

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

**Fluxo anual de cátions e ânions no Complexo alcalino-
carbonatítico de Tapira, Minas Gerais**

TAISE LITHOLDO

Dissertação de Mestrado
apresentada ao Instituto de
Geociências e Ciências Exatas do
Campus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista Júlio
de Mesquita Filho, como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Mestre em Geologia Regional.

Orientador: Prof. Dr. Fabiano Tomazini
da Conceição

Rio Claro – SP
2013

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

**Fluxo anual de cátions e ânions no Complexo alcalino-
carbonatítico de Tapira, Minas Gerais**

TAISE LITHOLDO

Dissertação de Mestrado
apresentada ao Instituto de
Geociências e Ciências Exatas do
Campus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista Júlio
de Mesquita Filho, como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Mestre em Geologia Regional.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Fabiano Tomazini da Conceição

Prof. Dr. Rodrigo Braga Moruzzi

Prof. Dr. Diego de Souza Sardinha

Rio Claro – SP
2013

SUMÁRIO

| | |
|---|-----|
| 1 – INTRODUÇÃO | 054 |
| 2 – ASPECTOS GERAIS DA ÁREA DE ESTUDO | 087 |
| 3 - DEPÓSITOS FOSFATADOS E HISTORICO DO COMPLEXO DE MINERACAO DE TAPIRA | 20 |
| 4 – METODOLOGIA | 32 |
| 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES | 36 |
| 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS | 49 |
| 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 50 |

RESUMO

O fluxo anual de cátions e ânions no complexo alcalino-carbonatítico de Tapira, Minas Gerais, foi avaliado utilizando-se para isso os elementos/compostos maiores como traçadores naturais. Amostras de águas fluviais do Córrego da Mata foram coletadas próximas a sua foz durante 6 meses do ano de 2007. Amostras de águas pluviais foram coletadas usando-se um coletor tipo “bulk” durante todo o ano de 2007. As análises foram realizadas para vários parâmetros físico-químicos e químicos. O balanço geoquímico, efetuado nesta área de estudo utilizando os principais cátions e ânions, apresentou alguns inconvenientes, obtendo-se valores negativos Na, K, Al, HCO_3^- , Cl^- , PO_4^{3-} e NO_3^- . Os demais cátions e ânions obtiveram valores positivos, indicando que há liberação deste para as águas fluviais da bacia do Córrego da Mata pelos processos intempéricos atuantes nas rochas do complexo alcalino-carbonatítico de Tapira.

Palavras chave: Dinâmica química, elementos/compostos, bacia hidrográfica.

1 - INTRODUCAO

A água encontra-se disponível sob diversas formas, sendo uma das substâncias mais comuns e importantes existentes na natureza, cobrindo cerca de 70% da superfície terrestre. Entretanto, a água doce representa apenas 2,5% do total de água na natureza, sendo que os 97,5% restantes encontram-se nos oceanos e mares salgados (Porto, 1991). Desse total (2,5%), somente 0,3% representa a água doce explorável sob o ponto de vista tecnológico e econômico, podendo ser extraída dos lagos, rios e aquíferos, pois a percentagem restante está confinada em lençóis freáticos e aquíferos profundos, nas calotas polares, geleiras, neve permanente e outros reservatórios

Além disso, a crescente complexidade dos processos de desenvolvimento das atividades humanas tem causado progressiva deterioração e impactos sobre os sistemas ecológicos. O ambiente vem sofrendo acentuadas alterações ao longo dos anos, provocadas pelo elevado grau de interferências e dejetos destes processos que ultrapassam sua capacidade de suporte. Locais com elevadas taxas de industrialização apresentam grande emissão de poluentes gasosos e particulados, modificando e alterando a composição química das águas pluviais, causando acidificação dos solos e/ou alteração na qualidade das águas superficiais de uma bacia hidrográfica (Vieira et al., 1988; Danelon & Moreira-Nordemann, 1991; Moreira-Nordemann, 1997; Lara et al., 2001)

Neste contexto, torna-se fundamental considerar a disponibilidade de água e os problemas relacionados à sua quantidade (escassez, estiagens e cheias) e qualidade (contaminação dos recursos hídricos) de forma a conhecer e estudar as condições dos recursos hídricos e suas interações com os demais recursos em uma região. Para tanto, tornou-se necessário encontrar uma unidade básica onde todos os componentes da paisagem (atmosfera, biosfera, litosfera e hidrosfera) interagissem, adotando-se, assim, a bacia hidrográfica como unidade de estudo e planejamento, podendo citar vários exemplos na literatura da realização de diagnósticos ambientais em bacias hidrográficas com diferentes abordagens (Conceição & Bonotto, 2002 e 2004).

O material dissolvido e em suspensão nas águas continentais em regiões não poluídas tem sido investigado para se encontrar a natureza e composição do material transportado pelos rios para os oceanos (Barth, 1961; Gibbs, 1972). A deposição seca (aerossóis) e úmida (água de chuva) são reconhecidamente as maiores fontes de espécies dissolvidas para os rios (Gibbs, 1972; Stallard & Edmond, 1981; Berner & Berner, 1996). Neste mecanismo, as precipitações promovem a “lavagem” da atmosfera, ou seja, a água reage com gases solúveis tanto durante a condensação (processo chamado “rainout”) quanto na precipitação (lavagem da atmosfera denominada de “washout”) (Berner & Berner, 1996). As espécies dissolvidas contidas nestas fases (deposição seca e úmida) podem ser divididas em três grupos: (a) derivados de aerossóis marinhos; (b) derivados de aerossóis terrestres (poeira de solo e emissões biológicas); (c) derivados de fontes antropogênicas (indústria, agricultura, queima de vegetação e combustíveis fósseis e fertilizantes, entre outras) (Keene et al., 1986; Négre & Roy, 1998).

Sendo assim, é possível estudar a composição química das águas de chuva e, por conseqüência, diagnosticar a composição da atmosfera da área de estudo, pois a água da chuva transporta os materiais sólidos, líquidos e gasosos presentes no ar (Moreira-Nordemann et al., 1997), sendo que o oceano é o fator que mais contribui na modificação da composição química da água de chuva. Logo à medida que há o distanciamento da costa marítima, ocorre o decréscimo de íons essencialmente marítimos nessa água (Vieira et al., 1988). No Brasil, poucos estudos relacionam a variação química das águas superficiais em relação à alteração das rochas e deposição atmosférica (Moreira-Nordemann, 1984; Danelon & Moreira-Nordemann, 1991; Conceição & Bonotto, 2004), dificultado um entendimento completo do ciclo hidrológico e como os problemas ambientais podem afetar a quantidade e qualidade dos cursos d'água que compõem uma bacia hidrográfica.

1.1. Objetivo

Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o fluxo anual de cátions e ânions no Complexo alcalino-carbonatático de Tapira, Minas Gerais, permitindo

comparar a contribuição relativa das águas pluviais e do intemperismo destas rochas em uma área com alta concentração natural de fósforo e metais pesados. Para isso que os seguintes aspectos sejam abordados:

- Aspectos fisiográficos do Complexo alcalino-carbonatítico de Tapira;
- Caracterizar a quantidade e qualidade das águas pluviais e fluviais nesta área no seu gradiente espacial e temporal;
- Inter-relacionar as variáveis de qualidade das águas superficiais com as características das águas pluviais e geológicas desta área, proporcionando uma melhor compreensão dos fluxos anuais de cátions e ânions nesta região.

Outro fato interessante em relação a está projeto é que dentro deste complexo alacalino-carbonatítico localiza-se a maior mineradora de minério de fósforo (apatita) do Brasil, a qual é responsável pela maior produção de fertilizantes fosfatados do país, apresentando uma facilidade muito grande em relação à coleta de dados pluviométricos e fluviométricos, bem como uma boa caracterização climática, geológica e pedológica, sendo sempre de fácil acesso os pontos de coleta.

2 - ASPECTOS GERAIS DA ÁREA DE ESTUDO

O complexo alcalino-carbonatítico de Tapira situa-se no município de Tapira, no oeste do estado de Minas Gerais, pertencente ao Vale do Rio Paranaíba, a aproximadamente 35 km a sudeste da cidade de Araxá (Figura 2.1). Este complexo ocupa a área da bacia hidrográfica do Córrego da Mata e possui uma área de aproximadamente 32,44 km².

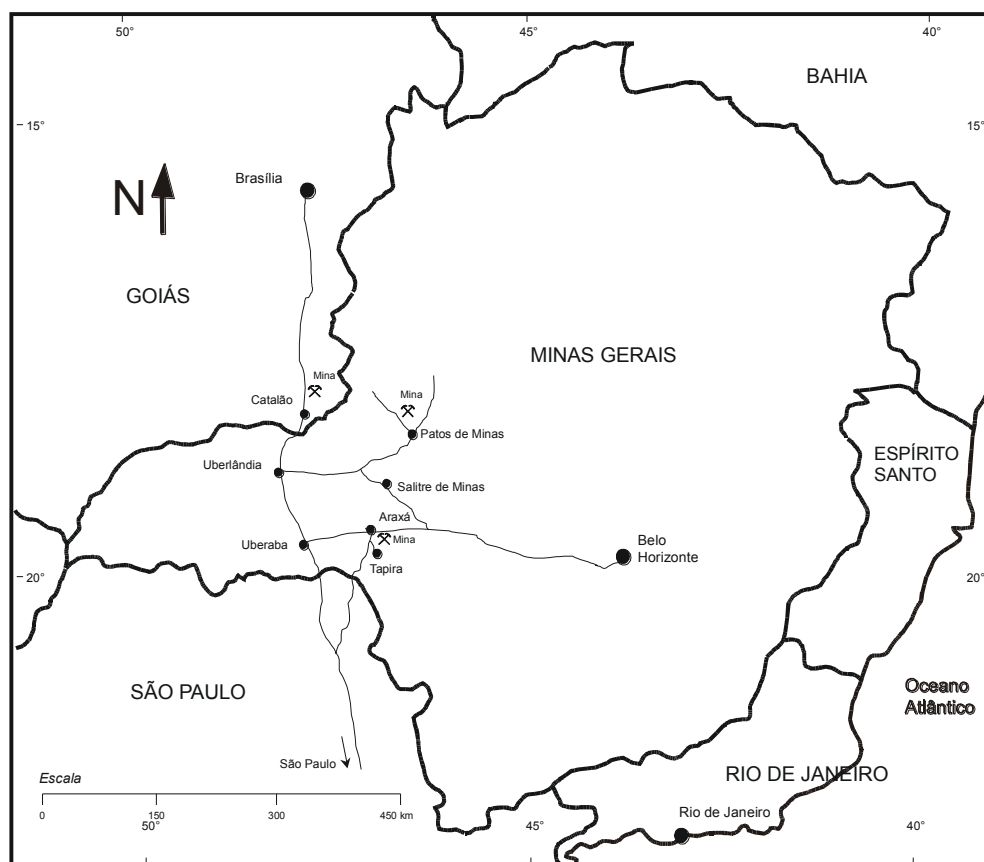


Figura 2.1 – Mapa de localização do município de Tapira (MG) (Fosfertil, 2008).

Este complexo alcalino-carbonatítico é ocupado basicamente por uma mineração que engloba atividades de lavra a céu aberto, beneficiamento do minério, mineroduto e instalações de suporte. Seu principal objetivo é a produção de concentrado fosfático com teor de 35,5% de P_2O_5 a partir do minério com teor de P_2O_5 da ordem de 7,8%. O concentrado produzido se destina ao suprimento do Complexo Industrial de Uberaba para fabricação de

fertilizantes, sendo transportado sob a forma de polpa via mineroduto com extensão de aproximadamente 120 km. A capacidade produtiva atual é de 1.580.000 t/ano de concentrado fosfático.

2.1 – Geologia

A província do Alto Paranaíba (Figura 2.2) é composta por complexos alcalinos-carbonatíticos que ocorrem no sudoeste de Minas Gerais (Serra Negra, Salitre I, Salitre II, Araxá e Tapira) e são resultados do magmatismo ultrapotássico do Cretáceo (Gibson, et al., 1995). Diversos autores relataram esse magmatismo como uma atividade de pluma mantélica que formou kamafugitos, kimberlitos, lamproitos e complexos alcalinos-carbonatíticos e afetou a plataforma brasileira, do fim do jurássico ao terciário inferior e, que teve início, com os derrames basálticos da bacia do Paraná (Herz, 1977; Toyoda et al., 1994; Gibson et al., 1995; Santos & Clayton, 1995; Amaral et al., 1997; Thompson et al., 1998; Brod et al., 2000).

O Complexo alcalino-carbonatítico de Tapira é um perfil de alteração, onde o clima atuou ao longo do tempo, levando ao desenvolvimento de zoneamento mineral vertical com concentração de minerais não alterados. Essas províncias são importantes devido aos seus elevados interesses econômicos, pois são províncias portadoras de carbonatitos enriquecidas de fosfato (apatita), nióbio (pirocloro, sendo o Brasil é o maior produtor mundial) e titânio (ilmenita, perovskita, anatásio, titanita, rutilo e leucoxênio).

Em Tapira, as rochas encaixantes são pertencentes ao Grupo Canastra de idade Pré-cambriana (Hasui & Cordani, 1968). Ulbrich & Gomes (1981) atribuem a atividade alcalina variando entre 70 e 128 milhões de anos para os maciços e ocorrências da faixa de Minas Gerais - Goiás. A faixa de Minas Gerais - Goiás é dividida em duas províncias pluto-vulcânicas de natureza ultrabásica alcalina e carbonatítica com idade Neocretácia (DNPM, 1984). Segundo Hasui & Cordani (1968), as rochas de Tapira, apresentaram uma idade de 70 milhões de anos (através da biotita), determinada pelo método K/Ar.

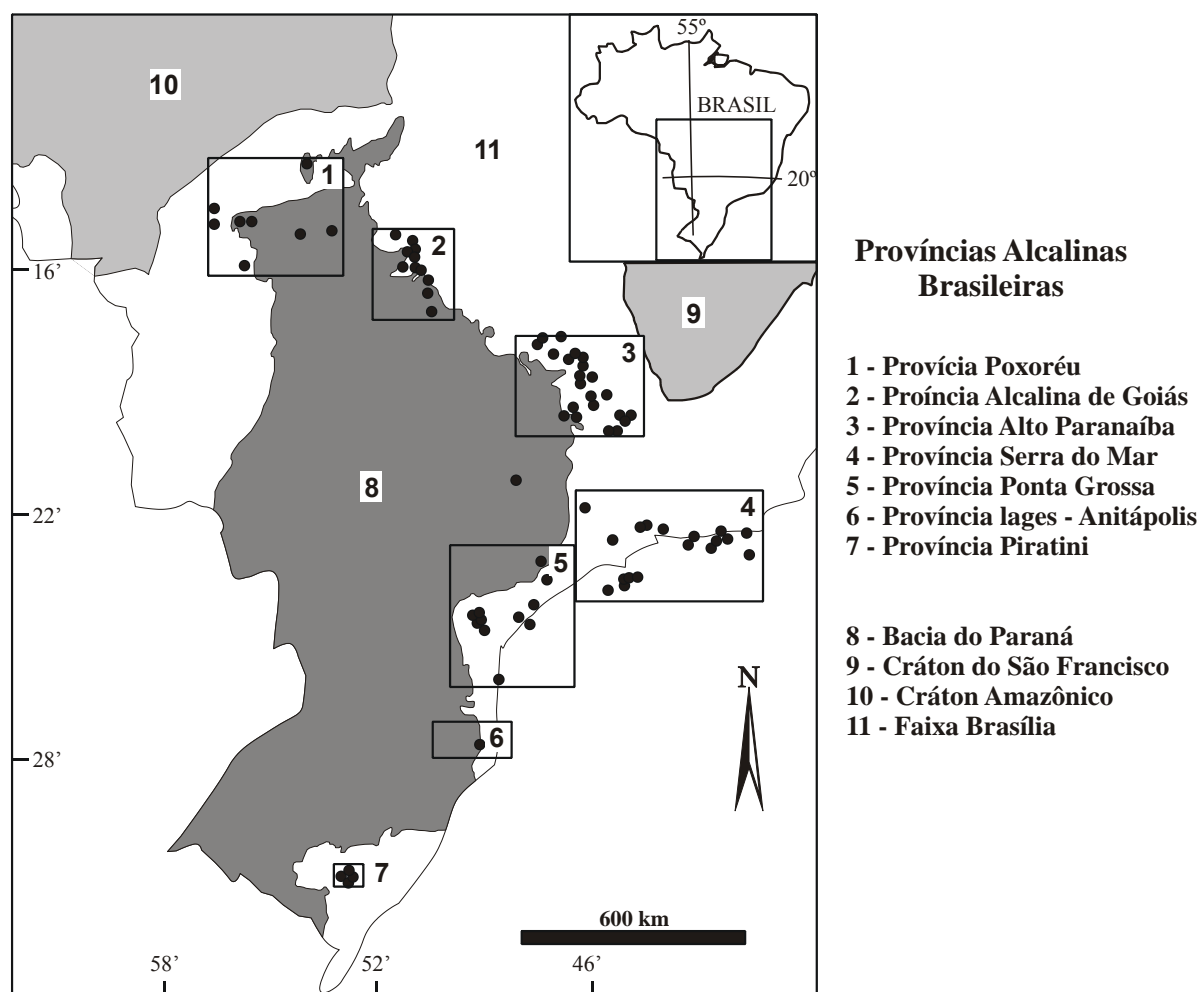


Figura 2.2 – Distribuição dos complexos alcalinos no Brasil (modificado de Ulbrich & Gomes, 1981).

A intrusão de Tapira é associada à presença de sucessivos pulsos magmáticos, estes causando inclusive um típico zoneamento de ordem litológica, onde as rochas ultrabásicas ocupam suas bordas e os carbonatitos e as rochas hidrotermais sua parte central. A Figura 2.3 representa o domo de Tapira, que possui uma forma elíptica com eixos principais de 7,4 km (na direção NE) por 6 km (na direção WNW), com raros afloramentos.

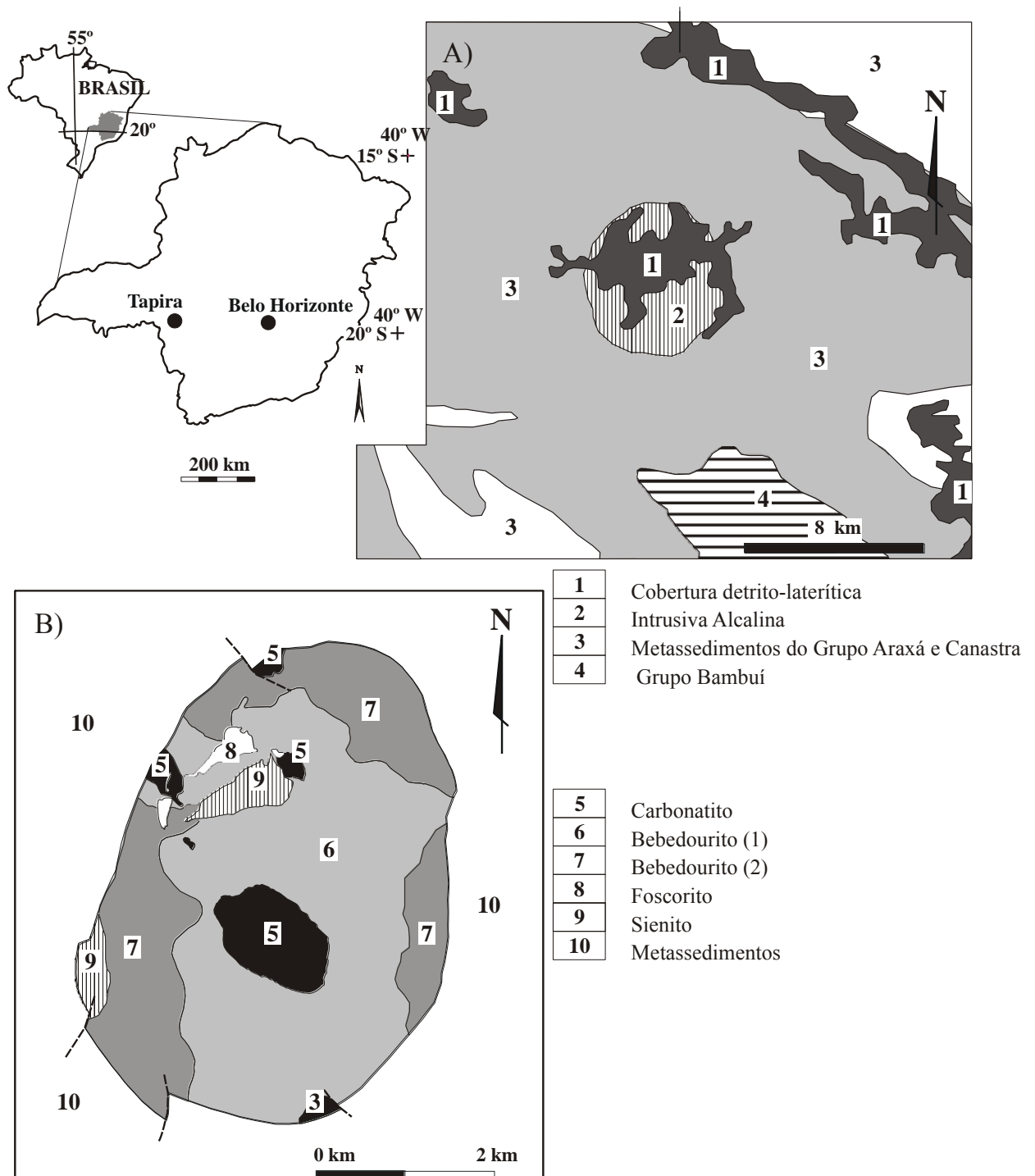


Figura 2.3 – Mapa geológico do domo de Tapira (Fosfertil, 2008).

As unidades geológicas do Complexo de Tapira eram definidas como rochas ultrabásicas com predomínio do piroxenito (80%) e dunitos (10%). As rochas alcalinas representavam 5% do total de rochas existentes em Tapira, e

podiam ser divididas em sienitos (50%) e traquitos (50%). Finalmente, silexitos (70%), carbonatitos (20%) e lamprófiros (10%) eram os responsáveis pelos 5% restantes das rochas do Complexo de Tapira. Porém, com os trabalhos desenvolvidos por Brod et al. (2005), a Fosfertil definiu por agrupar em série bebedourítica as litologias designadas anteriormente por piroxenitos e dunitos. Também se alteraram os termos foscoritos e carbonatitos para série foscorítica e série carbonatítica, respectivamente. As Tabelas 2.1 e 2.2 apresentam as características das antigas e novas classificações, respectivamente.

Tabela 2.1 – Antigas litologias utilizadas no Complexo de Tapira (Fosfertil, 2008).

| Litologia | Descrição |
|-------------------------|---|
| Cobertura | Solo, saprolito, aloterito, isalterito ou qualquer material estéril em relação a mineralização de fosfato. |
| Piroxenito | Em geral, inclui qualquer litotipo que contenha mais de 50% de piroxênio. |
| Foscorito | Foscorito, nelsonito, apatitito e magnetitito. Abrange também piroxenito silicificado que contenha 0-30% piroxênio. |
| Carbonatito | Abrange os tipos carbonatito-Ca (sövito) e carbonatito-Mg (beforsito). |
| Flogopitito | Glimerito, lamprófiro e picrito, ou qualquer amostra que apresente mais de 40% de flogopita/vermiculita na composição da rocha. |
| Sienito | Sienito, traquito, melteigito e outras rochas ácidas. Abrange qualquer amostra cuja descrição apresente mais de 50% de feldspato. |
| Dunito | Peridotito ou qualquer litologia de grão fino que contenha mais de 50% de olivina. |
| Silexito | Litotipos ricos em sílica e com teores < 3% para P ₂ O ₅ , TiO ₂ e CaO. |
| Fenito | Litotipo que evidencie a mistura de rochas de características distintas, como sienito e piroxenito ou sienito e foscorito. Inclui lusitanito e malignito com feldspato. |
| Rocha encaixante | Quartzito, xisto e filito, dentre outras litologias externas as domo alcalino. |

Tabela 2.2 – Novas litologias utilizadas no Complexo de Tapira (Fosfertil, 2008).

| Litologia | Descrição |
|----------------------------|---|
| Caapeamento | Materiais estéreis (não mineralizados) em fosfato e/ou titânio que inclui solo, turfa, canga e laterita. |
| Série Bebedourítica | Grupo de rochas silicáticas que inclui piroxenito, diopsidito, bebedourito, perovskitito, piroxenito micáceo, piroxenito silicificado e flogopitito. |
| Série Foscorítica | Grupo de rochas constituídas foscorito, nelsonito, apatitito e magnetitito. |
| Série Carbonatítica | Abrange os tipos carbonatito-Ca (sövito) e carbonatito-Mg (beforsito). |
| Sienito | Rochas silicáticas ácidas ricas em feldspatos, como sienito e traquito. |
| Dunito | Rochas silicáticas básicas ricas em olivina, como peridotito, picrito, dunito e wherlito. |
| Silexito | Rochas ricas em sílex ou quartzo de consistência em geral bastante compacta. |
| Fenito | Litotipo que evidencie a mistura de rochas de características distintas, como sienito e piroxenito ou sienito e foscorito. Inclui lusitanito e malignito com feldspato. |
| Outros | Quaisquer tipos de rocha como feldspatoidito, milonito, anfíbolito, serpentinito, dentre outras, que não se encaixem em nenhum dos grupos supracitados. |
| Rocha Encaixante | Quartzito, xisto e filito, dentre outras litologias externas as domo alcalino. |

Os minérios de fosfato, titânio e nióbio de Tapira foram concentrados através de processos supergênicos, que deram origem ao espesso manto laterítico (Figura 2.4), que cobre a chaminé. Nestes processos, os mecanismos de subtração predominam e, por meio deles, há a lixiviação dos elementos mais móveis, tendo como resultado uma acumulação residual relativa dos menos móveis. Os íons Ca, Mg, Na e K são lixiviados enquanto que Al_2O_3 , Fe_2O_3 e outros óxidos de composição semelhante são relativamente concentrados.



Figura 2.4 – Perfil de alteração do Complexo de Tapira (cada bancada possui 10 m).

Em função de características mineralógicas, químicas e petrográficas verificadas nos estudos realizados na pesquisa mineral pela Fosfertil, o manto de intemperismo foi subdividido em 5 (cinco) zonas e confirmada pelos estudos de Conceição & Bonotto (2006):

- Cobertura: Constituído por material argiloso de cor vermelha escura com ou sem pisolitos lateríticos e as argilas são do tipo caolinita e esmectita. Outros constituintes minerais encontrados são: goethita, quartzo, anatásio, fosfatos aluminosos da família da crandalita e florencita.

- Aloterito: Material sotoposto a cobertura superficial. Fisicamente, este intervalo é caracterizado por: diminuição do volume original da rocha mãe, destruição progressiva das feições de sustentação da estrutura da rocha e abundância do conteúdo de argila. A característica química marcante deste intervalo é controlada pelos teores de P_2O_5 , CaO e MgO menores 5%, 1,5% e

1,5%, respectivamente, e por uma relação $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 < 1$. A principal característica física é sua coloração amarela claro associada a oxi-hidróxidos de ferro e pela sua constituição argilosa.

- Isoalterita: O intervalo isalterítico posiciona-se imediatamente abaixo do aloterítico e é definido pelos teores de $\text{CaO} > 1\%$ e $\text{MgO} < 5\%$ e também por uma relação $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 > 1$. Este último parâmetro identifica uma zona onde as apatitas perderam parte do Ca, mas ainda preservam sua identidade, diferente do intervalo aloterítico (ausência de apatitas), tendo todo fósforo se fixado em minerais fosfáticos aluminosos da família das crandalitas. A mineralização de titânio situa-se na interface entre a base do aloterito e o topo do isalterito. Fisicamente, este intervalo se caracteriza por diminuição da densidade da rocha, mas com pouca ou nenhuma redução de volume. Suas características morfológicas herdadas da rocha mãe são ainda visíveis, assim como algumas características químicas e mineralógicas relacionadas aos minerais mais resistentes ao intemperismo que podem ser mantidas ainda que parcialmente.

- Rocha alterada: O intervalo denominado de rocha alterada localiza-se abaixo do horizonte isalterítico, sendo caracterizado pela relação $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 > 1,6$ e $\text{MgO} > 5\%$. Este é o intervalo do manto intempérico onde todas as estruturas da rocha encontram-se ainda preservadas. As características físicas deste intervalo variam conforme a composição da rocha fonte, se for um bebedourito sua cor varia do cinza ao verde claro dependendo do grau de alteração, mas se a rocha fonte for um foscorito sua aparência é praticamente a mesma da rocha fresca, ou seja, uma rocha com as cores pretas, brancas e marrons, derivadas da magnetita, apatita e flogopita/piroxênio, respectivamente. Da mesma forma se comportam os carbonatitos dolomíticos que se apresentam pouco diferenciados da rocha fresca.

- Rocha Fresca: rocha são ou sem nenhum vestígio de alteração das séries bebedouríticas e carbonatíticas que atualmente não estão em processo industrial de concentração, sendo considerado estéril.

2.2 - Clima e hidrologia

O clima da área da bacia é do tipo Aw (classificação de Köppen de 1928), ou seja, clima tropical chuvoso, com chuvas no verão e inverno seco. A temperatura média mensal em quase todos os meses do ano é superior a 18°C, sendo que o mês mais quente ultrapassa os 22°C, enquanto que a precipitação do mês mais chuvoso é vinte vezes superior á do mês mais seco. Quando a massa de ar quente do Pacífico atinge esta região com maior intensidade, ela não permite a entrada de massas de ar polares, fazendo com que as médias das temperaturas mínimas alcancem valores mais elevados entre os meses de junho e julho. A umidade relativa do ar gira ao redor de 78% nos meses mais chuvosos, sendo que os meses de Agosto e Setembro apresentam os valores mais baixos de umidade relativa (50%).

Quanto à distribuição anual de chuvas, o regime é tropical com duas estações bem definidas: de abril a setembro, ocorre o período seco com índices pluviométricos médios de 15 a 140 mm, já de outubro a março, ocorre o período úmido, com índices pluviométricos médios de 119 a 310 mm (Tabela 2.3). As precipitações totais anuais desde 1987 até 2007 (Tabela 2.3) fornecem uma média de 1614 mm de chuva por ano. A Figura 2.5 apresenta o total de chuva de 1987 até 2007, na qual se pode observar que o ano de 1999 apresentou os menores índices de chuvas, ao passo que o ano de 2003 foi o que apresentou o maior índice de chuvas. A Figura 2.6 apresenta a média mensal das chuvas de 1987 até 2007, a qual mostra que o mês de Julho foi o menos chuvoso e o mês de Janeiro foi o mais chuvoso.

Já em relação aos ventos, a maior parte do ano predomina os ventos de direção NE e E da massa estável Tropical Atlântica, com atuações significativas dos ventos de oeste entre os meses de março e junho e alguma participação dos ventos de sudeste de julho a setembro. A velocidade dos ventos em ambas as áreas varia entre 1,5 e 2 m/s, se encontrado os valores mais elevados em meses secos e frios.

Tabela 2.3 – Precipitação mensal em Tapira (MG) entre os anos de 1987 e 2007.

| Ano/Mês | Jan | Fev | Mar | Abr | Mai | Jun | Jul | Ago | Set | Out | Nov | Dez | Total |
|----------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|--------------|
| 1987 | 340 | 144 | 177 | 156 | 32 | 21 | 0 | 4 | 114 | 94 | 194 | 178 | 1.454 |
| 1988 | 227 | 312 | 102 | 174 | 43 | 18 | 0 | 0 | 25 | 205 | 113 | 211 | 1.430 |
| 1989 | 201 | 233 | 90 | 204 | 56 | 11 | 37 | 82 | 114 | 59 | 191 | 314 | 1.592 |
| 1990 | 164 | 90 | 239 | 414 | 69 | 0 | 0 | 52 | 59 | 154 | 130 | 210 | 1.581 |
| 1991 | 542 | 204 | 414 | 236 | 36 | 0 | 0 | 0 | 37 | 186 | 70 | 183 | 1.908 |
| 1992 | 564 | 164 | 178 | 352 | 61 | 0 | 3 | 18 | 175 | 106 | 11 | 268 | 1.900 |
| 1993 | 112 | 112 | 402 | 202 | 18 | 65 | 0 | 39 | 106 | 11 | 130 | 267 | 1.464 |
| 1994 | 402 | 79 | 280 | 93 | 101 | 21 | 6 | 0 | 11 | 132 | 235 | 374 | 1.734 |
| 1995 | 265 | 185 | 280 | 87 | 112 | 402 | 0 | 0 | 84 | 107 | 64 | 325 | 1.911 |
| 1996 | 233 | 202 | 93 | 81 | 352 | 79 | 2 | 28 | 180 | 146 | 290 | 301 | 1.987 |
| 1997 | 617 | 18 | 101 | 85 | 185 | 104 | 5 | 0 | 57 | 145 | 43 | 302 | 1.662 |
| 1998 | 178 | 65 | 21 | 77 | 73 | 93 | 0 | 67 | 14 | 214 | 233 | 225 | 1.260 |
| 1999 | 162 | 0 | 6 | 25 | 18 | 101 | 0 | 0 | 75 | 107 | 241 | 218 | 953 |
| 2000 | 521 | 39 | 0 | 31 | 65 | 21 | 4 | 6 | 132 | 59 | 219 | 114 | 1.211 |
| 2001 | 124 | 106 | 11 | 29 | 0 | 6 | 34 | 27 | 44 | 54 | 111 | 422 | 968 |
| 2002 | 208 | 313 | 132 | 34 | 39 | 0 | 22 | 2 | 56 | 111 | 205 | 287 | 1.409 |
| 2003 | 526 | 130 | 454 | 359 | 111 | 68 | 121 | 37 | 76 | 80 | 140 | 109 | 2.211 |
| 2004 | 368 | 267 | 374 | 111 | 155 | 132 | 41 | 3 | 13 | 140 | 138 | 388 | 2.130 |
| 2005 | 197 | 169 | 253 | 67 | 130 | 235 | 7 | 0 | 41 | 96 | 329 | 294 | 1.818 |
| 2006 | 144 | 112 | 402 | 20 | 37 | 374 | 4 | 41 | 96 | 229 | 126 | 291 | 1.876 |
| 2007 | 423 | 149 | 50 | 104 | 18 | 0 | 19 | 0 | 14 | 73 | 218 | 362 | 1.430 |
| Média | 310 | 147 | 193 | 140 | 81 | 83 | 15 | 19 | 73 | 119 | 163 | 269 | 1.614 |

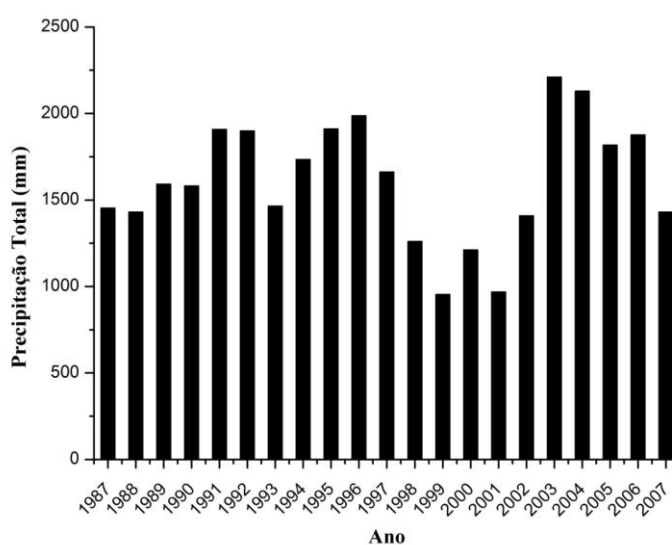


Figura 2.5 – Precipitação total anual em Tapira de 1987 a 2007 (Fosfertil, 2008).

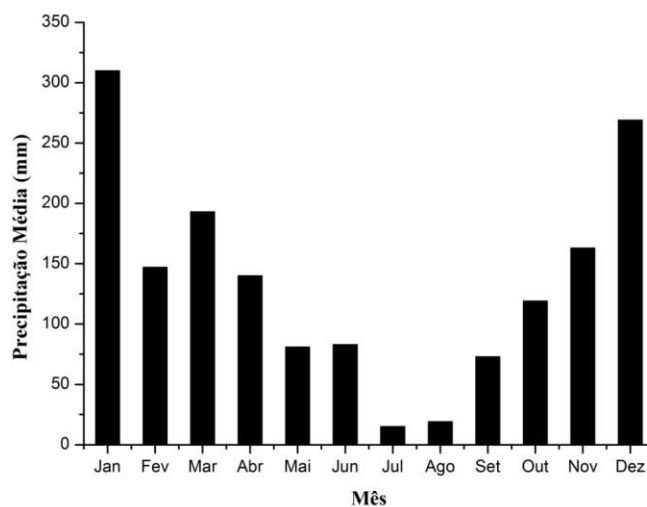


Figura 2.6 – Média mensal de chuvas em Tapira de 1987 a 2007 (Fosfertil, 2008).

A região de Tapira é drenada por águas da Bacia do Prata, mais precisamente por afluentes formadores do Rio Paraná. O padrão regional das drenagens para a área é dendrítico, sendo observada uma leve tendência de controle na direção SW/NE para as drenagens maiores. No entanto, considerando as intrusões do complexo de Tapira, o padrão de drenagem, local ao complexo, é controlado por pequenos falhamentos ou fraturas, obtendo a forma radial anelar, ressaltando a forma dômica do complexo. A vazão média mensal entre 2005 e 2007 (Tabela 2.4) é de $0,24 \text{ m}^3/\text{s}$ para o Córrego da Mata. A vazão média mensal máxima de $0,29 \text{ m}^3/\text{s}$ foi registrada no mês de Março, e a vazão média mensal mínima de $0,20 \text{ m}^3/\text{s}$ sempre ocorreu nos meses de inverno (Figura 2.7).

Tabela 2.4 - Vazão média mensal (m^3/s) no Córrego da Mata (Tapira) entre os anos de 2005 e 2007 (Fosfertil, 2008).

| Ano/Mês | Jan | Fev | Mar | Abr | Mai | Jun | Jul | Ago | Set | Out | Nov | Dez | Total |
|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 2005 | 0,28 | 0,28 | 0,29 | 0,25 | 0,23 | 0,21 | 0,20 | 0,21 | 0,22 | 0,22 | 0,23 | 0,29 | 0,24 |
| 2006 | 0,29 | 0,28 | 0,29 | 0,26 | 0,23 | 0,23 | 0,19 | 0,19 | 0,21 | 0,21 | 0,21 | 0,24 | 0,24 |
| 2007 | 0,27 | 0,27 | 0,29 | 0,25 | 0,23 | 0,22 | 0,19 | 0,20 | 0,22 | 0,21 | 0,22 | 0,26 | 0,24 |
| Média | 0,28 | 0,28 | 0,29 | 0,25 | 0,23 | 0,22 | 0,19 | 0,20 | 0,22 | 0,21 | 0,22 | 0,26 | 0,24 |

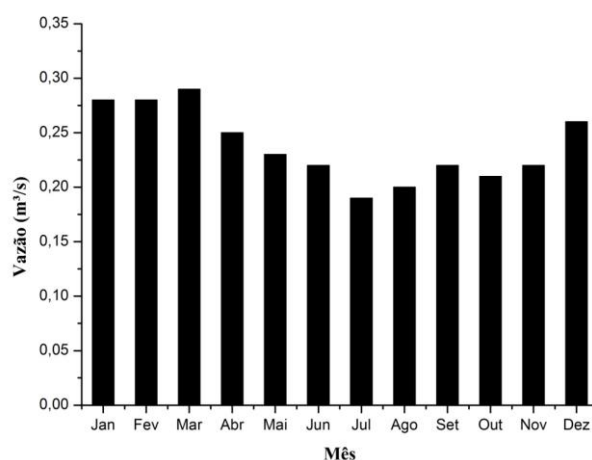


Figura 2.7 – Vazão média mensal do Córrego da Mata (Tapira) entre os anos de 2005 e 2007 (Fosfertil, 2008).

2.3 - Geomorfologia, pedologia e uso e ocupação do solo

Na área de estudo, o relevo suavemente ondulado é modificado pela elevação do complexo de Tapira, que forma um platô com estrutura dômica, com cota em torno de 1.400 m. A preservação dos platôs lateríticos referidos se devem à existência de um anel de quartzitos que circunda os corpos ígneos.

Os solos que recobrem a Bacia do Córrego da Mata são constituídos por Latossolos escuros, Gleissolos, Cambissolos e Neossolos Litólicos. Os Latossolos escuros são derivados das rochas ultramáficas, possuem transições difusas entre os horizontes e textura média, são levemente ácidos e baixos

valores de matéria orgânica e capacidade de troca de iônica. Os Cambissolos são originários do intemperismo sobre rochas ultramáficas, sendo cascalhentos no horizonte A, possuindo textura argilosa a média e alta capacidade de troca iônica. Os Neossolos Litólicos são poucos desenvolvidos e em geral são associados às rochas metassedimentares encaixantes, possuindo baixos valores de capacidade de troca iônica. Os Gleissolos são poucos desenvolvidos, localizam-se sobre sedimentos aluvionais do quaternário, são ácidos, baixos valores de capacidade de troca iônica e alto teor de fósforo.

De maneira geral, o complexo de Tapira mostra-se praticamente desprovido de vegetação natural primitiva, ou seja, o cerrado nativo. As áreas próximas aos setores industriais apresentam vegetação composta somente por gramíneas e em alguns locais, longe das áreas industriais, há intenso reflorestamento com *Eucaliptus spp* para fins energéticos e plantio de espécies exóticas para fins ornamentais. Na área próxima a mina, a vegetação existente destaca os pontos de maior concentração hídrica, dominando espécies herbáceas e gramíneas. Nas regiões que circundam a barragem de rejeito destacam-se pontos com formação de reflorestamento monoculturais associadas a áreas com desorganizadas pastagens.

3 – DEPÓSITOS FOSFATADOS E HISTORICO DO COMPLEXO DE MINERACAO DE TAPIRA

3.1 – Rochas fosfáticas no Brasil e no mundo

Os depósitos de rochas fosfáticas podem ser classificados em:

- depósitos sedimentares;
- depósitos ígneos;
- depósitos biogenéticos.

Os depósitos sedimentares e os depósitos de origem ígnea são os mais importantes do ponto de vista econômico, sendo os depósitos biogenéticos os de menor importância econômica. As reservas de fosfatos sedimentares de origem marinha possuem teor entre 10% e 25% de P_2O_5 e os depósitos ígneos varia de 5% a 20% de P_2O_5 . Os depósitos de origem ígnea são responsáveis por 15 - 20% da produção mundial de rocha fosfática e os de origem sedimentar por 80 - 85%. Os minerais fosfáticos são essencialmente apatíticos com alto teor de flúor e de cloro. As jazidas brasileiras são em geral de origem ígnea com presença acentuada de rocha carbonática e minerais micáceos com baixos teores de P_2O_5 .

A produção mundial de concentrado de rocha fosfática, em 2006, foi estimada em 150 milhões de toneladas. A Tabela 3.1 apresenta a produção e as reservas mundiais de fosfato (DNPM, 2007). Os Estados Unidos (41,5 milhões), Marrocos (24 milhões) e China (20 milhões) respondem por mais de 85% da produção mundial, enquanto o Brasil produz apenas 3,1 % (4,3 milhões) e é o sexto maior produtor do mundo. As reservas totais mundiais são de 35,5 bilhões de toneladas, com o Marrocos (21 bilhões), Estados Unidos (4,2 bilhões) e a África do Sul (2,5 bilhões) representando 78 %, sendo o Brasil a oitava maior reserva com 250 milhões de toneladas (0,8 %) de rocha concentrada (DNPM, 2007).

Tabela 3.1 - Produção e reservas de concentrado de rocha fosfática mundial
(DNPM, 2007).

| Países | Reservas (10⁶ tons) | Produção (10⁶ tons) |
|----------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Brasil | 250 (0,8 %) | 4,3 (3,1 %) |
| China | 1.200 (3,4 %) | 20,0 (14,5 %) |
| Estados Unidos | 4.200 (11,8 %) | 41,5 (30,0 %) |
| Israel | 180 (0,5 %) | 4,1 (3,0 %) |
| Jordânia | 1.700 (4,8 %) | 6,0 (4,3 %) |
| Marrocos | 21.000 (59,2 %) | 24,0 (17,4 %) |
| África do Sul | 2.500 (7,0 %) | 3,0 (2,2 %) |
| Rússia | 1.000 (2,8 %) | 1,1 (8,0 %) |
| Senegal | 160 (0,5 %) | 1,6 (1,2 %) |
| Tunísia | 600 (1,7 %) | 7,8 (5,7 %) |
| Outros países | 2.660 (7,5 %) | 14,7 (10,6 %) |
| Total | 35.472 (100 %) | 138 (100 %) |

Em 2006, as principais reservas brasileiras estão contidas nos estados de Minas Gerais e Goiás (Tabela 3.2), respectivamente nos municípios de Tapira, Patos de Minas e Catalão. A Fosfertil é a empresa que explora as jazidas desses municípios. Outras jazidas importantes são pertencentes ao Complexo Serrana Fertisul e estão localizadas nos municípios de Ouvidor - GO (Copebrás, hoje faz parte de Serrana Ferisul), Cajatí - SP, Araxá - MG e Anitápolis - SC. O Estado da Bahia também possui uma boa reserva de rocha fosfática, mas somente se realiza uma pequena produção para abastecimento local. Outros estados como o Ceará, Paraíba, Pernambuco e Piauí possuem pequenas reservas de rochas fosfáticas e não realizam sua extração.

A Tabela 3.3 apresenta a quantidade produzida e o valor da produção de rocha fosfática em 2006, e a Tabela 3.4 a importação e exportação de produtos originados de rocha fosfática no mesmo ano (DNPM, 2006). Minas Gerais, Goiás e São Paulo, representados pela Fosfertil e Serrana, produzem quase 100% da produção doméstica brasileira. Mesmo com essa produção, a importação de bens primários e compostos químicos cresceu no ano de 2006, sendo Israel, Marrocos, Estados Unidos e Rússia os principais países de origem desses produtos. A exportação de bens primários sofreu uma diminuição em 2006, fato já ocorrido anteriormente, enquanto que a exportação

de compostos químicos cresceu em 2006, sendo o Paraguai, Uruguai e a Argentina nossos principais compradores.

Tabela 3.2 – Reservas de fosfato (em toneladas de P_2O_5) por estados no Brasil
(DNPM, 2007).

| Unidade Federal | Medida | Indicada | Referida | Lavrável |
|------------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Bahia | 2.346.473,00 | --- | --- | 2.346.273,00 |
| Ceará | 9.809.589,00 | --- | --- | 9.809.589,00 |
| Goiás | 24.676.208,00 | 19.273.250,00 | 15.487.591,00 | 39.624.396,00 |
| Minas Gerais | 129.384.826,00 | 64.249.007,00 | 130.563.613,00 | 167.386.639,00 |
| Paraíba | 1.156.764,00 | 1.160.457,00 | --- | 1.156.764,00 |
| Pernambuco | 4.528.3093,00 | 840.492,00 | 816.339,00 | 5.168.461,00 |
| Piauí | 263.704,00 | 34.216,00 | --- | 263.704,00 |
| Santa Catarina | 14.740.506,00 | --- | --- | 14.740.506,00 |
| São Paulo | 7.342.974,00 | 9.988.714,00 | --- | 9.822.530,00 |
| Tocantins | 240.000,00 | --- | --- | 240.000,00 |

Tabela 3.3 - Quantidade produzida e valor de produção de rocha fosfática
em 2006 (DNPM, 2007).

| Unidade Federal | Bruta | | Beneficiada | | Valor Total R(\$) |
|------------------------|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|
| | Produção | Valor (R\$) | Produção | Valor (R\$) | |
| Bahia | 84.389 | 4.446.757,00 | 5.573 | 2.584.173,00 | 7.030.930,00 |
| Goiás | 33.778 | 41.933,00 | 796.388 | 287.883.662,0 | 287.925.595,0 |
| Minas Gerais | -- | | 870.117 | 276.846.060,0 | 276.846.060,0 |
| São Paulo | -- | | 202.276 | 71.252.851,00 | 71.252.851,00 |
| Tocantins | 17.922 | 2.262.254,00 | 17.922 | 2.262.254 | 4.524.507,00 |

Tabela 3.4 - Importação e exportação de produtos originados de rocha fosfática em 2006 (DNPM, 2007).

| Importação | | |
|------------------------------|--|-----------------------------|
| Descrição | Quantidade (ton) | Valor (US\$ 1000,00) |
| Bens Primários (1) | 1.125.166 | 59.957,00 |
| Manufaturados (2) | 709 | 1.677,00 |
| Compostos químicos (3) | 3.576.904 | 840.424,00 |
| Exportação | | |
| Descrição | Quantidade (ton) | (US\$ 1000,00) |
| Bens Primários (1) | 5.478 | 735,00 |
| Manufaturados (2) | 220 | 1.042,00 |
| Compostos químicos (3) | 743.340 | 237.422,00 |
| Principais países de origem | (1) Marrocos (51%), Israel (15%), Togo (14%), Argélia (14%), Tunísia (5%) e Outros (1%). (2) Austrália (75%), Itália (15%), Espanha (5%), Alemanha (4%) e Outros (1%). (3) Estados Unidos (30%), Marrocos (26%), Rússia (22%), Israel (9%), Tunísia (6%), Bulgária (4%), China (2%) e Holanda (1%). | |
| Principais países de destino | (1) Uruguai (86%), Chile (9%), Argentina (3%) e Paraguai (2%). (2) Paraguai (94%), Argentina (5%) e Uruguai (1%). (3) Argentina (48%), Paraguai (46%), Bolívia (2%) e Uruguai (2%). | |

3.2 – Histórico

A Fertilizantes Fosfatados S.A. (Fosfertil) foi criada como uma empresa do Governo Federal em 1977, com o objetivo de promover a pesquisa, lavra, concentração e comercialização da rocha fosfática da jazida de Patos de Minas (MG), na região central do país. Em janeiro de 1980, por decisão do Governo Federal - seu principal acionista na época - a Fosfertil incorporou a Valep e a Valefertil, a primeira, uma mineração de fosfato em Tapira - MG, a segunda, um Complexo Químico de fertilizantes localizado em Uberaba - MG.

Incluída no Programa Nacional de Desestatização, a Fosfertil foi privatizada em 12 de agosto de 1992, e seu controle acionário foi adquirido pela Fertifos Administração e Participação Ltda., um “holding” que congrega diversas empresas do setor de fertilizantes, dentre as quais: Fertibrás, Fertiza,

Manah, Solorrigo, Serrana e Takenaka. Além da Fertifos, outros acionistas que detêm participação expressiva no capital da empresa são: Cia. Vale do Rio Doce e a Benzenex S.A.

A Ultrafertil S.A. foi constituída em 1965, com a participação da Philips/PS Petroleum e do Grupo Ultra, além de entidades financeiras internacionais. Em maio de 1974, a Petrobrás adquiriu o controle e o manteve até o leilão de desestatização ocorrido em junho de 1993, quando o seu controle acionário foi adquirido pela Fosfertil. Em dezembro de 1995, ocorreu a incorporação da Ultrafertil pela Goiasfertil, tendo a última assumido a razão social da primeira, ou seja, Ultrafertil S.A. A Goiasfertil S.A. foi fundada em 1979 pela Metago, Petrofertil e o BNDE/FIBASE. Posteriormente, a Fosfertil veio a adquirir novamente 99,9% das ações destas empresas e hoje elas são conhecidas apenas por Fosfertil S.A.

A Fosfertil atua nas áreas Química, de Fertilizantes e de Prestação de Serviços de Logística. Na área logística a empresa movimentava produtos (granéis, sólidos e líquidos) em seu Terminal Marítimo. A empresa fornece matérias-primas e produtos intermediários fosfatados e nitrogenados para a produção de fertilizantes minerais (produtos que, quando aplicados aos solos, têm o objetivo de fornecer aos vegetais os nutrientes necessários para o seu crescimento e produção) e matérias-primas destinadas às indústrias químicas. A Figura 3.1 apresenta uma rota simplificada para a obtenção desses produtos intermediários.

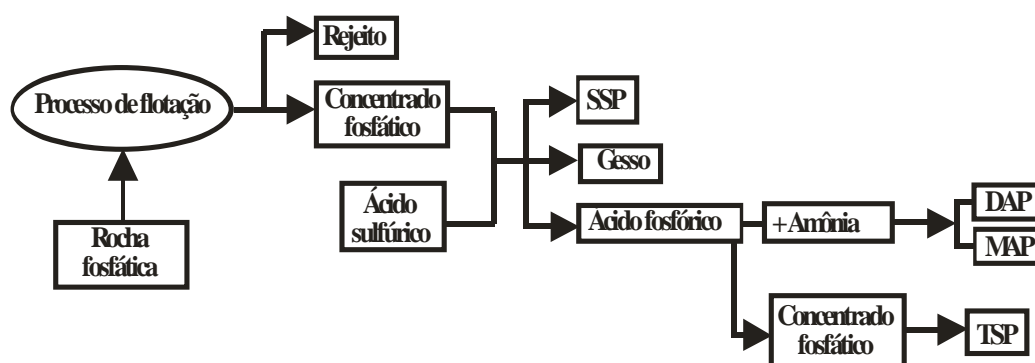


Figura 3.1 - Rota simplificada de obtenção de intermediários fosfatados.

Os itens produzidos pela empresa são: Ácido Fluossilícico, Ácido Fosfórico, Ácido Nítrico - 53%, Ácido Nítrico Concentrado, Ácido Sulfúrico,

Amônia Anidra, Concentrado Fosfático, Fosfato Diamônico (DAP), Fosfato Monoamônico (MAP), Nitrato de Amônio Fertilizante, Rocha Fosfática Seca, Rocha Fosfática Úmida, Superfosfato Simples (SSP) - Farelado, Superfosfato Simples (SSP) - Granulado, Superfosfato Simples Amoniado (SSPA), Superfosfato Triplo (TSP) - Farelado Grosso, Superfosfato Triplo (TSP) - Granulado, ULTRAPEC®, ULTRAPRILL® (Nitrato de Amônio de Baixa Densidade), ULTRAPRILL EGAN® (Nitrato de Amônio), Uréia Fertilizante e Uréia Técnica.

As unidades produtoras da Fosfertil são as seguintes (como ilustra a Figura 3.2):



Figura 3.2 – Localização das principais unidades produtoras da Fosfertil (Fosfertil, 2008).

- **Complexo de Mineração de Tapira - MG (CMT)**

Área:

78.403.000 m².

Linha de produção:

Exploração das jazidas de fósforo para produção de:
Concentrado Fosfático;
Ultrafinos.

Capacidade produtiva:

1.600.000 t/ano de Concentrado Fosfático;
88.500 mil t/ano de Concentrado Fosfático Ultrafinos.

- **Complexo Mineró-Químico de Catalão - GO (CMC)**

Área:

26.039.000 m².

Linha de produção:

Concentrado fosfático;
Superfosfato Simples.

Capacidade produtiva:

140.940 t/ano de Concentrado Fosfático Ultrafinos;
905.000 t/ano de Concentrado Fosfático;
350.000 t/ano de Superfosfato Simples.

- **Unidade de Patos de Minas - MG (UPM)**

Área:

9.180.000 m².

Linha de produção:

Exploração das jazidas de fósforo e produção de fertilizantes fosfatados de baixa concentração.

Capacidade produtiva:

100.000 t/ano de fertilizantes;
150.000 t/ano de Concentrado Fosfático.

- **Complexo Industrial de Uberaba I e II - MG (CIU I e II)**

Área:

7.350.890 m².

Linha de produção:

Ácido Sulfúrico;

Ácido Fosfórico;

Ácido Fluossilícico;

MAP (Fosfato de Monoamônio);

TSP (Superfosfato Triplo);

SSP (Superfosfato Simples).

Capacidade produtiva:

1.762.800 t/ano de Ácido Sulfúrico;

496.000 t/ano de Ácido Fosfórico;

29.760 t/ano de Ácido Fluossilícico;

610.000 t/ano de MAP;

435.000 t/ano de TSP;

280.000 t/ano de SSP.

• **Complexo Industrial de Piaçaguera - SP (CPG)**

Área:

2.319.700 m².

Linha de produção:

Amônia;

Ácido Nítrico;

Ácido Sulfúrico;

Ácido Fosfórico;

DAP (Fosfato de Diamônio);

MAP (Fosfato de Monoamônio);

Nitrato de Amônio Solução e Perolado.

Capacidade produtiva:

191.270 t/ano de Amônia;

288.700 t/ano de Ácido Nítrico;

400.000 t/ano de Ácido Sulfúrico;

128.800 t/ano de Ácido Fosfórico;

261.800 t/ano de DAP e MAP;

406.600 t/ano de Nitrato de Amônio.

- **Complexo Industrial de Cubatão - SP (CCB)**

Área:

247.035 m².

Entrou em operação em 1958.

Linha de produção:

Ácido Nítrico Diluído e Concentrado;

Nitrato de Amônio Solução;

Nitrato de Amônio de Baixa Densidade.

Capacidade produtiva:

166.760 t/ano de Ácido Nítrico Diluído;

80.940 t/ano de Ácido Nítrico Concentrado;

153.760 t/ano de Nitrato de Amônio Solução;

80.900 t/ano de Nitrato de Amônio de Baixa Densidade.

- **Complexo Industrial de Araucária - PR (CAR)**

Área:

636.640 m².

Linha de produção:

Amônia;

Uréia.

Capacidade produtiva:

438.900 t/ano de Amônia;

630.000 t/ano de Uréia.

- **Terminal Marítimo em Santos - SP (TUF)**

Área:

545.411 m².

Descrição:

Pier de 177 metros de comprimento e 12,5 metros de profundidade, permitindo a ancoragem de navios com peso total de até 67 mil toneladas; ramal ferroviário com 7 km de linhas.

Capacidade de recebimento:

500 toneladas/hora de Amônia;
1.200 toneladas/hora de granéis sólidos.

Capacidade de armazenamento:

20.000 toneladas de Amônia a -33° C;
60.000 toneladas de fertilizantes em armazém fechado;
60.000 toneladas a céu aberto.

3.3 – Processos produtivos do complexo de Tapira

Outro aspecto interessante que foi gentilmente cedido pela Fosfertil é todo o processo produtivo que ocorre em ambos os perfis (Figura 3.3). As lavras das minas são totalmente mecanizadas e desenvolvidas a céu aberto, com bancadas de 10 metros de altura. O desmonte de rocha é realizado mecanicamente e com explosivos, sendo hoje, todos os serviços de perfuração, desmonte com explosivos e parte do decapeamento, realizado por empresas terceirizadas.

Todo o minério lavrado é transportado em caminhões até a unidade de britagem primária, onde se reduz o minério de 30” para 5”. Na britagem primária o minério é descarregado em um silo, e deste num alimentador de placa que alimenta uma grelha vibratória com abertura máxima de 5”. O retido alimenta um britador giratório, e vai se juntar ao passante da grelha, numa correia que transporta o material para a torre de transferência e amostragem. A seguir o minério é empilhado através de um *stacker*, de duas lanças, permitindo a formação de duas pilhas paralelas tipo *chevron*, de 700 metros de comprimento.

A retomada da pilha é feita por retomadora de caçamba, a uma taxa média de 1.600 t/h de minério com umidade próxima a 12%. O minério retomado alimenta uma britagem secundária, com britador cônico, associado a peneiras vibratórias. Já neste ponto, o processo é feito a úmido devido à quantidade de finos presente no minério. O produto da britagem/peneiramento secundário alimenta um circuito fechado de britagem/peneiramento terciário, composto de dois britadores cônicos.

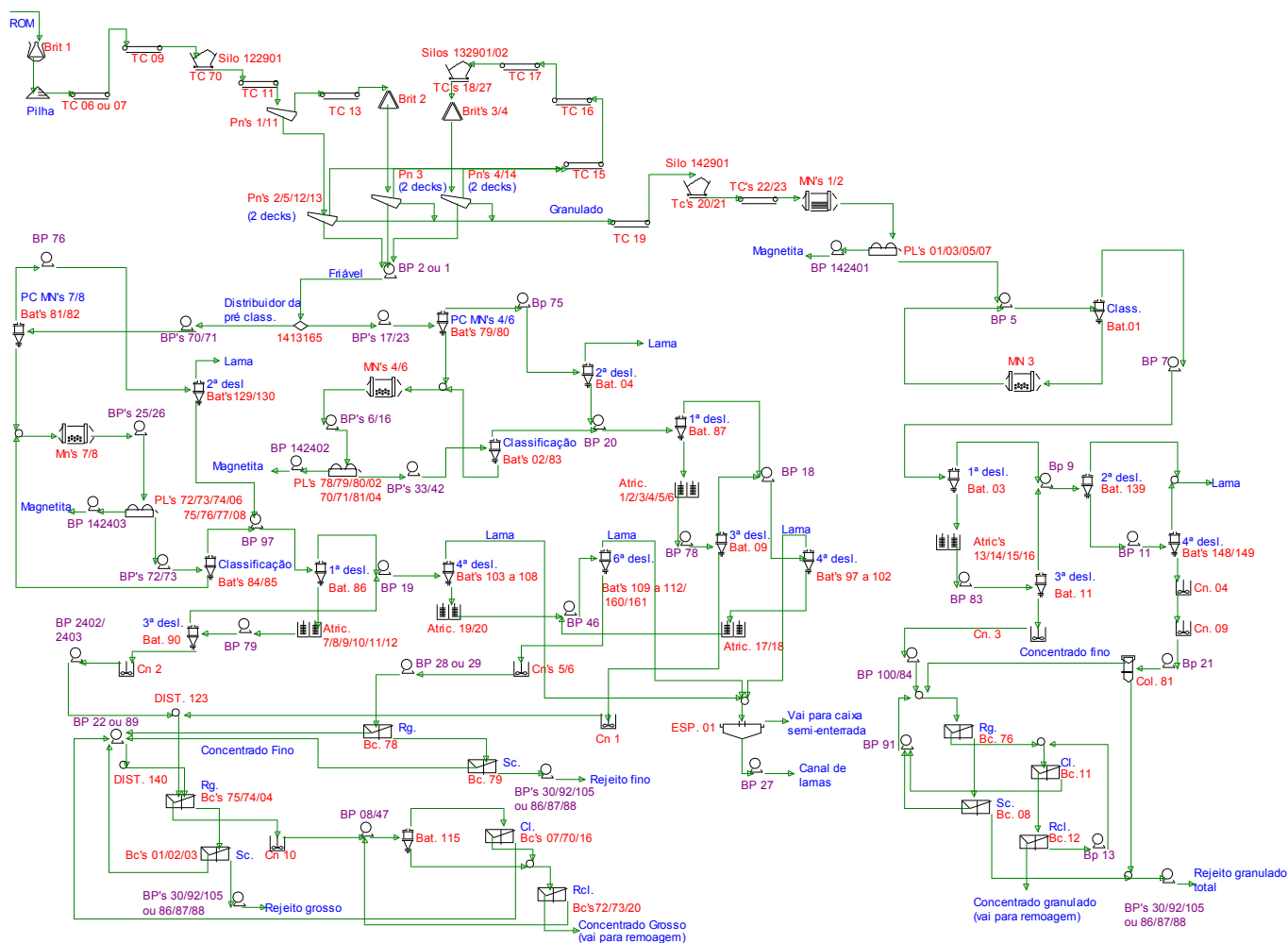


Figura 3.3 – Processo de beneficiamento de minério fosfático no complexo de Tapira.

O minério (granulado e friável) alimenta os moinhos de barras que funcionam em paralelo. Os produtos dos moinhos se juntam e alimentam a separação magnética de baixo campo em separadores tipo tambor, onde a fração magnética é descartada e a não magnética alimenta uma classificação em ciclones de 26" cujo *underflow* fecha o circuito com o moinho de bolas. O *overflow* alimenta a bateria de 1ª deslamagem com ciclones de 26". O *underflow* desta etapa, após atricionado em presença de soda cáustica, alimenta uma bateria de 3ª deslamagem com ciclones de 15". O *overflow* desta deslamagem juntamente com o *overflow* da 1ª deslamagem alimentam a 2ª deslamagem com ciclones de 6", cujo *overflow* constitui as lamas do circuito, sendo portanto descartado. O *underflow* desta etapa sofre mais uma etapa de

deslamagem (4^a deslamagem) em ciclones de 4". O *overflow* da 4^a deslamagem constitui-se nas lamas do circuito sendo descartado e o *underflow* após condicionamento com amido de milho gelatinizado, soda e coletor, alimenta a coluna de flotação do granulado. O rejeito desta coluna segue para a barragem, enquanto que o concentrado juntamente com o *underflow* da 3^a deslamagem que condicionado com amido de milho gelatinizado e coletor, constituem a alimentação nova do circuito de flotação do granulado desenvolvida em células mecânicas convencionais em estágios *rougher*, *scavenger*, *cleaner* e *re-cleaner*, sendo o material flotado desse último estágio o concentrado final do circuito.

Os afundados das etapas *scavenger* nos circuitos são rejeitos finais da flotação. Os concentrados finais dos circuitos de flotação se juntam e são remoídos em dois moinhos, que operam em circuito fechado com ciclones, cujo produto final apresenta de 4 a 8% da massa retida em 100 *mesh* (0,15 mm), para adequação ao transporte por mineroduto. Este produto, depois de espessado em operação conjunta espessador/ciclone, é enviado para tanques de homogeneização que alimentam o mineroduto. O concentrado fosfático vai através de um mineroduto (aproximadamente 120 km de extensão) até a cidade de Uberaba onde é realizado seu tratamento para a obtenção de fertilizantes.

4 - METODOLOGIA

4.1 - Amostragem e técnicas analíticas aplicadas para avaliação da qualidade das águas pluviais e fluviais da bacia do Córrego da Mata

As coletas de águas fluviais e pluviais foram realizadas no exutório Córrego da Mata (Figura 4.1) e no complexo de mineração, respectivamente. As coletas de águas superficiais tiveram uma frequência bimestral abrangendo um ano hidrológico completo (o ano de 2007). Para as águas pluviais utilizou-se um coletor do tipo “bulk” (deposição seca e úmida) logo após eventos de precipitação durante esse mesmo ano. Para os aspectos climatológicos foram obtidos os valores das precipitações médias mensais e vazão diária do Córrego da Mata no dia da coleta junto ao complexo de mineração responsável pela captação dos mesmos.



Figura 4.1 – Ponto de amostragem de água superficial no Córrego da Mata.

Coletaram-se amostras de água do Córrego da Mata no final de janeiro, março, maio, julho, setembro e novembro de 2007. As águas pluviais foram

coletadas nos meses de fevereiro, março, abril, maio, julho, outubro e novembro de 2007. As águas fluviais foram caracterizadas quanto à temperatura (°C), pH, condutividade (mS/cm) e oxigênio dissolvido (mg/L), por intermédio de equipamentos de leitura direta no próprio local de amostragem, enquanto que as águas pluviais foram quantificadas somente em relação ao pH e condutividade. As amostras foram armazenadas em vasilhames de polietileno, filtradas em membrana Millipore de 0,45 µm e preservadas com HNO₃ para quantificação dos teores de Na, K, Ca, Mg, Si, Al, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, Cd, Cr, Co, Cu, Sr e Ba, por intermédio de espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) no LAGEO - Laboratório de Geoquímica do Departamento de Petrologia e Metalogenia do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da UNESP - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Campus de Rio Claro.

O sulfato (método turbidimétrico de sulfato de bário, de 0 a 70 ± 0,9 mg/L), fosfato (método do ácido ascórbico, de 0 a 3 ± 0,01 mg/L) e nitrato (método de redução de cádmio, de 0 a 30 ± 0,8 mg/L) foram quantificados por espectrofotômetro (Hach, 1992) e a alcalinidade foi obtida por titulação com ácido sulfúrico 0,02 N (Hach, 1992) com concentração entre 1 e 500 ± 0,2 mg/L. Fluoreto (de 0,01 a 3 ± 0,01 mg/L) e cloreto (de 0,01 a 100 ± 0,02 mg/L) foram quantificados por eletrodos seletivos. Sólidos totais dissolvidos e sólidos totais suspensos foram quantificados por métodos gravimétricos. Todas essas leituras foram realizadas no LABEGAE – Laboratório de Geoquímica Ambiental da UNESP – Campus de Sorocaba.

O critério usado para controlar a qualidade dos resultados obtidos para as águas de chuva na área estudada foi feito com base no balanço de massa iônica e a comparação entre a condutividade medida e a calculada. O balanço de massa (ΔIon) foi calculado de acordo com Equação 1, sendo a condutividade calculada de cada amostra de água de chuva obtida pela Equação 2. Do total de quarenta eventos de precipitação quantificados, cinco eventos foram descartados, pois mostraram um balanço iônico maior que 25%, de acordo com o critério sugerido para amostras com força iônica maior que 100 µeq/L. Após estes descartes, todas as amostras remanescentes apresentaram uma diferença percentual entre as condutividades medidas e calculadas menores que 50%, para as condutividades calculadas com valores

de até 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$, não se rejeitando mais nenhuma amostra utilizando-se este critério.

$$\Delta Ion \text{ (em \%)} = [(\Sigma_{\text{cations}} - \Sigma_{\text{anions}}) \cdot 100] / (\Sigma_{\text{cations}} + \Sigma_{\text{anions}}) \quad (1)$$

Onde:

$$\Sigma_{\text{cations}} = [\text{H}^+] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{K}^+]$$

$$\Sigma_{\text{anions}} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$k = \Sigma c_i \cdot \Lambda_i^{\circ} \quad (2)$$

Onde:

k = condutividade calculada ($\mu\text{S}/\text{cm}$);

c_i = concentração iônica do i -ésimo íon (mmol/L);

Λ_i° = condutância molar iônica do i -ésimo íon ($\text{S}/\text{cm}^2/\text{mol}$) em uma diluição infinita a 25°C .

Para se obter as correlações lineares de Pearson entre os parâmetros quantificados neste trabalho, utilizou-se o software *Statistica for Windows 4.3TM*. A análise de correlação linear de Pearson é um método estatístico bastante utilizado para identificar o comportamento de uma variável em relação à outra, permitindo verificar se as variáveis são dependentes ou independentes.

4.2 – Avaliação do fluxo anual de cátions e ânions

Entender a dinâmica dos elementos que são derivados da precipitação, do intemperismo ou de fontes antrópicas é de fundamental importância para o planejamento ambiental adequado de uma bacia hidrográfica. Garrels & Mackenzie (1967) modelaram a abundância e proporção relativa de íons dissolvidos em águas superficiais usando um balanço de massa. Contudo, à entrada de elementos e/ou componentes leva a uma importante correção para se obter a fração vinda da dissolução das rochas. Posteriormente, White & Blum (1995) resumiram a dinâmica química de um rio usando a seguinte técnica de balanço de massa:

$$F_{\text{rio}} = F_{\text{ea}} + F_r + F_{\text{antrópico}} \quad (3)$$

Onde:

F_{rio} = fluxo quantificado do elemento nas águas do rio (kg/ano);

F_{ea} = entradas atmosféricas (kg/ano);

F_r = entradas devido à interação água-rocha/solo (kg/ano);

$F_{\text{antrópico}}$ = entradas antropogênicas nas águas dos rios (kg/ano).

Em um sistema onde há pouca interferência antrópica, como é caso do Córrego da Mata, o fluxo anual da água de um rio que escoar em uma bacia hidrográfica é originário do reservatório subterrâneo ou aquífero, sendo que sua recarga se dá através da água de chuva que infiltra na rocha. A precipitação durante sua passagem pelas rochas promove a solubilização de elementos, fazendo, com isso, que as águas subterrâneas tenham, normalmente, uma maior concentração de elementos que as águas pluviais. Conseqüentemente, as águas superficiais também serão mais enriquecidas, em elementos solubilizados, que as águas pluviais devido à interação água-rocha/solo. Assim, a qualidade da água superficial nesta bacia hidrográfica depende unicamente da composição química das águas pluviais e das características mineralógicas e químicas das rochas da região, podendo a Equação 3 ser simplificada para:

$$F_{\text{rio}} = F_{\text{ea}} + F_r \quad (4)$$

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – Águas fluviais

A Tabela 5.1 apresenta os parâmetros físico-químicos determinados para as águas fluviais do Córrego da Mata. A vazão média durante as seis amostragens foi de 0,24 m³/s, variando de 0,20 a 0,28 m³/s para os de janeiro e julho, respectivamente.

Tabela 5.1 - Parâmetros físico-químicos das águas fluviais do Córrego da Mata.

| Data de Coleta | Vazão (m³/s) | Condutividade (μS/cm) | Temp (°C) | pH | OD | STD (mg/L) | STS |
|-----------------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------|-----------|-----------|-----------------------|------------|
| 30/01/2007 | 0,28 | 110 | 28,1 | 7,7 | 6,8 | 36 | 5 |
| 29/03/2007 | 0,27 | 130 | 29,1 | 8,0 | 6,6 | 110 | 1 |
| 28/05/2007 | 0,23 | 150 | 25,2 | 8,1 | 6,4 | 115 | 0 |
| 25/07/2007 | 0,20 | 180 | 21,0 | 8,2 | 6,5 | 125 | 0 |
| 25/09/2007 | 0,21 | 175 | 23,0 | 8,0 | 6,1 | 130 | 0 |
| 19/11/2007 | 0,22 | 119 | 23,7 | 7,6 | 6,3 | 48 | 1 |

A temperatura desempenha papel importante no meio aquático, influenciando as reações que afetam os processos químicos, físicos e biológicos, ou seja, exerce grande influência na atividade biológica e crescimento de organismos aquáticos, que possuem limites de tolerância térmica superior e inferior, chamados de temperaturas ótimas, na qual influem no crescimento, para migração, na desova e incubação do ovo. Aumentos na temperatura da água podem ser relacionados à sua origem natural (transferência de calor por radiação, condução e convecção) resultando na redução da concentração de oxigênio dissolvido e no consumo do mesmo, podendo acarretar efeitos danosos aos ecossistemas aquáticos devido à estimulação das atividades biológicas. Observa-se que o valor máximo de temperatura foi registrado em novembro e o menor valor registrado em julho. A

amplitude térmica encontrada nas amostras está por volta de 8°C, caracterizando as diferentes estações do ano.

O pH tem uma estreita interdependência entre as comunidades vegetais, animais e o meio aquático, atuando diretamente nos processos de permeabilidade da membrana celular, interferindo no transporte iônico e extracelular, e entre os organismos e o meio (Esteves, 1988). Os organismos aquáticos estão geralmente adaptados às condições de neutralidade e, em consequência, alterações bruscas do pH de uma água podem acarretar o desaparecimento dos seres aquáticos. Valores fora das faixas recomendadas podem exercer efeitos sobre as solubilidades de nutrientes, bem como podem alterar o sabor da água e contribuir para corrosão do sistema de distribuição, já que o pH também determina a mobilização de elementos químicos tóxicos (metais pesados), dificultando a descontaminação das águas. Como se observa na Tabela 6.1, os valores de pH tendem a ser ligeiramente alcalinos, por volta de 8, com variação entre 7,6 (novembro) e 8,2 (julho). Portanto, enquadrando-se na legislação federal (Resolução nº. 357 do CONAMA) que fixa o pH entre 6 e 9 como critérios de proteção à vida aquática.

A condutividade elétrica é a capacidade que a água possui de conduzir corrente elétrica. Este parâmetro é importante, pois está diretamente relacionado com a presença de íons dissolvidos na água, que são partículas carregadas eletricamente. A condutividade depende das concentrações iônicas e da temperatura, indicando a quantidade de sais existentes na coluna d'água, e, portanto, representa uma medida indireta da concentração de poluentes, não especificando quais os íons presentes em determinada amostra de água. Um dos fatores que pode influenciar a condutividade nos corpos d'água é a formação geológica da área em questão. Através da condutividade é possível quantificar os macronutrientes, obter informações sobre produção primária (reduz a condutividade) e a decomposição (aumenta a condutividade), identificar as fontes poluidoras e as diferenças hidrogeoquímicas, com a elevação da condutividade à medida que se processa o intemperismo das rochas que compõem determinada bacia de drenagem (Porto, 1991). Pela análise da Tabela 5.1, observa-se que os maiores valores foram obtidos na época de seca, com valor máximo de 180 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para julho, devido a uma maior atuação dos processos intempéricos.

Em relação ao oxigênio dissolvido (OD), suas principais fontes para a água são a atmosfera e a fotossíntese, devendo-se as perdas à decomposição de matéria orgânica (oxidação), difusão para a atmosfera, respiração dos organismos aquáticos e oxidação de íons metálicos (Esteves, 1988). O oxigênio dissolvido (OD) é essencial para a manutenção de processos de autodepuração em sistemas aquáticos naturais. Durante a estabilização da matéria orgânica, as bactérias fazem uso do oxigênio nos seus processos respiratórios, podendo vir a causar uma redução de sua concentração no meio. Para os valores de OD quantificados, observa-se que os mesmos estão acima do mínimo proposto para águas de Classe 1, ou seja, 6 mg/L (CONAMA, 2005).

A concentração de sólidos nos ecossistemas aquáticos lóticos está fortemente relacionada à precipitação pluviométrica, trechos de corredeiras, tipologia da vegetação, pedologia e às causas antrópicas. Todas as impurezas encontradas no curso da água, exceto os gases dissolvidos, contribuem para a carga de sólidos presentes nos corpos d'água, por isso medidas de sólidos totais são importantes. O seu monitoramento regular serve como um importante recurso, podendo detectar tendências de aumento de erosão na bacia hidrográfica. Os dados obtidos indicam os maiores valores de sólidos totais dissolvidos (STD) na época de chuva devido ao maior tempo de atuação do intemperismo, assim como o observado para condutividade. O CONAMA estabelece os limites para concentração de sólidos dissolvidos totais em 500 mg/L para corpos de água Classe 2, nos quais se enquadraram todas as amostras analisadas.

Processos de assoreamento e bloqueio total de rios ou lagos por conta do alto conteúdo de material em suspensão são responsáveis pelo desequilíbrio entre espécies e pelo desaparecimento de alguns organismos do ambiente aquático. As atividades fotossintéticas das plantas aquáticas podem, por sua vez, serem inibidas pela interferência da passagem de luz (Hermes & Silva, 2004). Além disso, em altas concentrações podem servir como carreadores de substâncias tóxicas adsorvidas e aumentar a turbidez das águas, prejudicando seus aspectos estéticos. Já em relação aos sólidos totais em suspensão (STS), o processo é o inverso aos valores de STD, ou seja, há uma diminuição de seus valores na época de seca. Este fato se justifica devido

ao fato de que os STS são carregados pela erosão laminar, processo muito mais atuante na época de chuva. Como na época de seca quase não choveu, é esperado que estes valores realmente diminuam, como encontrado neste trabalho.

As Tabelas 5.2 e 5.3 apresentam os resultados da concentração dos principais cátions e ânions, respectivamente, para as águas fluviais da bacia do Córrego da Mata em 2007. O cálcio influencia a ciclagem do fosfato, além de interferir no pH das águas fluviais e pluviais. O magnésio é um constituinte necessário da clorofila. Já o sódio possui as mesmas funções que o potássio, atuando na troca e transporte de outros íons para os meios intra e extracelulares (Esteves, 1988). A concentração de Ca, Mg, Na, K e Si aumentam na época seca, mesmo comportamento observado para o pH, condutividade e STD, confirmando que na época seca a composição química das águas do Córrego da Mata são dominadas pelos processos de intemperismo que estão ocorrendo nesta bacia.

Tabela 5.2 - Concentração de Ca, Mg, Na, K e Si (mg/L) nas águas fluviais da bacia do Córrego da Mata em 2007.

| Amostragem | Ca | Mg | Na | K | Si |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|
| 30/1/2007 | 12,1 | 4,0 | 1,3 | 1,5 | 6,8 |
| 29/3/2007 | 12,4 | 4,0 | 1,5 | 1,5 | 7,1 |
| 28/5/2007 | 11,4 | 3,9 | 1,4 | 1,6 | 6,9 |
| 25/7/2007 | 19,1 | 8,9 | 6,7 | 2,2 | 8,9 |
| 25/9/2007 | 12,7 | 4,2 | 1,7 | 1,9 | 7,0 |
| 19/11/2007 | 10,4 | 4,1 | 1,6 | 1,6 | 6,6 |

A alcalinidade decorre da presença de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos. Quanto ao cloreto, sua presença em águas naturais se deve ao fato da alteração das rochas. O fósforo é um elemento fundamental para o metabolismo dos seres vivos (Esteves, 1988). O íon sulfato constitui a principal fonte de enxofre para os produtores primários. O nitrato é encontrado em águas como resultado da oxidação de compostos nitrogenados. Alcalinidade, cloreto, sulfato e nitrato apresentam valores de concentração menores que o

permitido para a Classe 2, segundo a Resolução do CONAMA 357/05. As maiores concentrações dos ânions (exceto o nitrato) foram quantificadas na época de seca, igualmente ao observado para pH, condutividade e cátions, devido à autuação dos processos intempéricos.

Tabela 5.3 - Concentração de ânions (mg/L) nas águas fluviais da bacia do Córrego da Mata em 2007.

| Amostragem | HCO₃⁻ | F⁻ | Cl⁻ | PO₄³⁻ | SO₄²⁻ | NO₃⁻ |
|-------------------|------------------------------------|----------------------|-----------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| 30/1/2007 | 45,00 | 0,30 | 0,03 | 0,02 | 2,00 | 0,96 |
| 29/3/2007 | 50,00 | 0,37 | 0,07 | 0,18 | 4,00 | 0,13 |
| 28/5/2007 | 60,00 | 0,40 | 0,09 | 0,30 | 5,00 | 0,12 |
| 25/7/2007 | 60,00 | 0,42 | 0,09 | 0,45 | 5,00 | 0,13 |
| 25/9/2007 | 60,00 | 0,40 | 0,10 | 0,42 | 5,00 | 0,13 |
| 19/11/2007 | 50,00 | 0,38 | 0,08 | 0,33 | 3,00 | 0,94 |

Em águas naturais que não foram submetidas a processos de poluição, a quantidade de fósforo varia de 0,005 mg/L a 0,020 mg/L. Geralmente, concentrações na faixa de 0,01 mg/L de fosfato são suficientes para a manutenção do fitoplâncton, e concentrações na faixa de 0,03 a 0,1 mg/L (ou maiores) são suficientes para disparar o seu crescimento de maneira desenfreada, sendo esta substância a maior responsável pelo processo de eutrofização de reservatórios (Conceição & Bonotto, 2002; Estados Unidos, 1986 apud Hermes & Silva, 2004; Haygarth, 2005). Todos os valores de fosfato apresentados na Tabelas 5.3 estão acima do permitido para a Classe 2 desta resolução, porém não devido a poluição, mas sim ao processo de intemperismo que retira o fósforo das rochas e o solubiliza para as águas fluviais, confirmando o proposto neste trabalho, ou seja, alta concentração de fósforo devido a sua alta concentração nas rochas.

Em relação aos demais cátions (Tabela 5.4), os teores aumentaram na época de seca. Os resultados obtidos sugerem que as águas do Córrego da Mata enquadram-se na Classe 2 da Resolução CONAMA 357/05 (limites de 0,001, 0,01, 0,05, 0,009, 0,025, 0,05 e 0,18 mg/L para Cd, Pb, Co, Cu, Ni, Cr e Zn, respectivamente). Porém, em termos de alumínio, ferro, manganês e bário,

a maioria das amostras apresentaram valores maiores que o permitido para a Classe 2 (0,1, 0,3, 0,1 e 0,7 mg/L, respectivamente). Estes resultados indicam que apesar das rochas desta bacia possuírem altas concentrações destes elementos, eles não são ou são muito poucos solubilizados e retirados do perfil, com exceção do Al, Fe, Mn, Ba e Sr, que são elementos principais para as rochas da bacia do Córrego da Mata, assim como Ca, Mg, Na, K, Si, F e P.

Tabela 5.4 - Concentração de Al, Fe, Mn, Ni, Zn, Cd, Cr, Co, Cu, Sr e Ba (mg/L) nas águas fluviais da bacia do Córrego da Mata em 2007.

| Amostragem | Al | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn | Cd | Cr | Co | Cu | Sr | Ba |
|------------|------|------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| 30/1/2007 | 0,03 | 0,12 | 0,04 | <0,01 | <0,01 | 0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,24 | 0,44 |
| 29/3/2007 | 0,10 | 1,54 | 0,35 | <0,01 | <0,01 | 0,03 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,25 | 0,39 |
| 28/5/2007 | 0,08 | 1,85 | 0,40 | <0,01 | <0,01 | 0,07 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,24 | 0,84 |
| 25/7/2007 | 0,24 | 2,04 | 0,46 | <0,01 | <0,01 | 0,08 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,36 | 0,96 |
| 25/9/2007 | 0,10 | 0,28 | 0,36 | <0,01 | <0,01 | 0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,29 | 0,78 |
| 19/11/2007 | 0,08 | 0,16 | 0,10 | <0,01 | <0,01 | 0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,26 | 0,53 |

5.2 – Águas pluviais

A Tabela 5.5 apresenta os resultados das análises dos parâmetros físico-químicos e químicos das águas pluviais coletadas na bacia do Córrego da Mata durante o ano de 2007. Os valores médios ponderados (VMP) foram utilizados para os cálculos e discussões neste trabalho para evitar a influência de tempestades na composição química das águas de chuva. Assim, para calcular os valores médios ponderados utilizou-se a seguinte equação:

$$C_E = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \cdot V_i}{\sum_{i=1}^n V_i} \quad (5)$$

Onde:

C_E = media ponderada do parâmetro (mg/L);

C_i = concentração do parâmetro na i-ésima amostra (mg/L);

V_i = precipitação total no mês da coleta da i-ésima amostra (mm).

Tabela 5.5 – Composição química das águas pluviais na bacia do Córrego da Mata.

| Parâmetro | VMP ¹ (mg/L) | Mínimo | Máximo | Período seco | Período chuvoso | VMP ¹ (µeq/L) |
|-------------------------------|----------------------------|--------|--------|-----------------|--------------------|-----------------------------|
| pH | 6,50 | 5,80 | 7,10 | 7,00 | 6,25 | ---- |
| Condutividade | 12,32 | 8,03 | 20,46 | 13,74 | 12,69 | --- |
| Ca | 1,66 | 0,30 | 4,20 | 1,75 | 1,61 | 82,92 |
| Mg | 0,27 | 0,10 | 0,70 | 0,28 | 0,26 | 22,04 |
| Na | 0,92 | 0,10 | 2,10 | 0,98 | 0,89 | 39,86 |
| K | 0,49 | 0,10 | 1,10 | 0,35 | 0,56 | 12,57 |
| Si | 0,18 | 0,10 | 0,60 | 0,13 | 0,21 | 3,06 |
| Al | 0,09 | 0,01 | 0,20 | 0,03 | 0,12 | 3,27 |
| Fe | 0,11 | 0,01 | 0,19 | 0,03 | 0,14 | 0,16 |
| Mn | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | ---- |
| Ni | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | ---- |
| Pb | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | ---- |
| Zn | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | ---- |
| Cd | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | ---- |
| Cr | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | ---- |
| Cu | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | ---- |
| Co | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | ---- |
| Ba | 0,03 | 0,01 | 0,05 | 0,01 | 0,04 | 0,19 |
| Sr | 0,04 | 0,01 | 0,07 | 0,03 | 0,05 | 0,49 |
| HCO ₃ ⁻ | 12,92 | 10,00 | 20,00 | 12,50 | 13,13 | 211,75 |
| Cl ⁻ | 0,04 | 0,02 | 0,06 | 0,04 | 0,04 | 1,03 |
| F ⁻ | 0,19 | 0,06 | 0,39 | 0,23 | 0,17 | 10,09 |
| PO ₄ ³⁻ | 0,16 | 0,08 | 0,27 | 0,24 | 0,13 | 5,15 |
| SO ₄ ²⁻ | 0,25 | 0,00 | 1,00 | 0,50 | 0,13 | 5,21 |
| NO ₃ ⁻ | 0,45 | 0,06 | 0,84 | 0,13 | 0,61 | 7,27 |
| Σ de cátions | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 164,56 |
| Σ de ânions | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 240,51 |

¹Valores médios ponderados

Os valores de pH das amostras apresentaram-se um pouco maiores que o valor teórico proposto por Berner & Berner (1996) de 5,7, ou seja, média ponderada de 6,50. Além disso, pode-se observar que a média do pH no período chuvoso mostrou-se ligeiramente mais baixa do que no período seco. A Tabela 5.5 mostra que a soma dos valores médios ponderados de cátions (em µeq/L) nas águas de chuva é menor que a soma de ânions, sendo essa

relação inversa ao já observada em outras áreas (Galloway et al., 1982; Moreira-Nordemann et al., 1997; Lara et al., 2001; Conceição & Bonotto, 2004).

O ponto de amostragem está localizado na região Sudeste do Brasil, no Estado de Minas Gerais, com o Oceano Atlântico situado à leste, sendo que a cidade de Tapira está distanciada deste oceano cerca de 600 km. Assim, as amostras das águas pluviais devem apresentar pouca influência de sais marinhos na sua composição química devido à distância dos pontos de coleta com o mar. Esse fato é evidenciado pelos baixos valores da média ponderada ($\mu\text{eq/L}$) de Na, ou seja, $39,86 \mu\text{eq/L}$, quando comparado com os valores obtidos em áreas oceânicas ($225,20 \mu\text{eq/L}$, de acordo com Keene et al., 1986).

Além disso, as altas razões iônicas encontradas neste trabalho também confirmam a pouca influência marinha ($\text{Ca/Na} = 2,08$, $\text{Mg/Na} = 0,55$, $\text{K/Na} = 0,32$, $\text{Cl/Na} = 0,03$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na} = 0,13$, $\text{HCO}_3^-/\text{Na} = 5,31$ e $\text{NO}_3^-/\text{Na} = 0,18$) em relação as águas pluviais coletadas próximas do oceano ($0,0439$, $0,228$, $0,0218$, $1,16$, $0,121$, $0,0049$ e $0,0062$, respectivamente). A Tabela 5.5 indica que o Ca (50% do total da soma de cátions) e o HCO_3^- (88% do total da soma de ânions) são os mais abundantes íons encontrados na bacia do Córrego da Mata, com os valores médios ponderados (em $\mu\text{eq/L}$) indicando a seguinte tendência: $\text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Al} > \text{Si} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Fe}$ para os cátions e $\text{HCO}_3^- > \text{F}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{Cl}^-$ para os ânions.

Com isso, é esperado que Ca e HCO_3^- estejam controlando o pH das águas pluviais, pois a presença destes íons tem um importante papel ao controlar o pH das águas de chuvas (Manahan, 1994). Porém, este fato não é confirmado quando se observa as correlações apresentadas na Tabela 5.6. Outras correlações também foram obtidas para Ca e Mg ($r = 0,95$), Ca e HCO_3^- ($r = 0,82$), Mg e HCO_3^- ($r = 0,72$), Mg e K ($r = 0,71$), Fe e Al ($r = 0,83$) e Ba e Sr ($0,79$). As correlações cálcio, magnésio e alcalinidade podem ser explicadas pela dissolução de poeira de rocha contendo calcita CaCO_3 ($\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$). Já a correlação entre Mg e K deve-se a hidrólise também da poeira das rochas que possuem flogopita - $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\cdot(\text{OH})_2$. Finalmente, a correlação entre Ba e Sr também pode ser atribuída a dissolução da barita (BaSrSO_4).

Tabela 5.6 - Correlação ($P \leq 0,001$) entre todos os parâmetros obtidos para as águas pluviais coletadas na bacia do Córrego da Mata. Não se realizou a correlação para os cátions com concentração $<0,01$, ou seja, Mn, Ni, Pb, Zn, Cd, Cr, Cu e Co. Somente as correlações com valores entre 0,7 e 1 e -0,7 e -1 são apresentadas.

| | pH | Ca | Mg | Na | K | Si | Al | Fe | Ba | Sr | HCO ₃ ⁻ | F ⁻ | Cl ⁻ | PO ₄ ³⁻ | SO ₄ ²⁻ | NO ₃ |
|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------------------------------|----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| pH | 1,0 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ca | - | 1,0 | | | | | | | | | | | | | | |
| Mg | - | 0,9 | 1,0 | | | | | | | | | | | | | |
| Na | - | - | - | 1,0 | | | | | | | | | | | | |
| K | - | - | 0,7 | - | 1,0 | | | | | | | | | | | |
| Si | - | - | - | - | - | 1,0 | | | | | | | | | | |
| Al | - | - | - | - | - | - | 1,0 | | | | | | | | | |
| Fe | - | - | - | - | - | - | 0,8 | 1,0 | | | | | | | | |
| Ba | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,0 | | | | | | | |
| Sr | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,7 | 1,0 | | | | | | |
| HCO | - | 0,8 | 0,7 | - | - | - | - | - | - | - | 1,0 | | | | | |
| F ⁻ | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,0 | | | | |
| Cl ⁻ | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,0 | | | |
| PO ₄ ³⁻ | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,0 | | |
| SO ₄ ²⁻ | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,0 | |
| NO ₃ ⁻ | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,0 |

5.3 – Fluxo anual de cátions e ânions

O fluxo anual (F_w) de cátions e ânions nas águas fluviais na bacia do Córrego da Mata pode ser calculado utilizando a Equação 2 (Tabelas 5.7 e 5.8). Neste trabalho não serão utilizados os elementos com concentração $<0,01$ mg/L obtidas para as águas pluviais, ou seja, Mn, Ni, Pb, Zn, Cd, Cr, Cu e Co. Para tanto, foram empregados os dados da concentração média ponderada dos elementos nas águas fluviais do Córrego da Mata a vazão média do Córrego da Mata em 2007 ($0,24 \text{ m}^3/\text{s}$), e as deposições atmosféricas anuais de cátions e ânions na bacia do Córrego da Mata.

Tabela 5.7 - Fluxo anual de cátions (ton/ano) na bacia do Córrego da Mata.

| Espécies | Ca | Mg | Na | K | Si | Al | Fe | Ba | Sr |
|---|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <i>Friver</i> | 98,52 | 36,71 | 17,91 | 12,99 | 54,62 | 0,79 | 7,56 | 2,07 | 4,97 |
| <i>F_{wetfall} - F_{dryfall}</i> | 53,78 | 8,75 | 29,81 | 15,88 | 5,83 | 2,92 | 3,56 | 0,97 | 1,30 |
| <i>Fw</i> | 44,74 | 27,96 | -11,90 | -2,88 | 48,79 | -2,12 | 3,99 | 1,10 | 3,67 |

Tabela 5.8 - Fluxo anual de ânions (ton/ano) na bacia do Córrego da Mata.

| Espécies | HCO₃⁻ | F⁻ | Cl⁻ | PO₄³⁻ | SO₄²⁻ | NO₃⁻ |
|---|------------------------------------|----------------------|-----------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| <i>Friver</i> | 409,97 | 2,86 | 0,58 | 2,14 | 30,27 | 3,04 |
| <i>F_{wetfall} - F_{dryfall}</i> | 418,61 | 1,30 | 6,16 | 5,18 | 8,10 | 14,58 |
| <i>Fw</i> | -8,64 | 1,57 | -5,58 | -3,04 | 22,17 | -11,54 |

Em relação aos processos intempéricos atuantes na bacia do Córrego da Mata, a região está inserida em uma região onde o clima causa uma alteração química moderada, com predomínio do processo de monossialitização. Esse processo ocorre pela hidrólise parcial da rocha mãe, com parte do Si permanecendo no perfil de alteração e Na, Ca, K e Mg sendo eliminados. Em geral, os fluxos positivos de Ca e Mg podem ser atribuídos à dissolução dos carbonatos (calcita e dolomita) e hidrólise do diopsídio $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$. O processo de liberação de Ba e Sr também ocorre por dissolução das baritas. Além disso, Mg e K podem ser liberados pela hidrólise do flogopita. Os demais minerais encontrados nas rochas do Complexo de Tapira, ou seja, apatita - $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$, peroviskita - CaTiO_3 e magnetita (Fe_3O_4) são resistente aos processos intempéricos atuantes, acumulando-se ao longo do perfil de intemperismo.

Além disso, os resultados indicam um fluxo anual negativo para Na, K, Al, HCO_3^- , Cl^- , PO_4^{3-} e NO_3^- . Assim, para vários elementos/compostos, as deposições anuais atmosféricas são maiores que o fluxo anual que o rio transporta, indicando que apesar dos processos intempéricos atuantes na bacia do Córrego da Mata, as entradas atmosféricas também são responsáveis

por alguns valores de fluxos anuais do Córrego da Mata encontrados neste trabalho.

A Tabela 5.9 apresenta as deposições atmosféricas anuais de cátions e ânions na bacia do Córrego da Mata e em algumas regiões brasileiras. As deposições atmosféricas anuais foram obtidas multiplicando-se a concentração de cada íon (em mg/L) pela precipitação ocorrida entre os meses de janeiro e dezembro de 2007, ou seja, 1.430 mm. Os estudos indicados na Tabela 5.9 são referentes a diferentes anos de amostragem, porém todos abrangem pelo menos um ciclo hidrológico completo. Desse modo, no presente trabalho foi feita uma comparação relativa entre os resultados, com a finalidade de se obter informações sobre as diferentes influências que existem nas águas pluviais na bacia do Alto Sorocaba.

Tabela 5.9 - Deposição atmosférica anual de cátions e ânions (ton/km²/ano) em algumas regiões brasileiras.

| Espécie | Manaus ^a | Rio Claro ^b | Piracicaba ^c | Campo Grande ^d | Cubatão ^e | Londrina ^f | Candiota ^g | Tapira ^h |
|-------------------------------|---------------------|------------------------|-------------------------|---------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| Ca | 0,130 | 10,420 | 0,120 | 0,130 | ---- | ---- | 2,064 | 2,37 |
| Mg | 0,030 | 1,120 | 0,030 | 0,020 | ---- | ---- | 0,342 | 0,38 |
| Na | 0,150 | 1,520 | 0,070 | 0,600 | 5,060 | 0,185 | 1,201 | 1,31 |
| K | 0,900 | 0,410 | 0,130 | 0,110 | ---- | 0,040 | 1,970 | 0,70 |
| Si | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 0,26 |
| Al | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 0,13 |
| Fe | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 0,15 |
| Ba | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 0,04 |
| Sr | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 0,06 |
| HCO ₃ ⁻ | ---- | 2,240 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 18,47 |
| F ⁻ | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 0,05 |
| Cl ⁻ | 0,450 | 3,460 | 0,280 | 0,510 | 12,390 | 0,709 | 3,751 | 0,27 |
| PO ₄ ³⁻ | 0,003 | 0,550 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | 0,23 |
| SO ₄ ²⁻ | 0,260 | 3,460 | 0,990 | 0,380 | 7,540 | 1,072 | 3,981 | 0,36 |
| NO ₃ ⁻ | 0,720 | 7,090 | 1,110 | 0,600 | 1,990 | 1,063 | 4,020 | 0,64 |

^aWilliams et al. (1997) ^bConceição e Bonotto (2004) ^cLara et al. (2001) ^dMoreira-Nordemann et al. (1997) ^eDanelon e Moreira-Nordemann (1991) ^fPelicho et al., 2006 ^gMigliavacca et al. (2004) ^hEste trabalho

Com exceção de Rio Claro, as maiores deposições anuais de Ca e Mg ocorreram em Tapira. A primeira explicação para as altas deposições atmosféricas de Ca e Mg na bacia do Córrego da Mata seria a dissolução de CaCO_3 ou $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ provenientes de poeiras de solos, como já descrito em outras áreas (Conceição & Bonotto, 2004; Lara et al., 2001; Moreira-Nordemann et al., 1997). A segunda explicação da entrada de Ca e Mg podem ser atribuídas às atividades antrópicas. Na bacia do Córrego da Mata há muito material particulado sendo espalhado pela atmosfera oriundo do complexo de mineração. Apesar dos altos valores de Ca e Mg encontrados para a bacia do Córrego da Mata, a cidade de Rio Claro ainda possui a maior concentração destes elementos entre todas as áreas estudadas. Isso se deve as intensas atividades de construção civil que ocorrem naquela cidade (Conceição & Bonotto, 2004), sendo que isso não acontece na bacia do Córrego da Mata.

A deposição atmosférica anual de Na através da água pluviais em Cubatão apresentou-se maior do os valores encontrados na bacia do Córrego da Mata, fato já esperado, pois Cubatão localiza-se mais próximo do Oceano Atlântico, sendo o Na de origem predominantemente marinha. Segundo Moreira-Nordemann e Girard (1996), quanto mais distante do oceano, menor será a influência de alguns íons (Cl^- , Na, Mg e SO_4^{2-}) na atmosfera. Porém, não pode ser desprezada a contribuição de Na nas águas pluviais na bacia do Córrego da Mata pela alteração das rochas e pela contribuição de origem antropogênica.

As deposições atmosféricas anuais de Cl^- na bacia do Córrego da Mata encontram-se menores que todas as cidades, onde as entradas atmosféricas de Cl^- são atribuídas às mesmas fontes de SO_4^{2-} . Além disso, a maior taxa de deposição atmosférica encontrada em Cubatão para o Cl^- deve-se a uma grande influência marinha deste ânion, como também demonstrado para o Na (Danelon & Moreira-Nordemann, 1991). Os valores encontrados para as deposições atmosféricas anuais de Cl^- na bacia do Córrego da Mata podem ser explicado por fontes antrópicas de poluição, tais como queima de combustível fóssil por veículos que trafegam na mineração (Sanusi et al., 1996; Négrel & Roy, 1998; Migliavacca et al., 2004; Conceição & Bonotto, 2004).

As deposições atmosféricas anuais de SO_4^{2-} na bacia do Córrego da Mata foram maiores somente que Manaus. A cidade de Cubatão possui a mais

alta deposição anual devido à extensiva queima de combustível fóssil em indústrias (Danelon & Moreira-Nordemann, 1991), as quais são as principais e permanentes fontes de SO_x , que é removido como H_2SO_4 pela água de chuva (Conceição e Bonotto, 2004). Porém, as atividades industriais que queimam combustíveis fósseis quase não ocorrem na bacia do Córrego da Mata, sendo as taxas de deposição atmosférica atribuídas às queimas de combustíveis fósseis na mineração. Outras fontes de SO_4^{2-} são as atividades biológicas, especialmente em regiões tropicais e poeiras de solos (Moreira-Nordemann et al., 1997).

Dentre as cidades discutidas, as maiores deposições atmosféricas anuais de K acontecem em Candiota devido à queima de biomassa (Migliavacca et al., 2004), seguido por Manaus e Tapira. Os valores de deposição atmosférica anual de NO_3^- só são maiores que os encontrados para a cidade de Campo Grande. Nas outras cidades os altos valores são atribuídos à queima de combustível e volatilização de derivados de fertilizantes nitrogenados (Conceição & Bonotto, 2004; Migliavacca et al., 2004). Contudo, as maiores entradas atmosféricas de NO_3^- na cidade de Rio Claro ocorrem devido à queima de cana-de-açúcar, que corresponde a 1×10^5 toneladas de matéria orgânica ou 5×10^4 toneladas de C para a atmosfera no período de seca (Lara et al., 2001). Em relação ao PO_4^{3-} , os valores obtidos neste trabalho são superiores a Manaus e inferiores a Rio Claro, onde este alto valor foi atribuído ao uso de fertilizantes fosfatados. Na bacia do Córrego da Mata não ocorrem queimadas e como não houve correlação entre estes elementos/compostos (Tabela 13), as deposições atmosféricas anuais destes elementos/compostos devem ser atribuídas a diferentes fontes antrópicas.

6 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho teve como objetivo realizar a quantificação da fluxo de cátions e ânions no complexo alcalino-carbonatítico de Tapira, Minas Gerais. A bacia do Córrego da Mata não apresenta graves problemas ambientais na qualidade das águas fluviais, fato que não interfere no estudo proposto. Em relação aos parâmetros físico-químicos os valores obtidos indicam que as águas da bacia do Córrego da Mata são praticamente neutras a ligeiramente alcalinas e que os maiores valores de condutividade e menores valores de oxigênio dissolvido foram obtidos sempre nos meses de inverno. Os resultados dos principais ânions sugerem que os rios estudados se enquadram na Classe 2, porém, em termos de fosfato, todas as amostras apresentam valores maiores que o permitido para a Classe 2. Os resultados das análises das águas pluviais mostraram uma variação de pH de 5,8 a 7,1 (média MPV de 6,5) A condutividade MPV foi de 12,32 $\mu\text{S}/\text{cm}$. As concentrações iônicas decresceram na seguinte ordem: $\text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Al} > \text{Si} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Fe}$ para os cátions e $\text{HCO}_3^- > \text{F}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{Cl}^-$ para os ânions. As concentrações MPV de Na^+ foram menores que os valores obtidos para regiões oceânicas. O balanço geoquímico, efetuado nesta área de estudo utilizando os principais cátions e ânions, apresentou alguns inconvenientes, obtendo-se valores negativos Na, K, Al, HCO_3^- , Cl^- , PO_4^{3-} e NO_3^- . Os demais cátions e ânions obtiveram valores positivos, indicando que há liberação deste para as águas fluviais da bacia do Córrego da Mata pelos processos intempéricos atuantes na rochas do complexo alcalino-carbonatítico de Tapira.

7 - REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- AMARAL, G., BORN, H., HADLER, J. C., IUNES, P. J., KAWASHITA, K., MACHADO, D. L., OLIVEIRA, E. P., PAULO, S. R., TELLO, C. A. 1997. Fission track analysis of apatites from São Francisco craton and Mesozoic alkaline-carbonatite complexes from central and southeastern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 10(3/4):285-294.
- ARAÚJO, D. P., GASPAR, J. C. 1992. Química mineral dos carbonatitos e rochas associadas de Catalão I. In: *Anais do XXXVII Congresso Brasileiro de Geologia*, SBG, p.90-91.
- BARBOSA, O., BRAUN, O. P. G., DYER, R. C., CUNHA, C. A. B. R., 1970. Geologia da região do triângulo mineiro. DNPM, Boletim 136, Divisão de Fomento da Produção Mineral.
- BARTH, T. F. W., 1961. Abundance of the elements, areal averages and geochemical cycles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 23:1-8.
- BERNER, E. K, BERNER, R. A., 1996. *Global environment. Water, air and geochemical cycles*. Prentice Hall, 367p.
- BROD, J. A., GIBSON, S. A., THOMPSON, R. N., JUNQUEIRA-BROD, T. C., SEER, H. J., MORAES, L. C., BOAVENTURA, G. R. 2000. The kamafugite-carbonatite association in the Alto Paranaíba Igneous Province, southeastern Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, 30:408-412.
- BROD, J. A., GASPAR, J. C., ARAÚJO, D. P., GIBSON, S. A., THOMPSON, R. N., JUNQUEIRA-BROD, T. C. 2001. Flogopite and tetra-ferriphlogopite from Brazilian carbonatite complexes: petrogenetic constraints and implications for mineral-chemistry systematics. *Journal of Southeast Asian Earth Sciences*, 19(1):265-296.

- BROD, J. A., GASPAR, J. C., DINIZ-PINTO, H. S., JUNQUEIRA-BROD, T. C. 2005. Spinel chemistry and petrogenetic processes in the Tapira alkaline-carbonatite complex, Minas Gerais, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, 35(1):23-32.
- CARVALHO, W. T. 1974. Aspectos geológicos e petrográficos do Complexo ultramáfico-alcálico de Catalão I, GO. In: *Anais do XXVIII Congresso Brasileiro de Geologia*, SBG, 5:107-123.
- CETESB, Companhia Tecnológica Estadual de Saneamento Ambiental. <http://www.cetesb.sp.gov.br>
- CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.
- CONCEIÇÃO, F. T., BONOTTO, D. M., 2002. Relações Hidroquímicas aplicadas na avaliação da qualidade da água e diagnóstico ambiental na bacia do Rio Corumbataí (SP). *Geochimica Brasiliensis*, 16(1):1-21.
- CONCEIÇÃO, F. T., BONOTTO, D. M., 2004. Weathering rates and anthropogenic influences in a sedimentary basin, São Paulo State, Brazil. *Applied Geochemistry*, 19(4):575-591.
- CONCEIÇÃO, F. T., BONOTTO, D. M., 2006. Distribuição de radionuclídeos, metais pesados e flúor em perfis de alteração nos complexos de Catalão (GO) e Tapira (MG), Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, 20(2):175-190.
- DANELON, O. M., MOREIRA-NORDEMANN, L. M., 1991. Ocorrência natural e antropogênica de Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ e SO_4^{2-} na bacia do Rio Quilombo (Cubatão - SP). *Revista Brasileira de Geociências*, 21(1): 96-101.
- DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral) 2007. Anuário Mineral Brasileiro de 2006. DNPM.

- ESTEVEES, F. A. Fundamentos da Limnologia. Rio de Janeiro: Ed. Interciência/Finep, 1988.
- FOSFERTIL, 2008. Relatório interno. Fosfertil.
- GALLOWAY, J. N., LIKENS, G. E., KEENE, W. C., MILLER, J. M., 1982. The composition of precipitation in remote areas of the world. *Journal of Geophysical Research*, 87(11): 8771-8786.
- GARRELS, R. M., MACKENZIE, F. T., 1967. Origin of the chemical composition of some springs and lakes. In: *Equilibrium concepts in natural waters systems*. Am. Chem. Soc., *Advances in Chemistry Series*, 67.
- GIBBS, R. J., 1972. Water chemistry of Amazon river. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36: 1061-1066.
- GIBSON, S. A., THOMPSON, R. N., LEONARDOS, O. H. DICKIN, A. P. MITCHELL, J. G. 1995. The Late Cretaceous impact of the Trindade mantle plume – evidence from large-volume, mafic, potassic magmatism in SE Brazil. *Journal of Petrology*, 36(1):189-229.
- HACH, 1992. *Water Analysis Handbook*. 2nd ed. Hach Company, Loveland, Colorado, USA.
- Haygarth, P. M., 2005, Linking landscape sources of phosphorus and sediment to ecological impacts in surface water. *Science of the Total Environment*. Scitotenv: in press.
- HERMES, L.C., SILVA, A DE S., 2004. *Avaliação da qualidade das águas: manual prático*. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica.
- HERZ, N., 1977. Timing of spreading in the South America. Information from Brazilian alkaline rocks. *Geol. Soc. America Bull* 88(11): 101-112.

- HIRANO, H., KAMITANI, T., SATO, T., SUDO, S., 1987. Niobium mineralization of Catalão I carbonatite complex, Goiás, Brazil. Geol. Survey of Japan Report, 263:23-55.
- JUNQUEIRA-BROD, T. C., ROIG, H. L., GASPAR, J. C., BROD, J. A., MENESES, P. R. 2002. A Província Alcalina de Goiás e a extensão de seu vulcanismo kamafugítico. Revista Brasileira de Geociências, 32(4):559-566.
- JUNQUEIRA-BROD, T. C., BROD, J. A., GASPAR, J. C., JOST, H. 2004. Kamafugitic diatremes: facies characterization and genesis-examples from the Goiás Alkaline Province, Brazil. Lithos, 76:261-282.
- JUNQUEIRA-BROD, T. C., GASPAR, J. C., BROD, J. A., KAFINO, C. V. 2005a. Kamafugitic diatremes: their textures and field relationship with examples from the Goiás alkaline province, Brazil. Journal of South American Earth Sciences, 18:337-353.
- JUNQUEIRA-BROD, T. C., GASPAR, J. C., BROD, J. A., JOST, H., BARBOSA, E. S. R., KAFINO, C. V. 2005b. Emplacement of kamafugite lavas from the Goiás alkaline province, Brazil: constraints from whole-rock simulations. Journal of South American Earth Sciences, 18:323-335.
- KEENE, W. C., PSZENNY A. A. P., GALLOWAY J. N., HAWLEY M. E., 1986. Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation. J. Geophys. Res., 91(6): 6647-6658.
- LARA, L. B. L. S.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L. A.; VICTORIA, R. L.; CAMARGO, P. B.; KRUSCHE, A.; AYERS, G. P.; FERRAZ, E. S. B.; BALLESTER, M. V., 2001. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River basin, Southeast Brazil. Atmospheric Environment, 35:4937-4945.

- MANAHAN, S. E. 1994. Environmental chemistry. 6th ed., CRC Press, Florida, USA.
- MIGLIAVACCA, D., TEIXEIRA, E. C., PIRES, M. & FACHEL, J. – 2004 - Study of chemical elements in atmospheric precipitation in South Brazil. *Atmospheric Environment*, 38:1641-1656.
- MOREIRA-NORDEMANN, L. M., 1984. Salinity and weathering rate of rocks in a semi-arid region. *Journal of Hydrology*, 71: 131-147.
- MOREIRA-NORDEMANN, L. M.; GIRARD, P.; RÉ POPPI, N. 1997. Química da precipitação atmosférica na cidade de Campo Grande – MS. *Revista Brasileira de Geofísica*, 15(1):35-44.
- NÉGREL, P., ROY, S., 1998. Chemistry of rainwater in the Massif Central (France): a strontium isotope and major element study. *Applied Geochemistry*, 13(8): 941-952.
- NUVOLARI, A., 2003. Esgoto sanitário: coleta, transporte, tratamento e reuso agrícola. – São Paulo: Edgard Blucher.
- PEREIRA, V. P. 1995. Alteração no Maciço Alcalino-carbonatítico de Catalão I (GO, Brasil). Evolução mineralógica. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 279p.
- PORTO, F. A., 1991. Estabelecimento dos parâmetros de controle da poluição. In: S. M. Porto, R. W. Cleary, R. M. Coimbra, S. Eiger, S. J. Luca, V. P. O. Nogueira, M. F. A. Porto. *Hidrologia Ambiental*. São Paulo: EDUSP, p: 375-390.
- SANUSI A., WORTHAM H., MILLET M, MIRABEL P., 1996. Chemical composition of rainwater in eastern France. *Atmospheric Environment*, 30:59-71.

- SARDINHA, D. S., 2005. Avaliação da Qualidade da Água e Diagnóstico Ambiental na Bacia Hidrográfica do Ribeirão do Meio (SP). Trabalho de Conclusão de Curso. Faculdades COC.
- SANTOS, R. V., CLAYTON, R. N. 1995. Variations of oxygen and carbon isotopes in carbonatite – a study of Brazilian alkaline complexes. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 59(7):1339-1352.
- STALLARD, R. F., EDMOND, J. M., 1981. Geochemistry of the Amazon, I. Precipitation chemistry and the marine contribution to the dissolved load at the time of peak discharge. *J. Geophys. Res.*, 86: 9844-9858.
- THOMPSON, R. N., GIBSON, S. A., MITCHELL, J. C., DICKIN, P., LEONARDOS, O. H., BROD, J. A., GREENWOOD, J. C. 1998. Migrating Cretaceous-Eocene magmatism in the Serra do Mar alkaline province, SE Brazil: melts from the deflected Trindade mantle plume? *Journal of Petrology*, 39(8):1493-1526.
- TOLEDO, M. C. M., FERRARI, V. C., NETO, A. A., FONTAN, F., MARTIN, F., SANTOS, C. N., CARVALHO, F. M. S. 2002. Fosfatos aluminosos com ferro do Grupo da Crandallita nas coberturas lateríticas de Catalão I, Juquiá e Tapira (Brasil) e Chiriguelo (Paraguai). *Revista Brasileira de Geociências*, 32(4):393-406.
- TOYODA, K., HORIUCHI, H., TOKONAMI, M. 1994. Dupal anomaly of Brazilian carbonatite: geochemical correlation with hotspots in the South Atlantic and implications for the mantle source *Earth and Planetary Science Letters*, 126:315-331.
- ULBRICH, H. H. G. J., GOMES, C. B., 1981. Alkaline rocks from continental Brazil. *Earth Sciences Reviews*, 17:135-154.

VIEIRA, B. M.; FORTI, M. C.; TAVARES, M. F. M.; MOREIRA-NORDEMANN, L. M. 1988. Na, Ca, K, Mg e Cl atmosféricos na região leste do Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geofísica*, 6(1):17-23.

WHITE, A. F., BLUM, A. E., 1995. Effects of climate on chemical weathering in watersheds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 1729-1747.