

# INVESTIGAÇÕES ISOTÓPICAS DE Pb NO DIAGNÓSTICO REFERENTE À QUALIDADE DOS SEDIMENTOS CIRCUNVIZINHOS A REGIÃO MINERADORA DE URÂNIO DO PLANALTO DE POÇOS DE CALDAS

Adriana Mônica Dalla Vecchia<sup>1</sup>; Paulo César Horta Rodrigues<sup>2</sup>; Ana Cláudia Queiroz Ladeira<sup>1</sup>

1 - SETEM/CDTN/CNEN. Serviço de Tecnologia Mineral /Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/ Comissão Nacional de Energia Nuclear. Av. Antônio Carlos, 6627 – Campos da UFMG, 31270-901, caixa postal 941, Belo Horizonte, MG, Brasil. amdvc@cdtn.br; acql@cdtn.br

2 - SEMAN/CDTN/CNEN. Serviço de Meio Ambiente /Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/ Comissão Nacional de Energia Nuclear. pchr@cdtn.br

Recebido em 12 de novembro de 2016; aceito em 6 de abril de 2017

**Resumo:** A área de estudo relaciona-se com o Complexo Mínero Industrial do Planalto de Poços de Caldas (CIPC), gerador de um efluente ácido que, após tratado, é descartado na Represa de Águas Claras que devido à ineficiência do processo de precipitação e subdimensionamento dos tanques de decantação, tem atuado como uma espécie de bacia de retenção dos contaminantes. A represa verte no Ribeirão das Antas que atravessa a cidade de Poços de Caldas, localizada a jusante do empreendimento minerário. De forma a se produzir diagnósticos mais fiéis à área de estudo, considerando-se os vários processos ocorridos e a correlação entre elemento e a fonte que a originou (geogênica ou antropogênica), a ferramenta isotópica de Pb, através dos isótopos estáveis 204Pb, 206Pb, 207Pb e 208Pb, foi utilizada para obter informações sobre a atuação dos elementos radioativos U e Th, naturalmente presentes na região e intensificados pela drenagem ácida de rocha (DAR). As informações obtidas possibilitaram avaliar o impacto ambiental causado pelo lançamento do efluente ácido tratado pelo CIPC em sedimentos da Represa de Águas Claras e do Ribeirão das Antas. As assinaturas isotópicas de Pb das amostras de sedimentos foram comparadas às assinaturas de rochas preservadas e, coletadas dentro e fora da cava da mina Osamu Utsumi, as quais representam o registro do ambiente geogênico e/ou natural. A utilização dos diagramas 208Pb/204Pb versus 206Pb/204Pb e 206Pb/207Pb versus 1/Pb, possibilitou o diagnóstico de ambientes com influências antrópicas em urânio (U) e de fontes geogênicas na área de estudo.

**Palavras-chave:** Isótopos estáveis de Pb, assinaturas isotópicas, sedimentos, identificação de fontes

**Abstract:** ISOTOPIC INVESTIGATIONS OF PB IN THE DIAGNOSTIC OF QUALITY OF SEDIMENTS NEAR THE URANIUM MINING REGION OF POÇOS DE CALDAS PLATEAU. The study area is related to the Industrial the Mining Complex of Poços Caldas Plateau (CIPC), generating an acid effluent, after treated, is disposed in Clearwater Dam that due to the inefficiency of the precipitation process and undersize of settling tanks, it has acted as a kind of contaminant retention basin. The dam spills in Ribeirão das Antas through the city of Poços Caldas, located downstream of the mining enterprise. In order to produce more faithful to the study site diagnostics considering the various occurring processes and the correlation between the element and the source from which it originated (geogenic or anthropogenic), isotopic tool Pb through 204 Pb stable isotope 206Pb, 207Pb and 208Pb, was used to obtain information about the activities of radioactive elements U and Th, naturally present in the region and intensified by acid drainage rock (DAR). The information obtained allowed assessing the environmental impact of the release of effluent treated by acid CIPC in sediments of Aguas Claras Dam and Ribeirão das Antas. The Pb isotopic signatures of sediment samples were compared to preserved rocks and signatures, collected in and out of the pit of the Osamu Utsumi mine, which represent the registration of geogenic and / or natural environment. The use of diagrams 208Pb/204Pb versus 206Pb/204Pb and 206Pb/207Pb versus 1/Pb, enabled the diagnosis of environments with anthropogenic influences uranium (U) and geogenics of sources in the study area.

**Keywords:** Lead stable isotopes, isotopic fingerprinting, sediments, source identification

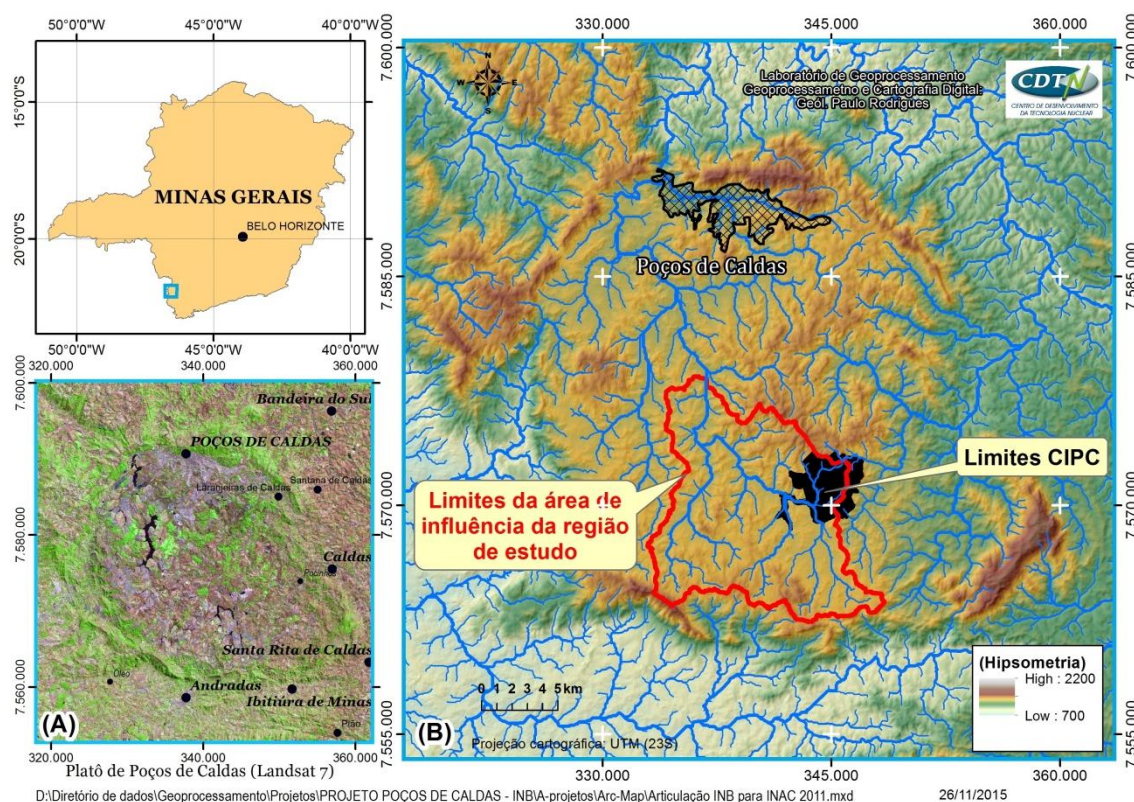
## 1. INTRODUÇÃO

A área de estudo está localizada no Planalto de Poços de Caldas, conhecido como Complexo Alcalino de Poços de Caldas, entre os estados de Minas Gerais e São Paulo. Inserido no setor Central da Província Mantiqueira, a sul do Cráton São Francisco e da Faixa Brasília (Cordani *et al.*, 2000), é considerado um dos maiores complexos alcalinos do mundo. Possui forma planimétrica subcircular, com diâmetro médio de 33 km e superfície aproximada de 800 km<sup>2</sup> (Tedeschi, 2005) (Figura 1).

De acordo com Souza *et al.* (2010), foiaítos, tinguaitos e fonolitos são os três principais tipos de rochas, oriundos da mesma atividade vulcânica que

teria formado o complexo. Segundo Cruz e Peixoto (1991), anortoclásio, sanidina, nefelina e aegirita são os minerais predominantes, sendo os minerais acessórios mais frequentes, a analcita, titanita, magnetita, cancrinita, fluorita, zircão. O complexo apresenta grande diversidade de recursos naturais incluindo fontes de águas termais sulfurosas terapêuticas, águas naturais abundantes em todo o ano hidrológico, terras para usos agrícolas diversos, argilas especiais, e recursos minerais como zircônio (Zr), elementos terras raras (ETR), molibdênio (Mo), ferro (Fe) e minerais radioativos (U, Th). As anomalias radioativas do Planalto Poços de Caldas são mundialmente conhecidas, sendo que uma delas, o Morro do Ferro, apresenta umas das mais elevadas taxas de dose externa natural do mundo.

doi:10.18285/geonomos.v25i1.909



**Figura 1.** Mapa de articulação da área de estudo: (A) Imagem de satélite do Planalto de Caldas (B) Mapa Hipsométrico com os limites da área de influência da região de estudo e limites do Complexo Minerário Industrial de Poços de Caldas

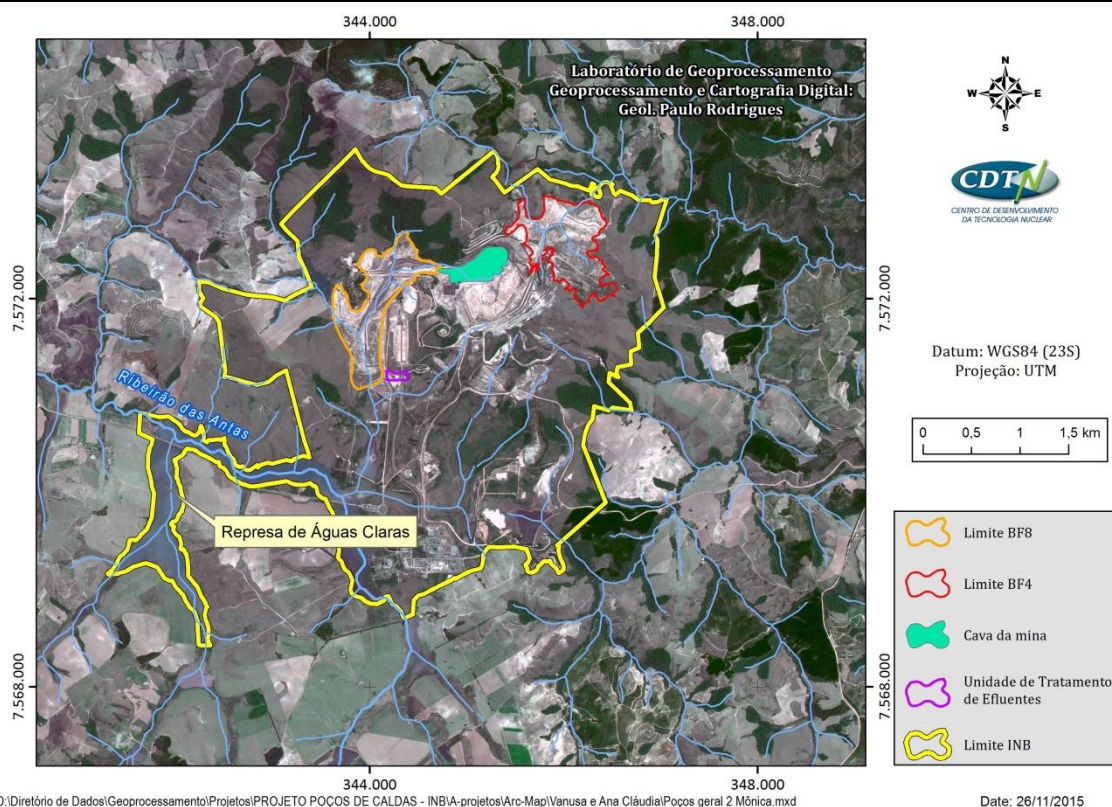
Inserido no Complexo Alcalino de Poços de Caldas, o Complexo Minerário Industrial do Planalto de Poços de Caldas (CIPC) foi criado, pelas Indústrias Nucleares do Brasil S.A. (INB), para exploração de urânio da mina Osamo Utsumi, destacando-se como a primeira mineração de urânio em escala comercial no Brasil, cuja operação ocorreu de 1982 a 1995.

Atualmente, o CIPC encontra-se em descomissionamento perante a Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN e o Instituto Brasileiro de Meio Ambiente – IBAMA, enfrentando um problema ambiental conhecido como drenagem ácida da rocha (DAR). A DAR é causada pela oxidação da pirita presente no material estéril e/ou rejeitos, podendo continuar ocorrendo muitos anos após a inativação da mina. Na região de estudo, segundo Campos *et al.* (2011), Comissão das Águas (2012) e Rodgher *et al.* (2013), a DAR é caracterizada pelo baixo pH e elevadas concentrações de fluoreto (F<sup>-</sup>), manganês (Mn), sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), terras raras (ETR), zinco (Zn), urânio (U) e rádio (Ra), entre outros elementos. No CIPC, a cava da mina, o bota-fora 4 (BF4) e o bota-fora 8 (BF8) destacam-se como os três principais pontos onde a drenagem ácida ocorre.

O tratamento do efluente ácido é realizado com cal para neutralização e precipitação dos contaminantes, seguido da decantação do material. O efluente tratado deixa a estação de tratamento e é então descartado na Represa de Águas Claras (Fernandes *et al.*, 1998). Essa represa, devido à

ineficiência do processo de precipitação e subdimensionamento dos tanques de decantação, tem atuado como uma espécie de bacia de retenção dos contaminantes. A represa verde no Ribeirão das Antas que atravessa a cidade de Poços de Caldas, localizada a jusante do empreendimento minerário. A Figura 2 apresenta as principais áreas passíveis da ocorrência de drenagem ácida no CIPC e as áreas investigadas por este estudo: a Represa de Águas Claras e o Ribeirão das Antas.

As amostras de sedimentos investigadas contemplam a área amostrada por Souza (2013) e Comissão das Águas (2012). Souza (2013) estimou a toxicidade de metais em sedimentos através da quantificação de sulfetos voláteis mediante o método AVS-SEM (*Acid Volatile Sulfur e Simultaneous Extracted Metals*). O estudo de Souza (2013) detectou elevados teores de Mn, Zn e U nos sedimentos da Represa de Águas Claras, entretanto, apenas um único ponto de amostragem foi considerado tóxico; mais precisamente devido a presença de Zn. As demais amostras coletadas, mostraram toxicidade improvável ou incerta, porém a presença de Zn e U na fração lábil foi um fator considerado preocupante. Já os estudos da Comissão das Águas (2012), apresentaram conclusões semelhantes às de Souza (2013), com o alerta para a existência de pontos onde não foi possível definir a ocorrência da contaminação e/ou a origem desta.



**Figura 2.** Principais áreas de ocorrência da drenagem ácida no Complexo Industrial de Poços de Caldas (CIPIC) e a localização das áreas investigadas por este estudo: Resepresa de Águas Claras e Ribeirão das Antas.

Os estudos de Souza (2013) e Comissão das Águas (2012) ressaltam a necessidade de investigações mais detalhadas em relação aos sedimentos presentes na área. Tal preocupação reside no fato que estando o contaminante presente no sedimento e, possivelmente na água, a sua distribuição e o seu comportamento, se definem pela mobilidade desse elemento em ambientes onde os sedimentos têm papel ambíguo, pois, ora se apresentam como sumidouro ora como fonte dos metais.

Os metais que chegam aos corpos d'água têm o potencial de se fixar e de proceder à complexação com as partículas que compõem o sedimento, acumulando-se neste, o qual funciona como reservatório de contaminantes de baixa solubilidade e desempenha importante papel nos processos de assimilação, transporte e deposição para as espécies químicas (Zampeta, 2006). Entretanto, dependendo das condições ambientais e da forma de fixação do metal ao sedimento pode ocorrer a sua remobilização e migração para o meio ambiente.

A apreensão da sociedade e órgãos públicos da região em relação a migração destes contaminantes para o meio ambiente, para o Ribeirão das Antas, que corta a cidade de Poços de Caldas, motivou esta investigação.

A forma mais usual de se estudar contaminações ambientais é por determinação da concentração de

elementos tóxicos. Entretanto, nem sempre uma concentração considerada elevada significa uma contaminação, podendo apenas retratar, de forma local, a mineralogia e/ou a influência dos principais litotipos que caracterizam o contexto geológico da região. De acordo com Licht (2001), o espaço geoquímico é multivariado por natureza e as covariações entre as variáveis e sua posição espacial, refletem os diversos processos ativos no espaço geográfico sob investigação.

De forma a se produzir diagnósticos mais fiéis à área de estudo, considerando-se os vários processos ocorridos e a correlação entre elemento e a fonte que o originou (geogênica ou antropogênica), trabalhos realizados a partir de 1960, mostraram a aplicabilidade da metodologia razões isotópicas de Pb em estudos ambientais voltados à pesquisa das assinaturas isotópicas de Pb (Nriagu, 1989).

Existem na natureza quatro isótopos naturais de Pb, três dos quais,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}$ , são, respectivamente, os produtos finais estáveis provenientes dos decaimentos radioativos do  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$ . O quarto isótopo,  $^{204}\text{Pb}$ , é denominado Pb primordial, cuja abundância isotópica não é afetada pelo decaimento radioativo do U ou do Th, sendo considerada constante, desde a formação da Terra. Abundância isotópica corresponde à relação entre o número de átomos de um isótopo de

chumbo e o número total de átomos de chumbo. Com exceção do isótopo  $^{204}\text{Pb}$ , os demais isótopos de Pb apresentados são uma função da quantidade de urânio (U) e tório (Th) presentes em determinado compartimento geológico. Assim, a composição isotópica de Pb nos diferentes tipos de rocha é um registro dos ambientes químicos onde esse elemento residiu, podendo ser utilizada na compreensão da evolução geológica de terrenos, na determinação de idades de rochas e em estudos ambientais (Magdaleno e Ruiz, 2009).

Nos estudos ambientais a influência antropogênica pode ser detectada pois, considera-se que a assinatura isotópica de Pb no ambiente investigado tende a ser idêntica à da fonte que a originou, assim sendo, as assinaturas isotópicas do Pb de procedência antropogênica são distintas da assinatura isotópica de origem natural e/ou geogênica (Doe, 1970 e Bollhöfer *et al.*, 1999). Segundo Vecchia (2015), Vecchia *et al.* (2015) e Vecchia *et al.* (2017), a assinatura isotópica do Pb presente nas amostras indica as possíveis fontes de Pb que contribuíram para a composição isotópica do Pb destas, sendo que a contribuição pode ser proveniente de uma fonte específica ou de uma associação de fontes. Desta forma, o Pb presente na assinatura isotópica pode ter sua origem nas seguintes fontes: Pb geogênico ou natural (referente ao contexto geológico que caracteriza a área investigada), Pb antrópico em U (referente ao enriquecimento em U por atividades antrópicas), Pb antrópico em Pb (referente ao enriquecimento em Pb por atividades antrópicas) ou Pb antrópico em Th (referente ao enriquecimento em Th por atividades antrópicas). Cada uma dessas fontes revela um padrão de assinaturas isotópicas de Pb e quando os dados são plotados em um diagrama de três isótopos, juntamente com dados isotópicos de Pb referentes a geologia da região, permitem indicar a fonte e/ou a associação de fontes que influenciaram a assinatura isotópica da amostra investigada. Sendo assim, segundo Vecchia (2015), Vecchia *et al.* (2015) e Vecchia *et al.* (2017) a composição isotópica de Pb, diferentemente de outros metais, pode ser utilizada como traçador das possíveis fontes de Pb, podendo o Pb ser denominado de Pb geogênico ou Pb antrópico no ambiente investigado justificando-se, assim, a grande aplicabilidade dessa ferramenta na solução de questões que envolvam a correlação entre elemento e fonte que a originou. De acordo com o elemento enriquecido antropicamente, o Pb pode ser denominado de uranogênico (se enriquecido em U), torogênico (se enriquecido em Th) e antrópico em Pb (se enriquecido em Pb) (Vecchia, 2015 e Vecchia *et al.*, 2015).

Este projeto de pesquisa teve como objetivo avaliar o impacto ambiental causado pelo

lançamento do efluente tratado pelo CIPC na Represa de Águas Claras e Ribeirão das Antas, mediante a caracterização das assinaturas isotópicas de Pb de amostras de sedimentos pertencentes à represa e ao ribeirão e de amostras de rochas coletadas dentro e fora da cava da mina Osamu Utsumi. Estudo similar foi realizado por Vecchia (2015) e Vecchia *et al.* (2017), em águas subterrâneas e sedimentos de uma área de mineralização e mineração uranífera (Província Uranífera de Lagoa Real – Bahia) e identificou influências de fontes geogênicas, que caracterizam a mineralização uranífera, em grande parte das amostras de sedimento e águas subterrâneas e influência antrópica em urânio em um único ponto dentro do empreendimento minerário.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Amostragem

Os pontos de amostragem referentes aos sedimentos provenientes da Represa de Águas Claras (SAC-1, SAC-2, SAC-3), Ribeirão das Antas (SA-4, SA-5 e SA-6) e às rochas da cava da mina (MTR-01B, MTR-02, MTR-03A, MTR-03B, MTR-04B, MTR-05C1 e MTR-05C2) e fora da cava da mina (MTR-06A e MTR-06B) podem ser visualizados na Figura 3.

A Tabela 1 apresenta uma breve descrição e observações referentes aos litotipos apontados e/ou caracterizados no momento da coleta das amostras de rocha.

**Tabela 1** – Descrição das amostras de rocha coletadas dentro e fora da cava da mina.

Amostra	Litotipo apontado e/ou caracterizado	Observações
MTR01B	Fonolito Afanítico	Fonolito Afanítico (menos alterado) - Mina
MTR02	Tinguaíto	Tinguaíto Fundido Corpo A (remobilizado) - Mina
MTR03A	Rocha Potássica	Em fratura: alteração amarela mais intensa (Potássica) - Mina
MTR03A	Rocha Potássica	Rocha com alteração penetrativa menos intensa que na fratura (Alteração Potássica) - Mina
MTR04B	Tinguaíto	Tinguaíto grosso com alterações esverdeadas - Mina
MTR05C1	Fonolito	Fonolito no contato dos corpos A e B (porção escura) - Mina
MTR05C2	Fonolito	Fonolito no contato dos corpos A e B (porção esbranquiçada) - Mina
MTR06A	Foiaíto	Foiaíto grosso (Fora da Mina)
MTR06B	Foiaíto	Foiaíto fino (Fora da Mina)

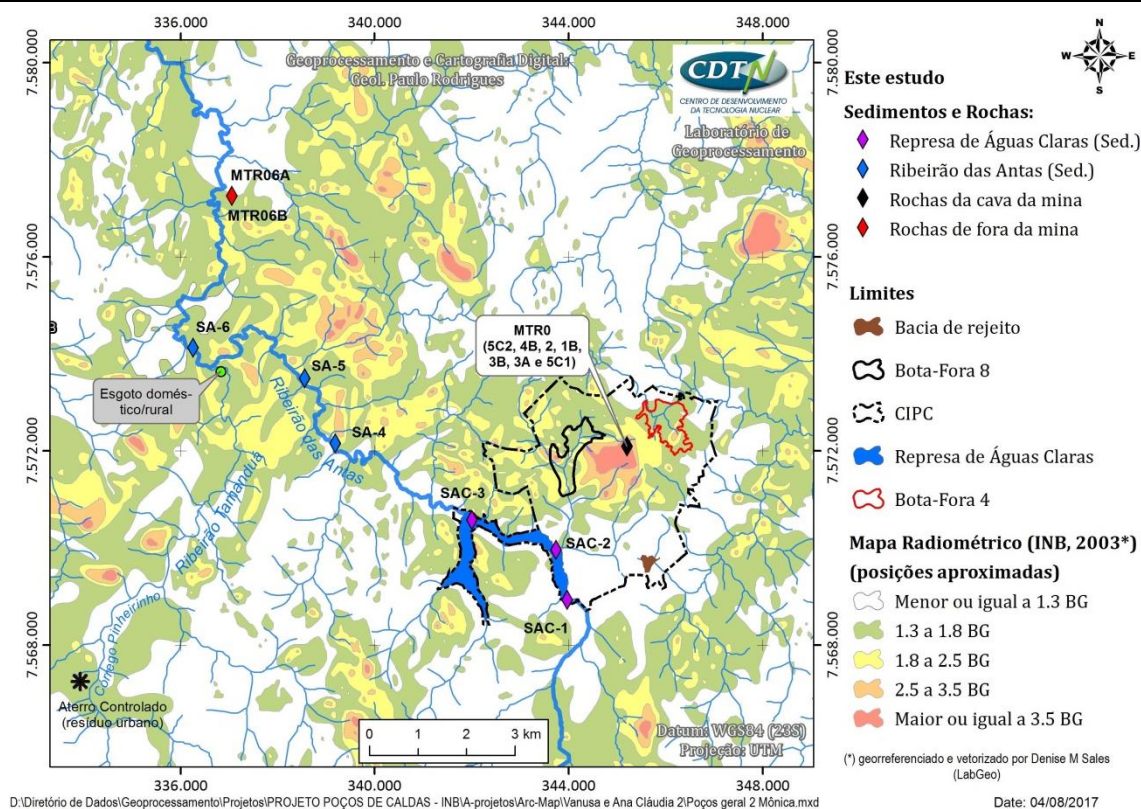


Figura 3. Este estudo por Pontos de Amostragem.

## 2.2. Análise Granulométrica e preparação das amostras para análise isotópica de Pb.

A separação granulométrica de todas as amostras de sedimentos foi realizada de acordo com o procedimento descrito por Souza (2013), sendo que frações menores que 63  $\mu\text{m}$  foram igualmente enviadas à esta instituição que realizou a preparação e posterior análise isotópica de Pb. Segundo o CPGeo-USP, as partes alteradas das amostras de rochas foram descartadas para a realização das análises isotópicas de Pb, garantindo a representabilidade geogênica dos dados.

## 2.3. Isótopos de Pb

As razões isotópicas de Pb das amostras de sedimentos e rochas foram determinadas por Espectrometria de Massa por Termoionização (TIMS), utilizando-se o espectrômetro FINNIGAN MAT 262. As composições isotópicas obtidas para os sedimentos (SAC-1, SAC-2, SAC-3, SA-4, SA-5 e SA-6) foram corrigidas para o fracionamento de massa de 0,095%/u.m.a. em função dos valores obtidos para o padrão NBS 981 analisados sob condições similares entre julho/2014 e maio/2015. Erro 2s % - Desvio padrão 2 Sigmas (número médio de medidas = 60). As médias das razões isotópicas do padrão NBS 981, dadas pelo valor  $\pm$  desvio padrão (1s), segundo o Laboratório de Análises de Isótopos de Pb no CPGeo (USP) são as seguintes:  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16.898 \pm 0.005$ ;  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.439 \pm 0.007$  e

$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36.538 \pm 0.022$ . O branco total durante a análise foi igual a 67 pg.

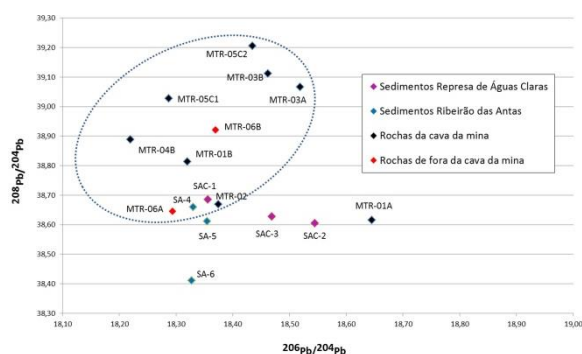
As análises isotópicas de Pb para as amostras de rochas foram realizadas em duas etapas, sendo assim o valor médio das razões isotópicas do padrão NBS 981, correspondente a valor  $\pm$  desvio padrão (1s), segundo o Laboratório de Análises de Isótopos de Pb no CPGeo (USP) foram diferentes como apresentado a seguir. As composições isotópicas obtidas para as amostras de rocha (MTR-02, MTR-03A, MTR-03B, MTR-04B, MTR-05C2 e MTR-06A) foram corrigidas para o fracionamento de massa de 0,095%/u.m.a. em função dos valores obtidos para o padrão NBS 981 analisados sob condições similares entre julho/2014 e junho/2015. Erro 2s % - Desvio padrão 2 Sigmas (número médio de medidas = 60). As médias das razões isotópicas do padrão NBS 981, dadas pelo valor  $\pm$  desvio padrão (1s), segundo o Laboratório de Análises de Isótopos de Pb no CPGeo (USP) são as seguintes:  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16.897 \pm 0.006$ ;  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.437 \pm 0.008$  e  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36.532 \pm 0.025$ . O branco total durante a análise foi igual a 82 pg. As composições obtidas para as amostras de rocha (MTR-01B, MTR-05C1 e MTR-06B) foram corrigidas para o fracionamento de massa de 0,095%/u.m.a. em função dos valores obtidos para o padrão NBS 981 analisados sob condições similares entre setembro/2014 e agosto/2015. Erro 2s % - Desvio padrão 2 Sigmas (número médio de medidas = 60). O valor médio das razões isotópicas do padrão NBS

981, correspondente a valor  $\pm$  desvio padrão (1s), segundo o Laboratório de Análises de Isótopos de Pb no CPGeo (USP) são as seguintes:  $206\text{Pb}/204\text{Pb} = 16.897 \pm 0.007$ ;  $207\text{Pb}/204\text{Pb} = 15.437 \pm 0.008$  e  $208\text{Pb}/204\text{Pb} = 36.531 \pm 0.026$ . O branco total durante a análise foi igual a 139 pg.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O estudo das assinaturas isotópicas de Pb dos sedimentos foi baseado na interpretação dos diagramas de três isótopos  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ . As avaliações foram também suportadas pelos dados de concentração dos elementos U e Pb reportados nos estudos de Souza (2013) assim como dados do Relatório Técnico da Comissão das Águas (2012). Os dados isotópicos das amostras de rocha são representativos de fontes geogênicas (ou naturais) do Complexo Alcalino de Poços de Caldas e cuja comparação com as assinaturas isotópicas de Pb das amostras da Represa de Águas Claras e Ribeirão das Antas indicará influências antrópicas ou geogênicas.

A Figura 4 apresenta o diagrama  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  para as amostras dos sedimentos e rochas investigados na área do Complexo Industrial de Poços de Caldas.



**Figura 4.** Diagrama  $208\text{Pb}/204\text{Pb}$  vs  $206\text{Pb}/204\text{Pb}$  indicando as assinaturas isotópicas de Pb para as amostras de sedimentos pertencentes à Represa de Águas Claras e Ribeirão das Antas e rochas da área do Complexo Industrial de Poços de Caldas.

A Figura 4 mostra o posicionamento dos grupos de amostras investigadas, indicando, a princípio, a distinção entre as assinaturas isotópicas de Pb características das amostras representativas de rochas, sedimentos da Represa de Águas Claras e sedimentos do Ribeirão das Antas. Observando-se mais atentamente o domínio de abrangências das amostras de rocha (elipse tracejada), nota-se que as amostras SA-4 e SAC-1 interceptam a área de domínio das assinaturas isotópicas de Pb destas amostras de rocha. Ressalta-se que a amostra SAC-1, localizada na foz do córrego Pitangueiras e à montante do ponto de lançamento do efluente tratado pelo CIPC, é considerada uma amostra preservada da interferência do lançamento do

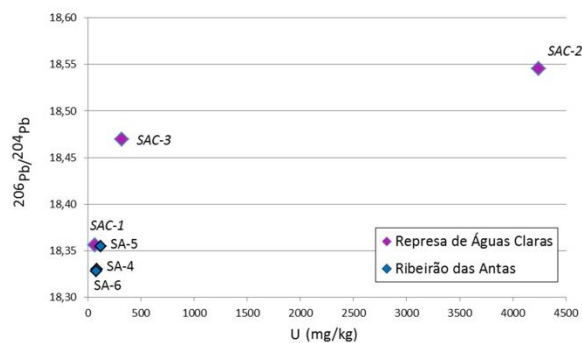
efluente e foi admitida como um branco nesta avaliação do impacto ambiental. Assim sendo, é esperado que a assinatura da amostra SAC-1 seja compatível com as assinaturas das amostras de rocha representativas de fontes geogênicas presentes no contexto investigativo como mostra a Figura 4.

Ainda de acordo com a Figura 4, as assinaturas isotópicas referentes aos sedimentos da Represa de Águas Claras (SAC-1, SAC-2 e SAC-3), expressos na forma das razões  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , variaram 0,08, ou seja, de 38,605 a 38,685, enquanto que para a razão  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  estes variaram 0,189, ou seja, de 18,356 a 18,545. Variações significativas da razão  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  em relação a razão  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , revelam indícios de um padrão de enriquecimento antrópico em U, caracterizando a influência da fonte Pb uranogênico nas assinaturas isotópicas. Este fato é observado principalmente para as amostras SAC-2 (ponto de descarte do efluente tratado pela INB) e SAC-3 (ponto após o ponto de descarte do efluente tratado) da Represa de Águas Claras. Apesar do enriquecimento ser mais pronunciado na amostra SCA-2 do que na amostra SCA-3, ambos apresentam indícios de influência antrópica em U.

Já para os sedimentos do Ribeirão das Antas (SA-4, SA-5 e SA-6) verificam-se razões, cujos valores, comparativamente às demais amostras, apresentam-se menos radiogênicos, sendo de 38,411 a 38,660 para a razão  $208\text{Pb}/204\text{Pb}$  (variação de 0,240) e de 18,330 a 18,335 (variação de 0,005) para a razão  $206\text{Pb}/204\text{Pb}$ . Essas assinaturas, caracterizam-se por serem distintas das assinaturas isotópicas de Pb das amostras SAC-2 e SAC-3, provenientes da Represa de Águas Claras, o que possivelmente indica a não influência das fontes antrópicas em U para tais amostras. As amostras SA-4 e SA-5 exibem assinaturas isotópicas de Pb próximas às assinaturas das rochas MTR-06A e MTR-02 estudadas. No entanto, a amostra SA-6 exibe assinatura isotópica  $206\text{Pb}/204\text{Pb}$  menos radiogênica comparada às amostras SA-4 e SA-5, sendo ainda distinta das assinaturas isotópicas de Pb das amostras de rocha, como mostra a Figura 4., indicando, possivelmente, a não influência de fontes geogênicas. Valores menos radiogênicos para as razões isotópicas  $206\text{Pb}/204\text{Pb}$  merecem ser melhor investigados, já que podem revelar indícios de entradas antrópicas em Pb na área estudada.

Utilizando-se os dados de razão  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  obtidos por este estudo e os dados de concentração de U realizados por Souza (2013) para as amostras da Represa de Águas Claras e Ribeirão das Antas, destaca-se no diagrama da Figura 5 o comportamento anômalo em relação à concentração de U, mais precisamente para as amostras SAC-2 (ponto de descarte do lançamento

do efluente tratado pela INB - 4240 mg/kg) e SAC-3 (322 mg/kg) corroborando as constatações advindas da Figura 4.



**Figura 5.** Diagrama  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs concentração de U (mg/kg) para as amostras de sedimentos coletadas na Represa de Águas Claras e Ribeirão das Antas.

Nota-se pela análise da Figura 5 que, apesar da concentração de U para a amostra SAC-3 ser inferior ao da amostra SAC-2 e semelhante à faixa de concentração das demais amostras de sedimentos (SAC-1, SA-5, SA-4 e SA-6), sua assinatura isotópica  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  apresenta um padrão mais próximo ao da assinatura isotópica da amostra SAC-2 (Represa de Águas Claras) quando comparada às assinaturas das amostras pertencentes ao Ribeirão das Antas. Essa semelhança no padrão da assinatura isotópica de Pb das amostras SAC-2 e SAC-3 também pode ser observada no diagrama da Figura 4, onde foi identificado o padrão de Pb uranogênico (enriquecimento em U por atividades antrópicas) para essas amostras. Já a amostra SA-6 que no diagrama da Figura 4 exibe assinatura compatível com influência antrópica, neste gráfico encontra-se praticamente sobreposta ao SA-4 que exibe assinatura radiogênica. A comparação entre os dois diagramas revela que os dados de concentração de U, por si só, não são suficientes para reconhecer o enriquecimento antrópico de U em uma amostra, podendo na maioria das vezes indicar valores mais baixos de concentração, sem revelar, entretanto, a ação antrópica já existente. Já as assinaturas isotópicas de Pb, por sua vez, são capazes de indicar se há ou não uma efetiva contribuição antrópica, independente dos valores de concentração.

Em relação às amostras de sedimentos do Ribeirão das Antas (SA-4, SA-5 e SA-6), é possível observar pela Figura 5 que estas apresentam comportamento distinto ao identificado para as amostras SAC-2 e SAC-3 da Represa de Águas Claras. Esse comportamento distinto pode ser compreendido pela observação dos valores de razões  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , sendo estes menores para as amostras do Ribeirão das Antas e maiores para as amostras da Represa de Águas Claras, onde a influência significativa do U foi evidenciada nas assinaturas isotópicas.

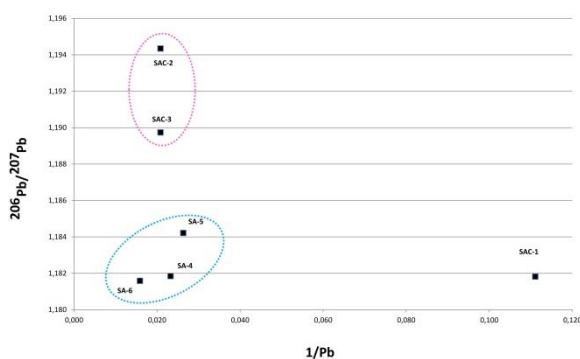
Como a área de estudo sofre a influência natural do U, conforme anomalias radiométricas (Figura 3), bem como a presença de atividades antrópicas em U, é de se esperar para as amostras investigadas uma assinatura mais significativa em Pb radiogênico proveniente dos decaimentos radioativos dos elementos  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$ . Logo, amostras em área de mineralização uranífera que exibem assinaturas com a diminuição do Pb radiogênico, como destacado para as amostras SA-5 e SA-6, podem indicar a possível contribuição de fontes antrópicas em Pb.

A presença de fontes antrópicas em Pb em áreas de mineralização de U, onde o Pb radiogênico, derivado da influência dos elementos U e Th, é característico, acarreta o aumento do Pb primordial na composição das assinaturas de Pb em detrimento ao Pb radiogênico. Na maioria dos casos, a ação antrópica em Pb pode ser devida à presença de fontes ricas em Pb, advindas do uso de fertilizantes em atividades de cultivo, da presença de esgoto, aterros sanitários e/ou de resíduos urbanos e de atividades metalúrgicas que contribuem para o aumento do Pb primordial na assinatura isotópica de Pb das amostras. Nesse sentido, a inclusão de informações sobre o uso e ocupação do solo para a área de influência da região de estudo, principalmente na área do entorno do Ribeirão das Antas, poderá apontar as possíveis fontes ricas em Pb primordial que estariam contribuindo para uma assinatura menos radiogênica das amostras.

Para melhor avaliação do comportamento de amostras que exibem uma assinatura isotópica de Pb menos radiogênico em detrimento ao esperado para o contexto geológico da região, utilizou-se, para maiores esclarecimentos, a razão  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , que exibe os produtos finais estáveis provenientes dos decaimentos radioativos do  $^{238}\text{U}$  e  $^{235}\text{U}$ , respectivamente. Essa razão é muito útil em estudos ambientais para se avaliar a presença de fontes antrópicas. O estudo da razão  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  associado à concentração de Pb presente nas amostras, pode indicar fontes ricas em Pb primordial, como as já citadas. Nesse sentido, plotou-se os dados de razão  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  das amostras de sedimentos em relação ao inverso da concentração de Pb (dados de Souza 2013) para avaliação do comportamento das amostras da Represa de Águas Claras e Ribeirão das Antas (Figura 6).

A análise da Figura 6 permite distinguir o grupo das amostras de sedimentos da Represa de Águas Claras (SAC-2 e SAC-3), que recebe o efluente tratado pela INB, do grupo de amostras do Ribeirão das Antas (SA-6, SA-5 e SA-4). Essa distinção de grupos pode ser caracterizada, segundo a Figura 6, através da associação de razões isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  menores e maiores concentrações de Pb

para as amostras de sedimentos do Ribeirão das Antas em comparação às demais amostras da Represa de Águas Claras. Sendo assim, descarta-se a influência antrópica do U (verificada para as amostras SAC-2 e SAC-3), para as amostras SA-6, SA-4 e SA-5. Assim como observado na Figura 4, a amostra SA-6 foi a que exibiu a menor razão isotópica de Pb, seguida das amostras SA-4 e SA-5 no diagrama da Figura 6. No diagrama apresentado pela Figura 6, é possível verificar que as assinaturas isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  das amostras do Ribeirão das Antas são semelhantes às assinaturas da amostra SAC-1, apesar da diferença de concentração de Pb observada. Considerando que a amostra SAC-1 é reconhecida como amostra de referência, ou seja, influenciada por fontes geogênicas presentes no contexto geológico da região, pode-se dizer que a semelhança de assinaturas isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  sinaliza para o Ribeirão das Antas a presença da fonte geogênica. No entanto, como a Figura 4 apresenta assinaturas isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  distintas para tais amostras comparadas, principalmente para a amostra SA-6, mantêm-se as suspeitas de que no Ribeirão das Antas exista uma mistura de fontes influenciando a composição isotópica das amostras. Ou seja, não está descartada a ação antrópica em Pb para o Ribeirão das Antas e, sim, uma contribuição de fontes responsáveis pela assinatura isotópica.



**Figura 6.** Diagrama  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  vs  $1/\text{Pb}$  para as amostras de sedimentos pertencentes à Represa de Águas Claras e Ribeirão das Antas.

Segundo o relatório da Comissão das Águas (2012), observa-se, em uma área próxima ao ponto à montante do ponto SA-6, a presença de elevadas concentrações de coliformes fecais (ultrapassando limites legais) nas águas do Ribeirão Tamanduá, um dos afluentes do Ribeirão das Antas (Figura 3). A presença de esgoto doméstico não tratado das comunidades rurais da região foi apontada pelo relatório como a provável fonte dos coliformes fecais. Essa informação corrobora as constatações apresentadas por este estudo em relação à amostra SA-6 pertencentes ao Ribeirão das Antas, já que exibiu baixos valores para a razão  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (conforme Figura 6.), sofrendo de fato a influência de fontes ricas em Pb, possivelmente, advindas do

esgoto doméstico não tratado. Essa constatação nos faz pensar na possibilidade de entradas antrópicas em Pb nos afluentes do Ribeirão das Antas, já que a amostra SAC-1 encontra-se localizada à montante do ponto de lançamento do efluente tratado e não sofre influência dos córregos que influenciam o Ribeirão das Antas.

Em relação à amostra SA-5, o diagrama da Figura 6 mostra que essa amostra também sofre a influência da concentração de Pb e que, em comparação à amostra SA-4 essa influência é menor. A existência de um aterro de resíduos urbanos, segundo mapa de amostragem da Comissão das Águas (2012), poderia estar influenciando os afluentes à montante do ponto SA-4 (Figura 3), justificando, à princípio, a contribuição mais significativa da ação antrópica em Pb no ponto SA-4 em relação ao ponto SA-5.

Nota-se pela observação da Figura 6 que a amostra SA-5, comparativamente às demais amostras do Ribeirão das Antas, sofre um discreto aumento da razão  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , indicando que o Pb radiogênico participa de forma mais significativa em sua assinatura isotópica. Já no diagrama da Figura 4, observamos que a amostra SA-5 apresenta em relação à amostra SA-4 discreto aumento na razão  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , indicando maior influência do U. Essa diferença de comportamento das assinaturas isotópicas das amostras SA-4 e SA-5 pode ser explicado com base nas contribuições de Pb radiogênico e Pb primordial presentes nas amostras. Assim sendo, a contribuição em Pb radiogênico é mais significativa para a amostra SA-5 enquanto a contribuição em Pb primordial é mais significativa para a amostra SA-4. Destaca-se, de acordo com a Figura 3, que a existência de uma importante anomalia radiométrica, localizada na margem direita do Ribeirão das Antas, poderia estar influenciando de forma mais expressiva a amostra SA-5 o que explicaria o aumento do Pb radiogênico, comparativamente à amostra SA-4.

#### 4. CONCLUSÕES

O presente estudo isotópico de Pb avaliou o impacto do lançamento do efluente tratado pelo Complexo Minerário Industrial de Poços de Caldas em sedimentos pertencentes à Represa de Águas Claras e Ribeirão das Antas. Na Represa de Águas Claras as assinaturas isotópicas de Pb das amostras analisadas caracterizaram o Pb proveniente de atividade antrópica em urânio. O impacto das atividades do CIPC em sedimentos dessa micro-bacia foi mais significativo no ponto de lançamento do efluente tratado (SAC-2) e menos significativo, porém não menos relevante, no ponto posterior a esse lançamento (SAC-3).



Em relação ao Ribeirão das Antas, não foi caracterizada a contribuição do Pb uranogênico nas assinaturas isotópicas de Pb das amostras investigadas. Entretanto, constatou-se que o esgoto doméstico não tratado e a presença de aterro de resíduo urbano, na área dos afluentes do Ribeirão das Antas, podem ser as principais atividades antrópicas responsáveis pelos indícios de fontes de Pb antrópico, as quais estariam respondendo de forma mais significativa pelas assinaturas isotópicas de Pb das amostras investigadas. Sugere-se que novos estudos isotópicos de Pb sejam feitos nos afluentes do Ribeirão das Antas, a fim de se avaliar a dimensão das atividades antrópicas em detrimento da contribuição proveniente do Pb uranogênico já caracterizado na Represa de Águas Claras e do próprio Pb geogênico característico do contexto geológico da região. Esses estudos poderão reavaliar o comportamento do Pb uranogênico caracterizado na Represa de Águas Claras no impacto direto do Ribeirão das Antas, já que este vem recebendo entradas antrópicas em Pb devido ao lançamento de efluentes domésticos e a existência de áreas de disposição de resíduos sólidos.

Para uma avaliação mais detalhada do impacto causado pelas possíveis atividades antrópicas em U e Pb, sugere-se a utilização dos dados de uso e ocupação do solo, para o reconhecimento e a coleta de amostras em toda área de influência da Represa de Águas Claras, Ribeirão das Antas e do CIPC. O mapeamento da influência de cada atividade antrópica em conjunto com novas análises isotópicas de Pb, permitirá que a assinatura isotópica de Pb das amostras investigadas seja associadas à(s) possível fonte(s) de Pb existentes na área, favorecendo a avaliação do impacto causado por cada atividade antrópica.

## 5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos aos órgãos de fomento CNPq, à FAPEMIG e ao INCT-Acqua pelo apoio financeiro e pela Bolsa DTI recebida pela autora. Ao pesquisador Dr. Francisco Javier Rios (CDTN/CNEN) pela disponibilização das amostras de rocha para análise isotópica.

## 6. REFERÊNCIAS

Comissão das Águas. 2012. Avaliação da qualidade das águas e sedimentos das microbacias de Ribeirão das Antas e do Ribeirão de Caldas no Planalto de Poços de Caldas – Relatório Técnico da Comissão das Águas. 52 pg.

Bollhöfer, A., Chisholm, W., Rosman, K.J.R. 1999. Sampling aerosols for lead isotopes on a global scale. *Analytica Chimica Acta*, v.390, p.227-235.

Cruz, W. B., Peixoto, C. A. M. 1991. A evolução química das águas subterrâneas de Poços de Caldas – MG. *Revista Brasileira de Geociências*, v.21.

Cordani, U.G., Iyer, S.S., Taylor, P.N., Kawashita, K., McCreath, I., 1992. Pb-Pb, Rb-Sr, and K-Ar systematic of the Lagoa Real uranium province (south-central Bahia, Brazil) and the Espinhaço Cycle (ca. 1.5–1.0 Ga). *J. Sout. Amer. Eart. Sci.* 1, 33-46.

Campos, M. *et al.* 2011. Environmental assesment of water from a uranium mine (Caldas, Minas Gerais State, Brazil) in a decommissioning operation. *Environmental Earth Sciences*, 62(4), 857 – 863.

Doe, B.R. 1970. *Lead Isotopes*. Berlin: Springer-Verlag, 137 p.

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*, 18(3), 169-181.

Indústrias Nucleares do Brasil INB. 2003. Mapa Radiométrico do Planalto de Poços de Caldas. Reedição do Mapa Radiométrico da Nuclebrás de 1975. Escala 1:50.000.

Licht, O.A.B. A. 2001. *Geoquímica Multielementar na Gestão Ambiental. Identificação e Caracterização de Províncias Geoquímicas Naturais, Alterações Antrópicas das Paisagens, Áreas Favoráveis à Prospecção Mineral e Regiões de Risco no Estado do Paraná, Brasil*. Tese de Doutorado. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 209p.

Magdaleno, G.B., Ruiz, I.R. 2009. Metodologia Isotópica Pb-Pb no CPGeo-USP. *Boletim de Resumos Expandidos*. In: simpósio 45 anos de geocronologia no Brasil. São Paulo: Instituto de Ciências Exatas. Centro de Pesquisas Geocronológicas – CPGeo.

Nriagu, J. O. 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metal. *Nature*, 338:47-49.

Rodgher, S. *et al.* 2013. Evaluation of surface water quality in aquatic bodies under the influence of uranium mining (MG, Brazil). *Environmental Monitoring and Assesment*, 185(3), 2395-2406.

Souza, D.H. 2010. Aplicação de análise morfométrica – relação declividade vs. Extensão e perfil longitudinal das drenagens – na bacia do Ribeirão das Antas para detecção de deformações neotectônicas no Planalto de Poços de Caldas. *Revista de Geografia*, 27(1), 114-127.

Souza, L. R. 2013. Avaliação da disponibilidade dos metais em sedimentos adjacentes à mina de urânio do planalto de Poços de Caldas, Minas Gerais. *Dissertação de mestrado*. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN). Belo Horizonte. 96p.

Tedeschi, L.R. 2005. Hidrogeoquímica e hidrologia do reservatório na cava da mina Osamu Utsumi do Complexo Mineral-Industrial do Planalto de Poços de Caldas, Caldas, MG. Tese de Mestrado. Ouro Preto, UFOP – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental/Recursos Hídricos, 254p.

Vecchia, A.M.D. 2015. *Investigações Isotópicas de Pb em Águas Subterrâneas e Sedimentos – Província Uranífera de Lagoa Real – (Bahia)*. Tese de Doutorado. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN). Belo Horizonte. 222p.

Vecchia, A.M.D., Rodrigues, P.C.H., Ladeira, A.C.Q., Rios, F.J., 2015. Interpretação de dados isotópicos de Pb em diferentes ambientes investigativos visando o diagnóstico de fontes geogênicas e/ou antrópicas. *Geonomos*. 22(2),77-90.

Vecchia, A.M.D., Rodrigues, P.C.H., Rios, F.J., Ladeira, A.C.Q. 2017. Investigations into Pb isotope signatures in groudwater and sediments in a uranium-mineralized area. *Brazilian Journal of Geology*, 47(1), p.147-158.

Zambetta, P.M.A. 2006. Espécies químicas inorgânicas (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Sn) no sedimento e nos sólidos em suspensão do Rio Corumbataí, SP. 2006.Tese

(Doutorado), Universidade do Estado de São Paulo – USP. São Paulo.