

Caracterização e evolução geoquímica das águas subterrâneas da mina de Candiota (RS), Brasil

Claudio Roisenberg¹, Milton Luiz Laquintinie Formoso², Norberto Dani², Michel Loubet³ & Ezequiel Pozocco⁴

Resumo De forma a avaliar os impactos das atividades de mineração desenvolvidas na Mina de Candiota, maior reserva brasileira de carvão, sobre a qualidade das águas subterrâneas, foram efetuados estudos geoquímicos da água e dos arenitos parálicos da Formação Rio Bonito que constituem o sistema aquífero granular. A modelagem geoquímica indica que, para a maioria dos casos, a água subterrânea é subsaturada em relação ao equilíbrio água-carbonatos e supersaturada em relação ao equilíbrio água-goethita e -caolinita. Os resultados mostraram acidificação e presença de sulfato pouco significativas na água subterrânea. A oxidação natural da pirita ocorre de forma limitada pela entrada restrita de oxigênio no sistema aquífero, sendo responsável pelas correlações positivas verificadas entre sulfato e ferro. O conteúdo de ferro, entretanto, é menor que o valor esperado para a oxidação da pirita na água subterrânea, o que pode ser explicado pela precipitação de oxi-hidróxidos de Fe (por exemplo, goethita). A dissolução de carbonatos (calcita, siderita e ankerita) é um processo importante na neutralização da acidez do meio, controlando a composição química da água subterrânea pelo consumo de prótons e pela solubilização de Ca^{2+} e Mg^{2+} . Em comparação à composição média nas águas superficiais, cálcio e magnésio são significativamente mais empobrecidos que sódio e potássio nas águas subterrâneas, o que pode estar relacionado à adsorção seletiva. Para a correlação cálcio-bicarbonato, verifica-se a provável contribuição de CO_2 atmosférico e de CO_2 contido no solo, bem como da oxidação da matéria orgânica para o acréscimo no conteúdo final de bicarbonato.

Palavras-chave: água subterrânea, hidrogeoquímica, carvão, Mina de Candiota.

Abstract *Characterization and geochemical evolution of groundwater of Candiota mine, RS, Brazil.* In order to evaluate the mining activities influences of Candiota Mine, the largest Brazilian coal reserve, over the groundwater quality, geochemical studies were carried out on water and paralic sandstones of the Rio Bonito Formation, which constitutes a granular aquifers system. Geochemical modeling indicates that for most cases, groundwater is subsaturated in relation to the balance water-carbonates and supersaturated in relation to the balance water-goethite and -kaolinite. The physico-chemical results of the water samples showed little evidence of significant acidification or sulphatisation of groundwater by acid mine drainage of mining activities. A natural but limited pyrite oxidation by the restricted entrance of oxygen in the aquifer system seems to be responsible for the positive correlations between sulphate and iron. However, the iron contents is lower than the expected value from pyrite dissolution which can be explained by the precipitation of Fe-oxi-hydroxides (e.g. goethite). The dissolution of carbonates (calcite, siderite and ankerite) is an important process of the neutralization of acidity, controlling the chemical composition of the groundwater by consuming protons and releasing Ca^{2+} and Mg^{2+} . Relatively to the superficial waters, calcium and magnesium are more significantly depleted than sodium and potassium in the groundwater, probably related to the selective adsorption. For the calcium-bicarbonate correlation, atmospheric and soil CO_2 as well as organic matter oxidation are considered to contribute to the increase in the total content of bicarbonate.

Keywords: groundwater, hydrogeochemistry, coal, Candiota Mine.

INTRODUÇÃO A exposição de rochas e rejeitos de carvão, contendo sulfetos, à ação do intemperismo promove a formação de soluções ácidas responsáveis pelo transporte e distribuição de cátions pesados e contaminação hídrica, o que representa o maior problema ambiental em minas de carvão ativas e abandonadas

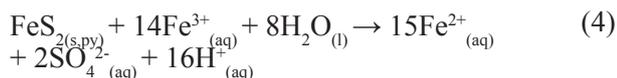
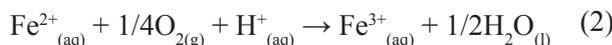
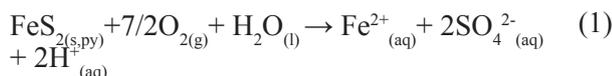
1 - Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, (RS), Brasil. E-mail: claroi@aim.com

2 - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, (RS), Brasil. E-mail: milton.formoso@ufrgs.br; norberto.dani@ufrgs.br

3 - Laboratoire des Mécanismes de Transfert en Géologie (LMTG), CNRS/Université Paul Sabatier, Toulouse, França. E-mail: loubet@lmtg.obs-mip.fr

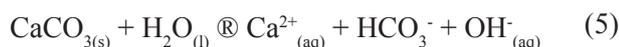
4 - Programa de Iniciação Científica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, (RS), Brasil. E-mail: geoezequiel@yahoo.com.br

no mundo. O complexo processo de oxidação da pirita (FeS₂) pode ser simplificado através das reações 1 a 4 (Garrels & Thompson 1960):



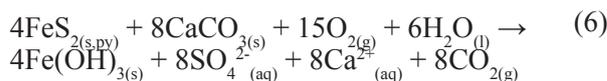
A pirita, assim como outros sulfetos de ferro, quando exposta ao ar e à água, sofre oxidação, produzindo Fe²⁺, SO₄²⁻ e dois prótons [Eq. (1)]. A reação subsequente é a de oxidação de Fe²⁺ a Fe³⁺ [Eq. (2)] que se hidrolisa para formar hidróxido de ferro [Eq. (3)], uma fase pouco solúvel em pH maior que 3,5 e que imprime o aspecto visual comum em áreas de mineração, caracterizado por capas vermelho-alaranjadas que se formam na base dos cursos d'água. Na reação representada pela Eq. (3), três prótons mais são liberados. Assim, para cada mol de pirita, cinco prótons são liberados. Uma vez que um próton é consumido na oxidação de ferro ferroso a férrico, apenas quatro prótons são realmente produzidos. No entanto, as reações definidas nas Eqs. (1) e (2), as quais têm o O₂ como o agente oxidante, não são os únicos mecanismos de oxidação. A pirita pode ser oxidada também pelo ferro férrico [Eq. (4)], o qual controla a taxa de oxidação na reação. Após o processo de oxidação da pirita pelo O₂ [Eq. (1)], que libera ferro ferroso, um ciclo de reação é estabelecido, no qual o ferro férrico produzido [Eq. (2)] é subsequente e reduzido pela pirita, gerando Fe²⁺ e acidez [Eq. (4)].

A neutralização da drenagem ácida é um fator que controla o consumo ou a alteração dos produtos formados na geração de ácidos. A acidez gerada somente reduz significativamente o pH das águas da mina quando excede a alcalinidade do sistema. A dissolução de carbonatos e silicatos modifica a composição química das águas pelo consumo de prótons e liberação de cátions, em particular Ca²⁺, Mg²⁺ e Al³⁺. Um grande número de minerais carbonáticos pode contribuir para a neutralização da acidez, sendo calcita (Eq. 5) e dolomita, os que possuem o maior potencial de neutralização.

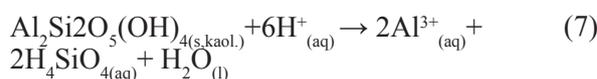


A dissolução de carbonatos que contêm ferro, incluindo ankerita (Ca_{0,5}Fe(x...y)Mg(y...x)CO₃) e siderita magnésiana (Fe(x...y)Mg(...x)CO₃), é um importante processo capaz de neutralizar a acidez porque os prótons são trocados pelo ferro ferroso (Paktunc 1999). A reação geral combinada entre a geração ácida ocasionada pela oxidação da pirita e a neutralização por car-

bonatos de cálcio é descrita conforme a Eq. (6) (Williams et al. 1982):



Na ausência de carbonatos para a solubilização, a hidrólise de silicatos, principalmente silicatos máficos, feldspatos e argilominerais, podem contribuir significativamente para a neutralização de drenagens ácidas. Entretanto, as taxas de solubilização desses minerais são menores que as dos carbonatos, e, portanto, o desequilíbrio químico da interação rocha-água pode ser esperado, quando o tempo de residência é curto. De modo geral, olivina, piroxênio e plagioclásio, por serem silicatos mais instáveis, geram uma neutralização mais efetiva, quando hidrolisados. Não obstante, em águas de mina particularmente agressivas (pH<4), até mesmo argilominerais promovem alguma capacidade de neutralização, como, por exemplo, a caolinita [Eq. (7)] (Banks et al. 1997):



Os aquíferos, de modo geral, são muito menos vulneráveis à poluição que as águas superficiais, devido, principalmente, à lenta circulação das águas subterrâneas e à capacidade de adsorção e troca iônica dos terrenos. Em áreas de mineração de carvão, o potencial de neutralização e o baixo transporte de O₂ em aquíferos são fatores de alta relevância para preservar as águas subterrâneas da contaminação por drenagem ácida de mina. Entretanto, a qualidade desse recurso, uma vez alterada, é de difícil recuperação, podendo a contaminação, em alguns casos, tornar-se irreversível.

A região de Candiota (Fig. 1), maior distrito carbonífero brasileiro, contendo 38% das reservas nacionais e 60% da produção brasileira de carvão, é caracterizada por uma rede de drenagem superficial formada por

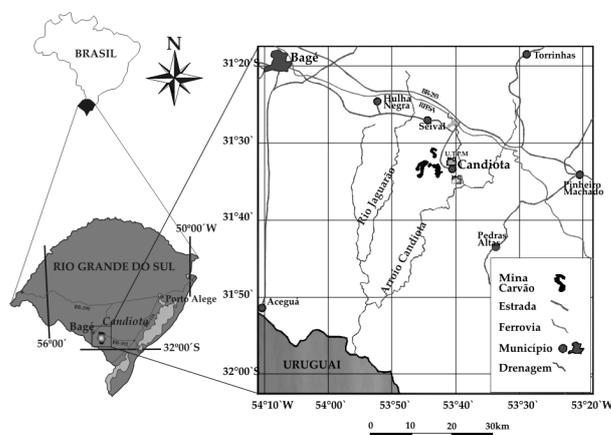


Figura 1 - Mapa de localização, abrangendo a área de estudo (modificado de Migliavacca 2001).

pequenos cursos d'água de baixa potencialidade para o suprimento da demanda hídrica da população e dos empreendimentos agropecuários locais, o que tem sido acentuado pelas baixas precipitações atmosféricas verificadas nos últimos anos. Além disso, as águas superficiais da área apresentam alta degradação da sua qualidade por contaminação a partir da drenagem ácida de mina (Machado *et al.* 1984, Machado 1985, Fiedler 1987, Fiedler & Solari 1988, Martins & Zanella 1987, Streck 2001). Esses aspectos conferem à água subterrânea de Candiota um alto grau de importância como fonte de abastecimento hídrico, o que pode ser comprovado pelo grande número de poços construídos na região.

Apesar do uso crescente das águas subterrâneas e do seu caráter estratégico local, os estudos hidrogeológicos na região de Candiota que avaliam o grau de comprometimento ou a capacidade de conservação natural deste recurso ainda são escassos. O presente trabalho aborda a qualidade da água subterrânea na região de Candiota, determinando as propriedades físico-químicas e a evolução dessas águas. A química da água subterrânea é o resultado da interação da água com o meio sólido. Caso não se conheça o caminho das águas, sempre haverá restrições na interpretação. Portanto, o trabalho define também áreas de recarga e descarga e estima a condutividade hidráulica, fator importante para determinar a capacidade de utilização do aquífero e a velocidade de dissipação de possíveis contaminantes.

DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

Histórico da atividade mineira na região de Candiota Os registros de exploração de carvão mineral na região de Candiota, localizada na porção sudoeste do Estado do Rio Grande do Sul e distante cerca de 400 km da capital Porto Alegre, datam ainda da segunda metade do século XIX, sendo conduzida de maneira artesanal, com o objetivo de abastecer as charqueadas da região. Em 1961, a Companhia Riograndense de Mineração (CRM) iniciou os trabalhos de lavra através do método de corte em espiral na denominada Malha I, abastecendo a Usina Termelétrica Candiota I (20 MW de potência). A extração de carvão na Malha I, com área explorada de 90 ha, foi finalizada em 1974, sem qualquer medida de proteção ou recuperação ambiental. As atividades de lavra na Malha II iniciaram em 1974, com o mesmo método de corte da Malha I, abastecendo as fases A e B da Usina Termelétrica Presidente Médici (UTPME), com potência total de 446 MW. A extração de carvão nesta malha foi encerrada em 1990, com área total de 290 ha. Neste mesmo ano, teve início a lavra da Malha IV e, no final de 1999, a Malha VII, ambas através do método de corte em tiras, permitindo a recuperação concomitante das áreas mineradas. Os dados atualmente disponíveis sobre a Mina de Candiota apontam reservas totais da ordem de 1.420×10^6 t, produzindo cerca de $1,7 \times 10^6$ t de carvão por ano (CRM 2008).

Geologia da Mina de Candiota O carvão da Mina de Candiota pertence à Formação Rio Bonito, uma unidade litoestratigráfica composta pela intercalação

de arenitos, argilitos e carvões depositados em um ambiente parálico (deltaico, estuarino e marinho raso), durante o Permiano inferior (268-258 Ma; Daemon & Marques-Toigo 1991), na porção sudoeste do continente Gondwana, na Bacia do Paraná. Este período foi caracterizado por uma transgressão geral relacionada a uma subida relativa do nível do mar e conseqüente transgressão da linha de costa pontuada por curtos episódios regressivos (Zalan *et al.* 1990). O embasamento cristalino da área é representado por uma seqüência de rochas vulcano-sedimentares intercaladas com granitóides metamorizados em condições de fácies xisto verde a anfibolito inferior pertencentes ao Grupo Porongos (Proterozóico superior), (Goni *et al.* 1962.).

O intervalo estratigráfico da Formação Rio Bonito que ocorre na Mina de Candiota compreende parte de duas seqüências de terceira ordem referidas por Holz (1999) e Holz *et al.* (2002) como seqüência inferior e superior. A seqüência inferior é composta na sua base por depósitos deltaicos e leques aluviais relacionados ao Trato de Sistema de Mar Baixo (TSMB), seguido por depósitos estuarinos e de mar raso do Trato de Sistema Transgressivo (TST) e depósitos de *shoreface* do Trato de Sistema de Mar Alto (TSMA) no topo. A seqüência superior contém depósitos de *shoreface* do TSMB e depósitos de *shoreface* e *offshore* do TST. As principais ocorrências de carvão exploradas na Mina de Candiota, (Camada Superior e Inferior) pertencem ao TST da seqüência inferior, num subsistema de pântano. Estas duas camadas de carvão, cada uma com aproximadamente dois metros de espessura, apresentam continuidades laterais, sendo separadas por uma delgada camada de argilito de um metro de espessura.

Os arenitos que compõem os sistemas aquíferos da área possuem composição detrítica constituída principalmente por quartzarenitos e, subordinadamente, por subarcóseos, de granulação areia média a fina. A assembléia detrítica é composta predominantemente por quartzo monocristalino, com K-feldspato predominando sobre o plagioclásio. Micas (biotita e moscovita), minerais pesados (turmalina, epidoto, zircão e granada), minerais opacos e glauconita compreendem os constituintes menores. Os minerais diagenéticos compreendem caolinita, clorita, pirita microcristalina e siderita envolvidos por ankerita que, por sua vez, é envolvida por calcita poiquilotópica. Esta, no entanto, aparece envolvida por pirita maciva (Ketzer *et al.* 2003). A ocorrência de pirita é bastante comum, aparecendo como constituinte da matéria mineral do carvão e na forma de pirita concrecionária, cimentando os grãos detríticos nos arenitos, bem como no preenchimento de fraturas, ocorrendo frequentemente com a calcita.

O embasamento cristalino é composto pelo Grupo Porongos (Goni *et al.* 1962), sendo constituído por uma seqüência de rochas vulcano-sedimentares intercaladas com granitóides metamorizados em condições de fácies xisto verde a anfibolito inferior. As principais litologias são xistos pelíticos, quartzitos, quartzo-milonitos, metavulcânicas intermediárias a ácidas e granitóides milonitizados. Ocorrem ainda intercalados nesta seqüên-

cia, mármore, metamargas, grafita xistos, metarcóseos e rochas ultramáficas. Toda esta seqüência do Complexo tem sido interpretada como uma associação de bacia de retroarco com fragmentos do embasamento siálico tectonicamente posicionados (Fernandes *et al.* 1993).

AMOSTRAGEM E MÉTODOS ANALÍTICOS As amostras de água subterrânea foram coletadas em dezembro de 2004 (estação mais seca) e maio de 2005 (estação mais úmida e após 3 dias de chuva), nos 14 poços de monitoramento, construídos pela Companhia Riograndense de Mineração em 4 sítios no interior da Mina de Candiota (Fig. 2). Em cada sítio, 3 ou 4 níveis de arenitos são acessados pelos poços, de forma a monitorar os diferentes aquíferos da área relacionados ao Sistema Aquífero Rio Bonito.

A tomada das amostras foram realizadas com o auxílio de amostrador tipo *bailer* de 1 litro, sistematicamente efetuada após o descarte de 3 vezes o volume do *bailer* de água do poço. As amostras de água coletadas para a determinação de cátions foram filtradas com membrana de éster de celulose, 47 mm de diâmetro e 0,22 µm, em suporte (*holder*) de policarbonato, utilizando uma bomba manual, e imediatamente acidificadas no campo em pH < 2,0, pela adição de HNO₃ suprapuro Merck. Amostras de água coletadas para determinações aniônicas e de alcalinidade foram filtradas, mas não acidificadas, enquanto as amostras para a medida de carbono orgânico dissolvido foram filtradas e acidificadas a pH < 2,0 com HCl. Como forma de controle, para cada tipo de determinação, água ultrapura tipo I (resistividade de 18,2 microhoms.cm a 25 °C) foi manuseada no campo como uma amostra.

As medidas de temperatura da água, pH, Eh e condutividade elétrica foram determinadas ainda *in situ* utilizando um medidor multi-parâmetro portátil (Hach, modelo Sension 156), enquanto os demais parâmetros foram determinados no *Laboratoire des Mécanismes de Transfert en Géologie (LMTG)*, CNRS/Université Paul Sabatier/OMP, Toulouse, França. Os cátions dissolvidos foram analisados por espectrometria de absorção atômica (Ca²⁺, Mg²⁺, Fe total, K⁺, Na⁺ - AAS Perkin Elmer 5100ZL) e por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (demais cátions - ICP-MS), enquanto os ânions (Cl⁻, F⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻) foram determinados utilizando cromatografia iônica (IC - equipamento ICS 2000 Dionex). A medida do carbono orgânico dissolvido (COD) foi realizada em equipamento de carbono orgânico total TOC 5000 da marca Shimadzu. A alcalinidade foi medida no centro de Ecologia da UFRGS através do método da volumetria de neutralização.

Foi selecionado o testemunho de sondagem do poço F229, que contém a seqüência sedimentar completa até o embasamento cristalino, para a determinação mineralógica através de microscopia ótica e da técnica de difratometria de raios-X em frações granulométricas menores que 20 e 2 µm, efetuada no difratômetro D5000 Siemens Kristalloflex do Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Geociências da UFRGS. Os quatro níveis de

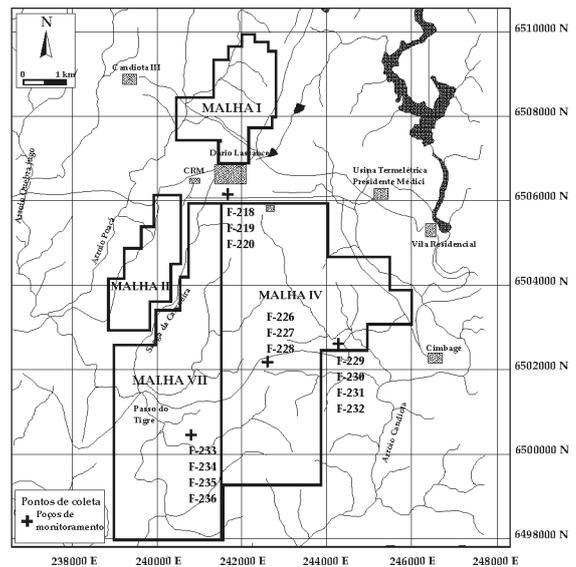


Figura 2 - Mapa de distribuição dos pontos de amostragem de água subterrânea.

arenitos foram amostrados, além de variações na feição dentro destes estratos, totalizando 7 amostras.

Para efetuar o estudo de fluxo das águas subterrâneas, foi elaborado um cadastro com 21 poços rasos na região de Candiota, com cota altimétrica da boca definida com *Global Position System* e medida de nível estático com a utilização de um freatímetro. O mapa piezométrico foi elaborado com o auxílio do programa Surfer (SURFER 2002), utilizando-se as mesmas referências do mapa base (mapa de distribuição dos pontos de amostragem): Córrego Alegre (MG) para o *datum* horizontal e Imbituba (SC) para o *datum* vertical. Os dados foram interpolados pelo método da krigagem, com modelo de variograma linear.

Dentre os 14 poços pertencentes a CRM, 3 poços foram selecionados para a realização do teste de permeabilidade, denominado *Slug Test*. Esse ensaio tem o objetivo de estimar a condutividade hidráulica do aquífero e consiste na elevação artificial no nível estático do poço (nível este previamente medido). Em seguida, é realizada a medição da recuperação do nível estático com o tempo. Os conceitos e a solução teórica foram desenvolvidos por Hvorslev (1951). Os dados dos ensaios foram processados com o auxílio do software *Aquifer Test*, que processa diretamente os dados de tempo *versus* rebaixamento, obtendo um gráfico que fornece uma constante de permeabilidade média para o terreno.

HIDROGEOLOGIA DA ÁREA Ocorrem dois sistemas aquíferos (granular e fraturado) na região de Candiota, distintos em sua gênese e em sua natureza. O sistema granular é composto pelas rochas sedimentares da Bacia do Paraná, mais especificamente pela Formação Rio Bonito, predominando na área de estudo. No contexto regional, a Formação Rio Bonito apresenta duas grandes áreas de recarga e confinamento distintas, situadas respectivamente na Depressão do Rio Jacuí, a

leste, e na Depressão dos Rios Ibicuí – Negro, a oeste, esta última influenciando diretamente a área de estudo.

O sistema fraturado ocorre também em escala significativa na área, representado principalmente pelas rochas do embasamento cristalino. Embora o fluxo subterrâneo no sistema fraturado esteja condicionado à presença de falhas e fraturas, percebe-se claramente a influência das mesmas no sistema granular da área. As linhas de fratura no sistema aquífero granular são potencialmente mais favoráveis à exploração de água pela soma das porosidades primária à secundária, fato que aumenta a permeabilidade nestes sítios.

A hidrogeologia local é amplamente dominada pelo Sistema Aquífero Rio Bonito, onde predominam arenitos finos que constituem aquíferos e, subordinadamente, folhelhos carbonosos com camadas de carvão, constituindo aquíferos. As camadas aquíferas areníticas possuem geometria lenticular, com espessuras que variam de 50cm até 3m. O arcabouço litológico parece separar duas espécies de aquíferos: (1) aquífero freático; (2) aquíferos mais profundos, confinados a semiconfinados.

Do ponto de vista estrutural, os aquíferos estão fragmentados em blocos, com bordas orientadas principalmente nas direções NE e NW, e níveis freáticos desconectados e desnivelados. Os lineamentos são de pequeno a médio porte, com rejeitos modestos, mas que exercem forte controle sobre o fluxo subterrâneo das águas.

A interpretação do mapa piezométrico da área permitiu identificar um fluxo geral no sentido de norte para sudoeste (N – SW), conforme o traçado das linhas equipotenciais e das linhas de fluxo do aquífero freático (Fig. 3). Esse sentido regional é afetado localmente pela convergência das linhas de fluxo em direção aos mananciais superficiais, indicando que o escoamento subterrâneo se processa em direção aos principais cursos de água que drenam a região e que atuam, portanto, como exutórios da descarga natural dos aquíferos. Como verificado na fotointerpretação e a partir da análise de campo, grande parte das drenagens está encaixada nos lineamentos. Fica claro assim que a topografia, associada aos lineamentos, são os principais fatores controladores das áreas de recarga e descarga dos aquíferos. As áreas de recarga se localizam na parte norte da área de estudo, em concordância com as unidades geomorfológicas situadas nas cotas topográficas mais elevadas, e são constituídas principalmente por arenitos ferrificados.

A determinação do sentido de fluxo das águas subterrâneas de Norte para Sudoeste na área de estudo valida, portanto, as locações dos poços de monitoramento construídos pela CRM e utilizados no presente trabalho para avaliar as alterações da qualidade da água ocasionadas pelas atividades de mineração que são desenvolvidas a montante dos pontos de amostragem.

Associado ao sentido do fluxo, fez-se um estudo da condutividade hidráulica do aquífero livre. Os ensaios hidrogeológicos de campo, seguindo o método do *Slug Test*, definiram uma condutividade hidráulica relativamente baixa para o aquífero livre. Valores de condutividade hidráulica obtidos entre $9,36 \times 10^{-5} \text{cm/s}$ e $5,16 \times 10^{-5} \text{cm/s}$ indicam a predominância de terrenos com baixa

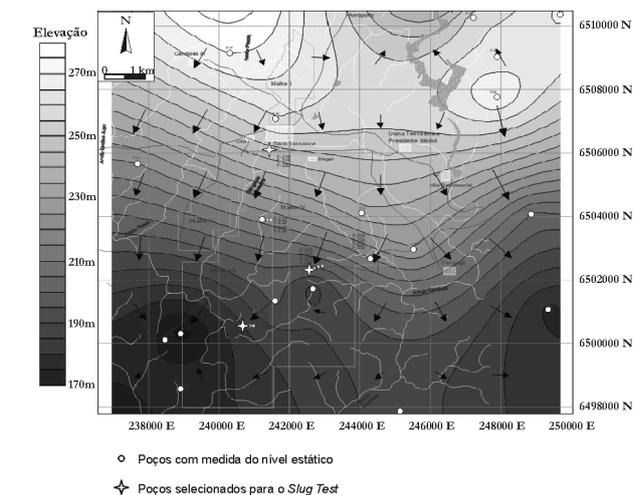


Figura 3 - Mapa piezométrico da área da Mina de Candiota.

permeabilidade, correspondendo às litologias existentes na área, como arenitos finos, siltitos, argilitos, ou arenitos grossos com alto grau de cimentação.

O balanço hídrico calculado para a região de Candiota estima que a recarga dos aquíferos ocorre somente nos meses de junho e julho, com um montante de 22,1 mm anuais, o que corresponde a $22.100 \text{ m}^3/\text{km}^2$ (Tab. 1). O solo permanece saturado apenas de junho a julho, sendo verificado déficit de umidade no restante do ano. Para o cálculo do balanço hídrico, é importante observar que os valores de deflúvio, não disponíveis na estação climatológica de Bagé, foram estimados utilizando um valor de coeficiente de escoamento de 0,4, sugerido por Chow (1964) para solos com características que se enquadram aos verificados na região de Candiota.

DADOS QUÍMICOS DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Os resultados analíticos das águas subterrâneas da região de Candiota mostram uma grande variação composicional, não sendo possível individualizar as características hidroquímicas para cada nível arenítico investigado. Esta observação pode estar relacionada à interconexão por falhas dos diferentes níveis aquíferos, conforme indicado na análise hidrogeológica. No entanto, a análise dos dados físico-químicos das águas, com valores médios, mínimos e máximos apresentados na tabela 2, parece discriminar a existência de dois compartimentos para as águas subterrâneas: (1) água do aquífero freático e (2) água dos níveis aquíferos mais profundos de caráter confinado a semiconfinado. As águas do último compartimento são predominantemente bicarbonatadas cálcico-sódicas, contrastando com os aquíferos freáticos, onde sobressaem os tipos sulfatados cálcico-sódicos (Fig. 4).

É verificado que o pH médio das águas subterrâneas do aquífero freático possui tendência a um domínio ácido ($\text{pH} \cong 5,3$), enquanto o valor médio do pH para as águas dos aquíferos confinados a semiconfinados tende a condições neutras ($\text{pH} \cong 6,1$). Os valores

Tabela 1 - Balanço hídrico para a região de Candiota com médias históricas registradas pela estação climatológica de Bagé.

Mês	PPT (mm)	DEF (mm)	PPTUT (mm)	EV (mm)	PPTUT-EV (mm)	Água no solo (mm)	Água p/ recarga (mm)
Janeiro	115,0	46,0	69,0	161,3	-92,3		
Fevereiro	132,9	53,2	79,7	122,7	-43,0		
Março	123,6	49,4	74,2	118,7	-44,5		
Abril	108,1	43,2	64,9	92,9	-28,0		
Mai	113,3	45,3	68,0	77,6	-9,6		
Junho	126,3	50,5	75,9	65,1	10,7	+10,7	+10,7
Julho	140,9	56,4	84,5	73,1	11,4	+11,4	+11,4
Agosto	123,2	49,3	73,9	86,1	-12,2		
Setembro	149,2	59,7	89,5	93,4	-3,9		
Outubro	130,7	52,3	78,4	118,0	-39,6		
Novembro	112,0	44,8	67,2	134,1	-66,9		
Dezembro	105,4	42,2	63,2	159,8	-96,6		
Ano	1.480,6	592,2	888,4	1.302,8	-92,3		22,1

PPT: precipitação total

DEF*: Deflúvio calculado utilizando coeficiente de escoamento de 0,4 (Chow, 1964)

PPTUT: precipitação total útil

EV: Evaporação

de alcalinidade no aquífero freático, de um modo geral, são baixos (máximo de 14 mg/L de CaCO₃), revelando que as concentrações de CaCO₃ são insuficientes para elevar o pH dessas águas. Já nos aquíferos confinados, os valores de alcalinidade mostram-se mais elevados (máximo de 73 mg/L de CaCO₃), o que acaba sendo refletido pelas condições de pH próximas à neutralidade.

A água da grande maioria dos poços apresenta caráter ligeiramente oxidante, com valores de Eh baixos (Eh ≈ 90 mV). Os valores negativos de Eh, que refletem condições redutoras, apresentam maior incidência na água dos níveis aquíferos mais profundos. Apesar da pequena variação dos valores, é possível observar que as maiores concentrações de carbono orgânico dissolvido ocorrem invariavelmente quando o Eh das águas é negativo.

O sulfato é um parâmetro de destacada importância em águas sob a influência das atividades de mineração de carvão. Este constituinte, no entanto, ocorre em baixas concentrações nas águas subterrâneas da região de Candiota, principalmente nas águas do aquífero freático (3,7 mg/L). Nitrato e cloreto registram baixas concentrações, o que denota a não contaminação das águas subterrâneas da região por tanques sépticos ou por atividades agrícolas relacionadas ao uso de fertilizantes. A constatação de teores de nitrato um pouco mais elevados nas águas do aquífero freático (5,9 mg/L), quando comparados com as do confinado a semiconfinado (1,7 mg/L), sugere a participação do aporte a partir das chuvas da região e a contribuição, em intensidades variadas, da decomposição da matéria orgânica contida nos solos da região.

As concentrações médias de Na, K, Ca e Mg são ligeiramente superiores nas amostras de água dos

poços construídos sobre os aquíferos confinados a semiconfinados que as dos aquíferos livres. Os valores mais elevados de Fe são registrados nas águas captadas nos aquíferos confinados (7,4 mg/L), enquanto, no aquífero livre, as concentrações são significativamente menores, alcançando o máximo de 2 mg/L. O comportamento hidrogeoquímico do ferro nas águas dos aquíferos confinados a semiconfinados é marcado pela correlação positiva com o sulfato. Essa observação, no entanto, não é verificada no aquífero livre, uma vez que as concentrações de ferro nesse compartimento são invariavelmente baixas.

A partir das análises físico-químicas das águas superficiais e subterrâneas da Mina de Candiota, foi realizado um modelamento geoquímico com o programa EQ3/6 (Wolery e Daveler 1992), de sorte a indicar a condição de estabilidade dos minerais comumente observados como precipitados em compartimentos hídricos afetados por atividades de mineração. A condição de estabilidade é determinada pela afinidade de reação (AR), sendo esta definida como:

$$AR (kcal) = 2,303.R.T.SI, \text{ onde} \\ SI = \log (Q/K),$$

Sendo Q o produto de atividade dos íons dissolvidos e K a constante de equilíbrio.

O modelamento geoquímico das águas subterrâneas amostradas nos poços de monitoramento da Mina de Candiota (Tab. 3) aponta, para a maioria das amostras, águas subsaturadas em relação ao equilíbrio água-calcita e -gipso e supersaturadas em relação ao equilíbrio água-goethita, -hematita e -caolinita.

Quanto à potabilidade das águas subterrâneas

Tabela 2 - Resultados obtidos da amostragem: valores mínimos, máximos e médios dos parâmetros físico-químicos.

Parâmetro		Aquífero Livre	Aquíferos Confinados
pH	Mín	4,7	5,0
	Máx	6,5	7,4
	Média	5,3	6,1
Condutividade (µS/cm)	Mín	6,3	10,2
	Máx	136,5	220,0
	Média	51,3	97,8
Alcalinidade	Mín	0,21	0,16
	Máx	14,10	73,40
	Média	5,08	20,02
Ca ²⁺ (mg/L)	Mín	0,97	0,48
	Máx	2,48	17,23
	Média	1,89	6,74
Mg ²⁺ (mg/L)	Mín	0,77	0,47
	Máx	1,57	4,16
	Média	1,21	2,08
Na ⁺ (mg/L)	Mín	1,00	1,78
	Máx	4,70	15,73
	Média	2,81	5,50
K ⁺ (mg/L)	Mín	0,36	0,38
	Máx	2,85	12,43
	Média	1,65	3,69
Al ³⁺ (mg/L)	Mín	0,003	0,003
	Máx	1,429	5,164
	Média	0,218	0,351
Fe ²⁺ (mg/L)	Mín	0,01	0,01
	Máx	2,06	7,43
	Média	0,26	1,53
Mn ²⁺ (mg/L)	Mín	0,01	0,01
	Máx	0,12	0,64
	Média	0,04	0,16
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Mín	0,80	0,80
	Máx	10,11	16,0
	Média	3,71	7,33
NO ₃ ⁻ (mg/L)	Mín	2,84	0,13
	Máx	13,34	8,81
	Média	5,85	1,73
Cl ⁻ (mg/L)	Mín	1,00	0,66
	Máx	5,17	7,74
	Média	2,79	3,97

da região de Candiota, alumínio, ferro e manganês são os constituintes que mais restringem o consumo humano, apresentando, em muitos casos, concentrações acima dos valores máximos permitidos para o consumo humano, estabelecidos pela Portaria n. 518 do Ministério da Saúde (Brasil 2004) e pela Resolução n. 396 do CONAMA (Brasil 2008). Das amostras analisadas, 15% apresentam concentrações de Al acima do valor

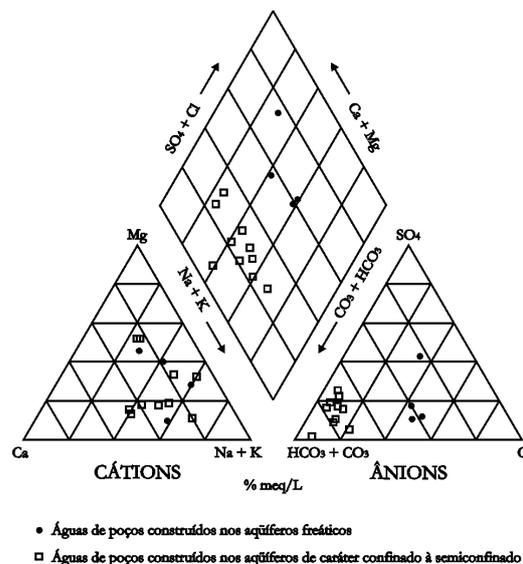


Figura 4 – Diagrama de Piper com classificação química das águas subterrâneas da região de Candiota.

máximo permitido (0,2 mg/L), enquanto Fe e Mn, que possuem um limite de potabilidade de 0,3 e 0,1 mg/L, respectivamente, registram concentrações proibitivas em 43% dos casos. Quando o pH dessas águas é também considerado, o qual possui um intervalo de potabilidade recomendado pela Portaria n. 518 entre 6,0 e 9,5, o percentual de amostras impróprias ao consumo humano sobe para 79%, o que denota o caráter ácido do meio estudado. A comparação entre os resultados analíticos das coletas nas diferentes condições climáticas mostra que existem variações no conteúdo iônico da água, porém, sem alterar suas características referentes à potabilidade. Ou seja, estas variações não alcançam a magnitude de comprometer ou viabilizar o consumo da água numa estação distinta, e as correlações entre íons são conservadas.

MINERALOGIA E QUÍMICA DOS AQUÍFEROS O arcabouço dos arenitos formadores dos aquíferos da região da Mina de Candiota é constituído amplamente por grãos de quartzo monocristalinos, sendo secundária a ocorrência de K-feldspato (principalmente microclínio), o qual domina sobre o plagioclásio. A fábrica é geralmente sustentada pelo cimento autigênico de sílica, por óxidos de ferro e pelas argilas diagenéticas. Pode ocorrer a expressiva presença de pirita maciva que forma concreções de até 15 cm de diâmetro, preenchendo poros nos arenitos. Associada à pirita no preenchimento de poros, é observada a presença de calcita. A porosidade registrada é primária do tipo intergranular, sendo em média da ordem de 10%, podendo atingir até 20%. Secundariamente ocorre microporosidade intragranular, gerada, muitas vezes, por dissolução de feldspatos.

Os difratogramas da fração <20µm (Fig. 5), em

Tabela 3 - Afinidade de reação (AR) das fases minerais mais importantes na definição da carga iônica das águas subterrâneas da Mina de Candiota, obtida através de cálculos de modelamento hidrogeoquímico (EQ3/6 - Wolery & Daveler 1992). $AR(kcal)=2,303.R.T.SI$, onde $SI=\log Q/K$ (Q =produto de atividade; K =constante de equilíbrio). $AR>0$: supersaturação; $AR=0$: saturação; $AR<0$: subsaturação; ND: teores de elementos constituintes não detectados pelo método analítico utilizado.

FASE MINERAL	F220	F219	F218	F228	F227	F226	F232	F231	F229	F233	F234	F235	F236
Alunita	-2,08	-3,96	ND	-9,89	-9,15	-4,83	-2,11	0,82	-6,55	-1,38	-5,03	-8,39	-6,95
Anidrita	-5,35	-5,99	-4,63	-7,43	-7,06	-4,15	-6,43	-6,74	-5,59	-6,25	-4,89	-5,57	-6,17
Barita	-1,90	-1,90	-0,50	0,86	-2,79	-0,52	-1,98	-1,87	-1,70	-1,20	-1,29	-1,88	-2,00
Calcita	-5,93	-6,29	-8,97	-7,22	ND	-6,64	-8,13		-5,91	-8,21	-3,27	-2,11	-3,30
Caolinita	8,02	6,60	-8,57	2,04	0,43	3,17	5,29	5,52	2,67	6,79	5,84	4,25	4,50
Gibbsita	3,53	3,19	-5,00	0,16	-0,91	0,73	2,05	2,31	0,69	2,94	2,08	1,94	1,87
Gipso	-5,04	-5,70	-4,35	-7,14	-6,76	-3,86	-6,13	-6,46	-5,29	-5,96	-4,60	-5,28	-5,88
Goethita	5,45	0,92	-2,29	0,21	-7,81	0,91	-1,75	-0,19	1,89	0,66	0,86	0,80	1,63
Hematita	12,16	3,11	-3,30	1,69	ND	3,10	-2,24	0,90	5,05	2,60	3,00	2,88	4,54

rochas que compõem aquíferos da área de Candiota, indicam a presença de illita/mica, caolinita, quartzo e feldspato para todas as amostras do furo de sondagem F229. Ocasionalmente, identifica-se esmectita, permitindo, neste caso, considerar dois grupos de arenito, que se diferenciam pela relação esmectita/caolinita. O primeiro grupo é caracterizado pelo mais alto conteúdo de caolinita e pela presença pouco marcante à ausência de esmectita. As amostras pertencentes a este grupo (229-1, 229-2, 229-3 e 229-4) correspondem a arenitos mais grossos dentro do perfil e que estão situados a profundidades de 7,4m; 18,5m; 22,5m; 22,8m; respectivamente. As amostras que se destacam pela presença de esmectita em detrimento à caolinita correspondem a siltitos (229-6 e 229-7) e arenitos finos (229-5) que estão a profundidades de 8,8m; 8,9m e 52,7m; respectivamente.

A ocorrência destacada de caolinita em materiais de mais alta permeabilidade reflete o equilíbrio deste mineral com a qualidade ácida do meio, enquanto a esmectita, instável sob essas condições, ocorre de forma rara nesses arenitos. Essas considerações são confirmadas pela presença marcante de esmectita verificada em rochas de baixa permeabilidade, em que a pequena interação sólido/fluido não altera a mineralogia original.

O padrão de difração de raios-X nas frações <2µm (Fig. 5) reitera as observações anteriores, indicando presença de esmectita, caolinita e quartzo em todas as amostras, a exceção do feldspato que está ausente. O desaparecimento do pico da illita, no entanto, sugere a presença de mica detrítica entre as fases minerais identificadas na fração <20µm. A análise por difração da amostra 229-2 realizada sobre a fração <2µm sugere a presença de outras fases minerais, além das citadas anteriormente. Considerando a natureza das amostras, representada por sedimentos contidos em um meio ácido relacionado a processos de oxidação da pirita, e pelas fases minerais é possível inferir a presença de alunogênio ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$), melanterita ($FeSO_4$

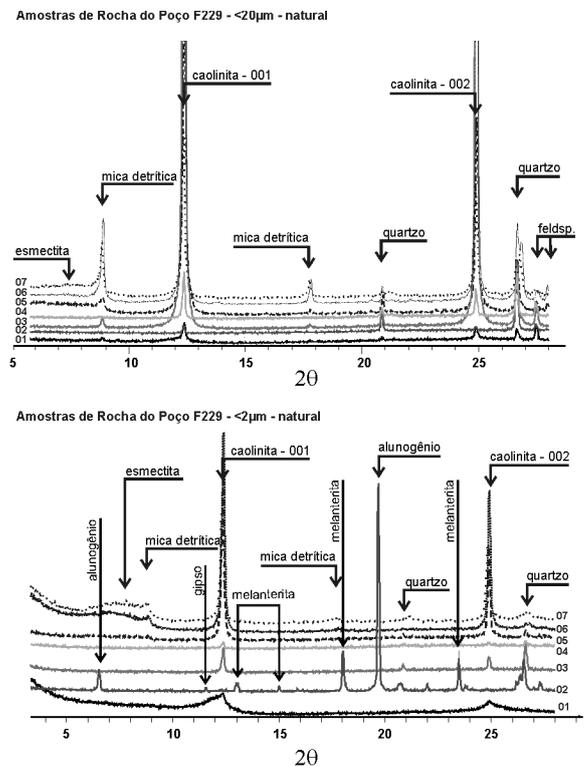


Figura 5 - Difratogramas da fração menor que 20 µm e menor que 2µm das amostras de arenitos e siltitos pertencentes ao furo de sondagem F229.

H_2O) e gipso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$).

GEOQUÍMICA DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS Os valores computados do balanço de carga inorgânica normalizada ($NICB=(\Sigma^+)-(\Sigma^-)/\Sigma^+$) para as amostras de água subterrânea coletadas na região da Mina de Candiota são menores que 10%, o que indica

um bom balanço de carga. Entretanto, os dados do presente estudo divergem significativamente em relação às águas superficiais da região (Martins & Zanella 1987, Streck 2001) e a outros estudos em áreas afetadas pelas atividades de mineração de carvão (Allen *et al.* 1996, Kim & Chon 2001), onde as cargas catiônicas são balanceadas quase que exclusivamente pelo ânion sulfato. No caso das águas subterrâneas amostradas em Candiota, o sulfato está presente, porém, em menor proporção, assim como cloreto e nitrato, prevalecendo o ânion bicarbonato. Em pH mais baixo (pH=4,5), o percentual de bicarbonato é equivalente aos demais ânions. Com o incremento do pH, no entanto, o percentual de bicarbonato aumenta (Fig. 6), principalmente no intervalo de valores entre 6,2 e 7,0. Esse comportamento observado é indicativo do controle de pH sobre o sistema carbonato-bicarbonato.

Esse controle do pH deve ser promovido pelos níveis de pCO_2 originados principalmente pela oxidação da matéria orgânica e pela dissolução de carbonatos. Os resultados da modelagem geoquímica apontam CO_2 como espécie dominante do sistema carbonático (70-98%) para as águas do aquífero freático. As principais fontes de CO_2 para este compartimento são as águas meteóricas com CO_2 dissolvido e o CO_2 contido na zona subsaturada relacionado aos processos de oxidação da matéria orgânica. Já nas águas do aquífero confinado a semiconfinado, HCO_3^- é a espécie principal (57-78%), conforme indicam os resultados da modelagem geoquímica, predominando processos de dissolução de minerais carbonáticos diagenéticos identificados nos arenitos da Formação Rio Bonito (calcita, ankerita e siderita). Em ambos os sistemas hidrodinâmicos, podem ainda ser somados os processos de oxidação parcial da matéria orgânica presente nas camadas de carvão e de folhelho carbonoso.

Em comparação às águas superficiais da região de Candiota, o sulfato e os elementos alcalinos e calco-alcalinos ocorrem em concentrações significativamente menores nas águas subterrâneas estudadas. Dentre essas espécies, Ca e Mg são significativamente mais empobrecidos que Na e K. As concentrações de Al, Fe e Mn nas águas subterrâneas de Candiota são intensamente menores que as das águas superficiais da mina. Por outro lado, o conteúdo de SiO_2 é bastante similar em ambos os compartimentos hídricos.

Variações composicionais entre as águas (superficiais e subterrâneas) da Mina de Candiota estão relacionadas às distintas condições em que os processos de alteração ocorrem e os efeitos que isso promove, especialmente, nos valores de pH e, secundariamente, nos de Eh e nas atividades das espécies químicas. Os aquíferos são caracterizados como um sistema semifechado, com uma acentuada restrição à entrada de O_2 , o que, em última análise, representa uma forte limitante para os processos de oxidação da pirita [Eq. (1)] e subsequente geração ácida. Esta consideração justifica as menores concentrações de sulfato, Fe, Mn e Al, bem como os valores mais altos de pH verificados nas águas subterrâneas de Candiota, em comparação com as águas

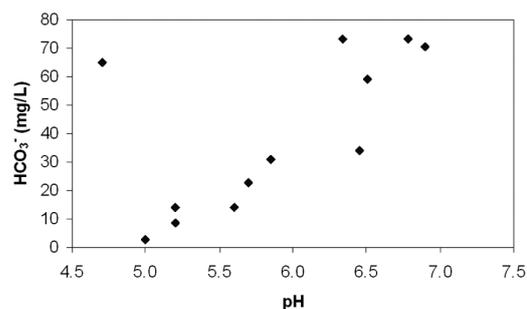


Figura 6 - Diagrama de variação pH versus HCO_3^- nas águas subterrâneas da Mina de Candiota.

superficiais da mina. A decomposição da matéria orgânica do carvão e a dissolução de carbonatos incrementam a pCO_2 do meio, tornando-se significativamente maior que nas condições de superfície, estabilizando o sistema carbonato-bicarbonato.

Além da capacidade de neutralização dos carbonatos, os feldspatos, as micas e os argilominerais exercem tamponamento adicional às soluções ácidas. Esses processos são notadamente importantes nos aquíferos mais profundos confinados a semiconfinados, onde é mais efetiva a interação rocha-água devido ao maior tempo de residência que nos aquíferos freáticos, o que é refletido pelo maior conteúdo iônico dos primeiros.

O processo de dissolução de carbonatos é sugerido pela boa correlação positiva que ocorre entre cálcio, bicarbonato e pH (Fig. 7). A dissolução da calcita [Eq. (5)] resulta numa razão teórica HCO_3^-/Ca^{2+} próxima de 1,5, que é aproximadamente quatro (4) vezes menor que o valor observado nas águas subterrâneas amostradas no presente estudo. A origem do bicarbonato, portanto, não está restrita à dissolução da calcita, exigindo outras fontes, como, por exemplo, a dissolução de CO_2 atmosférico e a decomposição de matéria orgânica.

A calcita possui maior solubilidade em meios ácidos, sendo a correlação positiva do bicarbonato e do cálcio com o pH decorrente de uma condição de subsaturação desse mineral, conforme apontam os resultados da modelagem geoquímica.

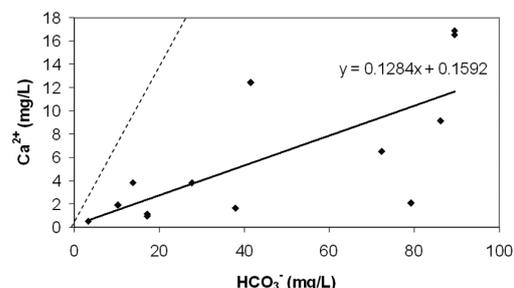


Figura 7 - Bicarbonato versus cálcio nas águas subterrâneas da Mina de Candiota e curva de dissolução da calcita em traçado.

A correlação positiva verificada entre Ca e Mg (Fig. 8) numa razão aproximada Ca/Mg de 2,5 sugere a participação de processos de dissolução de carbonatos ricos em Mg. Análises realizadas em carbonatos de arenitos de *shoreface* por Ketzer *et al.* (2003) indicam uma proporção $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ da ordem de 2,8 para ankeritas e de 0,05 a 20 para sideritas, o que pode explicar, a partir da dissolução destes minerais, as altas concentrações de Mg e sua correlação com Ca nas águas estudadas.

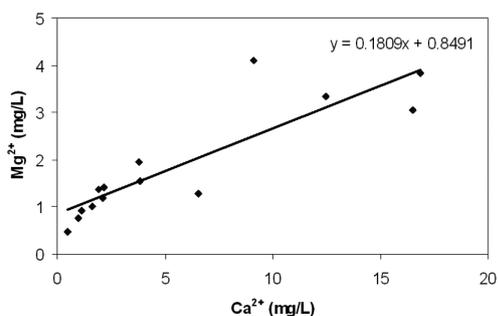


Figura 8 - Diagrama de variação cálcio versus magnésio nas águas subterrâneas da Mina de Candiota.

A correlação significativa entre sulfato e ferro verificada nas águas subterrâneas amostradas indica que, mesmo de forma restrita, a oxidação da pirita é um processo que ocorre neste meio, especialmente nos aquíferos confinados a semiconfinados. Portanto, considerando que o sulfato presente em solução é resultado da oxidação da pirita, seria esperado que a concentração molar do ferro representaria, pelo menos, metade da molaridade do sulfato. No diagrama da figura 9, no qual é registrada a variação da concentração de sulfato versus ferro total nas águas subterrâneas de Candiota, é possível constatar que o ferro representa cerca de 1/3 do valor esperado ou ainda, em muitos casos, quantidades menores que esta. O déficit de ferro em solução sugere a ocorrência de precipitados, o que é suportada pelos resultados da modelagem geoquímica que apontam supersaturação de fases de óxido de ferro (goethita). Não obstante, a análise petrográfica das amostras dos arenitos formadores dos aquíferos indicou a presença de óxidos de ferro.

Outro processo importante no controle da química das águas subterrâneas de Candiota é a adsorção de cátions por argilominerais e pela matéria orgânica. Conforme indicado anteriormente, na comparação entre as águas subterrâneas e superficiais da Mina de Candiota, os resultados analíticos mostraram que Ca e Mg são significativamente mais empobrecidos que Na e K. Essa observação está de acordo com a adsorção seletiva de cátions ($\text{Ca} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Na}$) (Deutsch 1997). O fenômeno da adsorção parece ser muito mais efetivo nos aquíferos devido às suas condições de pH próximas da neutralidade que nas águas superficiais, onde predomina a natureza ácida do meio.

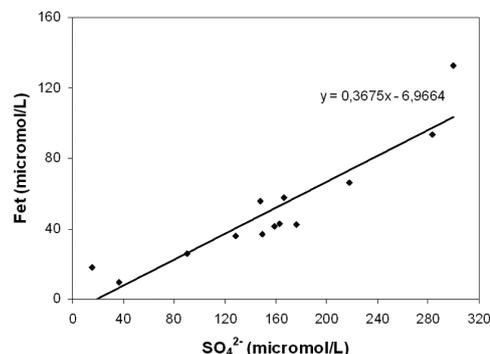


Figura 9 - Diagrama de variação sulfato versus ferro total nas águas subterrâneas da Mina de Candiota.

CONCLUSÕES O conteúdo químico final das águas subterrâneas da Mina de Candiota é controlado pela interação de diversos fatores: (i) quantidade e transporte do oxigênio atmosférico nos aquíferos que limitam as taxas de oxidação da pirita, (ii) presença de minerais que neutralizam as soluções ácidas geradas, (iii) formação de precipitados que removem cátions da solução, (iv) adsorção de cátions por argilominerais, óxidos e pela matéria orgânica.

A pirita é bastante comum nas rochas sedimentares pertencentes à Formação Rio Bonito, fazendo parte da assembléia mineral do carvão, bem como cimentando, sob a forma concrecionária, os grãos detríticos dos arenitos ou preenchendo fraturas. Os processos de oxidação deste mineral, entretanto, são limitados nas águas subterrâneas pelo restrito aporte de oxigênio.

Associada à pirita ocorrem calcita (mais abundante), ankerita e siderita que sofrem processos de dissolução, originando o conteúdo de Ca e Mg nas águas estudadas. Da dissolução de carbonatos, deriva a maioria dos íons bicarbonato nestas águas, o que confere a capacidade de neutralização das soluções ácidas geradas. A hidrólise de silicatos também contribui para tornar o pH das águas subterrâneas próximas da neutralidade.

A remoção de cátions da solução através da formação de precipitados ou pela adsorção em argilominerais e/ou matéria orgânica justificam a carência do ferro e dos elementos cálcico-alcálicos (Ca e Mg). No caso do ferro, a modelagem geoquímica aponta supersaturação de goethita, enquanto para Ca e Mg, que ocorrem significativamente mais empobrecidos que Na e K, a adsorção seletiva parece responder por este comportamento.

Agradecimentos O presente trabalho reporta os resultados do projeto fomentado pelo Edital Universal do CNPq n.º 472766/2003-1. A equipe agradece a essa agência de fomento pela concessão de auxílio à pesquisa e a Companhia Riograndense de Mineração (CRM), na pessoa do Eng Edson Aguiar, pelo apoio logístico para os trabalhos de campo e pelo acesso à litoteca em Candiota para a descrição e coleta de amostras de rocha dos testemunhos de sondagem.

Referências

- Allen S.K., Allen J.M., Lucas S. 1996. Concentration of contaminants in surface water samples collected in west-central Indiana impacted by acid mine drainage. *Environ. Geol.*, **27**:34-37.
- Banks D., Younger P.L., Arnesen R., Iversen E.R., Banks S. 1997. Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly. *Environ. Geol.*, **32**:157-174.
- BRASIL. Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância Sanitária. 2004. *Portaria n. 518, de 25 de março de 2004*. Disponível em http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_518_2004.pdf. Acessado em 26 set 2006.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente. 2008. *Resolução n. 396, de 03 de abril de 2008*. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>. Acessado em 18 jun 2008.
- Chow V.T. 1964. *Handbook of applied hydrology*. New York, McGraw-Hill, 1400p.
- COMPANHIA RIOGRANDENSE DE MINERAÇÃO (CRM) 2008. *Carvão, Jazida de Candiota*. Disponível em http://www.crm.gov.br/hypervisual/carvao/carvao_candiota.php?secao=carvao. Acessado em 25 out 2008.
- Daemon R.F. & Marques-Toigo M. 1991. An integrated biostratigraphic column for the Paraná Basin, Brazil. In: International Congress of Carboniferous-Permian Stratigraphy and Geology, 12, Buenos Aires, *Resumos*, p.25.
- Deutsch W.J. 1997. *Groundwater Geochemistry: fundamentals and applications to contamination*. New York, Lewis, 221p.
- Fernandes L.F.D., Tommasi A., Porcher C.C., Menegat R., Koester E. 1993. Zona de Cisalhamento Transcorrente Dorsal de Canguçu: caracterização e importância na compartimentação tectônica do Cinturão Dom Feliciano. *Rev. Bras. Geoc.*, **23**:1-10.
- Fiedler H.D. 1987. *Caracterização do carvão em Candiota e implicações ambientais do seu processamento*. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 156p.
- Fiedler H. & Solari J. 1988. Caracterização do impacto ambiental da mina de Candiota sobre as águas superficiais da região. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios de Hidrometalurgia, São Paulo, *Anais*, **13**:483-498.
- Garrels R.M. & Thompson M.E. 1960. Oxidation of pyrite by iron sulfate solutions. *Am. J. Sci.*, **259**:57-67.
- Goni J.C., Goso H., Issler R.S. 1962. Estratigrafia e Geologia econômica do Pré-cambriano e Eo-paleozóico uruguaio e sul-riograndense. *Boletim da Escola de Geologia, UFRGS*, **3**:1-105.
- Holz M. 1999. Early Permian sequence stratigraphy and the palaeogeographic evolution of the Paraná Basin in southernmost Brazil. *J. African Earth Sci.*, **29**:51-61.
- Holz M., Kalkreuth W., Banerjee I. 2002. Sequence stratigraphy of paralic coal-bearing strata: an overview. *Int. J. Coal Geol.*, **48**:147-179.
- Hvorslev M. 1951. Time lag and soil permeability in groundwater observations. *Bull. U. S. Army Engineers Waterways Experiment Station, Vicksburg*, **36**:50.
- Ketzer J.M., Holz M., Morad S., Al-Aasm S. 2003. Sequence stratigraphic distribution alterations in coal-bearing, paralic sandstones: evidence from the Rio Bonito Formation (early Permian), southern Brazil. *Sedimentology*, **50**:855-877.
- Kim J.Y. & Chon H.T. 2001. Pollution of a water course impacted by acid mine drainage in the Imgok creek of the Gangreung coal field, Korea. *Appl. Geochem.*, **16**:1387-1396.
- Machado J.F.L. 1985. Mineração de carvão: contaminação e vulnerabilidade dos mananciais. In: Simpósio Sul-brasileiro de Geologia, 2, Florianópolis, *Boletim de Resumos Expandidos*, **1**:539-553.
- Machado J.L.F., Peruffo N., Luna J.E.S. 1984. *Projeto de Estudo da Vulnerabilidade à Contaminação dos Mananciais Subterrâneos Decorrente da Extração do Carvão Mineral*. Relatório Final, Porto Alegre, CPRM, 301p.
- Martins A.F. & Zanella R. 1987. Análise de águas de superfície e de profundidade da região de Candiota, RS: determinação da concentração de elementos traços de relevância ambiental, elementos menores e macroatômicos. In: Congresso Brasileiro de Geoquímica, 1, Porto Alegre, *Anais*, **2**:217-223.
- Migliavacca D.M. 2001. *Estudo da precipitação atmosférica na região de Candiota, RS*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 131p.
- Paktunc D. 1999. Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage. *Environ. Geol.*, **39**:103-112.
- Streck C.D. 2001. *Estudo da qualidade das águas superficiais e estimativa dos fluxos de elementos-traço na região de Candiota, RS*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 159p.
- SURFER 2002. *SURFER 8.0: Contouring and 3D surface mapping for scientists and engineers*. New York, Golden Software Inc. 640p.
- Williams E.G., Rose A.W., Parizek R.R., Waters S.A. 1982. *Factors controlling the generation of acid mine drainage*. Final Report on United States Bureau of Mines Research Grant N. G5105086, Pennsylvania, University Park, 265p.
- Wolery T.J. & Daveler S.A. 1992. *EQ3/6, A Computer Program for Reaction Path Modeling of Aqueous Geochemical Systems: Theoretical Manual, User's Guide, and Related Documentation (Version 7.0)*. Livermore, University of California, 246p.
- Zalan P.V., Wolff S., Astolfi M.A.M., Santos V.I., Conceição J.C.J., Appi V.T., Neto E.V.S., Cerqueira J.R., Marques A. 1990. The Paraná Basin, Brazil. In: Leighton M.W., Kolata D.R., Oltz D.F., Eidel J.J. (eds.) *Interior cratonic basins*. Tulsa, AAPG Memoir, **51**:681-708.

Manuscrito ID 11840

Submetido em 22 de julho de 2008

Aceito em 10 de dezembro de 2008

Sistema eletrônico de submissão