

Origem e *background* da anomalia de bário nas águas subterrâneas do Complexo Alcalino Carbonatítico do Barreiro – Araxá – MG

Origin and background of the barium anomaly in the groundwater of the Barreiro's Alkaline-Carbonatite Complex – Araxá – MG

Tiago Antônio Torres Gomes¹ , Ana Elisa Silva de Abreu¹ 

¹Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Araxá, MG, Brasil. E-mails: tiagotg30@gmail.com, aeabreu@unicamp.br

Como citar: Gomes, T. A. T., & Abreu, A. E. S. (2025). Origem e *background* da anomalia de bário nas águas subterrâneas do Complexo Alcalino Carbonatítico do Barreiro – Araxá – MG. *Revista de Gestão de Água da América Latina*, 22, e10. <https://doi.org/10.21168/reg.v22e10>

RESUMO: Os valores anômalos de bário nas águas subterrâneas do Complexo Alcalino Carbonatítico do Barreiro (CACB), localizado no município de Araxá, na Província Ígnea do Alto Paranaíba, têm sido objeto de estudo desde o início da década de 1980, quando este elemento foi detectado dissolvido nas águas subterrâneas em concentrações elevadas. O objetivo deste trabalho é investigar as possíveis origens e quais são os teores que podem ser considerados naturais para o bário no CACB. A metodologia utilizada baseou-se na análise estatística das análises hidroquímicas de poços de monitoramento, para a determinação do *background*, bem como análises geoquímicas de solubilidade, MEV e DRX nos solos argilosos, para a estimativa da origem do bário, além do tratamento estatístico de concentrações de bário em amostras de solo coletadas. Os resultados das análises de DRX das coberturas lateríticas não detectaram minerais de bário, apesar das análises químicas semiquantitativas das amostras destas coberturas apresentarem teores significativos do elemento. As análises geoquímicas de solubilidade do bário no solo apresentam valores que podem chegar a 16 mg/L. Esta condição indica que o bário, provavelmente, encontra-se na forma de íons livres (Ba^{2+}), adsorvidos nos argilominerais e nos óxido-hidróxidos de ferro, que constituem os materiais de capeamento do domo alcalino, sendo mobilizados a partir da recarga e transportados até a zona saturada. A análise estatística dos resultados das concentrações de bário na água subterrânea demonstra que o valor de 5,52 mg/L pode ser adotado como uma referência aplicável para os teores do *background* de bário nas águas subterrâneas do CACB. O uso das águas subterrâneas do interior do domo deve ser avaliado com cautela ao consumo humano e à recreação, uma vez que, os valores máximos permitidos de 0,7 e 1,0 mg/L, respectivamente, são inferiores ao valor do *background* definido.

Palavras-chave: Hidrogeoquímica; Solubilidade; Difração de Raios-X; Adsorção.

ABSTRACT: The anomalous barium values in the groundwater of the Barreiro's Carbonatite-Alkaline Complex (BACC), located in the municipality of Araxá, within the Alto Paranaíba Igneous Province, have been the subject of study since the early 1980s, when this element was first detected in elevated concentrations in groundwater. This study aims to investigate the possible sources and determine the natural background levels of barium in the BACC. The methodology was based on statistical analysis of hydrochemical data from monitoring wells to establish background levels, as well as geochemical solubility analyses, SEM, and XRD of clayey soils to estimate the origin of barium. Additionally, statistical treatment was applied to barium concentrations in collected soil samples. X-Ray Diffraction analyses of lateritic covers did not detect barium-bearing minerals, despite semi-quantitative chemical analyses of these covers indicating significant levels of the element. Geochemical solubility analyses of barium in soil revealed concentrations reaching up to 16 mg/L. This condition suggests that barium is likely present as free ions (Ba^{2+}), adsorbed onto clay minerals and iron oxide-hydroxides that constitute the overburden materials of the alkaline dome, being mobilized from recharge areas and transported to the saturated zone. Statistical analysis of barium concentrations in groundwater indicates that a value of 5.52 mg/L can be adopted as a reference for the natural background level of barium in BACC groundwater. The use of groundwater of the dome should be cautiously evaluated for human consumption and recreational purposes, as the maximum permissible limits of 0.7 and 1.0 mg/L, respectively, are lower than the defined background value.

Keywords: Hydrogeochemistry; Solubility; X-Ray Diffraction; Adsorption.

Recebido: Fevereiro 14, 2025. Revisado: Abril 28, 2025. Aceito: Maio 31, 2025.



Este é um artigo publicado em acesso aberto (*Open Access*) sob a licença *Creative Commons Attribution* (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), que permite uso, distribuição e reprodução em qualquer meio, sem restrições desde que o trabalho original seja corretamente citado.

INTRODUÇÃO

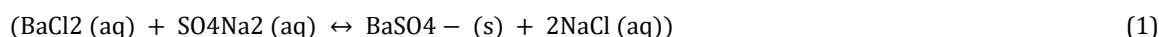
O entendimento das características químicas da água subterrânea possui uma indiscutível importância, caso se decida fazer uso deste recurso, seja para o consumo humano, seja para o uso industrial ou para o agronegócio. Diante deste contexto, determinar os teores naturais e a origem de substâncias químicas de interesse (SQI's) nas águas subterrâneas, torna-se um trabalho básico de investigação, sobretudo em ambientes geológicos que propiciam a concentração anômala de certos elementos químicos, relacionada a tipos específicos de depósitos minerais, seja de forma natural ou mesmo antrópica.

O bário é um metal alcalino, pertencente ao grupo 2 da tabela periódica. Segundo Kravchenko et al. (2014), a população mundial vem sendo exposta a altas concentrações de bário, devido ao seu uso em diversas aplicações industriais, como por exemplo nas indústrias de óleo e gás, fluidos de perfuração, vidro, papel, explosivos, sabão e inseticidas. O bário é tóxico para a biota a partir de certas concentrações (Lamb et al., 2013; Mohammed & Ismail, 2017) e, em humanos, concentrações acima de 2 mg/L podem causar problemas gastrointestinais e fraqueza muscular (Brenniman et al., 1979). Os ecossistemas aquáticos podem receber bário de Ba^{2+} , $BaSO_4$, $BaCO_3$, $BaOH^+$, $BaNO_3$, BaF^- , $BaCl^+$, $BaB(OH)_4^+$, and $Ba(CH_3COO)_2$ (McGrath et al., 1989; Merkel et al., 2005; Dupré et al., 1996; Frančišković-Bilinski et al., 2007) e o risco de bioacumulação e bioconcentração pode ocorrer ao longo da cadeia alimentar (Jabłońska et al., 2016).

A Organização Mundial de Saúde (World Health Organization, 2011) trata o bário como um elemento químico contaminante e recomenda que valores superiores a 0,7 mg/L não são aceitáveis em água potável. No Brasil, a Resolução CONAMA 396, de 3 de abril de 2008, também preconiza os Valores Máximos Permitidos (VMP) de 0,7 mg/L para o consumo humano e 1,0 mg/L para recreação. Na Decisão de Diretoria nº 125/2021/E, de 9 de dezembro de 2021 a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), atualiza os Valores de Referência de Qualidade (VRQ) para solos e águas subterrâneas que, para o bário, são de 75 mg/kg e 0,7 mg/L, respectivamente.

O Complexo Alcalino Carbonatítico do Barreiro (CACB) integra uma série de intrusões alcalinas que formam a Província Ígnea do Alto Paranaíba, com importantes jazidas de fosfato e nióbio, que vêm sendo explotadas desde a década de 1970. É importante ressaltar que estes complexos vêm sendo estudados nos últimos 50 anos com foco na gênese, geoquímica e economicidade, mas os trabalhos voltados para a sua caracterização hidrogeológica são escassos, tanto no Brasil, como em outros países. Quando existentes, os estudos, apresentam uma abordagem local, desconectada do seu entorno, de forma restrita às empresas de mineração, dada a necessidade de rebaixamento do nível de água subterrânea, como condição para a continuidade da lavra a longo prazo (Raposo & Pereira, 2019). Exceção a esta afirmação é o trabalho de Gomes (2017), que estudou a hidrogeologia do CACB e propôs um modelo hidrogeológico conceitual e numérico para a região. A alta salinidade das águas do CACB é conhecida desde o início do Séc. XIX. Em seu livro, Viagem às Nascentes do Rio São Francisco, de 1847, o naturalista francês Auguste de Saint-Hilaire escreve: "Numa encosta suave da planície, fica situado o Arraial de Araxá. Depois de ter caminhado mais de uma légua por uma trilha bem batida, cheguei finalmente ao Barreiro, de propriedade pública, onde se encontram as águas minerais. Num raio de dez léguas, os fazendeiros da região levam até ali o seu gado, em dia certo, marcado pelo juiz, para beber a água que substitui o sal."

No CACB os teores anômalos de bário foram detectados no início da década de 1980, após análises de água do lago da Barragem B4, que recebia os efluentes do processo de concentração do minério de nióbio, ou seja, a calcinação do pirocloro ($BaNb_2O_5$) com cloreto de cálcio, dando origem ao cloreto de bário, que é um sal altamente solúvel (Viana et al., 1998). Iniciaram-se então os trabalhos de monitoramento e mitigação da anomalia por parte da empresa mineradora, a partir de um convênio com o governo do Estado, denominado Pró-Araxá. A ação principal deste convênio consistiu em implantar uma barreira reativa, por meio da injeção de uma solução de sulfato de sódio em poços localizados nas imediações da pluma de contaminação de bário, com vistas a promover a sua neutralização e a precipitação em sulfato de bário, conforme a reação (1):



Esta operação foi eficiente até o ano de 2020, o que manteve o limite da pluma restrito às imediações da barragem. Após as simulações de transporte reativo realizadas em modelo numérico proposto por Gomes (2017), optou-se por descontinuar a injeção de sulfato e aprimorar o processo por meio do bombeamento e tratamento *ex situ*.

Na porção oeste do CACB existe um curso d'água cuja toponímia é "córrego da Baritina", já bastante antropizado pelas atividades de extração do minério de fosfato na Mina do Barreiro. Esta denominação indica a presença de bário nas águas, mesmo antes do início das atividades de mineração. Mas, a determinação do teor da anomalia geoquímica histórica (*background*) teve poucos estudos orientados a determinarem este valor. Além disso, estudos que tratem das possíveis origens do bário nas águas subterrâneas dos complexos alcalinos da Região do Alto Paranaíba são inexistentes.

A presença de anomalias de bário em águas subterrâneas e superficiais é relatada em diversos trabalhos como Lu et al. (2018), que estudaram as concentrações de bário em águas superficiais em minas deste elemento na província de Guizhou, no sudoeste da China. Os resultados mostram uma dispersão regional da contaminação por este elemento, cuja concentração chegou a 0,48 mg/L, com média de 0,12 mg/L, o que excede o VRQ informado pelo Ministério de Proteção Ambiental da China, que é de 0,1 mg/L. A modelagem geoquímica, realizada neste trabalho mostra que o bário tem origem em Ba^{2+} , $BaHCO_3$, $BaCO_3$, and $BaOH^+$, cuja dispersão está condicionada por valores de pH e carbono orgânico total (COT), relacionada às atividades de mineração. Uma anomalia de bário com um teor máximo de 6,37 mg/L foi também reportada por Mokrik et al. (2009) em um sistema aquífero no norte da Estônia. Estes autores afirmam que, no caso de baixos teores de sulfato na água (< 3,0 mg/L) os teores de bário podem ser maiores do que 2,0 mg/L e que a possível fonte da contaminação é o Ba^{2+} adsorvido em argilas sobrepostas ao sistema aquífero. No Brasil, a ocorrência de bário com valores acima do limite de potabilidade foi reportada em poços de abastecimento público, localizados no Sistema Aquífero Bauru (aquíferos Marília e Adamantina), no município de Gália (Tavares et al., 2015). Amostras tomadas durante um teste de bombeamento, mostraram teores de até 1,6 mg/L de bário. Os resultados do índice de saturação obtido por estes autores indicaram que a dissolução da calcita, presente na cimentação do aquífero Marília, pode ser a origem da anomalia de bário na área de estudo.

Considerando o contexto exposto, este trabalho teve o objetivo definir qual é a máxima concentração de bário que pode ser considerada como natural nas águas subterrâneas do CACB, além de determinar as prováveis fontes ou processos que condicionam a anomalia.

CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

Localização e Acesso

O Complexo Alcalino Carbonatítico do Barreiro está localizado na região oeste de Minas Gerais, no município de Araxá. A área de estudo pode ser acessada pela BR-262, que liga Belo Horizonte à Uberaba, passando pelo município de Araxá. Esta via cruza a região no sentido Leste-Oeste (Figura 1). O complexo minero-metalúrgico está localizado ao sul do centro urbano, a uma distância de 11 quilômetros e pode ser acessado pela rodovia MG-428, que liga a cidade de Araxá à fronteira com o Estado de São Paulo, onde se localiza a cidade de Rifaina.

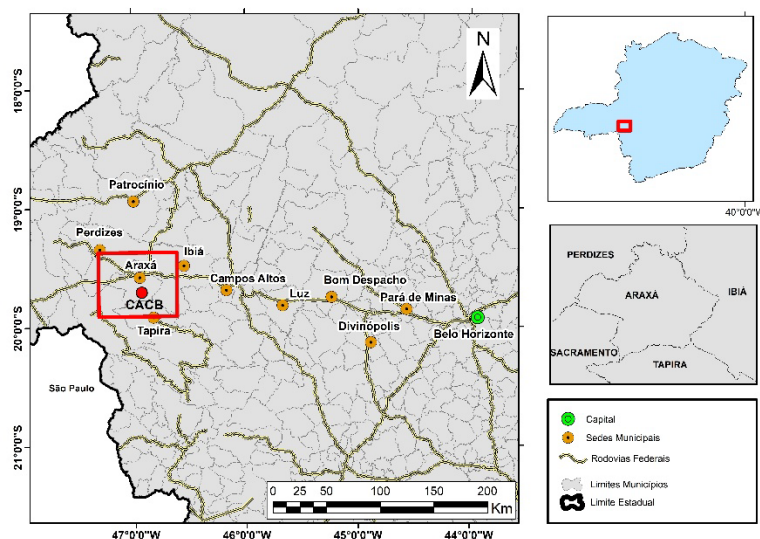


Figura 1 – Mapa de localização da área de estudo

Aspectos geológicos

A área de estudo integra uma série de intrusões alcalinas localizadas no setor meridional da Faixa de dobramentos Brasília, que se estende por mais de 1.000 km na direção norte-sul, pelos estados de Minas Gerais, Goiás, Tocantins e Distrito Federal (Almeida, 1967). A Província Ígnea do Alto Paranaíba (Gibson et al., 1995) possui idade neocretácea. A ascensão de grande volume de magma nesta região está relacionada, segundo Toyoda et al. (1994), Bizzi et al. (1995), Gibson et al. (1995) e Thompson et al. (1998), ao impacto de plumas mantélicas subcontinentais, como a pluma de Tristão da Cunha, que fundiu porções mais ricas em potássio na base da crosta litosférica (Gibson et al., 1997). O CACB é composto por rochas ígneas de idades que variam entre 77 e 97 Ma, formadas a partir de um magmatismo policíclico de rochas com caráter ultrabásico e posteriores eventos de magmas carbonatíticos. Possui forma circular, com cerca de 5 km de diâmetro (Figura 2), cuja porção central é composta por um núcleo flogopitítico, rico em magnetita e circundado por um halo exterior, de rochas carbonatíticas de composição, principalmente, calcítica e dolomítica (Biondi & Braga, 2022). Em relação à gênese do complexo, Biondi & Braga (2022) propuseram um novo modelo, dando conta de que, em detrimento apenas à intrusão de magmas ultramáficos e carbonatíticos, proposta por Issa Filho et al. (1984), houve extrusão de magma, evidenciada pelo mapeamento de tufos vulcânicos expostos nas cavas de mineração. A alteração da rocha carbonatítica ao longo de 77 Ma, formou um espesso manto de intemperismo, devido à circulação de águas meteóricas e soluções sulfurosas, ao longo do fraturamento no material rochoso (Figura 3). Esse processo de intemperismo formou reservas de minérios de nióbio, a partir do enriquecimento supergênico, uma vez que os carbonatos foram lixiviados (remoção de CaO e MgO) e o pirocloro concentrou-se relativamente à massa que foi removida do sistema.

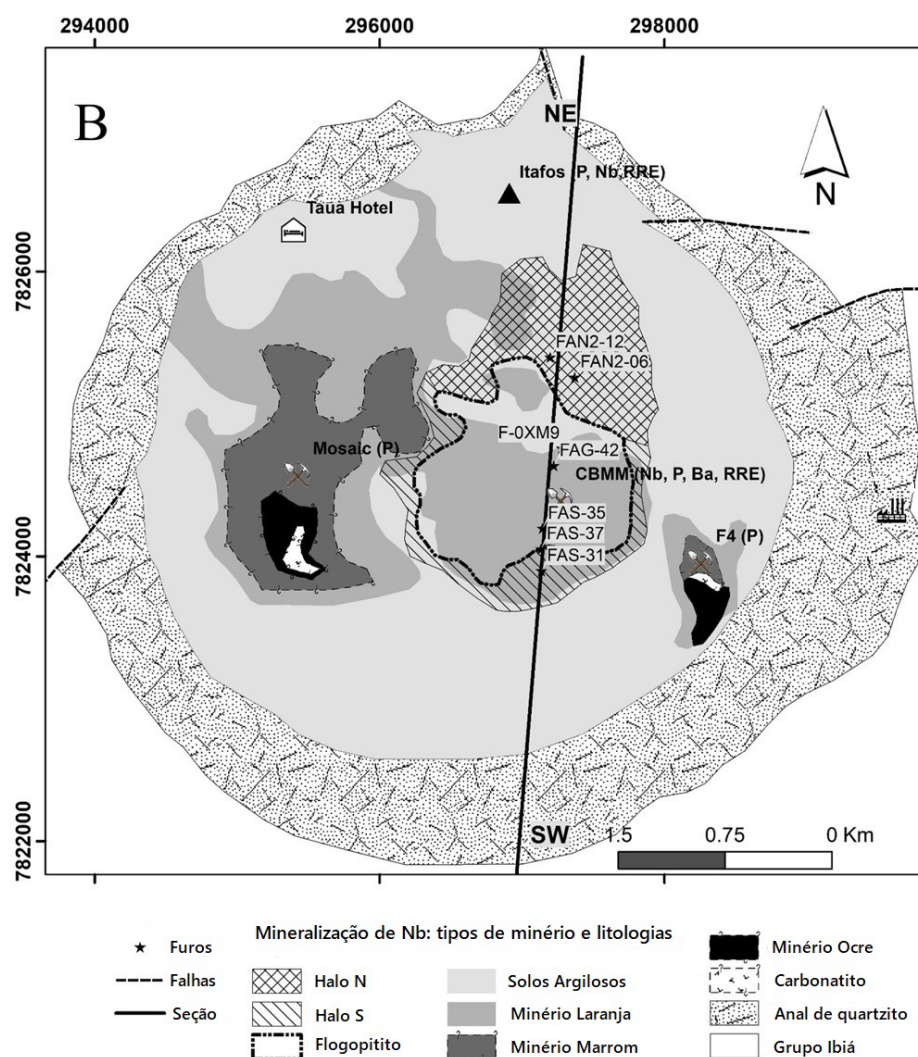


Figura 2 - Mapa Geológico do Complexo Alcalino Carbonatítico do Barreiro. Modificado de Biondi & Braga (2022)

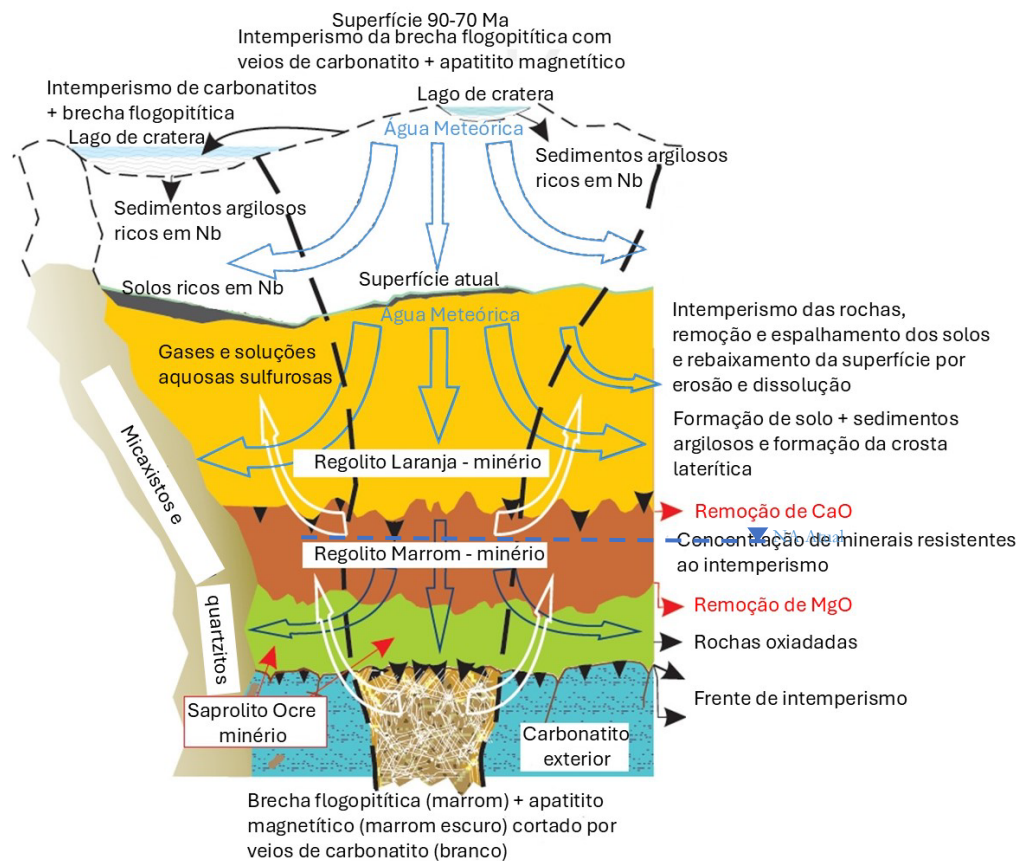


Figura 3 - Modelo genético esquemático. do CACB. Modificado de Biondi & Braga (2022). Posicionamento dos corpos de minério e fluxo de água meteórica (setas azuis) e soluções sulfurosas (setas brancas).

Segundo Issa Filho et al. (2001), a composição mineralógica do minério residual possui altas quantidades de minerais de Fe e Ba (83%) (Tabela 1). No caso do Fe, estes minerais estão na forma de óxidos e hidróxidos, como é o caso da Limonita, Goethita e Magnetita. O bário, em sua grande maioria, está na forma de sulfato (barita). Este mineral é comum tanto na rocha fresca, como no manto de intemperismo. Neste último, Biondi & Braga (2022) informam que a barita ocorre tanto disseminada, quanto em veios, neoformada, durante o processo de alteração.

Tabela 1 – Composição mineralógica média dos materiais residuais do CACB

Mineral	Fórmula Química	Proporção (%)
Bariopirocloro	Ba (Nb ₂ O ₅)OH	4
Limonita, Goethita	FeO(OH)	36
Barita	BaSO ₄	20
Magnetita	Fe ₃ O ₄	16
Gorceixita	BaAl ₃ (PO ₄)(PO ₃ OH)(OH) ₆	6
Monazita	(Ce,La,Nd,Th)PO ₄	4
Ilmenita	FeTiO ₃	5
Quartzo	SiO ₂	4
Outros	-	5

Fonte: Issa Filho et al. (2001)

A cobertura argilosa, que é o objeto de estudos de caracterização neste trabalho, está relacionada, segundo Biondi & Braga (2022), à deposição de sedimentos argilosos em lagos de cratera, que se formaram após o final do evento magmático. Estes solos argilosos são compostos, principalmente, por óxidos e hidróxidos de ferro e caulinita (localmente denominados como argila vermelha e argila amarela).

Aspectos hidrogeológicos

A água subterrânea do interior do domo, onde ocorre o manto de alteração, flui predominantemente de SE para NW, ou seja, desde a área de maior elevação topográfica, ao sul, em direção às nascentes e drenagens superficiais que ocorrem ao norte (Raposo, 2011; Gomes, 2017)..

O anel de quartzitos fenitizados, que circunda o CACB, é uma zona relativamente mais elevada e, por isso, atua como um divisor de fluxo das águas superficiais e subterrâneas. Desta forma, a água proveniente de recarga na parte mais externa do anel flui preferencialmente, no meio subterrâneo, para fora do domo formado pelo CACB.

As seguintes unidades hidroestratigráficas foram definidas por Gomes (2017) na área de estudo: 1) Um horizonte de solo argiloso de coloração avermelhada (latossolo) na superfície. Trata-se de um aquífero, argiloso a pouco siltoso; 2) Uma camada de Alteritos mineralizados ao nióbio, que são produto da alteração do carbonatito, apresentando-se siltoso, pouco argiloso, com intercalações muito arenosas. Trata-se do principal aquífero devido aos pacotes arenosos; 3) Saprolito de cor verde, micáceo, argiloso. comporta-se como um aquífero que ocorre logo acima da rocha sã e possui poucos metros de espessura; 4) A Rocha Carbonatítica apresenta-se fraturada, formando um aquífero fissural; 5) circundando o complexo encontra-se um anel de quartzitos fenitizados, que é um horizonte arenoso. É um aquífero livre, que funciona como uma importante zona de recarga. 6) as rochas encaixantes são xistos alterados da Formação Rio Verde (Grupo Ibiá). 7) Quartzitos e xistos não alterados. São aquíferos fissurais, que estão associados a sistemas de falhas e fraturas de grande profundidade.

De acordo com Gomes (2017), que se baseou em análises hidrogeoquímicas, as águas subterrâneas são classificadas em três fácies hidroquímicas na área de estudo: 1) águas bicarbonatadas cálcicas, localizadas no interior do CACB ou caracterizadas pelas águas de surgências localizadas neste domínio; 2) águas bicarbonatadas mistas, exteriores ao CACB, representadas pelas surgências posicionadas nas rochas encaixantes e 3) águas bicarbonatadas cálcicas e mistas, localizadas no anel de quartzitos fenitizados, com maiores teores de HCO_3 do que as demais.

METODOLOGIA

Solos

Concentrações de bário solúvel nos solos

Realizou-se uma análise exploratória no banco de dados geoquímico disponível, com o objetivo de se avaliar os resultados da determinação de bário solúvel em amostras de solo. O banco de dados conta com os resultados de 2193 análises. As amostras foram coletadas em furos de sonda, realizados com trado mecanizado e chegaram a uma profundidade máxima de 10 metros. A localização das amostras é apresentada na Figura 4. Todos os resultados de análise de bário solúvel foram obtidos após as etapas de preparação de amostras, a partir da homogeneização e quarteamento das amostras geradas na perfuração, com massa aproximada de 50 kg, até a obtenção de uma alíquota de 250 g, seguindo procedimento interno de preparação das amostras.

Análises do bário solúvel nas argilas

As análises para a obtenção dos teores de Ba^{2+} , nas coberturas argilosas obedeceu ao procedimento constante na ABNT NBR 10006 – Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos, que consistiu nos seguintes passos: a) secar a amostra a uma temperatura de 42 °C em uma estufa de circulação forçada, determinando-se o teor de umidade; b) Acondicionar a amostra de 250 g (base seca) em um frasco de 1500 mL; c) Adicionar 1.000 mL de água destilada, deionizada e agitar em centrífuga a baixas velocidades por cinco minutos; d) Depois de cobrir o frasco com um filme de PVC, deixar a amostra em repouso por sete dias, em temperatura controlada (até 25 °C); e) após este período de repouso filtrar a solução em aparelho de filtração, com a aplicação de uma membrana filtrante de 0,45 µm de abertura (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004). O filtrado obtido é o extrato solubilizado; f) Analisar o bário solúvel na alíquota do extrato solubilizado pela técnica *Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry* (ICP-MS).

Caracterização das fases mineralógicas

Esta caracterização teve como objetivo determinar a que fases os íons de bário solúvel pertencem, ou estão associados. Para tanto realizou-se a identificação das fases minerais que fazem parte das argilas, bem como a semiquantificação dos teores, via *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS). As análises foram realizadas em três amostras: uma de argila vermelha (AM-01) e duas de argila amarela (AM-02 e AM-03), tomadas na porção sul da cava de mineração (Figura 4).

Amostragem e preparação de amostras

Foram tomadas três amostras, de aproximadamente 2 kg, na região sul da cava de mineração de nióbio (Figura 4). A localização das amostras foi definida com base nas exposições de solos argilosos, realizadas no decorrer do decapeamento para a lavra do minério de nióbio. Essas amostras foram encaminhadas ao laboratório de preparação física para a obtenção das alíquotas, que foram enviadas ao laboratório de microscopia. Inicialmente, as amostras foram secadas em estufa por 2 horas. Posteriormente, foram classificadas em peneira de 8 mm. A massa passante nesta peneira foi homogeneizada e quarteada em quarteador *Jones* até a obtenção de duas alíquotas, ambas com 500 g. Uma amostra foi encaminhada para a microscopia e a outra para a análise de Difração de Raios-X (DRX).

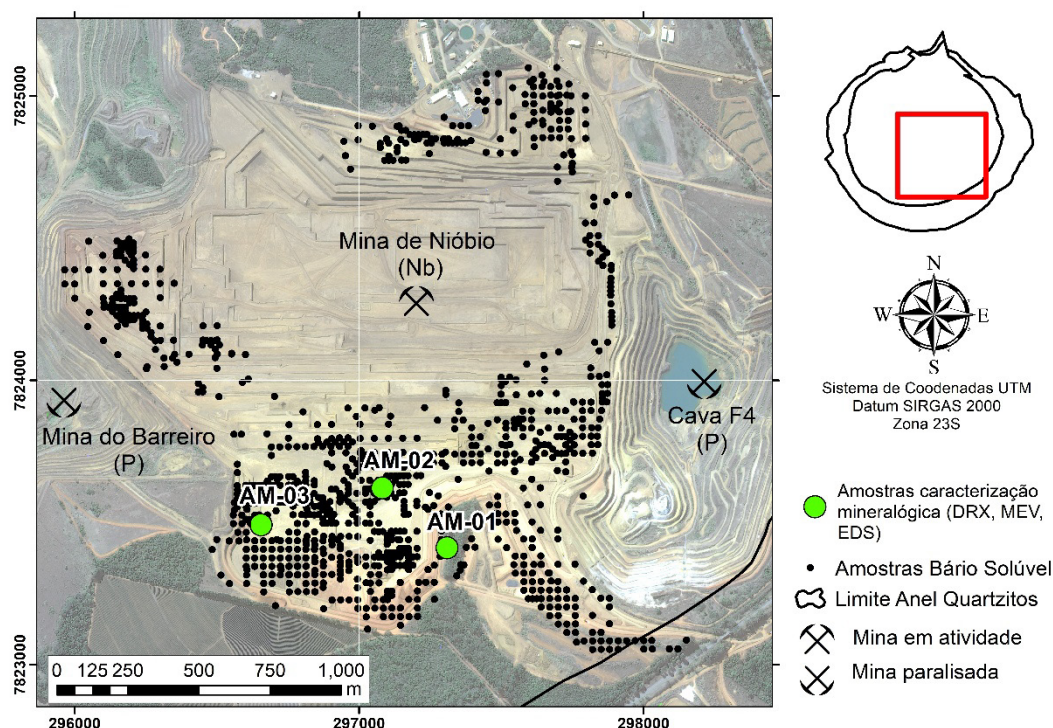


Figura 4 – Localização das amostras de caracterização das coberturas argilosas

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises microestruturais e semiquantitativas, utilizadas para caracterizar as amostras de argila, foram realizadas da seguinte forma: após a homogeneização da amostra, uma pequena quantidade foi depositada sobre uma pasta de carbono e seca à temperatura ambiente. As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura, modelo *QUANTA 450*, produzido pela *FEI COMPANY™*, acoplado a um sistema *Energy Dispersive X-Ray* (EDX) da *EDAX-AMETEK™*. As análises foram feitas utilizando uma voltagem de aceleração dos elétrons de 25 kV e uma distância de trabalho na faixa de 10 a 12 mm. As análises no modo *Scanning transmission electron microscopy* (STEM) foram realizados no microscópio *Sigma 300* da empresa Zeiss. Foram obtidas micrografias através do Detector de Elétrons Secundários (SE) e Elétrons Retroespalhados (BSE). O SE apresenta melhor o relevo da amostra enquanto o BSE gera imagens em função do número atômico (composição química), no qual os contrastes de cinza correspondem as diferentes fases.

Difração de Raios-X (DRX)

As amostras de argila foram homogeneizadas e posteriormente pulverizadas em pistilo de ágata, até a obtenção da granulometria ideal para a análise. Foram coletadas alíquotas, as quais foram prensadas em um porta-amostras do tipo vazado, utilizando-se o método de montagem *back loading*. As análises de difração de raios-x foram efetuadas pelo método do pó, em um difratômetro *D8 Advance*, da marca *Bruker*, operando com radiação de $\text{CuK}\alpha$ e detector *Lynxeye XE* sensível à posição. A coleta dos difratogramas foi realizada no intervalo de 10° a 70° , com um número total de 3080 Steps, sendo o *Time/Step* de 0,4 segundos e o incremento utilizado de $0,02^\circ$. A identificação de fases cristalinas foi realizada por comparação dos difratogramas com o banco de dados PDF2 do ICDD (*International Center for Diffraction Data*) usando o software *DiffraEva* e quantificação, pelo método de Rietveld.

Águas subterrâneas

Análise das concentrações de bário nas águas subterrâneas

A avaliação do teor de Ba dissolvido nas águas subterrâneas seguiu uma metodologia de base estatística, sobre o conjunto de dados de monitoramento, para a determinação probabilística das concentrações de *background*. As avaliações foram realizadas com base nas diretrizes propostas pela U.S. Environmental Protection Agency (1989, 2009), conforme mostrado no fluxograma da Figura 5.

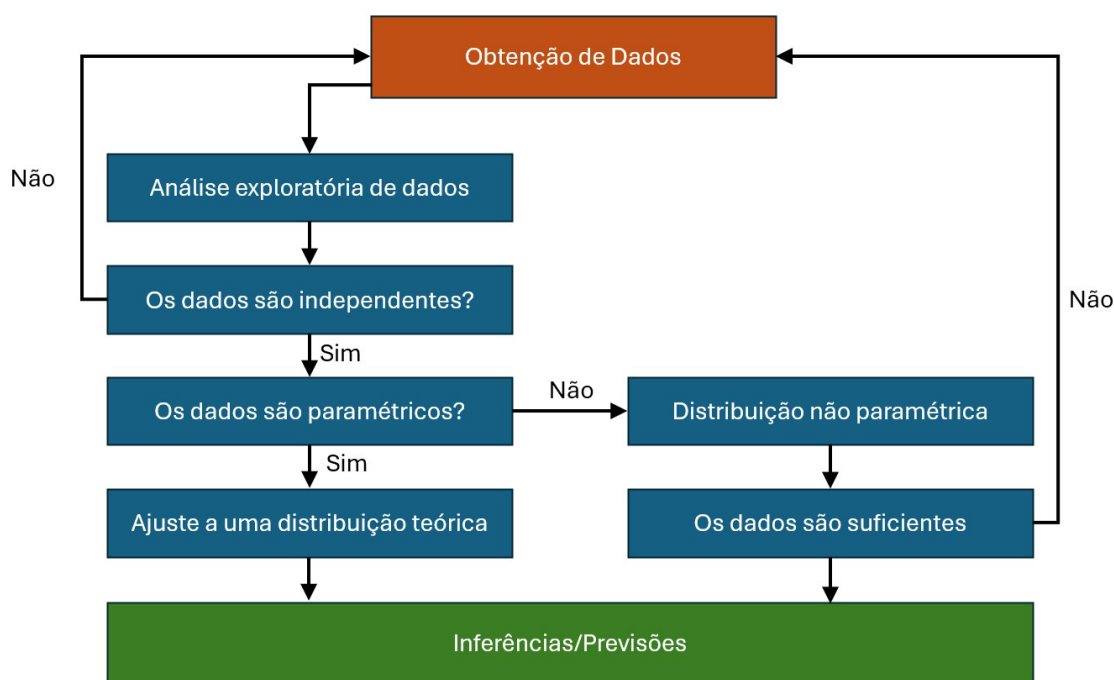


Figura 5 – Fluxograma das etapas de avaliação das concentrações naturais de Ba.

O banco de dados, utilizado nesta pesquisa, reúne os resultados analíticos obtidos durante os últimos 35 anos, a partir da rede de monitoramento de uma empresa de mineração que atua no CACB. Essa rede contava, à época da coleta de dados, com aproximadamente 150 poços de monitoramento, com periodicidades diversas para a coleta de amostras, mas não maiores do que campanhas semestrais. A escolha dos poços, cujos resultados foram utilizados para a análise de *background*, obedeceu basicamente a critérios hidroquímicos, ou seja, teores elevados de bário e baixos valores de cloreto e sódio, que são os elementos traçadores das áreas antropizadas. Estas espécies químicas foram usadas como traçadoras, pois são os produtos do processo de neutralização adotado, conforme a Equação 1. As identificações dos poços escolhidos são as seguintes: 580/610B, 500/580A, 320/650, 380/640A, 400/700, 320/700, 350/600 e 460/600 (J-7). Estes instrumentos possuem a profundidade média de 120 metros. A estimativa dos teores naturais de bário foi realizada a partir dos resultados

das análises hidroquímicas em amostras tomadas nesses oito poços de monitoramento eleitos. Sua localização em relação ao CACB é mostrada na Figura 6.

A análise exploratória seguiu diferentes linhas de evidência, segundo os critérios propostos por U.S. Environmental Protection Agency (1989, 2009), considerando-se as principais fontes dos íons estudados (bário, cloreto e sódio) como sendo as áreas sob a influência dessas fontes: a) fontes naturais, representadas pelos minerais de Ba, existentes na mineralogia do CACB; e b) antrópicas, caracterizadas pelas antigas áreas de beneficiamento do minério explorado, ou seja, a barragem de armazenamento de rejeitos, bem como áreas sob influência dos processos de remediação. A seleção de poços, relacionados ao contexto de *background* da área, levou em conta alguns critérios, como as direções preferenciais do fluxo das águas subterrâneas e a posição dos poços em relação à sua proximidade com as fontes artificiais de bário, para buscar garantir que não houvesse influência da contaminação antrópica nestes poços; a presença de cloreto e sódio na água subterrânea, que marca a dissolução do BaCl_2 , além do processo de remediação.

Conforme U.S. Environmental Protection Agency (1989, 2009) as amostras de águas subterrâneas devem apresentar independência entre si, para que seja obtido o registro da amplitude máxima da variação do conjunto de dados. A busca de uma correlação das amostras em relação ao tempo visa verificar tendências ou padrões cíclicos nas séries temporais. Dessa forma, a independência temporal das concentrações de Ba^{2+} foi analisada por meio de um estudo variográfico, aplicando-se a fórmula do semi-variograma (Equação 2).

$$2\gamma(x, x + h) = \frac{1}{N(h)} \sum_{N(h)} [Z(x) - Z(x + h)]^2 \quad (2)$$

Em que:

γ é a semi-variância para a distância h

$N(h)$ é o número de pares de pontos separados pela distância h

$Z(x)$ é o valor da variável no ponto x

$Z(x + h)$ é o valor da variável no ponto x , deslocado pela distância h

A parametrização dos dados, realizada por meio de testes de aderência às distribuições de frequência, associada a cada poço, foi obtida com o auxílio do *software* ProUCL v5.1 (U.S. Environmental Protection Agency, 2015). Esta etapa possibilitou as estimativas subsequentes dos valores de *background*. Gibbons et al. (2009) indica que o número mínimo de amostras para a realização de estimativas de teores de anomalias naturais é de oito amostras para as distribuições paramétricas e de 29 amostras para aqueles conjuntos definidos como não paramétricos, considerando o percentil 90, com 95% de confiança. O número mínimo de amostras para estas determinações é definido pela Fórmula 3.

$$n > \frac{\ln(\alpha)}{\ln(p)} \quad (3)$$

Para $\alpha = 0,05$ e $p = 0,90$, temos: $n > 28,43$ amostras. Dessa forma, o número mínimo de amostras para o cálculo de percentil 90, com 95% de confiança, em conjuntos não paramétricos de dados, é igual a 29 amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Distribuição das concentrações de bário solúvel nos solos

De acordo com o banco de dados analisado, o teor de bário solúvel nos solos varia bastante, desde 0,71 mg/L até 15,99 mg/L. O valor médio é de 2,29 mg/L e mediana igual a 1,37 mg/L, com o conjunto de dados apresentando uma assimetria de 2,87mg/L, desvio padrão de 2,46mg/L e variância da amostra de 6,06 mg/L (Figura 7). Ainda sobre a distribuição dos valores 91% das amostras apresentam valores de até 6 mg/L de bário (Figura 7a), considerando como pontos de exceção aqueles valores acima de 4,44 mg/L (Figura 7b).

A distribuição espacial dos teores de bário solúvel é apresentada na Figura 6. A simbologia utilizada mostra um *range* de resultados associado ao tamanho e à cor do ponto, variando entre 0,71 mg/L e >5,5 mg/L. Além disso, a figura também apresenta a localização dos poços de background,

utilizados neste estudo, bem como as principais linhas de fluxo da água subterrânea, extraídas de Gomes (2017) e Lima (2024).

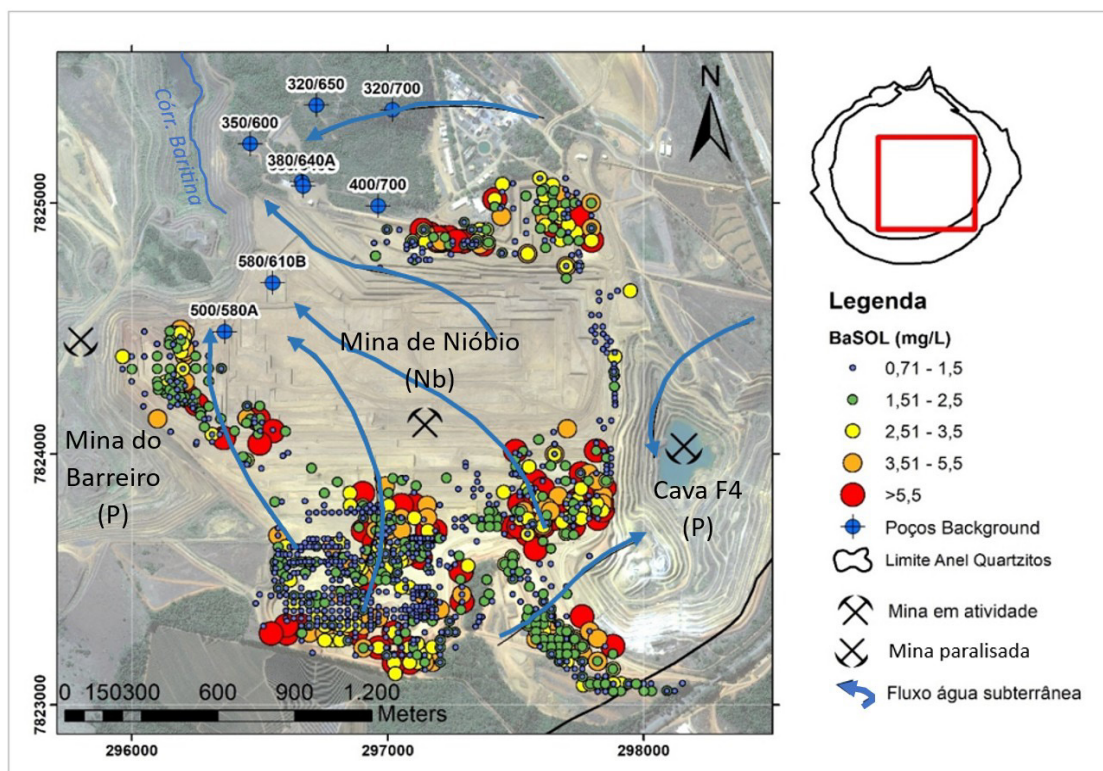


Figura 6 – Mapa de distribuição espacial dos teores de bário solúvel na área de estudo

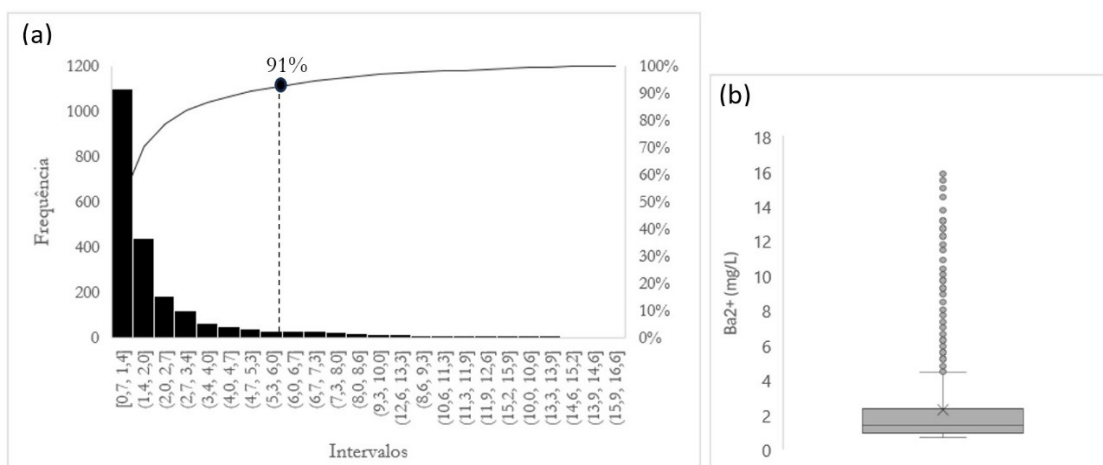


Figura 7 – Distribuição dos valores de bário solúvel. (a) Histograma; (b) Box-plot

Observa-se na Figura 7 que a distribuição dos resultados é bastante heterogênea. Entretanto, os valores mais altos (> 3,5 mg/L) ocupam, majoritariamente, a porção sul da área da cava de mineração, que ainda não foi decapeada para lavra do minério de Nb. O fluxo de água subterrânea tem direção preferencial SE-NW, conforme mostrado por Gomes (2017) e Lima (2024). Entretanto, há uma pequena inversão de fluxo na porção SE devido ao rebaixamento do nível de água na Cava F4, que atualmente encontra-se paralisaada. Gomes (2017) discute que a permeabilidade das argilas de capeamento do CACB é baixa (10^{-8} m/s) e estas se comportam como um aquitardo, confinando localmente os alteritos subjacentes. Mas, Lima (2024) informa que este material argiloso, principalmente as argilas amarelas, encontra-se bastante fraturado, o que, de certa forma, condiciona a recarga também a partir das imediações da cava. Assim, é possível postular que a passagem lenta da

água meteórica por estes materiais de capeamento, ricos em bário solúvel, tem a capacidade de mobilizar esses íons e pode contribuir com o aumento do teor na água subterrânea.

Caracterização Mineralógica e microscópica

A Figura 8 mostra os resultados da semiquantificação realizada por DRX e MEV da amostra de argila vermelha (AM-01).

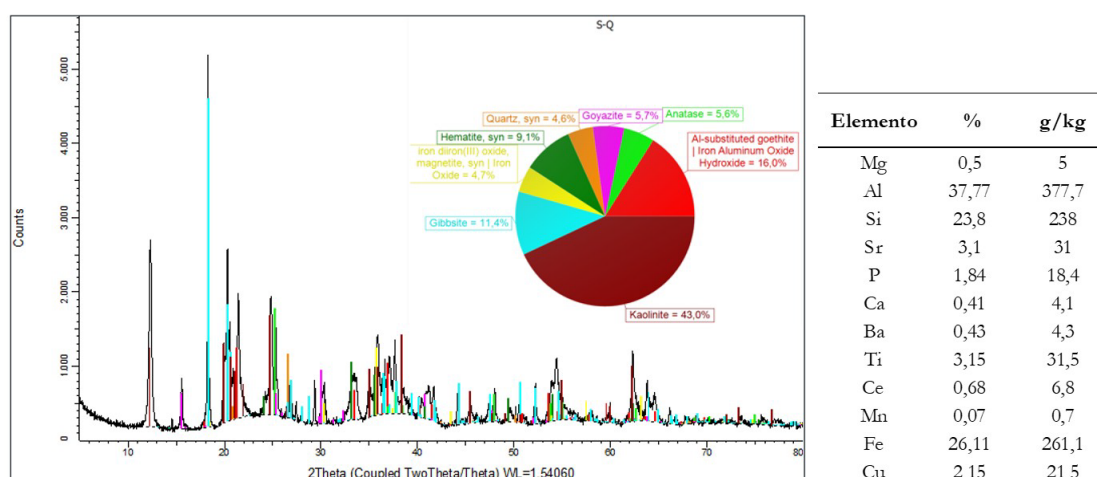


Figura 8 – Difratoograma de Raios X e resultado da análise semiquantitativa da amostra AM-01 (argila vermelha)

As argilas vermelhas são formadas principalmente por alumino-silicatos e óxidos e hidróxidos de ferro. A caulinita é o mineral mais abundante na amostra, seguida por goethita e gibbsita e, em menor quantidade, anatásio, goiazita, quartzo e hematita. Os principais constituintes da amostra são o alumínio, o silício e o ferro. Estes elementos, naturalmente, fazem parte dos alumino-silicatos e dos minerais de ferro. Entretanto, verifica-se, nesta amostra, uma massa de 4,3 g/kg de bário sem, contudo, ter-se identificado uma fase mineral cujo bário é constituinte principal, como a barita, por exemplo.

De maneira análoga, realizaram-se as análises em duas amostras de argila amarela (AM-02 e AM-03) (Figura 9).

Os resultados da análise da amostra AM-02 mostraram, basicamente, a mesma mineralogia da amostra de argila vermelha (AM-01). A exceção é o aluminosilicato denominado dickita (mineral secundário usualmente de origem hidrotermal e derivado, em parte, da alteração de outros aluminosilicatos). Esse é o mineral com maior percentagem, depois da caulinita. Juntas, estas duas fases perfazem mais da metade da amostra (62,1%). Os demais minerais participam em quantidades mais baixas, à exceção da goethita, que é mais abundante em AM-02 (22,2%), contra 16,0% na amostra de argila vermelha (AM-01). A análise química semiquantitativa mostrou teores similares nas duas amostras. Entretanto, em AM-02 ocorrem elementos que não aparecem na análise da amostra de argila vermelha, como é o caso do K e do Pr. Em contrapartida, elementos como o Cu e o Mg ocorrem na amostra da argila vermelha, mas não na amostra AM-02. Os elementos mais abundantes são, novamente o silício (325,3 g/kg), o alumínio (305,1 g/kg) e o ferro (252,9 g/kg). O teor de bário é cerca de três vezes maior (11,4 g/kg) do que na amostra de argila vermelha. É importante ressaltar que na amostra AM-02, a exemplo do que acontece nas argilas vermelhas, não foram identificados minerais de bário no difratograma. Já nos resultados do difratograma da amostra AM-03 a dickita desaparece e a mineralogia se assemelha mais com a amostra AM-01, mas com a goethita equiparada em abundância com a caulinita. Por conta disso, o ferro é mais abundante na amostra AM-03 (540,6 g/kg), seguido pelo alumínio e o silício (159,7 g/kg e 81 g/Kg, respectivamente). Ocorrem também elementos terras raras, como o cério, lantânio, neodímio, além do nióbio, todos com a massa variando de uma a duas dezenas de g/kg. O bário da amostra AM-03 (11,7 g/kg) tem o teor praticamente idêntico ao da amostra AM-02.

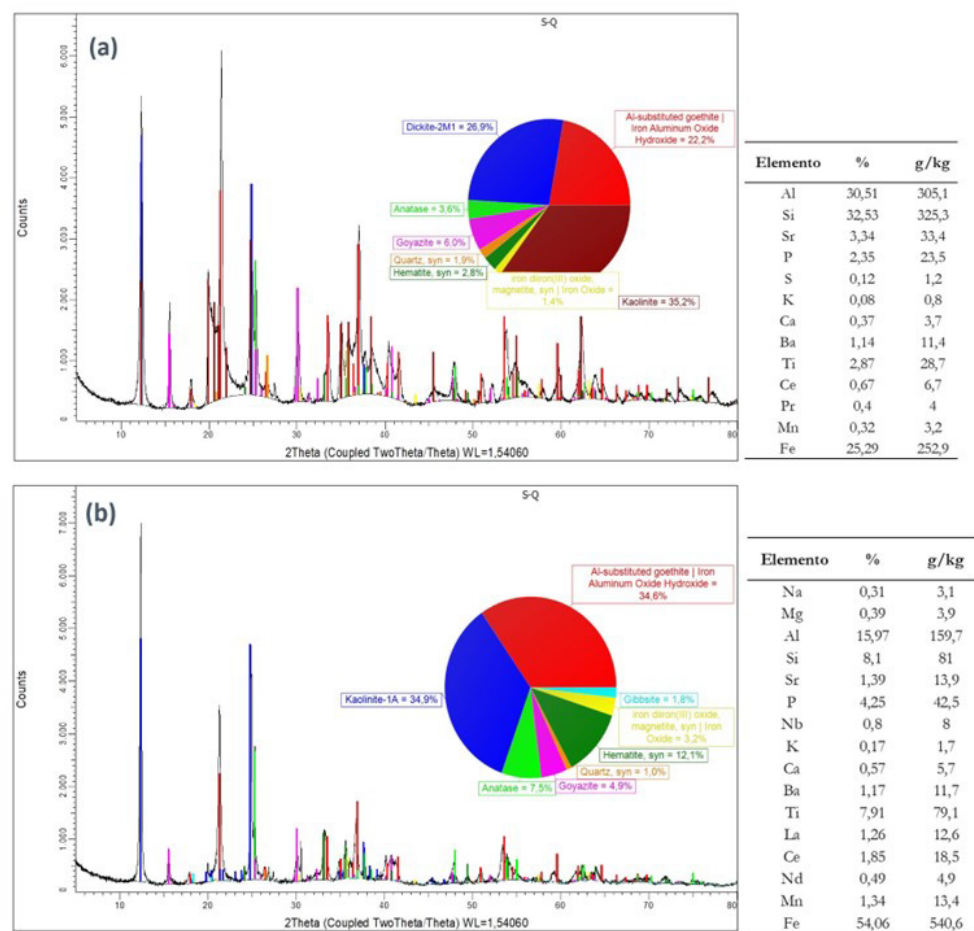


Figura 9 - Difratoograma de Raios X e resultado análise semi quantitativa das amostras de argila amarela (a) AM-02; (b) AM-03

Adicionalmente, nesta caracterização, realizou-se uma análise pontual de várias partículas de argilominerais, em uma amostra de argila amarela (AM-02). Estas análises tiveram como objetivo verificar a presença de bário associado a essas partículas, uma vez que, este elemento ocorre nas análises de solubilidade e semi quantitativas, sem, contudo, terem sido identificados minerais de bário nestes materiais. A Figura 10 mostra a análise em nove partículas e os resultados da semi quantificação, em porcentagem.

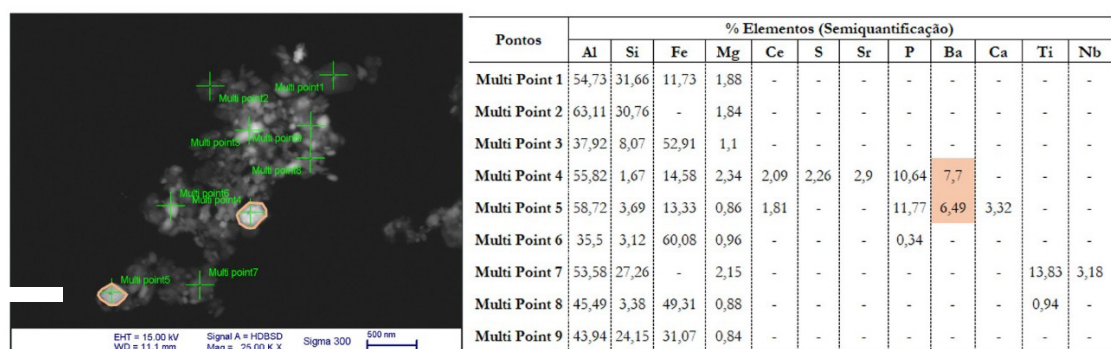


Figura 10 – Análise semi quantitativa em partículas de argila da amostra AM-02. (a) partículas analisadas; (b) teor de elementos quantificados (%)

O alumínio, o silício e o ferro são os principais constituintes dos pontos analisados, corroborando com a análise semi quantitativa. O bário foi identificado em duas partículas apenas (destacadas na Figura 9), com teores semelhantes nas duas análises.

Segundo Kabata-Pendias (2001) o bário disponível na forma iônica, (Ba^{2+}) é controlado nas soluções pela adsorção em argilas e óxido-hidróxidos de ferro e manganês e por reações de troca iônica. Nos óxidos de Mn e Ti, o bário pode substituir outros metais alcalino-terrosos que podem estar adsorvidos. Da mesma forma, o bário pode ser substituído em óxidos de alumínio por metais alcalinos como o Be e o Sr (Kabata-Pendias, 2001). Outra forma de liberação do bário adsorvido em óxidos de manganês para a solução, pode ocorrer em condições redutoras, conforme explicam Selim & Kingery (2003). A adsorção do bário em argilas, estudada por Eylem et al. (1990), ocorre de forma reversível nas caulinitas e parcialmente reversível em montmorilonitas. O local da adsorção nestes minerais também foi estudado por estes autores. Na caulinita, o bário encontra-se adsorvido na sua superfície e, no caso da montmorilonita, ocorre entre as suas camadas, ou lamelas.

Assim, com base nos resultados obtidos nos ensaios e no tratamento de dados dos solos da área de estudo, pode-se sugerir que os processos de adsorção e solubilização controlam a disponibilização de bário para as águas subterrâneas do CACB, a partir da recarga de água meteórica, que infiltra pela cobertura argilosa do domo. A ocorrência de argilominerais como a caulinita e os óxidos e hidróxidos de ferro nestes materiais, corroboram a possibilidade de ocorrência de um ou mais processos supracitados.

Background de Bário nas Águas subterrâneas

Em geral, as concentrações de cloreto, sódio e sulfato nos poços de *background*, ocorrem parcialmente abaixo de seus respectivos limites de detecção, sendo esta característica, um problema para a aplicação das ferramentas de estimativa estatísticas, como as aplicadas neste estudo. Isso pois, medidas alternativas de atribuição de valores aos resultados analíticos, como os respectivos “L.Q’s”, ou “L.Q./2”, podem causar enviesamento nos resultados e, assim, comprometimento de qualquer estimativa subsequente (Gibbons, 1994b Gibbons et al., 2009). Deste modo, somente as concentrações de Ba^{2+} atenderam aos critérios estatísticos para estimativa das concentrações de background, não sendo possível ser feito o mesmo tratamento para as concentrações de Cl^- , Na^+ e SO_4^{2-} , obtidas até o presente momento. Do ponto de vista prático, entende-se que as concentrações naturais destes três íons devem flutuar na ordem de grandeza dos limites de quantificação dos métodos analíticos até então empregados, o que não diverge do que existe nas referências bibliográficas pesquisadas.

A independência temporal das concentrações de Ba^{2+} , calculada a partir das análises dos variogramas de cada poço e os seus respectivos períodos de amplitude máxima (independência entre amostras), além dos resultados dos testes de aderência, são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Intervalo de tempo entre amostras independentes de cada poço

Poço	Nº de meses	Aderência dos dados
320/650	30	Não-paramétrico
320/700	39	Não-paramétrico
350/600	20	Log-Normal
380/640A	30	Não-paramétrico
400/700	33	Log-Normal
460/600 (J-7)	20	Outlier
500/580A	17	Normal
580/610B	20	Não-Paramétrico

Fonte: Elaborada pelos autores com base nos dados de monitoramento

Gibbons (1994a) recomenda que o intervalo mínimo, entre as coletas de amostras sucessivas, seja superior a 3 meses, visando a independência temporal entre as amostras. No caso dos poços de background utilizados neste trabalho, em particular, os intervalos entre coletas calculados para cada poço foram muito superiores ao intervalo mínimo sugerido. Considerando-se esses intervalos, observa-se que o mínimo de amostras necessárias para a realização das estimativas não é atingido, ou seja, a rigor, a independência estatística, em alguns casos, é algo difícil de ser alcançado. Com o intuito de equilibrar o fator de independência temporal das amostras, considerou-se o intervalo de 5 meses entre amostras subsequentes, o que, de certa forma, é uma assunção conservadora, uma vez que, amostras de um certo grau de correlação apresentam menores variâncias, influenciando, em menor escala, diretamente nas estimativas estatísticas do cálculo do *background*.

Avaliando-se a independência espacial, pode-se observar que, devido à sua localização, os poços, foram escolhidos de forma a não estarem alinhados entre si, levando-se em consideração a direção do

fluxo subterrâneo e, devido aos baixos coeficientes de permeabilidade informados por Gomes (2017), é razoável supor que, entre eles, não ocorra correlação.

Poços selecionados para cálculo de valores *background*

Poços 580/610B e 500/580A

Os resultados desses dois poços indicam concentrações de bário com comportamentos distintos entre si. Embora as concentrações de bário apresentem baixa dispersão ao redor de suas médias, as séries temporais destes poços (Figura 11a e 11b), comparativamente, apresentam padrões de concentrações diferentes entre si, com valores médios de 0,38 e 1,8 mg/L respectivamente.

Tais padrões heterogêneos na distribuição das concentrações destes íons, caracterizam a existência de uma variância espacial. Tendo em vista também a localização destes poços, é possível estimar que este efeito decorre de uma maior influência da borda do domo sobre as concentrações de sódio encontradas no poço 580/610B, uma vez que, que o perímetro do complexo alcalino é enriquecido em minerais formados por este elemento, relacionados à percolação de fluidos hidrotermais durante o processo de evolução geológica do CACB (Issa Filho et al., 2001). As concentrações de bário, por sua vez, apresentam comportamento inverso, com baixas concentrações nas bordas, e um aumento das concentrações no sentido do gradiente hidráulico da área.

Poço 320/650

Neste ponto de monitoramento, observam-se dois períodos com padrões de concentração de bário, cloreto e sódio, distintos entre si (Figura 11c). No primeiro período, que se inicia em 1982 e vai até 1994, as concentrações de bário são estáveis, formando *trends*, com flutuações de pequena escala, compatíveis com as escalas de variações pluviométricas da região (variações sazonais). Além de apresentarem baixas concentrações dos elementos rastreadores: sódio e cloreto (concentrações menores que seus respectivos limites de detecção). Já no período complementar, que se inicia em 1994 e segue até 2016, as concentrações de bário, cloreto e sódio apresentam, especificamente neste ponto, um relativo aumento em seus valores, sendo o bário e o cloreto fortemente correlacionáveis, indicando uma provável influência da dissolução de cloreto de bário sobre as concentrações destes íons (movimentação da pluma). Não podendo ser usado para o estudo de concentrações de *background*. Observa-se também que a partir de 2007, quando foram iniciadas as operações de remediação, a partir da trincheira T-09, localizada imediatamente à montante do Poço 320/650, as concentrações destes três íons passaram a sofrer oscilações de maiores amplitudes. Além disso, as concentrações de bário oscilam até 2011, quando se desenha uma clara tendência de redução (com retorno ao patamar de 2 mg/L, historicamente verificado), conforme esperado, considerando a influência da remediação sobre as concentrações destes íons.

Considerando o primeiro período, entre 1982 e 1994, como representativo do contexto de *background* para a região adjacente ao Poço 320/650, tem-se o teor médio de bário de 1,84 mg/L, com máximo e mínimo entre 2,50 mg/L e 1,00 mg/L, respectivamente. O cloreto e o sódio apresentam valores de *background* médios de 3,98 mg/L e 0,14 mg/L.

Poços 380/640A e 400/700

Os poços 380/640A e 400/700 apresentam características geoquímicas relacionadas aos íons Ba^{2+} , Cl^- e Na^+ , semelhantes, conforme pode ser observado nas Figuras 11d e 11e. Em ambos os poços, as concentrações Cl^- e de Na^+ , nos primeiros anos de monitoramento, apresentam oscilações de alta intensidade, atingindo valores altos, indicando uma possível alteração das características naturais das águas subterrâneas locais.

Contudo, após estes períodos iniciais, as concentrações de Ba^{2+} , Cl^- e Na^+ , voltam a se estabilizar, indicando um possível processo de autodepuração. Desta forma, os períodos considerados para o cálculo de Background foram de 1996 a 2007 para o Poço 380/640A, e 1985 a 2006 para o Poço 400/700.

Poço 320/700

O Poço 320/700 (Figura 11f), ao longo do período monitorado, apresenta concentrações de bário com flutuações de baixa amplitude, com cloreto ocorrendo em baixas concentrações, e parcialmente abaixo de 3,0 mg/L (L.Q.). Padrões semelhantes aos observados no período de background do Poço 320/650, adjacente ao 320/700. Adicionalmente, as concentrações de sódio e de bário correlacionam-se entre si, diretamente

(concentrações mais elevadas de Ba^{2+} concomitantes com concentrações mais elevadas de Na^{2+}). O que demonstra que estes íons ocorrem sem a influência do processo de remediação (injeção de Na_2SO_4), pois, se este fosse o caso, a correlação entre as concentrações destes íons esperada seria a inversa.

Poço 350/600

O padrão de ocorrência dos íons Ba^{2+} , Cl^- e Na^{2+} no Poço 320/700 é repetido no poço 350/600, onde se pode observar concentrações estáveis de Ba^{2+} , baixa correlação entre os íons Ba^{2+} e Cl^- , e baixa concentração de Na^{2+} (Figura 11g).

Poço 460/600 (J-7)

O Poço 460/600 (J-7), monitorado entre 1982 e 1985, possui características distintas daquelas observadas nos demais poços da rede de monitoramento estudada. No gráfico da série temporal deste poço (Figura 11h), temos a ocorrência de altas concentrações de Ba^{2+} , associadas a baixas concentrações de Cl^- e Na^+ . As baixas concentrações de Cl^- e Na^+ indicam a ausência da influência dos processos de contaminação por meio da dissolução de $BaCl_2$ e/ou de remediação por meio da injeção de Na_2SO_4 , sobre a geoquímica das águas deste poço.

Considerando que o Poço 460/600 (J-7) está localizado na borda da cava da mina, uma das explicações possíveis para o seu comportamento geoquímico anômalo pode estar associada a ocorrência de anomalias geoquímicas nas rochas locais, relacionadas ao enriquecimento do minério naturalmente existente e um possível maior tempo de residência da água subterrânea que tem seus fluxos drenados a partir do anel quartizítico para a mina de nióbio, recebendo contribuições dos materiais de capeamento. Este ponto mostra, portanto, um exemplo de como, naturalmente, no contexto geológico em questão, teores expressivamente elevados de bário dissolvido podem ocorrer.

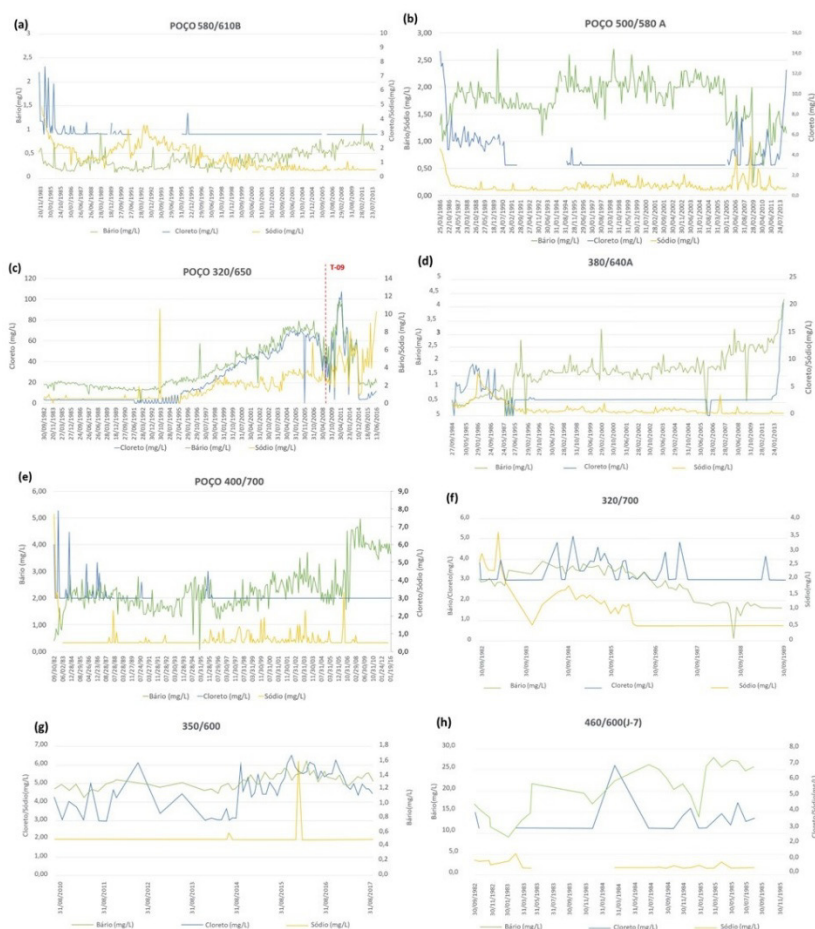


Figura 11 – Gráficos de monitoramento hidroquímico dos poços de background. (a) Poço 580/610B; (b) Poço 500/580A; (c) Poço 320/650; (d) Poço 380/640; (e) Poço 400/700; (f) Poço 320/700; (g) Poço 350/600; (h) Poço 460/600 – J7

É importante mencionar que o poço 460/600 (J-7) não foi considerado nos cálculos subsequentes. Portanto, a despeito de seus elevados teores naturais de bário, ele se caracteriza como um *outlier*, sendo excessivamente destoante do restante da população avaliada. Como observado no registro histórico de monitoramento realizado pela empresa de mineração, as concentrações das espécies químicas estudadas nos demais poços podem sofrer flutuações naturais sendo elas cíclicas (sazonais) ou não.

Resultados da determinação do *background*

O presente estudo buscou caracterizar os limites máximos de variação, considerando o UTL (*Upper Toerance Level* _{90,95}), o que significa estabelecer um limite que deve ser superado por amostras oriundas do *background* natural em 5% (ou menos) das medições aferidas, com 90% de confiança (U.S. Environmental Protection Agency, 2015) (Tabela 3).

Destaca-se que os poços 320/650, 320/700, 380/640 e 580/610 B, todos com distribuição não paramétrica, não proporcionaram estatísticas UTL que atendessem ao nível de confiança estipulado.

O valor estatístico Percentil 90 (P₉₀), também foi calculado (Tabela 3).

Tabela 3 – Concentração máxima de bário, considerando UTL _{90,95} e P₉₀

Poço	UTL _{90,95} (mg/L)	P ₉₀ (mg/L)
320/650	Não Aplicável	2,30
320/700	Não Aplicável	3,70
350/600	5,65	5,32
380/640	Não Aplicável	5,44
460/600 (J-7)	Não aplicável	Outlier
400/700	3,02	2,64
500/580	2,71	2,36
580/610B	Não Aplicável	0,50

Fonte: Elaborada pelos autores com base nos dados de monitoramento

Percebe-se uma conjunção dos resultados ao redor de 2,5 mg/L. Contudo, há valores superiores a 5,0 mg/L). Diante deste fato, pode-se reforçar a hipótese de que, naturalmente, ocorram valores de bário mais elevados do que os valores médios encontrados.

Alternativamente, todos os poços mencionados acima foram concatenados para cálculo da estatística *Upper Simultaneous Limit (USL)*. Conforme U.S. Environmental Protection Agency (2015), trata-se de uma abordagem recomendada para situações nas quais se busca um parâmetro a ser confrontado, contra resultados oriundos de diferentes pontos de monitoramento da zona alvo. A junção dos dados resultou em um conjunto não paramétrico, cujo USL foi estimado em 5,52 mg/L. Trata-se de um valor consistente com os limites apresentados na Tabela 3 e inferior a extremos naturais conhecidos (poço 460/600).

Assim, o teor de *background* de bário estabelecido neste estudo, cujo valor é igual a 5,52 mg/L, deve ser avaliado com cautela e representa risco ao consumo humano e à recreação, uma vez que os valores máximos permitidos (VMP) são de 0,7 e 1,0 mg/L, respectivamente (CONAMA 396, de 3 de abril de 2008; Brasil, 2008). Da mesma forma, a portaria MS 888, que legisla sobre a potabilidade da água para abastecimento público, estabelece o valor máximo de 0,7 mg/L para as concentrações de bário.

CONCLUSÕES

A caracterização geoquímica utilizada neste trabalho reforça a hipótese formulada inicialmente de que a ocorrência de valores anômalos de bário está relacionada à existência de íons do elemento, adsorvidos em argilominerais, como a caulinita e em óxidos e hidróxidos de ferro, que são abundantes nas coberturas do domo. A partir da recarga, estes íons são mobilizados e vão constituir teores anômalos naturais na água subterrânea.

O aspecto mais desafiador na determinação do *background* para as concentrações de bário na água subterrânea foi a seleção de poços/amostras que pudessem ser consideradas representativas de condições naturais, em meio a uma área antropizada. Em decorrência da alta incidência de resultados inferiores aos limites de quantificação laboratorial (os quais variaram na série histórica), não foi

possível calcular, estatisticamente, os *backgrounds* para o cloreto e sódio. É razoável supor que estas substâncias químicas de interesse se mantenham na ordem de grandeza dos atuais limites de quantificação (< 10 mg/L).

Os estudos elaborados para o bário demonstraram que o valor de 5,52 mg/L pode ser adotado como um referencial estatisticamente aplicável, em termos de *background* natural. Os resultados também evidenciaram que existe uma variabilidade espacial importante para o *background* de bário, o que é esperado, considerando-se o contexto geológico da área de estudo (zona mineralizada). Desta forma, o valor estabelecido deve ser encarado como um referencial de extrema importância para o auxílio do gerenciamento dos processos de gestão do recurso hídrico. É imprescindível que as concentrações de bário sejam sempre estudadas em conjunto com outras variáveis (especialmente as concentrações de cloreto), para que decisões acerca da gestão e da estratégia de intervenção sejam tomadas de forma assertiva e integrada às variações de uso e ocupação da terra.

Finalmente, diante do teor de *background* de bário estabelecido neste estudo e, comparando-o com a legislação de potabilidade em vigor, o uso das águas subterrâneas do interior do domo deve ser avaliado com cautela ao consumo humano e à recreação, uma vez que, os valores máximos permitidos de 0,7 e 1,0 mg/L, respectivamente, são inferiores ao valor do *background* definido. Como ressalva a esta determinação, é fato estabelecido que teores mais baixos do que o VMP podem ser encontrados localmente. Portanto, faz-se necessário um monitoramento hidroquímico de poços destinados aos usos preponderantes supracitados. Não há restrição ao uso para irrigação ou dessedentação de animais. Estudos geoquímicos mais aprofundados, como por exemplo a modelagem geoquímica, podem ser realizados para que seja possível identificar outras fontes possíveis de bário, bem como caracterizar processos na interação água-rocha que, teoricamente, condicionam a mobilização do bário para a água subterrânea. Ademais, recomenda-se a investigação das características hidroquímicas das águas subterrâneas de outros complexos alcalinos, para que se possa compreender até que ponto os resultados deste estudo podem ser extrapolados para outras localidades.

REFERÊNCIAS

- Almeida, F. F. M. (1967). *Origem e evolução da plataforma brasileira* (Boletim No. 241, 36 p.). Rio de Janeiro: DNPM/DGM.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. (2004). *ABNT NBR 10006: procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos*. Rio de Janeiro: ABNT.
- Biondi, J. C., & Braga, J. M. (2022) *Geology and mineralization of Nb, P, Fe and light rare earth elements of the Araxá Alkaline-Carbonate Complex, Minas Gerais State, Brazil*. SSRN.
- Bizzi, L. A., De Wit, M. J., Smith, C. B., McDonald, I., & Armstrong, R. A. (1995). Heterogeneous enriched mantle materials and Dupal-type magmatism along the SW margin of the São Francisco Craton, Brazil. *Journal of Geodynamics*, 20(4), 469-491. [http://doi.org/10.1016/0264-3707\(95\)00028-8](http://doi.org/10.1016/0264-3707(95)00028-8)
- Brasil. Conselho Nacional do Meio Ambiente. (2008, 7 de abril). Resolução nº 396, de 3 de abril de 2008. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília. Seção 1.
- Brenniman, G., Namekata, T., Kojola, W., Carnow, B., & Levy, P. (1979). Cardiovascular disease death rates in communities with elevated levels of barium in drinking water. *Environmental Research*, 20(2), 318-324. [http://doi.org/10.1016/0013-9351\(79\)90007-0](http://doi.org/10.1016/0013-9351(79)90007-0)
- Dupré, B., Gaillardet, J., Rousseau, D., & Allègre, C. J. (1996). Major and trace elements of river-borne material: the Congo Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(8), 1301-1321. [http://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00043-9](http://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00043-9)
- Eylem, C., Erten, H. N., & Göktürk, H. (1990). Sorption-desorption behavior of Barium on clays. *Journal of Environmental Radioactivity*, 11(2), 183-200. [http://doi.org/10.1016/0265-931X\(90\)90061-Y](http://doi.org/10.1016/0265-931X(90)90061-Y)
- Frančičković-Bilinski, S., Bilinski, H., Grbac, R., Žunić, J., Nečemer, M., & Hanžel, D. (2007). Multidisciplinary work on barium contamination of the karstic upper Kupa River drainage basin (Croatia and Slovenia); calling for watershed management. *Environmental Geochemistry and Health*, 29(1), 69-79. <http://doi.org/10.1007/s10653-006-9077-6>
- Gibbons, R. D. (1994). *DUMPStat: down gradient upgradient monitoring program statistics. an artificially intelligent computer program for ground-water monitoring applications*. Burnaby: British Columbia Discerning Systems.

- Gibson, S. A., Thompson, R. N., Leonardos, O. H., Dickin, A. P., & Mitchell, J. G. (1995). The Late Cretaceous impact of the Trindade mantle plume - evidence from large volume, mafic, potassic magmatism in SE Brazil. *Journal of Petrology*, 36(1), 189-229. <http://doi.org/10.1093/petrology/36.1.189>
- Gibson, S. A., Thompson, R. N., Eska, R. K., & Dickin, A. P. (1997). Late Cretaceous rift-related upwelling and melting of Trindade starting mantle plume head beneath Western Brazil. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 126(3), 303-314.
- Gibbons, R. D., Bhaumik, D. K., & Aryal, S. (2009). *Statistical methods for groundwater monitoring* (Vol. 59). John Wiley & Sons.
- Gomes, T. A. T. (2017). *Caracterização hidrogeológica e simulação numérica da jazida de pirocloro associada ao Complexo Alcalino Carbonatítico do Barreiro, Araxá-MG* (Dissertação de mestrado). Universidade de Campinas, Campinas.
- Issa Filho, A., Lima, P. S., & Souza, O. M. (1984). Aspectos da geologia do Complexo Carbonatítico do Barreiro, Araxá, MG, Brasil. In C. S. Rodrigues & P. S. Lima (Eds.), *Complexos carbonatíticos do Brasil: geologia*. São Paulo, CBMM, p. 20-44.
- Issa Filho, A., Rieffel, B.F. & Faria Sousa, C. A. (2001) Some aspects of the mineralogy of CBMM niobium deposit and mining and pyrochlore ore processing – Araxá, MG – Brazil. In *International Symposium Niobium*. The Metallurgy Society of AIME.
- Jabłońska, M., Kramarczyk, M., Smiejakrół, B., & Janeczke, J. (2016). Barium concentration in cast roe deer antlers related to air pollution caused by burning of barium-enriched coals in southern Poland. *Environmental Science and Pollution Research International*, 23(6), 5978-5982. <http://doi.org/10.1007/s11356-016-6154-y>
- Kabata-Pendias, A. (2001). *Trace elements in soil and plants* (3rd ed., 413 p.). CRC Press LLC.
- Kravchenko, J., Darrah, T. H., Miller, R. K., Lyster, H. K., & Vengosh, A. (2014). A review of the health impacts of barium from natural and anthropogenic exposure. *Environmental Geochemistry and Health*, 36(4), 797-814. <http://doi.org/10.1007/s10653-014-9622-7>
- Lamb, D. T., Matanitobua, V. P., Palanisami, T., Megharaj, M., & Naidu, R. (2013). Bioavailability of barium to plants and invertebrates in soils contaminated by barite. *Environmental Science & Technology*, 47(9), 4670-4676. <http://doi.org/10.1021/es302053d>
- Lima, T. M. R. (2024). *Estudo paramétrico de otimização de geometria e setorização da cava em uma mina de nióbio em Araxá-MG* (Dissertação de mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Araxá.
- Lu, Q., Xu, X., Xu, Z., Liang, L., Shang, L., Xiao, D., Zhang, S., Jiang, Y., & Qiu, G. (2018). Barium concentrations and speciation in surface waters collected from an active barium mining area in Guizhou Province, southwestern China. *Environmental Science and Pollution Research International*, 25(8), 7608-7617. <http://doi.org/10.1007/s11356-017-0963-5>
- McGrath, M., Davison, W., & Hamilton-Taylor, J. (1989). Biogeochemistry of barium and strontium in a softwater lake. *The Science of the Total Environment*, 87-88, 287-295. [http://doi.org/10.1016/0048-9697\(89\)90242-8](http://doi.org/10.1016/0048-9697(89)90242-8)
- Merkel, B., Planer-Friedrich, B., Zhu, Y., & Wang, Y. (2005). *Principal and application of geochemical modeling of groundwater*. Wuhan: China University of Geosciences Press.
- Mohammed, A. T., & Ismail, H. T. H. (2017). Hematological, biochemical, and histopathological impacts of barium chloride and barium carbonate accumulation in soft tissues of male Sprague-Dawley rats. *Environmental Science and Pollution Research International*, 24(34), 26634-26645. <http://doi.org/10.1007/s11356-017-0282-x>
- Mokrik, R., Karro, E., Savitskaja, L., & Drevalieneac, G. (2009). The origin of barium in the Cambrian-Vendian aquifer system, North Estonia. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 58(3), 193-208.
- Raposo, D. B. (2011). *Caracterização do aquífero associado ao Complexo Alcalino Carbonatítico do Barreiro, oeste de Minas Gerais* (Dissertação de mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- Raposo, D. B., & Pereira, S. Y. (2019). Hydrochemistry and isotopic studies of carbonatite groundwater systems: the alkaline-carbonatite complex of Barreiro, southeastern Brazil. *Environmental Earth Sciences*, 78(6), 233.
- Selim, H. M., & Kingery, W. L. (2003). *Geochemical and hydrological reactivity of heavy metals in soils*. Boca Raton: CRC Press.
- Tavares, T., Bertolo, R., Fiúme, B., Crespi, A., Martins, V., & Hirata, R. (2015). Hydrochemical investigation of barium in the public water supply wells of Sao Paulo state, southern Brazil. *Environmental Earth Sciences*, 74(9), 6599-6612. <http://doi.org/10.1007/s12665-015-4661-7>

- Thompson, R. N., Gibson, S. A., Mitchell, J. G., Dickin, A. P., Leonardos, O. H., Brod, J. A., & Greenwood, J. C. (1998). Migrating cretaceous–eocene magmatism in the serra do mar alkaline province, SE Brazil: melts from the deflected trindade mantle plume? *Journal of Petrology*, 39(8), 1493-1526. <http://doi.org/10.1093/petroj/39.8.1493>
- Toyoda, K., Horiuchi, H., & Tokonami, M. (1994). Dupal anomaly of Brazilian carbonatites: geochemical correlations with hotspots in the South Atlantic and implications for the mantle source. *Earth and Planetary Science Letters*, 126(4), 315-331. [http://doi.org/10.1016/0012-821X\(94\)90115-5](http://doi.org/10.1016/0012-821X(94)90115-5)
- U.S. Environmental Protection Agency – USEPA. (1989, February). *Statistical analysis of ground-water monitoring data at RCRA facilities. Interim final guidance*. Washington, D.C.: USEPA.
- U.S. Environmental Protection Agency – USEPA. (2015). *ProUCL version 5.1: user guide. Statical software for enviromental applications for data sets with and without nondetect observations*. Washington, D.C.: USEPA.
- U.S. Environmental Protection Agency – USEPA. (2009, March). *Statistical analysis of groundwater monitoring data at RCRA facilities: unified guidance*. Washington, D.C.: Office of Resource Conservation and Recoveru Program Implementation and Information Division.
- Viana, H. S., Davis, E. G., Beato, D. C., & Cabral, J. L. (1998). *Projeto Araxá/Barreiro: estudo geoambiental do Barreiro*. Belo Horizonte. COMIG/CPRM. 118 p.
- World Health Organization – WHO. (2011). *Guidelines for drinking water quality* (4th ed). Geneva: WHO.

Contribuições dos autores:

Tiago Antônio Torres Gomes: pesquisa, revisão da bibliografia, análise dos dados e elaboração do texto.

Ana Elisa Silva de Abreu: revisão do texto e formatação.