



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Instituto de Geociências

LUÍS GUSTAVO TRETTEL PELISAM

EXTRAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS E URÂNIO DA PILHA DE
MINÉRIO E BOTA-FORA 4 DA MINA DE OSAMU UTSUMI, UTILIZANDO
ÁGUA DESIONIZADA, DRENAGEM ÁCIDA DE MINA E ÁCIDO CLORÍDRICO

CAMPINAS

2020

LUÍS GUSTAVO TRETTEL PELISAM

EXTRAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS E URÂNIO DA PILHA DE
MINÉRIO E BOTA-FORA 4 DA MINA DE OSAMU UTSUMI, UTILIZANDO
ÁGUA DESIONIZADA, DRENAGEM ÁCIDA DE MINA E ÁCIDO CLORÍDRICO

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO INSTITUTO
DE GEOCIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE CAMPINAS PARA OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE MESTRE EM GEOCIÊNCIAS NA
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

ORIENTADOR: PROF. DR. RICARDO PEROBELLI BORBA

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO
ALUNO LUÍS GUSTAVO TRETTEL PELISAM E
ORIENTADA PELO PROF. DR. RICARDO
PEROBELLI BORBA

CAMPINAS

2020

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Geociências
Marta dos Santos - CRB 8/5892

P363e Pelisam, Luís Gustavo Trettel, 1995-
Extração de elementos terras raras e urânio da pilha de minério e bota-fora 4 da mina de Osamu Utsumi, utilizando água desionizada, drenagem ácida de mina e ácido clorídrico / Luís Gustavo Trettel Pelisam. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Ricardo Perobelli Borba.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.

1. Terras Raras. 2. Urânio. 3. Metais – reaproveitamento. I. Borba, Ricardo Perobelli, 1963-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Geociências. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Rare earth elements and uranium extraction from the ore pile and waste dump 4 of the Osamu Utsumi mine using deionized water, acid mine drainage and hydrochloric acid

Palavras-chave em inglês:

Rare earths

Uranium

Metals - Recycling

Área de concentração: Geologia e Recursos Naturais

Titulação: Mestre em Geociências

Banca examinadora:

Ricardo Perobelli Borba [Orientador]

Wanilson Luiz Silva

Heber Luiz Caponi Alberti

Data de defesa: 12-08-2020

Programa de Pós-Graduação: Geociências

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-0057-0110>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/5433821217794228>



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

AUTOR: Luís Gustavo Trettel Pelisam

**EXTRAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS E URÂNIO DA PILHA DE
MINÉRIO E BOTA-FORA 4 DA MINA DE OSAMU UTSUMI, UTILIZANDO ÁGUA
DESIONIZADA, DRENAGEM ÁCIDA DE MINA E ÁCIDO CLORÍDRICO**

ORIENTADOR: Prof. Dr. Ricardo Perobelli Borba

Aprovado em: 12 / 08 / 2020

EXAMINADORES:

Prof. Dr. Ricardo Perobelli Borba - Presidente

Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva

Dr. Heber Luiz Caponi Alberti

A Ata de Defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora consta no processo de vida acadêmica do aluno.

Campinas, 12 de agosto de 2020.

SÚMULA CURRICULAR

LUÍS GUSTAVO TRETTEL PELISAM

Natural de Itu (SP), graduou-se Bacharel em Geologia pela Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", campus de Rio Claro (SP), no ano de 2017. Durante a graduação desenvolveu atividades de monitoria nas disciplinas de Mineralogia Geral, Mineralogia Óptica, Mineralogia Sistemática, Petrologia Ígnea e Petrologia Metamórfica. Apresentou trabalho de conclusão de curso na área de geofísica do petróleo intitulado "Caracterização Geofísica e Petrofísica dos turbiditos Oligo-Miocênicos do Campo de Marlim - Bacia de Campos - Brasil: análise de perfis sísmicos e de poço".

No ano de 2018 ingressou no Mestrado por meio do Programa de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), onde trabalhou na área de geoquímica ambiental, voltada à extração de urânio e elementos terras raras (ETR's) do Bota-Fora 4 e Pilha de Minério da mina de Osamu Utsumi, Caldas (MG).

AGRADECIMENTO

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), processo nº 131778/2018-8 e auxílio do Programa de Pós Graduação de Geociências da Unicamp.

Agradeço à Universidade Estadual de Campinas e ao Instituto de Geociências da Unicamp pelo suporte acadêmico e institucional durante toda a realização do projeto.

Agradeço profundamente ao meu orientador Prof. Ricardo Perobelli Borba pelo conhecimento e amizade, pelas reuniões e conversas que, sem sombra de dúvidas, permitiram meu desenvolvimento pessoal, acadêmico e profissional.

Sou grato às Indústrias Nucleares do Brasil (INB), ao Laboratório de Poços de Caldas (LPOC/CNEN) e ao Dr. Heber Luiz Caponi Alberti pelo suporte operacional e técnico durante a etapa de campo e análises de ICP.

À Dr. Aline Renee Coscione e sua equipe técnica do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC) por permitirem a utilização do Laboratório de Fertilidade do Solo e Laboratório de Qualidade do Solo para a realização de meus ensaios.

Aos professores Jacinta Enzweiler, Alfredo Borges de Campos e Wanilson Luiz Silva por gentilmente abrirem as portas de seus laboratórios no Instituto de Geociências da Unicamp. Sem todo este suporte técnico e material seria impossível a realização de meus experimentos.

Aos técnicos do Instituto de Geociências Eufrásio, Maria Aparecida e Érica pelas conversas, incentivos e suporte analítico.

À todos os colaboradores da secretaria do Programa de Pós Graduação de Geociências da Unicamp, em especial Cristina e Alexandre por todo o cuidado e dedicação.

Por fim, agradeço aos meus colegas Matheus Cardoso, Natalia Lima, Augusto Estanislau, Sanny Castro e Lucas Moreira Furlan pela amizade, companheirismo e apoio irrestrito em todos os momentos.

RESUMO

Os elementos terras raras (ETR's) e o urânio são matérias-primas essenciais, respectivamente, para a indústria de alta tecnologia e como fonte energética de alto rendimento. Devido à sua importância estratégica, a procura por tais recursos se intensificou nos últimos anos, de modo que diversas ações foram tomadas para garantir sua disponibilidade. Entretanto, pouco tem sido feito para reaproveitar ETR's e U disponíveis em pilhas de estéril e de minério inativas. O objetivo deste trabalho é estudar a capacidade de extração de ETR's (Ce, Y, Nd e La) e U das brechas vulcânicas da Pilha de Minério ($V = 200.000 \text{ t}$) e do Bota-Fora 4 ($V = 14 \text{ mi m}^3$) da mina de Osamu Utsumi (MOU) - Brasil, e compreender as interações geoquímicas, por meio de experimentos de colunas, que promovem a circulação e a lixiviação de água desionizada, ácido clorídrico 2M e drenagem ácida de mina (DAM) nas rochas da MOU. Este trabalho engloba a amostragem das rochas e de DAM da mina; análises mineralógicas por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV); composição química total das rochas por fluorescência de raios X (FRX); determinação da extração máxima de elementos por digestão ácida assistida por micro-ondas (EPA-3051); determinação das concentrações de Ca, Fe, Mg, Mn, K, S, Zn e ETR's no lixiviado do experimento por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) e modelagem geoquímica (PHREEQC). Os resultados mostraram que as brechas vulcânicas utilizadas nos experimentos contêm quantidades significativas de ETR's e U. Os experimentos com a água desionizada indicaram baixa remoção de ETR's e de U, relacionados com a solubilização de fases minerais e sais altamente solúveis presentes nas rochas. Os experimentos com o HCl 2M obtiveram os melhores resultados na extração dos lantanídeos, Y e U, devido ao baixo pH do ácido, que possibilitou a dissolução dos fosfatos de ETR's e da uraninita. A circulação e lixiviação com a DAM apresentou baixa extração de U e promoveu a retenção dos ETR's da própria drenagem ácida no interior das colunas, por meio da sorção destes elementos junto a óxidos e hidróxidos de Fe amorfos, como a goethita e a schwertmannita. Os resultados satisfatórios da solubilização de minerais de ETR's e de U por meio do uso do HCl 2M corroboram trabalhos consagrados da literatura e métodos já empregados em minerações, portanto, economicamente viáveis e que levantam a possibilidade de reaproveitamento da pilha de minério e de estéril da MOU, como forma de gerar receita para a mineração.

Palavras-chave: Terras Raras; Urânio; Metais - Reaproveitamento.

ABSTRACT

The rare earth elements (REE) and uranium are essential raw materials, respectively, for the high-tech industry and as a key energy source. Due to its strategic importance, the demand for these resources has intensified in recent years, in a way that several actions have been taken to guarantee their availability. However, few actions have been done to reuse REE and U available in inactive waste dump and ore piles. The objective of this work is to study the extraction capacity of REE (Ce, Y, Nd and La) and U from the volcanic breccia of the ore pile (V = 200,000 t) and waste dump 4 (V = 14 m³) from Osamu Utsumi Mine (MOU) - Brazil, and understand the geochemical interactions, through column experiments, which promote the circulation and leaching of deionized water, hydrochloric acid and acid mine drainage (AMD) in the breccias. This work includes rock and AMD sampling from the mine; mineralogical analysis by X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM); total chemical composition of rocks by X-Ray Fluorescence (XRF); determination of the maximum elements extraction by Microwave-Assisted Acid Digestion (EPA-3051); determination of Ca, Fe, Mg, Mn, K, S, Zn and ETR concentrations extracted in the experiments by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) and geochemical modeling (PHREEQC). The results showed that the volcanic breccia contains significant amounts of REE and U. The experiments with deionized water indicated low removal of REE and U, related to the solubilization of mineral phases and highly soluble salts present in the rocks. The experiments with hydrochloric acid obtained the best results in the extraction of lanthanides, Y and U, due to the low pH of the acid, which made it possible to dissolve the REE phosphates and uraninite. Circulation and leaching with AMD showed low U extraction and promoted the retention of REE from the acid drainage inside the columns, through the sorption of these elements together with amorphous Fe oxides and hydroxides, such as goethite and schwertmannite. The satisfactory results of the REE and U minerals solubilization through the use of hydrochloric acid corroborate well-known papers and methods already used in mining, therefore, economically viable, which raise the possibility of reusing the ore pile and waste dump 4 of the MOU, as a way to generate revenue.

Key-words: Rare Earth; Uranium; Metals recycling.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DI - Desionizada

ATM - Atmosfera

BF4 - Bota-Fora 4

BNF - Bacia Nestor Figueiredo

DAM - Drenagem ácida de mina

DRX - Difractometria de Raios X

EQ - Equação

ETR's - Elementos Terras Raras

FRX - Fluorescência de Raios X

HCl - Ácido clorídrico

ICP - OES - Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente

IS - Índice de saturação

MAPC - Maciço Alcalino de Poços de Caldas

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MOU - Mina de Osamu Utsumi

PM - Pilha de Minério

UTM - Unidade de Tratamento de Minério

VP - Volume de poros

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1 Objetivos	13
1.2 Área de estudo	13
2. CONTEXTO GEOLÓGICO DA MOU	15
2.1 Aspectos geológicos regionais	15
2.2 Aspectos geológicos locais	15
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1 Drenagem ácida de mina e oxidação da pirita.....	19
3.2 Fatores que afetam a solubilização e precipitação de minerais.....	22
3.3 Sorção de metais em meios naturais	25
3.4 Principais reações químicas no sistema aquoso/rocha	26
3.5 Ensaio cinéticos e estáticos.....	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 Etapa de campo	32
4.2 Petrografia macroscópica das rochas	34
4.3 Preparação de amostras	35
4.4 Caracterização mineralógica (DRX).....	36
4.5 Experimentos de colunas.....	37
4.6 Composição química total (FRX)	44
4.7 Extração parcial (EPA-3051)	45
4.8 Análise elementar (ICP-OES)	45
4.9 Exame das amostras (MEV).....	46
4.10 Modelagem hidrogeoquímica.....	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48

5.1	Petrografia macroscópica das rochas e caracterização mineralógica.....	48
5.2	Composição química total (FRX)	52
5.3	Exame das amostras por MEV	57
5.4	Extração parcial (EPA-3051)	61
5.5	Experimento de colunas	63
	CONCLUSÃO	105
	REFERÊNCIAS	107

1. INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETR's) são recursos minerais de grande relevância no cenário mundial, em virtude de sua utilização em equipamentos e produtos de alta tecnologia (PAULICK & MACHACEK, 2017). Os EUA e a União Europeia já consideram os ETR's como matérias-primas críticas ao desenvolvimento econômico e, por tal motivo, sua demanda expandiu nos últimos anos, assim como a busca por fontes não tradicionais do recurso (HATCH, 2012; MASSARI & RUBERTI, 2013).

De maneira semelhante, o urânio também possui importância estratégica ao redor do globo, sobretudo relacionada à sua característica físsil, que confere ao elemento a capacidade de produzir energia a partir do decaimento radioativo e, assim, impulsionar usinas nucleares, com alto rendimento energético e baixo impacto ambiental (GRENTHÉ et al., 2006).

Nos últimos anos, um grande destaque tem sido dado para estudos que priorizam a recuperação de metais e de sub-produtos da mineração presentes em pilhas de estéréis ou rejeito. O reaproveitamento destes materiais se inclui na Agenda ONU 2030 e nos 17 objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS), no que diz respeito a evitar o esgotamento dos recursos naturais, garantir a gestão sustentável e gerar fonte de renda para o tratamento dos passivos da mineração (LEWIS et al., 2017).

As principais técnicas de extração do U e de ETR's em pilhas envolvem processos hidrometalúrgicos, nos quais as rochas são lixiviadas por solventes líquidos, principalmente ácidos fortes, como o ácido clorídrico e sulfúrico, capazes de dissolver os minerais de interesse (MORRINSON & FILAS, 2014; THENEPALLI et al., 2019).

A lixiviação em pilha, ou *heap leaching*, é vantajosa por ter baixo custo operacional, fácil implementação, pequeno risco ambiental e alta taxa de recuperação de metais, com possibilidade de testagem em escala laboratorial (CHAUHAN et al., 2018).

Diversos estudos identificaram que o pH da solução lixivante é o fator chave na taxa de recuperação de U e ETR's, uma vez que a remoção ou precipitação de um íon depende diretamente de seu pH de hidrólise, valor acima do qual há precipitação na forma de sais ou hidróxidos (LICHT, 1998). Além disso, inúmeros experimentos demonstraram que o pH controla a mobilidade de ETR's e também sua capacidade de sorção ou coprecipitação em óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (BAU, 1999; DE CARLO et al., 1998; OHTA & KAWABE, 2001, 2000).

Embora os estudos geometalúrgicos de lixiviação em pilhas sejam intensamente empregados para minérios de ETR's e U, pouco comum é a sua aplicação no aproveitamento dos estéreis da mineração que contenham tais elementos. Além disso, a compreensão do contexto geoquímico envolvido nestes processos ainda é incipiente e pouco explorada.

Neste estudo, são apresentados os resultados de experimentos de lixiviação e de circulação em colunas realizados em laboratório, com o intuito de determinar as taxas de remoção de U e de ETR's (La, Ce, Y e Nd) das rochas da Pilha de Minério (PM) e do Bota-Fora 4 (BF4) da mina de Osamu Utsumi (MOU), Caldas (MG), os quais possuem capacidades aproximadas, respectivamente, de 200.000 t de minério e 14 milhões de m³ de estéril.

1.1 Objetivos

O objetivo central deste trabalho foi estudar a capacidade de extração de ETR's e de U das brechas vulcânicas da PM e do BF4 da MOU, a partir de experimentos laboratoriais de circulação e de lixiviação em colunas, com a utilização de água desionizada (água DI), drenagem ácida da Bacia Nestor Figueiredo (BNF) e ácido clorídrico 2M. Dentre os objetivos específicos podem ser citados: (i) compreender a mineralogia e a química mineral das brechas vulcânicas da MOU; (ii) avaliar a capacidade de extração de U e ETR's a partir de ensaio estático (EPA-3051); (iii) compreender as interações geoquímicas, reações químicas e processos de sorção entre as rochas das colunas e os solventes líquidos percolados; (iv) entender a evolução temporal das extrações de elementos maiores (Ca, Mg, Fe, Al), menores (K, S, Mn, Zn) e traço (La, Ce, Y, Nd) no decorrer do experimento; e (v) estimar as quantidades de ETR's e U extraídas.

1.2 Área de estudo

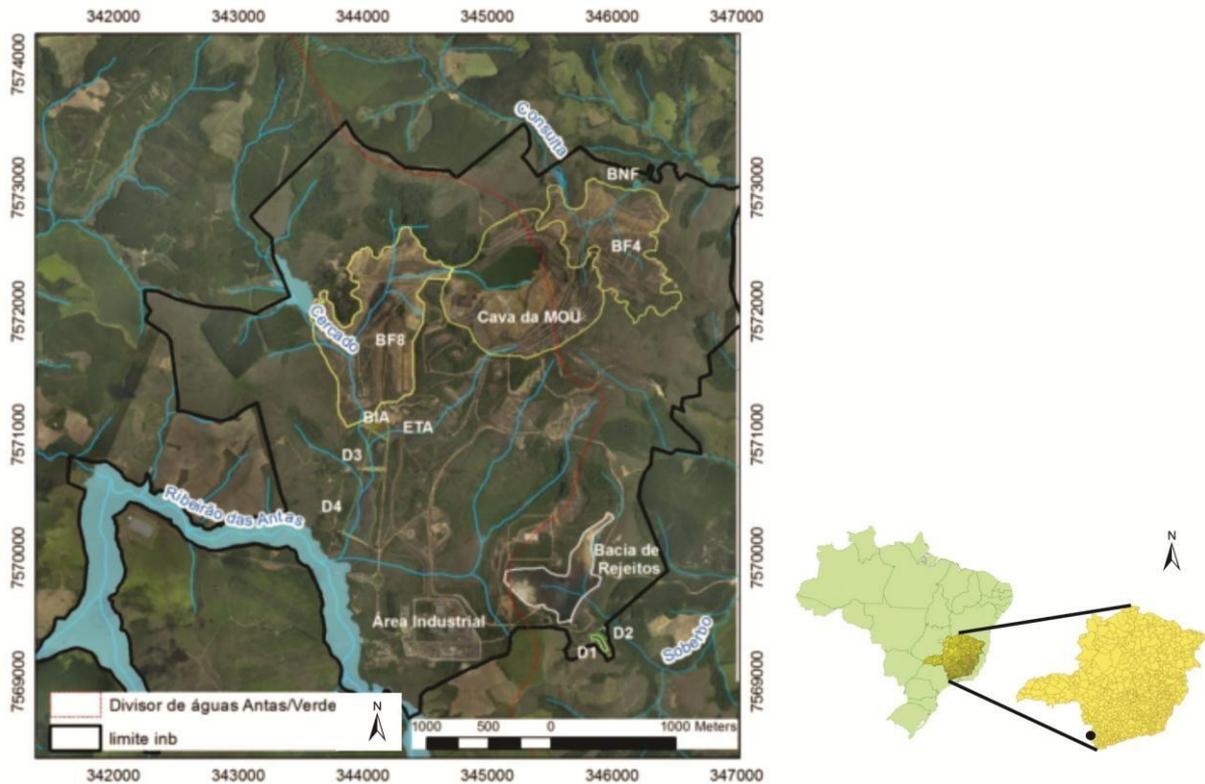
A MOU está localizada no município de Caldas, sudoeste do Estado de Minas Gerais (Figura 1.1), mais precisamente entre as coordenadas Universal Transversa de Mercator: 7.560.000 - 7.582.000 N e 334.000 - 356.000 E. A mina pertence a um conjunto denominado Unidade de Tratamento de Minérios Caldas (UTM Caldas), cuja área é de aproximadamente 18 km².

Em relação às principais cidades do entorno, a UTM Caldas está posicionada a menos de 30 km de Andradas, Águas da Prata, Caldas, Ibitiura de Minas e Poços de

Caldas, a 180 km a norte de São Paulo (SP) e a 350 km a sudoeste de Belo Horizonte (MG).

A região pode ser acessada por transporte rodoviário através das rodovias federais BR-146, BR-267 e BR-459, sendo o principal acesso uma estrada asfaltada no km 20,5 entre Poços de Caldas e Andradadas.

Figura 1.1 - Imagem de satélite da mina de Osamu Utsumi, em Caldas (MG), com destaque para os polígonos de limites das Indústrias Nucleares do Brasil (INB), da cava da mina e dos bota-foras BF4 e BF8.



Modificado de FREITAS & CHAPADEIRO, 2012.

2. CONTEXTO GEOLÓGICO DA MOU

2.1 Aspectos geológicos regionais

A MOU está geomorfologicamente inserida no Planalto de Poços de Caldas ou Maciço Alcalino de Poços de Caldas (MAPC), situado na região Sudeste do Brasil, entre os estados de São Paulo e Minas Gerais (FRAENKEL et al., 1985).

O MAPC possui formato subcircular dômico, com diâmetro de 30 km e área de 800 km² (ALMEIDA FILHO & PARADELLA, 1977), e representa uma caldeira vulcânica formada a partir do colapso do teto de câmaras magmáticas, e intrusão de magma alcalino (COSTA et al., 2001), entre 87 e 52 M.a. (VALENTON et al., 1997).

O maciço é uma Província Agpaítica, composta por rochas essencialmente deficientes em sílica e alumínio. As litologias podem ser divididas em três conjuntos (i) brechas, tufos e aglomerados (3%); (ii) rochas efusivas e hipoabissais, como fonólitos e tinguaiços (83%); e (iii) rochas plutônicas, como os foiaitos e nefelina sienitos (14%). Há, ainda, uma "rocha potássica" resultante da alteração hidrotermal e intempérica de tinguaiços, que representa importante controle das mineralizações uraníferas, juntamente com fatores químico, litológico e tectônico (ELLERT, 1959; FRAENKEL et al., 1985; SCHORSCHER & SHEA, 1991; ULBRICH & ULBRICH, 1992).

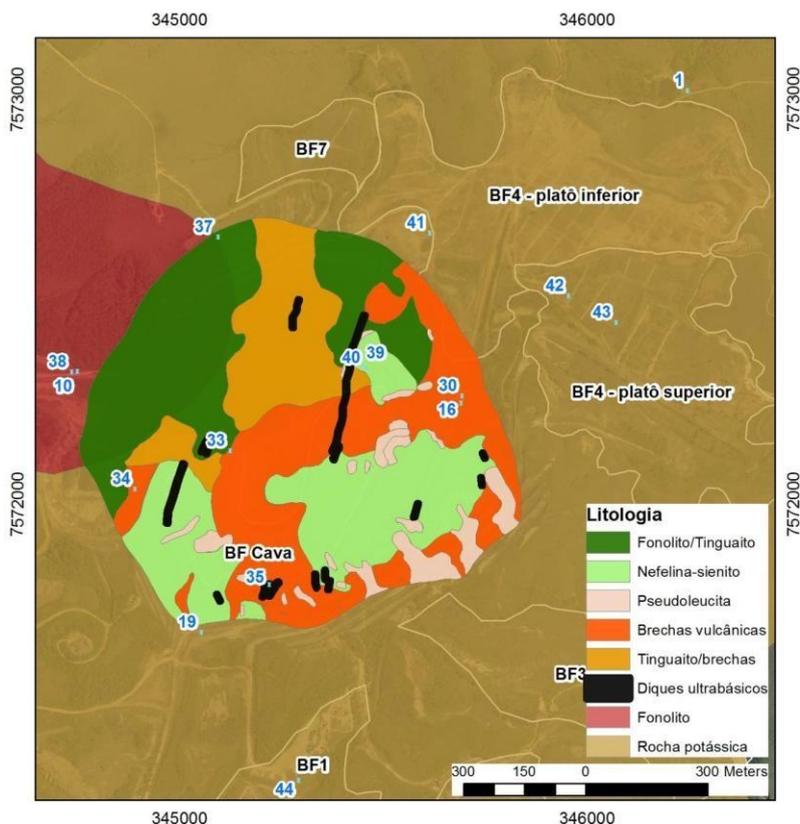
A mineralogia do MAPC é caracterizada por anortoclásio ((Na,K)AlSi₃O₈), sanidina (KAlSi₃O₈), nefelina (NaAlSiO₄) e aegirina (NaFeSi₂O₆). Os principais minerais acessórios são analcima (NaAlSi₂O₆.H₂O), titanita (CaTiSiO₅), magnetita (Fe₃O₄), cancrinita ((Na,Ca,K)₆₋₈ Al₆Si₆O₂₄(CO₃,SO₄,Cl)₁₋₂.1-5H₂O), fluorita (CaF₂), pirita (FeS₂), e zircão (ZrSiO₄) (CRUZ & PEIXOTO, 1991).

Valenton et al. (1997) identificaram que as diferenças geoquímicas entre fonólitos, tinguaiços e nefelina-sienitos são essencialmente texturais, em virtude das condições de resfriamento e formação dessas rochas. Assim, é constatado que as rochas alcalinas encaixantes dos corpos mineralizados possuem enriquecimento de potássio, sódio e cálcio e empobrecimento de sílica e alumínio (FRAENKEL et al., 1985).

2.2 Aspectos geológicos locais

A mina de Osamu Utsumi possui litologia semelhante àquela descrita no MAPC (Figura 2.1). A principal diferença é a presença, na mina, de brechas e *pipes*, com aproximadamente 80 metros de diâmetro, que contêm as mineralizações de U-Th-Zr-ETR's (WABER et al., 1991).

Figura 2.1 - Mapa litológico da cava da mina de Osamu Utsumi.



Modificado de WABER et al., 1991.

2.2.1 Gênese das mineralizações e corpos de minério

As mineralizações da MOU ocorrem no interior de uma chaminé vulcânica preenchida por brechas tinguaíticas e entrecortada por diques e apófises de tinguaíto e fonólito (BIONDI, 1976).

A gênese das mineralizações é relacionada ao hidrotermalismo, causado pela reativação tectônica e intrusão de um corpo foiaítico, que gerou alterações de pressão e temperatura e migração de fases fluídas ricas em U, Th, Mo, Zr e ETR's. As soluções se deslocaram através de fraturas e poros das brechas, e causaram alteração potássica, com transformação de feldspato em feldspato potássico, nefelina em sericita e caulinita, e clinopiroxênio rico em ETR's em misturas de óxidos de titânio, argilominerais e pirita ou goethita (GARDA, 1990; FRANKLIN, 2007). O processo permitiu, ainda, a impregnação de U (uraninita) e outros elementos na matriz dos corpos brechados. A pirita e a fluorita se depositaram ao longo de pequenos veios em fraturas (FRAENKEL et al., 1985; SCHORSCHER & SHEA, 1991).

Biondi (1976) identificou três modelos de depósito na área, chamados de corpos de minério tipo B, tipo E e tipo brecha de fluidização, sumarizados no Quadro 2.1.

Quadro 2.1 - Características geológicas dos corpos de minério presentes na mina de Osamu Utsumi.

Corpo Mineralizado	Tipo de mineralização	Elementos de interesse	Principais minerais	Reservas da MOU
Tipo B	Primária disseminada por hidrotermalismo	U, Mo, Zr e ETR's	Uraninita, zircão, molibdenita, pirita	60%
Tipo E	Secundária pela remobilização de U para a frente redox	U	Nódulos de pitchblenda	30%
Tipo Brecha de Fluidização	Primária em diques e pipes gerados por implosões freáticas	U, Mo, Zr e ETR's	Uraninita, zircão, molibdenita, pirita, esfalerita, galena, fluorita	10%

Fonte: modificado de BIONDI (1976).

2.2.2 Descrição litológica das rochas da MOU

De acordo com Waber et al. (1991) as principais rochas da MOU são:

(1) Tinguaitos: rochas de textura afanítica e coloração cinza. Mineralogia composta por fenocristais de feldspato, clinopiroxênio, pseudoleucita, fluorita e opacos.

(2) Fonólitos: rochas com textura afanítica a microfanerítica compostas por K-feldspato, sericita, caulinita, óxidos de Fe e Ti com traços de U, Th e ETR's e fluorita. Os fonólitos hidrotermalizados aparecem impregnados de pirita, além de fluorita, Ti, Zr, ETR's, e sulfetos com impurezas de Mo, Pb e As.

(3) Nefelina Sienitos: apresentam cor cinza-rosada a cinza-amarelada e textura fanerítica, com granulação fina a média. A mineralogia é constituída de K-feldspato, sericita, caulinita, óxidos de Fe e Ti, argilominerais e pirita. A montmorilonita aparece nas porções máficas junto da clorita. A fluorita aparece, por vezes, associada à pirita.

(4) Brechas vulcânicas: possuem coloração cinza a creme. São marcadas por fragmentos angulosos de nefelina-sienito e fonólito (textura brechoide). A matriz é afanítica e constituída por sericita e grãos de feldspato alcalino sericitizados. Fluorita roxa, pirita e argilominerais aparecem em microfraturas. As mineralizações de Zr-U-Th-ETR's ocorrem principalmente nas brechas (corpo mineralizada tipo B). Outros minerais comuns são ilsemanita (Mo), uraninita (U), calcopirita, esfalerita e siderita.

(5) Diques de biotita lamprófiro: rochas afaníticas com aspecto vítreo e cor preta. Possuem gênese tardia e entrecortam as demais litologias da MOU. A mineralogia contém piroxênio e fenocristais de biotita, embora a olivina possa aparecer.

2.2.3 Principais minerais da MOU

O Quadro 2.2 resume os principais minerais descritos na literatura da MOU, segundo Fraenkel et al. (1985), Waber et al. (1991), Franklin (2007) e Alberti (2017).

Quadro 2.2: Principais minerais encontrados na mina de Osamu Utsumi.

MINERAIS		FÓRMULA QUÍMICA	
SILICATADOS	Félsicos	Feldspato potássico	$KAlSi_3O_8$
		Leucita	$KAlSi_2O_6$
		Nefelina	$NaAlSiO_4$
		Albita	$(Na_{1-0,9}, Ca_{0-0,1})Al(AlO-0,1, Si_{1-0,9})Si_2O_8$
		Muscovita	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$
		Zircão	$Zr(SiO_4)$
	Máficos	Biotita	$K_2(Mg, Fe^{2+})_{6-4}(Fe^{3+}, Al, Ti)_{0-2}Si_{6-5}Al_{2-3}O_{20}(OH, F)_4$
		Hornblenda	$Ca_2Na(Mg, Fe)_4(Al, Fe, Ti)AlSi_8AlO_{22}(OH, O)_2$
		Augita	$(Ca, Mg, Fe)_2(Si, Al)_2O_6$
		Aegirina	$NaFeSi_2O_6$
Olivina		$(Mg, Fe)_2SO_4$	
NÃO SILICATADOS	Carbonatos	Siderita	$FeCO_3$
		Calcita	$CaCO_3$
	Sulfatos	Barita	$BaSO_4$
		Bilinita/Halotrichita	$Fe^{2+} + Fe^{3+} + (SO_4)_4 \cdot 22H_2O / Fe^{2+} + Al_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$
		Gipsita	$CaSO_4$
		Kalinita	$KAl(SO_4)_2 \cdot 11H_2O$
		Pickeringita	$MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$
		Tshermigita	$NH_4Al(SO_4)_2$
	Sulfetos	Pirita	FeS_2
		Calcopirita	$CuFeS_2$
		Esfalerita	ZnS
		Galena	PbS
	Molibdatos	Ilsemanita	Mo_3O_8
		Molibdenita	MoS_2
	Fosfatos	Apatita	$Ca_5(PO_4)_3(F, OH, Cl)$
	Halogenetos	Fluorita	CaF_2
	Óxidos	Uraninita/Petchblenda	UO_2
Brannerita		UTi_2O_6	
Pirolusita		MnO_2	
NEO-FORMADOS	Argilominerais	Caulinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
		Illita/Sericita	$(K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2, H_2O]$
		Esmectita	$(Na, Ca)_{0,33}(Al, Mg/Fe)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
		Montmorilonita	$(Mg, Ca)O \cdot Al_2O_3 \cdot Si_5O_{10} \cdot nH_2O$
		Clorita	$(Mg, Al, Fe)_{12}(Si, Al)_8O_{20}(OH)_{16}$
	Óxi-Hidróxidos de Fe	Goethita	$FeOOH$
		Ferridrita	$Fe_3HO_8 \cdot 4H_2O / Fe_{10}^{3+}O_{14}(OH)_2$
		Hematita	Fe_2O_3
		Magnetita	Fe_3O_4
	Óxi-Hidróx. de Mn	Nsutita	$Mn(O, OH)_2$
	Hidróxido de Al	Gibbsita	$Al(OH)_3$
	Sulfatos	Alunita	$KAl^{3+}_3(SO_4)_2(OH)_6$
		Jarosita	$KFe^{3+}_3(SO_4)_2(OH)_6$
MINÉRIOS DE ETRS	Fosfatos	Monazita	$(Ce, La, Nd)PO_4$
		Cheralita	$(Ca, Ce, Th)(P, Si)O_4$
		Crandalita	$(Ca, REE)Al(PO_4)_2(OH)_5H_2O$
		Florencita	$Ce, Al(PO_4)_2(OH)_6$
		Gorceixita	$(Ba, REE)Al(PO_4)_2(OH)_5H_2O$
		Goyazita	$(Sr, REE)Al(PO_4)_2(OH)_5H_2O$
		Xenotímio	YPO_4

Fonte: FRAENKEL et al. (1985); WABER et al. (1991); FRANKLIN (2007); ALBERTI (2017).

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

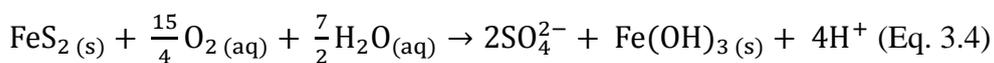
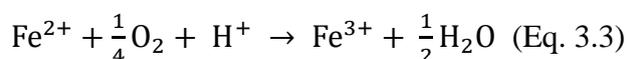
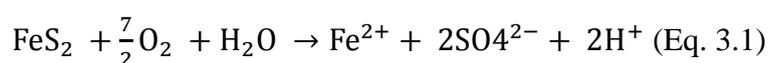
3.1 Drenagem ácida de mina e oxidação da pirita

A geração de soluções ácidas ou drenagem ácida de rocha (DAR) a partir de reações e interações do solo ou rocha com o meio externo é considerada um processo natural, relacionada à oxidação de sulfetos, como a pirita (FeS_2), calcopirita (CuFeS_2), calcocita (Cu_2S), pirrotita ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$), esfalerita (ZnS), galena (PbS), arsenopirita (FeAsS) e cinábrio (HgS), por meio do contato da superfície destes minerais com o oxigênio atmosférico e água (USEPA, 1994; FARFÁN et al., 2004; ANAWAR, 2015).

Em condições que envolvem a escavação, disposição e exposição destes minerais ao ar, água e micro-organismos, como nas atividades de mineração, a oxidação de sulfetos é amplificada e acelerada, originando a drenagem ácida de mina (DAM) (INAP, 2014).

A DAM é caracterizada por seu baixo pH, alta condutividade elétrica e elevado potencial de dissolução e liberação de sulfatos, metaloides e metais potencialmente tóxicos, como As, Sb, Cu, Pb, Cd, Zn, Hg, Ag, Sn, Fe, Al, Mn, Tl, U, Th e W (ANAWAR, 2015; MACINGOVA & LUPTAKOVA, 2012; MODABBERI & ALIZADEGAN, 2013; OUYANG et al., 2015).

A pirita é o principal mineral gerador de DAM por ser o sulfeto mais abundante na crosta terrestre e possuir alta capacidade de oxidação (BLOWES et al., 2014; BLODAU, 2006). As principais reações químicas envolvendo este mineral são:



A Equação 3.1 descreve a oxidação da pirita por meio da ação do oxigênio atmosférico, com a formação de 1 mol de Fe^{2+} , 2 mols de SO_4^{2-} e 2 mols de H^+ para cada 1 mol de pirita oxidado (NORDSTROM, 1982). A velocidade da reação depende essencialmente da superfície do mineral exposta ao oxigênio, da concentração de oxigênio no meio e da temperatura (SINGER & STUMM, 1970).

Em condições de pH acima de 4, o íon férrico (Fe^{3+}) não é solúvel e, portanto, precipita na forma de hidróxido de ferro (Equação 3.2), com a liberação de 3 mols de H^+ (SINGER & STUMM, 1970). A reação tem predominância de processos abióticos e a drenagem gerada possui baixa concentração de ferro total e pouca ou nenhuma acidez, uma vez que as rochas drenadas geralmente possuem alcalinidade suficiente para a manutenção de pH relativamente elevado (KLEINMANN et al, 1981).

A continuidade da reação representada pela Equação 3.3 depende da manutenção de valores de pH elevados. Uma vez que os minerais carbonatados se esgotam ou se encontram inacessíveis, o pH da drenagem decresce de 4,5 até 3,5. Neste momento, são criadas condições para a oxidação do íon ferroso (Fe^{2+}) em íon férrico (Fe^{3+}), por meio do consumo de 1 mol de H^+ (Equação 3.3). A velocidade da reação é determinada principalmente pela atividade da bactéria não patogênica *Acidithiobacillus Ferrooxidans*, capaz de acelerar a produção de Fe^{3+} em até 5 vezes (NORDSTROM, 1982; APELLO & POSTMA, 1994). Segundo Evangelou (1995), o pico de atividade das *Acidithiobacillus Ferrooxidans* ocorre em temperaturas entre 5 e 40 °C e pH ótimo em torno de 3. A concentração de ferro total na drenagem se eleva e o pH pode chegar a 2,5 (KLEINMANN et al, 1981).

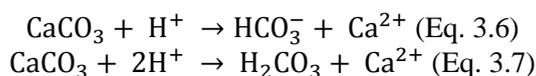
A Equação 3.4 representa a reação geral da oxidação da pirita (oxidação direta) a partir da soma das equações 3.1-3.3.

Em pH inferior a 2,0 ocorre a disponibilização de Fe^{3+} na drenagem (Equação 3.3), e este passa a ser o principal agente oxidante da pirita (Equação 3.5), em uma reação mais rápida que as demais, que permite a produção de 16 mols de H^+ por mol de pirita, reduz ainda mais o pH do sistema e permite a solubilização de metais potencialmente tóxicos (SINGER & STUMM, 1970; PIERRE LOUIS et al., 2015).

As reações de oxidação da pirita dependem do modelo de núcleo não reagido ou *shrinking core model* (BRAUN et al., 1974). Neste modelo, o mineral é descrito como uma partícula de geometria esférica, na qual as reações se iniciam a partir da sua superfície mais externa e migram em direção ao núcleo, formando uma camada inerte ("camada cinza"). A efetividade e velocidade da reação é controlada pela taxa de difusão do oxigênio na superfície do mineral, embora parâmetros ambientais diversos, tais como porosidade e saturação do meio, teor de sulfetos, temperatura, pressão, diâmetro, grau de esfericidade, porosidade e rugosidade das partículas possam interferir no sistema e tornar a interpretação dos resultados complexa.

De acordo com Mello et al. (2014), o conhecimento mineralógico da rocha é um fator primordial na avaliação do potencial de geração de acidez, no controle e remediação da DAM, não somente se tratando dos minerais sulfetados, mas também de minerais com potencial de neutralização, como carbonatos, hidróxidos, óxidos e alguns silicatos.

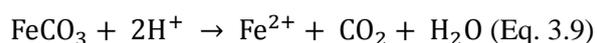
A calcita é o principal mineral neutralizador em termos de abundância na crosta terrestre. A Equação 3.6 demonstra a neutralização na faixa de pH acima de 6,4, enquanto a Equação 3.7 em valores de pH abaixo de 6,4 (WHITE et al., 1994).



O principal hidróxido com capacidade de neutralização é a gibbsita, comum em solos tropicais e subtropicais. A Equação 3.8 representa a reação deste mineral com o H^+ gerado pela oxidação de sulfetos, em pH inferior a 4,0.



A siderita é um carbonato de ferro, que inicialmente proporciona elevação do pH do sistema (Equação 3.9), no entanto, a liberação de íons ferrosos (Fe^{2+}) pode ocasionar a oxidação para Fe^{3+} e conseqüente oxidação da pirita, com liberação de grande quantidade de H^+ .



A dissolução de silicatos pode consumir grande quantidade de H^+ , entretanto, a alteração é lenta e tais minerais não são considerados fontes de neutralização a curto prazo (MEEK, 1981).

A DAM é um dos maiores desafios ambientais enfrentados pelas mineradoras ao redor do globo, com graves impactos sobre o solo, água e biodiversidade (BHATTACHARYA et al., 2006; LUPTAKOVA et al., 2012).

As medidas de remediação mais comuns para controle da DAM envolvem a utilização de reagentes alcalinos, como o calcário, soda cáustica, cal hidratada, óxido de cálcio, amônia e carbonato de sódio, a fim de elevar o pH e precipitar metais e metaloides potencialmente tóxicos. Tais medidas, no entanto, são custosas e com

viabilidade reduzida, devido ao grande volume de DAM gerado nas pilhas de estéril e minério e à necessidade de investimentos na estocagem da lama resultante do tratamento (POSSA & SANTOS, 2003).

Assim, as grandes mineradoras passaram a buscar modos alternativos de tratamento e destinação da DAM, que envolvem sua reciclagem e reuso, que têm por objetivo gerar fonte de renda dentro do processo produtivo e reduzir o impacto ambiental associado (MENEZES, 2009; SILVA, 2010; CHEN et al., 2015; MACÍAS et al., 2017).

A reciclagem de DAM visa a obtenção de metais disponíveis no próprio efluente, enquanto o reuso visa o uso da DAM como lixiviante, devido seu baixo pH, para remover elementos de interesse nos estéreis e rejeitos de mineração, em substituição aos ácidos sulfúrico e clorídrico (WATZLAF, 1992; MENEZES, 2009; SILVA, 2010; CHEN et al., 2014; MACÍAS et al., 2017).

3.2 Fatores que afetam a solubilização e precipitação de minerais

De acordo com Hawkes (1961), a solubilidade de um composto é definida como sua tendência a permanecer estável, seja em solução, suspensão ou precipitado, sob influência direta das características químicas, físicas e biológicas do meio.

O principal parâmetro físico-químico que controla a solubilidade de um íon é o **potencial hidrogeniônico** (pH) da solução, definido como a atividade dos íons H^+ , em escala antilogarítmica (Equação 3.10), formados pela dissociação da molécula da água ou de ácidos orgânicos ou inorgânicos. O pH representa a intensidade das condições ácidas ou alcalinas do meio (LIBÂNIO, 2010).

$$pH = -\log [H^+] \quad (\text{Eq. 3.10})$$

O pH, à temperatura igual a 25 °C e pressão atmosférica de 1 atm, abrange uma faixa de 0 a 14, na qual valores inferiores a 7 representam condições ácidas, valores superiores a 7 indicam condições alcalinas ou básicas e valor igual a 7 indica neutralidade, quando as atividades do hidrogênio e da hidroxila estão em equilíbrio (LEVINSON, 1974).

Segundo Licht (1998), o chamado pH de hidrólise estabelece um valor acima do qual determinado íon precipita na forma de sais ou hidróxidos e, abaixo deste, o íon

permanece em solução. Isto decorre porque, em geral, meios ácidos favorecem a solubilização de metais, enquanto meios alcalinos promovem sua precipitação.

Britton (1956) determinou o pH de precipitação de diversos íons metálicos, apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: pH de precipitação de íons metálicos, segundo Britton (1956).

Elemento	pH	Elemento	pH	Elemento	pH	Elemento	pH
Fe ³⁺	2,0	Al ³⁺	4,1	Cd ²⁺	6,7	Pr ³⁺	7,1
Zr ⁴⁺	2,0	U ⁶⁺	4,2	Ni ²⁺	6,7	Hg ²⁺	7,3
Sn ²⁺	2,0	Cr ³⁺	5,3	Co ²⁺	6,8	Ce ³⁺	7,4
Ce ⁴⁺	2,0	Cu ²⁺	5,3	Y ³⁺	6,8	La ³⁺	8,4
Hg ³⁺	3,0	Fe ²⁺	5,5	Sm ³⁺	6,8	Ag ⁺	7,5-8,0
In ³⁺	3,4	Be ²⁺	5,7	Zn ²⁺	7,0	Mn ²⁺	8,5-8,8
Th ⁴⁺	3,5	Pb ²⁺	6,0	Nd ³⁺	7,0	Mg ²⁺	10,5

Fonte: Extraído de MOZENA (2018).

Os ensaios de determinação do pH de hidrólise por Britton (1956) utilizaram soluções diluídas contendo apenas o metal de interesse. Portanto, recomenda-se cautela na aplicação destes dados em soluções complexas, como a DAM, onde a solubilidade de um metal depende também da presença de outros íons em solução, da formação de complexos orgânicos e inorgânicos e de processos de sorção (HAWKES, 1961; STUM & MORGAN, 1996; MERKEL et al., 2012; MOZENA, 2018).

Outro parâmetro físico-químico que influencia a solubilidade dos minerais é o **potencial de oxi-redução** (Eh), definido pela facilidade com que as espécies químicas ganham ou perdem elétrons. Quando um determinado elemento perde elétrons diz-se que está oxidado, quando ganha diz-se que está reduzido (LEVINSON, 1974).

Quando os elétrons são transferidos dentro de uma solução, é criada uma diferença de potencial, medida em milivolts, que recebe o nome de potencial de oxi-redução, de modo que quanto maior a oxidação do sistema, mais positivo será seu potencial elétrico (CUSTODIO & LLAMAS, 1983).

A presença de oxigênio nas soluções, um dos principais agentes oxidantes, eleva seu Eh, enquanto pequenas concentrações ou ausência deste elemento apontam para processos redutores. Assim, o Eh de uma solução é diretamente proporcional à sua concentração de oxigênio dissolvido (CUSTODIO & LLAMAS, 1983).

Em ambientes naturais, o Eh varia entre -410 mV (extremamente redutor) e 820 mV (extremamente oxidante), e relações inversamente proporcionais entre pH e Eh são comumente encontradas (LEVINSON, 1974; LICHT, 1998).

O pH e o Eh controlam a complexação de íons, a estabilidade de diferentes espécies químicas, sua solubilidade e mobilidade (DEUTSCH, 1997). Pourbaix (1966) elaborou diagramas de pH x Eh, onde é possível identificar as espécies químicas dominantes em solução e a condição de precipitação de fases sólidas.

A solubilidade e precipitação dos elementos também pode ser influenciada pela **sorção**, processo no qual as espécies químicas se associam a partículas, coloides e superfícies em virtude da atração iônica de cargas opostas (STUM & MORGAN, 1996).

A **adsorção** é um tipo de sorção superficial, dominante em pH baixo, onde átomos, íons ou moléculas (adsorbatos) se ligam a superfícies (adsorbentes) por meio de atrações eletrostáticas dependentes das cargas elétricas insatisfeitas em solução. A adsorção é dividida em fisissorção e quimissorção (BROWN et al., 1995; MERKEL et al., 2012).

Na fisissorção, a atração entre adsorbatos e adsorbentes é de natureza física, com ligações químicas fracas e de baixa energia, como Van de Waals. Na quimissorção, as forças são de caráter químico, com ligações fortes e de alta energia, geralmente covalentes (STUM & MORGAN, 1996; ALBARÈDE, 2011).

A adsorção decorre da presença de grupos funcionais ionizáveis, como o -OH, -SH e -COOH, que são disputados pelo H⁺ e por íons metálicos com base na afinidade geoquímica e força eletrostática (STUM & MORGAN, 1996). Um exemplo de adsorção se dá na formação de hidróxidos de ferro, cuja superfície adsorve a maior parte dos elementos de transição e terras raras, independente das condições de pH e Eh necessárias para a precipitação destes metais (STUM & MORGAN, 1996; ALBARÈDE, 2011).

A **absorção** é um tipo de sorção matricial, na qual a espécie química (absorbato) é removida da solução e incorporada na estrutura do mineral (absorbente), e geralmente ocupa vacâncias ou espaços na rede cristalina e substitui íons presentes, desde que o raio iônico do adsorbato seja compatível com tal substituição (BROWN et al., 1995; KORETSKY, 2000; MERKEL et al., 2012).

A **coprecipitação** ocorre quando um íon em solução é incorporado na rede cristalina de um mineral durante sua precipitação, sem que necessariamente faça parte da composição original deste mineral. Para tal, o raio iônico e o potencial iônico deste

íon deve ser semelhante àquele que substituiu (HAWKES, 1961; MERKEL et al., 2012).

Os **micro-organismos**, como bactérias, algas e fungos, também podem influenciar a solubilidade dos íons em solução, por meio da assimilação de metais e catalisação de reações de oxidação-redução (HAWKES, 1961).

3.3 Sorção de metais em meios naturais

A schwertmannita ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) é um mineral comum em ambientes de ocorrência de DAM, onde há predominância de intemperismo oxidativo da pirita (SCHWERTMANN et al., 1995). Sua formação ocorre em faixas de pH entre 2,5 - 4,5, e o mineral se apresenta de forma metaestável com relação à goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) (BIGHAM et al., 1996; CRAVOTTA et al., 1999).

No mesmo ambiente, em faixas de pH acima de 4,0, ocorre a precipitação de fases de Al, sobretudo da basaluminita ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10.5}(\text{H}_2\text{O})$), mas também da hidrobasaluminita ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10.15}(\text{H}_2\text{O})$), aluminita ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{4.7}(\text{H}_2\text{O})$) e alunita ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) (SÁNCHEZ-ESPAÑA et al., 2006; SÁNCHEZ-ESPAÑA et al., 2016; SARTZ et al., 2016).

Tanto os minerais de Fe quanto os de Al formados nessas condições apresentam baixa cristalinidade, reduzidas dimensões (microcristalinos a nanocristalinos) e grande superfície específica, que os tornam eficientes sorventes de metais. Os principais elementos sorvidos são Al, As, V (schwertmannita e jarosita), U (oxihidroxissulfatos de Al), Pb, Cd, Cr ou ETR's (SÁNCHEZ-ESPAÑA et al., 2006; SÁNCHEZ-ESPAÑA et al., 2016).

Diversos estudos demonstraram que o pH é o fator chave no controle da sorção e mobilidade dos ETR's em relação a óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al (BAU, 1996; DE CARLO et al., 1998; OHTA AND KAWABE, 2001, 2000).

De acordo com Lozano (2020), a sorção dos lantanídeos (La, Ce, Nd) e do Y pela schwertmannita e basaluminita é significativa a partir do pH 4,5 e se encerra no pH 6,5. Apesar disto, estudos de Perelomov et al. (2009) indicam que a presença de micro-organismos na DAM catalisa e amplia a sorção destes metais em pH 4,0.

Em drenagens ácidas que dispõem de baixas concentrações de Fe, como a encontrada na BNF da mina de Osamu Utsumi, o Zn precipita em faixas de pH entre 6,5 - 7,5, muito próximas àquelas encontradas para o Mn. Em situações onde há a formação

de fases minerais de Fe, no entanto, o Zn pode ser adsorvido em condições de pH inferiores a 5,5 (SARTZ et al., 2016).

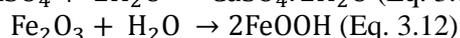
O Al, Pb e o U podem formar complexos aniônicos bissulfatados com alta capacidade de sorção em $\text{pH} < 5$, quando presentes em soluções cuja atividade do SO_4^{2-} é elevada (SÁNCHEZ-ESPAÑA et al., 2006).

De acordo com Sánchez-España et al. (2006), a coprecipitação de Zn, Pb e Mn como óxidos ou hidróxidos é altamente improvável em pH inferior a 5,0.

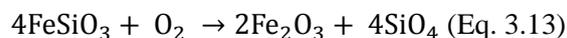
3.4 Principais reações químicas no sistema aquoso/rocha

As principais reações químicas encontradas em ambiente natural são a hidratação, oxirredução, dissolução de carbonatos, hidrólise (total e parcial) e acidólise.

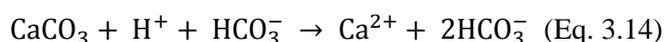
A hidratação ocorre quando a água entra na estrutura de um mineral e altera suas características físicas e estruturais, formando uma nova espécie. Exemplos comuns são a anidrita hidratada para gipsita (Equação 3.11) e a hematita hidratada para goethita (Equação 3.12) (CARROL, 1970)

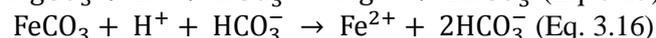
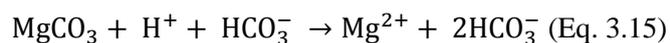


A oxirredução é a reação química em que o oxigênio age sobre minerais que contém elementos no estado reduzido, geralmente ferromagnesianos formados em condições geológicas anóxicas. Quando em contato com águas superficiais ricas em O_2 , a oxidação se processa e a estrutura do mineral se desestabiliza, permitindo a formação de uma nova espécie. Um exemplo de reação de oxirredução é a transformação de piroxênios em hematita (Equação 3.13) (CARROL, 1970).



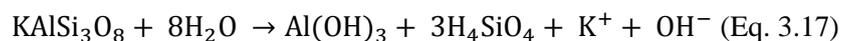
A dissolução de carbonatos está intimamente relacionada com a capacidade do meio aquoso em neutralizar soluções ácidas, com a consequente geração de íons bicarbonato e carbonato, que determinam a alcalinidade do sistema. As principais reações envolvem a calcita (Equação 3.14), a dolomita (Equação 3.15) e a siderita (Equação 3.16) (DEUTSCH, 1997).



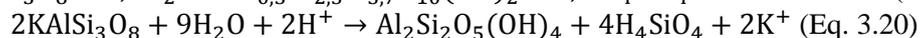


A hidrólise está relacionada com o rompimento das ligações químicas por meio da entrada de H^+ na estrutura do mineral, e consequente liberação de cátions nas soluções aquosas, especialmente o Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Si^{4+} . Os íons alcalinos e alcalinos terrosos disponibilizados em solução podem ser lixiviados pela drenagem ou recombinados em novos minerais, enquanto a fase residual torna-se enriquecida em óxidos e hidróxidos de Fe e Al e minerais secundários (PERKINS et al., 1995). Ao mesmo tempo, o consumo de H^+ permite a elevação do pH do sistema (FAUST & ALY, 1981).

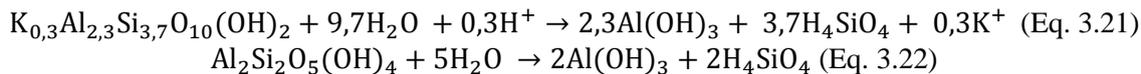
A hidrólise total ocorre quando há grande disponibilidade de água no sistema. Nesse caso, todos os elementos solúveis serão removidos, restando apenas os menos móveis, como o Al e o Fe, que formarão, respectivamente, hidróxido de Al (gibbsita) (Equação 3.17) e óxi-hidróxido de Fe (goethita) (Equação 3.18), a partir de um feldspato potássico e de um piroxênio (MATHESS, 1982).



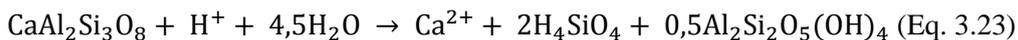
A hidrólise parcial ocorre quando há disponibilidade limitada de água e, conseqüentemente, a remoção dos elementos solúveis é dificultada. Nesse caso, são descritas duas situações: (i) Si^{4+} e K^+ permanecem na estrutura do mineral formando a esmectita (Equação 3.19); (ii) apenas Si^{4+} permanece no cristal, formando caulinita (Equação 3.20) (MATHESS, 1982).



A continuidade dos processos de lixiviação sobre a esmectita e a caulinita podem gerar a gibbsita, respectivamente exemplificados nas equações 3.21 e 3.22 (MATHESS, 1982).



De acordo com Pédro et al. (1969), a hidrólise pode recorrer também sobre a série contínua dos plagioclásios, com a formação de caulinita, conforme exemplos da albita (Equação 3.23) e anortita (Equação 3.24).



A ocorrência da hidrólise depende de fatores intrínsecos (estrutura cristalina, composição elementar), e extrínsecos (fluxo de água, reatividade dos grãos, cinética das reações e parâmetros físico-químicos) da espécie mineral (PERKINS et al., 1995).

Em relação aos fatores intrínsecos, a alteração de um mineral se inicia com a ruptura de suas ligações químicas mais fracas. A força das ligações químicas de um mineral depende: (i) da natureza das ligações entre os tetraedros de sílica; (ii) da intensidade das substituições de Si^{4+} pelo Al^{3+} nos tetraedros de silício; e (iii) da incorporação de cátions para equilíbrio de carga e sua posição na estrutura cristalina (CHURCHMAN & LOWE, 2012).

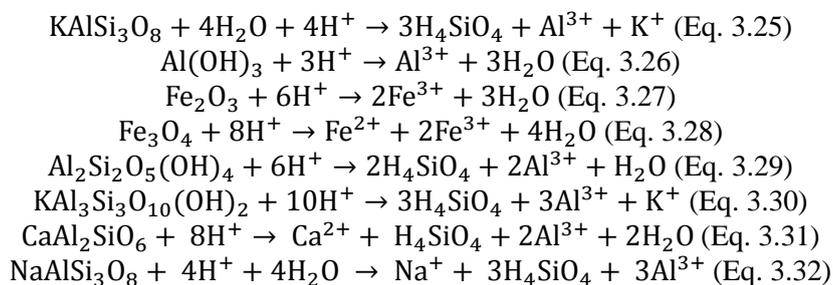
De acordo com as Regras de Linus Pauling (PAULING, 1929), a razão da valência de um íon (carga do íon) pelo seu número de coordenação (número de íons de carga oposta que o cercam) é conhecida como valência eletrostática. Quanto menor este valor mais fácil a hidrólise se processa.

Além disso, a solubilidade de cátions como Ca^{2+} , K^+ e Mg^{2+} está relacionada com seu potencial iônico (razão entre a valência e o raio iônico do elemento). Quanto menor seu valor, mais facilmente lixiviado será o elemento (SCHAETZL & ANDERSON, 2005).

Em relação aos fatores extrínsecos, Berner (1978) aponta que o aumento do fluxo de água através de um sistema tem papel fundamental no incremento da capacidade de solubilização mineral, enquanto Helgeson (1968) mostra que a reatividade dos grãos é o elemento mais importante na dissolução mineral.

Em condições ambientais cujo pH dominante é inferior a 5 ocorre a reação de acidólise, responsável por acelerar a dissolução mineral e concentrar íons em solução. De acordo com Franklin (2007), em pH menor que 3 ocorre a dissolução completa dos

minerais, a exemplo do feldspato (Equação 3.25), gibbsita (Equação 3.26), hematita (Equação 3.27), magnetita (Equação 3.28), caulinita (Equação 3.29), muscovita (Equação 3.30), piroxênio (Equação 3.31) e albita (Equação 3.32).



Além do pH, outros fatores que controlam a alteração dos minerais estão associados com a cinética das reações, ou seja, com a velocidade que a dissolução de um mineral se processa. Nesse caso, podem ser citados a adsorção/dessorção, difusão dos reagentes e produtos da reação e reação química superficial (BETHKE, 1996).

A etapa limitante, ou seja, a mais lenta dentre os fatores citados é a que consome a maior parte do potencial químico e, portanto, controla a reação (PERKINS et al., 1995).

Os minerais com baixa solubilidade ($\leq 10^{-4}$ mols/L) possuem, como etapa controladora, a reação química na superfície do mineral. Os minerais com alta solubilidade ($\geq 2 \times 10^{-3}$ mols/L) apresentam a difusão como etapa controladora. Minerais com solubilidade intermediária (entre 10^{-4} mols/L e 2×10^{-3} mols/L) possuem a taxa de reação controlada pelos dois processos (BERNER, 1978).

3.5 Ensaios cinéticos e estáticos

O desenvolvimento de um empreendimento de mineração exige estudos de predição da qualidade das drenagens formadas, quando as águas da chuva e superficiais entram em contato com os materiais geológicos, rejeito e estéril da mina. O intuito desta importante etapa de planejamento é determinar se há ou não potencial de geração de drenagem ácida de mina e consequente lixiviação de metais potencialmente tóxicos (PRICE & ERRINGTON, 1998).

Dentre as principais etapas de predição da qualidade da água de uma mineração estão: (i) testes de lixiviação dos materiais geológicos em laboratório; (ii) teste de lixiviação dos materiais geológicos sob condições naturais; (iii) caracterização geológica, hidrológica, química e mineralógica dos materiais geológicos e (iv) modelagem geoquímica (INAP, 2014).

3.5.1 Ensaio estáticos

Os testes de lixiviação de materiais geológicos em laboratório são também conhecidos como ensaios estáticos e estão relacionados com a etapa de exploração do empreendimento mineiro e detalhamento do sítio investigado (INAP, 2014).

O objetivo desses ensaios é prever a geração de drenagem ácida de rochas e solos expostos ao intemperismo, em escala laboratorial e em um único procedimento. Assim, testes estáticos são amplamente utilizados e têm como principais vantagens a simplicidade, rapidez e baixos custos de aplicação (HORNBERGER & BRADY, 1998).

Um dos pontos negativos desse ensaio é que se baseia somente na capacidade de produção e consumo de ácido do sistema, e desconsidera a cinética das reações e o equilíbrio químico entre os minerais geradores e consumidores da acidez (SOBEK et al., 1978).

Os principais ensaios estáticos são: Acid-Base Accounting (ABA) (SOBEK et al., 1978), pH em pasta (SOBEK et al., 1978); B.C Research (DUNCAN & WALDEN, 1975) e NAG test (MILLER et al., 1997). Os resultados obtidos através destes métodos servem para determinar a necessidade da realização de ensaios mais detalhados, como os cinéticos.

3.5.2 Ensaio cinéticos

Os testes cinéticos são também chamados de testes de lixiviação de materiais geológicos em condições naturais, envolvem repetidos ciclos com dosagens controladas de soluções aquosas durante determinado período de tempo e usualmente são realizados na etapa de planejamento de mina (INAP, 2014).

A denominação "cinético" provém do fato do ensaio incorporar elementos dinâmicos dos sistemas físico, químico e biológico, e respeitar a cinética natural das reações (HORNBERGER & BRADY, 1998).

O objetivo do ensaio cinético é validar e permitir a correta interpretação dos resultados dos testes estáticos, simular as condições de drenagem encontradas na mina,

estabelecer taxas de intemperismo e prever o potencial dos materiais geológicos de gerar drenagem ácida ou descargas de íons potencialmente tóxicos dissolvidos. Dessa forma, as principais vantagens fornecidas são a capacidade de predição das características da drenagem da mina a longo prazo e a possibilidade de testar os efluentes extraídos com os mesmos parâmetros de qualidade utilizados em campo (HORNBERGER & BRADY, 1998).

As desvantagens dos testes cinéticos são a complexidade de sua realização, o longo período requerido para a conclusão do experimento, custos elevados em comparação com ensaios estáticos, dificuldade de interpretação dos resultados obtidos e de estabelecer a reprodutibilidade desses dados em um empreendimento maior, cujos valores podem se encontrar subestimados ou superestimados (HORNBERGER & BRADY, 1998).

Os dois principais ensaios cinéticos são as células de umidade (HCT) e os experimentos de coluna, sendo os últimos os mais próximos das condições ambientais encontradas em campo (INAP, 2014).

Os ensaios de colunas são experimentos realizados em laboratório, em condições físico-químicas controladas, e que permitem a lixiviação de íons dos minerais primários e a precipitação de minerais secundários, seguindo as taxas naturais das reações químicas. Trata-se de um experimento de longa duração, onde os ciclos de lixiviação podem variar e incluir diferentes graus de saturação do sistema, alternância de períodos secos e úmidos ou recirculação do lixiviado (PRICE, 2009).

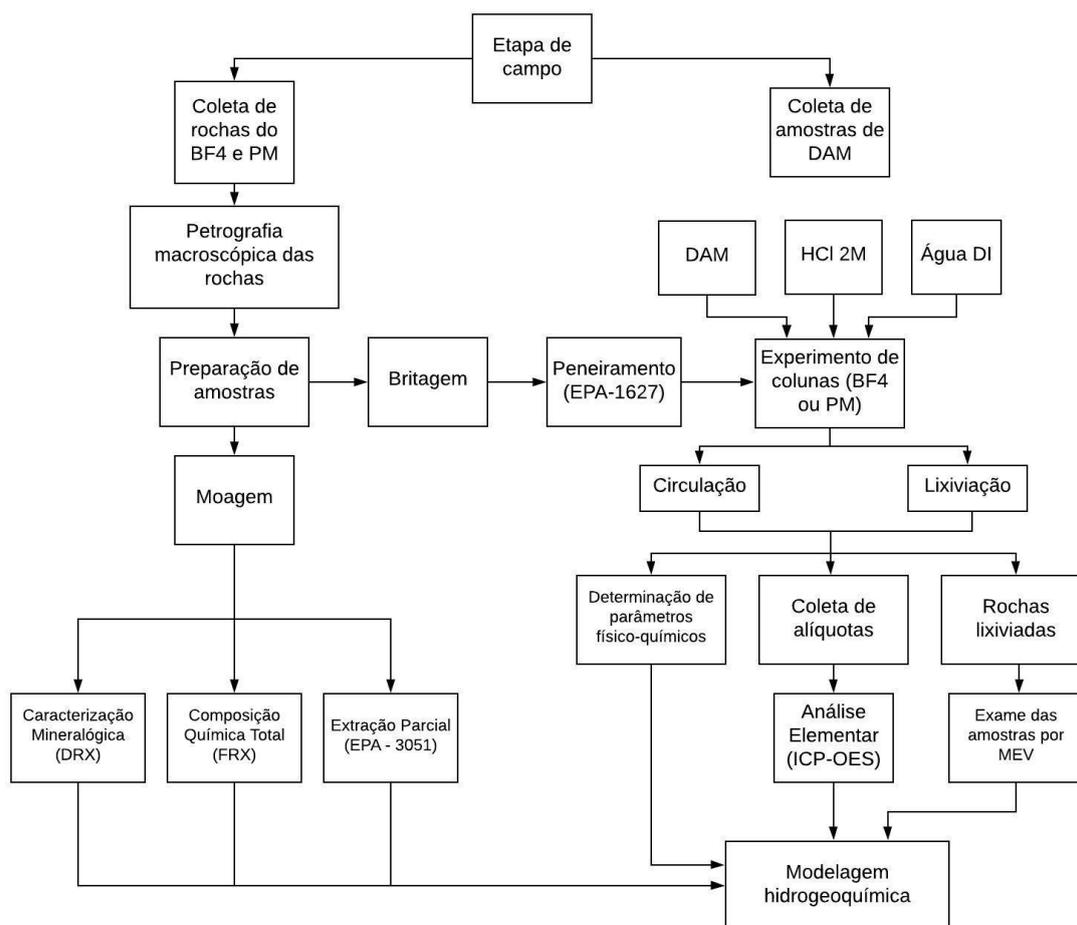
Os ensaios de colunas permitem grande flexibilidade em relação à sua montagem e escolha das variáveis de interesse. A vazão do sistema, velocidade de fluxo e tipo de fluido percolante (ácidos, água deionizada, DAM), por exemplo, dependem essencialmente do objetivo a ser alcançado pelo experimento (INAP, 2014).

As desvantagens associadas a esse teste são a falta de padronização experimental, o aumento da reatividade dos grãos com a cominuição das rochas nas colunas e a possibilidade da formação de canais preferenciais de migração de fluídos durante o experimento (INAP, 2014).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas de trabalho, que envolvem a coleta, caracterização, preparação das rochas da Pilha de Minério (PM) e Bota-Fora 4 (BF4) da MOU, e procedimentos laboratoriais são resumidas na Figura 4.1.

Figura 4.1: Fluxograma dos métodos de trabalho empregados nas etapas de campo, preparação das amostras e experimentos laboratoriais.

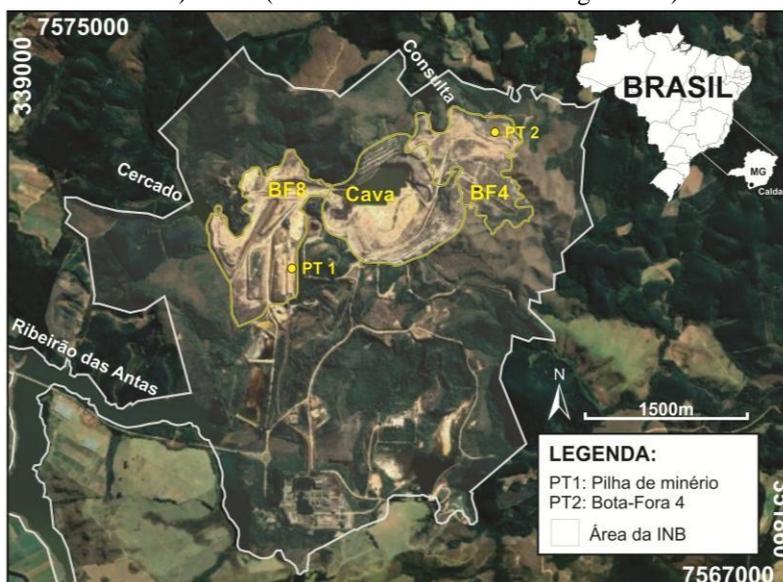


Água DI: Água desionizada; BF4: Bota-Fora 4; DAM: Drenagem ácida de mina; DRX: Difração de Raios X; EPA 3051: Digestão ácida assistida por micro-ondas; FRX: Fluorescência de Raios X; HCl: Ácido clorídrico; ICP-OES: Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente; MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura; PM: Pilha de Minério.

4.1 Etapa de campo

A atividade de campo foi realizada em uma única campanha no dia 25 de setembro de 2018 e teve dois enfoques principais: (i) coleta de rochas potencialmente geradoras de drenagem ácida na PM e BF4 da MOU; e (ii) coleta de amostras de DAM do BF4 na Bacia Nestor Figueiredo (BNF). A Figura 4.2 exibe o mapa da MOU com os pontos de coleta na PM (PT1) e no BF4/BNF (PT2).

Figura 4.2: Imagem de satélite da Mina de Osamu Utsumi e localização dos pontos de coleta de amostras: PT1 (Pilha de Minério) e PT2 (Bota-Fora 4/Bacia Nestor Figueiredo).



BF: Bota-Fora; INB: Indústrias Nucleares do Brasil.

Fonte: modificado de Google Earth Pro.

O Quadro 4.1 indica a localização, em coordenadas UTM, dos pontos de coleta.

Quadro 4.1: Coordenadas UTM dos pontos de coleta na etapa de campo.

PONTO	COORDENADAS UTM	
	Latitude	Longitude
1	7571689 S	344355 E
2	7572977 S	346144 E

4.1.1 Coleta de rochas do BF4 e PM

O BF4 é uma pilha de estéril originada a partir da disposição de resíduos sólidos de decapagem e triagem do corpo mineralizado "tipo" B da MOU. Ocupa uma área de 56,4 ha e contém 14,26 milhões de m³ de estéril (FREITAS & CHAPADEIRO, 2002).

A coleta das amostras foi realizada no talude nordeste do BF4, próximo à BNF (PT2). Devido à grande extensão e complexidade da pilha de estéril, a coleta resumiu-se a porções em que o acesso ao material era facilitado (Figura 4.3 A), levando em consideração a diversidade dos aspectos visual e textural das rochas e a presença de crostas ferruginosas ou precipitações de minerais pulverulentos.

O procedimento foi realizado com o auxílio de marretas e martelo geológico e as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos devidamente fechados e identificados. Foram coletadas 36,16 kg de rochas do BF4.

A PM está localizada no pátio de estocagem da MOU, com capacidade de armazenamento de 200.000 toneladas de minério uranífero, disposto em pilhas e com composição litológica heterogênea (FREITAS & CHAPADEIRO, 2002).

A coleta de rochas na PM (PT1) foi realizada ao longo de toda sua extensão basal (Figura 4.3 B) e priorizou a obtenção de amostras heterogêneas, com textura e graus de alteração variados, e presença de crosta ou material pulverulento. O procedimento de coleta seguiu as mesmas diretrizes adotadas para as rochas do BF4, totalizando cerca de 84,25 kg de material.

Figura 4.3: (A) Ponto de coleta de amostras do Bota-Fora 4; (B) Ponto de coleta de amostras da Pilha de Minério.



4.1.2 Coleta de amostras de DAM

As águas oriundas do BF4 são retidas pela bacia de captação Nestor Figueiredo (BNF) e então bombeadas para o interior da cava para posterior tratamento (FREITAS & CHAPADEIRO, 2002). A BNF foi selecionada para a coleta de amostras de DAM por receber diretamente os efluentes da pilha de estéril.

As amostras foram coletadas com o auxílio de baldes e armazenadas em bombonas de 20 L, limpas e previamente ambientadas com a própria DAM. O procedimento de coleta foi realizado nas porções distais das bordas da bacia, a fim de evitar possíveis contaminações externas, sobretudo com material orgânico. No total, foi obtido um volume de 100 L de drenagem ácida.

4.2 Petrografia macroscópica das rochas

As amostras coletadas no BF4 e PM foram, separadamente, analisadas e classificadas segundo as descrições e critérios estabelecidos por Fraenkel et al. (1985). Os principais aspectos considerados na análise foram a textura magmática (brechóide, foiaítica, etc), a granulação da rocha (afanítica, microfanerítica e fanerítica) e o grau de

intemperismo (baixo, médio e alto). Segundo Valenton et al. (1997), as diferenças entre os litotipos descritos na MOU são essencialmente texturais e refletem apenas as condições de resfriamento do magma ou lava, sem alteração geoquímica.

4.3 Preparação de amostras

A etapa de preparação de amostras contou com a britagem, moagem, peneiramento e quartejamento individual de cada litotipo coletado em campo e identificado na etapa de petrografia macroscópica.

4.3.1 Britagem

A britagem foi realizada no Laboratório de Triagem de Amostras e Bateia, no Instituto de Geociências da Unicamp, e utilizou o britador de mandíbula Sturtevant, com abertura de 2" a 6".

As rochas foram submetidas a duas etapas de fragmentação: (i) britagem com abertura de mandíbula máxima de 6"; e (ii) britagem com abertura de mandíbula mínima de 2", a fim de obter material homogêneo e com granulometria compatível para o peneiramento segundo o Método de Testes Cinéticos para a Predição de Drenagem Ácida de Mina, desenvolvido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA-1627, 2011).

4.3.2 Moagem

A etapa de moagem seguiu dois processos distintos, cada qual voltado para um objetivo específico.

A moagem no moinho de bolas MLW-KM1, realizada no Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Geociências da Unicamp, objetivou a obtenção de material fino em quantidades de até 10 g, e granulação próxima a 10 μm , para a realização de ensaios de difratometria de raios X.

A moagem no moinho de disco de aço Fritsch Pulverisette 9, foi efetuada no Laboratório de Britagem e Moagem do Instituto de Geociências da Unicamp somente com o litotipo escolhido para os ensaios de circulação e de lixiviação em colunas. O objetivo da moagem, neste caso, foi a obtenção de material com granulação entre 10 e 20 μm , em quantidades de até 100 g, para a realização dos ensaios de Fluorescência de Raios X (FRX) e de Digestão Ácida Assistida por Micro-ondas de Sedimentos, Lamas, Solos e Óleos (EPA-3051, 2007).

4.3.3 Peneiramento

O peneiramento, realizado no Laboratório de Britagem e Moagem do Instituto de Geociências da Unicamp, seguiu as diretrizes de reconstrução de amostras da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, descritas no Método de Testes Cinéticos para a Predição de Drenagem Ácida de Mina (EPA-1627, 2011).

Tal estudo prevê a reconstrução granulométrica das amostras britadas, de modo a padronizar e facilitar a exposição uniforme das rochas às condições de alteração e lixiviação durante os experimentos de coluna. Isto se dá, uma vez que a distribuição granulométrica original é perdida ao longo do processo de britagem.

As frações granulométricas (EPA-1627, 2011) são ilustradas no Quadro 4.2.

Quadro 4.2: Porcentagem, em massa, que cada fração granulométrica deve representar nos ensaios de circulação e lixiviação em colunas, de acordo com a abertura das peneiras.

US Sieve # (peneira)	Abertura da peneira (em mm)	Porcentagem da amostra (em massa)
3/8" a 4	Acima de 4.76	40
4 a 10	Entre 4.76 e 2	25
10 a 16	Entre 2 e 1.19	15
16 a 35	Entre 1.19 e 0.5	10
35 a 60	Entre 0.5 e 0.25	5
Menor que 60	Menor que 0.25	5

Fonte: EPA-1627 (2011).

O peneiramento foi realizado com auxílio do agitador de peneiras Prodest Modelo T, durante 30 minutos, com potenciômetro em 3.

4.4 Caracterização mineralógica (DRX)

A análise mineralógica por difratometria de raios X foi realizada no Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Geociências da Unicamp, por meio do difratômetro Bruker D2 Phaser.

As amostras previamente moídas foram preparadas para a análise de pó total, e as configurações do equipamento utilizaram $faca = 3 \text{ mm}$, $passo = 1 \text{ s}$, $\text{ângulo } 2\theta = 4 \text{ a } 72^\circ$ e $fenda = 0,6 \text{ mm}$.

Cada fração granulométrica obtida na etapa de peneiramento passou individualmente pela difratometria de raios X, assim como a amostra reconstruída com todas as frações (EPA-1627, 2011). Foram analisados 9 litotipos descritos na etapa de

petrografia macroscópica, totalizando 63 amostras. O objetivo foi identificar possíveis semelhanças ou diferenças mineralógicas entre as diferentes rochas e granulometrias.

A identificação dos minerais foi feita com o *software* HighScore Plus, versão 3.0e, da PANanalytical. A quantificação mineralógica foi realizada com o método estabelecido por Rietveld (1969), que utiliza a minimização da diferença entre um difratograma calculado e um experimental, por meio do método de mínimos quadrados.

4.5 Experimentos de colunas

Os experimentos de colunas são ensaios laboratoriais do tipo cinético, que preveem a incubação de amostras de rocha em colunas confeccionadas em acrílico, sob condições ambientais e geológicas controladas, com o objetivo de identificar padrões comportamentais da área de estudo, empiricamente, em menor escala e com baixo custo. Dessa forma, se espera que o ensaio cinético possa reproduzir em laboratório aquilo que seria encontrado em campo.

Foram realizados dois tipos de experimentos de colunas no Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da Unicamp: (i) ensaio de circulação, no qual o fluído se encontra em um sistema fechado e recircula através da coluna, com duração de 38 dias e (ii) ensaio de lixiviação, no qual o fluído constantemente se renova e não retorna ao sistema após atravessar a coluna, com duração de 30 dias. Ambos utilizaram a água DI, a DAM e uma solução de ácido clorídrico (HCl) 2M como fluídos circulantes na coluna, e um único litotipo para a realização dos ensaios, devido sua maior representatividade na MOU, maior disponibilidade de elementos de interesse (U e ETR's) e maior garantia de homogeneidade nos resultados experimentais.

4.5.1 Montagem das colunas

As colunas dos experimentos de circulação e lixiviação foram montadas da mesma forma. Cada experimento contou com 6 colunas de acrílico, de dimensões 34 x 4 cm, contendo brechas vulcânicas da MOU, sendo 3 preenchidas com as brechas do BF4 e outras 3 preenchidas com brechas da PM.

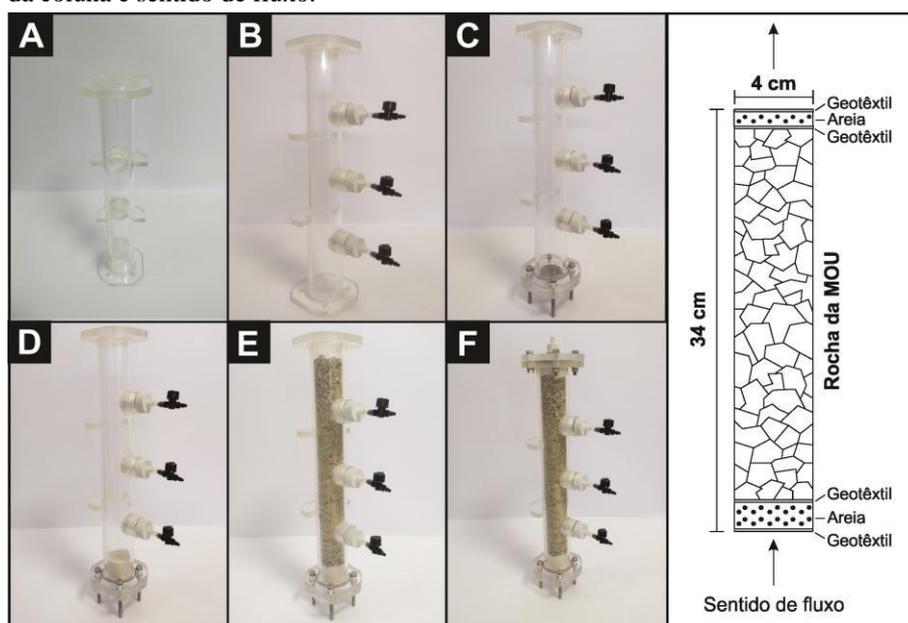
A inserção das amostras reconstruídas nas colunas, segundo EPA-1627 (2011), foi precedida por homogeneização e quarteamento. A montagem das colunas foi realizada com o auxílio de funil plástico, e disposição do material em fluxo lento, a fim de possibilitar uma distribuição granulométrica homogênea e preservar porosidade constante. Cada coluna foi preenchida com 580 g de rocha.

O topo e a base das colunas receberam uma camada de areia quartzosa de, respectivamente, 40 g e 70 g, ambas recobertas por geotêxtil. A função da areia é permitir que o fluido penetre na coluna de forma homogênea, evitando a formação de rotas preferenciais, enquanto o geotêxtil impede que a areia se misture com o sistema rochoso ou que saia juntamente com o fluido.

A passagem de fluido pela coluna, realizada com bomba peristáltica Gilson Minipuls 3, seguiu um fluxo ascendente da base para o topo, com vazão máxima de 1 L de solução/kg de amostra/dia de experimento (SHAKIR et al., 1992). A baixa vazão evitou a formação de poros preenchidos por ar e de caminhos preferenciais do fluido. Os demais pontos de saída das colunas foram hermeticamente fechados.

A Figura 4.4 apresenta as etapas de montagem das colunas e um esquema, à direita, de sua configuração final.

Figura 4.4: Etapas de montagem de coluna (A-F) e, à direita, esquema da disposição final dos diferentes elementos da coluna e sentido de fluxo.



(A) Coluna de acrílico com dimensões 34 x 4 cm; (B) Coluna hermeticamente fechada; (C) Inserção de geotêxtil na base da coluna; (D) Colocação de areia na base da coluna; (E) Preenchimento da coluna com rochas; (F) Coluna pronta para o experimento.

MOU: Mina de Osamu Utsumi

4.5.2 Determinação da porosidade das colunas

As colunas preenchidas com as rochas da MOU foram pesadas, saturadas com água desionizada e novamente pesadas para a determinação do volume de poros (Equação 4.1). A saturação se deu sob baixa vazão, a fim de impedir a formação de rotas preferenciais de migração de fluidos.

$$m_{\text{fluido}} = m_{\text{csat}} - m_{\text{cinsat}} \text{ (Eq. 4.1)}$$

Onde:

m_{fluido} = Massa de fluido (água DI) no interior da coluna;

m_{csat} = Massa da coluna saturada (massa do aparato + rocha + água DI);

m_{cinsat} = Massa da coluna insaturada (massa do aparato + rocha).

Uma vez que a densidade da água DI é $d = 1 \text{ g/cm}^3$, então a massa de fluido obtida (m_{fluido}), em gramas, é igual ao seu volume em mililitros, que representa o volume de poros (VP) da coluna em questão.

As tabelas 4.1 e 4.2 mostram os valores da massa do aparato (soma das massas da coluna, geotêxtil, parafusos e elementos de vedação), massa de areia, massa de rocha, massa da coluna insaturada e saturada e volume de poros de cada uma das colunas, respectivamente, dos experimento de circulação e lixiviação.

Tabela 4.1: Informações das massas do aparato, do material de preenchimento das colunas e do volume de poros para cada coluna do experimento de circulação.

Coluna	Origem	Fluído	Massa do aparato (kg)	Massa de areia (kg)	Massa de rocha (kg)	Massa da coluna insaturada (kg)	Massa da coluna saturada (kg)	VP (L)
1	PM	DI	0,78	0,11	0,58	1,47	1,635	0,165
2	PM	DAM	0,765	0,11	0,58	1,455	1,625	0,17
3	PM	HCl	0,765	0,11	0,58	1,455	1,605	0,15
4	BF4	DI	0,77	0,095	0,58	1,445	1,615	0,17
5	BF4	DAM	0,775	0,1	0,58	1,455	1,651	0,196
6	BF4	HCl	0,76	0,11	0,58	1,45	1,654	0,204

BF4: Bota-Fora 4; DAM: Drenagem ácida de mina; DI: Água desionizada; HCl: Ácido clorídrico 2M; PM: Pilha de Minério; VP (Volume de Poros).

Tabela 4.2: Informações das massas do aparato, do material de preenchimento das colunas e do volume de poros para cada coluna do experimento de lixiviação.

Coluna	Origem	Fluído	Massa do aparato (kg)	Massa de areia (kg)	Massa de rocha (kg)	Massa da coluna insaturada (kg)	Massa da coluna saturada (kg)	VP (L)
7	PM	DI	0,775	0,11	0,58	1,465	1,63	0,165
8	PM	DAM	0,775	0,115	0,58	1,47	1,625	0,155
9	PM	HCl	0,77	0,115	0,58	1,465	1,625	0,16
10	BF4	Água	0,76	0,095	0,58	1,435	1,61	0,175
11	BF4	DAM	0,775	0,115	0,58	1,47	1,625	0,155
12	BF4	HCl	0,77	0,115	0,58	1,465	1,625	0,16

BF4: Bota-Fora 4; DAM: Drenagem ácida de mina; DI: Água desionizada; HCl: Ácido clorídrico 2M; PM: Pilha de Minério; VP (Volume de Poros).

4.5.3 Circulação de fluídos e coleta de amostras

O experimento considerou a circulação de três fluídos: (i) água desionizada (água DI), como branco analítico; (ii) drenagem ácida de mina coletada na BNF, como material a ser reaproveitado; e (iii) solução de ácido clorídrico de concentração 2 mol/L (HCl 2M), segundo estudos de Shakir et al. (1992) e Kim et al. (2016).

Cada fluído percolou através de uma coluna correspondente, em outras palavras, para cada experimento (circulação ou lixiviação) a água DI circulou em duas colunas, uma com rochas do BF4 e outra com rochas da PM, o mesmo ocorrendo para a DAM e HCl 2M, totalizando 6 colunas por experimento.

A vazão máxima estabelecida para a circulação e lixiviação nas colunas foi de 1 L de solução/kg de amostra/dia de experimento (SHAKIR et al., 1992). Cada coluna foi preenchida com 0,58 kg de rochas da MOU, logo, foram percolados 0,58 L de solução por dia. Portanto, ao longo do experimento foram circulados cerca de 17,4 L de solução, armazenada em bombonas plásticas de 20 L, devidamente limpas e ambientadas.

A coleta de amostras do lixiviado das colunas foi diária, com auxílio de seringas plásticas descartáveis, duas vezes ao dia durante os primeiros cinco dias de experimento, e uma vez ao dia até completar 17,4 L de solução percolada. As amostras de lixiviado continham 50 mL de solução, dos quais 20 mL foram destinados para a determinação de parâmetros físico-químicos (pH, Eh, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido) com o medidor multi-parâmetros Thermo Scientific Orion Versastar, e os 30 mL restantes foram filtrados, acidulados com HNO₃ e armazenados em tubos de centrífuga para análise elementar no ICP-OES.

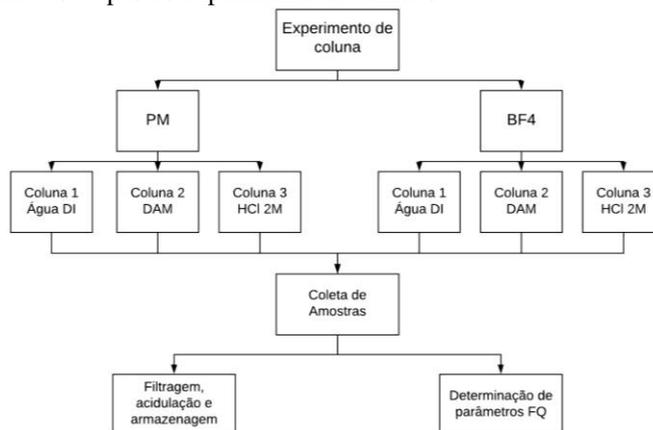
Houve também a coleta de amostras das bombonas nos dias 1, 5, 10, 20 e 30, seguindo os mesmos procedimentos experimentais.

A redução do volume de fluído por evaporação nas bombonas ou devido à coleta das alíquotas foi considerada irrelevante frente ao volume total disponível nas bombonas.

A medição diária dos parâmetros físico-químicos permitiu a elaboração de gráficos de variação desses parâmetros ao longo do número de volume de poros percolados, o que subsidiou a escolha de amostras analisadas por ICP-OES.

O fluxograma da Figura 4.5 esquematiza o experimento de colunas.

Figura 4.5: Fluxograma das etapas do experimento de colunas.

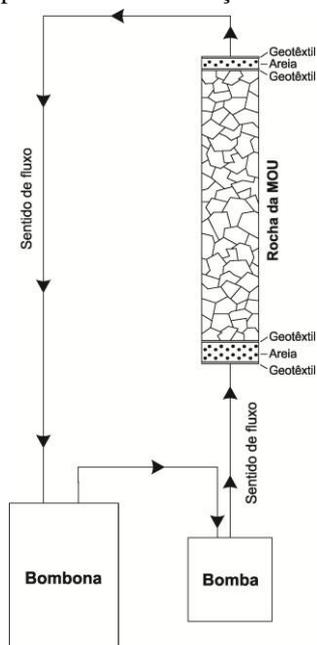


BF4: Bota-Fora 4; DAM: Drenagem ácida de mina; DI: desionizada; FQ: Físico-químicos; HCl: Ácido clorídrico; PM: Pilha de Minério.

4.5.3.1 Ensaio de circulação

O ensaio de circulação, esquematizado na Figura 4.6, foi realizado entre os dias 20 de maio e 10 de julho de 2019. O experimento utilizou 6 bombonas: 2 preenchidas com água DI, 2 com DAM e 2 com HCl 2M, a partir das quais os fluídos foram bombeados por bomba peristáltica ininterruptamente, 24 horas por dia, através de mangueiras de silicone até as colunas correspondentes (Figura 4.7).

Figura 4.6: Esquema ilustrativo do experimento de circulação em coluna.



Os fluídos circulados da base até o topo da coluna saíam na parte superior por meio da mangueira de silicone, a partir da qual um sistema acoplado de torneiras

permitia a interrupção do fluxo e seu desvio para a coleta de amostras. Após, o sistema de torneiras era destravado e o fluido retornava para a mesma bombona de início.

Figura 4.7: Ensaio de circulação. O fluido bombeado da bombona atravessa a coluna e retorna ao sistema para nova recirculação.



A Tabela 4.3 resume as principais informações do experimento de circulação.

Tabela 4.3: Correspondências entre litotipo, fluido, volume total e volume do número de poros circulados no experimento de circulação.

Rochas	Origem	Fluído	Bombona correspondente	Volume total circulado (L)	Número de VP circulado
Brechas vulcânicas	PM	DI	Bombona 1	18,46	111,88
Brechas vulcânicas	PM	DAM	Bombona 2	18,29	107,59
Brechas vulcânicas	PM	HCl	Bombona 3	18,52	123,47
Brechas vulcânicas	BF4	DI	Bombona 4	18,2	107,06
Brechas vulcânicas	BF4	DAM	Bombona 5	18,36	93,67
Brechas vulcânicas	BF4	HCl	Bombona 6	18,12	88,82

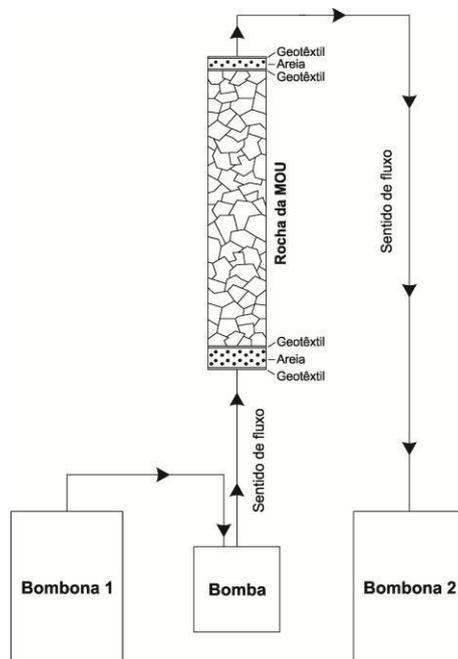
BF4: Bota-Fora 4; DAM: Drenagem ácida de mina; DI: desionizada; HCl: Ácido clorídrico; PM: Pilha de Minério; VP: Volume de poros

4.5.3.2 Ensaio de lixiviação

O ensaio de lixiviação, esquematizado na Figura 4.8, foi realizado entre os dias 17 de julho e 17 de agosto de 2019. O experimento (Figura 4.9) utilizou 12 bombonas,

sendo 6 preenchidas com os fluídos iniciais água DI (2), DAM (2) ou HCl 2M (2), e outras 6 para armazenamento dos fluídos pós lixiviação.

Figura 4.8: Esquema ilustrativo do experimento de lixiviação em coluna.



O bombeamento foi ininterrupto durante os 30 dias de experimento e, de forma semelhante, o fluxo ascendente dos fluídos foi desviado para a coleta, e então liberado para armazenamento nas bombonas correspondentes.

Figura 4.9: Ensaio de lixiviação. O fluído bombeado da bombona atravessa a coluna e então é armazenado em uma bombona diferente.



A Tabela 4.4 registra as relações entre os litotipos, fluídos, identificação das colunas e das bombonas, volume total e volume de poros lixiviados no experimento de lixiviação.

Tabela 4.4: Correspondências entre litotipo, fluído, volume total e número de volume de poros circulados no experimento de lixiviação.

Rochas	Origem	Fluído	Bombona correspondente	Volume total circulado (L)	Número de VP lixiviados
Brechas vulcânicas	PM	DI	Bombonas 7 e 8	17,82	108,00
Brechas vulcânicas	PM	DAM	Bombonas 9 e 10	16,13	104,06
Brechas vulcânicas	PM	HCl	Bombonas 11 e 12	16,18	101,13
Brechas vulcânicas	BF4	DI	Bombonas 13 e 14	15,75	90,00
Brechas vulcânicas	BF4	DAM	Bombonas 15 e 16	14,01	90,39
Brechas vulcânicas	BF4	HCl	Bombonas 17 e 18	14,09	88,06

BF4: Bota-Fora 4; DAM: Drenagem ácida de mina; DI: desionizada; HCl: Ácido clorídrico; PM: Pilha de Minério; VP: Volume de poros

4.6 Composição química total (FRX)

A fluorescência de raios X foi realizada no Laboratório de Geoquímica Analítica do Instituto de Geociências da Unicamp para duas amostras em triplicata: (i) brechas vulcânicas da PM e (ii) brechas vulcânicas do BF4, ambas reconstruídas segundo EPA-1627.

O objetivo da análise foi quantificar os elementos traço, maiores e menores presentes nas rochas da MOU, a fim de possibilitar os cálculos de extração dos experimentos de colunas.

As amostras britadas e moídas foram submetidas a secagem a 110 °C, à determinação da porcentagem de perda ao fogo à 1000 °C (% PF) e à preparação de pastilhas prensadas após mistura com aglutinante.

A determinação da análise química por espectrometria de fluorescência de raios X foi feita no equipamento Philips, PW 2404, Holanda. Os elementos traço foram determinados nas pastilhas, com pequenas modificações do procedimento descrito por Vendemiatto & Enzweiler (2001).

O controle de qualidade dos resultados foi realizado pela análise paralela de materiais de referência (STM-1, SY-3 e BRP-1). As incertezas de valores, abaixo indicadas, expressam a exatidão dos resultados e foram estimadas pela combinação de dados de precisão e de veracidade. Os dados de precisão provêm de análises de duplicatas de amostras reais e os de veracidade de resultados do laboratório em dez rodadas do teste de proficiência GeoPT™ da International Association of Geoanalysts (IAG). O método de cálculo das incertezas encontra-se em Enzweiler & Vendemiatto (2013).

As incertezas de medição têm relação inversa com a concentração. Seus valores para óxidos de elementos maiores (semi-quantitativo) e menores variam de 1,5% (SiO₂) a 7% (P₂O₅), enquanto as dos elementos traço variam entre 3 e 10%, todos com intervalo de confiança de 95%.

4.7 Extração parcial (EPA-3051)

O ensaio de digestão ácida assistida por micro-ondas foi realizado no Laboratório de Qualidade do Solo, no Instituto Agrônomo de Campinas (IAC), para duas amostras em triplicata: (i) brechas vulcânicas da PM e (ii) brechas vulcânicas do BF4, ambas reconstruídas segundo EPA-1627.

O objetivo desta análise foi identificar o potencial de extração ácida parcial das amostras utilizando ácido nítrico (HNO₃). A aquisição dos dados multi-elementares permitiu a comparação com os valores obtidos nos ensaios de coluna.

Aproximadamente 1 g das amostras devidamente britadas e moídas foram dissolvidas em ácido nítrico concentrado utilizando aquecimento por equipamento micro-ondas. Após resfriamento, o material foi filtrado, centrifugado e, então, diluído para análise elementar.

4.8 Análise elementar (ICP-OES)

A espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) foi realizada no Laboratório de Fertilidade do Solo, no Instituto Agrônomo de Campinas (IAC) e no Laboratório de Poços de Caldas (LAPOC), por meio de equipamento com vista axial, Varian, modelo Vista MPX.

O objetivo desta análise foi quantificar as concentrações de elementos terras raras (La, Ce, Y e Nd), U, K, Na, Al, Ca, Fe, Mg, Mn, S, P, Pb e Zn contidas nas bombonas e nas alíquotas coletadas das colunas ao longo do experimento.

A curva de calibração para os ETR's utilizou a solução multielementar terras raras G21V, da SpecSol, nas concentrações 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L, 4 mg/L e 5 mg/L. O branco analítico contendo água desionizada foi inserido a cada 30 amostras e 5 amostras em duplicata foram colocadas ao longo do experimento.

Em relação às diluições, as amostras provenientes de bombonas ou colunas contendo água DI mantiveram a diluição original (1 vez), enquanto as amostras de DAM foram diluídas 2,5 vezes e as de HCl 2M foram diluídas 10 vezes.

No total, foram analisadas 206 amostras selecionadas a partir dos gráficos de parâmetros físico-químicos.

Os resultados elementares permitiram a elaboração de gráficos de extração de ETR's ao longo do tempo, bem como o cálculo da massa total de ETR's extraídos.

4.9 Exame das amostras (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, do Instituto de Geociências da Unicamp, para 10 amostras de fragmentos rochosos posteriores aos experimentos de circulação e lixiviação em colunas, com uso de água DI, DAM e HCl 2M.

A preparação das amostras consistiu em duas etapas principais: (i) limpeza e remoção de materiais desagregados com uso de pincel fino; e (ii) metalização com carbono, a fim de evitar acúmulo de elétrons em porções específicas do grão, por meio do metalizador Q150T da empresa Quorum Technologies.

O microscópio eletrônico de varredura LEO 430i com varredura digital e controlado por *software* Zeiss permitiu a observação e caracterização de minerais primários e neoformados em micro escala, por meio da irradiação de um fino feixe de elétrons, que varreu as amostras através de suas superfícies.

Acoplado ao MEV, há um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) da Oxford Instruments, que possibilitou análises qualitativas dos elementos presentes nos fragmentos rochosos analisados.

4.10 Modelagem hidrogeoquímica

A partir dos dados mineralógicos obtidos por DRX e MEV, dos parâmetros físico-químicos e das análises dos extratos lixiviados por ICP-OES, foi realizada uma modelagem geoquímica de soluções através do *software* PHREEQC (PARKHURST & APPELO, 1999).

A modelagem consistiu no *input* de dados dos extratos lixiviados das colunas de dois momentos distintos: (i) amostra de água DI de saturação; e (ii) amostra do pico de extração de elementos, tanto para os experimentos de lixiviação quanto de circulação de DAM e HCl 2M. As informações contidas no *input* foram pH, Eh, temperatura, volume e concentração de Ce, Y, La, Nd, K, Ca, Fe, Mg, Mn, Al, K, Na, P, Pb, S e Zn.

A partir da inserção destas informações, a modelagem de soluções permitiu a identificação de possíveis minerais neoformados ou dissolvidos durante o experimento, por meio da análise de seus índices de saturação (I.S), uma vez que $I.S > 0$ indica tendência à precipitação ou à não solubilização e $I.S. < 0$ aponta para dissolução.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Petrografia macroscópica das rochas e caracterização mineralógica

A análise macroscópica textural e granulométrica das amostras coletadas na MOU seguiu as descrições de Fraenkel et al. (1985) e Waber et al. (1991) e permitiu a identificação de 2 diferentes litotipos para o BF4 e 7 para a PM.

As tabelas 5.1 e 5.2 resumem os litotipos, a quantidade, em kg, coletada em campo e a porcentagem do litotipo em relação ao total coletado.

Tabela 5.1: Litotipos do Bota-Fora 4 da mina de Osamu Utsumi, suas massas e porcentagem.

Litotipo	Massa coletada (kg)	Porcentagem (%)
Brecha vulcânica	33,3	92,2
Fonólito	2,8	7,8
TOTAL	36,1	100,0

Tabela 5.2: Litotipos da Pilha de Minério da mina de Osamu Utsumi, suas massas e porcentagem.

Litotipo	Massa coletada (kg)	Porcentagem (%)
Brecha vulcânica	31,4	37,3
Nefelina sienito	16,8	19,9
Fonólito	8,9	10,6
Ferricrete	6,8	8,0
Tinguaíto	4,5	5,4
Biotita lamprófiro	1,5	1,8
Rochas fortemente intemperizadas	14,3	17
TOTAL	84,2	100,0

As brechas vulcânicas (Figura 5.1 A) são rochas de coloração cinza e textura brechoide marcadas por fragmentos angulosos centimétricos de composição fonolítica, que apresentam aspecto afanítico. A matriz é afanítica a microfanerítica de cor branca e amarela. A mineralogia não pôde ser determinada macroscopicamente, uma vez que a rocha possui granulação fina.

Os nefelina sienitos da MOU (Figura 5.1 B) são rochas faneríticas de granulação média, com textura porfirítica composta por fenocristais euédricos a subédricos de feldspato potássico de cor rosa, com dimensões próximas a 5 mm. A matriz fina possui coloração rosa acinzentada e sua mineralogia contém feldspato alcalino e argilominerais

não identificáveis macroscopicamente. As amostras intemperizadas adquirem coloração branca ou cinza claro.

Os fonólitos (Figura 5.1 C) possuem coloração cinza clara e sua granulação varia de afanítica a microfanerítica. Comumente se apresentam com alteração do tipo esferoidal, com núcleo pouco alterado e porções externas intemperizadas de coloração branca e amarela. A mineralogia não pôde ser determinada macroscopicamente devido à fina granulação da rocha.

Os ferricretes (Figura 5.1 D) são nódulos lateríticos de coloração preta e cinza nas massas minerais cristalinas e vermelha nas porções intemperizadas, em virtude da oxidação de minerais ricos em Fe. As amostras apresentam forte propriedade magnética, possivelmente associada à presença de magnetita. A matriz de coloração amarela e laranja é fina, e cimenta os agregados nodulares.

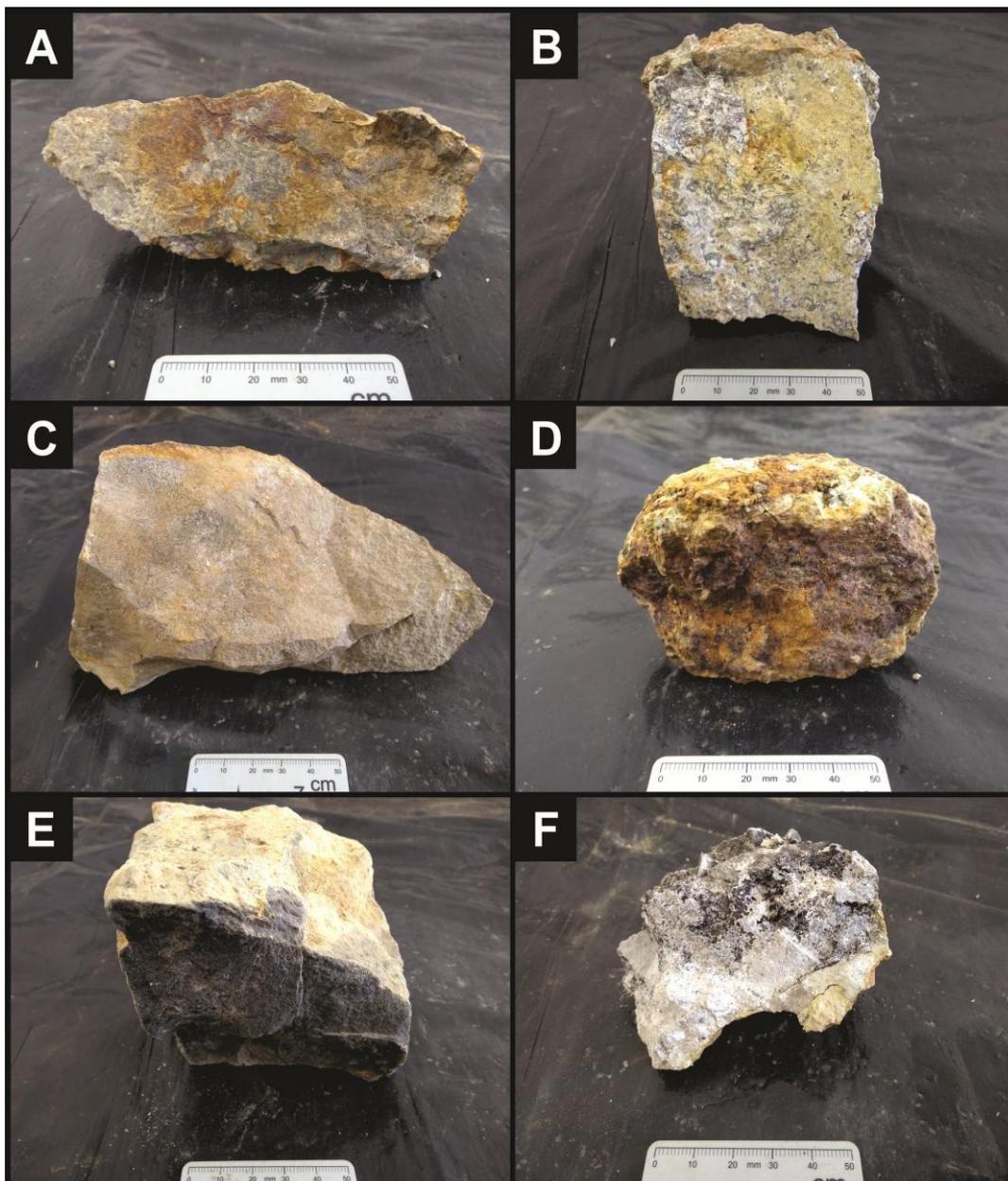
Os biotita lamprófiros (Figura 5.1 E) são rochas de coloração cinza escura a preta, afaníticas e com textura porfirítica, marcada por cristais aciculares milimétricos a subcentimétricos euhedrais a subhedrais de piroxênio. Possui aspecto vítreo e é composta majoritariamente por minerais máficos (melanocrática). As amostras intemperizadas possuem coloração amarela.

No segundo ponto de amostragem (PT2) foram coletadas amostras de rochas fortemente intemperizadas (Figura 5.1 F), em que não foi possível determinar padrões texturais, granulação, mineralogia, relação de contato entre os cristais e, tampouco, a nomenclatura do litotipo. De modo geral, tais rochas apresentam cor cinza a cinza escura, branca e cinza clara.

Apesar da grande diversidade de litotipos da MOU, observou-se nas tabelas 5.1 e 5.2 que as brechas vulcânicas são as mais abundantes nos pontos de coleta PT. 01 (Pilha de Minério) e PT. 02 (Bota-Fora 4) e perfazem, respectivamente, 37,3% e 92,2% do total das rochas coletadas na campanha de campo. Segundo Freitas & Chapadeiro (2012), o BF4 foi formado a partir da triagem do corpo mineralizado "tipo" B da MOU, que pertence ao cone de brechas. Ao mesmo tempo, os corpos brechados são os principais hospedeiros das mineralizações de U e ETR's na mina. Por este motivo, as brechas vulcânicas foram selecionadas para a realização dos ensaios laboratoriais e experimentos de colunas.

A textura brechoide suportada por matriz foi a característica macroscópica distintiva que permitiu a identificação e a separação da brecha vulcânica dos demais litotipos coletados na MOU.

Figura 5.1: Litotipos descritos no Bota-Fora 4 e Pilha de Minério da mina de Osamu Utsumi.



(A) Brecha vulcânica da Pilha de Minério; (B) Nefelina sienito; (C) Fonólito; (D) Ferricrete; (E) Biotita lamprófire; (F) Rocha fortemente intemperizada.

A caracterização mineralógica, por meio de difratometria de pó total, foi realizada individualmente para as amostras reconstruídas de brechas vulcânicas da PM e BF4 e para cada uma das 7 frações granulométricas obtidas após britagem e peneiramento, segundo EPA-1627 (2011).

A quantificação mineralógica pela modelagem de Rietveld (1969) é baseada na amostra reconstruída, devido sua maior semelhança frente ao material encontrado nas colunas dos experimentos.

Os resultados obtidos nos difratogramas e na modelagem (RIETVELD, 1969) demonstraram que, de modo geral, as brechas vulcânicas possuem feldspato alcalino (microclínio/ortoclásio) e filossilicatos potássicos (illita/sericita), cujas quantidades somadas superam 80% da mineralogia total da rocha. Secundariamente, são identificados minerais acessórios, tais como a pirita, a albita e a nefelina. A Tabela 5.3 resume a quantificação mineralógica das brechas vulcânicas da PM e do BF4.

As brechas vulcânicas do BF4 contêm 67,3% de microclínio/ortoclásio, 17,8% de illita/sericita e 11,3% de albita. A nefelina ocorre em menores quantidades (3,5%) e a pirita aparece somente nas frações P10, P16 e Pmenor60, em quantidades que não superam 0,2%.

As brechas vulcânicas da PM contêm quantidades de microclínio/ortoclásio semelhantes às do BF4 (64,1%), embora apresente aproximadamente o dobro de illita/sericita (34,8%). A pirita ocorre como mineral de menor expressão (1,1%), a albita é identificada somente na fração grossa P4 (3,2%) e a nefelina nas frações fina e muito fina P60 (8,8%) e P<60 (10,8%).

Tabela 5.3: Quantificação mineralógica das brechas vulcânicas da Pilha de Minério e Bota-Fora 4 da mina de Osamu Utsumi.

	Fração granulométrica peneirada	Tamanho de grão após moagem (mm)	Kf (%)	Ill (%)	Py (%)	Ab (%)
Brecha vulcânica PM	P4	Acima de 4,76	85,4	4,8	-	-
	P10	Entre 4,76 e 2	84,2	4,3	0,2	-
	P16	Entre 2 e 1,19	76,5	14,1	0,2	-
	P35	Entre 1,19 e 0,5	86	6,3	-	-
	P60	Entre 0,5 e 0,25	77,8	9,6	-	4,8
	Pmenor60	Menor que 0,25	80	19	0,1	-
	Amostra reconstruída	Todas as frações	67,3	17,8	-	3,5
Brecha vulcânica BF4	P4	Acima de 4,76	85,6	10,8	0,4	-
	P10	Entre 4,76 e 2	85,8	13	1,2	-
	P16	Entre 2 e 1,19	87,2	12,2	0,6	-
	P35	Entre 1,19 e 0,5	81,2	18,1	0,7	-
	P60	Entre 0,5 e 0,25	63,4	26,6	1,2	8,8
	Pmenor60	Menor que 0,25	51,5	36,6	1,1	10,8
	Amostra reconstruída	Todas as frações	64,1	34,8	1,1	-

Kf: ortoclásio/microclínio; Ill (illita/sericita); Py (pirita); Ab (albita); Nep (nefelina); - (não observado).

BF4: Bota-Fora 4; PM: Pilha de Minério

De acordo com Schorscher & Shea (1991) o evento de alteração potássica, anterior à formação das brechas, afetou as rochas da MOU de forma generalizada e causou argilização hidrotermal e piritização, com a formação de illita/sericita e de pirita. Posteriormente, eventos hidrotermais afetaram porções específicas das brechas vulcânicas e geraram mineralização de U e ETR's, assim como um incremento na piritização e argilização hidrotermal. Tal fato explica a maior quantidade de pirita e illita/sericita nas brechas vulcânicas que atualmente compõem a PM, quando comparadas àquelas do BF4.

De acordo com Waber et al. (1991), a albita está relacionada aos feldspatos, pois aparece na forma de exsoluções micropertíticas nos centros dos cristais de microclínio/ortoclásio, onde a alteração potássica não foi efetiva o suficiente para a troca iônica de Na^+ por K^+ . Neste caso, o componente albítico representaria, no máximo, 9% da mineralogia das rochas da MOU, enquanto neste trabalho foi encontrado valor máximo de 11,4%, possivelmente porque a rocha em análise provém de uma porção da mina pouco afetada pelo evento de "potassificação".

Segundo Ulbrich & Ulbrich (1992), a nefelina presente nas rochas da MOU foi totalmente substituída por illita/sericita e caulinita, no entanto, a análise por DRX mostrou a ocorrência de nefelina e ausência de caulinita, possivelmente por ser tratar de uma rocha pouco alterada e pouco afetada pelo evento de "potassificação". Ademais, a caulinita descrita na literatura da MOU apresenta baixa cristalinidade, o que dificultaria sua identificação difratométrica.

Outros minerais descritos na literatura da MOU (FIELDING, 1970; RAMDOHR, 1975; WABER et al., 1991) não foram identificados no método do pó total, provavelmente por aparecerem em pequenas concentrações e se encontrarem abaixo do limite de detecção do equipamento, são os casos da esfalerita, minerais de molibdênio, como a ilsemannita, minerais de urânio, como a uraninita e brannerita, óxidos de titânio (rutilo e anatásio), zircão e minerais de zircônio (badelleíta), fluorita, carbonatos (calcita, siderita), esmectita e clorita.

5.2 Composição química total (FRX)

A Tabela 5.4 apresenta os resultados máximos, mínimos e a média elementar da FRX para as amostras em triplicata de brecha vulcânica da PM e do BF4.

Tabela 5.4: Resultados da composição química total por Fluorescência de Raios X das amostras em triplicata da Pilha de Minério (n = 3) e Bota-Fora 4 (n = 3), com seus respectivos valores médios.

Amostra	Brecha vulcânica PM Mínimo	Brecha vulcânica PM Máximo	Brecha vulcânica PM Média	Brecha vulcânica BF4 Mínimo	Brecha vulcânica BF4 Máximo	Brecha vulcânica BF4 Média
(g/100 g)						
SiO ₂	53	53	53	57	57	57
TiO ₂	0,3	0,3	0,31	0,30	0,31	0,31
Al ₂ O ₃	19,4	20,0	19,7	20,50	20,7	20,6
Fe ₂ O ₃ (t)	4	5	4	2	2	2
MnO	0,56	0,6	0,59	0,07	0,08	0,07
MgO	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
CaO	1	1	1	0,6	0,6	0,6
Na ₂ O	0,3	0,3	0,3	0,9	0,9	0,9
K ₂ O	11,3	11,5	11,4	11,00	11,1	11,1
P ₂ O ₅	0,14	0,15	0,14	0,13	0,14	0,13
S	1,1	1,2	1,1	1,0	1,0	1,0
F	1	1	1	0,5	0,6	0,6
Total	93,2	95,5	94,3	94,6	95,3	95,0
(µg/g)						
Ba	776	1015	870	534	548	543
Ce	1339	1488	1389	650	665	657
La	1215	1432	1288	516	536	528
Nb	326	330	328	204	210	207
Nd	129	136	132	65	73	69
Pb	163	186	176	71	73	72
Rb	315	321	318	284	286	285
Sr	409	448	427	393	399	397
Th	54	56	55	40	43	41
U	462	510	492	161	165	163
Y	73	80	76	74	76	75
Zn	292	326	312	95	115	103
Zr	2390	2850	2557	2090	2240	2163

BF4: Bota-Fora 4; PM: Pilha de Minério

5.2.1 Elementos maiores

A porcentagem média de SiO₂ e Al₂O₃ encontrada nas brechas vulcânicas da PM e do BF4 da MOU é compatível com os valores das brechas vulcânicas hidrotermalizadas obtidos por Waber et al. (1991) e dos fonólitos regionais não hidrotermalizados estudados por Schorscher & Shea (1991) (Tabela 5.5). Portanto, as concentrações de SiO₂ e Al₂O₃ nas brechas vulcânicas não se alteraram em decorrência dos eventos hidrotermais e mineralizantes da MOU.

As análises do $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{tot}}$ demonstraram que as brechas vulcânicas da PM possuem cerca de 2 vezes mais do elemento em relação às suas correspondentes do BF4 (Tabela 5.5). No entanto, Freitas & Chapadeiro (2002) mostram tendência oposta em seu trabalho, no qual o BF4 é mais enriquecido (Tabela 5.5), fato que aponta para heterogeneidades das pilhas. De modo geral, o $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{tot}}$ corresponde a menos de 5% da composição química total das brechas vulcânicas, e sua pequena diferença de concentração em relação ao fonólito regional (SCHORSCHER & SHEA, 1991) indica que o hidrotermalismo não gerou enriquecimento expressivo (WABER et al., 1991).

Embora represente cerca de 4% do total dos elementos da crosta terrestre (SMITH & HUYCK, 1999), o Ca nas brechas vulcânicas da PM, BF4 e nos fonólitos regionais do Maciço Alcalino de Poços de Caldas (SCHORSCHER & SHEA, 1991) não ultrapassa 1,5% (Tabela 5.5), e está presente principalmente na fluorita e em impurezas nos feldspatos potássicos (CAPOVILLA, 2001). Situação semelhante ocorre com o Mg, que na crosta terrestre aparece em 3% do total dos elementos (SMITH & HUYCK, 1999), enquanto no contexto geológico da MOU e regional do MAPC não passa de 0,6% (Tabela 5.5), principalmente atrelado à illita/sericita (WABER et al., 1991).

5.2.2 Elementos menores

As quantidades de K_2O presentes nas brechas vulcânicas da MOU são comparáveis com as correspondentes hidrotermalizadas de Waber et al. (1991) que, por sua vez, são enriquecidas com relação aos fonólitos regionais não hidrotermalizados (SCHORSCHER & SHEA, 1991) (Tabela 5.5). Isto porque o evento hidrotermal de potassificação afetou as rochas da mina de forma generalizada e permitiu a formação de illita/sericita e feldspatos potássicos (microclínio/ortoclásio) (FRAENKEL et al., 1985).

A concentração média de MnO nas brechas vulcânicas hidrotermalizadas da PM e do estudo de Waber et al. (1991) são compatíveis entre si e superiores àquela determinada para o mesmo litotipo no BF4 (Tabela 5.5). O Mn está presente principalmente na pirolusita e na nsutita (WABER et al., 1991).

A concentração média de S nas brechas vulcânicas da PM e BF4 não superou 1,3% do total elementar dessas rochas, ainda assim, tais valores representam o dobro do S presente nos fonólitos regionais (SCHORSCHER & SHEA, 1991) (Tabela 5.5), de modo que o evento mineralizante teve influência no enriquecimento do elemento, principalmente vinculado à formação de sulfetos (pirita, esfalerita, galena) e sulfatos (barita e gipsita) de origem hidrotermal ou secundária.

5.2.3 Elementos traço

As concentrações médias de Ba e Pb determinadas neste trabalho, nos estudos de Freitas & Chapadeiro (2002) e em Waber et al. (1991) são superiores àquelas encontradas nos fonólitos regionais não hidrotermalizados de Schorscher & Shea (1991) (Tabela 5.5). O evento hidrotermal atuante na MOU levou ao enriquecimento de tais elementos por meio da formação de barita, galena e anglesita (CAPOVILLA, 2001).

A concentração média de Zn determinada neste trabalho e nos demais estudos das rochas hidrotermalizadas ou regionais (FRAENKEL et al., 1985; SCHORSCHER & SHEA, 1991) (Tabela 5.5) demonstrou pequena variação. O elemento aparece na composição de piroxênios nos fonólitos regionais e na esfalerita nas rochas hidrotermalizadas (WABER et al., 1991).

O Zr é extremamente enriquecido na região da MOU (Tabela 5.5) e faz parte da mineralização da mina (WABER et al., 1991). Os processos hidrotermais de alta temperatura permitiram a formação de zircão e badelleíta na matriz das brechas, e no intercrescimento de Zr junto à pirita e esfalerita (WABER et al., 1991).

Em relação ao ETR's (Ce, Y, Nd e La), as rochas do MAPC são enriquecidas quando comparadas à média crustal (Tabela 5.5), visto que os magmas alcalinos usualmente contêm quantidades elevadas de elementos incompatíveis. No contexto da MOU, é observado que as brechas vulcânicas apresentam maiores teores de ETR's em comparação às rochas regionais, especialmente aquelas do corpo mineralizado B (PM) (Tabela 5.5), o que indica que o processo hidrotermal foi diretamente responsável pela mineralização em Ce, La, Nd e Y (WABER et al., 1991).

Os minerais que contêm ETR's possuem granulação fina e sua origem é hidrotermal (WABER et al., 1991), o que reforça as maiores concentrações destes elementos nas rochas da MOU. Dentre os minerais descritos na literatura podemos citar: monazita ((Ce,La,Nd)PO₄), cheralita ((Ca,Ce,Th)(P,Si)O₄), bastnasita ((Ce,La)(CO₃)F), crandalita (Ca,REE)Al(PO₄)₂ (OH₅)H₂O), florencita (Ce,Al(PO₄)₂ (OH)₆), gorceixita ((Ba,REE)Al(PO₄)₂(OH₅)H₂O) e goyazita ((Sr,REE)Al(PO₄)₂(OH₅) H₂O). A monazita e a cheralita são os dois minerais de ETR's mais abundantes e ocorrem intercrescidos com illita/sericita, pirita, feldspato potássico e, por vezes, como inclusões na pirita e fluorita. O Y ocorre associado ao xenotímio e ao zircão, mineral pode ainda conter Ce.

A concentração de U na MOU está acima da média crustal, tanto para as brechas vulcânicas da PM quanto do BF4. As rochas regionais do MAPC apresentam baixos teores do elemento, logo, o evento hidrotermal foi o principal responsável por seu

enriquecimento, associado à pirita na forma de pitchblenda, brannerita e, por vezes, uraninita (WABER et al., 1991).

As concentrações de F obtidas neste trabalho são superiores às determinadas na literatura, para os fonólitos regionais e para as próprias brechas vulcânicas da MOU. A elevada disponibilidade de F nas análises de FRX pode estar associada à utilização, no ensaio, de uma porção enriquecida em fluorita (Tabela 5.5).

Tabela 5.5: Comparação da quantificação elementar das rochas da mina de Osamu Utsumi, do Maciço Alcalino de Poços de Caldas e da média crustal, segundo diversos autores.

Amostra	Brecha vulcânica PM Média	Brecha vulcânica BF4 Média	Brecha vulcânica hidrotermalizada	Brecha vulcânica PM	Brecha vulcânica BF4	Fonólitos regionais	Média crustal
Autor	Este trabalho	Este trabalho	Waber et al. (1991)	Freitas & Chapadeiro (2002)	Freitas & Chapadeiro (2002)	Schorscher & Shea (1991)	Smith & Huyck (1999)
Elemento	%	%	%	%	%	%	%
SiO ₂	53	57	57	-	-	53	58
TiO ₂	0,31	0,31	0,43	-	-	0,66	0,83
Al ₂ O ₃	19,7	20,6	17,5	-	-	19,6	15,1
Fe ₂ O ₃ (t)	4	2	5	3	4	4	7
MnO	0,59	0,07	0,36	-	-	0	0,12
MgO	0,6	0,6	0,2	-	-	0,2	3
CaO	1	0,6	0,03	-	-	1	4
Na ₂ O	0,30	0,92	0,33	-	-	7,63	3,23
K ₂ O	11,44	11,09	13,8	-	-	8,26	6,26
P ₂ O ₅	0,14	0,13	0,05	-	-	0,06	0,23
S	1,13	1,00	-	1,24	0,05	0,6	0,05
F	1,10	0,57	-	-	0,04	0,15	0,05
Elemento	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)
Ba	869,67	542,67	489	870	543	50	430
Ce	1389,33	657	327	-	769	379	45
La	1288,00	527,67	248	-	420	279	34,6
Nd	132,33	68,67	80	-	132	100	25
Pb	176	71,67	-	150	106	2	16
Rb	318,33	285	360	-	-	154	120
U	491,67	163,33	29	43	10	0	3
Y	75,67	75	-	-	48	41	30
Zn	311,67	103	133	-	-	165	70
Zr	2556,67	2163,33	8997	-	-	885	160

BF4: Bota-Fora 4; PM: Pilha de Minério.

FONTE: WABER et al. (1991); SCHORSCHER & SHEA (1991); SMITH & HUYCK (1999); FREITAS & CHAPADEIRO (2002).

5.3 Exame das amostras por MEV

A análise mineralógica superficial por MEV e EDS mostrou que a matriz e os grãos das rochas da PM e BF4 da MOU são compostos essencialmente por Si, O, Al e K, elementos que constituem o feldspato potássico e a illita/sericita, também descritos na DRX deste trabalho e por outros autores, como Fraenkel et al. (1985), Waber et al. (1991), Franklin (2007) e Alberti (2017) (figuras 5.2 - 1 e 5.2 - 2).

Os picos de Fe e S obtidos por EDS definem a pirita (Figura 5.2 - 3), principal sulfeto encontrado na MOU, cuja morfologia euhedral cúbica é frequentemente observada. Outro sulfeto menos comum identificado foi a esfalerita (Figura 5.3 - 1).

Nas rochas em que houve circulação ou lixiviação de DAM, foi notada a presença de uma cobertura de óxidos e hidróxidos de ferro, que recobriu grande parte do grão analisado e, por vezes, se misturou com a matriz da rocha (Figuras 5.2-4 e 5.3-2).

Os ETR's (Ce, La, Nd e Y) foram identificados juntamente com uma mistura de óxidos, silicatos e Ca (Figura 5.2-5) e como fosfato de ETR's (Figura 5.4-2) .

Em relação aos sulfatos, a gipsita esteve presente em praticamente todas as amostras dos experimentos envolvendo a DAM, com cristais de hábito acicular e radial (Figura 5.5-1 e 5.5-2).

O experimento de circulação e de lixiviação com HCl 2M causou alterações na superfície dos feldspatos potássicos , nas quais foi possível observar a morfologia esquelética (Figura 5.6-1 e 5.6-2), típica de feldspatos submetidos a forte intemperismo ou alterações físico-químicas.

Os minerais acessórios comumente aparecem como misturas de óxidos de titânio (titanita) e silicato de zircônio (zircão), associados a fosfatos e U (Figura 5.2-6).

Figura 5.2: Imagem de Microscópio Eletrônico de Varredura de um grão da brecha vulcânica da Pilha de Minério, no experimento de lixiviação com drenagem ácida de mina (1) Matriz de feldspato potássico e illita/sericita; (2) Grão de feldspato potássico e illita/sericita; (3) Pirita; (4) Cobertura de óxidos de Fe; (5) Silicatos com elementos terras raras; (6) Zircão e titanita associados a U e P.

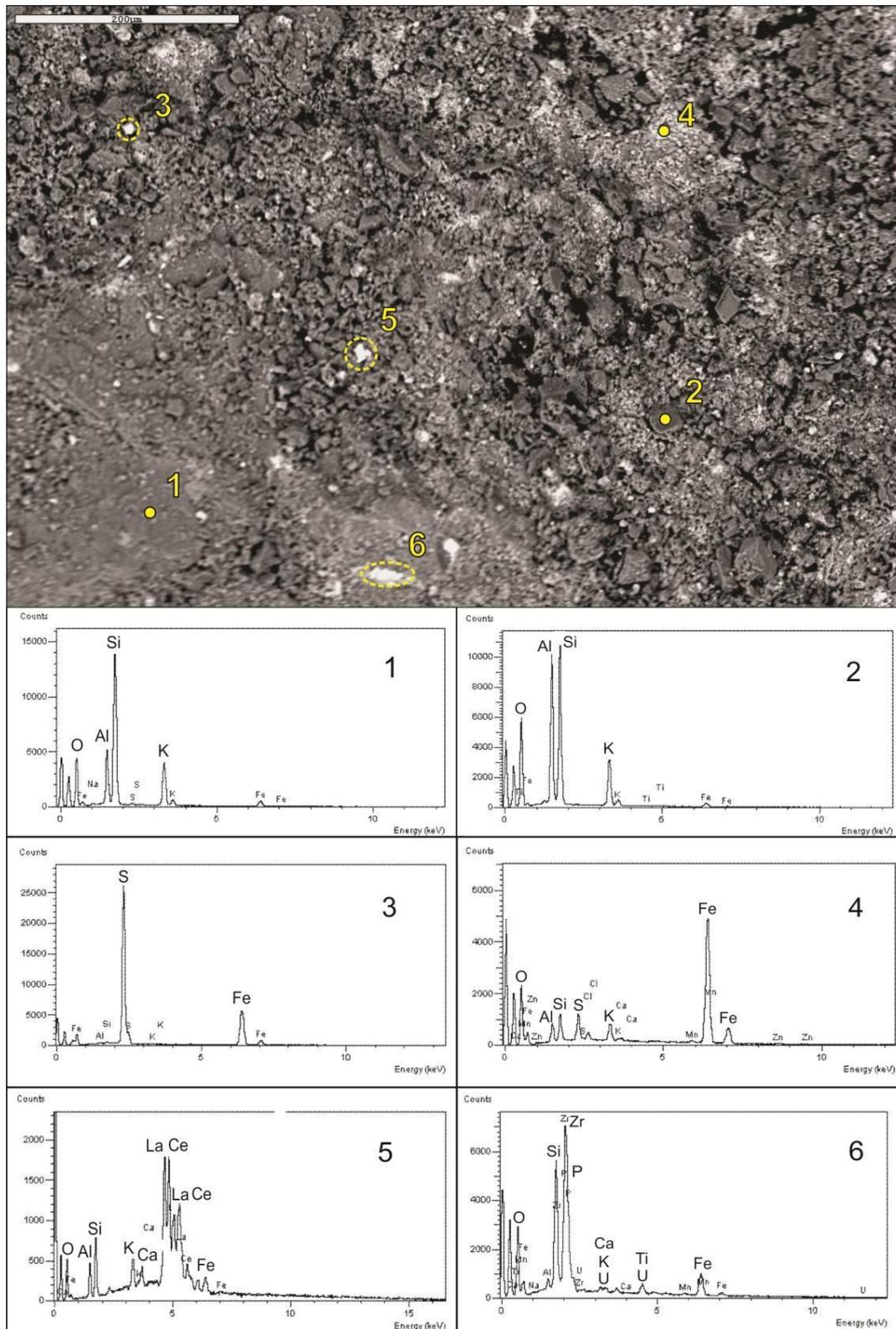


Figura 5.3: Imagem de Microscópio Eletrônico de Varredura de um grão da brecha vulcânica da Pilha de Minério, no experimento de lixiviação com drenagem ácida de mina (1) Esfalerita; (2) Cobertura de óxidos de Fe.

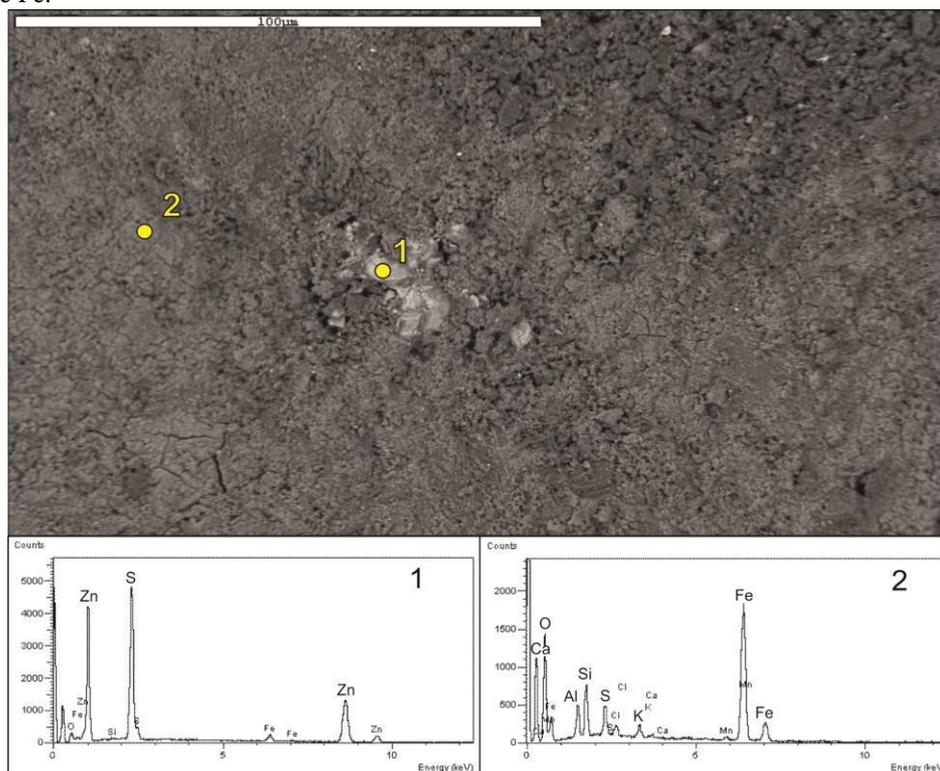


Figura 5.4: Imagem de Microscópio Eletrônico de Varredura de um grão da brecha vulcânica da Pilha de Minério, no experimento de circulação com drenagem ácida de mina. (1) Pirita; (2) Fosfato de elementos terras raras.

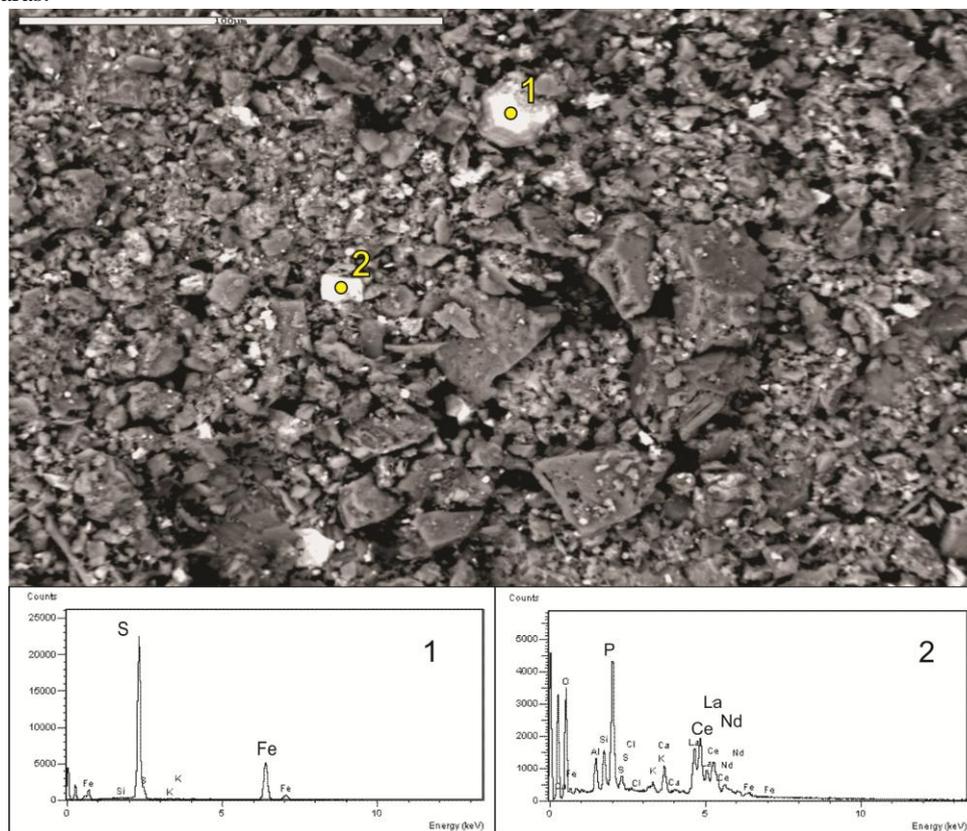


Figura 5.5: Imagem de Microscópio Eletrônico de Varredura de um grão da brecha vulcânica da Pilha de Minério, no experimento de circulação com drenagem ácida de mina. (1) e (2) Gipsita.

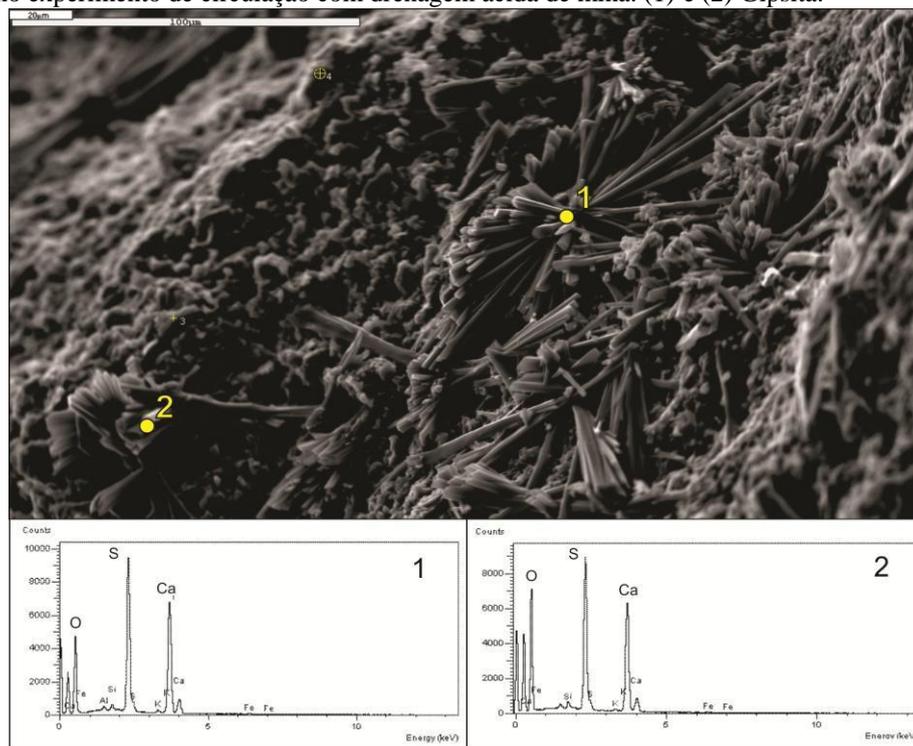
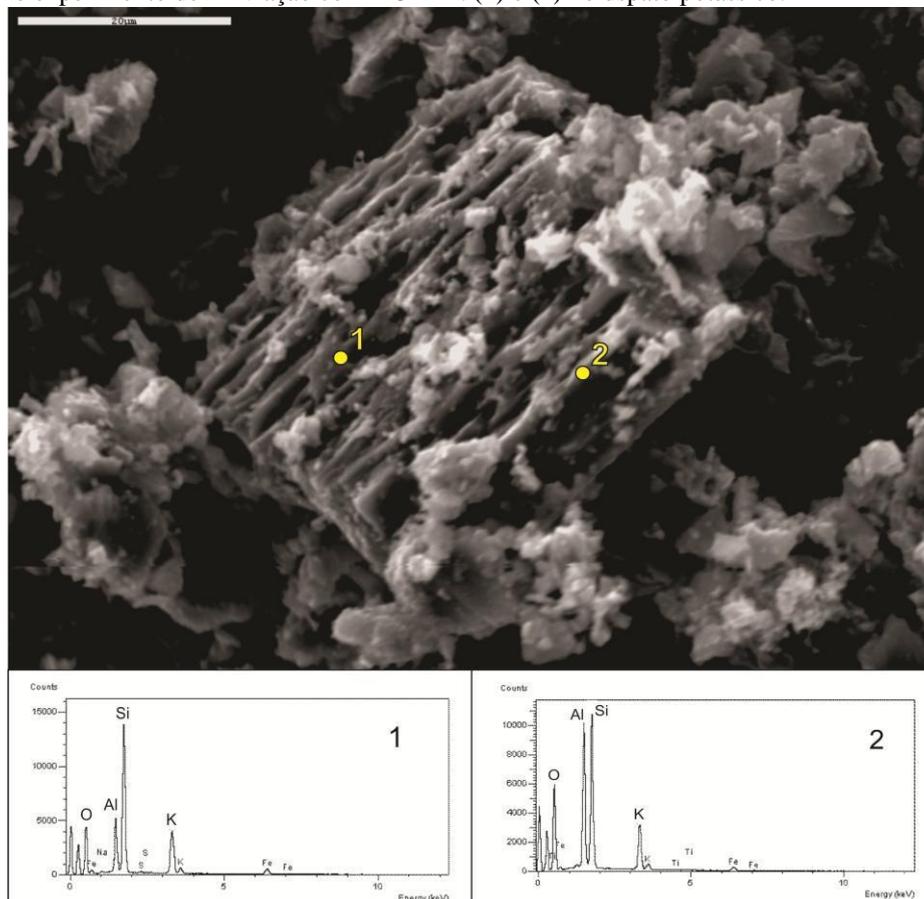


Figura 5.6: Imagem de Microscópio Eletrônico de Varredura de um grão da brecha vulcânica da Pilha de Minério, no experimento de lixiviação com HCl 2M. (1) e (2) Feldspato potássico.



5.4 Extração parcial (EPA-3051)

O ensaio de digestão ácida assistida por micro-ondas (EPA-3051) analisou o potencial de extração parcial de elementos das rochas da PM e BF4 da MOU, a fim de subsidiar e justificar a realização dos ensaios de colunas, sobretudo ao avaliar a capacidade máxima de extração de ETR's.

A Tabela 5.6 exhibe (i) a quantidade total de elementos, obtida por FRX, contidos nas brechas vulcânicas da PM e BF4; (ii) a quantidade extraída pelo método EPA-3051; e (iii) a porcentagem respectiva de extração.

As concentrações utilizadas na coluna "EPA-3051 Extração" representam a média de elementos extraída no ensaio de digestão ácida assistida por micro-ondas a partir de triplicatas. Os resultados indicam altas taxas de extração para o Fe, Mn, S e Zn, enquanto as menores remoções ocorrem no Mg e Al.

As extrações de Al e Mg não superam 9% do total disponível nas brechas vulcânicas da PM e BF4. Os principais minerais encontrados na MOU são silicatos aluminosos, como a illita/sericita, que contém também boa parte do Mg das rochas, o feldspato potássico, e a albita, logo, os resultados indicam que o ensaio não foi suficiente para desestabilizar grandes quantidades desses minerais e que, igualmente, os experimentos cinéticos terão a mesma dificuldade, senão maiores, uma vez que o EPA-3051 utiliza ácido forte (HNO_3) e amostras com granulação muito fina, com maiores superfícies de contato e maior reatividade.

O EPA-3051 foi capaz de remover 100% do S das rochas da MOU, presente principalmente em minerais sulfatados (gipsita, barita, alunita e jarosita) e sulfetados (pirita, calcopirita, esfalerita e galena). Isto explica a remoção completa de Zn, uma vez que está essencialmente relacionado à esfalerita (ZnS).

O Pb ocorre primordialmente na galena (PbS), e suas remoções são pouco maiores que 60%, o que permite afirmar que nem todo o S teria sido removido, já que uma parte ainda estaria concentrada na galena não solubilizada. No entanto, como a galena é um mineral traço e aparece em quantidades ínfimas em comparação a outros sulfetos, como a pirita, sua contribuição de S pode ser desprezada.

O Fe e Mn apresentam extrações de 100% para as rochas da PM, o que indica que os principais minerais que contêm esses elementos foram remobilizados, tais como os máficos (biotita, hornblenda, augita e aegirina), siderita, pirita, calcopirita, esmectita e clorita para o Fe e pirolusita e nsutita para o Mn. As extrações para o BF4 foram de 88% para o Fe e de 64% para o Mn, e diferiram daquelas obtidas na PM. A diferença

pode constar no fato de que o ensaio EPA-3051 utiliza quantidades muito pequenas de material, cerca de 0,5 g, e que as amostras utilizadas podem conter maior ou menor quantidade do referido elemento.

A extração de Ca foi de 66% e 37%, respectivamente para as rochas da PM e do BF4. A diferença nas extrações possivelmente se deve à pequena massa de amostra usada no ensaio, que pode conter maior ou menor quantidade do referido elemento. As principais fontes de Ca são a fluorita e impurezas no feldspato potássico.

A extração do P está totalmente associada a de ETR's, uma vez que as principais fontes de Ce, La, Nd e Y são os fosfatos monazita, cheralita, crandalita, florencita, gorceixita, goyazita e xenotímio. Por tal motivo as porcentagens de remoção de ETR's e P são compatíveis e variam entre 30 e 60%.

As extrações superiores a 100% de Fe, Mn e S podem estar relacionadas ao fato de que as análises químicas totais por FRX utilizaram o método da pastilha prensada, que é semi-quantitativo para elementos maiores.

Tabela 5.6: Extração de elementos de interesse das brechas vulcânicas da Pilha de Minério e do Bota-Fora 4, por meio da comparação entre concentrações totais (Fluorescência de Raios X) e concentração de material digerido (EPA-3051).

Amostra	Brecha vulcânica PM	Brecha vulcânica PM	Extração	Brecha vulcânica BF4	Brecha vulcânica BF4	Extração
Experimento	FRX Total	EPA-3051 Extração	-	FRX Total	EPA-3051 Extração	-
Elementos	mg/100g	mg/100g	%	mg/100g	mg/100g	%
Al	10447	899	8,6	10906	974	8,9
Fe	3073	3115	101	1347	118	88
Mn	456	555	122	54,2	34,6	63,8
Mg	338	27,3	8,1	368	8,5	2,3
Ca	838,57	557	66,4	46	169	36,6
P	63	22,8	36,2	58,5	24,6	42,1
S	1133	1668	147	1000	1404	140
mg/g	mg/g	mg/g	%	mg/g	mg/g	%
Ba	0,87	0,16	18,4	0,54	0,03	4,9
Ce	1,39	0,54	38,9	0,66	0,28	42,6
La	1,29	0,39	30,3	0,53	0,20	37,7
Nd	0,13	0,08	61,9	0,07	0,03	41
Pb	0,18	0,09	53,2	0,07	0,04	61,8
Y	0,08	0,04	55,5	0,08	0,03	34,4
Zn	0,31	0,31	98,4	0,10	0,11	104,3

BF4: Bota-Fora 4; EPA-3051: Ensaio de digestão ácida assistida por micro-ondas; FRX: Fluorescência de Raios X; PM: Pilha de Minério.

5.5 Experimento de colunas

5.5.1 Circulação de água DI nas rochas da PM e BF4

5.5.1.1 Dinâmica do experimento

Conforme explicitado na seção de materiais e métodos, a quantificação de elementos extraídos no experimento com água DI foi calculada com base no fluido final acumulado nas bombonas, enquanto a circulação com DAM e HCl teve os cálculos de extração baseados nas remoções ao longo de todo o experimento.

5.5.1.2 Parâmetros Físico-Químicos

O pH da água DI encontrada nas bombonas se manteve estável, próximo a 4,3, até o VP = 60, a partir do qual o parâmetro sofreu queda gradual, até atingir valores próximos a 3,1, ao final do ensaio. O pH do lixiviado das colunas, iniciado em 3,5 (VP = 1), se elevou até o VP = 60, quando passou a decair e a acompanhar o pH do fluido da bombona (Figura 5.7).

O Eh da água DI nas bombonas mostrou-se estável ao longo do experimento entre 500 e 580 mV. O Eh do lixiviado das rochas da PM iniciou-se 500 mV, decaiu gradualmente até 410 mV no VP = 55, e novamente retornou para 500 mV, desta vez acompanhando o Eh do fluido da bombona. Em relação ao BF4, o comportamento do Eh do lixiviado da coluna acompanhou o da bombona, embora com valores de 10 a 20 mV menores (Figura 5.7).

A condutividade elétrica das soluções extraídas das colunas na primeira amostragem (VP = 1) foi maior que 4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, muito acima daquela observada na água DI do início do ensaio (CE = 15 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Nas amostragens seguintes, a condutividade elétrica diminuiu significativamente e se igualou àquela da água DI original (Figura 5.7). A elevada capacidade de condução de corrente foi um reflexo da solubilização de sais, minerais e mineraloides facilmente solúveis em um primeiro momento, e sua queda apontou a redução das reações de dissolução no sistema.

As concentrações de oxigênio dissolvido nos lixiviados das colunas e das bombonas tiveram valores semelhantes. Até o VP = 60, o oxigênio dissolvido era de 4 mg/L, depois passando a aumentar até atingir 6,1 mg/L ao final do ensaio (Figura 5.7).

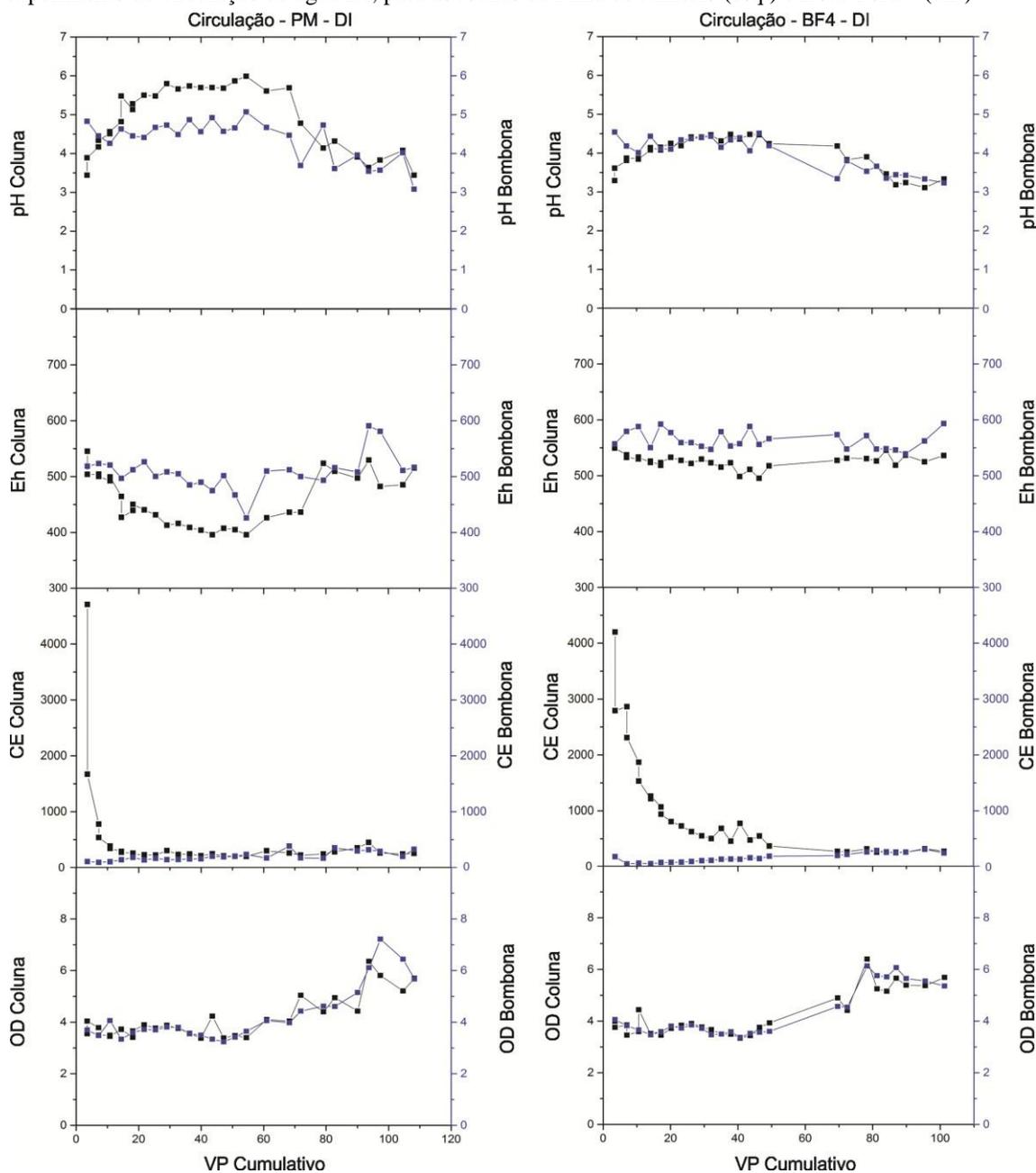
5.5.1.3 Extração de elementos maiores, menores e traço

Os principais elementos removidos na circulação de água DI foram o Ca, o Mn, o S e o Zn. As extrações foram superiores a 307 mg de Ca (PM), 70 mg de Mn (BF4),

397 mg de S (PM) e 3,8 mg de Zn (PM), que representam 6% do Ca (PM), 22% do Mn (BF4), 6% do S (PM) e 2% do Zn (PM) total das colunas (Tabela 5.7).

As remoções de K, Al e Fe foram menores que 1% do total destes elementos disponível nas colunas. O Mg não foi removido das brechas vulcânicas (Tabela 5.7).

Figura 5.7: Gráficos de CE, OD, pH e Eh por volume de poro cumulativo (VP cumulativo), no experimento de circulação de água DI, para as rochas da Pilha de Minério (esq.) e Bota-Fora 4 (dir.).



Eh: Potencial de oxirredução (mV); CE: Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$); OD: Oxigênio dissolvido (mg/L)

----- : parâmetros físico-químicos do fluido coletado da coluna.

..... : parâmetros físico-químicos do fluido coletado da bombona.

5.5.1.3.1 Extração de ETR's e U

Nenhum dos ETR's avaliados no presente estudo (Ce, Y, Nd ou La) foi removido das colunas pela ação da água DI, enquanto o U apresentou baixa extração de 5,1 mg (PM) e 1,4 mg (BF4), que representam, respectivamente, 1,8% e 1,5% do total deste elemento disponível nas colunas (Tabela 5.7).

Tabela 5.7: Quantidade de elementos maiores, menores e traço presentes na água desionizada, total extraído durante o experimento de circulação, total de elementos nas brechas vulcânicas da Pilha de Minério e Bota-Fora 4 e porcentagem de extração.

EXTRAÇÕES E RETENÇÕES - CIRCULAÇÃO - ÁGUA DI

Elemento	PM					BF4				
	DI ¹ (L1)	Extração experimento ² (L2)	Balanço ³ (L2-L1)	Total Rocha ⁴	Extração ⁵	DI ¹ (L1)	Extração experimento ² (L2)	Balanço ³ (L2-L1)	Total Rocha ⁴	Extração ⁵
	mg	mg	mg	mg	%	mg	mg	mg	mg	%
K	0	22	22	55064	0,04	0	13,0	13,0	53410	0,02
Al	0	37	37	60596	0,06	0	61	61	63256	0,1
Ca	0	307	307	4864	6,3	0	485	485	2681	18,1
Fe	0	1,6	1,6	17822	0,01	0	1,1	1,1	7816	0,01
Mg	0	0	0	1959	0	0	0	0	2133	0
Mn	0	227	227	2643	8,6	0	70	70	314	22,3
S	0	397	397	6573	6,0	0	556	556	5800	9,6
Zn	0	3,8	3,8	181	2,1	0	4,9	4,9	60	8,2
Ce	0	0	0	806	0	0	0	0	381	0
Y	0	0	0	44	0	0	0	0	43	0
Nd	0	0	0	77	0	0	0	0	40	0
La	0	0	0	747	0	0	0	0	306	0
U	0	5,1	5,1	285	1,8	0	1,4	1,4	95	1,5

DI¹: Massa do elemento contida no volume da água desionizada inicialmente na bombona, em mg.

Extração Experimento²: Quantidade do elemento, em mg, calculada na bombona ao final do experimento.

Balanço³: Diferença entre o total do elemento contido na água desionizada e na bombona ao final do experimento.

Total Rocha⁴: Massa total do elemento, em mg, contida nas rochas da coluna.

Extração⁵: % do elemento removida da rocha.

5.5.1.4 Discussão e implicações geoquímicas

A alta condutividade elétrica do experimento revelou que a maior capacidade de condução de corrente ocorreu na primeira coleta (VP = 1,0), ou seja, a disponibilidade de cátions e ânions em solução neste momento foi mais elevada do que o observado no restante do experimento.

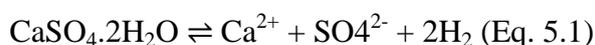
O pH médio relativamente alto da água desionizada, próximo a 4,5, dificultou a ocorrência de reações de acidólise de silicatos, portanto, a elevada capacidade de

condução de corrente observada na primeira amostra provavelmente está atrelada à dissolução de minerais altamente solúveis, como os sulfatos e outros sais iônicos.

As informações obtidas a partir das modelagens geoquímicas da água DI de saturação dos experimentos de circulação com DAM e HCl (vide subseções 5.5.2.4 e 5.5.3.4) foram utilizadas para explicar as possíveis fases minerais dissolvidas na primeira amostragem do experimento de circulação com a água DI, uma vez que os procedimentos experimentais foram os mesmos.

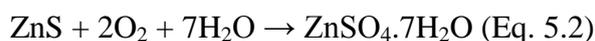
Portanto, a elevada condutividade elétrica no VP = 1 pode estar relacionada com a solubilização de minerais facilmente solúveis em água, como a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e a goslarita ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ou solúveis na faixa de pH da água DI, como a pirolusita (MnO_2). A dissolução destes minerais justificaria a grande remoção de Ca, S, Mn e Zn nos lixiviados.

A gipsita foi identificada nas imagens de MEV deste estudo e na literatura por vários autores, como Franklin (2007). O mineral apresenta solubilidade moderada em água, especialmente em faixas de pH menores que 4,0 (POURBAIX, 1966), observadas no início do experimento. A dissolução da gipsita em água é apresentada na Equação 5.1.



Minerais de Mn não foram observados na caracterização mineralógica macroscópica, DRX ou MEV deste estudo, porém a pirolusita e óxidos e hidróxidos amorfos de Mn são descritos na mina por diversos autores (FRAENKEL et al., 1985; WABER et al., 1991; FRANKLIN, 2007; ALBERTI, 2017). A extração do Mn em água DI, se relaciona com a dominância do cátion Mn^{2+} em valores de pH inferiores a 7,5 (POURBAIX, 1966).

Embora a goslarita não tenha sido identificada neste trabalho ou na literatura da mina, estudos de Anthony et al. (1990) indicam que este mineral pode ser formado a partir da oxidação da esfalerita (Equação 5.2), sulfeto de Zn descrito na literatura (FRANKLIN, 2007) e observado nas imagens de MEV. Assim, a goslarita apareceria como eflorescências altamente solúveis e poderia ser a fonte de Zn nas soluções com água DI (Equação 5.3).





A partir da segunda amostragem (VP = 1,8), a condutividade elétrica reduziu significativamente até que atingisse valores muito próximos à água DI original. Logo, a dissolução de fases minerais adquiriu pequena relevância frente ao total extraído no primeiro volume de poro.

5.5.2 Circulação de DAM nas rochas da PM e BF4

5.5.2.1 Dinâmica do experimento

Conforme explicitado no capítulo de materiais e métodos, o experimento de circulação consistiu na percolação de DAM através de colunas contendo rochas da PM e BF4 da MOU. A primeira coleta de lixiviado, que corresponde ao primeiro volume de poro (V = 0,53 L), representa a água desionizada utilizada para saturar a coluna e não a DAM propriamente dita, que é coletada no processo a partir do segundo volume de poro.

5.5.2.2 Parâmetros Físico-Químicos

Os pH's observados nos lixiviados das colunas e na DAM presente nas bombonas não diferiram significativamente durante o experimento, embora o pH das colunas tenha sido ligeiramente superior ao das bombonas. O pH apresentou ligeira queda no decorrer do experimento, ao iniciar com valores entre 3,5 e 4,0 e terminar o ensaio próximo a 3,0 (Figura 5.8).

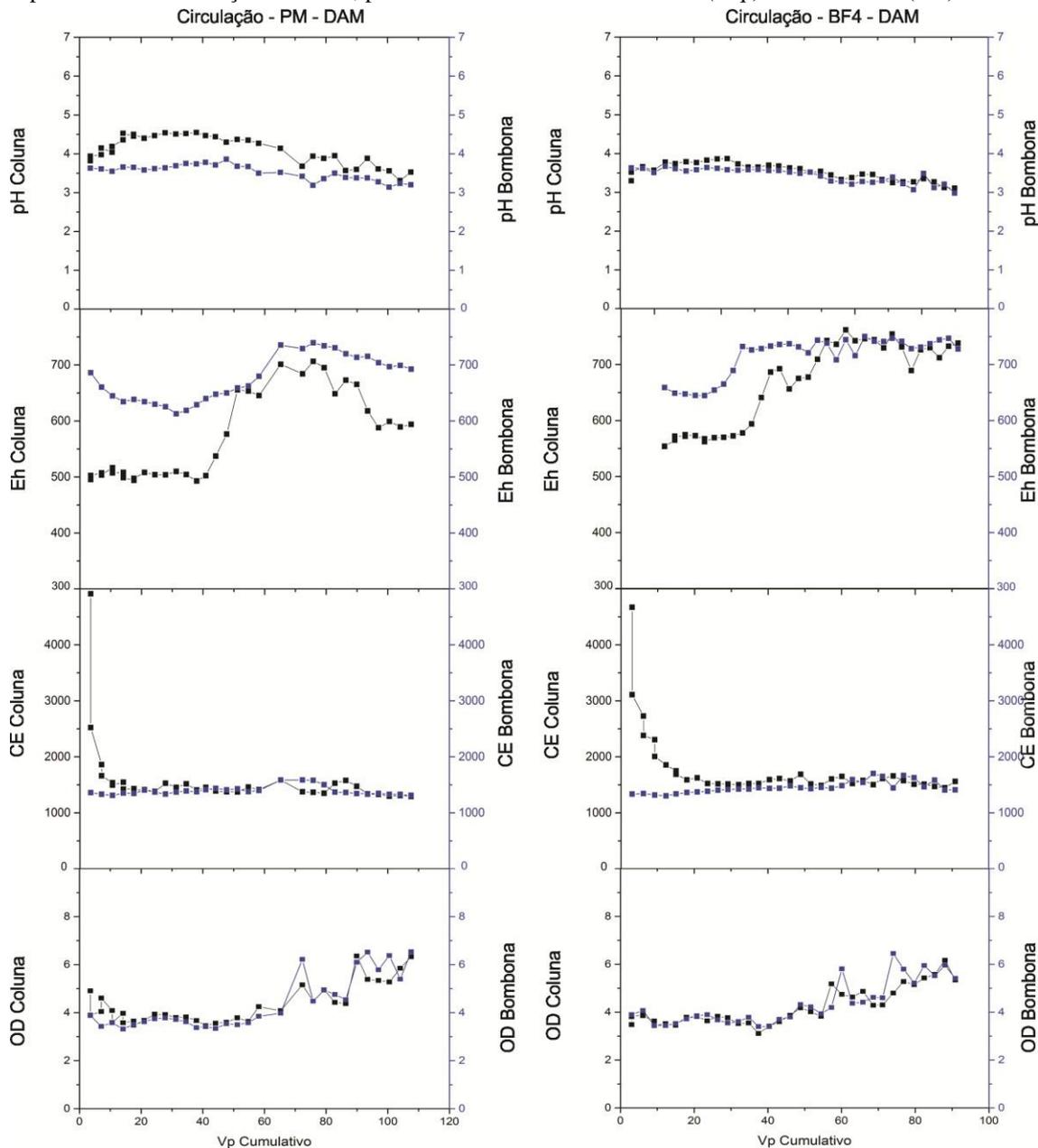
O Eh da DAM nas bombonas permaneceu estável entre 630 mV e 650 mV até o VP = 30, a partir do qual se elevou em decorrência do aumento do Eh do lixiviado das colunas, que passou de 500 mV a 550 mV para 650 até 720 mV (Figura 5.8).

A reação da água DI de saturação com as rochas e precipitados das colunas gerou um lixiviado (VP = 1) com alta condutividade elétrica, superior a 4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, bastante acima daquela da água DI original (10 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Após a remoção dos íons originados dos sais e de minerais mais solúveis, a capacidade de condução de corrente reduziu e se estabilizou próximo à da DAM original (1400 $\mu\text{S}/\text{cm}$) (Figura 5.8).

As concentrações de oxigênio dissolvido do extrato lixiviado das colunas e da DAM original presente nas bombonas tiveram valores e comportamentos semelhantes no experimento. Em um primeiro momento, a concentração se manteve estável em 4

mg/L e, a partir do VP = 60, houve um aumento sutil até atingir 6 mg/L ao final do ensaio (Figura 5.8).

Figura 5.8: Gráficos de CE, OD, pH e Eh por volume de poro cumulativo (VP cumulativo), no experimento de circulação de DAM, para as rochas da Pilha de Minério (esq.) e Bota-Fora 4 (dir.).



Eh: Potencial de oxi-redução; CE: Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$); OD: Oxigênio dissolvido (mg/L)

----- : parâmetros físico-químicos do fluido coletado na coluna.

----- : parâmetros físico-químicos do fluido coletado na bombona.

5.5.2.3 Extração de elementos maiores, menores e traço

O Ca, o Mn, o S e o Zn apresentaram extrações tanto das brechas vulcânicas da PM, quanto do BF4. As remoções foram superiores a 533 mg de Ca (PM), 84 mg de Mn

(BF4), 356 mg S (PM) e 3 mg de Zn (PM), que representam, em relação ao total disponível nas colunas, 11% do Ca, 27% do Mn, 5,4% do S e 1,7% do Zn (Tabela 5.8).

O K e o Al apresentaram comportamentos de remoção ambíguos. Enquanto o primeiro foi extraído da coluna com rochas da PM e retido na coluna com rochas do BF4, o segundo foi retido na coluna da PM e extraído do BF4 (Tabela 5.8)

Em relação ao Fe e Mg, foi observada extração das rochas da PM (0,1% Fe e 0,6% Mg) e retenção nas rochas do BF4 (29% Fe e 8,9% Mg). Entretanto, os gráficos da Figura 5.9 mostram que ocorreram picos de extração de Fe e Mg também para o BF4, de forma que os cálculos das taxas de remoção de tais elementos estão subestimadas na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Quantidade de elementos maiores e menores presentes na DAM original, total extraído durante o experimento de circulação, total de elementos nas brechas vulcânicas da Pilha de Minério e Bota-Fora 4 e porcentagem de extração ou retenção.

EXTRAÇÕES E RETENÇÕES - CIRCULAÇÃO - DAM

Elemento	PM					BF4				
	DAM ¹ (L1)	Extração experimento ² (L2)	Balanço ³ (L2-L1)	Total Rocha ⁴	Extração/ Retenção ⁵	DAM ¹ (L1)	Extração experimento ² (L2)	Balanço ³ (L2-L1)	Total Rocha ⁴	Extração/ Retenção ⁵
	mg	mg	mg	mg	%	mg	mg	mg	mg	%
K	127	138	11	55064	0,02	150	139	-11	53410	-7,3
Al	1703	1679	-24	60596	-1,4	1713	1775	62	63256	0,1
Ca	1254	1787	533	4864	11,0	1261	1988	727	2681	27,1
Fe	7,4	17	10	17822	0,1	13,0	9	-4	7816	-29
Mg	56	67	11	1959	0,6	56	51	-5	2133	-8,9
Mn	1097	1353	256	2643	9,7	1081	1165	84	314	26,8
S	4942	5298	356	6573	5,4	5028	5775	747	5800	12,9
Zn	192	195	3	181	1,7	194	198	4	381	1,0
Ce	366	333	-33	806	-9,0	365	354	-11	381	-3,0
Y	67	61	-6	44	-8,9	67	64	-3	43	-4,5
Nd	186	166	-20	77	-11	186	177	-9	40	-4,8
La	528	480	-48	747	-9,1	529	512	-17	306	-3,2
U	94	94	0	285	0,0	90	90	0	95	0,0

DAM¹: Massa do elemento contida no volume da DAM inicialmente na bombona, em mg.

Extração Experimento²: Quantidade do elemento na bombona, em mg, ao final do experimento.

Balanço³: Diferença entre o total do elemento contido na DAM original e na bombona ao final do experimento.

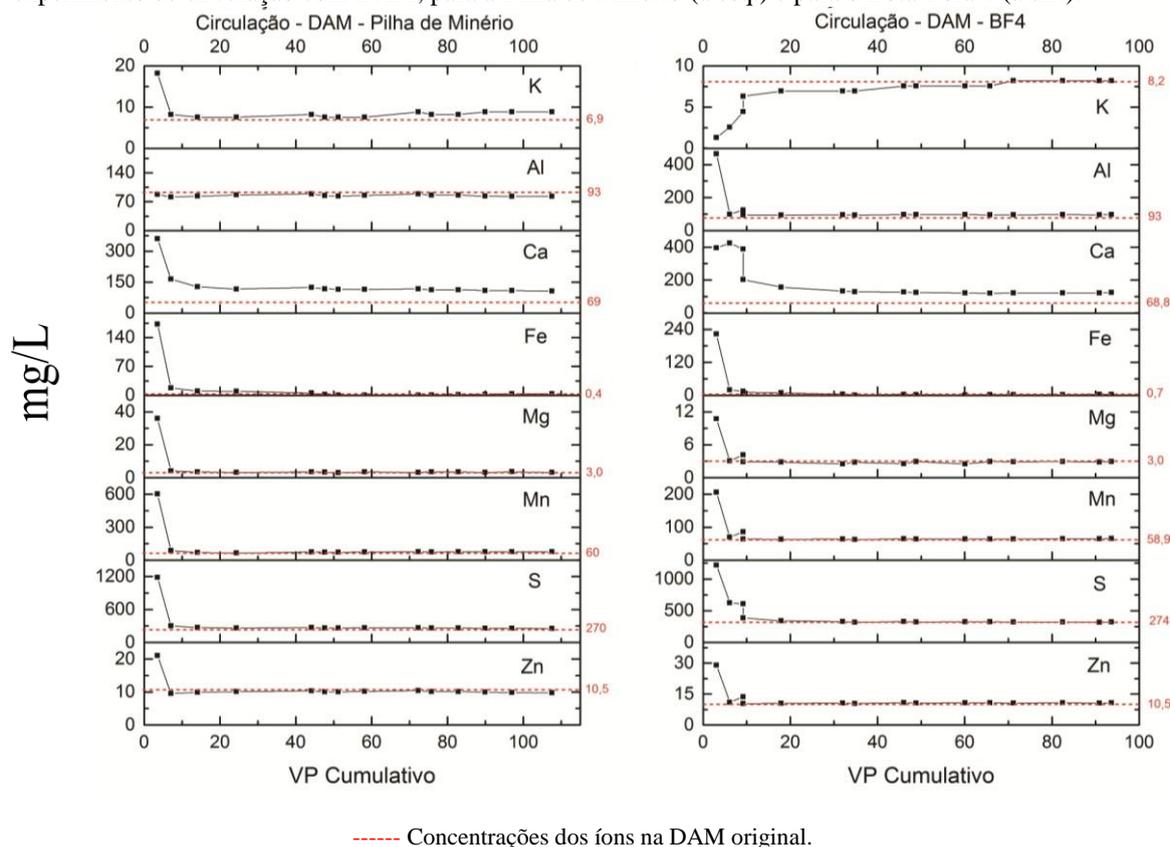
Total Rocha⁴: Massa total do elemento, em mg, contida nas rochas da coluna.

Extração/Retenção⁵: % do elemento removida da rocha / % do elemento retido na coluna por adsorção ou precipitação deste elemento contido na DAM.

A Figura 5.9 mostra que a água DI de saturação (primeira amostra), foi capaz de extrair todos os elementos avaliados no estudo. Ainda, as dissoluções promovidas pela

água DI representaram o maior pico de extração de todo o experimento. A entrada de DAM após o primeiro volume de poro (VP > 1) pouco significou no incremento das extrações, em outras palavras, as remoções com a DAM foram pouco representativas.

Figura 5.9: Concentrações de elementos por volume de poro cumulativo (VP cumulativo) ao longo do experimento de circulação com DAM, para a Pilha de Minério (à esq.) e para o Bota-Fora 4 (à dir.).

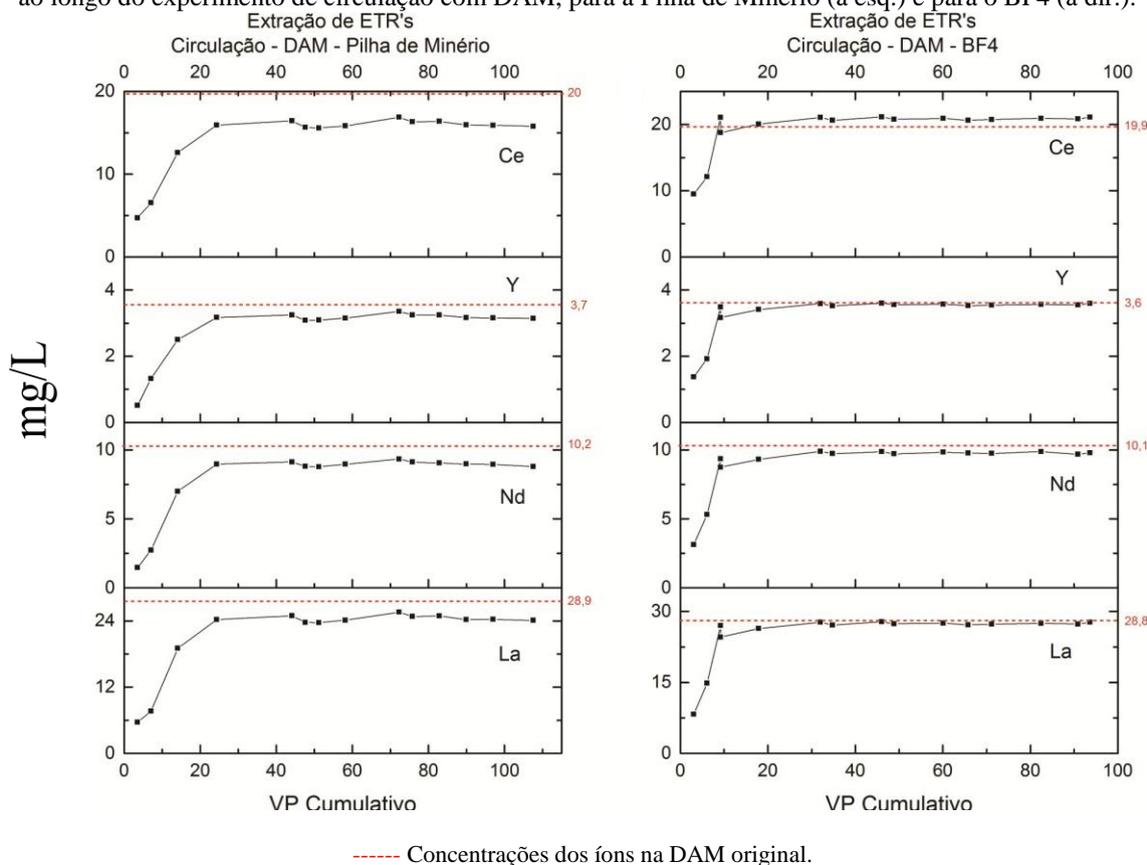


5.5.2.3.1 Extração de ETR's e U

A água DI de saturação (primeira amostra) foi capaz de solubilizar minerais ou sais muito solúveis que possuíam ETR's (Figura 5.10). Desde o início da entrada da DAM (VP > 1) até os VP = 23 (PM) e VP = 10 (BF4), foi observado um balanço negativo entre o total de ETR's que entrou na coluna pela circulação de DAM e o total destes mesmos elementos que saíram da coluna (Figura 5.10). Portanto, houve retenção de Ce, Y, Nd e La no interior das colunas possivelmente devido à coprecipitação ou sorção. O encerramento da retenção ocorreu quando as concentrações de ETR's das amostras dos lixiviados se igualaram às concentrações da DAM original.

As retenções variaram entre 9% e 11% do total de ETR's presentes na DAM para a coluna da PM e 3% a 5% para a coluna do BF4. O U não mostrou sinais de dissolução ou precipitação.

Figura 5.10: Concentrações de ETR's (Ce, Y, Nd e La) por volume de poro cumulativo (VP cumulativo) ao longo do experimento de circulação com DAM, para a Pilha de Minério (à esq.) e para o BF4 (à dir.).



5.5.2.4 Modelagem de soluções

A modelagem geoquímica com o *software* PHREEQC 2.6 (PARKHURST & APPELO, 1999) utilizou as composições químicas e os parâmetros físico-químicos (pH e Eh) dos lixiviados saídos das colunas de dois momentos distintos: (i) lixiviado proveniente da reação das rochas da PM e BF4 com a água DI de saturação (primeira amostra); e (ii) lixiviado proveniente do primeiro contato da DAM com as rochas da PM e BF4 da MOU (segunda amostra - pico de extração).

A Tabela 5.9 mostra os índices de saturação obtidos na modelagem para os principais minerais que são ou que poderiam ser identificados no contexto da MOU, com base na literatura da mina, nas análises de MEV e na avaliação do contexto geológico da formação do mineral, segundo Anthony et al. (1990).

Tabela 5.9: Índices de saturação dos principais minerais descritos na literatura da mina de Osamu Utsumi e no microscópio eletrônico de varredura, obtidos a partir da modelagem de soluções da água desionizada de saturação (amostra 1) e do pico de amostragem de DAM (amostra 2), para o experimento de circulação de DAM.

Mineral	Fórmula	IS - DI SAT. - PM	IS - PICO DAM - PM	IS - DI SAT. - BF4	IS - PICO DAM - BF4
Anglesita	PbSO ₄	-1,14	-1,87	-1,54	-1,78
Bilinita	(Fe ²⁺ Fe ³⁺ (SO ₄) ₄ .22H ₂ O	-10,6	-14,36	-8,65	-11,48
Copiapita	(Fe ²⁺ Fe ³⁺ (SO ₄) ₆ (OH) ₂ .20H ₂ O	-22,59	-27,76	-19,61	-23,62
Coquimbita	(Fe ³⁺ (SO ₄) ₃ .9H ₂ O	-12,83	-15,38	-10,9	-12,78
Florencita	Ce,Al(PO ₄) ₂ (OH) ₆	-9,09	-4,34	-11,44	-9,53
Gipsita	CaSO ₄ .2H ₂ O	-0,1	-0,67	-0,14	-0,12
Goethita	FeOOH	3,24	3,65	2,84	3,08
Goslarita	(ZnSO ₄ .7H ₂ O)	-	-	-	-
Halotrichita	Fe ²⁺ Al ₂ (SO ₄) ₄ .22H ₂ O	-10,77	-12,62	-9,49	-11,96
Kalinita	(KAl(SO ₄) ₂ .11H ₂ O)	-	-	-	-
Kornelita	(Fe ³⁺ (SO ₄) ₃ .7-8H ₂ O	-13,95	-16,5	-12,02	-13,92
Melanterite	(Fe ²⁺ SO ₄ .7H ₂ O)	-2,91	-4,09	-2,87	-3,92
Monazita	(Ce,La,Nd)PO ₄	1,26	2,4	0,58	1,65
Pickeringita	(MgAl ₂ (SO ₄) ₄ .22H ₂ O)	-	-	-	-
Picromerita	(K ₂ Mg(SO ₄) ₂ .6H ₂ O)	-10,07	-12,3	-13,09	-13,08
Polyhalite	(K ₂ Ca ₂ Mg(SO ₄) ₄ .2H ₂ O)	-10,09	-13,46	-13,2	-13,16
Rozenite	(Fe ²⁺ SO ₄ .4H ₂ O)	-3,54	-4,73	-3,51	-4,57
Schwertmannita	(Fe ₁₆ O ₆ (SO ₄) ₂ (OH) ₁₂ .nH ₂ O)	10,44	12,57	8,13	9,68
Szomolnokite	(FeSO ₄ .H ₂ O)	-3,6	-4,78	-3,56	-4,65
Tshermigita	(NH ₄ Al(SO ₄) ₂)	-	-	-	-
Xenotímio	YPO ₄	0,8	1,92	0,16	1,18

- : Minerais indisponíveis no banco de dados Thermoddem (BLANC et al., 2012), mas descritos na literatura da mina ou que podem ser formados no contexto geológico local.

IS - DI SAT: Índice de saturação do mineral no lixiviado de água DI de saturação.

IS - PICO DAM: Índice de saturação do mineral no lixiviado do pico de extração da DAM.

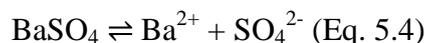
5.5.2.5 Discussão e implicações geoquímicas

A água DI de saturação (amostra 1) teve a capacidade de dissolver fases minerais contendo K, Al, Ca, Fe, Mg, Mn, S, Zn e ETR's (Ce, La, Y e Nd). Consequentemente, observou-se alta condutividade elétrica das alíquotas coletadas (acima de 4000 μ S/cm), quando comparadas com os baixos valores encontrados na água DI original (abaixo de 10 μ S/cm).

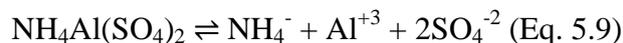
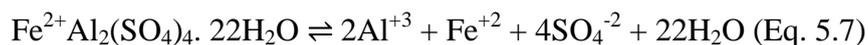
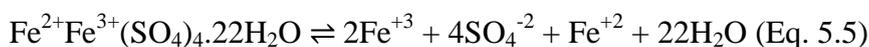
Os minerais dissolvidos pela ação da água DI provavelmente possuem alta capacidade de solubilização, uma vez que o pH do fluido não é baixo o suficiente para remover silicatos.

Um dos principais grupos de minerais com alta solubilidade em água é o de sulfatos. A barita (Equação 5.4) e a gipsita (Equação 5.1), descritas no MEV e na

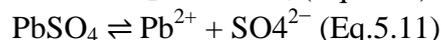
literatura da mina (FRANKLIN, 2007), são exemplos de minerais cuja dissolução poderia ser a fonte de SO_4^{2-} e de Ca do sistema.



As remoções de Fe, Al, K e Mg, ainda que pequenas, poderiam estar relacionadas com a dissolução de minerais solúveis em água descritos na mina por Waber et al. (1991), como a bilinita/halotrichita ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) (Equações 5.5 e 5.6), a kalinita ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) (Equação 5.7) a pickeringita ($\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) (Equação 5.8) e a tshermigita ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$) (Equação 5.9).



Embora não identificada neste trabalho, a galena (ALBERTI, 2017) pode se oxidar para anglesita (Equação 5.10), mineral fracamente solúvel em H_2O (Equação 5.11) em faixas de pH inferiores a 6 (LIN, 1997; SHAPTER et al., 2000), e contribuir com o SO_4^{2-} da solução.



A oxidação da esfalerita, descrita no MEV e na literatura da MOU, pode levar à formação da goslarita (Equação 5.2), mineral altamente solúvel (ANTHONY, et al., 1990) que pode ter contribuído com o Zn do lixiviado (Equação 5.3).

A modelagem geoquímica das soluções com o PHREEQC (Tabela 5.9) identificou outros minerais solúveis em água, cuja gênese é compatível com as condições geológicas da MOU (ANTHONY, et al., 1990), como a schwertmannita ($\text{Fe}_{16}\text{O}_6(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), copiapita ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$), coquimbita ($\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), kornelita ($\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7-8\text{H}_2\text{O}$), melanterita ($\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), rozenita ($\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e a szomolnokita ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), produtos da alteração da pirita

em depósitos sulfetados. Também podem estar presentes a picromerita ($K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) e a polyhalita ($K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$), formadas a partir de soluções percolantes ricas em SO_4 , Mg e K.

A pirolusita e os óxidos e hidróxidos amorfos de Mn descritos na MOU (FRAENKEL et al., 1985; WABER et al., 1991; FRANKLIN, 2007; ALBERTI, 2017), contribuíram consideravelmente com o aporte de Mn nos lixiviados devido sua alta solubilidade em pH inferior a 7,5 (POURBAIX, 1966).

A modelagem geoquímica para a água DI de saturação e para o pico de entrada da DAM mostrou índices de saturação positivos para a monazita e xenotímio, principais fosfatos hospedeiros de ETR's. Portanto, para o experimento de circulação com DAM, estes minerais não contribuíram com Ce, Y, La e Nd, cujas extrações com a água DI provavelmente se relacionam à dissolução de aglomerados amorfos ou misturas de óxidos e hidróxidos solúveis que contêm ETR's (CAPOVILLA, 2001).

Apesar de Britton (1956) ter identificado que o pH de hidrólise dos ETR's seja próximo a 7,0, foi observada retenção destes elementos nas colunas em faixas de pH entre 3,5 e 4,0. Segundo diversos autores (LIU et al., 2017; LOZANO, 2020), nesta faixa de pH, os ETR's possuem alta taxa de complexação e co-precipitação junto a óxidos e hidróxidos de Fe amorfo, como a goethita e a schwertmanita. Assim, a goethita e a schwertmanita, cujos I.S. são positivos, poderiam ser os minerais responsáveis pela sorção dos ETR's até os volumes de poro 23 (PM) e 10 (BF4), quando provavelmente o limite de vacâncias foi atingido e as concentrações de ETR's do lixiviado se igualaram àquelas da DAM original.

Para os demais elementos, a entrada de DAM no sistema pouco afetou a capacidade de solubilização ou de precipitação de minerais, o que pode ser observado pela alteração quase insignificante da condutividade elétrica e pequena variação dos índices de saturação com o aporte da DAM (VP = 1,8 - 3,4).

A circulação de DAM não foi efetiva na remoção de ETR's e U, de fato, a água DI de saturação desempenhou um papel mais significativo neste sentido do que o próprio uso de DAM. Ademais, houve retenção de ETR's nas colunas, o oposto do que se era esperado com o experimento. A ineficiência se relaciona com o pH relativamente alto da DAM (pH = 3,5 - 4,0), incapaz de fornecer a energia de ativação das reações de dissolução da uraninita e de fosfatos de ETR's.

A ínfima extração de Fe, Al, K ou Mg exclui a possibilidade de reações de alteração da pirita ou do feldspato potássico e illita/sericita.

5.5.3 Circulação de HCl 2M nas rochas da PM e BF4

5.5.3.1 Dinâmica do experimento

Conforme explicitado na seção de materiais e métodos, o experimento de circulação consistiu na percolação de ácido clorídrico (HCl 2M) através de colunas contendo rochas da PM e BF4 da MOU. A primeira coleta de lixiviado, que corresponde ao primeiro volume de poro ($V = 0,53$ L), representa a água desionizada utilizada para saturar a coluna e não o HCl 2M propriamente dito, que é coletado no processo a partir do segundo volume de poro.

5.5.3.2 Parâmetros Físico-Químicos

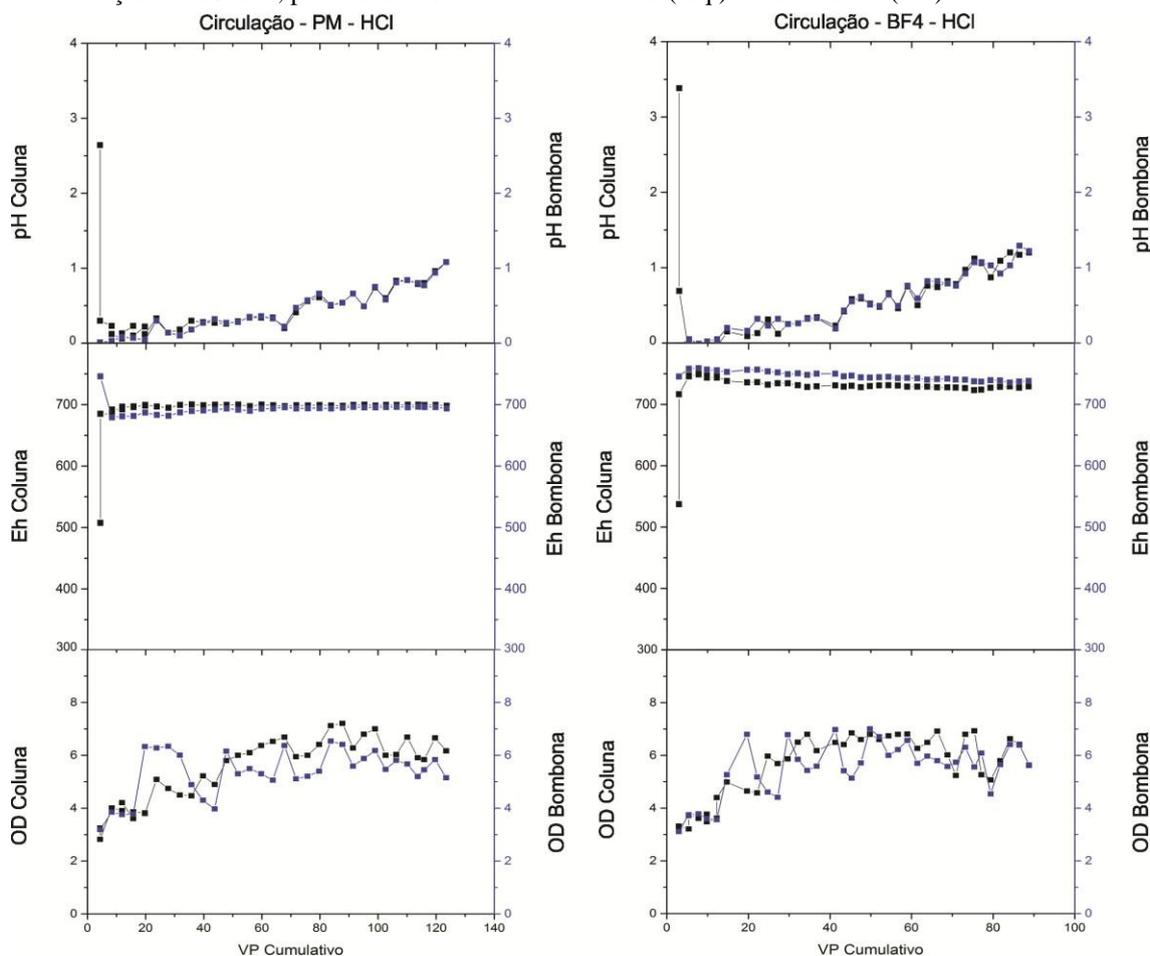
O início do experimento de circulação de ácido clorídrico 2M nas rochas da PM e BF4 foi marcado pela saturação da coluna com água desionizada. A reação da água DI sobre as rochas da MOU gerou um lixiviado com pH acima de 2,5 durante a primeira coleta (amostra 1). A segunda coleta ($VP = 1,8$) representou o primeiro contato das rochas da MOU com o HCl 2M, com queda abrupta do pH para 0,5. A partir da segunda coleta até o final do experimento, o pH se elevou gradualmente até atingir valores entre 1,0 e 1,5 (Figura 5.11).

Os valores de Eh obtidos nos lixiviados das colunas e no fluído das bombonas não variaram de forma significativa ao longo do experimento e se mantiveram entre 680 mV (PM) e 750 mV (BF4), com exceção da primeira coleta, em que o fluído lixivante foi a água DI, e o Eh foi de aproximadamente 515 mV (Figura 5.11).

Em relação à condutividade elétrica, a primeira coleta de lixiviado das colunas indicou valores acima de $5000 \mu\text{S}/\text{cm}$, muito superiores aos encontrados na água DI original, de $10 \mu\text{S}/\text{cm}$. A alta condutividade denotou a ocorrência de solubilização de minerais e sais solúveis. Com a entrada de HCl 2M, no entanto, a condutividade extrapolou os limites do condutivímetro, de modo que não foi possível avaliar sua variação ao longo do experimento.

As concentrações de oxigênio dissolvido encontradas nas bombonas e nas colunas apresentaram valores semelhantes, com tendência de aumento ao longo do experimento a partir de $2,5 \text{ mg}/\text{L}$ até $6,5 \text{ mg}/\text{L}$ (Figura 5.11).

Figura 5.11: Gráficos de OD, pH e Eh por volume de poro cumulativo (VP cumulativo), no experimento de circulação de HCl 2M, para as rochas da Pilha de Minério (esq.) e Bota-Fora 4 (dir.).



Eh: Potencial de oxi-redução (mV); CE: Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$); OD: Oxigênio dissolvido (mg/L)

----- : parâmetros físico-químicos do fluido coletado na coluna.

..... : parâmetros físico-químicos do fluido coletado na bombona.

5.5.3.3 Extração de elementos maiores, menores e traço

A circulação de HCl 2M através das colunas com rochas da PM e do BF4 mostrou-se efetiva na remoção de todos os elementos maiores, menores e traço avaliados no estudo.

As maiores extrações foram de Ca, Fe, Mn, S e Zn, superiores a 2504 mg Ca (BF4), 2075 mg Fe (BF4), 215 mg Mn (BF4) e 58 mg Zn (BF4), que representam, em relação ao total disponível nas brechas vulcânicas do BF4, 93% do Ca, 26% do Fe, 68% do Mn e 15% do Zn (Tabela 5.10).

O K, o Al e o Mg tiveram extrações pequenas, muito próximas ou abaixo de 5% de seu total disponível nas rochas da MOU, respectivamente menores que 1,6%, 5,2% e 0,2% (Tabela 5.10).

Tabela 5.10: Quantidade de elementos maiores e menores presentes no HCl 2M, total extraído durante o experimento de circulação, total de elementos nas brechas vulcânicas da Pilha de Minério e Bota-Fora 4 e porcentagem de extração.

EXTRAÇÕES E RETENÇÕES - CIRCULAÇÃO -HCl 2M										
Elemento	PM					BF4				
	HCl ¹ (L1)	Extração experimento ² (L2)	Balanço ³ (L2-L1)	Total Rocha ⁴	Extração ⁵	HCl ¹ (L1)	Extração experimento ² (L2)	Balanço ³ (L2-L1)	Total Rocha ⁴	Extração ⁵
	mg	mg	Mg	mg	%	mg	mg	mg	mg	%
K	0	884	884	55064	1,6	0	775	775	53410	1,5
Al	0	3162	3162	60596	5,2	0	2024	2024	63256	3,2
Ca	0	4021	4021	4864	82,7	0	2504	2504	2681	93,4
Fe	0	6921	6921	17822	38,8	0	2075	2075	7816	26,5
Mg	0	4	4	1959	0,2	0	0	0,4	2133	0,02
Mn	0	1850	1850	2643	70,0	0	215	215	314	68,5
S	0	747	747	6573	11,4	0	1285	1285	5800	22,2
Zn	0	161	161	181	89,0	0	58	58	381	15,2
Ce	0	464	464	806	57,6	0	171	171	381	44,9
Y	0	24	24	44	54,5	0	12	12	43	27,9
Nd	0	114	114	77	148,1	0	47	47	40	117,5
La	0	334	334	747	44,7	0	117	117	306	38,2
U	0	188	188	285	66,0	0	56	56	95	58,9

HCl¹: Massa do elemento contida no volume de HCl 2M na bombona, em mg.

Extração Experimento²: Quantidade do elemento na bombona, em mg, ao final do experimento.

Balanço³: Diferença entre o total do elemento contido no HCl 2M e na bombona ao final do experimento.

Total Rocha⁴: Massa total do elemento, em mg, contida nas rochas da coluna.

Extração⁵: % do elemento removida da rocha.

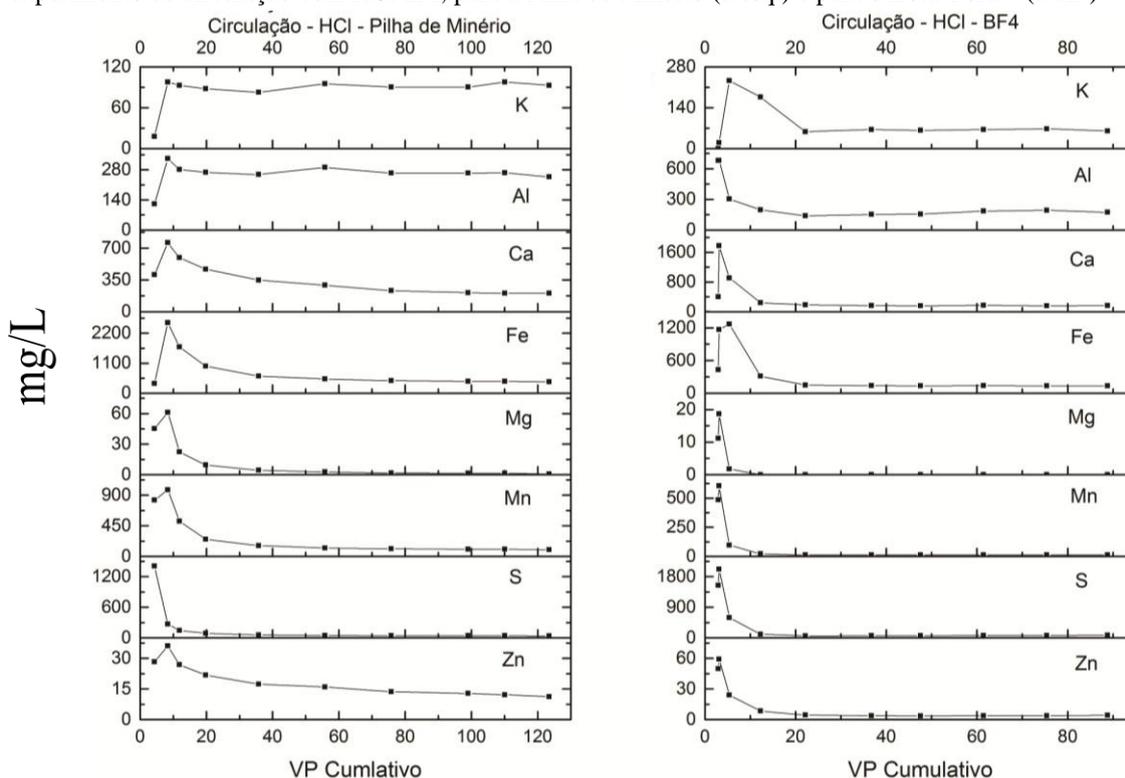
A primeira amostra coletada na saída das colunas (VP = 1) apontou que a água desionizada de saturação foi capaz de solubilizar minerais e sais solúveis que contêm K, Al, Ca, Fe, Mg, Mn, S e Zn (Figura 5.12).

Após o primeiro volume de poro (VP > 1), o lixiviado coletado das colunas passou a ser resultado da interação das rochas da MOU com a solução de HCl 2M proveniente das bombonas. Isto propiciou a ocorrência de picos de extração durante a segunda (VP = 1,8) e terceira (VP = 3,6) amostragens para todos os elementos analisados (Figura 5.12).

Os picos de concentrações extraídas do Fe, Mg, Mn, S e Zn foram seguidos por queda abrupta, de modo que as concentrações dos lixiviados das colunas logo se igualaram com as concentrações do fluido das bombonas, indicando estabilização das remoções dos referidos elementos (Figura 5.12).

As extrações de Ca, de Al e de K também sofreram decréscimo após o pico de remoção nos primeiros volumes de poro. No entanto, as concentrações destes elementos no lixiviado das colunas se mantiveram sempre acima de suas concentrações no fluido da bombona, o que indica sua remoção ao longo de todo o experimento (Figura 5.12).

Figura 5.12: Concentrações de elementos por volume de poro cumulativo (VP cumulativo) ao longo do experimento de circulação com HCl 2M, para a Pilha de Minério (à esq.) e para o Bota-Fora 4 (à dir.).



5.5.3.3.1 Extração de ETR's e U

A extração de Ce, Y e La mostrou-se significativa no experimento de circulação de HCl 2M, com taxas que figuraram entre 30% e 60% do total dos elementos disponíveis nas colunas. A exceção foi o Nd, cuja extração superou 100%, possivelmente porque a quantidade do elemento estimado nas colunas, baseada nas análises de FRX por pastilha prensada, foi subestimada em relação à quantidade real encontrada nas mesmas colunas (Tabela 5.10).

A remoção de U das rochas da MOU variou entre 66% na PM e 58% no BF4 (Tabela 5.10).

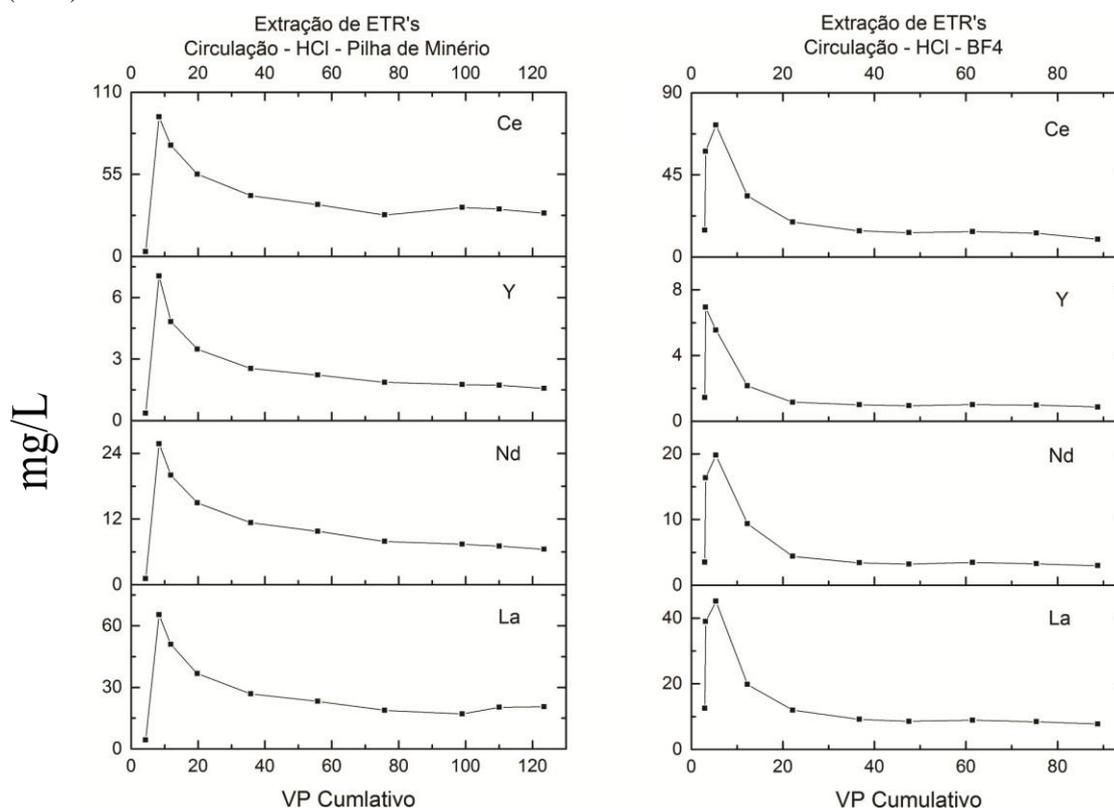
As concentrações de ETR's obtidas nos lixiviados das colunas ao longo do experimento são mostradas na Figura 5.13. Todos os ETR's foram extraídos na primeira

amostragem (VP = 1), em virtude da reação do material solúvel presente nas colunas com a água desionizada de saturação.

A entrada de HCl 2M no sistema (VP > 1), ocasionou picos de concentrações muito elevadas para todos os ETR's, sobretudo na segunda (VP = 1,8) e terceira amostragens (VP = 3,6).

A partir dos picos, as concentrações de ETR's no lixiviado decaíram, indicando estabilidade geoquímica e encerramento das extrações, uma vez que a concentração de ETR's do lixiviado das colunas se igualou com a concentração dos ETR's das bombonas.

Figura 5.13: Concentrações de ETR's (Ce, Y, Nd e La) por volume de poro cumulativo (VP cumulativo) ao longo do experimento de circulação com HCl 2M, para a Pilha de Minério (à esq.) e para o Bota-Fora 4 (à dir.).



5.5.3.4 Modelagem de soluções

A modelagem geoquímica com o *software* PHREEQC 2.6 (PARKHURST & APPELO, 1999) utilizou as composições químicas e os parâmetros físico-químicos (pH e Eh) dos lixiviados saídos das colunas de dois momentos distintos: (i) lixiviado proveniente da reação das rochas da PM e BF4 com a água DI de saturação (amostra 1); e (ii)

lixiviado proveniente do primeiro contato do HCl 2M com as rochas da PM e BF4 da MOU (amostra 2).

A Tabela 5.11 mostra os índices de saturação obtidos na modelagem para os principais minerais que são ou que poderiam ser identificados no contexto da MOU, com base na literatura da mina, nas análises de MEV e na avaliação do contexto geológico da formação do mineral, segundo Anthony et al. (1990).

Tabela 5.11: Índices de saturação dos principais minerais descritos na literatura da mina de Osamu Utsumi e no microscópio eletrônico de varredura, obtidos a partir da modelagem de soluções da água desionizada de saturação (amostra 1) e do pico de amostragem do HCl 2M (amostra 2).

Mineral	Fórmula	IS - DI SAT. - PM	IS - PICO HCl - PM	IS - DI SAT. - BF4	IS - PICO HCl - BF4
Anglesita	PbSO ₄	-0,9	-0,87	-1,31	0,4
Bilinita	(Fe ²⁺ Fe ³⁺ (SO ₄) ₄ .22H ₂ O)	-9,31	-8,85	-8,37	-4,98
Copiapita	(Fe ²⁺ Fe ³⁺ (SO ₄) ₆ (OH) ₂ .20H ₂ O)	-22,7	-23,43	-19,25	-16,44
Coquimbita	(Fe ³⁺ (SO ₄) ₃ .9H ₂ O)	-11,86	-10,26	-10,93	-6,86
Florencita	Ce,Al(PO ₄) ₂ (OH) ₆	-18,78	-39,99	-9,16	-33,44
Gipsita	CaSO ₄ .2H ₂ O	-0,07	-1,81	-0,16	-0,2
Goethita	FeOOH	0,2	-3,16	3,04	-1,91
Goslarita	(ZnSO ₄ .7H ₂ O)	-	-	-	-
Halotrichita	Fe ²⁺ Al ₂ (SO ₄) ₄ .22H ₂ O)	-10,25	-16,22	-8,94	-11,41
Kalinita	(KAl(SO ₄) ₂ .11H ₂ O)	-	-	-	-
Kornelita	(Fe ³⁺ (SO ₄) ₃ .7-8H ₂ O)	-12,99	-11,39	-12,06	-7,99
Melanterite	(Fe ²⁺ SO ₄ .7H ₂ O)	-2,61	-3,78	-2,59	-3,26
Monazita	(Ce,La,Nd)PO ₄	0,08	-3,6	1,37	-2,46
Pickeringita	(MgAl ₂ (SO ₄) ₄ .22H ₂ O)	-	-	-	-
Picromerita	(K ₂ Mg(SO ₄) ₂ .6H ₂ O)	-10,04	-12,59	-	-11,99
Polyhalite	(K ₂ Ca ₂ Mg(SO ₄) ₄ .2H ₂ O)	10	-16,02	-	-12,21
Rozenite	(Fe ²⁺ SO ₄ .4H ₂ O)	-3,25	-4,43	-3,24	-3,9
Schwertmannita	(Fe ₁₆ O ₆ (SO ₄) ₂ (OH) ₁₂ .nH ₂ O)	-11,36	-35,15	9,81	-25,17
Szomolnokite	(FeSO ₄ .H ₂ O)	-3,31	-4,49	-3,30	-3,96
Tshermigita	(NH ₄ Al(SO ₄) ₂)	-	-	-	-
Xenotímio	YPO ₄	-0,79	-5,22	0,79	-3,58

- : Minerais indisponíveis no banco de dados Thermoddem (BLANC et al., 2012), mas descritos na literatura da mina ou que podem ser formados no contexto geológico local.

IS - DI SAT: Índice de saturação do mineral no lixiviado de água DI de saturação.

IS - PICO HCl: Índice de saturação do mineral no lixiviado do pico de extração com HCl 2M.

5.5.3.5 Discussão e implicações geoquímicas

O experimento de circulação com HCl 2M pode ser dividido em dois momentos, o primeiro relacionado ao período em que as colunas permaneceram saturadas com água DI (VP = 1), e o segundo com a entrada de HCl 2M no sistema, após o primeiro VP.

A saturação das colunas com a água DI durante três dias possibilitou a solubilização de fases minerais, que culminou na elevação da condutividade elétrica do lixiviado.

Por se tratar de uma solução com pH relativamente alto, a água DI não se mostrou efetiva na dissolução de fosfatos resistentes, como a monazita (I.S. > 0), ou silicatos como a illita/sericita e o feldspato potássico, uma vez que o K não foi removido das rochas do BF4, por exemplo. Portanto, os elementos removidos estão provavelmente relacionados a sulfatos hidrotermais ou sais muito solúveis originados a partir do intemperismo das rochas da MOU.

Os sulfatos solúveis gipsita e barita foram identificados no MEV e/ou descritos na literatura da mina (FRANKLIN, 2007). A modelagem para a água DI de saturação mostrou condições de dissolução da gipsita (I.S. < 0), segundo a Equação 5.1, corroborada pelo estudo de Pourbaix (1966), que indica que o cátion Ca^{2+} predomina em relação ao $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nas condições de pH e Eh do experimento.

A esfalerita, identificada nas imagens de MEV e descrita por Franklin (2007), é um sulfeto cuja dissolução ocorre sobretudo em faixa de pH entre 2 e 3 (STANTON et al., 2006), abaixo da encontrada na água DI. Logo, é esperado que o Zn presente no lixiviado da água DI não derive da esfalerita, mas de seus produtos de oxidação solúveis, como a goslarita (Equações 5.2 e 5.3).

Os sulfatos anglesita (Equação 5.11), bilinita/halotrichita (Equações 5.5 e 5.6), kalinita (Equação 5.7), pickeringita (Equação 5.8) e tshermigita (Equação 5.9), não identificados nas análises do presente trabalho, foram descritos na literatura da mina por diversos autores (FRAENKEL et al., 1985; WABER et al., 1991; FRANKLIN, 2007; ALBERTI, 2017) e possivelmente justificam as extrações de K, Al, Fe, Mg e S no lixiviado da água DI de saturação, uma vez que a modelagem aponta índices de saturação negativos (I.S. < 0).

A pirolusita e óxidos e hidróxidos amorfos de Mn apresentaram altas taxas de extração, devido sua elevada solubilidade em faixas de pH menores que 7,5 (POURBAIX, 1966).

A combinação dos resultados da modelagem geoquímica com os estudos de Anthony et al. (1990) possibilitaram a definição de outros sulfatos solúveis em água, que poderiam ocorrer no contexto geológico da MOU, como a copiapita, a coquimbita, a kornelita, a melanterita, a rozenita, a szomolnokita, a picromerita e a polyhalita.

As extrações de La, Nd, Y e Ce provavelmente se relacionam com a dissolução de sais ou hidróxidos solúveis gerados pelo intemperismo dos minerais da MOU, e que coprecipitaram os referidos ETR's durante sua formação (CAPOVILLA, 2001). Isto porque a monazita, principal fosfato de ETR's, apresentou índice de saturação positivo, ou seja, não foi solubilizada.

O aporte de HCl 2M nas colunas ($VP > 1,0$) ocasionou queda brusca do pH do lixiviado para valores inferiores a 1,0 e iniciou reações de acidólise, que culminaram em picos de extração para todos os elementos. A modelagem refletiu a capacidade de dissolução do ácido com a diminuição significativa dos índices de saturação dos minerais, incluindo a monazita, a goethita e a schwertmanita, não dissolvidos pela água DI.

Após o pico de extração, a presença de Fe, Mg, Mn, S e Zn no lixiviado rapidamente reduziu e igualou às concentrações presentes no fluído da bombona, o que representou o esgotamento da capacidade de dissolução dos minerais que contêm tais elementos, como sulfatos e a pirolusita.

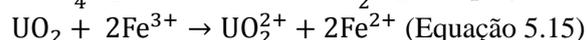
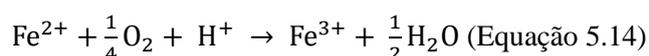
O K, o Al e o Ca apresentaram extrações até o final do experimento, possivelmente devido à reação de acidólise do feldspato potássico (Equação 5.12). A alteração do K-feldspato formou texturas esqueletais no cristais, observadas no MEV.



Em relação aos ETR's, a entrada de HCl 2M favoreceu a solubilização dos principais fosfatos que continham os elementos, como a monazita (Equação 5.13), florencita e xenotímio (I.S. < 1), que culminou em extrações entre 30% e 60% de Ce, La e Y e de todo o Nd.



A remoção do U é explicada por duas reações descritas por Ram et al. (2013). A primeira (Equação 5.14) mostra que o H^+ , originado a partir da ionização do ácido clorídrico 2M, é capaz de reagir com o Fe^{2+} disponível em solução e formar Fe^{3+} . Em um segundo momento, o íon férrico oxida a uraninita (UO_2) e forma uma espécie solúvel do U^{4+} , o UO_2^{2+} (Equação 5.15).



5.5.4 Lixiviação de água DI nas rochas da PM e BF4

5.5.4.1 Dinâmica do experimento

Conforme explicitado no capítulo de materiais e métodos, a quantificação de elementos extraídos no experimento com água DI foi calculada com base no fluído final acumulado nas bombonas, enquanto a lixiviação com DAM e HCl teve os cálculos de extração baseados nas remoções ao longo de todo o experimento.

5.5.4.2 Parâmetros Físico-Químicos

Ao se observar a Figura 5.14, nota-se que o pH da água DI encontrado nas bombonas não apresenta grandes diferenças com relação àquele determinado na saída das colunas, embora o primeiro seja quase sempre menor que o segundo. Ademais, o pH apresenta leve tendência de aumento ao longo do experimento, e varia de 3,0 no início até cerca de 4,0 a 4,5 ao final.

O Eh da água DI aferido nas bombonas mostrou-se relativamente constante no decorrer do experimento entre 600 e 650 mV. O Eh do lixiviado da coluna contendo rochas da PM permaneceu estável em 500 mV até o VP = 50, a partir do qual reduziu para 450 mV, enquanto o Eh do lixiviado da coluna contendo rochas do BF4 manteve-se estável em 550 mV até o VP = 50, quando se elevou para 650 mV (Figura 5.14).

As análises de condutividade elétrica das soluções das colunas indicaram, tanto para a PM quanto para o BF4, valores elevados nos primeiros dias de experimento, acima de 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, em virtude da solubilização de sais, minerais e mineraloides facilmente solúveis. A partir do VP = 10, a condutividade elétrica se estabilizou em torno de 90 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ainda acima da condutividade observada para a água DI original, de 15 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Logo, pode-se afirmar que a remoção de materiais solúveis ainda ocorreu após o pico inicial, embora em quantidades significativamente menores (Figura 5.14).

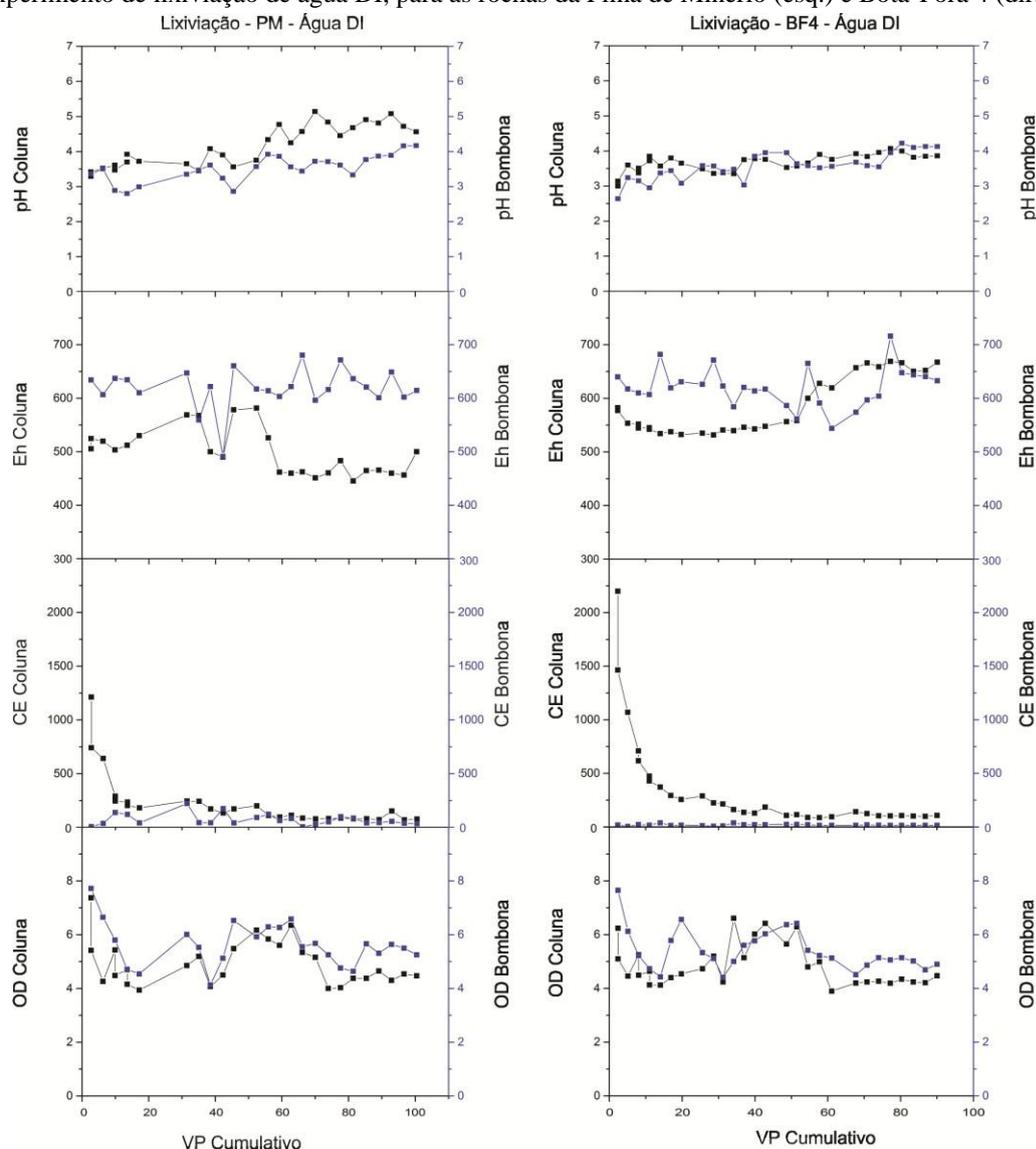
As concentrações de oxigênio dissolvido determinadas nos lixiviados das colunas e das bombonas tiveram comportamentos e valores semelhantes, tanto para a PM quanto para o BF4. Em ambos os casos, o oxigênio dissolvido inicial foi alto durante a primeira coleta (OD = 7,5 mg/L) e passou a oscilar entre 4,5 e 6,5 mg/L ao longo do experimento (Figura 5.14).

5.5.4.3 Extração de elementos maiores, menores e traço

Os principais elementos removidos durante o experimento de lixiviação com água DI foram o Ca, o Mn, o S e o Zn. As extrações superaram 289 mg de Ca, 79 mg de Mn, 338 mg de S e 3 mg de Zn, que representam mais de 5% do Ca, 25% do Mn, 5% do S e 1% do Zn total das rochas presentes nas colunas (Tabela 5.12).

O K, Al e o Fe apresentaram extrações pouco significativas, que representam menos de 1% do total disponível nas brechas vulcânicas do experimento. O Mg, por sua vez, não foi removido das colunas (Tabela 5.12).

Figura 5.14: Gráficos de CE, OD, pH e Eh por volume de poro cumulativo (VP cumulativo), no experimento de lixiviação de água DI, para as rochas da Pilha de Minério (esq.) e Bota-Fora 4 (dir.).



Eh: Potencial de oxi-redução (mV); CE: Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$); OD: Oxigênio dissolvido (mg/L)

----- : parâmetros físico-químicos do fluido coletado na coluna.

----- : parâmetros físico-químicos do fluido coletado na bombona.

5.5.4.3.1 Extração de ETR's e U

Dentre os ETR's, o Ce, La e o Nd não foram removidos das colunas pela água desionizada, enquanto o Y apresentou extração pouco representativa, menor que 1,0% do total encontrado nas rochas (Tabela 5.12).

A remoção de U também foi baixa, de 2 mg para o BF4 e 3 mg para a PM, que representam, respectivamente, apenas 1,6% e 1,0% do total de U encontrado nas colunas (Tabela 5.12).

Tabela 5.12: Quantidade de elementos presentes na água desionizada, total extraído durante o experimento de lixiviação, total de elementos nas brechas vulcânicas da Pilha de Minério e Bota-Fora 4 e porcentagem de extração.

EXTRAÇÕES E RETENÇÕES - LIXIVIAÇÃO - ÁGUA DI										
Elemento	PM					BF4				
	DI ¹ (L1)	Extração experimento ² (L2)	Balanço ³ (L2-L1)	Total Rocha ⁴	Extração ⁵	DI ¹ (L1)	Extração experimento ² (L2)	Balanço ³ (L2-L1)	Total Rocha ⁴	Extração ⁵
	mg	mg	mg	mg	%	mg	mg	mg	mg	%
K	0	27	27	55064	0,05	0	9,1	9	53410	0,02
Al	0	36	36	60596	0,06	0	44	44	63256	0,07
Ca	0	289	289	4864	5,9	0	522	522	2681	19,5
Fe	0	27	27	17822	0,2	0	4,0	4	7816	0,05
Mg	0	0	0	1959	0	0	0	0	2133	0
Mn	0	175	175	2643	6,6	0	79	79	314	25,2
S	0	338	338	6573	5,1	0	595	595	5800	10,3
Zn	0	2,5	3	181	1,4	0	3,8	4	60	6,3
Ce	0	0	0	806	0	0	0	0	381	0
Y	0	0,21	0	44	0,5	0	0,3	0	43	0,7
Nd	0	0	0	77	0	0	0,03	0	40	0,08
La	0	0	0	747	0	0	0	0	306	0
U	0	2,9	3	285	1,0	0	1,5	2	95	1,6

DI¹: Massa do elemento contida no volume da água desionizada na bombona, em mg.

Extração Experimento²: Quantidade do elemento, em mg, calculada na bombona final.

Balanço³: Diferença entre o total do elemento contido na água desionizada e coletado na saída da coluna.

Total Rocha⁴: Massa total do elemento, em mg, contida nas rochas da coluna.

Extração⁵: % do elemento removida da rocha.

5.5.4.4 Discussão e implicações geoquímicas

A condutividade elétrica do experimento de lixiviação com água DI revelou que a maior capacidade de condução de corrente ocorreu na primeira coleta (VP = 1,0), ou seja, a disponibilidade de íons (cátions e ânions) em solução neste momento foi mais elevada do que o observado no restante do experimento, possivelmente em virtude da

maior solubilização de precipitados secundários e mineraloides amorfos prontamente solúveis.

Embora a forma de quantificação dos elementos extraídos seja diferente para o experimento com água DI em relação à DAM e HCl, é possível traçar um paralelo entre eles, uma vez que todos partiram de uma saturação inicial com água desionizada, justamente onde a lixiviação com água DI apresentou maiores extrações.

Assim, é bastante plausível admitir que as fases minerais dissolvidas durante a primeira amostragem da lixiviação com água DI sejam as mesmas que aquelas das primeiras amostragens da lixiviação com DAM e HCl.

Logo, a elevada condutividade elétrica no primeiro volume de poro pode estar relacionada principalmente com a solubilização da gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), goslarita ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e pirolusita (MnO_2), uma vez que Ca, S, Mn e Zn foram os elementos mais extraídos no experimento.

A partir da segunda amostragem ($\text{VP} = 1,8$), a condutividade elétrica reduziu drasticamente de valores acima de $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$ para $90 \mu\text{S}/\text{cm}$. Em outras palavras, a contribuição de íons advindos da dissolução de fases minerais tornou-se pouco significativa, mas ainda ativa, uma vez que a condutividade seguiu acima daquela da água DI original ($15 \mu\text{S}/\text{cm}$). Neste caso, é possível que a gipsita tenha sido o mineral dissolvido, uma vez que os gráficos de concentrações extraídas do Ca e do S são os mais persistentes observados nos experimentos com DAM e HCl.

5.5.5 Lixiviação de DAM nas rochas da PM e BF4

5.5.5.1 Dinâmica do experimento

Conforme explicitado no capítulo de materiais e métodos, o experimento de lixiviação consistiu na percolação de drenagem ácida de mina através de colunas contendo rochas da PM e BF4 da MOU. A primeira coleta de lixiviado, que corresponde ao primeiro volume de poro ($V = 0,53 \text{ L}$), representa a água desionizada utilizada para saturar a coluna e não a DAM propriamente dita, que é coletada no processo a partir do segundo volume de poro.

5.5.5.2 Parâmetros Físico-Químicos

Conforme observado na Figura 5.15, o valor de pH do lixiviado das colunas não diferiu significativamente daquele obtido na bombona contendo a DAM original. De modo geral, o pH teve tendência de aumento, iniciando em torno de 3,15 na primeira

coleta até atingir 4,3 ao final do experimento. O fato dos valores de pH do lixiviado e da bombona serem aproximadamente coincidentes, possivelmente indica que a passagem de DAM através da coluna não foi capaz ou teve baixa capacidade de reagir com minerais que afetassem significativamente o pH.

O Eh aferido na bombona de DAM original demonstrou constância ao longo de todo o experimento, em torno de 700 mV. O lixiviado das colunas, no entanto, manteve Eh entre 550 e 600 mV até o volume de poro 40, a partir do qual sofreu acréscimo e se estabilizou entre 650 e 700 mV (Figura 5.15).

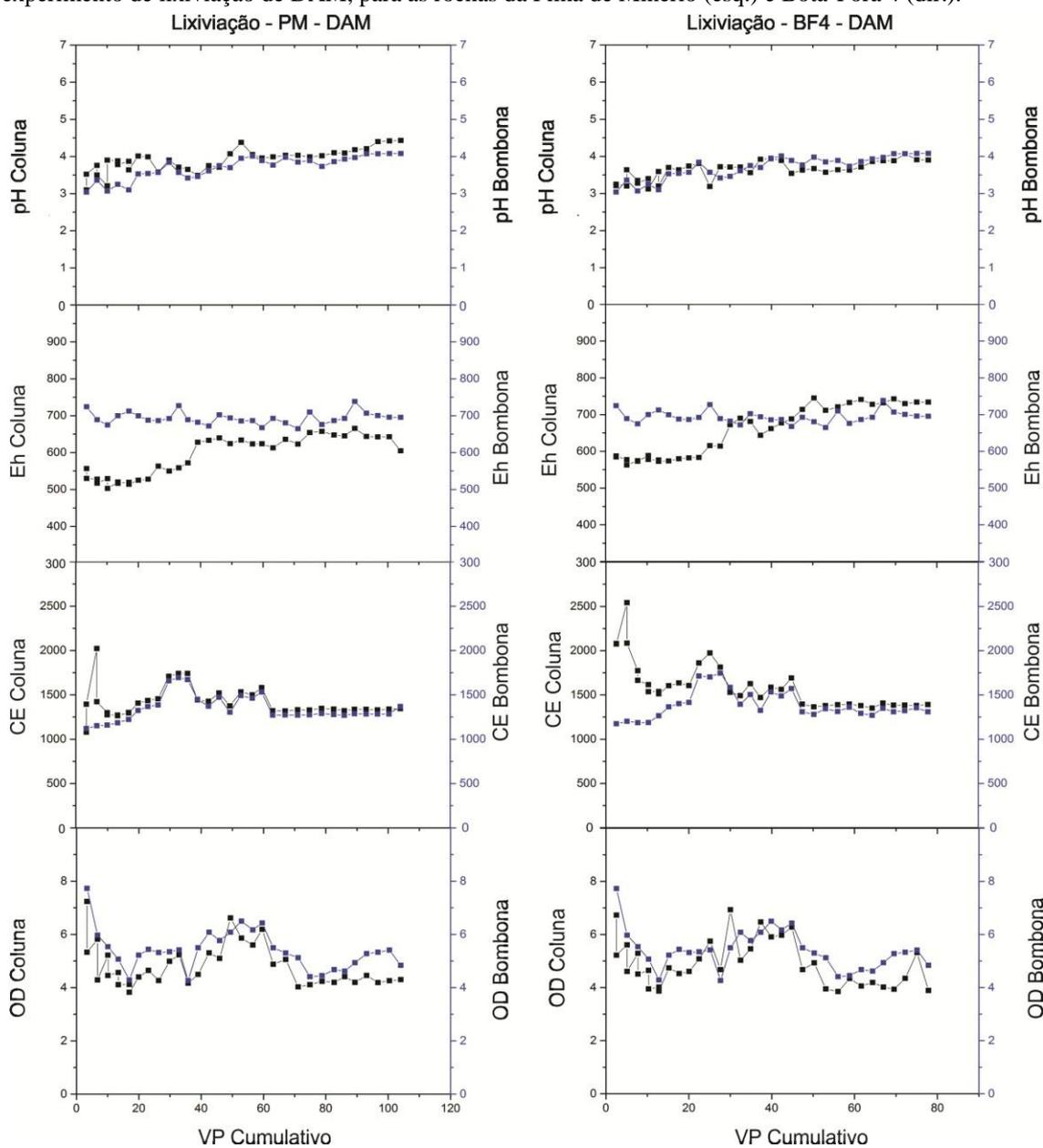
A primeira coleta de lixiviado das colunas, que representa a água DI de saturação em equilíbrio com as rochas da MOU, indicou valores de condutividade elétrica acima de 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Tais valores são muito superiores àqueles da água DI original, de cerca de 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$, o que aponta para possíveis reações entre o fluido e as rochas da mina ou materiais solúveis de origem secundária (Figura 5.15).

Com a entrada da DAM no sistema, cuja condutividade elétrica média é 1350 $\mu\text{S}/\text{cm}$, houve elevação da capacidade de condução de corrente, traduzida em um pico com valores superiores a 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Assim, denota-se que a DAM teve potencial de desestabilização de minerais e remoção de elementos (Figura 5.15).

A partir da terceira coleta, houve gradual declínio e posterior estabilização dos valores de condutividade elétrica em torno de 1350 $\mu\text{S}/\text{cm}$, se igualando à DAM original, portanto, entende-se que o fluido entrou em equilíbrio com as rochas da mina e a extração de elementos foi nula ou muito reduzida (Figura 5.15).

As medidas de oxigênio dissolvido aferidas tanto no extrato lixiviado das colunas quanto na bombona com a DAM original tiveram valores e comportamentos semelhantes ao longo do experimento. Inicialmente foi observada concentração elevada (ODPM = 7,82 mg/L e ODBF4 = 7,73 mg/L) que, em seguida, adquiriu tendência de queda e estabilização entre 4,5 e 6,5 mg/L (Figura 5.15).

Figura 5.15: Gráficos de CE, OD, pH e Eh por volume de poro cumulativo (VP cumulativo), no experimento de lixiviação de DAM, para as rochas da Pilha de Minério (esq.) e Bota-Fora 4 (dir.).



Eh: Potencial de oxi-redução (mV); CE: Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$); OD: Oxigênio dissolvido (mg/L)

----- : parâmetros físico-químicos do fluido coletado na coluna.

----- : parâmetros físico-químicos do fluido coletado na bombona.

5.5.5.3 Extração de elementos maiores, menores e traço

No experimento de lixiviação com DAM, o Ca, o Fe e o Mn foram os únicos elementos extraídos tanto das rochas da PM, quanto das rochas do BF4. As extrações foram superiores a 629 mg de Ca, 75 mg de Fe e 8 mg de Mn, que representam, em relação ao total disponível nas brechas vulcânicas, mais de 12% do Ca, 0,5% do Fe e 0,3% do Mn (Tabela 5.13).

Por outro lado, o K e o Al foram retidos nas colunas por adsorção ou precipitação, uma vez que o balanço entre a quantidade presente na DAM original e a quantidade removida pelo experimento foi negativo. As retenções mostraram ser superiores a 15% do total de K e Al disponível na DAM, com exceção do Al no BF4, cuja retenção foi de apenas 1,4% (Tabela 5.13).

O Mg, o S e o Zn apresentaram comportamento ambíguo, ou seja, o balanço entre o total presente na DAM e o total extraído ao longo do experimento indicou retenção destes elementos na coluna contendo rochas da PM e extração destes mesmos elementos na coluna com rochas do BF4 (Tabela 5.13).

Tabela 5.13: Quantidade de elementos maiores e menores presentes na DAM original, total extraído durante o experimento de lixiviação, total de elementos nas brechas vulcânicas da PM e BF4 e porcentagem de extração ou retenção.

EXTRAÇÕES E RETENÇÕES - LIXIVIAÇÃO - DAM										
Elemento	PM					BF4				
	DAM ¹ (L1)	Extração experimento ² (L2)	Balanço ³ (L2-L1)	Total Rocha ⁴	Extração/ Retenção ⁵	DAM ¹ (L1)	Extração experimento ² (L2)	Balanço ³ (L2-L1)	Total Rocha ⁴	Extração/ Retenção ⁵
	mg	mg	mg	mg	%	mg	mg	mg	mg	%
K	127	107	-20	55064	-15,7	115	85	-30	53410	-26,1
Al	1504	1275	-229	60596	-15,2	1321	1302	-19	63256	-1,4
Ca	1020	1650	630	4864	12,9	936	1681	746	2681	27,8
Fe	1,6	83	81,4	17822	0,5	1,4	77	75,6	7816	1
Mg	50	49	-1	1959	-2,0	38	40	3	2133	7,9
Mn	1039	1047	8	2643	0,3	829	899	70	314	22,3
S	4266	3815	-451	6573	-10,6	3872	4138	266	5800	4,6
Zn	182	161	-21	181	-11,5	147	151	4	381	1
Ce	387	314	-73	806	-18,9	308	254	-54	381	-17,5
Y	66	56	-10	44	-15,1	53,2	50	-3,2	43	-6
Nd	164	134	-30	77	-18,3	146	132	-14	40	-9,6
La	510	377	-133	747	-26,1	406	384	-22	306	-5,4
U	86	90	4	285	1,4	86	80	-6	95	-7

DAM¹: Massa do elemento contida no volume da DAM na bombona, em mg.

Extração Experimento²: Quantidade do elemento, em mg, coletada na saída da coluna.

Balanço³: Diferença entre o total do elemento contido na DAM e coletado na saída da coluna.

Total Rocha⁴: Massa total do elemento, em mg, contida nas rochas da coluna.

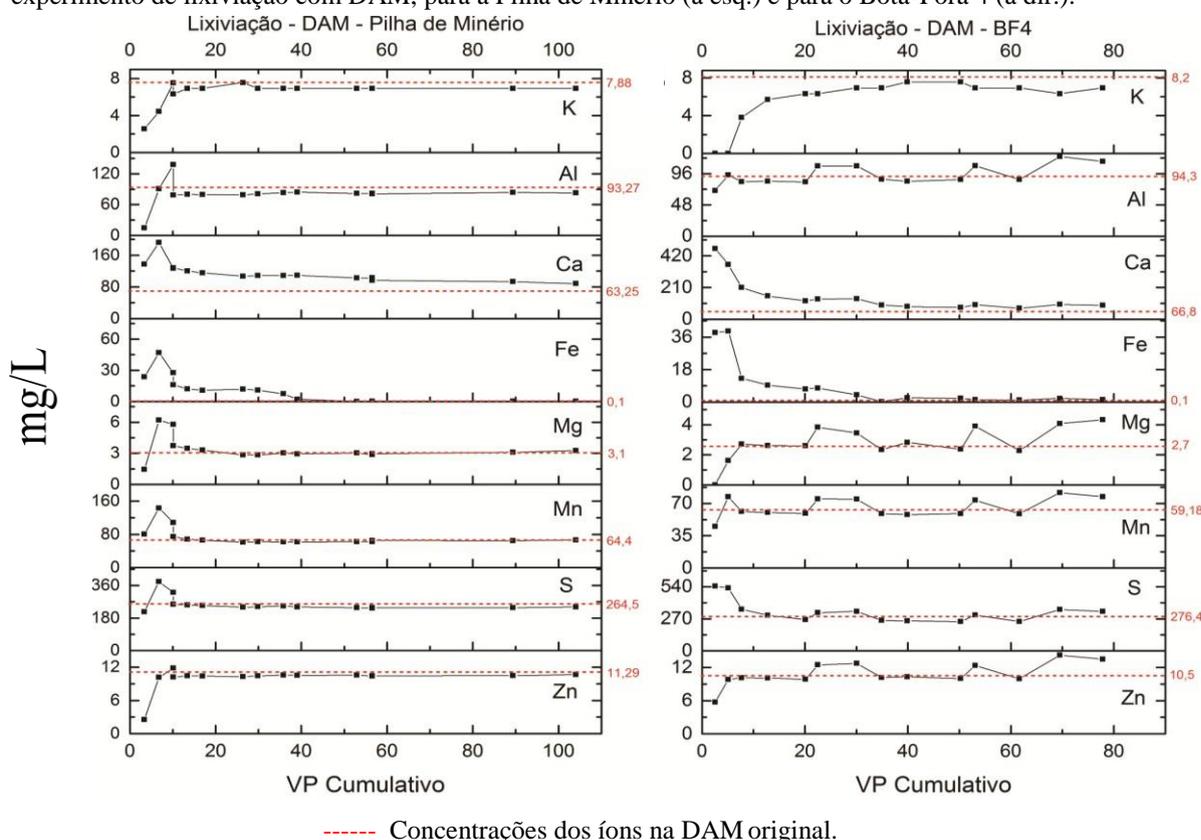
Extração/Retenção⁵: % do elemento removida da rocha / % do elemento retido na coluna por adsorção ou precipitação deste elemento contido da DAM.

Conforme observado na Figura 5.16, a água desionizada, que representa a primeira amostra coletada, foi capaz de extrair praticamente todos os elementos das rochas da MOU, com exceção do K e do Mg das brechas vulcânicas do BF4.

De modo geral, o comportamento das concentrações extraídas ao longo do experimento foi bastante similar para a maioria dos elementos. Além da remoção inicial com a água DI, observou-se um pico de extração condizente com a entrada de DAM nas colunas nas segundas (VP = 1,7) e terceiras amostragens (VP = 3,4), e posterior queda nas concentrações e tendência a se igualar com a DAM original. Tal situação é observada para o Al, Ca, Fe, Mg, Mn e S na PM e no Ca e Fe no BF4.

Os elementos Mg e Mn (BF4) e Zn (BF4 e PM) não registraram picos de concentração com a entrada de DAM, e apenas se igualaram às concentrações já presentes na DAM lixiviada.

Figura 5.16: Concentrações de elementos por volume de poro cumulativo (VP cumulativo) ao longo do experimento de lixiviação com DAM, para a Pilha de Minério (à esq.) e para o Bota-Fora 4 (à dir.).



5.5.5.3.1 Extração de ETR's e U

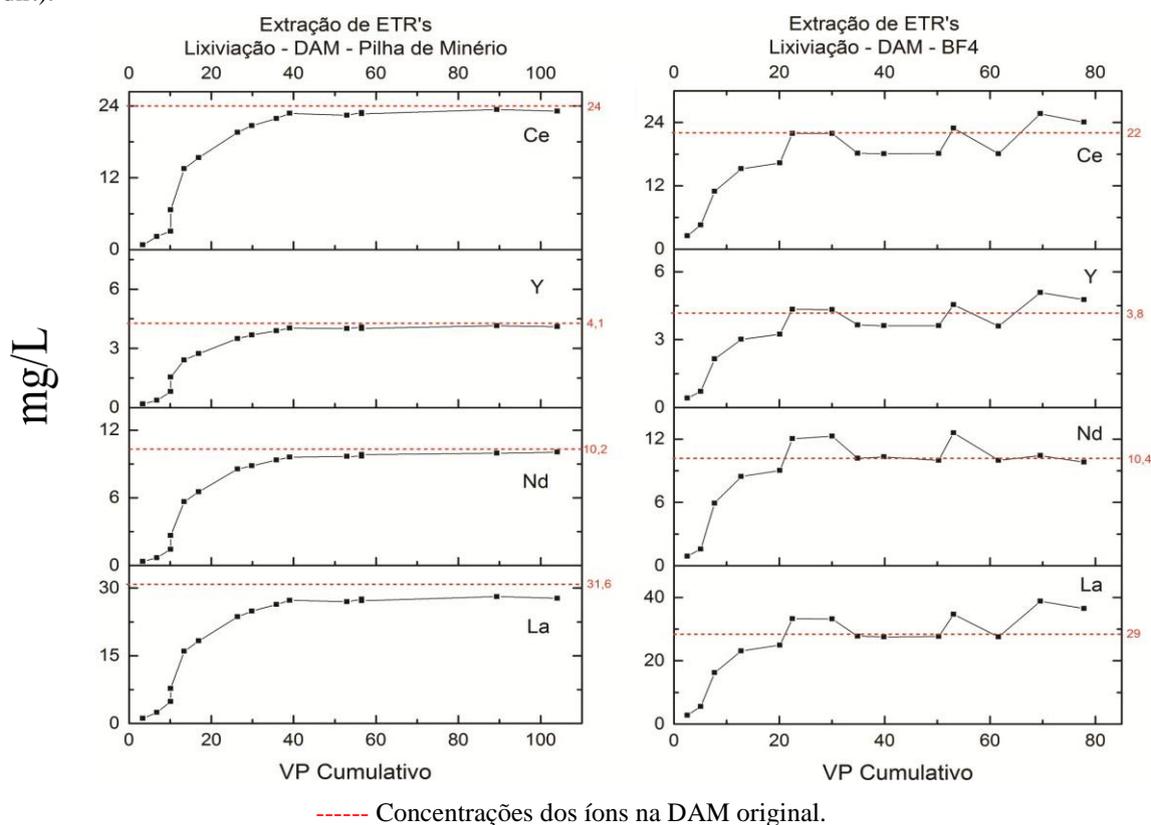
A Tabela 5.13 mostra que a quantidade de ETR's que entrou na coluna por meio da DAM original foi maior do que a quantidade destes mesmos elementos que saiu das colunas. Em outras palavras, o balanço de massas foi negativo e, portanto, houve retenção de ETR's no interior das colunas por precipitação ou adsorção.

Ao se observar a Figura 5.17, nota-se que a água DI, representada pela primeira amostragem, foi capaz de solubilizar minerais de ETR's. A entrada de DAM na segunda amostragem, no entanto, não produziu picos de extração como aqueles observados para os elementos maiores. Ao contrário, as concentrações extraídas permaneceram abaixo das concentrações presentes na DAM original até o VP 40 na PM e VP 30 no BF4, quando se igualaram e marcaram a estabilização do sistema.

As maiores retenções foram observadas nas rochas da PM, que superaram 15% do total de ETR's disponível na DAM. Enquanto no BF4 as retenções foram maiores que 5%.

O U teve extração pouco expressiva no experimento com rochas da PM (1,4%) e retenção de 7% na coluna contendo rochas do BF4, em relação ao total disponível na DAM. As extrações de P, e Pb não ultrapassaram 1% do total disponível nas rochas.

Figura 5.17: Concentrações de ETR's (Ce, Y, Nd e La) por volume de poro cumulativo (VP cumulativo) ao longo do experimento de lixiviação com DAM, para a Pilha de Minério (à esq.) e para o Bota-Fora 4 (à dir.).



5.5.5.4 Modelagem de soluções

A modelagem geoquímica com o *software* PHREEQC 2.6 (PARKHURST & APPELO, 1999) utilizou as composições químicas e parâmetros físico-químicos (pH e

Eh) dos lixiviados das colunas de dois momentos distintos: (i) lixiviado proveniente da reação das rochas da PM e BF4 com a água DI de saturação (amostra 1); e (ii) lixiviado proveniente do primeiro contato da DAM com as rochas da PM e BF4 da MOU (amostra 2).

A Tabela 5.14 mostra os índices de saturação obtidos na modelagem para os principais minerais que são ou que poderiam ser identificados no contexto da MOU, com base na literatura da mina, nas análises de MEV e na avaliação do contexto geológico da formação do mineral, segundo Anthony et al. (1990).

Tabela 5.14: Índices de saturação dos principais minerais descritos na literatura da mina de Osamu Utsumi e no microscópio eletrônico de varredura obtidos a partir da modelagem de soluções da água desionizada de saturação (amostra 1) e do pico de amostragem de DAM (amostra 2).

Mineral	Fórmula	IS - DI SAT. - PM	IS - PICO DAM - PM	IS - DI SAT. - BF4	IS - PICO DAM - BF4
Anglesita	PbSO ₄	-1,93	-1,69	-1,77	-2,17
Bilinita	(Fe ²⁺ Fe ³⁺ (SO ₄) ₄ .22H ₂ O)	-12,20	-13,60	-10,08	-10,59
Copiapita	(Fe ²⁺ Fe ³⁺ (SO ₄) ₆ (OH) ₂ .20H ₂ O)	-26,08	-27,36	-22,18	-23,26
Coquimbita	(Fe ³⁺ (SO ₄) ₃ .9H ₂ O)	-13,59	-14,91	-11,78	-12,32
Florencita	Ce,Al(PO ₄) ₂ (OH) ₆	-17,14	-9,82	-14,64	-15,29
Gipsita	CaSO ₄ .2H ₂ O	-0,76	-1,08	-0,11	-0,22
Goethita	FeOOH	1,46	2,98	2,33	2,04
Goslarita	(ZnSO ₄ .7H ₂ O)	-	-	-	-
Halotrichita	Fe ²⁺ Al ₂ (SO ₄) ₄ .22H ₂ O)	-14,08	-13,69	-12,11	-11,87
Kalinita	(KAl(SO ₄) ₂ .11H ₂ O)	-	-	-	-
Kornelita	(Fe ³⁺ (SO ₄) ₃ .7-8H ₂ O)	-14,76	-16,09	-12,95	-13,50
Melanterite	(Fe ²⁺ SO ₄ .7H ₂ O)	-3,96	-4,05	-3,65	-3,63
Monazita	(Ce,La,Nd)PO ₄	0,31	1,11	0,41	0,07
Pickeringita	(MgAl ₂ (SO ₄) ₄ .22H ₂ O)	-	-	-	-
Picromerita	(K ₂ Mg(SO ₄) ₂ .6H ₂ O)	-13,74	-15,15	-	-
Polyhalite	(K ₂ Ca ₂ Mg(SO ₄) ₄ .2H ₂ O)	-15,14	-17,19	-	-
Rozenite	(Fe ²⁺ SO ₄ .4H ₂ O)	-4,65	-4,74	-4,34	-4,33
Schwertmannita	(Fe ₁₆ O ₆ (SO ₄) ₂ (OH) ₁₂ .nH ₂ O)	-1,84	8,94	5,17	2,98
Szomolnokite	(FeSO ₄ .H ₂ O)	-4,76	-4,86	-4,45	-4,45
Tshermigita	(NH ₄ Al(SO ₄) ₂)	-	-	-	-
Xenotímio	YPO ₄	-0,15	0,56	-0,05	-0,41

- : Minerais indisponíveis no banco de dados Thermoddem (BLANC et al., 2012), mas descritos na literatura da mina.

IS - DI SAT: Índice de saturação do mineral no lixiviado de água DI de saturação.

IS - PICO DAM: Índice de saturação do mineral no lixiviado do pico de extração da DAM.

5.5.5.5 Discussão e implicações geoquímicas

A análise química da primeira amostra de lixiviado, que representa a reação da água DI de saturação com os materiais presentes nas colunas, demonstrou que a água DI

foi capaz de dissolver fases contendo elementos como K, Al, Ca, Fe, Mg, Mn, S, Zn e ETR's possivelmente presentes em precipitados secundários e mineraloides amorfos. Como consequência, observou-se elevação da condutividade elétrica das alíquotas coletadas (acima de 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$), em comparação com os baixos valores encontrados na água DI anterior ao experimento (abaixo de 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

O pH da água desionizada, próximo a 7,0, dificultou a ocorrência de reações de hidrólise durante o período de saturação das colunas, logo, a extração inicial de elementos com a água DI está possivelmente relacionada à dissolução de minerais altamente solúveis, como os sulfatos e sais iônicos.

Os estudos realizados por Franklin (2007) e/ou as análises de MEV deste trabalho apontam a ocorrência de dois sulfatos principais no contexto da MOU: a gipsita e a barita, fontes de Ca, Ba e SO_4 nas soluções. Ademais, Waber et al. (1991) identificaram na mina outros minerais solúveis em H_2O , não encontrados neste trabalho, mas que justificariam a extração de íons de Fe, K, Al, Mg e sulfato, tais como a bilinita/halotrichita ($\text{Fe}_2+\text{Fe}_3+(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Fe}_2+\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) (Equações 5.5 e 5.6), a kalinita ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) (Equação 5.7) a pickeringita ($\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) (Equação 5.8) e a tshermigita ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$) (Equação 5.9).

A elevada concentração de íons Ca na primeira amostragem é explicada pela provável dissolução da gipsita (Equação 5.1), cuja solubilidade em água é moderada e se eleva em pH abaixo de 4,0, onde o cátion Ca^{2+} predomina em relação ao $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (POURBAIX, 1966).

Embora não identificada no presente trabalho, a galena foi descrita por Alberti (2017) que, em condições oxidantes, se altera para anglesita (Equação 5.10), mineral fracamente solúvel em H_2O (Equação 5.11) em faixas de pH abaixo de 6 (LIN, 1997; SHAPTER et al., 2000), que possivelmente forneceu Pb à solução.

A esfalerita é outro mineral da MOU descrito por Franklin (2007), cuja oxidação pode levar à formação da goslarita ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Equação 5.2), sulfato que aparece como eflorescência em depósitos sulfetados (ANTHONY et al., 1990) e que, embora não observado no presente estudo e nas demais literaturas da mina, pode ser a fonte de Zn nas soluções com água desionizada, devido sua elevada solubilidade (Equação 5.3).

Além dos minerais supracitados, a modelagem geoquímica das soluções com o PHREEQC (Tabela 5.14) apontou a possibilidade da presença de outros minerais solúveis em água, cuja gênese é compatível com as condições descritas na mina (ANTHONY, et al., 1990), como a schwertmannita, copiapita, coquimbita, kornelita,

melanterita, rozenita e a szomolnokita, que são produtos da alteração da pirita em depósitos sulfetados. Ademais, também podem estar presentes a picromerita e a polyhalita, formadas a partir de soluções percolantes ricas em SO_4 , Mg e K.

As análises mineralógicas por DRX e MEV não identificaram minerais de Mn nas brechas vulcânicas da MOU, entretanto, a pirolusita e óxidos e hidróxidos amorfos de Mn são descritos na mina por diversos autores (FRAENKEL et al., 1985; WABER et al., 1991; FRANKLIN, 2007; ALBERTI, 2017). A remoção do Mn em água DI está atrelada à elevada solubilidade dos minerais, sobretudo em pH abaixo de 7,5, onde o cátion Mn^{2+} predomina sobre a forma de óxido (POURBAIX, 1966).

Os índices de saturação positivos da monazita, principal mineral hospedeiro de Ce, La e Nd na MOU, obtidos na modelagem da água DI de saturação indicam que dificilmente tal mineral seria a fonte de ETR's observada no lixiviado. Segundo Capovilla (2001), o processo de intemperismo de minerais na MOU permitiu a coprecipitação de ETR's na forma de aglomerados amorfos ou misturas de óxidos e hidróxidos. Assim, estes coprecipitados solúveis possivelmente seriam a principal fonte dos ETR's removidos com a água desionizada, embora o xenotímio também possa ter contribuído com o Y do lixiviado, já que seu índice de saturação indica solubilização (WABER et al., 1991).

Em um segundo momento, a entrada de DAM nas colunas entre a segunda (VP = 1,7) e terceira amostragens (VP = 3,4) foi marcada por um incremento nas remoções de íons das brechas vulcânicas, deflagrado pela elevação da condutividade elétrica em cerca de 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ acima da DAM original.

Os gráficos de extração do Al e do Mg para a PM mostram picos de remoção não persistentes, que ocorrem somente no primeiro contato da DAM com as rochas, e não perduram ao longo de todo o ensaio. Por outro lado, as rochas do BF4, lixiviadas pela mesma DAM e sob as mesmas condições físico-químicas não demonstraram a remoção destes elementos. Tal fato ocorre possivelmente porque, embora a mineralogia geral das brechas vulcânicas da PM e do BF4 seja semelhante, as primeiras possuem maiores quantidades de sulfetos (WABER et al, 1981) que, quando alterados formam os sulfatos solúveis de Al e Mg, polyhalita, picromerita e pickeringita em concentrações de maior relevância.

A extração de K e de Al ocorreu somente nas interações da água DI de saturação com o material das colunas (VP = 0-1) e, no máximo, durante a primeira coleta do lixiviado de DAM (VP = 1,7). A ausência da extração destes elementos no restante do

experimento indica o esgotamento dos sulfatos de K e Al solúveis e, ao mesmo tempo, demonstra que o feldspato potássico e a illita/sericita identificados no MEV permaneceram praticamente inalterados com a ação da água DI de saturação e DAM, e não contribuíram significativamente no fornecimento destes elementos nas soluções.

O principal cátion e ânion removidos pela DAM foram, respectivamente, Ca e S, o que denota a relevância da gipsita no sistema.

De acordo com a modelagem geoquímica da DAM, a schwertmanita e a goethita não apresentaram tendência de dissolução (I.S. > 0), uma vez que o pH do lixiviado se manteve acima de 3,5, limite abaixo do qual haveria a dissolução (LOZANO et al., 2020). Portanto, a extração do Fe possivelmente se relacionou com os sulfatos fortemente solúveis, como a bilinita, coquimbita, halotrichita, kornelita, melanterita, rozenita e szolmonokita, cujo I.S. mostrou-se negativo.

O balanço de ETR's mostra que a quantidade de Ce, La, Y e Nd da DAM que entrou nas colunas foi menor que o total destes mesmos elementos que saiu das colunas, do início do aporte de DAM (VP > 1) até os volumes de poro 35-40, ou seja, neste intervalo houve retenção de ETR's nas colunas. Embora, Britton (1956) tenha identificado que a precipitação de ETR's ocorra em meios alcalinos (pH > 7), outros autores (LIU, 2017; LOZANO, 2020) ressaltam que tais elementos possuem alta taxa de complexação e co-precipitação junto a óxidos e hidróxidos de Fe amorfo, como a goethita e a schwertmanita, em faixas de pH a partir de 4,0, mas que podem variar em função da presença de micro-organismos em solução. Portanto, os óxidos e hidróxidos de Fe das rochas da MOU teriam atuado na sorção dos ETR's até os volumes de poro 35 a 40, quando provavelmente o limite de vacâncias foi atingido e as concentrações de ETR's do lixiviado se igualaram àquelas da DAM original.

De forma geral, o experimento de lixiviação das brechas vulcânicas da PM e BF4 com a DAM não foi efetivo na remoção dos elementos de interesse, como ETR's e U. A ineficácia das extrações está provavelmente relacionada ao elevado pH da DAM encontrada na Bacia Nestor Figueiredo, entre 4,0 e 4,5, que não foi capaz de solubilizar a uraninita e os fosfatos, principais hospedeiros de ETR's e U na MOU. A reação de oxidação da pirita, que ocorre na superfície do mineral de forma lenta (BERNER, 1978), não foi suficiente para fornecer H⁺ e reduzir o pH dentro do período proposto do experimento.

5.5.6 Lixiviação de HCl 2M nas rochas da PM e BF4

5.5.6.1 Dinâmica do experimento

Conforme explicitado no capítulo de materiais e métodos, o experimento de lixiviação consistiu na percolação de ácido clorídrico (HCl 2M) através de colunas contendo rochas da PM e BF4 da MOU. A primeira coleta de lixiviado, que corresponde ao primeiro volume de poro ($V = 0,53$ L), representa a água desionizada utilizada para saturar a coluna e não o HCl 2M propriamente dito, que é coletado no processo a partir do segundo volume de poro.

5.5.6.2 Parâmetros Físico-Químicos

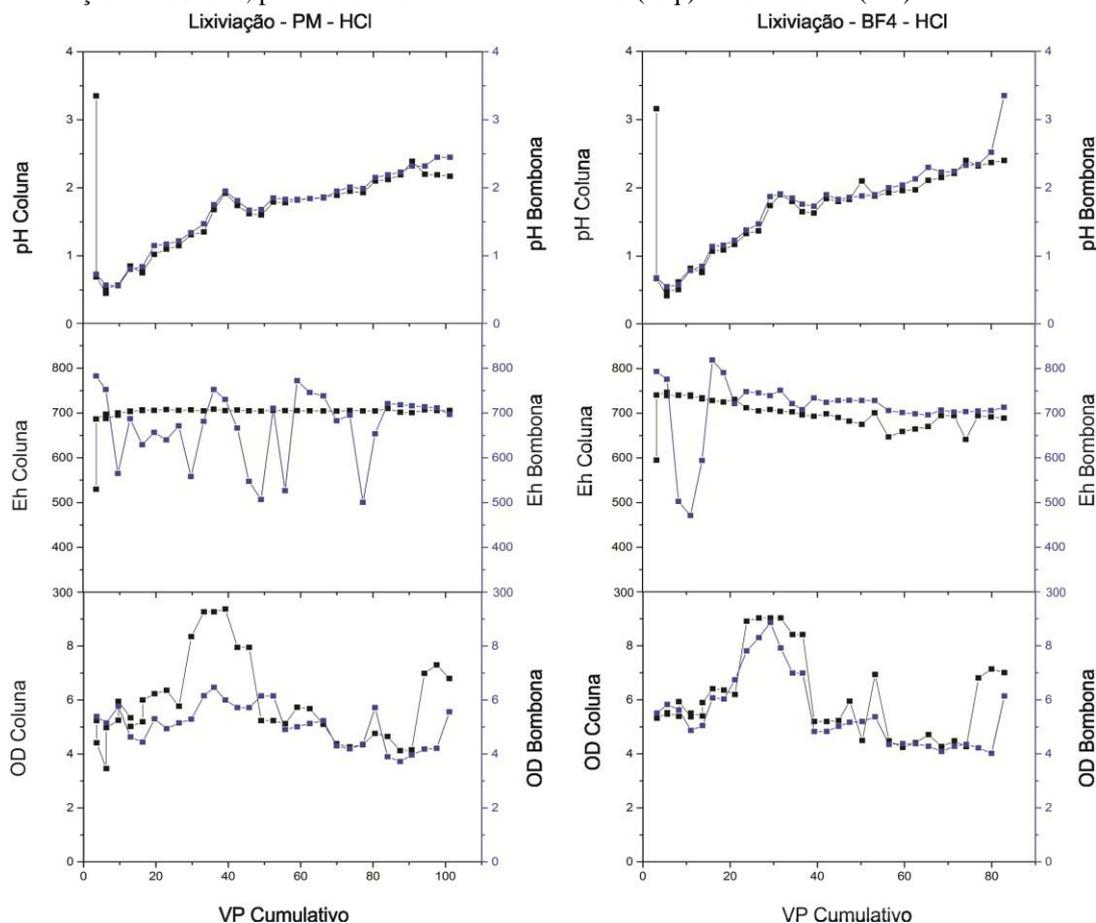
O início do experimento de lixiviação de ácido clorídrico 2M nas rochas da PM e BF4 foi marcado pela saturação da coluna com água desionizada. A reação da água DI sobre as rochas da MOU gerou um lixiviado com pH próximo a 3,3 durante a primeira coleta (amostra 1). A segunda coleta ($VP = 1,8$) representou o primeiro contato das rochas da MOU com o HCl 2M, com queda abrupta do pH para 0,5. A partir da segunda coleta até o final do experimento, o pH do lixiviado das colunas acompanhou o pH do HCl 2M das bombonas (Figura 5.18). Isto indica que as rochas da MOU não contribuíram significativamente na mudança de pH do lixiviado.

Os valores de Eh obtidos nos lixiviados das colunas não variaram de forma significativa ao longo do experimento e se mantiveram entre 680-750 mV, com exceção da primeira coleta, em que o fluido lixiviante foi a água DI, e o Eh variou entre 540-590 mV. O Eh da solução de HCl 2M das bombonas, no entanto, teve variação acentuada entre 500 e 800 mV (Figura 5.18).

Em relação à condutividade elétrica, a primeira coleta de lixiviado das colunas indicou valores acima de 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, muito superiores aos encontrados na água DI, de 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A alta condutividade denotou a ocorrência de solubilização de minerais e sais solúveis. Com a entrada de HCl 2M, no entanto, a condutividade extrapolou os limites do condutímetro, de modo que não foi possível avaliar sua variação ao longo do experimento.

As concentrações de oxigênio dissolvido encontradas nas bombonas e nas colunas apresentaram valores semelhantes, e permaneceram entre 4,0 mg/L e 6,0 mg/L, com exceção de picos entre os volumes de poro 25 e 50, em que atingiram 8,5 mg/L (Figura 5.18).

Figura 5.18: Gráficos de OD, pH e Eh por volume de poro cumulativo (VP cumulativo), no experimento de lixiviação de HCl 2M, para as rochas da Pilha de Minério (esq.) e Bota-Fora 4 (dir.).



Eh: Potencial de oxi-redução (mV); CE: Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$); OD: Oxigênio dissolvido (mg/L)

----- : parâmetros físico-químicos do fluido coletado na coluna.

..... : parâmetros físico-químicos do fluido coletado na bombona.

5.5.6.3 Extração de elementos maiores, menores e traço

A lixiviação de HCl 2M através das colunas com rochas da PM e do BF4 mostrou-se efetiva na remoção de todos os elementos avaliados no estudo.

As maiores extrações foram de Ca, Fe, Mn e Zn, superiores a 2277 mg Ca, 2732 mg Fe, 283 mg Mn e 65 mg Zn, que representam, em relação ao total disponível nas brechas vulcânicas da PM e BF4, mais de 76% do Ca, 30% do Fe, 63% do Mn e 82% do Zn (Tabela 5.15).

O S apresentou extração de 704 mg das rochas da PM e 1459 mg das rochas do BF4, que representam em relação ao total disponível nas brechas vulcânicas, respectivamente, 10,7% e 25,2% (Tabela 5.15).

O K, o Al e o Mg tiveram extrações pequenas, abaixo de 5% de seu total disponível nas rochas da MOU, respectivamente menores que 2,6%, 3,7% e 4,1% (Tabela 5.15).

O cálculo da extração de Zn das brechas vulcânicas do BF4 superou 100%. O valor superestimado pode estar relacionado a alguns fatores, como: (i) a análise elementar das rochas da MOU por FRX e método de pastilha prensada é semi-quantitativo para elementos maiores; (ii) a composição mineralógica das rochas utilizadas no experimento pode diferir daquela determinada na FRX, de modo que a primeira pode conter, por exemplo, maiores quantidades de Zn.

Tabela 5.15: Quantidade de elementos presentes no HCl 2M, total extraído durante o experimento de lixiviação, total de elementos nas brechas vulcânicas da Pilha de Minério e Bota-Fora 4 e porcentagem de extração.

EXTRAÇÕES E RETENÇÕES - LIXIVIAÇÃO - HCl 2M										
Elemento	PM					BF4				
	HCl ¹ (L1)	Extração experimento ² (L2)	Balanço ³ (L2-L1)	Total Rocha ⁴	Extração ⁵	HCl ¹ (L1)	Extração experimento ² (L2)	Balanço ³ (L2-L1)	Total Rocha ⁴	Extração ⁵
	mg	mg	mg	mg	%	mg	mg	mg	mg	%
K	0	1411	1411	55064	2,6	0	711	711	53410	1,3
Al	0	2246	2246	60596	3,7	0	1593	1593	63256	2,5
Ca	0	3696	3696	4864	76,0	0	2277	2277	2681	84,9
Fe	0	5448	5448	17822	30,6	0	2732	2732	7816	35,0
Mg	0	81	81	1959	4,1	0	11	11	2133	0,5
Mn	0	1675	1675	2643	63,4	0	283	283	314	90,1
S	0	704	704	6573	10,7	0	1459	1459	5800	25,2
Zn	0	150	150	181	82,9	0	65	65	60	108
Ce	0	413	413	806	51,2	0	194	194	381	50,9
Y	0	25	25	44	56,8	0	13	13	43	30,2
Nd	0	100	100	77	129,9	0	53	53	40	132,5
La	0	306	306	747	41,0	0	120	120	306	39,2
U	0	325	325	285	115	0	6608	6608	95	6956

HCl¹: Massa do elemento contida no volume de HCl 2M na bombona, em mg.

Extração Experimento²: Quantidade do elemento, em mg, coletada na saída da coluna.

Balanço³: Diferença entre o total do elemento contido no HCl 2M e coletado na saída da coluna.

Total Rocha⁴: Massa total do elemento, em mg, contida nas rochas da coluna.

Extração/Retenção⁵: % do elemento removida da rocha.

A primeira amostra coletada na saída das colunas (VP = 1) apontou que a água desionizada de saturação foi capaz de solubilizar minerais e sais solúveis que contêm Al, Ca, Fe, Mn, S e Zn, enquanto o K e o Mg não foram removidos (Figura 5.19).

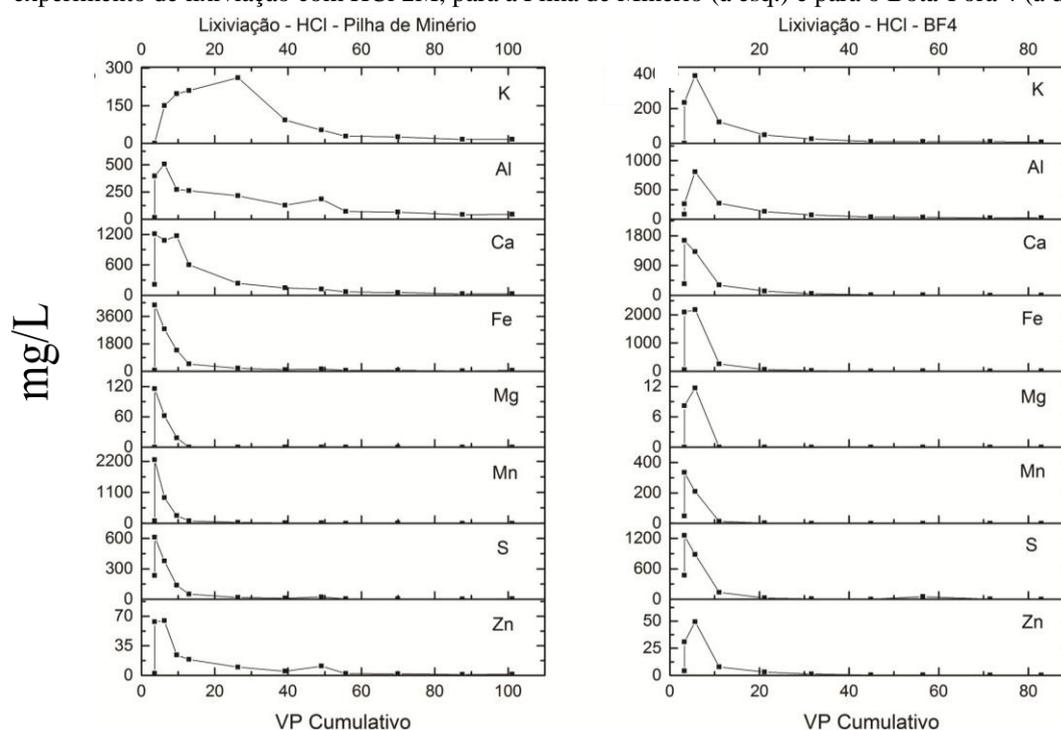
Após o primeiro volume de poro, o lixiviado coletado das colunas passou a ser resultado da interação das rochas da MOU com a solução de HCl 2M proveniente das bombonas. Isto propiciou a ocorrência de picos de extração durante a segunda (VP = 1,8) e terceira (VP = 3,6) amostragens para todos os elementos analisados (Figura 5.19).

Os picos de concentrações extraídas do Mg e do Mn foram seguidos por queda abrupta nas remoções, de modo que a partir do VP = 13 não foi mais observada a presença desses elementos no lixiviado (Figura 5.19).

O Fe e o S também experimentaram quedas abruptas nas extrações a partir de seus picos (VP = 3,6) até o VP = 13, mas diferentemente do Mg e do Mn, tiveram uma pequena sobrevida nas concentrações removidas até o VP = 20 (Figura 5.19).

As extrações de Ca, de Al e de K também sofreram decréscimo constante após o pico de remoção nos primeiros volumes de poro. No entanto, os elementos apareceram no lixiviado de todas as amostras analisadas, o que indica que sua remoção ainda ocorria ao final do procedimento, embora em concentrações menores (Figura 5.19).

Figura 5.19: Concentrações de elementos por volume de poro cumulativo (VP cumulativo) no experimento de lixiviação com HCl 2M, para a Pilha de Minério (à esq.) e para o Bota-Fora 4 (à dir.).



5.5.6.3.1 Extração ETR's e U

A extração de Ce, Y e La mostrou-se significativa no experimento de lixiviação das rochas da PM e BF4 com HCl 2M, com taxas que figuraram entre 30% e 60% do

total dos elementos disponíveis nas colunas. A exceção foi o Nd, cuja extração superou 100%, possivelmente porque a quantidade do elemento estimado nas colunas, baseada nas análises de FRX por pastilha prensada, foi subestimada em relação à quantidade real encontrada nas mesmas colunas (Tabela 5.15).

A determinação da extração de U também foi problemática, principalmente para as rochas do BF4, onde se admite ter ocorrido um erro analítico. Para a lixiviação das rochas da PM, no entanto, o motivo da extração pouco superior a 100% pode ter sido o mesmo que aquele do Nd (Tabela 5.15).

As concentrações de ETR's obtidas nos lixiviados das colunas ao longo do experimento são mostradas na Figura 5.20. Com exceção do Ce, todos os ETR's foram extraídos na primeira amostragem (VP = 1), em virtude da reação do material presente nas colunas com a água desionizada de saturação.

A entrada de HCl 2M no sistema (VP > 1), ocasionou picos de concentrações muito elevadas para todos os ETR's, sobretudo na segunda (VP = 1,8) e terceira amostragens (VP = 3,6).

A partir dos picos, mesmo com a constante renovação de HCl 2M proveniente das bombonas, as concentrações de ETR's no lixiviado seguiram em queda e praticamente se extinguíram entre os volumes de poro 40 e 60.

5.5.6.4 Modelagem de soluções

A modelagem geoquímica com o *software* PHREEQC 2.6 (PARKHURST & APPELO, 1999) utilizou as composições químicas e os parâmetros físico-químicos (pH e Eh) dos lixiviados saídos das colunas de dois momentos distintos: (i) lixiviado proveniente da reação das rochas da PM e BF4 com a água DI de saturação (amostra 1); e (ii) lixiviado proveniente do primeiro contato do HCl 2M com as rochas da PM e BF4 da MOU (amostra 2).

A Tabela 5.16 mostra os índices de saturação obtidos na modelagem para os principais minerais que são ou que poderiam ser identificados no contexto da MOU, com base na literatura da mina, nas análises de MEV e na avaliação do contexto geológico da formação do mineral, segundo Anthony et al. (1990).

Figura 5.20: Concentrações de ETR's (Ce, Y, Nd e La) por volume de poro cumulativo (VP cumulativo) ao longo do experimento de lixiviação com HCl 2M, para a Pilha de Minério (à esq.) e para o Bota-Fora 4 (à dir.).

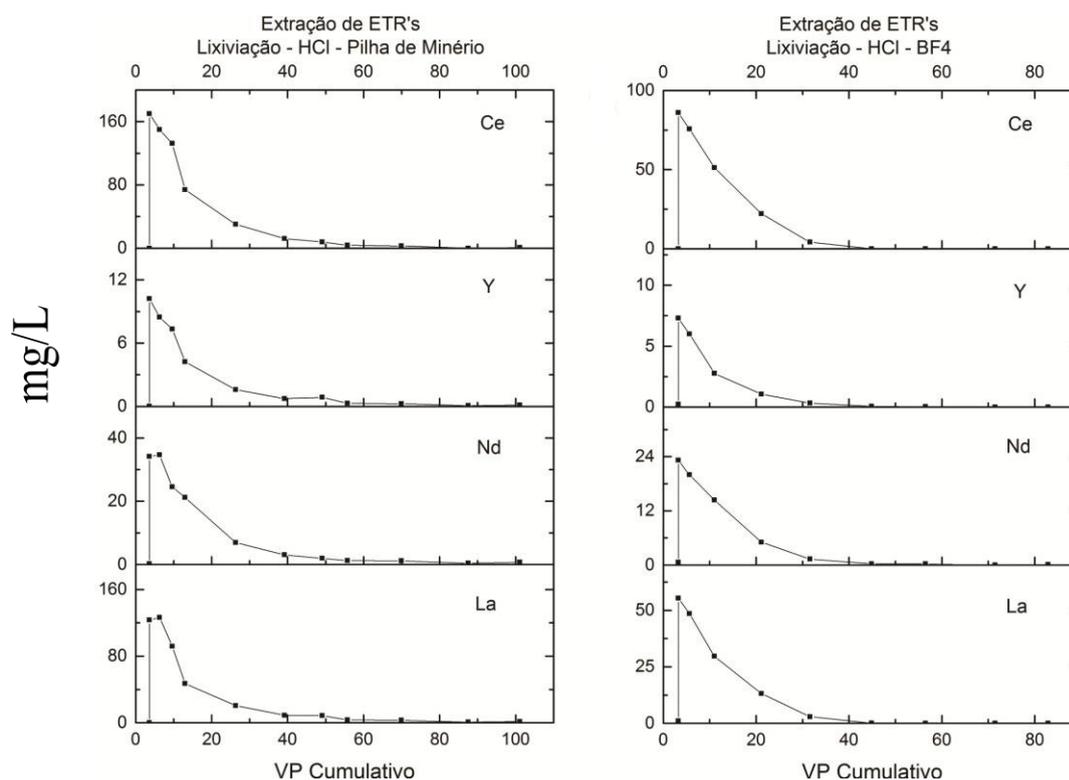


Tabela 5.16: Índices de saturação dos principais minerais descritos na literatura da mina de Osamu Utsumi e no microscópio eletrônico de varredura obtidos a partir da modelagem de soluções da água desionizada de saturação (amostra 1) e do pico de amostragem do HCl 2M (amostra 2).

Mineral	Fórmula	IS - DI SAT. - PM	IS - PICO HCl - PM	IS - DI SAT. - BF4	IS - PICO HCl - BF4
Anglesita	PbSO ₄	-1,11	0,05	-1,49	0,44
Bilinita	(Fe ²⁺ Fe ³⁺ (SO ₄) ₄ .22H ₂ O	-11,76	-5,73	-9,42	-4,95
Copiapita	(Fe ²⁺ Fe ³⁺ (SO ₄) ₆ (OH) ₂ .20H ₂ O	-25,10	-18,01	-20,98	-16,3
Coquimbita	(Fe ³⁺ (SO ₄) ₃ .9H ₂ O	-13,59	-8,13	-11,21	-6,84
Florencita	Ce,Al(PO ₄) ₂ (OH) ₆	-14,69	-35	-14,65	-35,12
Gipsita	CaSO ₄ .2H ₂ O	-0,59	-0,98	-0,26	-0,51
Goethita	FeOOH	2,23	-1,65	2,55	-1,52
Goslarita	(ZnSO ₄ .7H ₂ O)	-	-	-	-
Halotrichita	Fe ²⁺ Al ₂ (SO ₄) ₄ .22H ₂ O	-13,6	-13,37	-11,91	-13,29
Kalinita	(KAl(SO ₄) ₂ .11H ₂ O)	-	-	-	-
Kornelita	(Fe ³⁺ (SO ₄) ₃ .7-8H ₂ O	-14,76	-9,29	-12,38	-8,01
Melanterite	(Fe ²⁺ SO ₄ .7H ₂ O)	-3,49	-2,92	-3,53	-3,44
Monazita	(Ce,La,Nd)PO ₄	0,53	-2,4	0,36	-2,3
Pickeringita	(MgAl ₂ (SO ₄) ₄ .22H ₂ O)	-	-	-	-
Picromerita	(K ₂ Mg(SO ₄) ₂ .6H ₂ O)	-	-	-	-10,73
Polyhalite	(K ₂ Ca ₂ Mg(SO ₄) ₄ .2H ₂ O)	-	-	-	-11,61
Rozenite	(Fe ²⁺ SO ₄ .4H ₂ O)	-4,18	-3,6	-4,22	-4,12
Schwertmannita	(Fe ₁₆ O ₆ (SO ₄) ₂ (OH) ₁₂ .nH ₂ O)	3,72	-22,86	6,82	-21,47
Szomolnokite	(FeSO ₄ .H ₂ O)	-4,28	-3,7	-4,33	-4,23
Tshermigita	(NH ₄ Al(SO ₄) ₂)	-	-	-	-
Xenotímio	YPO ₄	-0,48	-3,99	0,08	-3,67

- : Minerais indisponíveis no banco de dados Thermoddem (BLANC et al., 2012), mas descritos na literatura da mina.

IS - DI SAT: Índice de saturação do mineral no lixiviado de água DI de saturação.

IS - PICO HCl: Índice de saturação do mineral no lixiviado do pico de extração com HCl 2M.

5.5.6.5 Discussão e implicações geoquímicas

O experimento de lixiviação com HCl 2M pode ser dividido em dois momentos distintos, o primeiro relacionado ao período em que as colunas com rochas da PM e BF4 permaneceram saturadas com água desionizada ($VP = 1$), e o segundo com a entrada de HCl 2M no sistema após o primeiro volume de poro.

A saturação das colunas com a água DI durante o período de três dias possibilitou a solubilização de fases minerais contendo principalmente Ca, S, Mn, Fe, Al e Zn, mas também La, Nd e Y. Uma das consequências desta solubilização foi a elevação da condutividade elétrica do lixiviado em relação à água desionizada.

Por se tratar de uma solução com pH próximo à neutralidade, a água DI não se mostrou efetiva na dissolução de fosfatos resistentes, como a monazita ($I.S. > 0$), ou silicatos como a illita/sericita e o feldspato potássico, uma vez que o K não foi removido nesta etapa. Portanto, os elementos removidos estão provavelmente relacionados a sulfatos hidrotermais ou sais solúveis originados a partir do intemperismo das rochas da MOU.

Os sulfatos solúveis gipsita e barita foram identificados no MEV e/ou descritos na literatura da mina (FRANKLIN, 2007). A modelagem para a água DI de saturação mostrou condições de dissolução da gipsita ($I.S. < 0$), segundo a Equação 5.1, corroborada pelo estudo de Pourbaix (1966), que indica que o cátion Ca^{2+} predomina em relação ao $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ nas condições de pH e Eh do experimento.

A esfalerita, identificada nas imagens de MEV e descrita por Franklin (2007), é um sulfeto cuja dissolução ocorre sobretudo em faixa de pH entre 2 e 3 (STANTON, 2006), abaixo da encontrada na água DI. Logo, é esperado que o Zn presente no lixiviado da água DI não derive da esfalerita, mas de seus produtos de oxidação solúveis, como a goslarita (equações 5.2 e 5.3).

Os sulfatos anglesita (Equação 5.11), bilinita/halotrichita (equações 5.5 e 5.6) e tshermigita (Equação 5.9), não identificados nas análises do presente trabalho, foram descritos na literatura da mina por diversos autores (FRAENKEL et al., 1985; WABER et al., 1991; FRANKLIN, 2007; ALBERTI, 2017) e possivelmente justificam as

extrações de Al, Fe e S no lixiviado da água DI de saturação, uma vez que a modelagem aponta índices de saturação negativos (I.S. < 0).

A pirolusita e óxidos e hidróxidos amorfos de Mn, não identificados no presente trabalho, foram descritos na MOU por vários autores (FRAENKEL et al., 1985; WABER et al., 1991; FRANKLIN, 2007; ALBERTI, 2017). A extração do Mn em água DI se relaciona com a alta solubilidade dos minerais em pH abaixo de 7,5, onde o Mn^{2+} predomina sobre a forma de óxido (POURBAIX, 1966).

A modelagem geoquímica e os estudos de Anthony et al. (1990) permitiram a identificação de outros sulfatos solúveis em água que, embora não descritos na MOU, poderiam ocorrer no contexto geológico da mina e contribuir com a carga de elementos extraídos, tais como a copiapita, a coquimbita, a kornelita, a melanterita, a rozenita e a szomolnokita, derivadas da alteração da pirita em depósitos sulfetados.

As extrações de La, Nd e Y possivelmente se relacionam com a dissolução de aglomerados amorfos ou misturas de óxidos e hidróxidos solúveis gerados no intemperismo dos minerais da MOU, e que coprecipitaram os ETR's durante sua formação (CAPOVILLA, 2001). Isto porque a monazita, principal fosfato de ETR's, apresentou índice de saturação positivo, ou seja, não foi solubilizada.

O aporte de HCl 2M nas colunas (VP > 1,0) ocasionou queda brusca do pH do lixiviado para valores inferiores a 1,0 e iniciou reações de acidólise, que culminaram em picos de extração para todos os elementos. A modelagem refletiu a capacidade de dissolução do ácido com a diminuição significativa dos índices de saturação dos minerais, incluindo a monazita, a goethita e a schwertmanita, não dissolvidos pela água DI.

Após o pico de extração, a presença de Fe, Mg, Mn e S no lixiviado rapidamente reduziu e se extinguiu próximo ao vigésimo volume de poro. No caso do Mn, a queda abrupta nas extrações significou a remoção quase total do elemento presente nas rochas, enquanto que para o Fe, Mg e S a queda repentina significou remoções totais apenas de minerais mais solúveis, uma vez que a illita/sericita e a pirita ainda foram encontradas nas rochas mesmo após o experimento. Isto decorre pois a cinética de reação destes minerais é lenta, além disso, a não remoção da pirita pode também estar relacionada com a formação de uma superfície de passivação ao redor dos cristais.

O K, o Al e o Ca, por outro lado, apresentaram extrações mais duradouras que se estenderam até o final do experimento, muito provavelmente em virtude da acidólise do

feldspato potássico (Equação 5.12), que gerou um aspecto estéril nas amostras analisadas por MEV e morfologias esqueléticas nos cristais de K-feldspato.

Em relação aos ETR's, a entrada de HCl 2M e o aporte de H^+ nas colunas propiciou a solubilização dos principais fosfatos que continham os elementos, como a monazita, florencita e xenotímio (I.S. < 1), que culminou em extrações entre 30% e 60% de Ce, La e Y e de todo o Nd.

A remoção de 100% do U pode ser explicada por duas reações (RAM et al., 2013). A primeira (Equação 5.14) mostra que o H^+ , originado a partir da ionização do ácido clorídrico 2M, é capaz de reagir com o Fe^{2+} disponível em solução e formar Fe^{3+} . Em segundo momento, o íon férrico oxida a uraninita (UO_2) e forma uma espécie solúvel do U^{4+} , o UO_2^{2+} (Equação 5.15).

CONCLUSÃO

Os resultados da caracterização mineralógica por DRX e MEV mostraram que as brechas vulcânicas da MOU são compostas principalmente por feldspato potássico e illita/sericita, que representam mais de 90% dos minerais presentes. Os 10% restantes são distribuídos entre os minerais acessórios, como a pirita, a nefelina, a gipsita, a barita, a esfalerita, fosfatos de ETR's, fluorita, além de misturas de óxidos e hidróxidos de Fe, Ti, U e zircão.

A análise por FRX demonstrou que as concentrações de ETR's e U nas brechas vulcânicas da PM e BF4 da MOU são significativamente maiores que aquelas da crosta terrestre, sobretudo para o Ce e La, onde os teores são 15 vezes maiores e, principalmente para o U, que supera 54 vezes as concentrações crustais.

Os resultados experimentais dos ensaios de circulação e de lixiviação mostraram que, embora as brechas vulcânicas da PM e do BF4 apresentem pequenas variações composicionais e mineralógicas entre si, ambos os litotipos obtiveram respostas semelhantes durante as extrações. Neste sentido, depreende-se que, nas condições estabelecidas pelo experimento, o controle das remoções esteve atrelado ao tipo de fluido percolante (água DI, DAM ou HCl 2M), principalmente ao seu pH, que delimitou as condições de precipitação/dissolução de minerais por meio de seu pH de hidrólise e de sorção de elementos por óxidos e hidróxidos de Fe e precipitados.

A água desionizada e a DAM não foram efetivas na remoção de ETR's ou U no período proposto de experimento, em virtude de seu pH relativamente alto e consequente baixa disponibilidade do íon H^+ , responsável por conduzir as reações de acidólise dos fosfatos de ETR's e de oxidar o Fe^{2+} a Fe^{3+} , para que este atuasse na formação da espécie química UO_2^{2-} , a partir da uraninita.

As únicas extrações de ETR's e U com a água DI, e de U com a DAM foram relacionadas à dissolução de sulfatos e sais solúveis ou dessorção de óxidos, hidróxidos, que continham tais elementos. Os experimentos com DAM apresentaram retenção dos ETR's da própria drenagem ácida nas colunas. Embora o pH de hidrólise dos ETR's seja acima de 7,0, a captura de ETR's nas colunas em pH 3,5-4,0 esteve associada à sorção destes elementos em óxidos e hidróxidos de Fe, como a goethita e a schwertmanita.

Ao considerar toda a gama de elementos maiores e menores analisados, apenas o Ca e o Mn apresentaram extrações superiores a 10% com a água DI e a DAM, devido à dissolução da gipsita e da pirolusita.

Embora tenha promovido um processo de acidólise intenso (pH abaixo de 2), o HCl 2M não foi capaz de solubilizar quantidades elevadas de Mg. Isto indica a illita/sericita, principal hospedeira do elemento nas brechas vulcânicas, não se alterou significativamente ao longo do experimento.

Os experimentos que envolveram a circulação ou a lixiviação de HCl 2M apresentaram os melhores resultados na remoção dos ETR's e U, que figurou entre 30 e 60% para os primeiros e 100% para o último. Tal fato denota a relevância de soluções com baixo pH nos processos de solubilização de fosfatos e da uraninita, consagrados na geometurgia.

REFERÊNCIAS

- ALBARÈDE F. Geoquímica: uma introdução. São Paulo, SP: Oficina de Textos. 400 f., 2011.
- ALBERTI, H. L. C. Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas impactadas pela drenagem ácida da mina de urânio - Osamu Utsumi, Planalto de Poços de Caldas (MG). 2017. 198 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017.
- ALMEIDA FILHO, R. & PARADELLA, W. R. Estudo do Maciço Alcalino de Poços de Caldas através de imagens de LANDSAT com ênfase em mineralizações radioativas. 1977. 130 f. Dissertação (Mestrado em Sensores Remotos e Aplicações) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 1977.
- ANAWAR, H. M. Sustainable rehabilitation of mining waste and acid mine drainage using geochemistry, mine type, mineralogy, texture, ore extraction and climate knowledge. J. Environ. Manage., Londres, v. 158, p. 111–121, 2015.
- ANTHONY, J. W.; BIDEAUX, R. A.; BLADH, K. W.; NICHOLS, M. C. Eds., Handbook of Mineralogy, Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110, USA. <http://www.handbookofmineralogy.org/>, 1990.
- APELLO, C. A. J.; POSTMA, D. Geochemistry, Groundwater and Pollution. A Balkema Book, Rotterdam, Brookfield, Holanda, 536 f., 1994.
- BAU, M.; KOSCHINSKY, A.; DULSKI, P.; HEIN, J.R. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 60, p. 1709–1725, 1996.
- BERNER, R. A. Rate control of mineral dissolution under Earth surface conditions, Am J. Sci., November 1, v. 278, p. 1235–1252, 1978.
- BETHKE, C. M. Geochemical Reaction Modeling. New York, Oxford University Press, 416 f., 1996.
- BHATTACHARYA, A.; ROUTH, J.; JACKS, G.; BHATTACHARYA, P.; MORTH, M. Environmental assessment of abandoned mine tailings in Adak, Vasterbotten district (northern Sweden). Appl. Gechem., Oxford, v. 21, p. 1760–1780, 2006.
- BIGHAM, J. M.; SCHWERTMANN, U.; TRAINA, S. J.; WINLAND, R. L.; WOLFF, M. Schwertmannite and the Chemical Modeling of Iron in Acid Sulfate Waters. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 60 n. 12, p. 2111–2121, 1996.
- BIONDI, J. C. Cubagem e avaliação do depósito de urânio do Cercado (c-09). In: Relatório interno NUCLEBRÁS, Rio de Janeiro, RJ, 1976.
- BLODAU, C. A review of acidity generation and consumption in acidic coal mine lakes and their watersheds. Sci. Total Environ., Amsterdã, v. 369, p. 307–332, 2006.
- BLOWES, D. W.; PTACEK, C. J.; JAMBOR, J. L.; WEISNER, C. G.; PAKTUNC, D.; GOULD, W. D.; JOHNSON, D. B. The Geochemistry of Acid Mine Drainage. Treatise on Geochemistry. Amsterdam: Elsevier B.V., v. 9, p. 149–204, 2014.
- BRAUN, R. L.; LEWIS, A. E.; WADSWORTH, M. E. F. In-place leaching of primary sulfide ores: laboratory leaching data and kinetics model. Chapt. 21 - AIME solution mining symposium. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers Inc., Dallas, Texas, USA, p. 295–323, 1974.

- BRITTON, H. T. S. The Fundamental Importance of Hydrogen Ion Concentration in Organic Chemistry, The Precipitation of Hydroxides. In: Hydrogen Ions – Their Determination and Importance in Pure and Industrial Chemistry. Volume 2. 4^{ed.} D. Van Nostrad Company, INC P. 57–108, 1956.
- BROWN, J. R. G.E.; PARKS, G. A.; O'DAY, P. A. Sorption at mineral-water interfaces: macroscopic and microscopic perspectives In: VAUGHAN D. J. e PATTRICK R. A. D. (eds.) Mineral Surfaces. The Mineral Society Series, 5, London, Chapman & Hall, p. 61–86, 1995.
- CAPOVILLA, M. M. G. M. Urânio nos hidrotermalitos potássicos ("rocha potássica") da mina Osamu Utsumi, Complexo Alcalino de Poços de Caldas, MG. 227 f. Tese (Doutorado em Mineralogia e Petrologia), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- CARROL, D. Rock weathering. New York, Plenum Press, 203 f., 1970.
- CHAUHAN, G.; JADHAO, P. R.; PANT, K. K.; NIGAM, K. D. P. Novel technologies and conventional processes for recovery of metals from waste electrical and electronic equipment: challenges & opportunities – a review. Journal of environmental chemical engineering, v. 6(1), p. 1288–1304, 2018.
- CHEN, M.; LU, G.; GUO, C.; YANG, C.; WU, J.; HUANG, W.; YEE, N.; DANG, Z. Sulfate migration on a river affected by acid mine drainage from the Dabaoshan mining area, South China. Chemosphere. v. 119, p. 734–743, 2015.
- CHURCHMAN, G. J.; LOWE, D. J. Alteration, formation, and occurrence of minerals in soils. In Handbook of Soil Sciences: Properties and Processes (p. 1–72). CRC Press, 2012
- COSTA, P. C. G.; DELGADO, S. L.; CARMO, C. C. Projeto hidrogeoambiental das estâncias hidrominerais de Poços de Caldas, Companhia Mineradora de Minas Gerais - COMIG. Belo Horizonte, MG, 69 f, 2001.
- CRAVOTTA, C. A.; TRAHAN, M. K. Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. Appl. Geochem. v. 14, p. 581–606, 1999.
- CRUZ, W. B. & PEIXOTO, C. A. M. A evolução química das águas subterrâneas de Poços de Caldas – MG. Revista Brasileira de Geociências, São Paulo, v. 21, p. 23–33, 1991.
- CUSTODIO, E.; LLAMAS M. R. Hidrologia Subterrânea, Barcelona Omega, 1983.
- DE CARLO, E. H.; WEN, X. Y.; IRVING, M. The influence of redox reactions on the uptake of dissolved Ce by suspended Fe and Mn oxide particles. Aquat. Geochem. v. 3, p. 357–389, 1998.
- DEUTSCH, W. J.; SIEGEL, R. Groundwater geochemistry: fundamentals and applications to contamination. CRC press, 1997.
- DUNCAN, D.; WALDEN, C. Prediction of Acid Generation Potential. Report to Water Pollution Control Directorate, Environmental Protection Service, Environment Canada, 1975.
- ELLERT, R. Contribuição à geologia do maciço alcalino de Poços de Caldas. Boletim da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 5–63, 1959.
- ENZWEILER J.; VENDEMIATTO M. A. Estimativa da incerteza de medição na determinação de elementos maiores e menores em rochas silicáticas por espectrometria de fluorescência de raios X com resultados de controle de qualidade. Geochimica Brasiliensis, v. 27(2), p. 152–160, 2013.
- EPA (Environmental Protection Agency). Method 1627: Kinetic Test Method for the Prediction of Mine Drainage Quality. Office of Water., Washington D.C., 37 p., 2011.
- EPA (Environmental Protection Agency). Method 3051A: Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges and Oils. Revision 1, Washington D.C., 30 p., 2007.
- EVANGELOU, V. P. Pyrite oxidation and its control. Boca Raton, CRC Press, 293 f., 1995.

- FARFÁN, J. R. J. Z.; BARBOSA FILHO, O.; de SOUZA, V. P. Avaliação do Potencial de Drenagem Ácida de Rejeitos da Indústria Mineral. Série Tecnologia Ambiental, v. 29. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral/Ministério da Ciência e Tecnologia - CETEM/MCT. 58 f., 2004.
- FAUST, S. D.; ALLY, O. M. Chemistry of Natural Waters. Ann Arbor Science Publishers Inc., Ann Arbor, MI, 1981.
- FIELDING, R. E. The distribution of uranium, rare earths, and color centers in a crystal of natural zircon. AnL Mm, v. 55, p. 428–440, 1970.
- FRAENKEL, M. O.; SANTOS, R. C.; LOUREIRO, F. E. V. P.; MUNIZ, W. S. Jazida de urânio no Planalto de Poços de Caldas, Minas Gerais. In: DNPM. Principais depósitos minerais do Brasil – Recursos Minerais Energéticos. Brasília -DF: 1985. 1, cap.5, p. 89–103.
- FRANKLIN, M. R. Modelagem numérica do escoamento hidrológico e dos processos geoquímicos aplicados à previsão da drenagem ácida em uma pilha de estéril da mina de urânio de Poços de Caldas – MG. 2007. 358 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2007.
- FREITAS, A. H.; CHAPADEIRO, E. M. Plano de Recuperação de Áreas Degradadas - PRAD. Golder Associates Brasil Consultoria e Projetos LTDA. RT-006_099-515-3023_01-J, 561 p, 2012.
- GARDA, M. G. A alteração hidrotermal no contexto da evolução geológica do maciço alcalino de poços de caldas, MG-SP. 1990. 139 f. Dissertação (Mestrado em Mineralogia e Petrologia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 1990.
- GRENTHE, I.; DROŽDŽYŃSKI, J.; FUJINO, T.; BUCK, E. C.; ALBRECHT-SCHMITT, T. E.; WOLF, S. F. Uranium. Chapter 5. The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements, p. 253–698, 2006.
- HATCH, G. P. Dynamics in the global market for rare earths. Elements, v. 8, n. 5, p. 341–346, 2012.
- HAWKES, H. E. Principles of Geochemical Prospecting: Contributions to Geochemical Prospecting for Minerals. US Geological Survey Bulletin 1000-F. p. 225–355, 1961.
- HELGESON, H. C. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions - I. Thermodynamic relations. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 32, p. 853–877, 1968.
- HORNBERGER, R. J.; BRADY, B. C. Kinetic (Leaching) tests for the prediction of mine drainage quality, Chapter 7, p. 7.1–7.54 In: Coal Mine Drainage Prediction and Pollution Prevention in Pennsylvania, 398 f., 1998.
- INAP - The International Network for Acid Prevention. Global Acid Rock Drainage Guide. 2014. Disponível em: <http://www.gardguide.com/index.php?title=Main_Page>. Acesso em: 02 out. 2018.
- KIM, R.; CHO, H.; KENNETH, N. H.; KIHONG, K.; MYOUNGWOOK, M. Optimization of Acid Leaching of Rare-Earth Elements from Mongolian Apatite-Based Ore. Minerals, v. 6, 63 f., 2016.
- KLEINMANN, R. L. P.; CRERAR, D. A.; PACELLI, R. R. Biochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. Min. Eng., v. 33, p. 300–306, 1981.
- KORETSKY C. The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: a geochemist's perspective. Journal of Hydrology, v. 230. Elsevier, p. 127–171, 2000.
- LEVINSON, A. A. The Secondary Environment. In: Introduction to Exploration Geochemistry. Illinois: Applied Publishing. 614 f., 1974.
- LEWIS, B.; FLYNN, S.; DAVIDSON, G; SACHS, L.; SONESSON, C. MAENNLING, N.; TOLEDANO, P.; HALLING, S.; BARREDO, L; PEACHEY, B. Atlas: mapeando os objetivos de

- desenvolvimento sustentável na mineração. 2017. Disponível em: <<https://www.br.undp.org/content/brazil/pt/home/library/ods/atlas--mapeando-os-objetivos-de-desenvolvimento-sustentavel-na-m.html>>. Acesso em 01 de outubro de 2019.
- LIBÂNIO, M.. Fundamentos de qualidade e tratamento de água. 3° ed. Campinas,SP. Editora Átomo, 2010.
- LICHT O. A. B, 1998. Mobilidade dos Elementos no Ambiente Supergênico. In: Prospecção Geoquímica: Princípios, Técnicas e Métodos. CPRM, p. 35–40, 1998.
- LIN, Z. Mineralogical and chemical characterization of wastes from the sulfuric acid industry in Falun, Sweden. Environmental Geology, v. 30, n. 3-4, p. 152–162, 1997.
- LIU, H.; POURRET, O.; GUO, H.; BONHOURE, J. Rare earth elements sorption to iron oxyhydroxide: model development and application to groundwater. Appl. Geochem. v. 87, p. 158–166, 2017.
- LOZANO, A.; AYORA, C.; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, A. Sorption of rare earth elements on schwertmannite and their mobility in acid mine drainage treatments. Applied Geochemistry, v. 113, 13 f., 2020.
- LUPTAKOVA, A.; UBALDINI, S.; MACINGOVA, E.; FORNARI, P.; GIULIANO, V. Application of physical-chemical and biological-chemical methods for heavy metals removal from acid mine drainage. Process Biochem., Barking, v. 47, p. 1633–1639, 2012.
- MACÍAS, F.; PÉREZ-LÓPEZ, R.; CARABALLO, M. A.; CÁNOVAS, C. R.; NIETO, J. M. Management strategies and valorization for waste sludge from active treatment of extremely metal-polluted acid mine drainage: A contribution for sustainable mining. Journal of Cleaner Production. 141.1057-1066, 2017.
- MACINGOVA, E.; LUPTAKOVA, A. Recovery of metals from acid mine drainage. Chem. Eng. Trans., Milão, v. 28, p. 109–114, 2012.
- MASSARI, S.; RUBERTI, M. Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. Resources Policy, v. 38, n. 1, p. 36–43, 2013.
- MATTHESS, G. The Properties of Ground Water. John Wiley & Sons, New York, USA. 406 f., 1982.
- MEEK, F. A. Development of a Procedure to Accurately Account for the presence of Siderite during Mining Overburden Analysis, Proc. 2nd Annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, 27 April, West Virginia Univ., Morgantown, 1981.
- MELLO, J. W. V.; DUARTE, H. A.; LADEIRA, A. C. Q. Origem e Controle do Fenômeno Drenagem Ácida de Mina. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola. n° 8, p. 24–29, 2014.
- MENEZES, J. C. S. S. Produção de Coagulantes Férricos na Mineração de Carvão. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia- Programa de Pós Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2009.
- MERKEL B.J., PLANER-FRIEDRICH B.; NORDSTROM D.K. Geoquímica de águas subterrâneas: um guia prático de modelagem de sistemas aquáticos naturais contaminados. Tradutor: ENZWEILER J. Campinas, SP: Editora da Unicamp. 244 f., 2012.
- MILLER, S.; ROBERTSON, A.; DONAHUE, T. Advances in acid drainage prediction using the net acid generating (NAG) test. Proceedings Fourth International Conference on acid rock drainage, Vancouver, B. C. Canada May 31 – June 6, 1997, volume II, p. 533–547, 1997
- MODABBERI, S.; ALIZADEGAN, A. Prediction of AMD generation potential in mining waste piles, in the sarcheshmeh porphyry copper deposit, Iran. Environ. Monit. Assess., Dordrecht, v. 185, p. 9077–9087, 2013.

- MORRISON, K. F.; FILAS, F. Conventional heap leaching of uranium ore in the western United States. Tailings & Mine Waste Conference, Colorado (USA), 2014.
- MOZENA, I. Precipitação experimental de metais e metalóides em função do pH em condições oxidantes. 2018. 126 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018.
- NORDSTROM, D. K. 1982. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation secondary iron mineral. In Acid sulphate Weathering. Soil Sci. Soc. Amer., Wisconsin v. 10, p. 37–56, 1982.
- OHTA, A.; KAWABE, I. REE (III) adsorption onto Mn dioxide (δ -MnO₂) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by δ -MnO₂. Geochem. Cosmochim. Acta, v. 65, p. 695–703, 2001.
- OHTA, A.; KAWABE, I. Rare earth element partitioning between Fe oxyhydroxide precipitates and aqueous NaCl solutions doped with NaHCO₃: determinations of rare earth element complexation constants with carbonate ions. Geochem. J., v. 34, p. 439–454, 2000.
- OUYANG, Y.; LIU, Y.; ZHU, R.; GE, F.; XU, T.; LUO, Z.; LIANG, L. Pyrite oxidation inhibition by organosilane coatings for acid mine drainage control. Min. Eng., Oxford, v. 72, p. 57–64, 2015.
- PARKHURST, D. L.; APPELO, C. A. J. User's guide to PHREEQC (version 2)--A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report. p. 99–4259, 312 f., 1999.
- PAULICK, H.; MACHACEK, E. The global rare earth element exploration boom: An analysis of resources outside of China and discussion of development perspectives. Resources Policy, v. 52, p. 134–153, 2017.
- PAULING, L. The Principles Determining the Structure of Complex Ionic Crystals, J Am. Chem. Soc., v. 51, p. 1010–1026, 1929.
- PÉDRO, G.; JAMAGNE, M.; BEGON, J.C. Mineral interactions and transformations in relation to pedogenesis during the Quaternary. Soil Sci., v. 107, p. 462-469, 1969.
- PERELOMOV, L. V.; PERELOMOVA, I. V.; YOSHIDA, S. Forms of rare earth elements' sorption by quartz and goethite in the presence of bacteria *Rhodospseudomonas palustris*. Eurasian Soil Science, v. 42, n. 13, p. 1454–1460, 2009.
- PERKINS, E. H.; NESBITT, H. W.; GUNTER, W. D.; ST-ARNAUD, L. C.; MYCROFT, J. R. Critical review of geochemical processes and geochemical models adaptable for prediction of acid drainage from waste rock. MEND Project 1.42.1., 120 f., 1995.
- PIERRE LOUIS, A. M.; YU, H.; SHUMLAS, S. L.; VAN AKEN, B.; SCHOONEN, M. A.; STRONGIN, D. R. Effect of phospholipid on pyrite oxidation and microbial communities under simulated acid mine drainage (AMD) conditions. Environ. Sci. Technol., v. 49 (13), p. 7701–7708, 2015.
- POSSA, M. V., SANTOS, M. D. C. Tratamento de Drenagem Ácida de Mina por Processo de Neutralização Controlada. Seminário Brasil-Canadá de Recuperação Ambiental de Áreas Mineradas, V. 1, p. 233–252, Florianópolis, SC, Brasil, 2003.
- POURBAIX, M. Atlas of electrochemical aqueous solutions. JW Arrowsmith Ltd, Bristol, 1966.
- PRICE, W. A. Prediction Manual for Drainage Chemistry from Sulphidic Geologic Materials. MEND Report 1.20.1, 2009.
- PRICE, W.; ERRINGTON, J. Guidelines for metal leaching and acid rock drainage at minesites in British Columbia. Ministry of Energy and Mines, British Columbia, 92 f., 1998.

- RAM, R.; CHARALAMBOUS, F.; MCMASTER, S.; TARDIO, J.; BHARGAVA, S. An investigation on the effects of several anions on the dissolution of synthetic uraninite (UO₂). Hydrometallurgy, v. 136, p. 93–104, 2013.
- RAMDOHR, P. Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Akademic-Verlag, Berlin, v. 4, 1975.
- RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. Journal of Applied Crystallography, Copenhagen, v. 2, p. 65–71, 1969.
- SÁNCHEZ-ESPAÑA, J.; PAMO, E. L.; PASTORI, E. S.; ANDRÉS, J. R.; RUBI, J. A. M. The Removal of Dissolved Metals by Hydroxysulphate Precipitates during Oxidation and Neutralization of Acid Mine Waters, Iberian Pyrite Belt. Aquatic Geochemistry, v. 12, p. 269–298, 2006.
- SÁNCHEZ-ESPAÑA, J.; YUSTA, I.; GRAY, J.; BURGOS, W. D. Geochemistry of dissolved aluminum at low pH: Extent and significance of Al–Fe(III) coprecipitation below pH 4.0. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 175, p. 128–149, 2016.
- SARTZ, L.; BÄCKSTRÖM, M.; KARLSSON, S.; ALLARD, B. Mixing of Acid Rock Drainage with Alkaline Ash Leachates: Formation of Solid Precipitates and pH-Buffering. Mine Water Environ. v. 35, p. 64–76, 2016.
- SCHAETZL, R.; ANDERSON, S. Soils, Genesis and Geomorphology, 817 f., Cambridge (Cambridge University Press), 2005.
- SCHORSCHER, H. D.; SHEA, M. E. The regional geology, mineralogy and geochemistry of the Poços de Caldas alkaline caldera complex, Minas Gerais, Brazil. Swedish Nuclear Fuel and Waste Co., Technical Report TR 90-10, 36 f., 1991.
- SCHWERTMANN, U.; BIGHAM, J. M.; MURAD, E. The first occurrence of schwertmannite in a natural stream environment. European Journal of Mineralogy, p. 547–552, 1995.
- SHAKIR, K.; AZIZ, M.; BEHEIR, S. G. Studies on uranium recovery from a uranium-bearing phosphatic sandstone by a combined heap leaching-liquid-gel extraction process. 1—Heap leaching. Hydrometallurgy, v. 31, p. 29–40, 1992.
- SHAPTER, J. G.; BROOKER, M. H.; SKINNER, W. M. Observation of the oxidation of galena using Raman spectroscopy. International journal of mineral processing, v. 60, n. 3-4, p. 199–211, 2000.
- SILVA, R. A. Recuperação Hidrometalúrgica de Metais da Drenagem Ácida de Minas por Precipitação Seletiva. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2010.
- SINGER, P. C.; STUMM, W. Acid Mine Drainage - The Rate-Determining Step. Science, Washington, v. 167, p. 1121–1123, 1970.
- SMITH, K. S.; HUYCK, H. L. O. An Overview of the Abundance, Relative Mobility, Bioavailability, and Human Toxicity of Metals. In G. S. Plumlee and M. J. Logsdon (Eds.), The Environmental Chemistry of Mineral Deposits, Reviews in Economic Geology, v. 6A, p. 29–70, 1999.
- SOBEK, A. A.; SCHÜLLER, W. A.; FREEMAN, J. R.; SMITH, R. M. Field and laboratory methods applicable to overburden minesoils. EPA 600/2-78-054, 203 f., 1978.
- STANTON, M. R.; TAYLOR, C. D.; GEMERY-HILL, P. A.; SHANKS, W. C. Laboratory studies of sphalerite decomposition: applications to the weathering of mine wastes and potential effects on water quality. In: 7th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), p. 40502, 2006.
- STUM, W.; MORGAN, J. J. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. New York, NY: John Wiley, 3ed. 1022 f, 1996.

- THENEPALLI, T.; CHILAKALA, R.; HABTE, L.; TUAN, L. Q.; KIM, C. S. A Brief Note on the Heap Leaching Technologies for the Recovery of Valuable Metals. Sustainability, v. 11(12), p. 3347, 2019.
- ULBRICH, H.; ULBRICH, M. N. C. O Maciço Alcalino de Poços de Caldas, MG-SP: características petrográficas e estruturais. Anais... São Paulo: SBG/SP, 1992.
- USEPA - United States Environmental Protection Agency. Acid mine drainage prediction. Washington DC: Office of Solid Waste, 51 f., Technical Document, 1994.
- VALENTON, I.; SCHULLMANN, A.; VINX, R.; WIENEKE, M. Supergen alteration since the upper cretaceous on alkaline igneous and metasomatic rocks of the Poços de Caldas ring complex, Minas Gerais, Brazil. Appl. Geochem, Oxford, v. 12, p. 133–154, 1997.
- VENDEMIATTO M. A.; ENZWEILER . Routine control of accuracy in silicate rock analysis by X-ray fluorescence spectrometry. Geostandards Newsletter, The Journal of Geostandards and Geoanalysis 25: p. 103–112, 2001.
- WABER, N.; SCHORSCHER, H. D.; PETERS, T. Mineralogy, petrology and geochemistry of the Poços de Caldas analogue study sites, Minas Gerais, Brazil. Poços de Caldas Report N2, 514 f., 1991.
- WATZLAF, G. R. Pyrite oxidation in saturated and unsaturated coal waste. National Meeting of the American Society for Surface Mining and Reclamation, Duluth, MN, USA, 1992.
- WHITE A. F.; PETERSON M. L.; HOCELLA M. F. Jr. Electrochemistry and dissolution kinetics of magnetite and ilmenite. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 58, p. 1859–1875, 1994.