Granite.

O sódio e o potássio ocorrem com distribuição geoquímica muito próximas na crosta terrestre, com 2.83 e 2.59 %, respectivamente⁽¹⁴⁾, muito embora sua participação nas águas subterrâneas se dá em quantidades sensivelmente diferentes. O potássio ocorre na estrutura de muitos minerais (micas, feldspates, sylvite), entretanto pode ficar retido nas argilas o que o torna menos disponível para o meio. Sua faixa de concentração em águas subterrâneas se dá na ordem de 0.5 a 10 mg.L⁻¹, logo as águas dos pontos 1 e 2 estão de acordo com esta faixa. Nas águas de litologias cristalinas o K ocorre com melhor representatividade, pois as mesmas são muito ricas em feldspates⁽⁹⁾. Segundo Todd⁽¹⁵⁾, as águas subterrâneas que percolam rochas ígneas dissolvem pequenas quantidades de substâncias minerais, devido a relativa insolubilidade da composição destas rochas. Isto pode justificar o alto teor de K na forma total das águas do ponto 1 em relação à forma solúvel deste mesmo ponto, e também, à pequena diferença entre o teor disponível e o teor total na amostragem do ponto 2, já que o aquífero por onde circulam estas águas é constituído por rochas sedimentares que são mais solúveis do que as ígneas. O sódio é um elemento químico quase sempre presente nas águas subterrâneas e, deriva de uma série de minerais (feldspates, anfíboles e halite). Por ser muito solúvel em ambientes minerotróficos há uma grande tendência à perda do mesmo por solubilização. Sua atividade não sofre mudanças em função de alterações de pH. Sais de Na formados em processos intempéricos são geralmente muito solúveis. Os valores médios para o Na em águas naturais varia entre 2 – 100 mg.L⁻¹⁽¹³⁾. Nos pontos 1, 2 e 3 das águas da Mina Fluoral observou-se que o Na é o cátion com a maior concentração. Isto se justifica pela alta solubilidade do

elemento. O alto teor do íon em concentração total (pontos 2 e 3) – (Tabela 4), significa que grande parte do mesmo não está solubilizado. Segundo Ávila et al.⁽⁹⁾, as águas da Serra Geral Formation são as que apresentam os maiores teores do elemento, devido ao fato destas rochas serem muito ricas em feldspates e pyroxenes, minerais ricos em Na.

O zinco participa da composição da crosta terrestre como elemento-traço (70 ppm)⁽¹⁴⁾. Os principais minerais portadores do elemento são sphalerite (ZnS), zincite (ZnO) e hemimorphite ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$), não registrados para a Mina Fluoral. O baixo teor de Zn nas águas do lago de decantação (ponto 3), tanto na forma solúvel, quanto na total (Tabelas 3 - 4), pode ser atribuído ao fato de que praticamente todo o zinco presente nas águas do ponto 1 está na forma residual insolúvel, muitas vezes como colóide, tendo se depositado no fundo do lago. Também. Parte do mesmo pode ter sido complexado pelos microorganismos, plantas e matéria orgânica presentes neste ambiente. A alta concentração de Zn na forma total para as águas dos pontos 1 e 2, pode ser explicada por carreamento advindo das tubulações da Mina, pois os minerais de Zn não ocorrem nas litologias locais.

CLASSIFICAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DA MINA FLUORAL

A classificação das águas subterrâneas foi efetivada através do diagrama trilinear de Piper⁽¹⁰⁾ para as concentrações de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , HCO_3^{4-} , CO_3^{2-} , Cl^- e SO_4^{2-} em $Meq.L^{-1}$ e para os valores de condutividade elétrica nas quatro amostras analisadas. As águas do ponto 1 foram classificadas como cloretadas sódicas; as do ponto 2 como bicarbonatadas calco-sódicas; as do ponto 3 como bicarbonatadas sódicas.

CONCLUSÕES

No presente estudo foram estudados apenas os elementos de maior importância e presentes em quantidades mais significativas na constituição

C. Kath, P. C. P. das Neves and L. G. Ionescu

mineral dos aquíferos da Mina Fluoral (Mina 3), Morro da Fumaça, Santa Catarina, Brazil.

- O pH das águas ficou dentro de uma faixa considerada neutra;
- os elementos químicos presentes nas águas subterrâneas, em geral, apresentaram atividades diretamente relacionadas às composições minerais dos aquíferos por onde estas águas circulam;
- o aumento de profundidade de circulação das águas subterrâneas fez aumentar os teores de mineralizações das mesmas, pois à medida que aumenta a profundidade, aumenta o volume de rochas mineralizadas;
- a classificação hidrogeoquímica das águas estudadas demonstrou haverem cloradas sódicas, águas bicarbonatadas sódicas e águas bicarbonatadas calcosódicas na Mina Fluoral;
- a maior concentração dos elementos químicos analisados deu-se no ponto 3, o que se justifica por serem águas de lavagem do minério, ocorrendo um incremento pela dissolução do mesmo e, também, porque no lago não há movimentação da água, o que facilita a sua concentração, além da interação com os sedimentos e os microorganismos existentes no mesmo;
- a maior concentração de cátions na forma total, nas águas do ponto 1 em relação às do ponto 2, é explicada pelo fato de que as águas subterrâneas que passam por rochas ígneas dissolvem pequenas quantidades de substâncias minerais, ao contrário das rochas sedimentares, que são mais solúveis;
- pela comparação das águas do ponto 2 e do ponto 4, juntamente com padrões estabelecidos pelo CONAMA, conclui-se que as águas do ponto 2 apresentam menores condições de potabilidade;
- os valores encontrados nas águas do ponto 1 estão de acordo com os obtidos para as águas minerais do Estado de Santa Catarina, ambas circundantes do Pedras Grandes Granite.

Ao serem analisadas as características hidrogeoquímicas das águas que percola o embasamento cristalino de uma região, deve-se sempre levar em consideração as anomalias relacionadas à contribuição de certos elementos, pois

fatores de ordem tectônica podem induzir, devido a mineralizações, variações na qualidade das águas, elevando em consequência os teores de alguns elementos químicos.

REFERENCES

- (1) CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. *Água subterrânea e poços tubulares*. 2ª ed., São Paulo. In: Johnson Division, Minnesota, 1974, 292p.
- (2) GLEICK, P. H. *World's water 2004-2005: the biennial report on freshwater resources*. Island Press, 2005.
- (3) CONAMA – Qualidade da água. Resolução CONAMA nº 396 de 03.04.2008, 2008 - DOU nº 66, 07.04.2008, seção I, pp. 64-68, 2008.
- (4) SALLET, R. *Étude pétrologique et métallogénique d'un secteur du district à fluorine de Santa Catarina, Brésil. Les granitoides précambriens monzonitiques source probable de la fluorine filonienne post-jurassique*. Paris, 233p. Thèse de Doctorat, Université de Paris VI., 1988.
- (5) TEIXEIRA, C. A. S. Relatório de datações geocronológicas do projeto básico da região leste de Santa Catarina e do projeto específico da fluorita. *Boletim do Departamento Nacional da Produção Mineral*, 1º Distrito, Porto Alegre, 39p., 1969.
- (6) BASTOS NETO, A. C.; JELINEK, R. Uma ocorrência singular de barita do sudoeste catarinense, Brasil. Porto Alegre: *Pesquisas*, v. 24, nºs. 1-2, 31-38, 1997.
- (7) BACK, M. E. *Fleischer's glossary of mineral species*. Tucson: The Mineralogical Record, 2014, 434p.
- (8) STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATERS AND WASTEWATERS. American Public Health, 864p., 1981.
- (9) ÁVILA, E. L.; AWDZIEJ, J.; BASTOS, J. P. C.; PARAHYBA, R. E. R.; BICCA, V. H. F. Águas minerais do estado de Santa Catarina. *Acta Geologica Leopoldensia*, São Leopoldo, XIII(3), 197-212, 1990.
- (10) HAUSMAN, A. Províncias hidrogeológicas do Estado do Rio Grande do Sul. *Acta Geologica Leopoldensia*, São Leopoldo, série mapas, mapa n. 2, 127p., 1995.

C. Kath, P. C. P. das Neves and L. G. Ionescu

- (11) SATAKE, A.; ZAIA, W. L. S.; COUTINHO, M. Remoção de manchas fluoróticas através da técnica de microabrasão: relato de caso clínico. *Revista Dental Press Estética*. Maringá, vol. 7, n. 1, p. 118-125, 2010.
- (12) NEVES, P. C. P. das; ATENCIO, D. *Enciclopédia dos minerais do Brasil*. ULBRA: Canoas, 431p., 2014.
- (13) PROCHNOW, E. A. Caracterização dos parâmetros geoquímicos e bioindicadores de um solo orgânico na Fazenda São Maximiano, Guaíba, Rio Grande do Sul, Brasil. Canoas, 170p. Monografia de Bacharelado em Química, ULBRA, 123f., 2001.
- (14) KLEIN, C; DUTROW, B. *Manual de Ciência dos Minerais*. Porto Alegre: Bookmann, 2012, 710p.
- (15) TODD, D. K.. *Hidrologia das águas subterrâneas*. São Paulo: Edgard Blücher, 1959, 319p.