

XVIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

MODELAGEM DE TRANSPORTE REATIVO PARA GERAÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA EM PILHA DE ESTÉRIL NA MINA OSAMU UTSUMI (MINAS GERAIS - BRASIL)

REACTIVE TRANSPORT MODEL OF ACID MINE DRAINAGE GENERATION IN A WASTE ROCK PILE AT OSAMU UTSUMI MINE (MINAS GERAIS - BRAZIL)

Guerzoni, Henrique T. G.¹; Lu, Chuanhe²; Morais, Gustavo F.³; Rangel, Heraldo⁴ & Cirpka, Olaf A.⁵

Resumo

Um modelo de transporte reativo foi desenvolvido com intuito de entender a evolução hidrogeoquímica de geração de drenagem ácida de minas (DAM) para o Bota Fora 4 (BF-4) na Mina Osamu Utsumi. O código numérico TOUGHREACT foi utilizado para a geração do modelo bidimensional representado uma seção típica do BF-4. O fluxo dentro da pilha foi considerado como em regime estacionário e os processos geoquímicos foram simulados por um período de 30 anos. Os valores obtidos pelo modelo para carga hidráulica, pH e concentração das principais espécies químicas não reativas relacionadas à DAM equipararam-se àquelas medidas em pontos de observação. O modelo de fluxo indicou que a maior parte do BF-4 encontra-se na zona vadosa, onde baixas velocidades resultam em longo tempo de residência indicando a importância desta zona para os processos geoquímicos. Simulações indicaram que apenas 0,5% da massa inicial de pirita foi consumida o que implica no fato do processo de DAM ter potencial para perdurar por longo tempo. O pH diminui com a profundidade e observa-se um aumento da concentração ao longo do tempo para a maior parte das espécies químicas indicando que o equilíbrio químico na pilha ainda não foi atingido.

Palavras-Chave – Modelagem de Transporte Reativo; Drenagem Ácida de Minas; Pilhas de Estéril

Abstract

A reactive transport model was developed in order to better understand the hydrogeochemical evolution of the acid mine drainage (AMD) in a waste rock pile (WRP) of the Osamu Utsumi Mine. Using TOUGHREACT a two-dimensional numerical model was set-up for a representative cross section of the WRP. The flow was considered in steady state and geochemical processes were simulated for 30 years. The numerical results obtained at the observation points for hydraulic heads, pH and concentrations of the main chemical non-radioactive species related to AMD matched the existent monitoring data. The flow model indicated that the major part of the WRP is in the vadose zone, where low velocities lead to higher residence times and therefore an increased importance regarding geochemical processes. Simulations indicated that only 0.5% of the initial mass of pyrite was consumed which implies that the process of AMD will continue taking place for a long time. The pH decreases with depth and an increase in

¹ Golder Associates - R. Inconfidentes 1011-10º andar Funcionários, Belo Horizonte - hguerzoni@golder.com, guerzoni.henrique@gmail.com

² Eberhard Karls Universität Tübingen – Hölderlinstr. 12 Tübingen, Alemanha - chuanhe.lu@uni-tuebingen.de

³ Industrias Nucleares do Brasil - Rod. Poços Andradas, km 20,6, Campo do Cercado Caldas – MG - gustavomorais@inb.gov.br

⁴ Industrias Nucleares do Brasil - Avenida João Cabral de Mello Neto nº 400 - 3º andar – Barra da Tijuca – RJ - heraldo@inb.gov.br

⁵ Eberhard Karls Universität Tübingen – Hölderlinstr. 12 Tübingen, Alemanha - olaf.cirpka@uni-tuebingen.de

concentration with respect to time observed for most of the species indicates that a chemical quasi-steady state had not been reached yet.

Keywords – Reactive Transport Modeling, Acid Mine Drainage, Waste Rock Pile

INTRODUÇÃO

Drenagem ácida de minas (DAM) é formada pela oxidação de materiais sulfetados e pode levar à geração de soluções aquosas ácidas com altas concentrações de metais dissolvidos e conseqüentemente inúmeros impactos ambientais. Modificações nas condições naturais desenvolvidas por atividades minerárias, como a deposição de pilhas de estéril, podem promover um ambiente favorável para a oxidação de minerais sulfetados presentes no meio. Dentre as principais modificações causadas pelas atividades minerárias pode-se citar: (i) aumento da superfície de contato disponível para reações químicas; (ii) maior disponibilidade de oxigênio; (iii) favorecimento da percolação de água. A DAM é um dos principais problemas ambientais associados à mineração (Egiebor & Oni, 2007) e o custo de remediação de minas abandonadas apenas na América do Norte gira entorno de 10 bilhões de dólares (INAP, 2009).

A mineração é um das principais atividades econômicas no estado de Minas Gerais, que possui uma imensa variedade de depósitos minerais. Dentre estes depósitos destacam-se os de manganês, ouro, níquel, zinco, chumbo e urânio, que possuem potencial para geração de DAM devido à presença de material sulfetado. Um estudo (Mello, et al., 2006) quantificou o potencial de geração de água ácida no estado, cuja remediação, utilizando cal hidratada, pode girar de 7,8 a 25,9 milhões de dólares.

Devido à grande quantidade de variáveis envolvidas no processo de geração de DAM e posteriormente no transporte e reações envolvidas, sua previsão constitui-se uma tarefa desafiadora e dispendiosa (Akcil & Koldas, 2006). Da mesma forma, a modelagem matemática de geração de DAM é uma atividade complexa e exige conhecimento de várias disciplinas, a fim de ser implementada com sucesso.

Modelos de transporte reativo são ferramentas numéricas poderosas para simular e entender processos ambientais de uma maneira holística relacionando o fluxo de água com reações químicas (Lu, 2009). Neste tipo de modelo, códigos visam calcular a distribuição em tempo e espaço de uma ou várias espécies, através de equações químicas que ocorrem ao longo do fluxo subterrâneo, levando em consideração: (i) a oxidação de sulfetos, (ii) especiação de espécies aquosas, (iii) dissolução e precipitação de minerais, (iv) processos advectivos e dispersivos de espécies aquosas e gasosas e (v) interação entre as fases.

O presente artigo apresenta a elaboração e os resultados obtidos de um modelo de transporte reativo do Bota Fora 4 na mina Osamu Utsumi (Minas Gerais – Brasil) com intuito de melhor compreender a evolução hidrogeoquímica do processo de DAM na pilha de estéril em questão.

LOCALIZAÇÃO E DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDOS

A Mina Osamu Utsumi é uma mina de urânio a céu aberto de propriedade das Indústrias Nucleares do Brasil (INB) e localiza-se no município de Caldas (Minas Gerais), vide Figura 1 A e B, à aproximadamente 460 km da capital mineira. A propriedade da INB ocupa uma área de 1.360 hectares, onde estão instalados, além da cava, a antiga unidade de tratamento de minério, depósitos de resíduos (pilhas de estéril e barragem de rejeitos), escritórios e barragens de água (Figura 1 C).

A mina esteve ativa entre 1977 e 1995, de onde foram retiradas $2,6 \times 10^6$ toneladas de minério e $1,1 \times 10^8$ toneladas de estéril, o que representa uma relação minério/estéril de 1:47 (Cipriani, 2002 apud Golder, 2012). Devido à presença de pirita em principalmente duas pilhas de estéril, denominadas Bota Fora 4 e Bota Fora 8, os processos de

drenagem ácida de minas tem sido gerenciado pela companhia através de tratamentos químicos o que representa um custo dispendioso e de longa duração à mineração.

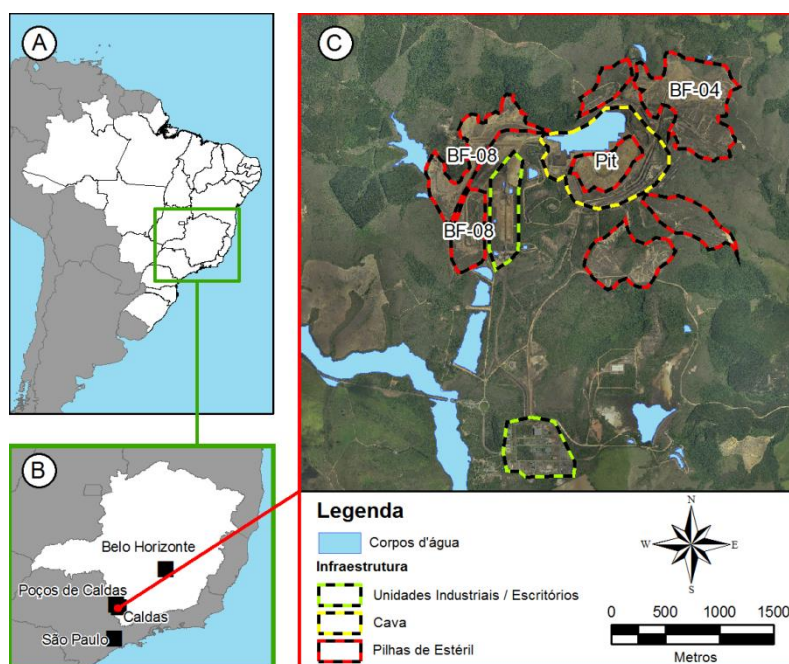


Figura 1: Localização e instalações da mina de urânio

O Bota Fora 4 é o depósito de rejeito mais antigo da área de estudos e se localiza a nordeste da cava (vide Figura 1 C). A pilha foi depositada sobre o vale do Córrego da Consulta (Figura 2 A) e as modificações no relevo podem ser observadas na Figura 2 C. O topo da pilha é praticamente plano e se situa entorno da cota 1380 metros acima do nível do mar (m.a.n.m.). A partir da crista tem-se uma alta declividade de cerca de 70 % até a base da pilha, onde se localiza o principal ponto de descarga da pilha e se encontra uma barragem de contenção de água denominada BNF.

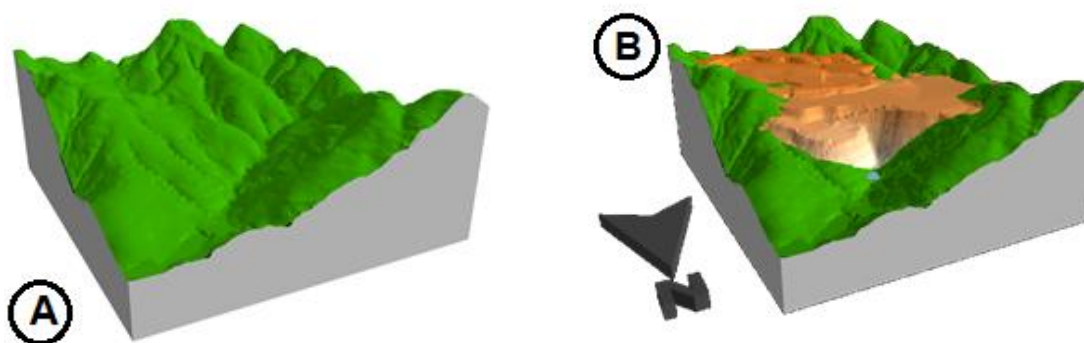


Figura 2: Modificações geradas no relevo pela deposição do BF-4 (A – terreno natural. B – terreno após instalação da pilha de estéril)

A pilha é composta principalmente por material de capeamento e estéril com concentração abaixo de 170 ppm de U_3O_8 (Leite, 2010) de granulometria variada e composição mineralógica de feldspato potássico, caulinita, goetita, moscovita, gibbsita, pirita, fluorita, pirolusita e uraninita.

MÉTODOS UTILIZADOS

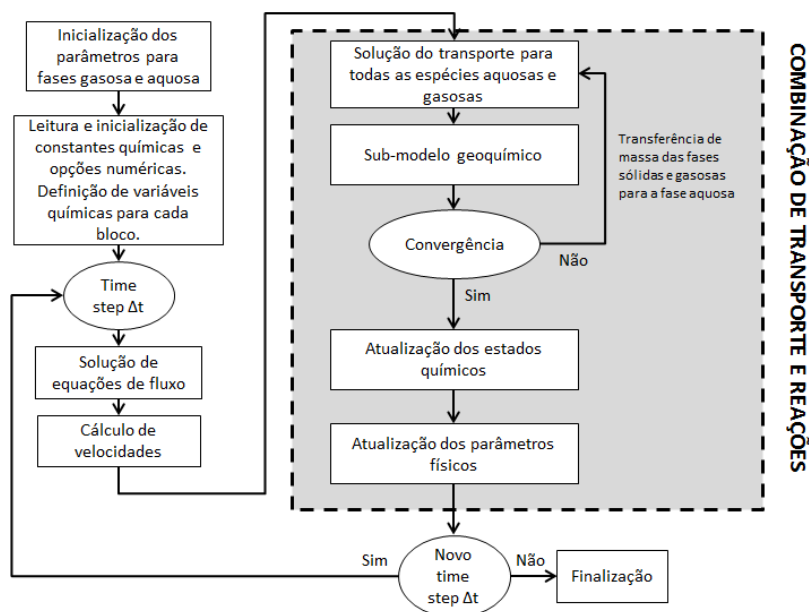
Para a simulação de transporte reativo na pilha de estéril foi utilizado o código TOUGHREACT. Este programa é derivado da família de simulação TOUGH (Transport Of Unsaturated Groundwater and Heat) com a adição de um módulo de reações químicas no simulador de fluxo de saturação variável pré-existente, denominado TOUGH2. O

TOUGHREACT pode ser utilizado em até 3 dimensões e suporta reações de diversos componentes e transporte em meio poroso e fraturado (Xu T. , et al., 2012).

Para possibilitar a modelagem em diversas condições termofísicas são utilizados diversos módulos denominados “equação de estado” (EOS – sigla em inglês) que permitem cálculos mais próximos da situação que se deseja modelar (Pruess, Oldenburg, & Moridis, 1999). O módulo EOS9 é aquele que mais se adequa à geração de DAM em pilhas de estéril pois leva em consideração fluxo isotermal de saturação variada e foi portanto utilizado para o desenvolvimento do modelo em questão.

Para a simulação numérica, TOUGH utiliza o método de diferenças finitas integrais (volumes finitos) o que não necessita de um sistema de referência para a discretização espacial do domínio e blocos. Desta forma, torna-se fácil a implementação de porosidade múltipla. As equações algébricas não lineares são resolvidas através de interações Newton-Raphson e o cálculo automático de time-steps é realizado de forma a se poupar tempo computacional, havendo quando possível o reconhecimento de condições quasi estacionárias.

O transporte advectivo e difusivo é aplicado para as fases líquidas e gasosas. Os resultados obtidos na etapa de transporte são exportados para o modelo geoquímico onde um sistema de reações é solucionado bloco a bloco de forma interativa até atingir a convergência (Figura 3). O código ainda fornece outra opção, denominada método sequencial não interativo, no qual transporte e reações químicas são solucionados ao mesmo tempo (Xu, Sonnenthal, & Pruess, 2004).



Modificado de Xu, et al (2004)

Figura 3: Fluxograma do código TOUGHREACT

Na etapa química, diversas reações são consideradas: complexação aquosa, reações ácido base, redução e oxidação, partição gás/líquido, dissolução e precipitação de minerais. As interações entre minerais, fases líquidas e gasosas podem ocorrer tanto sob equilíbrio ou regime cinético. A dissolução ou precipitação de minerais pode modificar a porosidade da rocha, assim como sua permeabilidade.

DEFINIÇÃO DO MODELO NUMÉRICO

O modelo de transporte reativo foi desenvolvido em duas dimensões através de uma seção representativa do BF-4, mostrada no mapa da Figura 4 e no bloco diagrama da Figura 5. A seção possui direção SW-NE e se estende desde a borda entre o depósito de estéril e a cava até o principal ponto de descarga de água (BNF). A seção encontra-se também em parte do antigo leito do Córrego da Consulta que representa um caminho preferencial de águas.

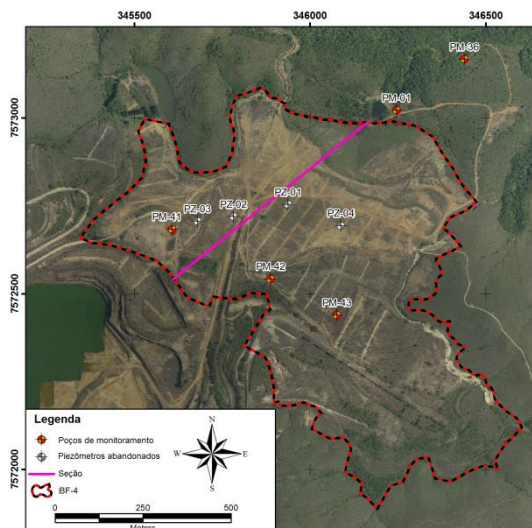


Figura 4: Demarcação da seção em planta na BF-4

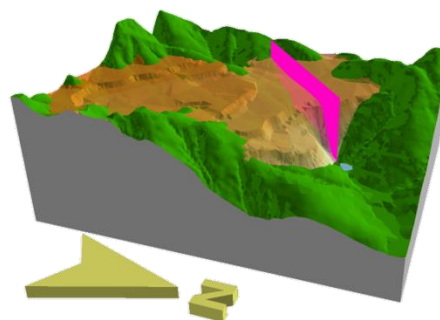


Figura 5: Bloco diagrama e localização da seção

O domínio do modelo foi definido pela rocha fresca considerada como impermeável e se estende por 665 metros na horizontal e 92 metros na direção vertical, variando de 1.288 a 1.380 m.a.n.m. Considerou-se também uma largura de 10 metros, fazendo assim que o modelo cobrisse uma área superficial de 6.860 m² e um volume de 371.900 m³, o que representa entre 1,0 e 2,7 % da pilha de estéril como um todo, respectivamente.

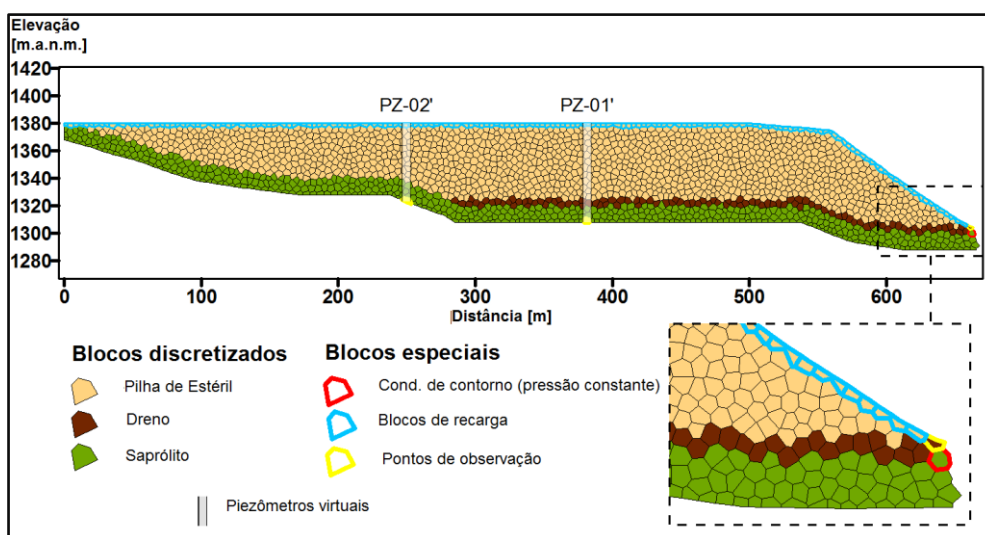


Figura 6: Discretização do modelo

Três tipos diferentes de materiais foram diferenciados no modelo para representar o sistema, sendo eles a pilha de estéril propriamente dita, o dreno de fundo e saprólito (Figura 6). Condições isotrópicas de permeabilidade foram assumidas dentro das zonas minerais. Valores de referência de permeabilidade foram utilizados nas simulações iniciais e posteriormente ajustados através do processo de calibração com objetivo de reproduzir da melhor forma possível as cargas hidráulicas na pilha (Tabela 1).

Tabela 1: Valores de entrada para as zonas minerais existentes (permeabilidade, condutividade hidráulica).

Código	Zona Mineral	Permeabilidade [m ²]	Condutividade Hidráulica [m/s]	Valores de referência para condutividade hidráulica [m/s]
PILER	Pilha de Estéril	$5,0 \times 10^{-12}$	$5,5 \times 10^{-05}$	$2,8 \times 10^{-05}$ (lab.) ¹ $9,3 \times 10^{-06}$ (campo) ¹
DRAIN	Dreno	$1,0 \times 10^{-10}$	$1,1 \times 10^{-03}$	$\sim 1 \times 10^{-3}$ (areia grossa) ²
SAPRO	Saprólito	$9,5 \times 10^{-13}$	$1,1 \times 10^{-05}$	$1,5 - 4,2 \times 10^{-7}$ ³

¹ Franklin (2007) ² Hölting (1995) *apud* Cirpka (2012) ³ Golder Associates (2012)

Adotou-se um valor de porosidade de 0,35 para todo o domínio do modelo, tendo como referência valores de literatura (McLemore, et al., 2009) e conteúdo de água obtido por ensaios de campo (Franklin, 2007). A densidade dos sólidos foi calculada de acordo com a composição mineral da pilha e resultou em 2.710 kg/m³.

Para o fluxo na zona não saturada considerou-se o modelo de van Genuchten e parâmetros para a obtenção da pressão de capilaridade e permeabilidade relativa foram obtidos por estudos previamente realizados (Franklin, 2007) e apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros de van Genuchten utilizados no modelo

Parâmetros	Valor ¹
n [-]	1,2694
α [m ⁻¹]	1,13
θ_r [-]	0,0085
θ_s [-]	0,32

Para se realizar a comparação entre valores calculados e observados, foram selecionados piezômetros instalados próximos à seção definida (PZ-01 e PZ-02, vide Figura 6) e escolhido blocos que pudessem representar estes instrumentos. Além disto, monitorou-se a cota do ponto de descarga da pilha. Estas células podem ser observadas na Figura 6 destacadas em amarelo.

Para o modelo de transporte espécies aquosas e gasosas foram incluídas. O coeficiente de difusão para espécies aquosas foi assumido como 1,0 x 10⁻⁹ m²/s e para espécies gasosas 4,8 x 10⁻² m²/s. Como o código TOUGHREACT não estabelece um parâmetro para o cálculo de dispersão, este mecanismo de transporte foi incluído junto com o coeficiente de difusão.

Dois zonas mineralógicas foram distinguidas para o modelo: uma representa o material do bota fora (estéril e dreno) e o segundo o saprólito. A constituição de cada uma das zonas está disposta na Tabela 3. A composição da pilha foi obtida a partir de estudos anteriores, Leite (2010) e Franklin (2007) e apenas os elementos não radioativos foram considerados. Por não haver uma caracterização específica para a o saprólito, considerou-se uma constituição similar à pilha de estéril excetuando pirita e fluorita, minerais associados à zona mineralizada.

A dissolução e precipitação de todos os minerais incluídos no modelo foram consideradas como estando em regime cinético através do modelo proposto por Lasaga (1984) apud. Xu, et al. (2012). Neste método o taxa de reação de um mineral R_K [mol/s] é obtida de acordo com a Equação 1, onde r_K é a taxa cinética específica [mol/m²/s], A_{surf} [m²] é a superfície de contato mineral disponível para reação por quilograma de água, Ω [-] é a saturação mineral, θ and η são parâmetros empíricos determinados por experimentos e usualmente definidos como 1. A vantagem deste método é a validade para condições de supersaturação ou subsaturação.

$$R_K = r_K A_{surf} |1 - \Omega^\theta|^\eta \quad (\text{Eq. 1})$$

As taxas cinéticas específicas foram definidas de acordo com as características de cada mineral assim como a definição se o mineral está disponível apenas para dissolução, precipitação ou ambos os processos. Pirita, feldspato potássico, moscovita, fluorita, gibbsita, caolinita e pirolusita foram definidos como minerais passíveis apenas de dissolução, visto que as reações opostas não devem ocorrer nas condições existentes no site. Goetita foi definida como livre tanto para dissolução quanto precipitação. Minerais secundários como alunita, jarosita e gipsita foram permitidos apenas a se precipitarem.

¹ Franklin (2007)

A Tabela 3 apresenta as taxas cinéticas utilizadas para dissolução e/ou precipitação. As constantes foram obtidas de acordo com valores de referência (USGS, 2004) e foram modificados a fim de obter resultados compatíveis com as concentrações observadas em análises químicas na descarga da pilha.

Tabela 3: Composição volumétrica da pilha, superfície de contato e taxas cinéticas específicas utilizadas e de referência dos minerais envolvidos no modelo

Mineral	Composição Volumétrica da Pilha		Superfície de Contato [m ² /g]	Taxas Cinéticas Específicas Utilizadas [mol/m ² /s]		Valores de Referência para Taxas Cinéticas Específicas de Dissolução (USGS, 2004) [mol/m ² /s]	
	Pilha / Dreno	Saprólito		Dissolução	Precipitação	Meio Ácido	Meio Neutro
Pirita	2,0		2,56 x 10 ⁺⁰³	1,1 x 10 ⁻¹⁰		3,02 x 10 ⁻⁰⁸	2,82 x 10 ⁻⁰⁵
K-feldspato	50,0	50,0	3,26 x 10 ⁺⁰⁴	3,0 x 10 ⁻¹⁴		8,71 x 10 ⁻¹¹	3,89 x 10 ⁻¹³
Moscovita	20,0	20,0	1,44 x 10 ⁺⁰⁴	1,0 x 10 ⁻¹³		1,41 x 10 ⁻¹²	2,82 x 10 ⁻¹⁴
Fluorita	0,4		3,35 x 10 ⁺⁰²	1,5 x 10 ⁻⁰⁹		7,24 x 10 ⁻⁰⁸	1,66 x 10 ⁻¹⁴
Gibbsita	2,5	2,5	1,49 x 10 ⁺⁰³	4,0 x 10 ⁻¹¹		2,24 x 10 ⁻⁰⁸	3,16 x 10 ⁻¹²
Pyrolusita	0,2	0,2	2,05 x 10 ⁺⁰²	9,0 x 10 ⁻⁰⁸			
Goetita	2,0	2,0	1,94 x 10 ⁺⁰³	2,0 x 10 ⁻¹³	2,0 x 10 ⁻¹²		1,15 x 10 ⁻⁰⁸
Kaolinita	20,0	20,0	1,33 x 10 ⁺⁰⁴	2,0 x 10 ⁻¹³		4,90 x 10 ⁻¹²	6,61 x 10 ⁻¹⁴
Alunita			1,00 x 10 ⁺⁰³		2,0 x 10 ⁻¹²		
Gipsita			1,00 x 10 ⁺⁰³		2,0 x 10 ⁻¹²		
Jarosita			1,00 x 10 ⁺⁰³		2,0 x 10 ⁻¹²		

Os valores obtidos durante a calibração para as constantes cinéticas de dissolução e precipitação mineral são em geral uma ou mais ordens de magnitude inferiores àquelas encontradas na literatura. Embora os valores sejam bem diferentes destaca-se o fato que os valores de referência são usualmente obtidos em ensaios laboratoriais em condições diferentes daquelas obtidas em campo. Além disto, outros fatores como a área superficial disponível para reação também influenciam as reações químicas como um todo, fazendo a calibração geoquímica uma tarefa ainda mais difícil.

A concentração inicial da água na pilha foi considerada como em equilíbrio com os minerais existentes na pilha excetuando a pirita. Como condição de contorno geoquímica, atribuiu-se à água de recarga a constituição de chuva obtida em bacia hidrográfica próxima à área de estudo (Lara, et al., 2001). As composições geoquímicas da condição aquosa inicial e de contorno estão dispostas na Tabela 4.

Tabela 4: Concentração inicial e da condição de contorno de espécies aquosas

Espécies Aquosas	Concentração [mol/L]	
	Condição Inicial	Condição de Contorno
H ⁺	3,23 x 10 ⁻⁰⁷	3,59 x 10 ⁻⁰⁵
H ₂ O	1,00 x 10 ⁺⁰⁰	
Al ³⁺	8,69 x 10 ⁻¹⁵	
Ca ²⁺	1,95 x 10 ⁻⁰⁴	2,06 x 10 ⁻⁰⁵
F ⁻	3,90 x 10 ⁻⁰⁴	
Fe ²⁺	6,18 x 10 ⁻²⁰	
K ⁺	1,18 x 10 ⁻⁰⁵	3,20 x 10 ⁻⁰⁵
Mn ²⁺	7,17 x 10 ⁻⁰⁹	
O ₂	1,27 x 10 ⁻¹³	
SO ₄ ²⁻		3,06 x 10 ⁻⁰⁵
SiO ₂ (aq)	2,58 x 10 ⁻⁰²	

RESULTADOS

O **modelo de fluxo** objetivou simular condições hidráulicas em regime quasi estacionário dentro da pilha de estéril. Para isso o modelo TOUGH2 foi executado por um longo período a partir de estados iniciais até atingir a condição onde não há mudança nas cargas hidráulicas e umidade no meio poroso. Para confirmar o resultado dois cenários iniciais foram definidos: (i) pilha completamente saturada e (ii) pilha completamente não saturada.

Os dois cenários considerados apresentaram resultados semelhantes o que provou a consistência das simulações. A potenciometria da seção é mostrada na Figura 7 onde é possível observar que grande parte da pilha (95,6 %) encontra-se na zona vadosa. O saprólito, por sua vez, está majoritariamente (70,9 %) em condições saturadas. A carga hidráulica máxima obtida é de 1345,5 m.a.n.m. e como pode ser observada na seção os níveis d'água acompanham a geometria do domínio geológico. Onde se tem a inclinação dos limites do modelo a superfície equipotenciométrica apresenta maior gradiente enquanto nos limites planos o gradiente é mais suave.

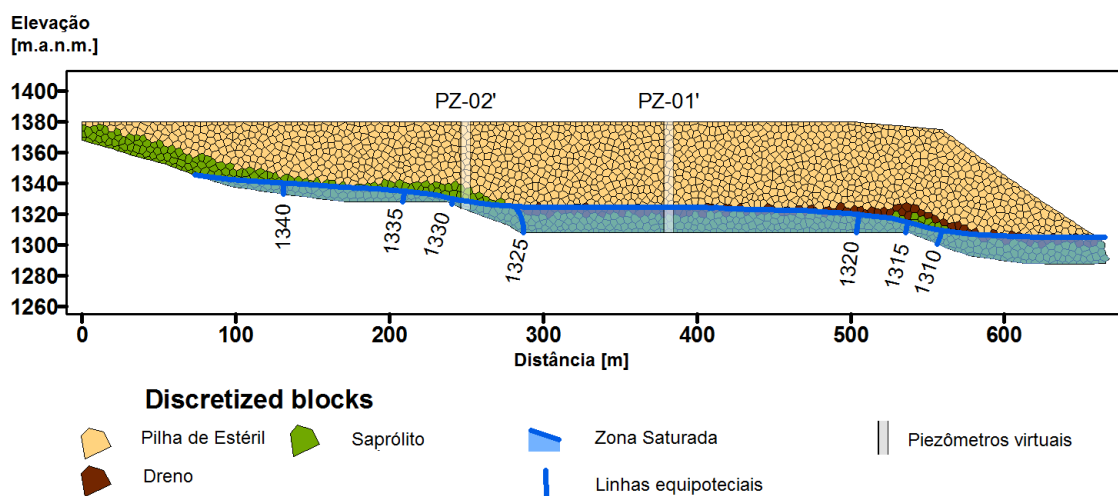


Figura 7: Seção potenciométrica do BF-4

As velocidades e direções de fluxo obtidas na simulação de fluxo são apresentadas em escala logarítmica na Figura 8. Dentro da pilha a velocidade média para a zona vadosa é de aproximadamente 0,54 cm/d enquanto na zona saturada, representada principalmente pelo dreno, velocidades giram entorno de 30 cm/d podendo chegar até a 75 cm/d. No saprólito as velocidades não apresentam um padrão único, tendo diferenças relacionadas à forma do modelo. Duas zonas de velocidades muito baixas são observadas em locais onde se tem o limite do modelo plano. Além da geometria, a zona de dreno possui uma condutividade hidráulica bem maior que a zona saprolítica fazendo da primeira um caminho preferencial e estancando parcialmente a água em porções do saprólito.

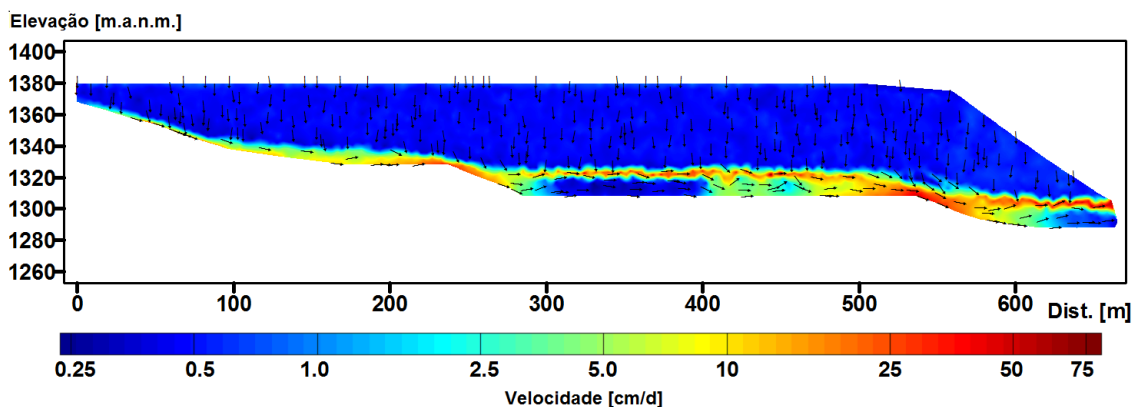


Figura 8: Velocidades e direções de fluxo obtidas no modelo de fluxo

As maiores velocidades no saprólito são observadas em zonas onde o contato entre o saprólito e a rocha fresca, i.e. limite do modelo, é inclinado. Nestas áreas a pilha torna-se não saturada indicando um fluxo do da água subterrânea da pilha para o saprólito.

Considerando a espessura elevada, baixas velocidades e presença de oxigênio na zona vadosa, é evidente o quanto este compartimento é importante para o processo de geração de DAM na pilha de estéril. Uma breve estimativa do tempo de residência na pilha foi realizado considerando um traçador ideal inserido no topo da pilha e entorno de 350 metros na direção “X”. A partir deste ponto tem-se uma zona vadosa na pilha de estéril de aproximadamente 55 metros. Após alcançar a zona saturada percorre-se um trajeto de 315 metros sendo 225 no dreno e o restante no saprólito. A divisão das distâncias pelas respectivas velocidades médias para cada compartimento possibilita o cálculo do tempo de percurso do traçador. O tempo total calculado foi de aproximadamente 34 anos sendo que 83 % ocorre sob condições não saturadas.

O **modelo de transporte reativo** utilizou o modelo de fluxo como base assumindo as condições quasi estacionárias. O processo de calibração se baseou nas análises químicas realizadas na descarga do bota fora. Foram considerados valores simulados no último período de simulação, i.e. 30 anos, referentes ao tempo de vida do depósito. A Figura 9 ilustra a relação entre os valores calculados e os dados reais, onde se pode observar que os valores simulados encontram-se de acordo com os reais ($R=0,9991$) levando em consideração a grande quantidade de variáveis envolvidas nos cálculos.

Valores de pH, cálcio e manganês estão bem próximos do esperado. Ferro e potássio foram superestimados enquanto alumínio, fluoreto e sulfato foram subestimados. A possível causa para valores elevados de potássio é o fato de ter sido considerado como feldspato potássico apenas o mineral ortoclásio, que possui apenas potássio como ânion. Todavia sabe-se que há a presença de outros minerais da mesma classe como nefelina constituída também por sódio e que não foi considerado no modelo. O sulfato apesar de ser medido em altas concentrações é a espécie química que possui maior variação e desvio padrão durante o monitoramento.

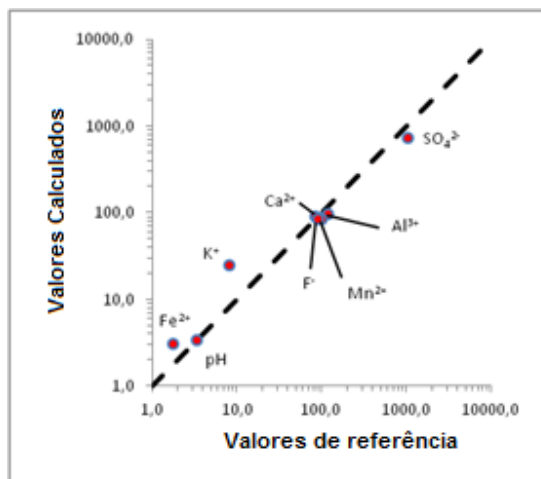


Figura 9: Diagrama Scatter - comparação entre valores calculados e observados

De acordo com os resultados obtidos no último período simulado a distribuição de espécies aquosas dentro da pilha de estéril foi analisada com intuito de compreender a evolução das reações químicas ao longo do fluxo de água subterrâneo.

A distribuição de pH dentro da pilha é apresentada na Figura 10 A. Nota-se que, no topo do depósito, os valores de pH flutuam próximos de 3,3 e indicam uma rápida redução em relação ao valor estabelecido para a condição de contorno. No interior da pilha ocorre uma redução ainda maior até sua base onde se obtém valores por volta de 2,6. Já

na zona saturada o pH é ligeiramente mais elevado, aproximadamente 3,4. Nas zonas de baixa velocidade do saprólito, não ocorre o decréscimo acentuado do pH devido a baixa mistura de águas ácidas e a não presença de pirita neste compartimento aquífero. O mesmo ocorre no início da seção ($0 < X < 50$ m) onde a água infiltrada não possui muito tempo de contato com o material da pilha.

O oxigênio dissolvido no topo da pilha apresenta concentrações próximas à sua solubilidade a 25 °C, temperatura a qual o modelo foi desenvolvido. A concentração diminui com a profundidade (Figura 10 B) devido ao processo de oxidação da pirita e tende a estar ausente na zona saturada. Em alguns pontos onde se tem velocidades altas de fluxo notou-se a presença de oxigênio no saprólito. Embora a pressão parcial deste gás não seja apresentada na figura, ela segue proporcionalmente a concentração de oxigênio dissolvido, variando entre 20% no topo da pilha a 7,5% na base.

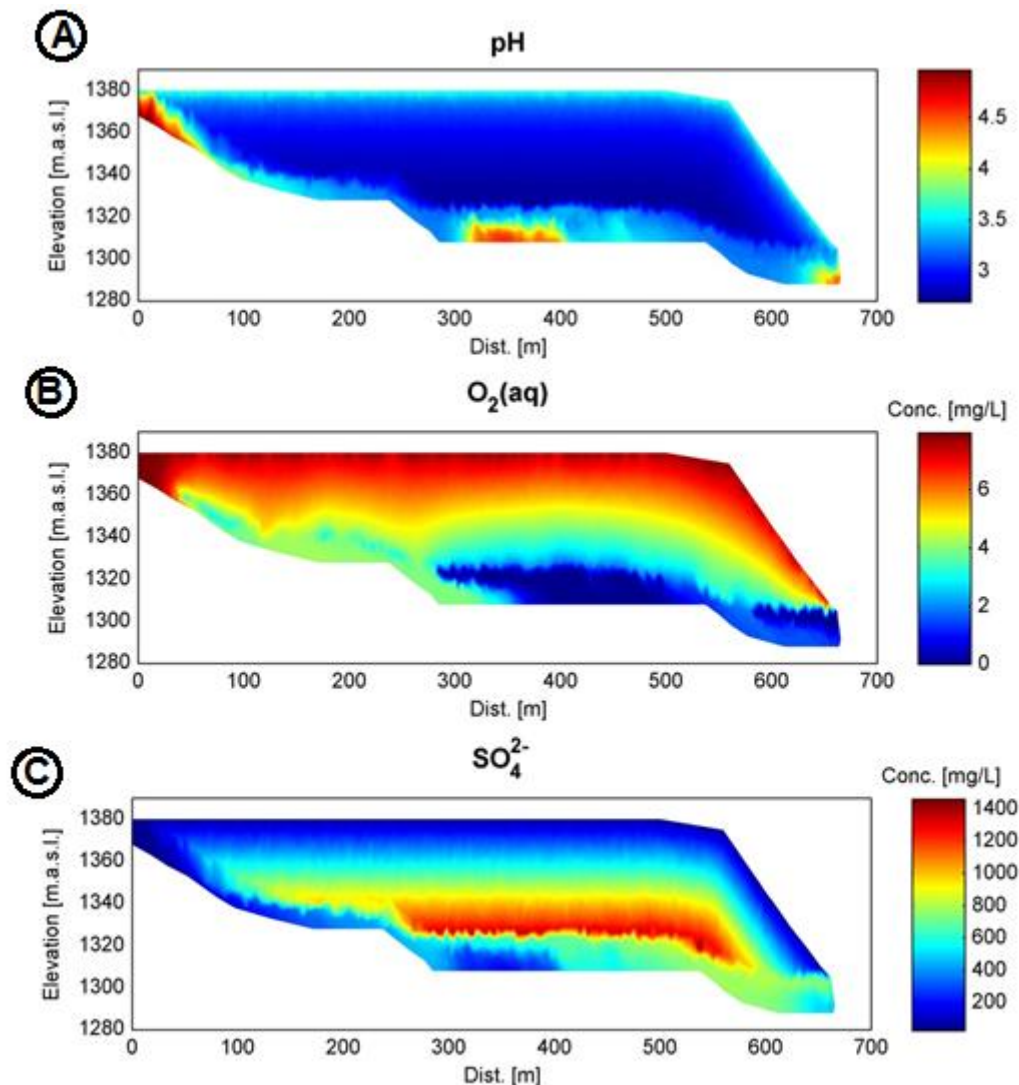


Figura 10: Distribuição dos valores de (A) pH, e concentrações de (B) oxigênio dissolvido e (C) sulfato na pilha para o cenário final de simulação

Sulfato é um produto da oxidação da pirita e, portanto, reflete esse processo. No modelo ele é gerado onde se tem oxigênio dissolvido disponível e é transportado para porções mais jusante da pilha, uma vez que tem participação pequena ou nula em outros processos geoquímicos. Desta forma, a distribuição das concentrações de sulfato (Figura 10 C) diferenciam-se daquelas observadas para oxigênio dissolvido e pH. As maiores concentrações são obtidas na porção central e basal da pilha, cerca de 1400 mg/L. Este valor não alcança o ponto de descarga da pilha devido à mistura de águas do saprólito e zona não saturada da crista.

Como resultado do processo de dissolução e precipitação a composição mineralógica da pilha é afetada. Uma análise entre diferença de abundância mineralógica em fração volumétrica no início e fim da simulação foi executada, no qual valores negativos indicam que houve uma redução do volume do mineral, ou seja houve consumo do mesmo por processos geoquímicos e valores positivos indicam a formação e precipitação de um certo mineral.

A pirita é o principal mineral gerador de drenagem ácida, o que leva à dissolução em taxas mais elevadas de outros minerais. Inicialmente a fração volumétrica do mineral era de 2 % na pilha de estéril e ausente no saprólito. A Figura 11 apresenta a variação de pirita ao longo da simulação e indica uma diferença no conteúdo volumétrico na zona saturada de cerca de $9,3 \times 10^{-5}$ o que indica que cerca de 0,47 % de pirita nesta zona foi consumida, enquanto na zona saturada este valor gira em torno de 0,42 %.

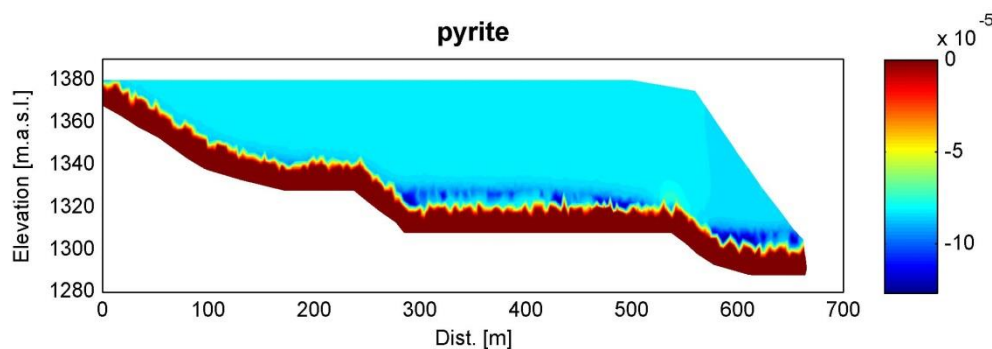


Figura 11: modificações na abundância de pirita em fração volumétrica (relativo a t=0)

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O modelo de transporte reativo desenvolvido para simular a geração de drenagem ácida no Bota Fora 4 na mina Osamu Utsumi foi capaz de reproduzir os processos hidrogeoquímicos que ocorrem dentro da pilha. Valores calculados para carga hidráulica e concentrações aquosas de espécies químicas em pontos de observação ficaram de acordo com os dados de monitoramento.

O código TOUGHREACT se mostrou uma versátil ferramenta para a modelagem de fluxo de saturação variável associado com transporte reativo e capaz de suportar cenários geoquímicos complexos e várias reações cinéticas.

O modelo de fluxo indicou que apenas uma pequena parte da pilha de estéril está sob condições saturadas. A carga hidráulica e velocidades são bastante influenciadas pela geometria do domínio definido. Velocidades médias na zona vadosa giram em torno de 0,5 cm/d e na zona saturada 27 cm/d, estando estas de acordo com estudos anteriormente desenvolvidos no local (Franklin, 2007). As baixas velocidades e elevada espessura da zona não saturada indicam a importância de se modelar a zona vadosa que possui papel extremamente importante no processo de DAM.

As direções de fluxo e balanço d'água determinaram que a mistura entre água do saprólito e da pilha pode ocorrer em diversos locais, mostrando a importância de se considerar a camada de alteração no modelo, uma vez que tal compartimento é afetado por águas ácidas. A presença de poços de monitoramento no manto de alteração com concentração alta de contaminantes a jusante da pilha colabora com a inclusão deste compartimento hidrogeológico no modelo.

As principais espécies não reativas envolvidas no processo de DAM no site (sulfato, ferro, alumínio, potássio, fluoreto, cálcio e manganês) foram considerados no modelo e concentrações razoáveis foram obtidas como resultado. Durante o processo de calibração notou-se que algumas espécies, que inicialmente eram consideradas como não interferentes na concentração de outras, se mostraram com potencial de influenciar. Um exemplo é relativo à concentração de cálcio e fluoreto que no modelo são derivadas apenas pela dissolução da fluorita e mesmo não tendo

uma relação direta com minerais secundários influencia o pH provavelmente pela formação de complexos aquosos como $\text{CaSO}_{4(\text{aq})}$ e este por sua vez influencia no processo de drenagem ácida.

Uma análise temporal das concentrações aquosas indicou que a maior parte das espécies químicas apresentou um rápido incremento nos primeiros anos do modelo, seguidos por um aumento mais modesto no final da simulação colaborando com o fato que os processos geoquímicos não alcançaram estado quasi estacionário ainda. O aumento das concentrações está de acordo com os resultados obtidos por Castro, et al. (2006), todavia o modelo não foi calibrado temporalmente.

A análise de variação da abundância entre o início e o final da simulação indicou que menos de 0,5 % do montante inicial de pirita foi oxidado indicando que o processo de DAM no bota fora possui potencial para ocorrer durante um longo tempo.

Resultados obtidos no modelo podem ser aprimorados com modificações futuras como:

- Inclusão de espécies aquosas e minerais de urânio no banco de dados e modelagem geoquímica, uma vez que este elemento constitui-se um poluente de extrema importância para o site;
- Estimativa de taxas cinéticas específicas através de modelagem inversa com intuito de obter parâmetros otimizados em relação à calibração manual;
- Calibração do modelo considerando variações temporais nas concentrações de espécies químicas;
- Consideração de regime transiente para o fluxo uma vez que foi observado por Castro, et al. (2006) que há uma relação entre a vazão de descarga e concentração de espécies aquosas;
- Implementação do modelo em três dimensões obtendo um cenário mais completo para o site;
- Desenvolver análise de sensibilidade para verificar a confiança dos valores calculados e interferência entre espécies envolvidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Akcil, A., & Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14, 1139e1145.
- Castro, E., & Loureiro, C. O. (2006). Comportamento da concentração de espécies dissolvidas em drenagem ácida. *XIV Groundwater Brazilian Congress*. São Paulo: ABAS.
- Cirpka, O. A. (2012). *Course Notes Quantitative Hydrogeology*. Tübingen: Universität Tübingen.
- Egiebor, N. O., & Oni, B. (5 de 22 de 2007). Acid rock drainage formation and treatment: a review. *Asia Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2, pp. 47-62.
- Franklin, M. R. (2007). *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*. Rio de Janeiro: UFRJ.
- Golder Associates. (2012). *Plano de Recuperação de Áreas Degradadas - INB UTM Caldas*. Technical Report, Belo Horizonte.
- INAP. (2009). *Global Acid Rock Drainage Guide (GARD Guide)*. (International Network for Acid Prevention) Acesso em 15 de 01 de 2013, disponível em Global Acid Rock Drainage Guide (GARD Guide): <http://www.gardguide.com/>
- Lara, L., Artaxo, P., Martinelli, L., Victoria, R., Camargo, P., Krusche, A., . . . M.V., B. (2001). Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. *Atmospheric Environment*, 35, pp. 4937–4945.
- Leite, J. D. (2010). *Previsão de drenagem ácida por meio de testes estáticos do material do Bota Fora 4 da mina Osamu Utsumi - Caldas/MG*. Ouro Preto: UFOP.
- Lu, C. (2009). *Reactive transport models in nuclear waste disposal and acid mine drainage*. La Coruña: University of La Coruña.
- McLemore, V. T., Fakhimi, A., van Zyl, D., Ayakwah, G. F., Anim, K., Ennin, F. F., . . . C. Viterbo, V. (2009). *Literature review of other rock piles: characterization, weathering, and stability*. New Mexico Bureau of Geology and Mineral Resources.
- Mello, J. W., Dias, L. E., Daniel, A. M., Abrahão, W. A., Deschamps, E., & Schaefer, C. E. (2006). Preliminary evaluation of acid mine drainage in Minas Gerais State, Brazil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 30(2).

- Nayak, B. B., Mishra, K. G., & Paramguru, R. K. (1999). Kinetics and mechanism of MnO₂ dissolution in H₂SO₄ in the presence of pyrite. *Journal of applied electrochemistry*, 29, pp. 191-200.
- Pruess, K., Oldenburg, C., & Moridis, G. (1999). *TOUGH2 User's Guide, Version 2*. Berkeley: Lawrence Berkeley National Laboratory.
- USGS. (2004). *A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling*. Menlo Park, CA: USGS.
- Xu, T. (2000). Modeling of pyrite oxidation in saturated and unsaturated subsurface flow systems. *Transport in Porous media*, 25-56.
- Xu, T., Sonnenthal, E. S., & Pruess, k. (2004). *TOUGHREACT Users` guide: A simulation program for non-isothermal multiphase reactive geochemical transport in variably saturated geologic media*. Berkley: Lawrence Berkeley National Laboratory.
- Xu, T., Sonnenthal, E., Spycher, N., Zhang, G., Zheng, L., & Pruess, K. (2012). TOUGHREACT: A simulation program for subsurface reactive chemical transport under non-isothermal multiphase flow conditions. In: F. Zhang, G.-T. Yeh, & J. C. Parker, *Groundwater reactive transport models* (pp. 74-95). Bentham Science.