

HENRIQUE KRAHENBUHL PORTO ALEGRE

**ASPECTOS HIDROGEOQUÍMICOS EM ÁREA
REABILITADA NA MINERAÇÃO DO XISTO,
EM SÃO MATEUS DO SUL, PARANÁ, BRASIL**

Dissertação apresentada como requisito
parcial à obtenção do grau de Mestre.
Curso de Pós-Graduação em Geologia
Ambiental, Setor de Tecnologia, Universi-
dade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. André Virmond Lima Bittencourt

Co-orientadores: Prof. Dr. Antonio Sálvio Mangrich

Prof.^a Dr.^a Beatriz Monte Serrat
Prevedello

CURITIBA

1995

HENRIQUE KRAHENBUHL PORTO ALEGRE

**ASPECTOS HIDROGEOQUÍMICOS EM ÁREA REABILITADA NA MINERAÇÃO
DO XISTO EM SÃO MATEUS DO SUL, PARANÁ, BRASIL**

Dissertação aprovada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre no Curso de Pós-Graduação em Geologia, área de concentração Geologia Ambiental, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Orientador: Prof. Dr. André Virmond Lima Bittencourt
Departamento de Geologia, UFPr
Curitiba - Pr

Prof. Dr. Lázaro Valentim Zuquette
Universidade de São Paulo
São Carlos - SP

Prof. Dr. Carlos Clemente Cerri
Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), USP
Piracicaba - SP

Curitiba, 13 de novembro de 1995

*Este trabalho é dedicado à
minha esposa Elisa e a
meus filhos Rafael e
Gabriel.*

AGRADECIMENTOS

Aos **Professores Dr. André Virmond Lima Bittencourt** do Departamento de Geologia, **Dr. Antônio Sálvio Mangrich** do Departamento de Química e a **Professora Dra. Beatriz Monte Serrat Prevedello** do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná - UFPR, pela orientação.

Aos **colegas do Curso de Pós-Graduação em Geologia Ambiental**, do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná, pela acolhida e incentivo, em especial aos geólogos **Elaine Bonacim e Gernot Schicker** pelo envolvimento em parte da pesquisa.

Ao **Professor Dr. Ernani Francisco da Rosa Filho** pelo estímulo e auxílio nas questões hidrogeológicas.

À **amiga Maria Inês Bara Araújo**, Bibliotecária da Superintendência da Industrialização do Xisto, pelo auxílio na pesquisa e orientações na elaboração das referências bibliográficas.

À acadêmica do Curso de Química da UFPR, **Lenise da Silva** pelo desenvolvimento dos trabalhos com as substâncias húmicas.

Ao **Engo. Florestal Júlio Skalski Jr.** e aos estagiários de Téc. em Agropecuária **Edson Jaremtchuk** e Química **Laércio Miguel Richter**, pelo auxílio na coleta e preparo de amostras de solo e plantas.

Aos **amigos Guilherme Gustavo Capudi**, Químico de Petróleo e **Rubens E. M. Novicki**, Engo. Químico e colegas de trabalho na Superintendência da Industrialização do Xisto, pelo estímulo e críticas no desenvolvimento do trabalho.

Ao **Prof. Dr. Ireno Denicoló** do Departamento de Física, da Universidade Federal do Paraná, pela realização dos difratogramas de Raio X.

Ao **Químico Aldacir Pazini**, do Instituto de Tecnologia do Paraná - TECPAR, pela colaboração na execução e esclarecimento sobre a metodologia das análises químicas dos solos e tecido foliar.

Aos **colegas do Setor de Química Inorgânica - Divisão de Química Analítica** do Centro de Pesquisas da PETROBRÁS/CENPES, pela atenção e execução das análises elementares dos ácidos húmicos, por emissão de plasma.

Aos **colegas do Laboratório de Análises da SIX**, pela presteza na execução das análises de chuva, em horários imprevistos.

À **amiga Rosângela Padilha**, pelo apoio na digitação do texto.

Ao **Dr. John A. C. Fortescue** pela base teórica e incentivo quando de sua visita à UFPR.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	viii
LISTA DE TABELAS.....	x
RESUMO.....	xii
ABSTRACT	xiii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - A INDÚSTRIA DO XISTO E O POTENCIAL DE POLUIÇÃO PELA DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS.....	7
2.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	8
2.1.1 - Histórico	8
2.1.2 - Atividades com xisto no mundo.....	9
2.1.3 - Atividades com xisto no Brasil.....	12
2.2 - DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS E REABILITAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS.....	13
2.3 - LIXIVIAÇÃO DO XISTO	15
2.3.1 - Ensaios de laboratório	16
2.3.2 - Colunas de lixiviação	18
2.3.3 - Experimentos em Escala Piloto.....	20
2.3.4 - Mecanismos de transferência de massa no processo de lixiviação.....	24
2.3.5 - Efeitos dos processos sobre a composição do xisto.....	27
2.3.6 - Características das lixívias dos xistos retortados	30
2.3.6.1 - Xisto Americano - Formação Green River	31
2.3.6.2 - Xisto Americano - Xistos Devonianos	33
2.3.6.3 - Xisto Australiano	35
2.3.6.4 - Xisto Brasileiro - Formação Irati.....	36

CAPÍTULO 3 - CONTEXTO DO ESTUDO	41
3.1 - CARACTERIZAÇÃO DO MACROAMBIENTE.....	42
3.1.1 - Localização	42
3.1.2 - Geomorfologia e geologia locais.....	43
3.1.3 - Solos e vegetação.....	45
3.1.4 - Aspectos meteorológicos	47
3.2 - CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA EM ESTUDO.....	50
3.2.1 - Contornos.....	50
3.2.2 - Histórico da área.....	50
3.2.3 - Processo de recomposição das paisagens.....	51
3.2.4 - Aspectos hidrogeológicos	55
3.2.4.1 - Características da superfície freática anterior à atividade de mineração ...	56
3.2.4.2 - Rebaixamento do lençol freático na área reabilitada.....	59
CAPÍTULO 4 - ABUNDÂNCIA DOS ELEMENTOS NA PAISAGEM LOCAL	65
4.1 - ABUNDÂNCIA DOS ELEMENTOS NA LITOSFERA.....	67
4.1.1 - Abundância absoluta dos elementos	68
4.1.2 - Composição mineralógica.....	70
4.2 - ABUNDÂNCIA DOS ELEMENTOS NA PEDOSFERA	72
4.2.1 - Abundância absoluta dos elementos nos solos.....	73
4.2.1.1 - Materiais e métodos.....	74
4.2.1.2 - Resultados e discussão	75
4.2.2 - Abundância parcial dos elementos nos solos.....	78
4.2.2.1 - Materiais e métodos.....	79
4.2.2.2 - Resultados e discussão	80
4.2.3 - Composição mineralógica.....	82
4.2.3.1 - Materiais e métodos.....	82

4.2.3.2 - Resultados e discussão	83
4.3 - ABUNDÂNCIA DOS ELEMENTOS NA BIOSFERA	87
4.3.1 - Abundância absoluta dos elementos em acácia negra.....	88
4.3.1.1 - Materiais e métodos.....	88
4.3.1.2 - Resultados e discussão	89
4.4 - ABUNDÂNCIA ABSOLUTA DOS ELEMENTOS NA HIDROSFERA.....	92
4.4.1 - Nas águas de chuva.....	92
4.4.1.1 - Materiais e métodos.....	93
4.4.1.2 - Resultados e discussão	96
4.4.2 - Nas águas superficiais.....	102
4.4.2.1 - Considerações sobre a qualidade da água do Lago B.....	104
4.4.3 - Nas águas subterrâneas.....	105
4.4.3.1 - Materiais e métodos.....	107
4.4.3.2 - Resultados e discussão	109
4.4.3.2.1 - Com relação aos ensaios de solubilização.....	109
4.4.3.2.2 - Com relação à caracterização das águas subterrâneas na área reabilitada.....	111
4.5 - CONCLUSÕES	128
CAPÍTULO 5 - FLUXOS GEOQUÍMICOS E MIGRAÇÃO DOS ELEMENTOS	131
5.1 - CICLO DE MIGRAÇÃO PRINCIPAL	133
5.1.1 - Formação das substâncias húmicas.....	134
5.1.2 - Ácidos húmicos como indicadores ambientais.....	135
5.1.3 - Materiais e métodos.....	138
5.1.3.1 - Extração dos ácidos húmicos.....	138
5.1.3.2 - Caracterização dos ácidos húmicos.....	140
5.1.4 - Resultados e discussão	142

5.1.4.1 - Determinação dos grupos funcionais	142
5.1.4.2 - Análise elementar	144
5.1.4.3 - Espectroscopia de infravermelho	145
5.2 - FLUXOS EXTRAPAISAGEM.....	148
5.2.1 - Fluxos geoquímicos positivos	148
5.2.2 - Fluxos geoquímicos negativos	149
5.2.2.1 - Material dissolvido	150
5.2.2.2 - Estimativas das exportações de materiais dissolvidos	151
5.3 - CONCLUSÕES	157
CAPÍTULO 6 - GRADIENTES E BARREIRAS GEOQUÍMICAS.....	159
6.1 - EQUILÍBRIO QUÍMICO (SÓLIDOS X SOLUÇÃO)	161
6.1.1 - Estabilidade da anidrita e gipsita em solução.....	164
6.1.2 - Estabilidade da sílica em solução	166
6.1.3 - Estabilidade da calcita e dolomita em solução	167
6.1.4 - Estabilidade dos minerais aluminosos dos sistemas Si - Al - (K, Na, Ca) em solução	170
6.2 - EQUILÍBRIO ELETROQUÍMICO (OXIDAÇÃO E REDUÇÃO).....	173
6.3 - CONCLUSÕES	178
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	180
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	185

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA	PÁGINA
CAP. 1	
1.1 ESQUEMA ILUSTRATIVO DA DINÂMICA DE ÁREAS REABILITADAS.....	2
CAP. 2	
2.1 MODELOS ESQUEMÁTICOS DESCRITIVOS DA LIXIVIAÇÃO DO XISTO RETORTADO	26
2.2 VALORES MÉDIOS DE pH, CONDUTIVIDADE (ms) E ALGUNS ELEMENTOS (ppm), EM EXPERIMENTO COM XISTO RETORTADO DEVONIANO - EUA. (LYSIMETER L2; ROBL, 1990)	35
2.3 VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE SÓLIDOS TOTAIS DISSOLVIDOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE AGITAÇÃO E TEMPERATURA DA SOLUÇÃO (XISTO VELHO - FORMAÇÃO IRATI).....	37
CAP. 3	
3.1 LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DE SÃO MATEUS DO SUL	42
3.2 MAPA DA SITUAÇÃO DA MINA UPI.....	43
3.3 COLUNA ESTRATIGRÁFICA DA FORMAÇÃO IRATI EM SÃO MATEUS DO SUL-PR.....	44
3.4 VARIAÇÃO MENSAL DA PRECIPITAÇÃO (mm) E TEMPERATURA °C S ANOS DE 1992 E 1993.....	47

3.5	DISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIA DE VENTOS (FUJITA, 1978)	49
3.6	BLOCO DIAGRAMA ILUSTRATIVO DAS CÉLULAS ELEMENTARES DAS PAISAGENS	54
3.7	DIAGRAMAS ILUSTRATIVOS DOS TIPOS ELEMENTARES DAS PAISAGENS	55
3.8	MAPA DA SUPERFÍCIE PIEZOMÉTRICA “PROVÁVEL” DA ÁREA DA MINA UPI, ANTERIOR À ATIVIDADE DE LAVRA	58
3.9	PERFIL CONSTRUTIVO DOS PIEZÔMETROS EM ÁREA REABILITADA.....	61
3.10	MAPA DA SUPERFÍCIE PIEZOMÉTRICA DA MINA UPI, APÓS AS ATIVIDADES DE LAVRA E REABILITAÇÃO	63
3.11	PERFIL TRANSVERSAL AO AVANÇO DE LAVRA DA MINA UPI.....	64
CAP. 4		
4.1	SEÇÃO GEOLÓGICA TÍPICA DE SÃO MATEUS DO SUL - PR.....	67
4.2	PERFIL DO SOLO DA ÁREA REABILITADA DA MINA UPI	72
4.3a	DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS NÍVEIS DE SOLO RESTITUÍDO EM ÁREA REABILITADA.....	85
4.3b	DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS HORIZONTES DE SOLO EM TERRENO NATURAL	86
4.4	LOCALIZAÇÃO DA ESTAÇÃO DE COLETA DAS ÁGUAS DE CHUVA NA ÁREA DA MINA UPI.....	94
4.5	DIAGRAMA DA PIPER REPRESENTANDO A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS LIXÍVIAS DA ÁREA REABILITADA - MINA UPI	113

4.6	VARIAÇÕES DAS CONCENTRAÇÕES DE SÓDIO E POTÁSSIO NAS LIXÍVIAS COLETADAS NO POÇO PIEZOMÉTRICO - PZ02.....	116
4.7	VARIAÇÕES NAS CONCENTRAÇÕES DOS ÓXIDOS DE CÁLCIO E MAGNÉSIO NAS LIXÍVIAS COLETADAS NO POÇO PIEZOMÉTRICO - PZ04	119
4.8	VARIAÇÃO DOS TEORES DE ÍONS SULFATO NAS LIXÍVIAS COLETADAS NO POÇO PIEZOMÉTRICO - PZ04	124
CAP. 5		
5.1	OCORRÊNCIA DE HÚMUS EM ÁREA REABILITADA.....	137
5.2	PROCESSO DE EXTRAÇÃO DOS ÁCIDOS HÚMICOS.....	139
5.3	APARELHAGEM EXPERIMENTAL UTILIZADA NA TITULAÇÃO.....	141
5.4	A. ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DE AH DE ÁREA REABILITADA.....	145
	B. ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DE AH DE ÁREA NATURAL.....	145
CAP. 6		
6.1	DIAGRAMA DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE DA ANIDRITA E GIPSITA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	165
6.2	DIAGRAMA DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE DA SÍLICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	167
6.3	DIAGRAMAS DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE DA CALCITA E DOLOMITA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	169

6.4	DIAGRAMA DOS CAMPOS DE ESTABILIDADE PARA OS SISTEMAS DE MINERAIS ALUMINO-SILICATADOS DE K, Na E Ca, EM CONDIÇÕES DE 1 BAR DE PRESSÃO E 25 °C.	172
6.5	DIAGRAMA DOS CAMPOS DE ESTABILIDADE PARA SÓLIDOS E FORMAS DISSOLVIDAS DE FERRO, EM FUNÇÃO DO pH E Eh A 25 °C E 1 ATM DE PRESSÃO. ATIVIDADE DAS ESPÉCIES DE ENXOFRE DE 96 mg/l COMO SO_4^{2-} , ESPÉCIES DE DIÓXIDO DE CARBONO, 1000 mg/l COMO HCO_3^- E FERRO 0,0056 mg/l	175
CAP. 7		
7.1	ORGANOGRAMA DOS ELEMENTOS ENVOLVIDOS NA AVALIAÇÃO AMBIENTAL DAS PAISAGENS ELUVIAIS.....	181

LISTA DE TABELAS

TABELA		PÁGINA
CAP. 2		
2.1	COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCEDIMENTOS ASTM E EP .	17
2.2	COMPARAÇÃO ENTRE A NBR-10005 E NBR-10006.....	18
2.3	DIMENSÕES DO EXPERIMENTO DE CAMPO (LIXIVIAÇÃO) DA SIX.....	24
2.4	REAÇÕES MINERAIS IDEALIZADAS QUE OCORREM NO INTERIOR DA RETÓRTA PARA OS XISTOS AUSTRALIA- NOS.....	29
2.5	COMPOSIÇÃO REPRESENTATIVA DAS LIXÍVIAS DOS XIS- TOS DA FORMAÇÃO GREEN RIVER.....	31
2.6	CONCENTRAÇÕES APARENTES DAS LIXÍVIAS DOS XIS- TOS DA FORMAÇÃO GREEN RIVER, APÓS SUCESSIVAS FILTRAÇÕES (XISTO CRU).....	32
2.7	CONCENTRAÇÕES DE METAIS EM XISTO RETORTADO DA FORMAÇÃO GREEN RIVER.....	33
2.8	CONCENTRAÇÕES DAS LIXÍVIAS DO XISTO RETORTADO (PROCESSO DRAVO, SUNBURY SHALE E CLEVELAND MEMBER DO OHIO SHALE).....	34
2.9	COMPOSIÇÃO DAS LIXÍVIAS INICIAIS DOS XISTOS AUS- TRALIANOS.....	36
2.10	RESULTADOS DAS ANÁLISES DE LIXÍVIAS DOS XISTOS DA FORMAÇÃO IRATI.....	40

CAP. 4		
4.1	COMPOSIÇÃO MÉDIA DAS LITOLOGIAS DA FORMAÇÃO IRATI.....	68
4.2	DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS-TRAÇO NAS ROCHAS DA FORMAÇÃO IRATI.....	70
4.3	ABUNDÂNCIA QUÍMICA ABSOLUTA DOS NÍVEIS DE SOLO DA ÁREA REABILITADA DA MINA UPI E TERRENO NATURAL.....	76
4.4	PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS SOLOS ANALISADOS.....	80
4.5	CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS NÍVEIS SUPERFICIAIS DOS SOLOS NA ÁREA REABILITADA DA MINA UPI E TERRENO NATURAL.....	81
4.6	ABUNDÂNCIA ABSOLUTA DOS ELEMENTOS NA VEGETAÇÃO (<i>Acácia mearnsii</i>) EM COMPARAÇÃO COM DADOS DE LITERATURA (BOWEN, 1966).....	90
4.7	VALORES DE pH, TEMPERATURA, CONDUTIVIDADE E SULFATOS DAS ÁGUAS DE CHUVA NA ÁREA REABILITADA DA MINA UPI.....	97
4.8	VARIAÇÃO DO pH DE ÁGUAS DE CHUVA.....	98
4.9	VARIAÇÃO DOS TEORES DE SULFATO EM ÁGUAS DE CHUVA.....	100
4.10	COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA ÁGUA DE CHUVA EM SMS-PR, EM COMPARAÇÃO COM A COMPOSIÇÃO) MÉDIA GLOBAL.....	101
4.11	COMPOSIÇÃO DE ÁGUAS SUPERFICIAIS.....	103
4.12	VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE ÁGUAS DO LENÇOL FREÁTICO - SMS-PR.....	106

4.13	CONCENTRAÇÕES QUÍMICAS DAS SOLUÇÕES DE SOLUBILIZAÇÃO DOS MATERIAIS DISPOSTOS NAS CAVAS DA MINA DE XISTO	110
4.14	COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NA ÁREA DA MINA EXPERIMENTAL UPI (AMOSTRAGEM DE 09/08/94)	112
4.15	DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES QUÍMICAS DE K E Na NAS ÁGUAS DE LIXÍVIAS DA MINA UPI	115
4.16	DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES QUÍMICAS DE Ca E Mg NAS ÁGUAS DE LIXÍVIAS DA MINA UPI	118
4.17	DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES QUÍMICAS DE Fe E Al NAS ÁGUAS DE LIXÍVIAS DA MINA UPI	121
4.18	DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES QUÍMICAS DE Si NAS ÁGUAS DE LIXÍVIAS DA MINA UPI	122
4.19	DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES QUÍMICAS DE ENXOFRE NAS ÁGUAS DE LIXÍVIAS DA MINA UPI	123
4.20	DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES QUÍMICAS DE CLORO E NITROGÊNIO NAS ÁGUAS DE LIXÍVIAS DA MINA UPI	126
4.21	CONTEÚDO MÉDIO DE METAIS PESADOS NAS LIXÍVIAS EM COMPARAÇÃO COM OS LIMITES DA LEGISLAÇÃO FEDERAL	127
CAP. 5		
5.1	TEORES DA ACIDEZ CARBOXÍLICA, ACIDEZ FENÓLICA E ACIDEZ TOTAL	143
5.2	CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS QUÍMICOS DOS ÁCIDOS HÚMICOS	144

5.3	COMPARAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DAS ÁGUAS DE CHUVA COM AS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.....	150
5.4	PERDAS ANUAIS DE COMPONENTES DA ÁREA REABILITADA.....	155
CAP. 6		
6.1	RELAÇÕES (LOG Q/K) PARA AS FASES MINERAIS EM CONTATO COM AS SOLUÇÕES	164

RESUMO

O principal objetivo deste estudo foi avaliar a influência das atividades de mineração dos folhelhos pirobetuminosos, vulgarmente denominados "xistos", na qualidade das águas naturais em uma área reabilitada com cerca de 630.000 m², no município de São Mateus do Sul - PR. Buscou-se a caracterização preliminar das geosferas que condicionam as características das águas naturais e a qualidade ambiental, em função da interação da hidrosfera com a atmosfera, pedosfera, litosfera, tecnosfera (resultante da disposição de resíduos), além da biosfera, restrita à vegetação que se desenvolve nas áreas reabilitadas. Foram identificados os principais fluxos de migração de substâncias químicas nas paisagens, bem como os gradientes e barreiras geoquímicas que controlam a qualidade das águas subterrâneas. Quando possível, procurou-se posicionar os dados referentes ao ambiente modificado pela atividade de mineração, em relação às referências regionais ou globais de forma a identificar possíveis alterações ambientais. Considerando-se as limitações do presente estudo, conclui-se que a área reabilitada apresentada, constitui-se dentro da normalidade para os componentes das várias esferas envolvidas. Foram constatados, no entanto, elevados teores de alguns metais pesados, particularmente relativos ao Pb, Cd e Cr nos solos naturais da região, independente da disposição de resíduos na mina. Da mesma forma, o tecido vegetal do exemplar arbóreo analisado (*Acacia mearnsii*), revelou teores de Pb e Cr muito acima da média para plantas terrestres, cerca de 6 e 23 vezes, respectivamente. Tal fato, recomenda a necessidade da realização de estudo sistemático. Com relação às águas de chuva, foi verificada uma tendência à acidez, com valores de pH abaixo de 5,0. Recomenda-se a continuidade do estudo, de forma a avaliar a dispersão e influência das atividades industriais na qualidade do ar no entorno do projeto. As águas subterrâneas, que constituem o aquífero freático em terrenos naturais, revelam a influência das litologias sedimentares associadas, que imprimem características ácidas, com pH de até 4,3 com a presença de íons sulfato em concentrações de até 95 ppm. As águas subterrâneas em áreas reabilitadas, apresentam elevada carga de sais dissolvidos, chegando a 3519 mg/l de íons SO₄²⁻, 669 mg/l de íons Ca²⁺, 99 mg/l de íons Mg²⁺, 199,3 mg/l de íons Na⁺ e 21 mg/l de ferro total, inviabilizando a utilização das mesmas. A maior contribuição é proveniente do xisto retornado, que é disposto sem compactação sobre as pilhas de estéréis, facilitando a percolação das águas e a oxidação das espécies de enxofre. Apesar da presença de metais pesados nos materiais remobilizados, as determinações efetuadas revelam baixos teores dos mesmos nas águas subterrâneas. A ciclagem de elementos ou substâncias químicas pelas plantas, quando avaliada em termos da caracterização de ácidos húmicos produzidos pelo acúmulo de matéria orgânica nos solos, revela condições de normalidade ambiental, comparados aos ambientes não afetados pela mineração. A migração dos elementos nas paisagens reabilitadas se processa, principalmente, pelos fluxos de águas. Estima-se que o volume de água que percola pelos materiais dispostos na mina UPI, totalize 300.000 m³ anuais, carreando cerca de 1.300 toneladas em termos de substâncias dissolvidas. Finalmente, ressalta-se que o estudo baseado nos princípios e conceitos da Geoquímica das Paisagens, conduz a uma forma organizada de análise e síntese de dados ambientais, por envolver o estudo dos elementos de todas as geosferas, bem como suas interações químicas.

ABSTRACT

The main purpose of this study was to evaluate the influence of oil shale mining activities in the quality of natural waters in a reclaimed area, of about 630.00 square meters, in São Mateus do Sul city, Paraná State, Brazil. Preliminary investigations were made in order to characterize the geospheres that interact with the hydrosphere in the environment, in terms of constituents from the atmosphere, pedosphere, lithosphere, technosphere (waste disposal), and the biosphere, related to the plant cover in reclaimed areas. Identifications were made, with respect to the main migrational flows of chemical substances in the landscapes and geochemical barriers and gradients that govern the groundwater quality. As long as possible, the environmental data were compared with local or regional references, looking out for possible environmental disturbances. The evaluations reveal, in general, normal constitutions for the geospheres. There were detected, however, high concentrations of some heavy metals, particularly for Pb, Cd and Cr in the soil from undisturbed areas. As the same, Pb and Cr were found in the vegetation (*Acacia mearnsii*), 6 and 23 times, respectively, greater than the abundance of land plants, and require more systematic evaluation. About the rain water, preliminary results indicate acidity tendency, with pH values below 5,0. Appraisal studies of this type would be useful to indicate the dispersion and influence of the industrial activities near the project. Natural groundwaters reveal the influence of the sedimentary rocks, by the acidity with pH of 4,3 and sulfates ions concentration of 95 mg/l. Groundwaters in disturbed areas are characterized by the high content of dissolved salts, at a maximum of 3519 mg/l of SO_4^{2-} ions, 669 mg/l of Ca^{2+} ions, 99 mg/l of Mg^{2+} ions, 199,3 mg/l of Na^+ ions and 21 mg/l of total iron. Most of them coming from retorted shale, laid out over the barren material, without compactation, that facilitate the water flow and the leaching of sulfur species. In spite of the presence of heavy metals in those lithologies, very low content was detected in the waters. The evaluation of humic acid, produced by the plant cycle, reveals similarities between natural and reclaimed soils. Elements migration in the landscape processes mainly by the water flows. A volume of 300.000 cubic meters were supposed to flow by year into the reclaimed area, carrying about 1.300 tons of dissolved substances. Finally, it should be stressed that the study based on the principles and concepts of the discipline of landscape geochemistry, provide a holistic approach because it involves the study of all elements in the geospheres, as well as all chemical interactions, and should lead to an organized form of analyze and synthesize the data of environmental geochemistry.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A industrialização do xisto no Brasil foi impulsionada, na década de 50, pelo aumento mundial da demanda de petróleo e em função das grandes ocorrências existentes no território nacional. Coube à PETROBRÁS, através da Superintendência da Industrialização do Xisto - SIX, conduzir as pesquisas ao desenvolvimento da tecnologia necessária para aproveitamento destes recursos.

As atividades de mineração e industrialização do xisto são reconhecidamente impactantes ao meio ambiente, especialmente no que se refere à degradação dos solos, geração de resíduos e alterações da qualidade das águas naturais.

No ano de 1972, foi iniciada a operação de uma planta em escala piloto, denominada Usina Protótipo do Irati - UPI, instalada no município de São Mateus do Sul, estado do Paraná. Teve por objetivo consolidar a tecnologia PETROSIX e desenvolver metodologias de proteção ambiental, compatíveis com o método de lavra e a necessidade de disposição de resíduos industriais e rejeitos de mineração.

A exploração em escala comercial, que passou a ser desenvolvida no final de 1990, acarretou em maior movimentação dos materiais, através da mineração à céu aberto, que promove a degradação de cerca de 3 hectares por mês, gerando diariamente cerca de 7800 toneladas de xisto retornado, rejeitos e resíduos.

Na sistemática de reabilitação das áreas mineradas da SIX, todo o xisto processado, juntamente com outros resíduos e rejeitos, inclusive o lixo urbano da cidade, retornam às cavas da mina onde são recobertos por uma camada de solo para permitir a revegetação. Pelos materiais remobilizados ou dispostos, ocorre a percolação das águas meteóricas que promovem a lixiviação e o transporte de sais

dissolvidos e outros compostos orgânicos e inorgânicos, com possibilidade de contaminação dos cursos d'água naturais, lagos e aquíferos (NAZARETH, 1984).

Após a reconstituição das paisagens no processo de reabilitação das áreas mineradas, iniciam-se uma série de interações das águas naturais com os componentes da atmosfera, litosfera, pedosfera e biosfera, além da tecnosfera, que corresponde aos produtos e processos relativos à ação antrópica. A figura 1.1 procura ilustrar a dinâmica geoquímica em área minerada, destacando a atividade biológica desenvolvida nas interfaces entre as esferas mencionadas.

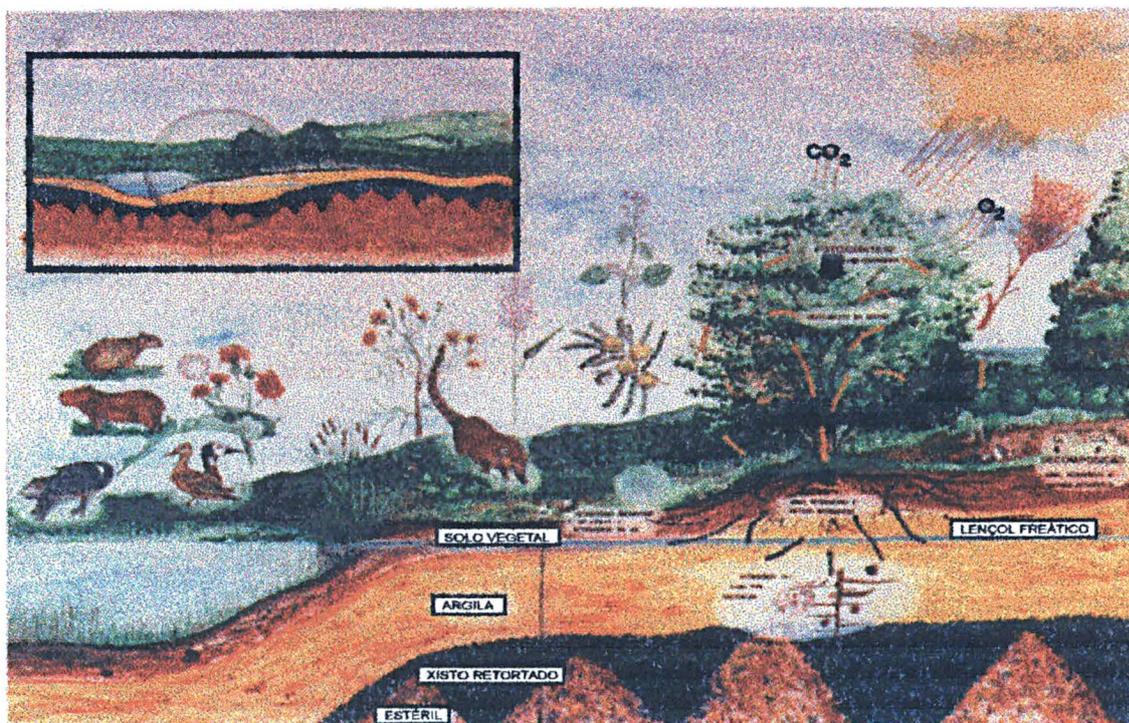


FIGURA 1.1
ESQUEMA ILUSTRATIVO DA DINÂMICA DE ÁREAS REABILITADAS

A reabilitação das áreas mineradas é um processo contínuo, que já atingiu cerca de 200 hectares, onde foram implantados reflorestamentos visando a obtenção de matas heterogêneas com espécies nativas, além de áreas de pastagens ou agricultura. A perspectiva de continuidade das atividades e a intenção de promover reassentamento em áreas reabilitadas reforça, ainda mais, o compromisso da em-

presa na busca pelo conhecimento e antecipação de possíveis problemas ambientais na área de interferência do projeto.

O objetivo principal do presente estudo foi efetuar a caracterização das águas subterrâneas provenientes das áreas mineradas onde buscou-se a identificação das interferências das águas naturais com o ar, o solo, as rochas e as plantas, de forma a englobar as relações entre os elementos da hidrosfera e as demais esferas geoquímicas envolvidas.

Foi desenvolvido em uma área minerada e já reabilitada, representativa das condições ambientais resultantes do processo de reabilitação das áreas mineradas. Foram utilizados dados ambientais disponíveis na literatura, referentes a resultados de análises de água, rochas, resíduos e elixívias, obtidos em diversas pesquisas anteriores, tratados em conjunto com as informações ora levantadas, de forma a se obter uma avaliação ambiental preliminar das áreas reabilitadas.

Para tanto, foi adotada a filosofia da disciplina "Geoquímica das Paisagens", proposta pelo Dr. John A. C. Fortescue, que em virtude das limitações da abordagem tradicional e compartimentalizada dos estudos geoquímicos, sugere um enfoque "holístico" na forma de pensar e organizar o conhecimento relativo aos aspectos ambientais, dada a elevada complexidade das diversas ciências envolvidas.

Em seu livro "Environmental Geochemistry a Holistic Approach", publicado em 1980, com apoio do "Canadian Forestry Service", o autor estabelece quatro hierarquias para condução do estudo em geoquímica ambiental, definindo a forma e abrangência do estudo em relação ao espaço, à escala de tempo de ocorrência dos processos, à complexidade química e ao esforço científico.

O espaço representa a delimitação de determinada área, diferenciada por suas características próprias onde atuam processos físico-químicos responsáveis

pelas migrações químicas. No caso em estudo, que corresponde à antiga Mina Experimental - UPI, os contornos foram estabelecidos buscando englobar a área afetada pelas atividades de mineração e as entradas e saídas de matéria e energia do sistema, totalizando 63 ha. Segundo FORTESCUE (1980), pode ser classificado como nível local, assim como a maioria dos depósitos minerais.

As modificações das paisagens de áreas em processo de reabilitação são decorrentes, principalmente, das interações entre as águas, ar e os sólidos remobilizados pela mineração, além da atividade biológica, que ocorrem em uma escala de tempo tecnológico, em resposta imediata à interferência humana.

Com relação à complexidade química, os elementos ou substâncias químicas foram tratadas em termos de abundância absoluta, no caso de análises de rochas e água, ou baseado na abundância parcial, quando as determinações referem-se a determinado método de extração, como utilizado em análises agronômicas de solos ou na extração de substâncias húmicas. Às águas subterrâneas, resultantes dos processos de lixiviação, foi dado enfoque especial, em termos de especação química, dos elementos em solução.

Por fim, o estudo foi conduzido a nível descritivo dos dados geoquímicos, buscando-se posicionar as informações da área impactada, em comparação com dados de bibliografia, obtidos em terrenos não afetados pela mineração.

Uma segunda componente dos estudos, ainda com relação à geoquímica das paisagens, refere-se aos conceitos e princípios, ou seja, a migração dos elementos ou substâncias, os fluxos geoquímicos, os gradientes geoquímicos e as barreiras geoquímicas. Estes últimos, particularmente importantes no estabelecimento de sistemas alternativos de controle da poluição.

Baseado nestes princípios e conceitos, buscou-se a caracterização dos componentes principais da paisagem, de forma a se obter uma avaliação ambiental,

mesmo que em caráter preliminar, mas que permitisse identificar aspectos relevantes e indicar as necessidades de aprofundamento do conhecimento em estudos futuros.

O texto foi estruturado em capítulos, procurando-se diferenciar os vários aspectos envolvidos no estudo, com as respectivas conclusões, quando necessárias.

O capítulo 2, contém uma revisão bibliográfica a respeito do desenvolvimento da indústria do xisto e os assuntos de diversas pesquisas sobre a lixiviação de resíduos e o potencial de poluição dos mesmos.

No capítulo 3, é efetuada a caracterização do macroambiente e da área de estudo, com o objetivo de situar o trabalho em relação aos aspectos geológicos, geomorfológicos, meteorológicos, hidrológicos e a composição das paisagens reconstituídas no processo de reabilitação da área.

O conjunto dos dados geoquímicos e mineralógicos obtidos de forma a caracterizar os constituintes principais da paisagem local foi consolidado no Capítulo 4. Dentro dos limites do presente estudo, buscou-se estabelecer as abundâncias químicas referentes às geosferas envolvidas, ou seja, litosfera, pedosfera, tecnosfera e biosfera, que condicionam as características das águas na área reabilitada e fornecem informações sobre a qualidade ambiental.

No Capítulo 5 são comentados os principais fluxos de migração dos elementos químicos nas paisagens, destacando-se a ciclagem mineral pela vegetação, com a formação de substâncias húmicas, e a migração de substâncias dissolvidas nos fluxos de águas subterrâneas da área reabilitada. Desta forma, foi avaliada a condição ambiental na interface solo/planta, através da caracterização dos ácidos húmicos e, principalmente, a qualidade e quantidade das águas subterrâneas.

As condições de estabilidade entre as águas e os materiais por elas percolados, foram tratados no Capítulo 6, buscando integrar as informações levantadas e compreender a dinâmica dos processos que controlam os parâmetros hidroquímicos decorrentes da dissolução ou precipitação dos compostos químicos.

Finalmente, no Capítulo 7, são apresentadas as conclusões gerais e uma proposta para condução das avaliações ambientais em trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

A INDÚSTRIA DO XISTO E O POTENCIAL DE POLUIÇÃO PELA DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS

Este capítulo contempla uma revisão da literatura sobre a industrialização do xisto e os aspectos relativos ao potencial de poluição pela disposição de resíduos, apresenta resumos de publicações sobre a lixiviação de xisto cru e xisto retortado, e procura situar o caso brasileiro no contexto mundial.

O impacto das minerações e processamento de xisto nas águas superficiais e subterrâneas refere-se, principalmente, a lixiviação dos rejeitos mobilizados e dos materiais processados em plantas industriais, que necessitam ser dispostos na superfície do terreno, em cavas da mineração a céu aberto, ou em salões e sub-superfície. (JONES, CHAPMAN & JUNG, 1992; ESMAILI & RUNNELLS, 1982)

Juntamente com as diversas tentativas para aproveitamento das reservas energéticas associadas aos xistos, foram efetuados, em muitos países, estudos a nível de laboratório e campo, buscando estabelecer o potencial de poluição das águas pela atividade de exploração do xisto.

A grande maioria das publicações referem-se a pesquisas aplicadas aos xistos americanos, desenvolvidos principalmente nas décadas de 70 e 80, e aos depósitos da Austrália na década de 90. As informações disponíveis sobre as experiências do resto do mundo são escassas ou inexistentes.

2.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

Inicialmente, ressalta-se que o termo "xisto", embora geologicamente impróprio, tem sido largamente utilizado para designar rochas sedimentares com elevado conteúdo de matéria orgânica, na forma de querogênio, disseminado em sua matriz mineral.

Os processos para produção de insumos energéticos a partir do xisto envolvem, necessariamente, aquecimento até a pirólise, quer seja "in situ" ou em plantas de processamento, uma vez que o querogênio não é extraído por solventes convencionais.

As indústrias do xisto operando em escala comercial, geram grande quantidade de resíduos, compostos principalmente pelo xisto retornado. Isto porque os processos extraem parte do conteúdo orgânico na forma de óleo e gás, e o restante da rocha resulta como "xisto retornado". Para que se tenha idéia dos volumes de resíduos envolvidos, vale citar que nas condições de processamento das plantas em operação pela PETROBRÁS, em São Mateus do Sul - PR, cerca de 7800 toneladas por dia de xisto retornado são gerados para produção diária de 3870 barris de óleo de xisto.

2.1.1 - Histórico

A produção comercial de óleo de xisto remonta os anos de 1850, iniciando na França (1839) e Escócia (1850), (MARGHEIM, 1975; WEAVER, 1973).

Segundo MARGHEIM (1975), no início do século XX as indústrias de xisto encontravam-se implantadas na Nova Zelândia (1900), Suíça (1915), Suécia (1921),

Estônia (1921), Manchuria (1929) e mais tarde na Rússia, Alemanha, Espanha e África do Sul.

No final do ano de 1961, a principal produção de óleo de xisto era proveniente de depósitos na Escócia (cerca de 100 milhões de barris), Estônia (possivelmente 100 milhões de barris) e Manchuria (mais que 100 milhões de barris). Estimativas indicam que nos finais de 1961, 700 milhões de toneladas de xisto tinham sido mineradas, produzindo cerca de 400 milhões de barris de óleo. (MARGHEIM, 1975)

A maioria das atividades de produção mencionadas foram interrompidas em função da competitividade econômica com o petróleo proveniente de poços. No momento, somente o Brasil, a Estônia e a China na região da Manchuria possuem plantas com operação significativa.

2.1.2 - Atividades com xisto no mundo

Nos Estados Unidos da América as atividades para exploração dos imensos depósitos de xisto iniciaram-se em 1957, através de uma pequena planta na região de Ohio River Valley, interrompida em função da descoberta do petróleo por Drake, dois anos mais tarde. (WEAVER, 1973)

Após a segunda guerra mundial, foram concentrados esforços para desenvolvimento de tecnologia de processamento envolvendo sistema de mineração a céu aberto, mineração subterrânea e retortagem "in situ". Os estudos iniciais foram propostos pelo U.S. Bureau of Mines Union Oil Company of California e a empresa The Oil Shale Corporation. (MARGHEIM, 1975)

O processo do U.S. Bureau of Mines (USBM) denominado o "gas combustion retorting process", usa o calor produzido da queima de parte dos hidrocar-

bonetos gerados no aquecimento do xisto para efetuar a retortagem. O resíduo ou xisto retortado é descartado pelo fundo da retorta, idealmente com baixo teor de carbono.

A Union Oil Company desenvolveu um processo de pirólise de xisto em retorta vertical, com movimento ascendente do xisto britado de encontro com uma corrente gasosa aquecida. A decomposição e vaporização dos hidrocarbonetos ocorre quando a temperatura atinge 1000 °F e o xisto retortado é submetido a combustão em atmosfera oxidante para aproveitamento do carbono remanescente. O processo esteve em operação até 1991, quando foi desativado por problemas operacionais.

No processo da Oil Shale Corporation (TOSCO II), o xisto britado é pré-aquecido em leito fluidizado e então misturado com bolas aquecidas em um cilindro rotativo. As bolas e o xisto atingem o equilíbrio a uma temperatura acima de 900 °F quando ocorre a pirólise. Os vapores são condensados e fracionados em gás, nafta e óleo. O xisto retortado é umedecido para permitir a compactação e controlar a poeira nas áreas de disposição.

Em 1972, a Occidental Oil Shale Inc. iniciou testes com o processo "*Modified in Situ (MIS) Technique*" da Logan Wash, CO. Segundo PETERSON & WAGNER (1982), o método envolve a mineração para remover 20 - 25% da rocha formando um "salão", seguido de fraturamento por explosivos para ocupação do espaço do salão e ignição da matéria orgânica do próprio xisto para gerar o calor para a pirólise. O óleo pesado se condensa na base da "retorta" e é bombeado para a superfície. A terceira retorta experimental, denominada 3E, media 32 pés quadrados por 113 pés de altura. Vários problemas de controle operacional levaram ao abandono do processo.

Os xistos devonianos do Kentucky foram de interesse da Phillips Petroleum Company (BHATTACHARYYA et al., 1984) Southern Pacific Petroleum Co. e Dravo Engineers, Inc., na década de 80, inclusive com testes desenvolvidos pela PETROBRÁS, em São Mateus do Sul - PR, utilizando o Processo PETROSIX (ROBL et al., 1986). O processo Dravo Traveling Grate, envolve aquecimento direto enquanto o PETROSIX é um processo de aquecimento indireto por uma corrente gasosa (SHIRAV & ROBL, 1993).

Os estudos mais recentes referem-se aos xistos da Austrália, depósito de Rundle, utilizando o processo Lurgi-Ruhrgass (KROL, 1988), e ao depósito de Stuart, utilizando o Processo Taciuk, com tecnologia canadense (THE PACE CONSULTANTS INC., 1993).

Atualmente, o xisto vem sendo explorado na Estônia, visando a geração de energia elétrica, calor e para fins industriais, e na região da Manchúria, na China, para produção de combustíveis, onde é explotado juntamente com o carvão mineral (THE PACE CONSULTANTS INC., 1993).

Na Estônia, ainda estão em operação 6 minas subterrâneas e 4 minas a céu-aberto, todas localizadas na região norte do país, que corresponde a região industrial, próximo a Kohtla-Jarve e Narva (THE PACE CONSULTANTS INC., 1993). Os resíduos das termoelétricas, cerca de 10 milhões de toneladas de cinzas por ano, são depositados sobre a superfície do terreno (60%) e parte é reaproveitado (40%), na correção de acidez de solo e na indústria cimenteira.

Segundo informações do governo da Estônia, do total de 10.000 ha degradados pela mineração do xisto até janeiro do ano de 1992, 8330 ha haviam sido reabilitados, sendo 7100 ha destinados ao reflorestamento e 110 ha retornaram às atividades agrícolas (REPUBLIC OF ESTONIA, 1992).

A indústria do xisto em Fushum, China, iniciou-se em 1928 e vem operando por 60 anos. Atualmente a produção de óleo de xisto é da ordem de 100.000 toneladas por ano (THE PACE CONSULTANTS INC., 1993). Em Fushum, o xisto ocorre sobrepondo camadas de carvão que é minerado conjuntamente, justificando a exploração econômica dos xistos de baixos teores, da ordem de 5,5% de óleo pelo Ensaio Fischer.

Na região de Maoming, China, outras 100.000 toneladas de óleo de xisto são produzidas anualmente e os resíduos, cinzas de xisto, são utilizados na fabricação de cimento e blocos para construção civil (THE PACE CONSULTANTS INC., 1993).

2.1.3 - Atividades com xisto no Brasil

Diversos processos foram testados com os diferentes xistos brasileiros durante cerca de quarenta anos, culminando com o desenvolvimento do Processo PETROSIX. Neste processo, o xisto britado é alimentado pelo topo de um vaso vertical (Retorta) descendo por gravidade de encontro com uma corrente gasosa aquecida. Quando a temperatura atinge 470 - 500 °C ocorre a pirólise. Os vapores de hidrocarbonetos e água são coletados e condensados, produzindo óleo, gás combustível, GLP, água e enxofre por tratamento dos gases ácidos.

O processo encontra-se implantado no município de São Mateus do Sul, estado do Paraná, onde desde 1972 opera uma planta, em escala piloto. A partir de dezembro de 1990, esta planta passou a operar em conjunto com uma unidade em escala comercial, denominado de Módulo Industrial, atingindo uma produção diária de 3870 barris (ou 572 toneladas) de óleo, 50 toneladas de GLP, 132 toneladas de gás combustível e 98 toneladas de enxofre.

2.2 - DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS E REABILITAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS

Conforme já mencionado, a indústria do xisto gera grandes quantidades de resíduos que necessitam ser dispostos adequadamente, de modo a minimizar os impactos sobre o meio ambiente, principalmente com relação às águas.

Nas minerações a céu aberto, o xisto retornado pode retornar às cavas da mina, no entanto, a exploração dos xistos da Formação Green River nos estados do Colorado, Utah e Wyoming, somente 60% do total do xisto retornado poderia retornar aos "salões" das minas, e o restante disposto nos vales formando pilhas de estéreis, sobre o terreno natural.

Mesmo no processo de retortagem "in situ" (MIS), cerca de 20-40% do xisto é trazido para a superfície para ser retornado ou ser disposto (ESMAILI & RUNNELLS, 1982).

A disposição do xisto retornado pode levar a ocorrência de combustão espontânea. A presença de enxofre como sulfeto de ferro (FeS), decorrente da piro-hidrogenólise da pirita, é um dos fatores principais das reações de oxidação do xisto retornado, devido à sua instabilidade em atmosfera úmida, onde se oxida exotermicamente (SANTOS FILHO et al., 1981).

Os processos de retortagem geram, também, quantidades significativas de água, proveniente da unidade do xisto, com elevada carga de substâncias orgânicas (JACKSON & JACKSON, 1982). Os autores sugerem a co-disposição da água de retortagem com o xisto retornado, evitando custos adicionais para tratamento destas águas. Em testes de campo, verificaram que a co-disposição não acarreta um aumento dos impactos ambientais, e que o xisto retornado age como adsorvente para os compostos orgânicos das águas. O mesmo foi observado por ZAMBERLAN

& JENDREIECK (1984 a) com relação à capacidade adsorvedora dos xistos retortados da Formação Irati, especialmente para os fenóis.

Outro tipo de resíduo, comum na indústria do xisto, são as "tortas" ou "borras oleosas". São resíduos resultantes da limpeza do óleo de xisto para eliminar as partículas sólidas, através de centrifugas e filtros-prensa e constituem-se em matriz mineral, óleo e água. Como as quantidades são pequenas, a disposição é efetuada em "praças" sobre o xisto retortado.

É importante ressaltar que estes resíduos encontram aplicações práticas, tais como matéria-prima para indústria cimenteira, construção civil, agricultura etc..., evitando os custos e danos ambientais da disposição.

A reabilitação adequada das áreas de disposição de xisto retortado, de modo a evitar a ocorrência de combustão espontânea, minimizar a lixiviação e permitir a revegetação, exige a regularização da superfície das pilhas e o recobrimento com uma camada superficial de solo, embora algumas espécies vegetais se estabeleçam diretamente sobre o xisto retortado lixiviado. São vários os fatores que afetam a revegetação, tais como a alta salinidade, comum aos xistos retortados, a alcalinidade no caso dos xistos da Formação Green River (REDDY & LINDSAY, 1987), ou a acidez dos xistos devonianos (ROBL et al., 1986) e dos xistos da Formação Irati.

A revegetação rápida dos solos restituídos é fundamental para minimizar o impacto visual e conter a ação dos processos erosivos. A utilização de espécies pioneiras nativas fornece os melhores resultados (REDENTE et al., 1982), além de favorecer o reestabelecimento dos ecossistemas.

2.3 - LIXIVIAÇÃO DO XISTO

Além das características próprias de cada xisto, os diferentes processos citados na literatura levam a diferentes condições de processamento imprimindo distintas características ao xisto retornado, quer pela severidade da retortagem provocando alterações mineralógicas, ou pela granulometria do minério, entre outros fatores que vão influenciar nas características das lixívias geradas pelos xistos retortados.

A disposição do xisto retornado juntamente com os estéreis da mineração representa um potencial de poluição das águas, principalmente em razão do seu conteúdo residual de enxofre (2% a 3% em peso), conforme verificado para o xisto da Formação Irati (M. V. A. FONSECA, 1983).

A lixiviação do xisto pode ser muito acelerada pela oxidação da pirita se não houver carbonato suficiente para neutralizar o ácido sulfúrico produzido (JONES; CHAPMAN & JUNG, 1992).

Segundo STEELE & KUNKEL (1986), são os seguintes fatores que afetam as lixívias na disposição de xisto retornado e suas caracterizações químicas:

Condições de retortagem

- . composição do xisto cru
- . atmosfera (pressão, temperatura)
- . tecnologia "char-gasification"
- . retorta e promoção do processo

Resfriamento do xisto retornado e selagem da retorta

- . quantidades e composições químicas da água e sólidos

Clima

- . temperatura ambiente
- . velocidade dos ventos e direções preferenciais
- . ciclos de congelamento e degelo
- . volumes de precipitação, intensidade e periodicidade
- . espessuras de neve e duração
- . qualidade química das águas de chuva
- . elevação das pilhas de disposição (cotas)

Aspectos das pilhas de disposição

- . compactação
- . espessura e tempo de formação
- . inclinações de face e topo
- . sistema de controle de drenagem
- . medidas de controle de erosão
- . controle de fluxos de subsuperfície ao longo das interfaces das pilhas
- . controle de escorregamentos de superfície
- . acomodação das pilhas

Procedimentos de reabilitação

- . aspectos da vegetação
- . cobertura vegetal
- . tipos de solo e espessuras
- . profundidade da zona de raízes
- . irrigação e/ou lixiviação
- . resistência das plantas e concentração de sais e secas
- . balanço hídrico na zona de reabilitação
- . coeficientes de crescimento vegetal

Com o objetivo de conhecer a composição das lixívias de xisto, numerosos estudos foram desenvolvidos, principalmente nos Estados Unidos da América, enfocando os xistos da Formação Green River na região oeste e os xistos devonianos de Sumbury e Cleveland na região leste, e na Austrália referente aos depósitos de Rundle.

2.3.1 - Ensaios de Laboratório

Os ensaios de laboratório buscam determinar as prováveis características das lixívias e permitir o planejamento do manejo dos resíduos. Possuem, dentre outras, a vantagem de permitir maior controle durante a realização do teste, com relação a variações de temperatura, contaminações, etc.

Numerosos experimentos de lixiviação foram aplicados a xistos retortados, mas os resultados destes estudos não podem ser diretamente comparados devido aos parâmetros variáveis, isto é, razão sólido-líquido, meio de lixiviação, método de agitação e tempo de contato (SORINI & DONOVAN, 1986).

Os experimentos podem ser estáticos ou dinâmicos. Os experimentos estáticos são mais úteis como uma ferramenta para caracterização de sólidos, pois envolvem poucas variáveis o que facilita a interpretação dos resultados (PETERSON & WAGNER, 1982).

Os ensaios mais utilizados nos experimentos foram os estabelecidos pelo American Society for Testing and Materials - ASTM method D 3987 e o Environmental Protection Agency - EPA extraction procedure (EP). O procedimento EP, foi concebido pela EPA para simular a lixiviação em um aterro sanitário impróprio. Este requer uma solução de lixiviação de ácido acético 0,1 N, simulando a formação de ácidos orgânicos durante a degradação anaeróbia no local de disposição (SORINI & DONOVAN, 1986). Em contraste, o método ASTM D3987 usa água destilada deionizada como meio de lixiviação, conforme apresentado na tabela 2.1.

TABELA 2.1

COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCEDIMENTOS ASTM e EP

PARÂMETRO	ASTM	EP
Meio da lixiviação	Água destilada	Solução de ácido acético 0,1 N
Relação sólido/líquido	1:4	1:20 (1:16)
Método de agitação	Reciprocating shaker 70 choques/min	End-over-end rotating extractor 30 RPM
Tempo de contacto (h)	48	24

Fonte: SORINI & DONOVAN, (1986)

No Brasil, os procedimentos foram estabelecidos pela Associação Brasileira de Normas Técnicas para realização de Ensaio de Lixiviação de Resíduos, NBR 10005, e Solubilização de Resíduos, NBR 10006, visando a classificação dos mesmos, conforme NBR-10004.

A NBR-10005 adota a definição de lixiviação como sendo: "Operação de separar certas substâncias contidas nos resíduos industriais por meio de lavagem ou percolação", envolvendo agitação e controle de pH com ácido acético 0,5 N, simulando as condições inadequadas mais comuns de deposição, onde os resíduos industriais são colocados em conjunto com resíduos orgânicos domiciliares em lixões, a exemplo do ensaio da EPA (EP).

A NBR 10006 fixa as condições exigíveis para diferenciar os resíduos da classe II e III (não inertes e inertes respectivamente), aplicando-se somente para resíduos no estado físico sólido. Não envolve acidificação, onde o resíduo sólido é colocado em contato com água deionizada ou destilada, homogenizado por agitação permanecendo em descanso por 7 dias, conforme mostra a Tabela 2.2.

TABELA 2.2
COMPARAÇÃO ENTRE A NBR-10005 e NBR-10006

PARÂMETRO	NBR-10005	NBR-10006
Meio de lixiviação	Água destilada ou deionizada acidificada com ácido acético 0,5N (pH = 5)	Água destilada ou deionizada
Relação sólido/líquido	1:16	1:6
Método de agitação	Agitador "jar-test"	-
Tempo de contato	24-28h	7 dias (descanso)

2.3.2 - Colunas de lixiviação

Uma opção alternativa aos ensaios padrões de laboratório que tem sido amplamente utilizada pelos pesquisadores é a construção de colunas de lixiviação. As colunas tem sido montadas de acordo com o enfoque de cada autor, e os resultados não são reportados em uma base uniforme (SHIRAV & ROBL, 1993). Tal

fato, leva alguns autores a conclusão de que as colunas de testes são de aplicabilidade limitada e os ensaios padrões fornecem quase que as mesmas informações, com melhor reprodutividade.

Normalmente, as colunas são construídas em acrílico, vidro ou polietileno, com dimensões variadas de 0,5 a 1,7 metros de comprimento e diâmetro de 104 a 250 mm são preenchidas por xisto britado ou moído abaixo de 4 mm (JONES et al., 1990; RAMIREZ et al., 1982; SORINI & DONOVAN, 1986). As colunas possuem uma entrada de água (solução) pelo topo e uma saída pela base, por onde são coletadas as lixívias.

RAMIREZ et al. (1982), propõem procedimento para facilitar a determinação do volume de poros, ou seja, o volume de água necessário para preencher os vazios internos. Invertendo-se a coluna procede-se a injeção de água de baixo para cima até o completo preenchimento, evitando a existência de bolhas de ar, ou caminhos preferenciais da água. O experimento segue, então, com a alimentação por água (normalmente destilada deionizada e em alguns casos acidificada), em quantidade simulando condições de precipitação em temperatura controlada, e as lixívias coletadas em função do número volume de poros.

ZAMBERLAN & JENDREIECK (1984 a), desenvolveram ensaio de lixiviação de xisto retornado da Formação Irati, utilizando coluna de testes, propondo o escoamento de 1 litro de água destilada e vazão simulando as condições de permeabilidade constatada a campo.

2.3.3 - Experimentos em escala piloto

São experimentos de longa duração, que envolvem maior volume de material e procuram simular as condições naturais, através de modelos morfológicos, com irrigação artificial ou chuvas naturais.

Em 1971, a Colorado State University, montou experimento para estudos em escala piloto, utilizando xisto retornado pelo Processo Tosco, com os seguintes objetivos (MARGHEIM, 1975):

- Determinar a qualidade e quantidade de lixívia das pilhas de xisto retornado utilizando chuvas naturais e simuladas.
- Determinar as propriedades do resíduo das pilhas antes e depois da simulação de chuvas.

O modelo utilizado no estudo apresentava as seguintes características:

- Aproximadamente 68 toneladas de xisto retornado foram dispostas em uma vala com 80 pés de comprimento, 8 pés de largura na base e 12 pés no topo, com 2 pés de profundidade. A superfície do xisto tinha 0,75 por cento de inclinação (para prevenir erosão).
- Uma camada de areia com 4 polegadas foi posicionada na base do xisto para facilitar a percolação de água.
- As paredes do valo e abaixo da camada de areia foram impermeabilizadas com lona plástica, evitando perdas por percolação.
- Na camada de areia foi posicionado um tubo plástico perfurado para coletar qualquer água de percolação, conduzindo para um tanque de 50 galões.

- As chuvas artificiais foram geradas por um sistema de aspersão, com capacidade de produzir intensidades de chuva de 1/2 polegada por hora até acima de 2,5 polegadas por hora.
- Foram obtidas curvas de precipitação acumulada e a águas de escoamento superficial estimadas por um medidor de calha.
- Foram instalados 3 tubos por medições de umidade na porção média do leito de xisto, espaçados 20, 40 e 60 pés ao longo do comprimento.
- Foram instalados 4 termostatos a 60 pés da extremidade superior de fluxo, monitorando a temperatura do ar, da superfície do xisto e a profundidades de 1 e 2 pés abaixo da superfície.
- Um trailer foi utilizado como laboratório de campo.

Um total de 13 experimentos foram conduzidos, envolvendo utilização de chuvas simuladas e de chuvas naturais, correspondendo a cerca de 3 anos de precipitação na área de xisto.

Em 1983, a University of Kentucky decidiu montar experimento de campo de longa duração, denominado Hope Creek Field Study, com o objetivo de levantar dados realistas e representativos do impacto ambiental da atividade de industrialização do xisto. Foram utilizados xistos devonianos e mississipianos da região leste dos Estados Unidos. (KOPPENAAL, et al., 1984; ROBL et al., 1986; SHIRAV & ROBL, 1993).

Foram construídas 8 câmaras (lisímetros) de concreto abaixo da superfície do terreno, divididas em dois grupos de quatro, posicionadas em torno de dois canais de acesso a coleta das lixívias. As câmaras, com 10 pés (3,04 m), foram preenchidas com diferentes arranjos de materiais, ou seja:

Lisímetro L-1: Solo (6,5 pés)/capeamento (2,5 pés)

Lisímetro L-2: Xisto retortado (10 pés)

- Lisímetro L-3: Solo (2 pés)/capeamento (2 pés)/mistura de xisto retortado e finos de xisto (6 pés)
- Lisímetro L-4: Mistura de cobertura (4 pés)/mistura de xisto retortado e finos de xisto (6 pés)
- Lisímetro L-5: Solo (2 pés)/capeamento (4 pés)/xisto retortado (4 pés)
- Lisímetro L-6: Solo (2 pés)/capeamento (2 pés)/xisto retortado (2 pés)
- Lisímetro L-7: Solo (1 pé)/capeamento (3 pés)/finos de xisto (8 pés)
- Lisímetro L-8: Solo (1 pé)/capeamento (1 pé)/xisto retortado (8 pés)

Fonte: KOPPENAAL (1984)

Foram utilizadas cerca de 980t de xisto retortado gerados pelo processo Dravo Travelling Grate Retort, a partir do xisto de Sunbury e membro Cleveland. No esquema proposto, os materiais ficariam sujeitos somente a ação das águas de chuva, não sendo utilizada irrigação artificial. As amostras foram coletadas semanalmente ou a cada duas semanas, dependendo da precipitação pluvial no período (ROBL et al., 1986). Este estudo foi conduzido por um período de 1400 dias (SHIRAV & ROBL, 1993).

Os estudos de campo com o xisto da Formação Irati, foram iniciados em 1979 no município de São Mateus do Sul, estado do Paraná, com amostras de xisto retortado no Processo PETROSIX.

O primeiro experimento foi desenvolvido utilizando-se uma caixa de madeira com dimensões 2,20 metros de comprimento, 1,04 metros de largura e 1,07 metros de altura, com um sistema de tubos plásticos (ϕ 3/4") perfurados na parte superior para coleta e transporte das lixívias (ZAMBERLAN, 1979). O objetivo era avaliar a qualidade das lixívias em um modelo com renovação do líquido lixiviado, em uma condição próxima às verificadas no ambiente natural.

Foram coletadas 62 amostras de lixívia, simulando um período de chuva de 5 anos, baseado na precipitação média mensal da região. Foi utilizada água potável para simulação das chuvas.

O segundo experimento teve por objetivo avaliar o efeito da cobertura do xisto retornado e constou da abertura de uma cava no terreno, com volume de aproximadamente 2.000 metros cúbicos, revestida com lona plástica e drenos para coleta e transporte das lixívias (ZAMBERLAN, 1980). A cava foi dividida em duas células com cerca de 3 metros de altura. Uma foi completada com 1.500 metros cúbicos de xisto retornado e outra com 600 metros cúbicos de xisto retornado na base e 600 metros cúbicos de uma mistura de solo e argila de decomposição das rochas do capeamento. As células foram isoladas por uma camada de argila compactada. Foram efetuadas chuvas simuladas, equivalentes a um ano de precipitações médias da região, com amostragens a cada mês de chuva simulada, utilizando água potável.

ZAMBERLAN, (1981), desenvolveu testes de lixiviação do xisto cru, em granulometria entre 1/4" e 2 1/2", que corresponde a carga ideal para o Processo PETROSIX, e abaixo de 1/4", que são os finos de britagem rejeitados. Foi utilizado tanto a caixa de madeira quanto o aparato de campo, com e sem cobertura de argila, simulando chuva referente a 1 ano de precipitação normal.

O último experimento de campo foi realizado por ZAMBERLAN & JENDREIECK (1984 a), utilizando-se o mesmo modelo anterior (cava revestida com lona), e simulando as condições reais de disposição dos resíduos, adotada na reabilitação das áreas mineradas. O experimento foi desenvolvido na escala de 1:10, como mostra os dados da tabela 2.3.

TABELA 2.3

DIMENSÕES DO EXPERIMENTO DE CAMPO (LIXIVIAÇÃO) DA SIX

MATERIAL	ALTURA (m)	VOLUME (m ³)
Solo, subsolo	1,0	255,0
Xisto retornado	1,1	310,0
Finos de xisto cru	0,2	48,0
Borra (torta de filtração)	0,01	3,0
Camada intermediária	1,0	255,0

O ensaio teve duração de 16 meses e forneceu no total sete amostras de lixívia, coletadas após a ocorrência de chuvas fortes, sem irrigação artificial.

2.3.4 - Mecanismos de transferência de massa no processo de lixiviação

Uma mistura de partículas porosas de sólidos distintos, pode formar uma zona de lixiviação no contato com as águas. Algumas espécies químicas, tais como sais fortemente iônicos, se dissolvem mais rápido que outros, deixando uma zona porosa de material insolúvel em torno e através da qual migrariam as espécies iônicas provenientes por difusão do interior das partículas. Estas misturas com alta proporção de sais solúveis combinados com carbonatos insolúveis, silicatos ou compostos orgânicos, seriam candidatos a formação da zona lixiviada no contato com as águas (FEERER, 1986).

Estas considerações levam a dois modelos conceituais para descrever a lixiviação do xisto retornado: modelo de núcleo de retração (shrinking core model) e o modelo de poro de difusão (pore diffusion model), conforme ilustrado na figura 2.1. Estes modelos foram aplicados com sucesso em pesquisas de transferência de massa e estudos de catálise em engenharia química (LEVENSPIEL, 1962; WEN, 1968; FEERER, 1986).

No modelo com núcleo de retração, observa-se um anel composto por material sólido poroso e lixiviado, e um núcleo não reativo com baixa porosidade. No primeiro, ocorre dissolução na superfície externa da partícula, mas a medida que a lixiviação se processa, a superfície de dissolução se move para o interior da mesma, deixando uma carapaça porosa de material relativamente insolúvel. Esta carapaça também será dissolvida vagarosamente, dependendo da cinética e do equilíbrio químico do sólido e as concentrações iônicas da solução aquosa local. Para que as espécies lixiviadas atinjam a superfície da partícula, elas deverão difundir através da camada porosa externa. A concentração dos minerais solúveis na superfície das partículas é zero durante a lixiviação, assumindo o modelo com núcleo e carapaça. No modelo de difusão, por outro lado, é assumido que a partícula é inicialmente porosa, na qual as lixívias se difundem para fora pelos poros interconectados desde o interior da partícula. A concentração da espécie sólida na superfície da partícula é aproximadamente constante neste modelo. No entanto, as concentrações podem descrever, se a dissolução for extensiva, ou aumentar levemente se aumentar a exposição de um mineral insolúvel pela dissolução inicial de sais solúveis ou se ocorrer alguma precipitação.

Estes modelos representam os extremos do mecanismo contínuo, e a maioria dos processos de lixiviação serão, na realidade, algo intermediário entre os dois.

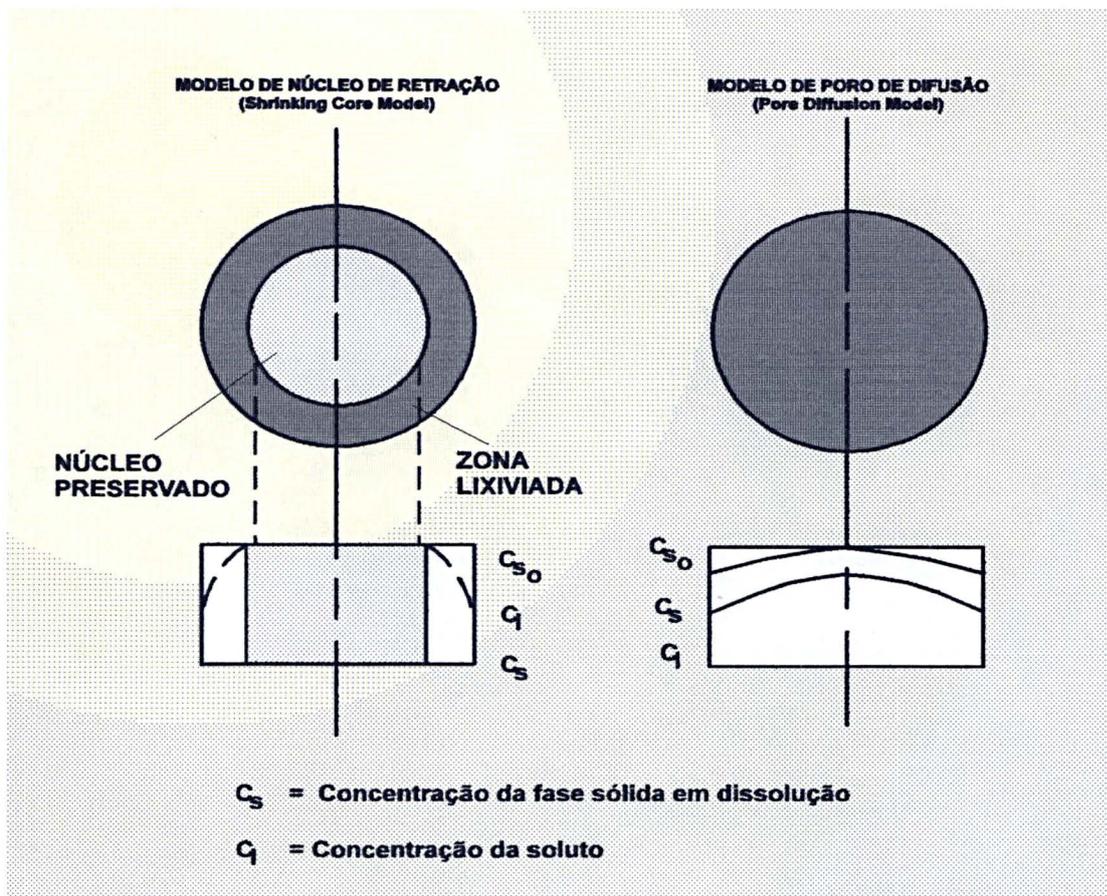


FIGURA 2.1

MODELOS ESQUEMÁTICOS DESCRITIVOS DA LIXIVIAÇÃO DO XISTO RETORTADO

Os trabalhos de FEERER (1986), utilizando espectroscopia fotoelétrica de raio-x, revelaram que o modelo de difusão por poros é o que melhor descreve a lixiviação do xisto retortado da Formação Green River.

2.3.5 - Efeitos dos processos sobre a composição mineralógica do xisto

As fases minerais constituintes do xisto são submetidas a uma variedade de decomposições e reações em fase sólida durante o processo de retortagem, dependendo da composição original do xisto, temperatura máxima de retortagem, tempo na temperatura máxima, taxa de aquecimento, atmosfera de gás (e pressão), condições pós-queima, etc... (PETERSON & WAGNER, 1982; JONES et al., 1990).

A retortagem *in situ* leva a condições mais extremas quando comparado com os processos de retortagem em superfície. Segundo PETERSON & WAGNER (1982), a extensão da decomposição dos carbonatos e a formação de silicatos, assim como o desaparecimento do quartzo, feldspato plagioclásio e feldspatos potássicos, indicam as condições de extrema temperatura a que foram submetidos os xistos. Os autores desenvolveram estudos com xistos da Formação Green River, avaliando o processo da Logan Wash (3E) de retortagem "in situ".

Segundo revisão realizada por BETHEA et al. (1981), nas reações térmicas no sistema CaO-MgO-SiO₂ para variações de temperatura entre 600-1200 °C, foi evidenciado que a difusão é um importante fator nas reações em fase sólida, e que reações de inter-difusão ou destilação entre sólidos ocorriam desde que estivessem intimamente em contato. Eles concluíram ser a difusão uma relação logarítmica com a temperatura. Em outras palavras, os efeitos da ação de temperaturas elevadas por tempo curto e da ação de baixas temperaturas por longos períodos são equivalentes. Verificaram também, que em temperaturas acima de 1200 °C o enxofre presente no xisto seria convertido a sulfato de cálcio (anidrita) e que os carbonatos combinam com sílica e alumina para formar compostos relativamente insolúveis como meleita, augita e anortoclásio.

Segundo PETERSON & WAGNER (1982), a dolomita se decompõe a temperaturas entre 652 - 752 °C liberando CO₂ e dando origem a calcita e periclásio, enquanto estudos desenvolvidos por BETHEA et al., (1981) revelam que a decomposição inicia-se a temperaturas acima de 400 °C.

Para temperaturas acima de 802 °C observa-se a decomposição da calcita que pode reagir com quartzo para formar silicatos de cálcio e silicatos, tais como analcima, e várias argilas, se decompõe formando óxidos de titânio, alumínio e ferro, que podem reagir entre si para formar silicatos não reativos da série da augita ou a kermanita - gehlenita (PETERSON & WAGNER, 1982).

Em revisão desenvolvida por FEERER (1986), estudando os xistos da Mahogany Zone submetidos ao processo Tosco II de retortagem a baixas temperaturas (< 400 °C), observou a formação de Na₂CO₃ a partir da nalcólita, e a geração de CaSO₄ e MgSO₄ por oxidação da pirita ou pirrotita com dolomita. Os produtos da formação são suficientemente solúveis para dominar a geração de lixívia em curto tempo de contato.

Fisicamente a retortagem dos xistos resulta na abertura de microporos, que aumenta a elevação da temperatura (BHATTACHARYA, 1984). Disto resulta um aumento dos locais disponíveis para adsorção ou reações dos ions H⁺.

JONES et al. (1990), verificou que as lixívia de xisto cru do depósito de Rundle, na Austrália, apresentavam concentrações de sais dissolvidos mais elevadas que o xisto retortado, principalmente com relação a Na, K e Mg, embora os materiais contenham quantidades similares destes elementos. Os autores observam que estes resultados são inesperados, mas podem estar relacionados com a ação de temperaturas elevadas levando a formação de minerais metamórficos como augita e meleita, embora as temperaturas do processo Lurgi não ultrapassem 700 °C.

Para os xistos terciários da Austrália, os minerais identificados e significativos no processamento incluem, quartzo, esmectita, caulinita, siderita e pirita (PATTERSON, 1990). Calcita é significativa nos xistos de Rundle/Stuart e buddingtonita nos xistos de Condor. PATTERSON (1990) propõe uma série de reações guia para os minerais presentes nos xistos terciários da Austrália, listados na tabela 2.4.

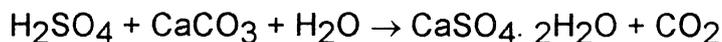
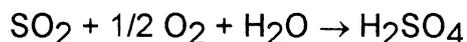
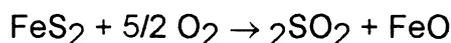
TABELA 2.4
REAÇÕES MINERAIS IDEALIZADAS QUE OCORREM NO INTERIOR DA
RETORTA PARA OS XISTOS AUSTRALIANOS

MINERAL	ESTEQUIOMETRIA IDEALIZADA	ΔH a 25 °C ^a	
		(kJ mol ⁻¹)	(Jg ⁻¹)
Esmectita	$(Ca,K)_{0,65} (Al,Mg,Fe)_4 (Si,Al)_8 O_{20} (OH)_4 \rightarrow (Ca,K)_{0,65} (Al,Mg,Fe)_4 (Si,Al)_8 O_{22} + 2H_2O(g)$	156	205
Caulinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \rightarrow Al_2Si_2O_7 + 2H_2O(g)$	140	550
Siderita	$FeCO_3 \rightarrow FeO + CO_2(g)$	75.1	648
	$3FeO + CO_2(g) \rightarrow Fe_3O_4 + CO(g)$	-6.5	-91
Pirita	$FeS_2 + 2H \rightarrow FeS + H_2S(g)$	57.6	480
	$3FeS_2 + 2H_2O(g) \rightarrow 3FeS + 2H_2S(g) + SO_2(g)$	126.8	1057
	$FeS_2 + CO(g) \rightarrow FeS + COS(g)$	46.7	389
Buddingtonita	$2NH_4AlSi_3O_8 \rightarrow Al_2Si_6O_{15} + 2NH_3(g) + H_2O(g)$		
Hematita	$Fe_2O_3 + 2H_2S(g) + H_2(g) \rightarrow 2FeS + 3H_2O(g)$	-60.0	-376
	$3Fe_2O_3 + CO(g) \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2(g)$	-15.7	-98
	$3Fe_2O_3 + H_2(g) \rightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O(g)$	-2.0	-12
Magnetita	$Fe_3O_4 + 3H_2S(g) + H_2(g) \rightarrow 3FeS + 4H_2O(g)$	-87.1	-376
"Char"	$C + CO_2(g) \rightarrow 2CO(g)$	172.4	14355
	$C + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$	131.3	10931

OBS.: Valores de $^a\Delta H$ em Jg⁻¹ calculados com base no peso molecular do primeiro reagente.

Os xistos permianos da Formação Irati, submetidos ao Processo PETROSIX, não sofrem mudanças significativas em sua composição mineralógica. É o que concluiu M. C. FONSECA (1983), a menos da presença de gipsita no xisto retortado, proveniente da decomposição parcial da pirita, que é a fonte de H₂S gerado na pirólise do xisto. Apesar da pirólise processar-se em ambiente redutor, a

descarga do xisto é efetuada em selagem com água, sob condições favoráveis à oxidação dos sulfetos, à formação de ácido sulfúrico e à formação de gipsita, segundo as seguintes reações:



A decomposição da pirita presente no xisto da Formação Irati, pelo seu estado de grande dispersão na matéria orgânica e em presença de vapor d'água e de gases redutores provenientes da decomposição da mesma matéria orgânica, inicia-se a partir de 200°C - 250°C (M. C. FONSECA, 1983).

2.3.6 - Características das lixívias dos xistos retortados

2.3.6.1 - Xisto Americano - Formação Green River

Os estudos conduzidos por MARGHEIM (1975), com xisto retortado provenientes da Piceance Basin, de três diferentes processos (TOSCO, USBM e UOC), indicaram elevados teores nas lixívias iniciais. Em experimento de percolação em coluna com água destilada, verificaram concentrações de $\text{SO}_4^{=}$ e Na^+ , da ordem de 90.000 e 35.000 mg/l, respectivamente. Além destes componentes maiores, foram verificados teores de Ca^{++} da ordem de 3.150 mg/l, Mg^{++} de 4.720 mg/l e Cl^- de 3.080 mg/l.

NAZARETH (1984), em experimentos com coluna de lixiviação, obteve teores mais baixos para $\text{SO}_4^{=}$ e Na^+ , 30.180 e 12.700 mg/l, respectivamente, para

o xisto retortado - TOSCO II e, 9680 e 3810 mg/l, para o xisto retortado pelo processo LURGI-ULG.

ESMAILI & RUNNELLS (1982), estudaram as lixívias de amostras de xisto retortado pelo processo TOSCO II, realizando ensaios com agitação, por 17 dias, de uma mistura de 1000 g de xisto retortado e 1000 ml de água destilada, obtendo uma concentração representativa das lixívias, cujos dados encontram-se na Tabela 05.

TABELA 2.5
COMPOSIÇÃO REPRESENTATIVA DAS LIXÍVIAS DOS XISTOS
DA FORMAÇÃO GREEN RIVER

(valores expressos em mg/l, exceto pH e condutividade)

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO	ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO
Al	20	Mg	< 0,3
As	1	Mo	6
B	11	Na	2000
Ca	1	SO ₄	2000
Cl	50	S ₂ O ₃	1000
F	130	Si	1
Fe	0,01	pH	9-10
HCO ₃	1200	cond.	8000 μ mhos/cm
K	10		

PETERSON & WAGNER (1982) caracterizaram as lixívias produzidas por retortagem "in situ" (Logan Wash retort 3E), em experimento estático com água destilada, verificando variações de pH de 8,8 até 11,6. Os valores mais baixos foram atribuídos a presença de sulfato de cálcio, enquanto os valores elevados correspondem a ocorrência de óxidos de cálcio e magnésio, em diferentes níveis da coluna estratigráfica da Piceance Basin - Colorado. A tabela 2.6 apresenta alguns resultados obtidos na pesquisa, onde os autores ressaltam que a aparente maior solubilidade de alumínio, ferro, sílica e titânio, de fato é resultante da ineficiência do

filtro millipore 0,45 μ , que não retém a totalidade dos particulados, somente retidos por filtro nucleopore 0,2 μ . De fato, estes teores eram relativos a coloides (ilita).

TABELA 2.6
CONCENTRAÇÕES APARENTES DAS LIXÍVIAS DOS XISTOS DA FORMAÇÃO
GREEN RIVER, APÓS SUCESSIVAS FILTRAÇÕES (XISTO CRU)
 (valores em ppm)

Elemento	A	B	C
Al	10,7	9,6	0,08
As	0,84		
B	11,4	11,3	10,5
Fe	9,92	9,01	0,05
Mo	1,14	1,12	1,04
Si	54,1	48,0	5,40
Na	143	141	135
Ti	0,84	0,49	> 0,01
V	0,48	0,47	0,36

(-) não determinado

A = 0,45 μ millipore; B = 0,45 μ millipore refiltrado; C = 0,2 μ nucleopore

JACKSON & JACKSON (1982) realizaram testes de lixiação pelo método ASTM D3987 e EP, com xistos processados pela retorta Paraho, em 1981. Os resultados obtidos revelaram que nenhum dos 7 metais controlados excederam os limites estabelecidos pela legislação americana (Resource Conservation and Recovery ACT-RCRA) para resíduos perigosos, conforme dados apresentados na tabela 2.7.

BHATTACHARYYA et al. (1984), comenta que os estudos dos xistos do oeste americano, foram preliminarmente voltados aos metais pesados que são aniônicos em solução tais como: As, B, F, Mo e Se, devido ao pH das lixíviás estar acima de 8, o que possivelmente aumentaria a mobilidade das espécies aniônicas.

TABELA 2.7
 CONCENTRAÇÃO DE METAIS EM XISTO RETORTADO DA FORMAÇÃO
 GREEN RIVER
 (VALORES EM MG/L)

ELEMENTO	LIMITE RCRA	ASTM	EP
As	5	< 0,1	0,21
Ba	100	0,23	2,7
Cd	1	< 0,1	< 0,1
Cr	5	< 0,1	0,12
Pb	5	0,24	0,30
Se	1	< 0,1	0,44
Ag	5	< 0,1	< 0,1
B	-	0,48	0,48
Li	-	0,51	0,31
Mn	-	< 0,1	3,2
Mo	-	0,36	0,20
Ni	-	< 0,1	0,20
Sr	-	1,4	8,6
Th	-	0,15	1,5

2.3.6.2 - Xisto Americano - Xistos Devonianos

As lixívias geradas pelos xistos do leste são substancialmente diferentes daquelas referentes ao xisto do oeste americano (BHATTACHARRYA, et al., 1984; TIAN & EHMANN, 1984). Enquanto as lixívias dos xistos da Formação Green River tendem a ser básicas, as lixívias dos xistos devonianos são normalmente ácidas, em função do elevado conteúdo de enxofre, 2-4%, enquanto os xistos do oeste apresentam 0,2-0,4%.

ROBL et al., (1986), apresenta resultados de análise de lixívias obtidas em coluna com xisto compactado, que reproduzem satisfatoriamente os dados de campo. A tabela 2.8 resume os resultados relativos a 2 amostras de lixívias coletadas.

TABELA 2.8
 CONCENTRAÇÕES DAS LIXÍVIAS DO XISTO RETORTATO
 (PROCESSO DRAVO, SUNBURY SHALE E CLEVELAND MEMBER -OHIO
 SHALE)

	MÉDIA	VARIAÇÃO
pH	3,37	2,90 - 3,58
SO ₄	4530	1110 - 12900
Mg	549	140 - 1570
Ca	447	410 - 490
Fe	22	19 - 77
Na	239	94 - 560
Zn	258	56 - 665
K	120	48 - 470
Mn	57	12 - 185
Ni	63	14 - 200
B	6,1	3,2 - 10
Cd	5,9	0,2 - 16
Pb	0,7	< Ld - 1,4
Mo	0,5	< Ld - 0,9
Se	0,7	< Ld - 1,1
As		< Ld - 0,3
Cu	1,7	0,6 - 4,8
Cr	0,4	< Ld - 0,8

Valores em ppm; Ld - limite de detecção

O experimento de campo, "Hope Creek Spent Oil Shale Disposal Project", teve início em meados de 1983, e foi acompanhado por 4 anos. SHIRAV & ROBL (1993), comentam que as lixívias são, em geral, altamente ácidas, com pH variando de 2,5 a 3,5 durante o estudo. As concentrações elementares que eram muito elevadas no primeiro ano, decresceram no período, conforme mostra a figura 2.2, entretanto, após 1300 dias, as lixívias permaneceram muito ácidas (pH - 2,9 - 3,4) e concentrações de sulfato de 3000 - 5000 ppm.

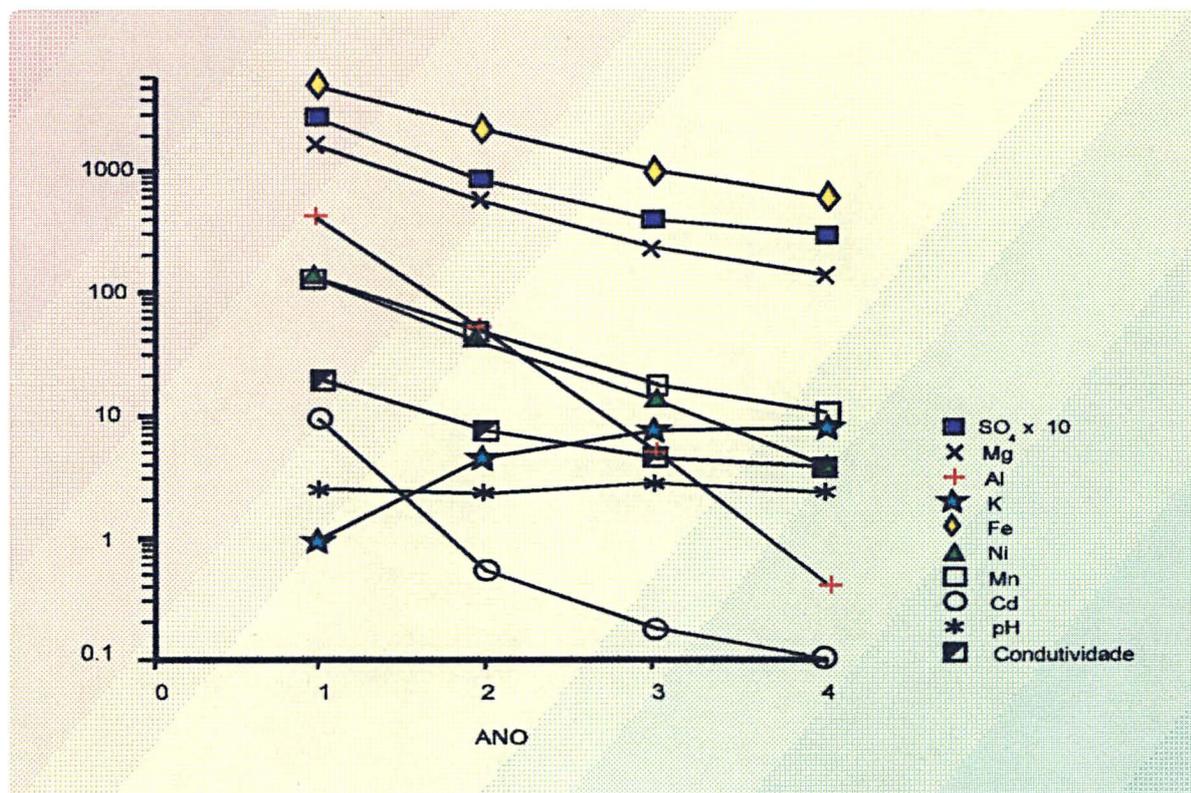


FIGURA 2.2

VALORES MÉDIOS DE pH, CONDUTIVIDADE (ms) E ALGUNS ELEMENTOS (ppm) EM EXPERIMENTO COM XISTO RETORTADO (LYSIMETER L2; ROBL, 1990)

2.3.6.3 - Xisto Australiano

As lixívia iniciais produzidas em colunas de xisto retortado do depósito de Rundle estudado por JONES et al., 1990 contém elevadas concentrações de Na, Ca, Mg, SO₄ e Cl. Os elementos Mo, Se e As também foram identificados como mercedores de nota.

JONES et al. (1990), realizou experimentos com colunas de lixiviação, utilizando água destilada, simulando a precipitação pluviométrica da região (0,9 m/ano). Verificaram lixívia com pH alcalino, em torno de 7,9 - 8,4. Os resultados das

análises das lixívias iniciais, obtidos para o primeiro volume de poros, encontram-se resumidos na tabela 2.9.

TABELA 2.9
COMPOSIÇÃO DAS LIXÍVIAS INICIAIS DOS XISTOS AUSTRALIANOS
(Valores em mg/l)

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO
Na	266,66
K	21,90
Mg	34,28
Ca	1026,05
Sr	9,64
Mn	< 0,05
Cu	1,08
Ni	< 0,01
Zn	< 0,005
Al	0,71
Mo	0,71
B	1,52
Se	< 0,001
As	0,06
Cd	< 0,0003
Cl	783,41
NO ₃	1,24
SO ₄	1.902,01
HCO ₃	30,50
S ₂ O ₃	312,23
TOC	8,30

2.3.6.4 - Xisto Brasileiro - Formação Irati

Estudos desenvolvidos por ZAMBERLAN (1979), revelaram que a exposição do xisto retornado ao tempo contribui para um aumento significativo da lixiviação, facilitando a dissolução de sais. O resultado são as lixívias com elevada concentração de Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} . Os ensaios foram realizados com água destilada a 20 °C, 40 °C e 60 °C por 2h, 8h e 24h, utilizando tanto xisto retornado fresco como intemperizado, abaixo de 80 meshes numa razão de 1:10 de xisto e água. Foram observados valores de pH de 6 a 7,5 e sulfatos de 60 a 1300 ppm. Com o aumento

da temperatura e do tempo de agitação, observa-se tendência de elevação das concentrações de sólidos totais dissolvidos, como mostra o gráfico da figura 2.3.

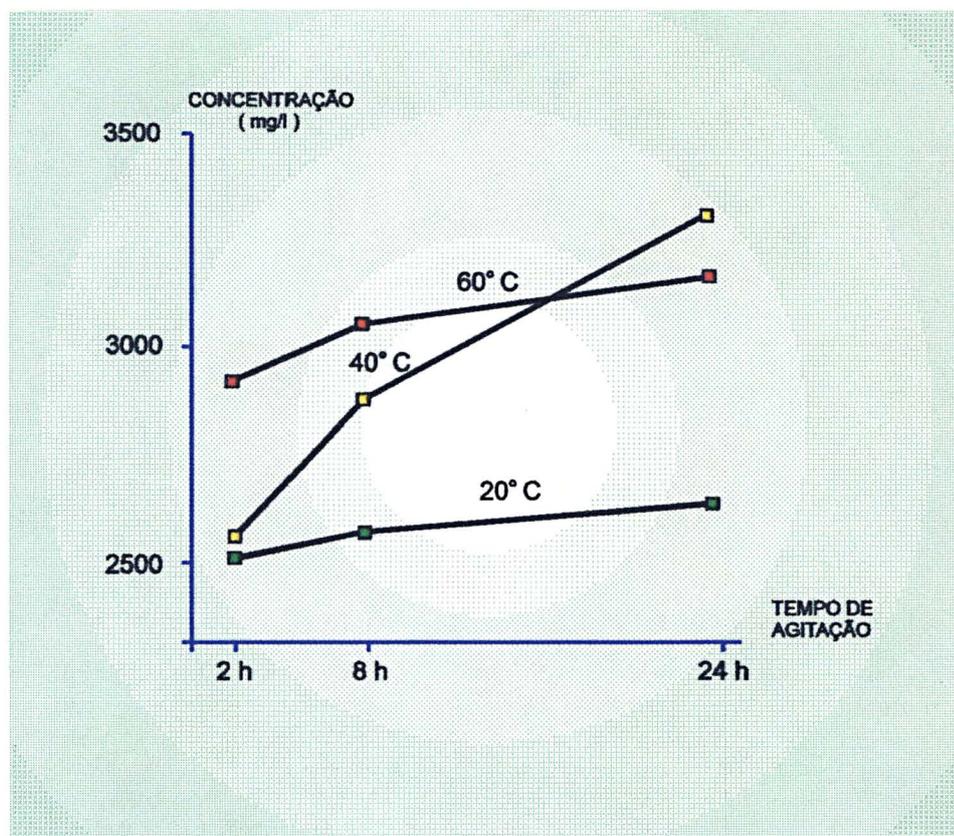


FIGURA 2.3

VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE SÓLIDOS TOTAIS DISSOLVIDOS EM
FUNÇÃO DO TEMPO DE AGITAÇÃO E TEMPERATURA DA SOLUÇÃO
(XISTO VELHO - FORMAÇÃO IRATI)

As condições de campo foram simuladas através da montagem de experimentos em escala piloto utilizando xisto retortado diretamente da retorta e submetendo a ação de chuvas simuladas.

Os resultados revelaram que a lixiviação foi muito mais intensa no xisto retortado exposto ao intemperismo, refletindo-se em um aumento de concentração daqueles compostos suscetíveis à oxidação. Saliente-se que não houve reprodutivi-

dade entre os resultados obtidos nas escalas bancada e piloto em função do tempo de exposição dos primeiros, ter sido muito curto, durante poucos dias, não simulando a ação de intemperismo (ZAMBERLAN, 1980).

As lixívias apresentaram traços de metais pesados, tendo sido analisados: cromo-hexavalente, chumbo, cobre, mercúrio, níquel e cádmio. A lixiviação de xisto retortado forneceu lixívias com pH variando de 6 a 8 e baixos teores de fenóis (inferiores a 4 μ /l).

Parte do xisto britado, com tamanho de partícula menor que 1/4", que não pode ser aproveitado pelo processo PETROSIX, é descartado na mina juntamente com o xisto retortado. ZAMBERLAN (1981), submeteu estes xistos (finos) a testes de lixiviação nos mesmos moldes dos referidos anteriormente, verificando lixívias similares às obtidas do xisto retortado.

Em estudo efetuado por ZAMBERLAN & JENDREIECK (1982), foi avaliada a influência do lançamento das drenagens da Mina Experimental UPI, em operação desde 1972, nos cursos d'água naturais. Foi observado que quando as águas de drenagem da mina UPI, com pH médio de 6,84, atingiam o curso do córrego Cachoeira, onde ocorria rebaixamento do pH do mesmo para valores abaixo de 5. Sugere como causa a precipitação de compostos de cálcio, magnésio, ferro e outros, além da oxidação dos sulfetos, dissolvidos nas águas de drenagem.

ZAMBERLAN & JENDREIECK (1984 a), realizaram testes de campo com os resíduos a serem produzidos no Módulo Industrial (escala comercial do Processo PETROSIX), e em bancada, utilizando uma coluna de lixiviação. Foram observados valores de pH entre 9,5 e 10,0 e fenóis 0,1 mg/l.

Conforme já comentado, os resultados dos ensaios de laboratório não podem ser comparados diretamente com os resultados de campo, no entanto, permi-

tem identificar quais os constituintes e qual a ordem de grandeza das concentrações que deverão ocorrer nas condições reais.

Quando o xisto cru e o xisto retornado foram submetidos à lixiviação em condições de campo, não com ação de água destilada e sim das chuvas naturais e água potável, as concentrações de ions foram sensivelmente maiores nas lixívias provenientes do xisto retornado, como pode ser observado na tabela 2.10.

Simulando-se a sistemática adotada para disposição de resíduos, juntamente com os estéreis da mineração e a cobertura de solo e argila, o experimento de campo revela que após um ano (tempo real) as lixívias apresentam características semelhantes, destacando-se a concentração de sulfato, cálcio e magnésio.

TABELA 2.10
 RESULTADOS DAS ANÁLISES DE LIXÍVIAS DOS XISTOS
 DA FORMAÇÃO IRATI

PARÂMETRO	XISTO CRU (1)	XISTO RETORTADO (2)	DISPOSIÇÃO FINAL (3)
pH	7,4	6,20	6,3 ppm
Bicarbonato (CaCO ₃)	-	-	112,00 ppm
Carbonato (CaCO ₃)	n.d.	-	n.d.
Cálcio (Ca)	379,1 ppm	660,12 mg/l	626,00 ppm
Magnésio (Mg)	173,7 ppm	332,53 mg/l	392,00 ppm
Dureza total (CaCO ₃)		2507,00 ppm	3177,00 ppm
Ferro (Fe)	0,07 ppm	2,63 mg/l	0,10 ppm
Fosfatos totais (P)	0,02 ppm	n.d.	n.d.
Nitrato (N)	0,55 ppm	-	0,22 ppm
Potássio (K)	20,22 ppm	35,00 mg/l	14,20 ppm
Sílica (SiO ₂)	16,3 ppm	10,00 ppm	20,00 ppm
Sódio (Na)	489,7 ppm	190,44 mg/l	67,30 ppm
Sulfato (SO ₄)	2520,0 ppm	2500,00	1400,00 ppm
Sulfetos totais (S)	n.d.	n.d.	n.d.
Sólidos dissolvidos	4052,3 ppm	3897,50 mg/l	4268,00 ppm
Sólidos totais	4057,5 ppm	-	5076,00 ppm
Fenóis (C ₆ H ₅ OH)	0,002 ppm	0,002 mg/l	n.d.
DQO (O ₂)	7,7 mg/l	2,50 mg/l	2 ppm
DBO (O ₂)	7,0 mg/l	< 1 mg/l	< 1 ppm
Cádmio (Cd)	n.d.	n.d.	n.d.
Chumbo (Pb)	n.d.	0,01 mg/l	n.d.
Cobre (Cu)	0,003 ppm	n.d.	0,02 ppm
Cromo (Cr)	-	n.d.	0,02 ppm
Mercúrio (Hg)	n.d.	n.d.	n.d.
Níquel (Ni)	0,05 ppm	0,01 mg/l	0,10 ppm

n.d. - não detectado

- - não realizado

Fonte:

- (1) - Zamberlan (1981)
 (2) - Zamberlan (1980), valores médios/dezembro
 (3) - Zamberlan & Jendrieck (1984 a)

CAPÍTULO 3

CONTEXTO DO ESTUDO

As atividades de mineração e o processamento do xisto interferem diretamente nas condições ambientais locais, e por consequência no macro ambiente em que estão inseridos.

Embora o estudo tenha sido direcionado com enfoque no espaço local, o conhecimento das condições e características do espaço de hierarquia superior é fundamental, até mesmo para que se estabeleçam as magnitudes dos impactos ambientais, e as similaridades com o ambiente natural.

Na primeira parte deste capítulo, procura-se situar o estudo com relação ao macro-ambiente, destacando os aspectos geológicos e geomorfológicos, as condições meteorológicas, e as características dos solos e vegetação originais na área de interferência.

A segunda parte contempla a caracterização da área da Mina UPI, onde é apresentado um histórico evolutivo das atividades de mineração e o processo de reconstituição das paisagens em áreas mineradas, através da reabilitação dos terrenos. Destacam-se alguns aspectos hidrológicos importantes no entendimento da dinâmica das águas subterrâneas, em condições naturais e após o desenvolvimento das atividades de lavra e reabilitação dos terrenos.

3.1 - CARACTERIZAÇÃO DO MACRO AMBIENTE

3.1.1 - Localização

O estudo foi desenvolvido em uma área correspondendo a mina experimental UPI, no município de São Mateus do Sul, PR, localizado próximo às coordenadas 26°, ao sul e 50° oeste, conforme ilustra a figura 3.1.

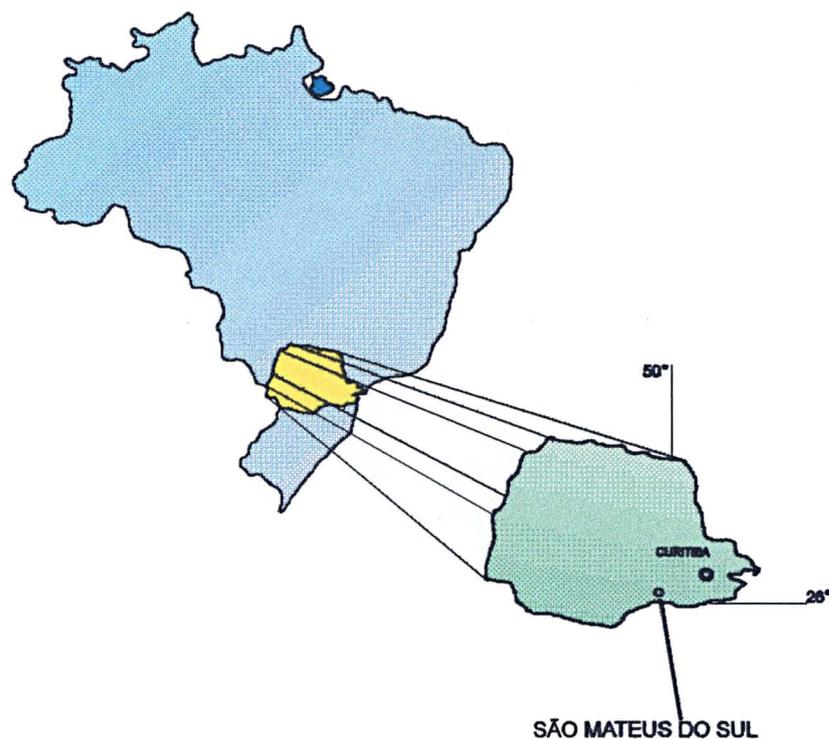


FIGURA 3.1

LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DE SÃO MATEUS DO SUL

O município de São Mateus do Sul está situado a 140 km de Curitiba, seguindo pela BR 476 em direção ao sul do País.

3.1.2 - Geomorfologia e geologia locais

A área está situada no segundo planalto paranaense, que se desenvolve sobre a faixa paleozóica da Bacia Sedimentar do Paraná e exhibe uma topografia ondulada, com vales e encostas suaves (GROSSI SAD, 1977), com altitude média de 790 metros.

A rede hidrográfica local é formada pelo Rio Iguaçu e seus afluentes, destacando-se o Córrego Cachoeira, da margem direita, que recebe os efluentes da área de influência da mineração do xisto, conforme ilustra o mapa da figura 3.2. As atividades da indústria do xisto são desenvolvidas para aproveitamento da jazida situada a noroeste da cidade, ao lado esquerdo da estrada PR-364 que liga São Mateus do Sul ao município de Irati - PR.

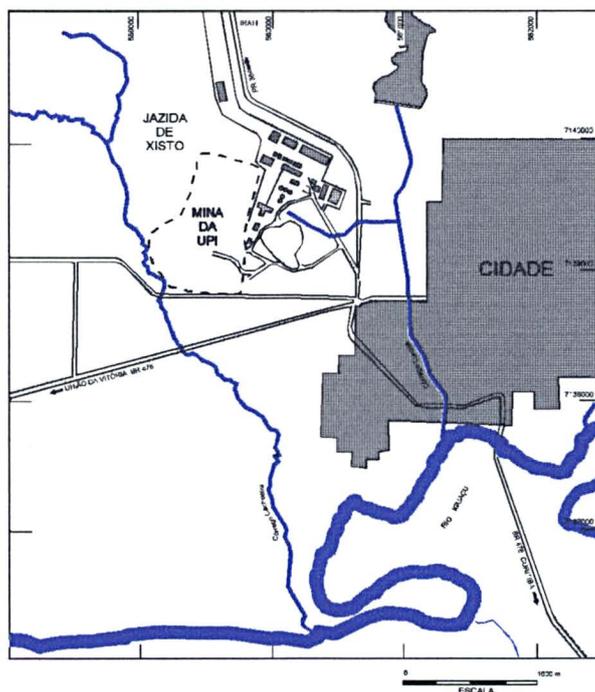


FIGURA 3.2

MAPA DA SITUAÇÃO DA MINA UPI

A geologia local é composta pelos sedimentos, permeanos do Grupo Passa Dois, mais especificamente pela Formação Irati, sobreposta pelos siltitos da Formação Serra Alta.

Na região de São Mateus do Sul, PR, a Formação Irati é constituída por folhelhos probetuminosos, margas dolomíticas e siltitos micáceos, dispostos em dois ciclos deposicionais com 3 fases em cada ciclo (GROSSI SAD, 1977), como ilustrado na coluna estratigráfica da figura 3.3.

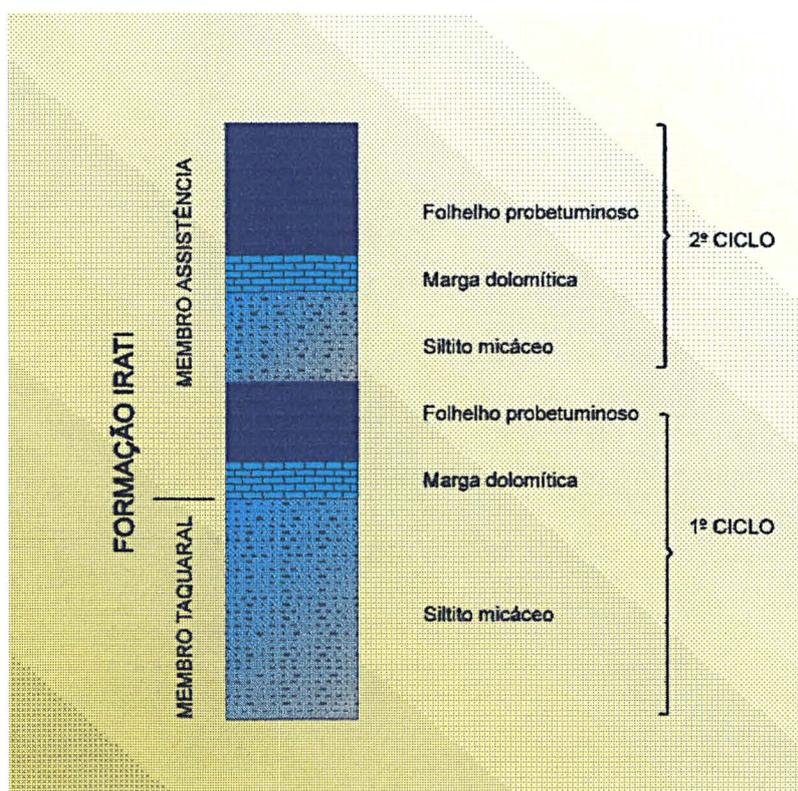


FIGURA 3.3

COLUNA ESTRATIGRÁFICA DA FORMAÇÃO IRATI
EM SÃO MATEUS DO SUL - PR

Os folhelhos pirobetuminosos, vulgarmente denominados de "xisto", são rochas de coloração negra a acastanhada, finamente laminadas, que ocorrem individualizadas em duas camadas, sendo que a superior possui espessura média de 6 metros e teores de óleo entre 6 a 8% e a camada inferior com 3 metros de espessura, com 10 a 12% de óleo (em peso, pelo Ensaio Fischer).

A camada intermediária às camadas de xisto, composta, na metade superior, por marga dolomítica interlaminada com xisto e, na inferior, por siltito semelhante ao do capeamento, tem espessura média de 9,0 metros.

3.1.3 - Solos e vegetação

Foram identificados três principais classes de solos na área de intervenção da mineração: os latossolos, os cambissolos e localizadamente os solos glei (SOUZA et al., 1988).

Predominam os latossolos vermelho-escuro e vermelho-amarelo, e cambissolos substrato folhelhos sílticos, com textura média ou argilosa e normalmente são muito profundos, porosos e permeáveis. Materiais com características físicas similares a estes tipos de solo possuem permeabilidades que variam da ordem de 7×10^{-3} a 1×10^{-5} cm/s (ROSA FILHO & BONACIM, 1993), e valores de capacidade de campo entre 80 a 160mm.

Estudos realizados por DOS ANJOS (1993), indicaram que a unidade Latossolo Vermelho Escuro Álico é constituída basicamente pela fração argila,

com 76% no horizonte A e 80% no horizonte B, conferindo uma textura muito argilosa a estes solos.

Os solos normalmente são álicos, de baixa fertilidade natural, ocupados, principalmente, por ervais nativos e culturas de subsistência, como milho e feijão.

A vegetação original da região era composta por floresta sub-tropical, atualmente bastante descaracterizada pela ocupação dos solos, com a presença do pinheiro-do-paraná (*Araucaria angustifolia*) nas regiões mais elevadas, comerva-mate (*Illex paraguariensis*) predominando no sub-bosque. Secundariamente ocorrem representantes da família Mirtaceae como a guabirobeira, (*Campomanesia xanthocarpa*) e a pitangueira (*Eugenia uniflora*), além do cedro (*Cedrella fissilis*) e outros (BRITZ et al., 1992).

Em regiões de várzea, como ocorre ao longo do curso do Córrego Cachoeira, observa-se as regiões da várzea, que são áreas sujeitas à inundações periódicas, constituídas basicamente por "campos de inundação" e as "florestas ciliares".

Nos campos de inundação predominam espécies de hábito herbáceo e sub-arbustivo e nas matas ciliares ocorrem o branquilha (*Sebastiania klotzchiana*), entre outras.

Da vegetação aquática ou sub-aquática da região pouco se tem estudado. No entanto, o potencial de adaptação de algumas espécies às condições adversas das águas de drenagens da mina e a capacidade de depuração das águas merece atenção especial, justificando trabalho específico.

3.1.4 - Aspectos meteorológicos

O clima local é do tipo pluvial temperado (Cfb segundo KOEPPEN), superúmido, mesotérmico, com verões suaves e invernos com geadas severas e frequentes. A temperatura média anual mínima é de 13°C, a temperatura média anual máxima é de 21 °C (MONTROYA & MASCHIO, 1993, no prelo). A precipitação anual média verificada no período de 1953 a 1972 foi de 1433,5 mm, segundo levantamento de dados meteorológicos de São Mateus do Sul-PR (FUJITA, 1978). O gráfico da figura 3.4 apresenta as variações mensais da precipitação e temperaturas nos anos de 1992 e 1993, conforme medições efetuadas na PETROBRÁS/SIX.

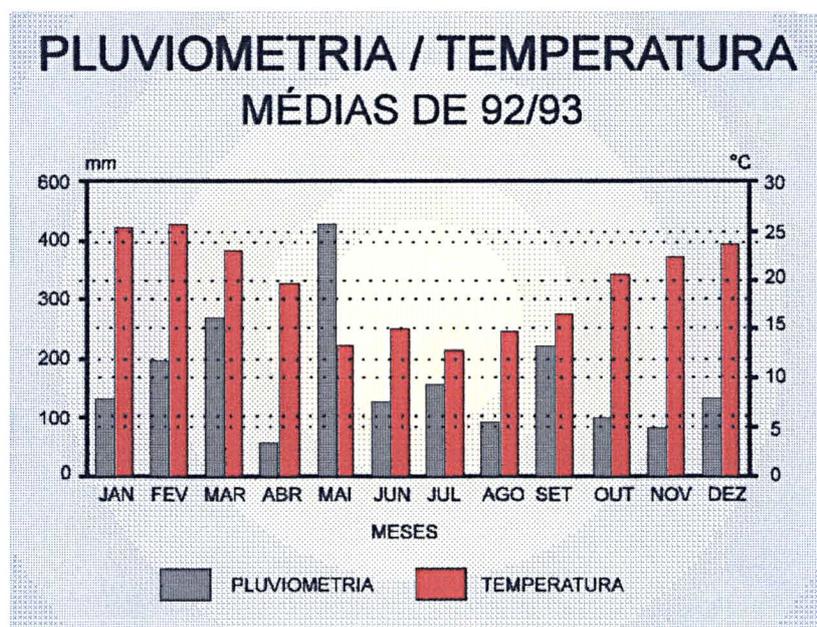


FIGURA 3.4

VARIAÇÃO MENSAL DA PRECIPITAÇÃO (mm) E TEMPERATURA (°C)
NOS ANOS DE 1992 E 1993

Embora ocorra uma tendência de estação mais seca durante o período de inverno, julho a agosto, os problemas de abastecimento de água em propriedades que utilizam os recursos de aquífero freático, através de poços cacimba, ocorrem nos meses de verão, em função das temperaturas mais elevadas e da baixa umidade relativa do ar. Segundo levantamento de FUJITA (1978) a umidade relativa do ar apresenta perfil inverso ao das temperaturas, registrando valores mínimos em novembro (65,8%) máximos em junho (88,6%) e média de 80,7% ao ano.

Os ventos predominantes são provenientes de leste (37,5%), provocando o transporte dos gases gerados na unidade industrial para o interior da área da propriedade da companhia, particularmente para a área da Mina Experimental - UPI. Secundariamente, ocorrem ventos com origem no quadrante noroeste (32,1%), conforme ilustra o diagrama da figura 3.5.

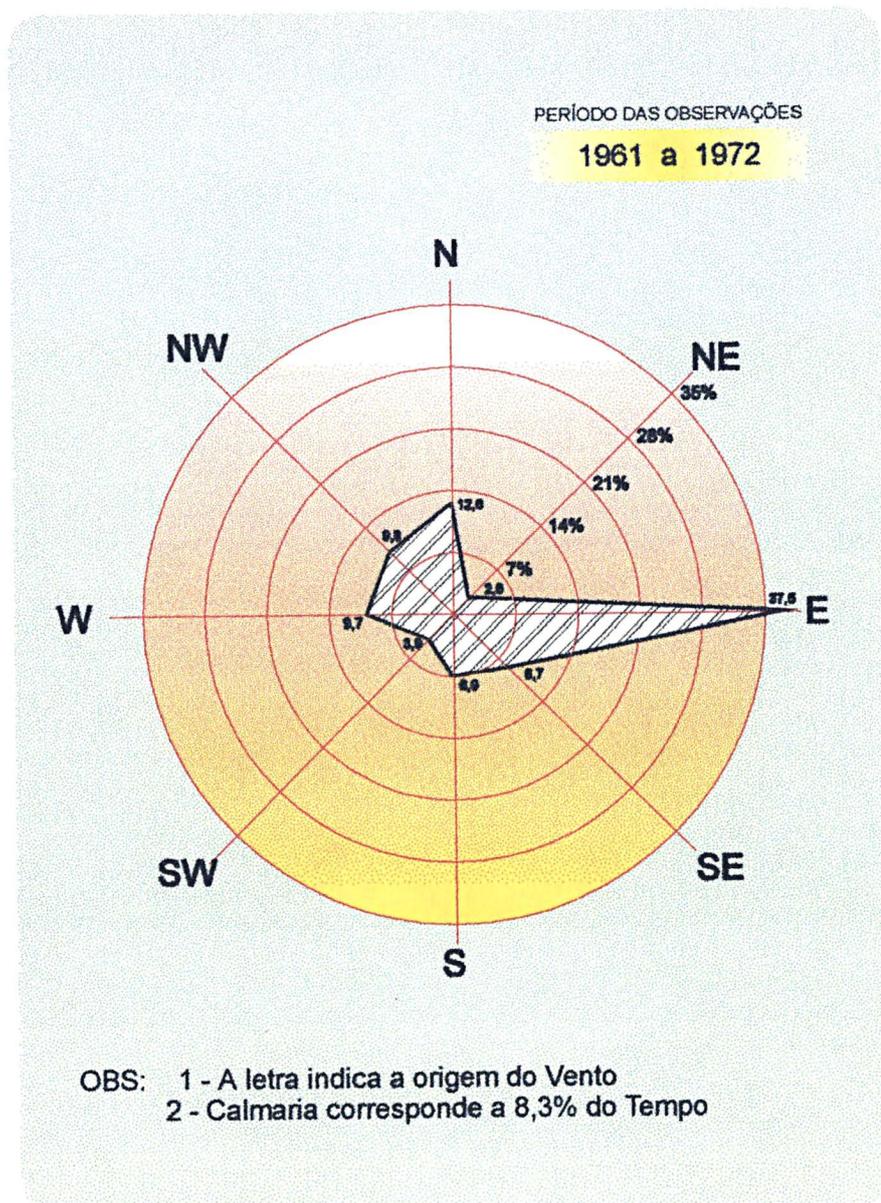


FIGURA 3.5

DISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIA DE VENTOS (FUJITA, 1978)

Durante o período de observação deste estudo, foi verificado que as ocorrências de chuvas estão associadas aos ventos provenientes do quadrante noroeste, conduzindo as plumas de gases da unidade industrial no sentido da cidade de São Mateus do Sul, portanto em sentido oposto à área em estudo.

3.2 - CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA EM ESTUDO

3.2.1 - Contornos

A definição do espaço, segundo a filosofia da geoquímica das paisagens (FORTESCUE, 1980), deve ser orientada em função das migrações químicas. Neste sentido, contorno da área foi estabelecido de modo a abranger todas as entradas e saídas que afetam a dinâmica do sistema, correspondendo às regiões de variação máxima de gradiente de energia.

O estudo foi limitado a uma área de 63 ha, englobando a área impactada pelas escavações da mina e os locais de deposição de materiais, caracterizando o nível local, segundo a hierarquia do espaço (FORTESCUE, 1980).

3.2.2 - Histórico da área

Os processos e fenômenos em estudo são decorrentes da alteração das propriedades físicas e químicas nas áreas mineradas, em função da atividade humana, de caráter imediato ou de escala de tempo tecnológico, segundo FORTESCUE (1980).

As atividades de mineração foram iniciadas em 1972, com a abertura da Mina Experimental para alimentação da Usina Protótipo do Irati - UPI. A lavra foi efetuada à céu aberto, pelo método de lavra em tiras (strip mining), utilizando uma

escavadeira "dragline" Bucyrus 7W para remoção de estéreis e o sistema caminhão e escavadeira, para remoção e transporte do xisto.

No início das atividades a unidade operava em caráter experimental, e todo o resíduo (xisto retornado e água de retortagem) era direcionado para uma barragem de estabilização construída nas proximidades. A partir de novembro de 1990, a UPI teve seus objetivos direcionados para a produção, passando a operar continuamente. O xisto retornado passou então, a ser disposto nas cavas da mina, nos moldes em que é efetuado até hoje na reabilitação das áreas mineradas.

As pesquisas para revegetação dos terrenos levaram a implantação do primeiro canteiro florestal, em dezembro de 1977, visando a avaliação do desenvolvimento de espécies florestais introduzidas, eucalipto e o pinheiro canadense, e a nativa bracatinga (ZAMBERLAN & VIANA, 1988). Em fins de 1983, iniciou-se efetivamente a reabilitação da área minerada da mina da UPI.

As atividades de mineração seguiram até 1988, com a exaustão da jazida. O preenchimento das cavas finais da mina se prolongou por mais 2 anos e a reabilitação total da área foi concluída em 1991.

3.2.3 - Processo de reconstituição das paisagens

Na fase inicial das atividades de mineração, até 1983, o horizonte fértil dos solos e parte do material argiloso do capeamento foram escavados e transportados por "motoscrapers". A partir de 1984 a retirada passou a ser efetuada com escavadeiras e o transporte por caminhão, face aos problemas verificados na

compactação dos solos, pelos motoscrapers devido a necessidade de várias "passagens" sobre o material já disposto, para se atingir uma espessura em torno de 1,70m, além de provocar a mistura de horizontes do solo.

O restante do capeamento e a camada intermediária foram removidos pela 7W e depositados diretamente na tira lavrada anteriormente. Este sistema de lavra leva a formação de pilhas de estéreis com cristas alinhadas. O xisto retortado, transportado da Unidade Industrial por caminhões, foi disposto nas cavas formadas entre as pilhas e posteriormente regularizado, sendo recoberto com o solo da frente de lavra.

Inicialmente a revegetação foi efetuada com *Eucalyptus viminalis* (eucalipto), *Acácia mearnsii* (acácia-negra), *Pinus taeda* (pinheiro canadense) e *Mimosa scabrella* (bracatinga). A partir de 1984, passou a ser adotado consórcio de bracatinga com espécies nativas diversas, destacando-se a *Araucaria angustifolia* (pinheiro-do-paraná) e a *Illex paraguariensis* (erva-mate). Algumas áreas foram revegetadas visando a formação de pastagens, que culminaram com a implantação de um módulo agropastoril, destinado à pesquisa de criação de gado para produção de leite, visando futuros reassentamentos.

Após a reabilitação, as áreas mineradas apresentam grande similaridade com os terrenos naturais adjacentes, em termos de topografia e drenagem superficial.

Esquemáticamente as paisagens podem ser representadas no espaço pelas células elementares propostas por KOZLOVSKIY (1972), citado por FORTESCUE (1980), como mostra o diagrama da figura 3.6.

São observadas 3 células principais, correspondendo a paisagem eluvial, super-aqual e aqual. De acordo com POLYNOV (1951)⁽¹⁾, citado por FORTESCUE (1980) são estes os três tipos elementares de paisagem, ou seja, os eluviais, nos quais o nível do lençol freático se posiciona sempre, ou quase sempre, abaixo da superfície; super-aquais, nos quais a superfície do terreno e o nível do lençol freático são coincidentes; e os aquais em que o material sólido está abaixo de uma camada de água, como ocorre nos lagos e rios. Na figura 3.7, são ilustrados dois tipos principais de prismas elementares da paisagem de áreas reabilitadas, de modo a mostrar as relações morfológicas entre as plantas, solos bem como as feições geológicas e geoquímicas de cada um.

(1) POLYNOV, B. B. Modern ideas of soil formation and development. Soils and Fertilizer 14 (2). 1951. 95-101. Citado por FORTESCUE, J. A. Environmental Geochemistry: a holistic. New York: Springer-Verlag, 1980

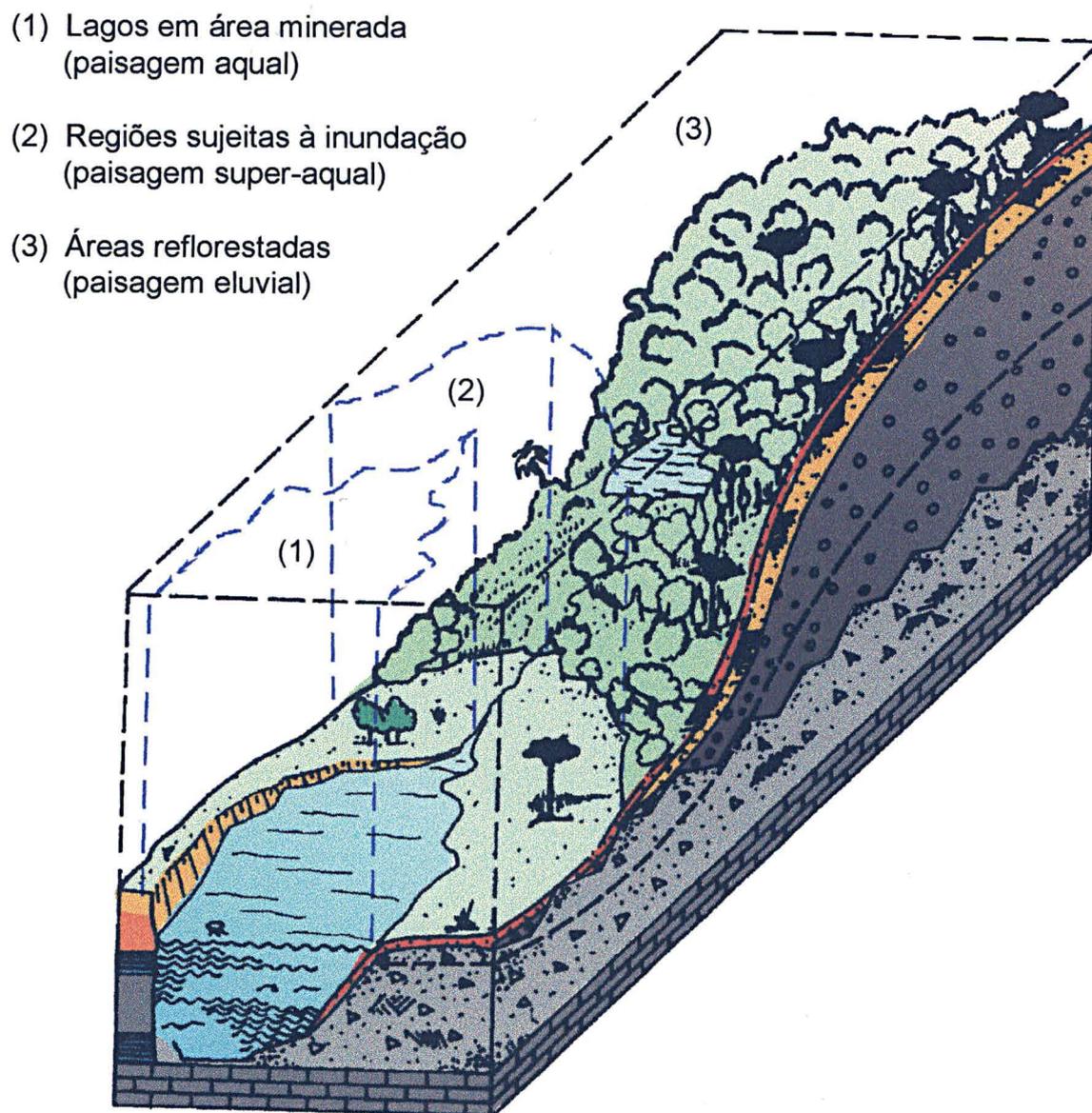


FIGURA 3.6

BLOCO DIAGRAMA ILUSTRATIVO DAS CÉLULAS ELEMENTARES

DAS PAISAGENS

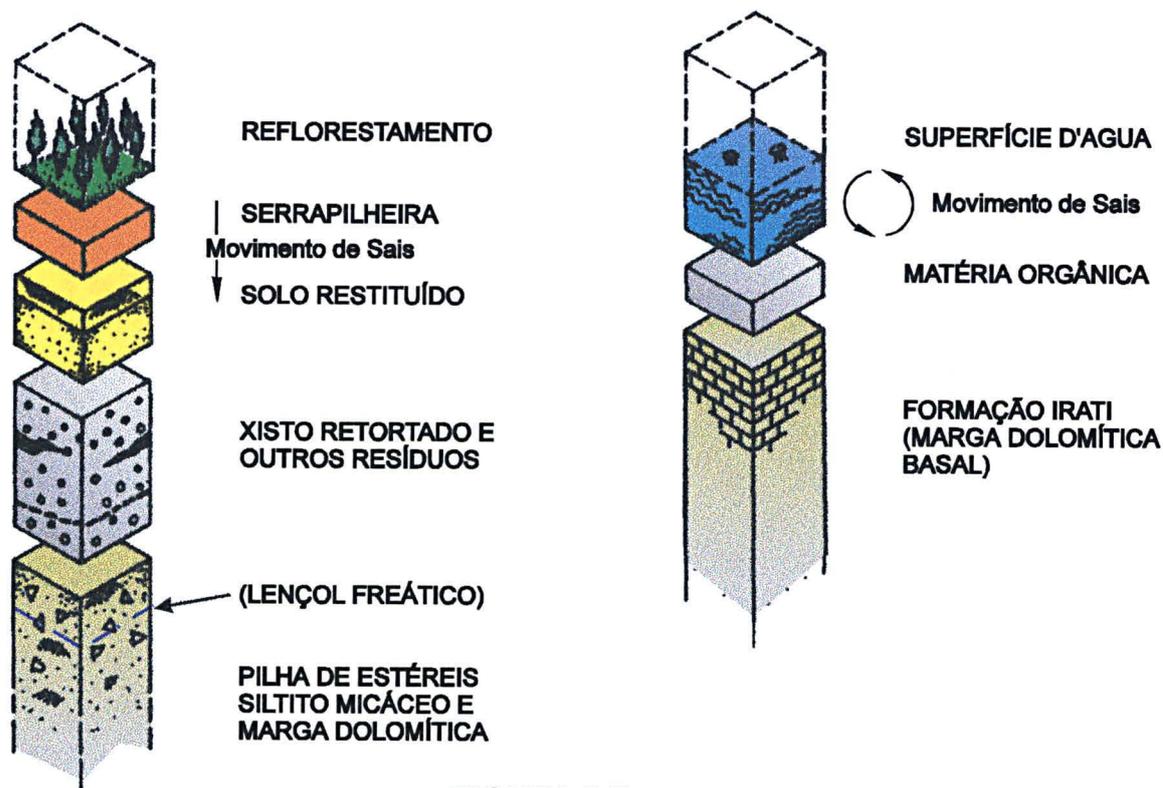


FIGURA 3.7

DIAGRAMAS ILUSTRATIVOS DOS TIPOS ELEMENTARES DAS PAISAGENS

3.2.4 - Aspectos hidrogeológicos

Pouco se conhece a respeito da dinâmica das águas em áreas reabilitadas. Os dados disponíveis correspondem a resultados de ensaios e medidas de campo, efetuados para efeito de estimativas de vazões de bombeamento para drenagem das águas em cava da mina. Fica evidenciada a necessidade da realização de um estudo hidrológico sistemático, envolvendo o levantamento de parâmetros hidrológicos em áreas reabilitadas e terrenos naturais, bem como a caracterização e quantificação dos efeitos da mineração na dinâmica das águas naturais.

As águas correspondem à principal entrada de matéria e energia nos sistemas hidrogeológicos, e são responsáveis pela ação transformadora do mesmo, atuando diretamente sobre os seus materiais constituintes.

As águas de chuva transportam os constituintes da atmosfera até a superfície do terreno, onde escoam-se diretamente ou é armazenada nas partes superior e inferior do solo, sendo que a última alimenta o aquífero subterrâneo.

De acordo com dados levantados em campo, nas proximidades da mina em São Mateus do Sul, a zona saturada de água, limitada pela superfície do lençol freático e a base do material de capeamento, varia de poucos centímetros a aproximadamente 6 metros de espessura (ROSA FILHO & BONACIM, 1993). Segundo os autores, o nível do lençol situa-se próximo à superfície do terreno, nas cotas mais baixas, a 11 metros nos pontos mais elevados. A baixa capacidade deste aquífero em transmitir água, não superior à grandeza de 1.10^{-7} cm²/s, atribui ao mesmo uma potencialidade hidrogeológica extremamente pobre. No entanto, o sistema de abastecimento de água nas pequenas propriedades da região ainda é efetuado por captação e armazenamento em poços cacimba, sendo muito vulnerável a variações climáticas.

3.2.4.1 - Características da superfície freática anterior à atividade de mineração

O conhecimento da situação anterior ao desenvolvimento das atividades de mineração é fundamental para que se possa identificar os impactos decorren-

tes da atividade com relação ao nível da superfície piezométrica ou referente aos sentidos de fluxo das águas do lençol freático.

O nível do lençol freático, em áreas naturais, apresenta estreita correlação com a variação da topografia do terreno. Tal fato foi confirmado pelas medições efetuadas em 49 poços-cacimba, posicionados em áreas não afetadas pela mineração. Foi verificada correlação linear positiva entre o nível piezométrico e a cota topográfica da boca dos poços, estabelecendo-se a seguinte equação:

$$CT = 1,05306.NP - 37,05878,$$

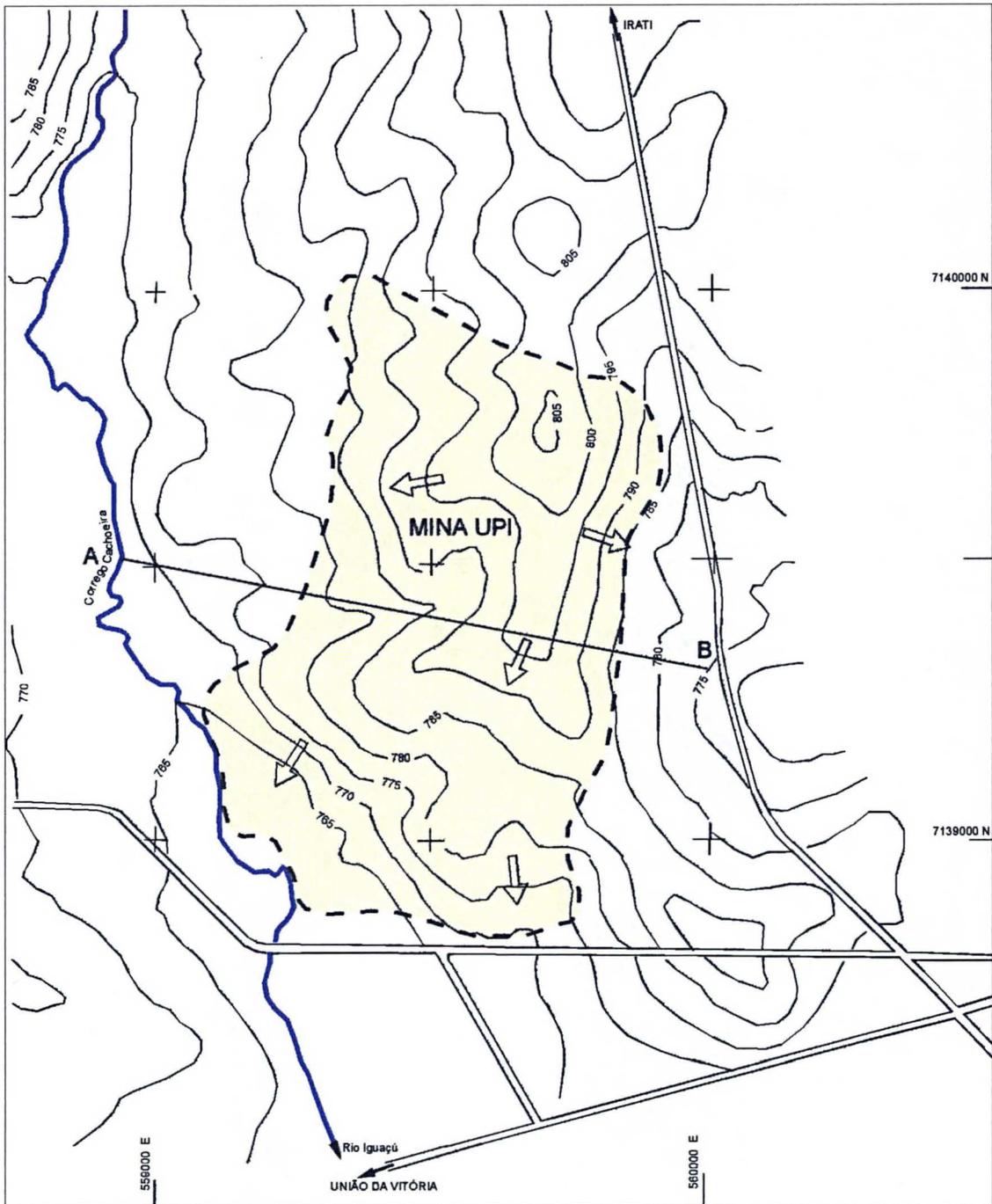
Onde:

CT = cota topográfica

NP = nível piezométrico

Coefficiente de correlação, $r = 0,975$

Conhecendo-se a situação topográfica da região, anterior à implantação da mina UPI, e de posse desta equação de correlação, foi elaborado o mapa da figura 3.8, correspondendo a superfície piezométrica "provável", da área da mina UPI. Mesmo ciente das limitações do referido mapa, impostas pelas variações sazonais, por exemplo, foi considerado interessante sua elaboração, visando a comparação com a situação final da superfície piezométrica estabelecida após a lavra e a reabilitação da área, a ser discutida adiante.



LEGENDA

-  ESTRADAS
-  LAGOS
-  CONTORNO DA ÁREA DE INTERFERÊNCIA DA LAVRA (CORTE E ATERROS)
-  CURVA DE NÍVEL PIEZOMÉTRICO
-  SENTIDO DE FLUXO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

FIGURA 3.8

MAPA DA SUPERFÍCIE PIEZOMÉTRICA "PROVÁVEL" DA ÁREA DA MINA UPI, ANTERIOR À ATIVIDADE DE LAVRA



FONTE: MAPA BASE SIX UI-100/80/014

A observação das curvas de nível piezométrico indica que a área onde foi desenvolvida a lavra de xisto, correspondia a uma porção elevada do terreno, onde a mina foi posicionada no sentido longitudinal do divisor das águas meteóricas. Os sentidos de fluxo demonstram que as águas superficiais e subterâneas escoavam em diferentes direções, acompanhando as inclinações das vertentes do terreno.

3.2.4.2 - Rebaixamento do lençol freático na área reabilitada

As escavações para remoção do xisto chegaram a atingir 30 metros de profundidade em relação à superfície do terreno, o que provoca rebaixamento do nível do lençol freático nas proximidades da cava. Mesmo após a disposição dos rejeitos e resíduos e a reabilitação do terreno o nível piezométrico permanece próximo à cota do piso da mina, em função da elevada permeabilidade do depósito de rejeitos (ROSA FILHO & BONACIM, 1994).

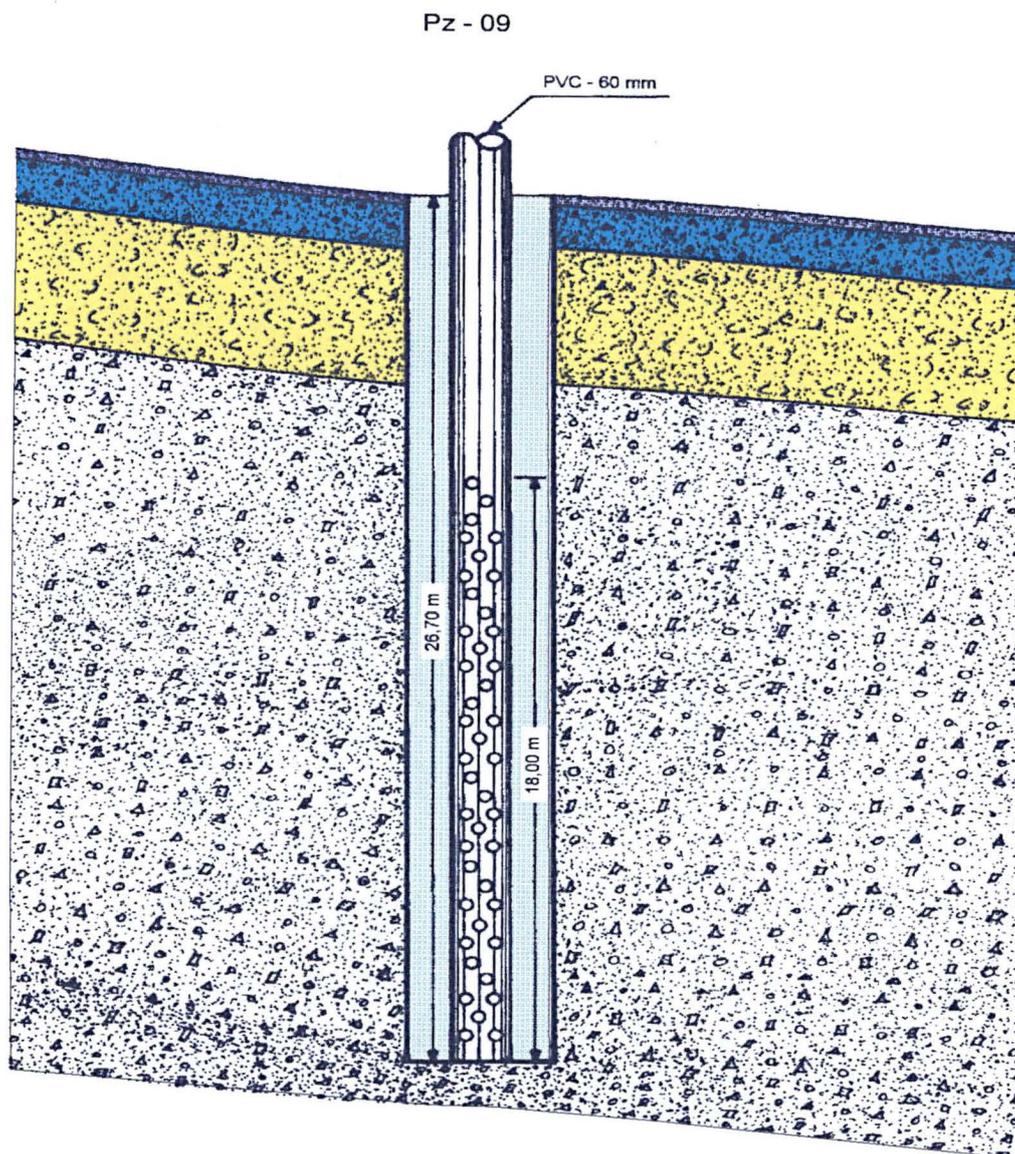
LAPA (1981), efetuou medições da permeabilidade "in situ" em área reabilitada. Foram determinados valores entre 1×10^{-2} e 1×10^{-5} cm/s para o solo superficial, 5 e 7×10^{-3} cm/s para o xisto retornado e $5,9$ e $6,9 \times 10^{-3}$ cm/s para o material das pilhas de estéreis. O autor comenta que a variação verificada para a permeabilidade dos solos é decorrente do desenvolvimento do sistema radicial da vegetação introduzida, facilitando a percolação da água no solo.

PINTO (1981), em avaliação efetuadas na drenagem das águas da Mina UPI, ressalta que a heterogeneidade da permeabilidade nas pilhas de rejeito é

atribuída a uma provável segregação do material de formação das pilhas com concentração de material mais grosseiro junto ao fundo. Em medidas efetuadas com auxílio de poços piezométricos e dados do bombeamento das águas da cava da mina, verificou permeabilidades de até 4×10^0 cm/s para estes materiais.

Esses valores de permeabilidade são significativamente elevados quando comparados com o terreno natural, acarretando no rebaixamento do lençol freático nas proximidades da mina.

Visando efetuar o monitoramento do nível piezométrico e permitir a coleta de amostras das águas subterrâneas, foram implantados 10 poços piezométricos, distribuídos na área reabilitada. Os poços foram perfurados utilizando sondagem rotativa e revestidos com tubos de PVC de pequeno diâmetro, perfurados na porção basal, conforme ilustra a figura 3.9.



LEGENDA

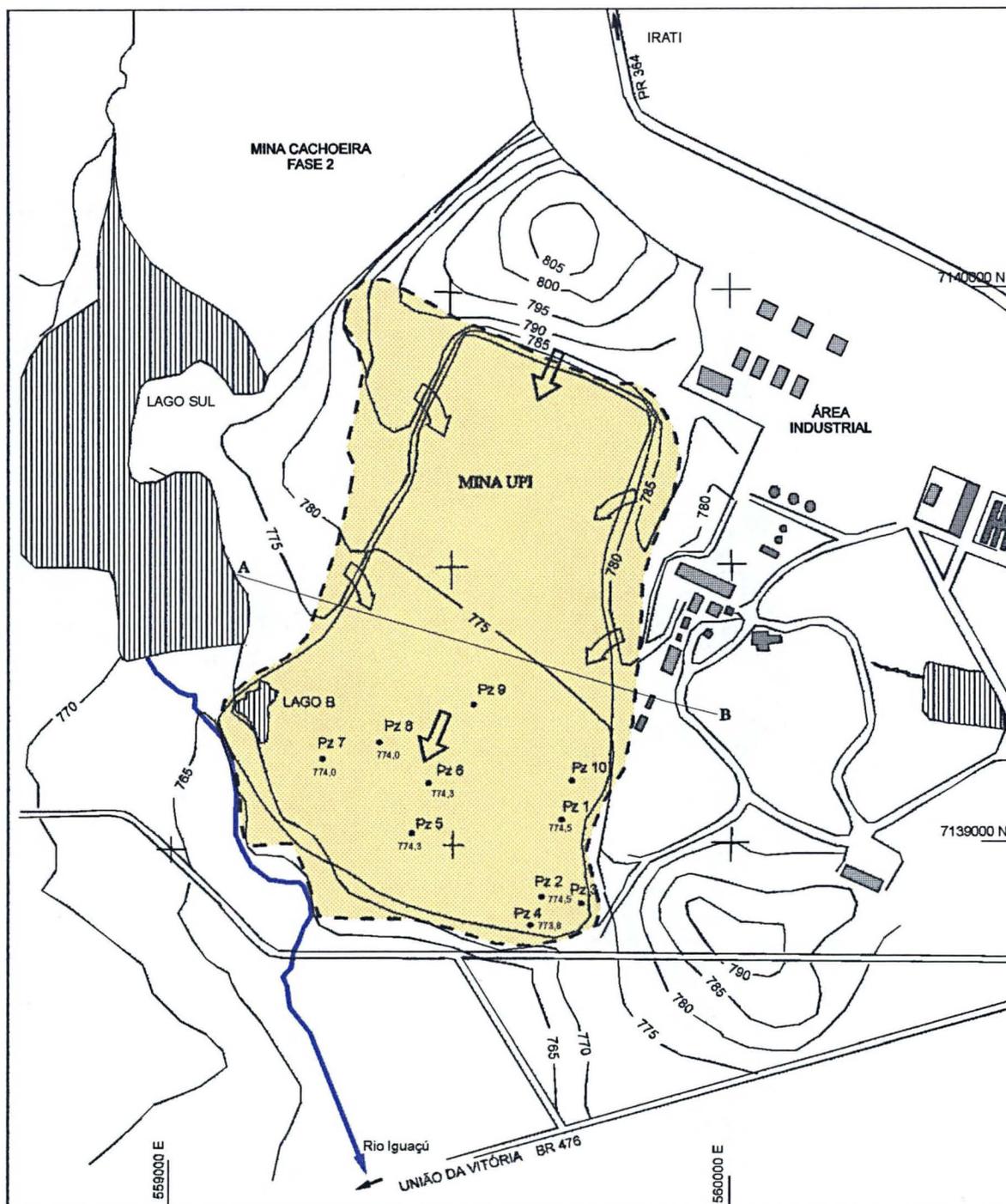


FIGURA 3.9

PERFIL CONSTRUTIVO DOS PIEZÔMETROS EM ÁREA REABILITADA

De posse das leituras do nível d'água nos poços piezométricos, foi elaborado o mapa da superfície freática final, após a completa reconstituição do terreno, apresentado na figura 3.10. A observação das curvas de nível do lençol freático reestabelecido na área reabilitada, revelam um rebaixamento significativo da superfície freática, acarretando a inversão dos fluxos nas bordas laterais da mina. O escoamento principal foi canalizado para o Córrego Cachoeira, receptor das lixívias da área minerada. O Lago B, posicionado no extremo sudoeste da mina, corresponde a uma antiga bacia de captação das águas de drenagem da mina, que eram bombeadas para o referido córrego. Após a exaustão da mina, o bombeamento deixou de ser efetuado e o nível d'água foi estabelecido em função da superfície piezométrica.

O perfil transversal ao sentido de avanço da lavra, apresentado na figura 3.11, demonstra que o rebaixamento do lençol freático chega a atingir 20 metros em relação à provável superfície piezométrica anterior à mineração. Tal rebaixamento é decorrente da remoção das camadas impermeáveis, fragmentadas e dispostas nas pilhas, originando um meio com elevada permoporosidade rebaixando o nível de base para o piso da mina.



LEGENDA

-  ESTRADAS
-  LAGOS
-  CONTORNO DA ÁREA DE INTERFERÊNCIA DA LAVRA (CORTE E ATERROS)
-  CURVA DE NÍVEL PIEZOMÉTRICO
-  SENTIDO DE FLUXO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS
-  POÇO PIEZOMÉTRICO

FIGURA 3.10

MAPA DA SUPERFÍCIE PIEZOMÉTRICA DA MINA UPI, APÓS AS ATIVIDADES DE LAVRA E REABILITAÇÃO

0 500 m



ESCALA

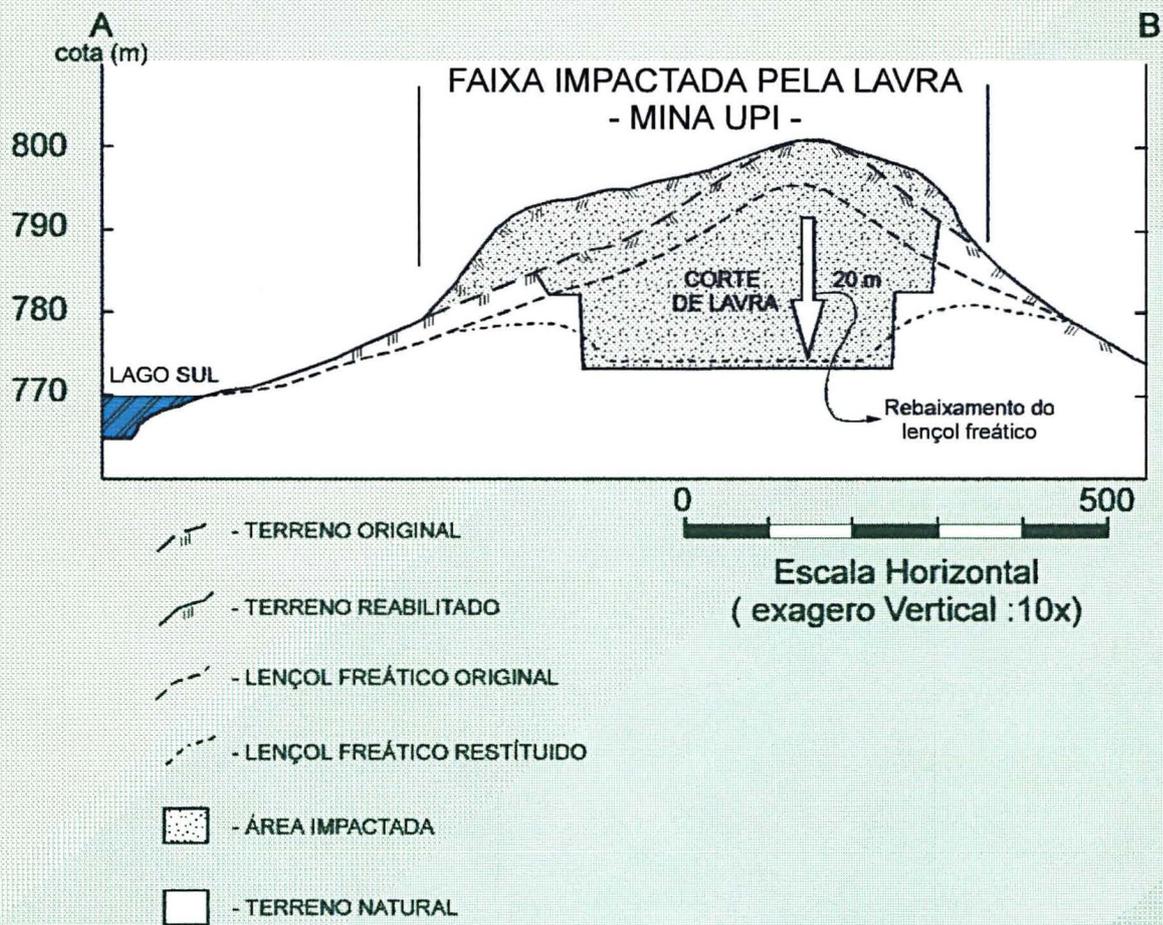


FIGURA 3.11

PERFIL TRANSVERSAL AO AVANÇO DA LAVRA DA MINA UPI

CAPÍTULO 4

ABUNDÂNCIA DOS ELEMENTOS NA PAISAGEM LOCAL

As abundâncias dos elementos químicos e compostos correspondem às quantidades ou concentrações em que estes se apresentam nas paisagens. São determinadas em termos de abundância absoluta ou parcial, podendo ser expressa, ainda, em relação a referenciais padrões, denominada de abundância relativa. A abundância absoluta corresponde a determinações totais em percentagem de peso, enquanto a abundância parcial é a quantidade de um determinado elemento extraído em condições padronizadas para o objetivo do estudo, como as análises de rotina de solos.

O levantamento das abundâncias químicas na paisagem local foi efetuado considerando-se os elementos e compostos de interesse, referentes às geoesferas envolvidas, ou seja, litosfera, pedosfera, tecnosfera e biosfera, que condicionam as características das águas e a qualidade ambiental.

A abrangência de cada geoesfera exige que sejam efetuadas limitações quanto ao nível de detalhe e a quantidade de informações. Somente com relação à biosfera uma infinidade de estudos seriam necessários para que fossem estabelecidas as abundâncias dos elementos.

Os dados ora apresentados são estimativas preliminares, em diferentes níveis de detalhe, obtidos através da coleta de amostras e execução de análises, ou extraídos da literatura disponível. Na medida do possível, procurou-se posicionar os dados das abundâncias locais, decorrentes de um ambiente modificado pela atividade de

mineração, em relação às referências regionais ou globais, de forma a identificar possíveis contaminações ambientais.

4.1 - ABUNDÂNCIA DOS ELEMENTOS NA LITOSFERA

A litosfera é constituída, localmente, pelas rochas permianas das formações Serra Alta e Irati, ilustradas na seção geológica da figura 4.1.

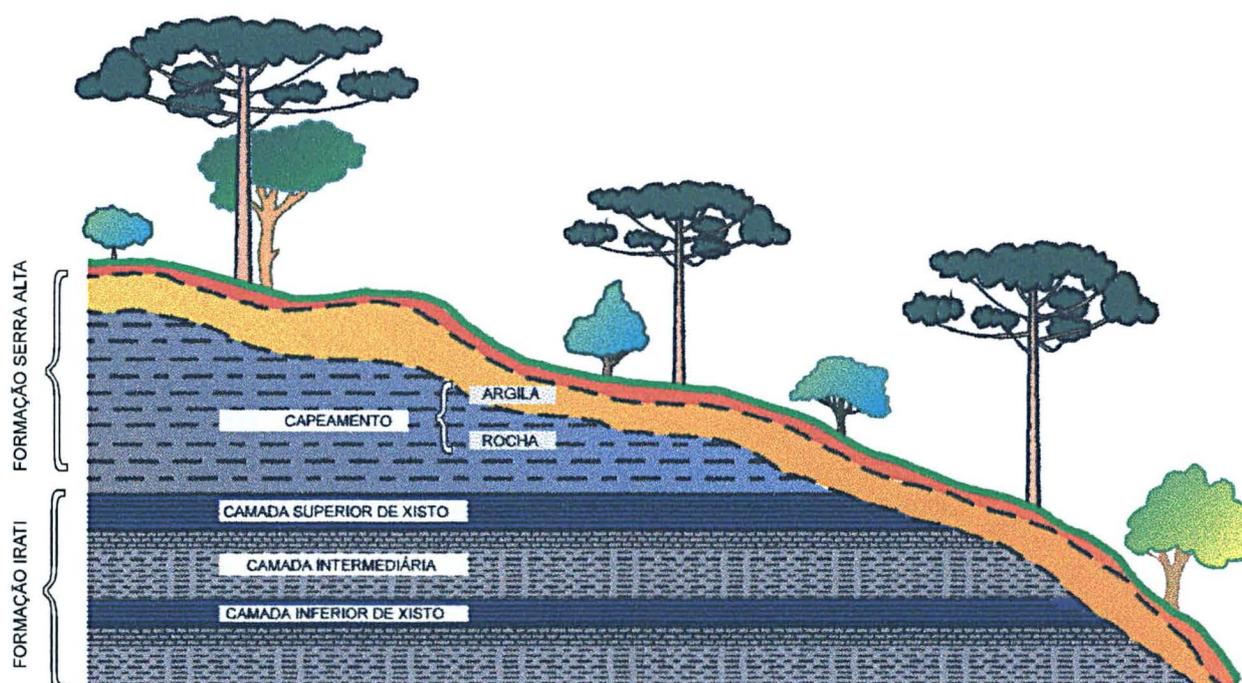


FIGURA 4.1

SEÇÃO GEOLÓGICA TÍPICA DE SÃO MATEUS DO SUL - PR

No sistema de lavra utilizado na exploração do xisto, estas litologias passam a compor as pilhas de estéreis e rejeitos. São fragmentos de siltitos micáceos, margas dolomíticas e folhelhos pirobetuminosos não aproveitados pelo Processo PETROSIX, além do xisto retortado que retorna à mina.

O substrato dos solos em áreas reabilitadas passa a ser composto, então, por um meio poroso e permeável, com aumento significativo da superfície de contato com

as águas meteóricas percolantes favorecendo a solubilização dos sais e transporte de elementos traços para as águas superficiais e águas subterrâneas.

4.1.1 - Abundância absoluta dos elementos

A composição química das litologias associadas aos folhelhos pirobetuminosos foi amplamente estudada através das várias pesquisas geológicas desenvolvidas ao longo da faixa de afloramento da Formação Irati, e através de pesquisas científicas visando o aproveitamento integral dos materiais para diversos fins. GROSSI SAD et al. (1984), apresenta os dados referentes aos constituintes maiores dos sedimentos da jazida de São Mateus do Sul, resumidos na tabela 4.1.

TABELA 4.1
COMPOSIÇÃO MÉDIA DAS LITOLOGIAS DA FORMAÇÃO IRATI
(valores em % em peso)

COMPONENTE	SILTITO ¹	MARGA ¹	XISTO CRU ¹	XISTO RETORTADO ²
SiO ₂	63,4	25,50	53,8	57,4
TiO ₂	0,59	0,22	0,54	0,60
Al ₂ O ₃	14,3	4,30	11,0	12,1
Fe ₂ O ₃	2,1	0,77	5,1	8,3
FeO	1,86	1,29	1,36	-
MnO	0,02	0,31	0,06	0,07
MgO	2,3	12,80	1,4	1,6
CaO	0,88	20,70	2,6	1,5
Na ₂ O	1,40	0,75	1,1	1,5
K ₂ O	2,8	0,81	2,1	2,0
P ₂ O ₅	0,13	0,13	0,29	0,43
F	0,120	0,083	0,103	-
P.F.	9,73	32,30	22,20	14,7
TOTAL	99,63	99,96	99,75	100,20

Fonte: ¹ GROSSI SAD et al. (1984)

² FONSECA M.V.A. (1983)

Além dos componentes mencionados, ocorrem compostos de enxofre disseminados em toda a coluna sedimentar. Nas camadas de folhelho pirobetuminoso são verificados teores médios de enxofre de 3,5% para a camada superior e 4,6% para a camada inferior (GROSSI SAD et al., 1984). DOS ANJOS (1991), obteve teores médios de 1,51% (em massa) para as margas dolomíticas da Formação Irati.

A composição média dos siltitos, refere-se tanto à Formação Irati como aos siltitos da Formação Serra Alta, que apresentam grande similaridade química (FERREIRA JUNIOR & PORTO ALEGRE, 1984).

Na tabela 4.2, tem-se a distribuição dos elementos-traço determinados por GROSSI SAD et al., (1984), que a exemplo do verificado para os constituintes maiores, constatou boa concordância de resultados, quando comparado com dados de pesquisas anteriores, para as mesmas rochas em outras áreas.

A composição química das rochas sedimentares das referidas formações, refletem as características dos ambientes aquáticos em que se formaram. A abundância de matéria orgânica, que levou a formação dos folhelhos pirobetuminosos, sugere a presença de elementos-traço, que normalmente ocorrem quelados às substâncias orgânicas. Neste sentido, foram efetuadas avaliações multi-elementares, por ocasião da realização das pesquisas geológicas, verificando-se similaridades na composição dos siltitos, margas e os xistos analisados.

Com relação aos elementos-traço, GROSSI SAD et al. (1984), comenta que os teores observados estão próximos daqueles considerados representativos para folhelhos. Destaca que os teores de arsênio estão acima do esperado (12 ppm).

TABELA 4.2
DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS-TRAÇO NAS ROCHAS DA FORMAÇÃO IRATI
 (valores em ppm)

ELEMENTO	SILTITO	MARGA	XISTO	ELEMENTO	SILTITO	MARGA	XISTO
Sb	8	5	6-11	V (136)	70-135	46-115	99-150
Se	<5	<5	<5	Cr (122)	29-70	8-31	31-74
As (1,8)	20-33	< 20-43	55-71	Co (29)	7-12	<5-14	11-22
Rb (78)	140	< 10-43	74-110	Ni (99)	21-38	<5-18	21-50
Cs	8-32	< 5	10-22	Cu [70]	29-98	<5-44	34-86
Br (2,5)	<5	<5	<5	Ga (19)	13-21	<5-11	10-17
Te	<10	<10	<10	Y (31)	15-90	11-24	21-46
U (2,3)	<20	<20	<20	Zr (162)	155-220	31-140	150-360
Bi	<1	<1	<1	Mo [2,3]	<5-11	5-17	10-26
Ge	<1	<1	<1	Pb (13)	16-23	<10-33	17-34
Zn (76)	73-98	9-31	53-95	Ba (390)	390-460	62-250	290-730
Cd [0,2]	<1-1	<1-1	<1-1	Li (18)	39-48	13-24	31-70
Ag	<2	<2	<2	Sr (384)	125-250	210-640	98-540
B (9,0)	72-100	14-48	60-88	Cl (126)	<20	150-630	<20-340
Sc (25)	<5-14	5-8	5-37				

() Dados referentes a abundância na litosfera superior (FORTESCUE, 1980)

[] Dados referentes ao conteúdo na litosfera (LINDSAY, 1979)

4.1.2 - Composição mineralógica

a) Siltitos micáceos

São rochas de cor cinza a cinza escuro, finamente laminada, constituída principalmente por illita e quartzo, que juntos atingem 70% em volume, em quantidades proporcionais. Há uma certa quantidade de pirita (entre 1 e 2%) e feldspato albitico, não ultrapassando 10% segundo GROSSI SAD et al. (1984).

b) Margas dolomíticas

De fato, tratam-se de margas que portam intercalações milimétricas e centimétricas de folhelho pirobetuminoso. É uma rocha de coloração castanha, que freqüentemente apresenta amígdalas ou fraturas preenchidas por calcita, betume ou

pirita. A composição mineral aproximada, segundo GROSSI SAD et al. (1984), é a seguinte:

Dolomita	35,0	%
Calcita	3,5	%
Magnetita	2,0	%
Hematita	5,0	%
Feldspato K	7,0	%
Albita	9,0	%
Quartzo	27,0	%
Matéria orgânica	15,5	%

c) Folhelhos pirobetuminosos

São rochas castanho-escuras a negras, de granulação fina, com laminação pronunciada, que segundo cálculos normativos executados por GROSSI SAD et al. (1984), fornecem a seguinte composição mineralógica, expressa em percentagens em volume:

Albita	12,5-13,5	%
Pirita	2-3	%
Calcita	1-3	%
Hidromoscovita	17-21	%
Quartzo	28-38	%
Hematita	3,5-5,5	%
Matéria orgânica	17-35	%

A análise por difratometria de raios-x efetuada por M. C. FONSECA (1983), revelou a presença de argilominerais dos grupos de camadas 2:1 e de camada mista; presença de minerais do grupo das micas (ilita); presença de argilominerais do grupo da caulinita; presença de quartzo; presença de pirita; presença de feldspato plagioclásio e a presença de dolomita.

4.2 - ABUNDÂNCIA DOS ELEMENTOS NA PEDOSFERA

A pedosfera, na região compreendida pela jazida de xisto, é caracterizada pela predominância das classes de solos correspondentes aos latossolos e cambissolos e, em menor escala os solos glei (SOUZA et al., 1988).

Segundo LUCCHESI, (1988), o solo antrópico das áreas reabilitadas originou-se, provavelmente, da associação Latossolo Vermelho-Escuro Álico + Terra Bruna Estruturada Similar Álica, ambos com A proeminente textura argilosa floresta subtropical peronifolia relevo ondulado, constituído por uma mistura de horizontes A, B e C.

Os solos recompostos na Mina UPI, são caracterizados por uma sequência de níveis ou camadas dispostas uma sobre as outras, em função dos equipamentos utilizados na retirada e transporte da frente de lavra, conforme ilustrado na figura 4.2.

BOLETIM DE DESCRIÇÃO DE PERFIL DE SOLO			
1. Localização: MINA UPI (Árvore 2)		3. COTA: 789,958m	
2. Coordenadas (UTM): 7139111,50 N 559713,92 E		4. DATA: 01.03.93	
PROF. (m)	AMOSTRA	DESCRIÇÃO	OCORRÊNCIA DE RAÍZES
0,05	A2N1	Solo vermelho escuro, com restos identificáveis de plantas, muito compactado.	Abundantes
0,60	A2N2	Solo argiloso, de coloração vermelha, muito compacto com fragmentos de xisto cru na base.	Abundantes
0,95	A2N3	Regolito argiloso, de coloração amarelada.	Abundantes com fraturas
1,20	A2N4	Solo argiloso marrom, com matéria orgânica e fragmentos de rocha, muito compactado.	Somente nas fraturas
1,90	A2N5	Regolito argiloso de coloração amarelada.	Somente nas fraturas
2,25	A2N6	Solo argiloso vermelho escuro.	Raras
2,60	A2N7	Regolito argiloso de coloração esbranquiçada com manchas vermelhas de oxidação de minerais primários.	Raras
	A2N8	Xisto retornado.	Raras

FIGURA 4.2

PERFIL DO SOLO DA ÁREA REABILITADA DA MINA UPI

O perfil descrito na figura 4.2, exemplifica esta situação, no local onde foi realizado o desmonte hidráulico do solo para estudo do sistema radicial de um exemplar de acácia negra, identificado por árvore 2 (A2). As trincheiras foram aprofundadas até o nível do xisto retortado, identificando-se os diferentes níveis ou camadas de solos (N1 a N8).

Ao todo, foram abertas cinco trincheiras, sendo quatro em áreas reabilitadas e uma em terreno natural, visando a descrição visual e coleta de amostras de solo e substrato. O solo amostrado em terreno natural, corresponde a unidade Latossolo Vermelho Escuro Álico A moderado textura muito argilosa fase floresta subtropical perenifolia. As amostras foram coletadas em uma trincheira aberta em local próximo ao viveiro florestal da SIX, caracterizado pela sequência de horizontes: A1 (com 0,05m de espessura); A12 (com 0,81m); B (com 1,34m); C (a partir de 2,20m).

O estudo dos solos constou de análises para fins agronômicos, usualmente denominadas de "química de rotina", análises da composição química total e da caracterização mineralógica. As substâncias húmicas, componentes do horizonte superficial dos solos, foram tratadas separadamente por estarem intimamente ligadas à ciclagem mineral, que será discutida no capítulo 5.

4.2.1 - Abundância absoluta dos elementos nos solos

Corresponde a composição química total dos solos. Foi efetuado em apenas um dos perfis de solo na área reabilitada, correspondendo ao perfil descrito anteriormente, além das amostras do solo natural, totalizando 12 amostras de solos.

4.2.1.1 - Materiais e métodos

As amostras foram moídas em almofariz, utilizando parte das amostras comiúdas abaixo de 50 mesh para análise de N e o restante, seco a 100 °C e posteriormente moído abaixo de 150 mesh, para uso na análise de S, P, K, Ca, Mg, Al, Fe, Cu, Mn, Zn, Mo, Pb, Sr, Cr e V.

A abertura química das amostras foi efetuada pelo método da digestão ácida fechada. Foram utilizados 500 mg da amostra em duplicata, transferido para bomba de teflon previamente descontaminada com HNO₃ 10% em volume. Às amostras foi adicionado 1 ml de H₂O₂, 100 volumes sendo aquecidas até a secura em temperatura em torno de 50 °C. Em seguida foi adicionado 5ml de HF concentrado e promovido novo aquecimento até a secura. Foi, então, adicionado 5ml de HNO₃ concentrado e, com as bombas fechadas, efetuada a digestão por 6 horas, a uma temperatura em torno de 90 °C. A solução filtrada foi transferida para balão volumétrico de 100ml, aferido com água destilada deionizada. Paralelamente foi preparado um branco para identificação de contaminantes. As soluções foram enviadas em duplicata para análise de K, Ca, Mg, Al e Fe por espectrofotometria de absorção atômica e Cu, Mn, Zn, Mo, Pb, Cd, Sr, Cr e V por espectrometria de emissão por plasma de argônio.

Para determinação dos teores de S e P foram utilizadas 1500 mg de amostra com adição de 3ml de NH₄OH, 3M e 40ml de água deionizada (pH ≥ 10,0). A solução foi agitada por 30 minutos e então adicionado 3ml de H₂O₂ 100 volumes (pH ≥ 10,0) seguido novamente de agitação por 30 minutos. Foi, então, adicionado 2,5ml de CH₃COOH glacial (pH ≤ 4,5) e novamente agitado por 30 minutos. Efetuada adição de 2,0ml de HNO₃ concentrado (pH < 1,0) e agitação por mais 30 minutos. A solução foi

filtrada em papel faixa branca e avolumada a 200ml com água destilada deionizada. As amostras foram analisadas por espectrometria de emissão por plasma de argônio, em duplicata. Como as amostras foram preparadas em duplicata e as análises também, os resultados finais representam a média de quatro ensaios.

4.2.1.2 - Resultados e discussão

Os resultados das análises químicas totais efetuadas para os níveis de solo da área reabilitada (A_2N_1 a A_2N_8) e para os horizontes de solo natural (A_{11} , A_{12} , B e C), encontram-se resumidos na tabela 4.3. Estes valores representam a abundância absoluta dos elementos. Para efeito de comparação, foram lançados na tabela, valores da literatura para avaliação comum de conteúdo de metais, em solos (LINDSAY, 1979), bem como os teores críticos em solos, em termos de toxidez para as plantas, segundo MENGEL & KIRKBY¹ (1987) in DOS ANJOS (1993).

⁽¹⁾ MENGEL, K.; KIRKBY, E. A. Principles of plant nutrition. 4th. ed. Bern: International Potash Institute, 1987, 687p. Citados por DOS ANJOS, A. R. M. Influência dos resíduos de mineração do xisto no crescimento e na composição da aveia preta. Curitiba: UFPR, 1993. 159p. Dissertação de Mestrado.

TABELA 4.3
ABUNDÂNCIA QUÍMICA ABSOLUTA DOS NÍVEIS DE SOLOS DA ÁREA REABILITADA DA MINA UPI E TERRENO NATURAL

AMOSTRA	N (%)	K (%)	Ca (%)	Mg (%)	Al (%)	Fe (%)	S (ppm)	P (ppm)	Cu (ppm)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Mo (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)	Sr (ppm)	Cr (ppm)	V (ppm)
A2N1 0,00 - 0,05m	0,17	0,18	<0,001	0,006	1,66	5,60	24,7	<14,6	77,6	163,4	76	42,5	71,6	10,1	0,4	101,3	76
A2N2 0,05 - 0,60m	0,16	0,22	0,026	0,13	2,45	4,80	139,4	< 14,6	65,8	236,6	73	52,8	72,7	8,9	4,0	89,2	170
A2N3 0,60 - 0,95m	0,10	0,56	0,0040	0,02	0,98	4,0	< 10,6	< 14,6	39,9	706,6	52	27,9	50,7	6,04	2	59,5	109,1
A2N4 0,95 - 1,20m	0,17	0,60	0,034	0,04	5,5	5,0	85,3	< 14,6	59,2	468	76	58,9	83,1	11	2,8	76	140,7
A2N5 1,20 - 1,90m	0,07	0,51	0,038	0,05	5,51	4,70	< 10,6	< 14,6	53,2	467,1	56	57,9	81,8	10,7	2,5	68,8	129,4
A2N6 1,90 - 2,25m	0,08	0,27	0,058	0,0060	0,7	4,3	< 10,6	< 14,6	54,1	287,8	54	35,8	59,2	8,2	1	74,9	140,2
A2N7 2,25 - 2,60m	0,087	0,46	0,003	0,009	0,73	4,1	86,7	< 14,6	61,8	684,6	207,5	27	54,6	8,4	1	60,2	107,7
A2N8 2,60 - 2,80m	0,31	0,78	0,47	0,29	2,53	4,50	10,300	< 14,6	53,6	377,6	103,5	40,2	55,3	7,6	42,5	17	33,4
TN A11	0,38	0,51	0,18	0,27	12,75	3,20	247,8	57,9	70,5	397,5	120,8	196,4	145,3	14,2	28,8	76,0	155,0
TN A12	0,17	0,53	0,11	0,24	16,51	4,20	92,8	39,4	63,8	182,3	72,4	236,5	184,4	17,6	14,7	97,8	184,6
TN B	0,08	0,77	0,10	0,28	15,71	5,00	49,4	32,8	64,1	209,4	64,9	239,1	195,2	19,4	26,1	152,0	195,6
TNC	0,08	1,52	0,10	0,48	13,70	2,52	42,5	27,1	47,6	87,8	47,6	156,2	139,2	11,5	11,4	87,9	130,0
Varição comum em solos (1)						0,7 a 55			2 a 100	20 a 3000	10 a 300	0,2 a 5	2 a 200	0,01 a 0,70		1 a 1000	
Teores críticos em solos (2)								100			300		100	3	-	100	

Fonte: (1) Lindsay (1979)
(2) Mengel & Kirkby (1987)

A observação dos resultados analíticos da tabela 4.3, revela que a maioria das concentrações dos elementos do solo da área reabilitada apresentam similaridade com referência à variação comum em solos, e abaixo do limite crítico. A exceção verificada foi com relação aos teores de cádmio, superior aos teores críticos e que em alguns níveis do solo ultrapassam 10 ppm. Os valores observados nos solos são até maiores do que no próprio xisto retornado que apresentou 7,6 ppm.

Com relação ao cromo, observa-se que os maiores teores ocorrem nos níveis mais superficiais do solo, provavelmente pela incorporação de matéria orgânica proveniente do reflorestamento com Acácia negra (*Acacia mearnsii*), que será comentado na avaliação do tecido foliar. Os teores chegam ao limite crítico de 100 ppm.

Os teores de cádmio, chumbo e cromo nos solos da região de São Mateus do Sul são naturalmente elevados. Em estudo realizado por DOS ANJOS (1993) com análises realizadas por espectrometria de emissão de plasma, após digestão total em fusão com NaOH, foram determinados teores de 24,8 ppm de Cd, 114,0 ppm de Cr, 2468,0 ppm de Pb e 2525,0 ppm de Cu. Em função do potencial de toxidez destes elementos ressalta a necessidade de um estudo pormenorizado, dadas as elevadíssimas concentrações no horizonte A dos solos.

Os resultados ora obtidos, demonstram coerência com os referidos dados, quanto aos teores de cádmio e cromo. Porém, verifica-se grande discrepância com relação aos teores de chumbo e cobre. Foram constatadas variações de teores de 50,7 - 195,2 ppm e 39,9 - 77,6 ppm, para Pb e Cu, respectivamente, o que corresponde a cerca de 30 vezes menores que os apresentados pelo autor anteriormente citado, considerando a mesma unidade de solo.

Como era esperado, observa-se semelhanças entre a constituição do solo natural e do solo em área reabilitada, uma vez que não são importados solos de outras regiões, nem incorporados resíduos em superfície.

A amostra A₂N₈, que corresponde ao xisto retortado, caracteriza-se por elevados teores de enxofre, cálcio e magnésio. Quanto aos teores dos metais pesados: cobre, chumbo, cádmio e cromo; observa-se teores inferiores a alguns níveis de solo, marcadamente no caso de cromo.

Existe uma preocupação muito grande com relação à contaminação dos solos pela disposição do xisto retortado. Pelo que foi observado, os elevados teores de alguns metais nos solos não estão diretamente relacionados à disposição de xisto retortado, nos moldes em que vem sendo efetuada na reabilitação das áreas degradadas. Verifica-se, por outro lado, que os solos da região apresentam, naturalmente, teores elevados de alguns metais distribuídos em todo o perfil dos solos, resultado da ação dos processos pedológicos sobre as rochas das Formações Irati e Serra Alta. As discrepâncias verificadas evidenciam a necessidade da realização de estudo específico, baseado em critérios estatísticos, para a caracterização dos solos da região.

4.2.2 - Abundância parcial dos elementos nos solos

Corresponde à análise de rotina de solos, com determinação dos macroelementos e parâmetros que caracterizam a fertilidade dos mesmos. As análises incluem determinações de Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, P e C, além de Al³⁺, pH, H⁺ Al.

Foram analisadas 28 amostras coletadas nas 4 trincheiras em áreas reabilitadas, identificadas por A₂, A₃, A₄ e A₆, além do terreno natural, identificado por TNAT.

4.2.2.1 - Materiais e métodos

Os valores de pH foram determinados em solução de CaCl₂ 0,01M, relação (1:2,5), em potenciômetro marca Micronal B272 ou Metrohm Herisau E350B. A soma H+Al foi determinada potenciométricamente com adição de 5ml da solução tampão na mesma solução anterior. Os cátions trocáveis, Ca²⁺, Mg²⁺ e Al³⁺ foram extraídos com solução de KCl 1N, relação 1:10. A determinação dos teores de Ca e Mg foram efetuadas por titulação com EDTA 0,0125M tendo como indicadores, Negro de Eriocromo e Calgon. O alumínio foi obtido por titulação com NaOH 0,025N e Azul de Bromotimol 0,1% como indicador. Os teores de K trocável foram determinados mediante extração pela solução de Mehlich 1 (HCl 0,05N + H₂SO₄ 0,025N) na relação 1:10, utilizando fotômetro de chama marca DIGIMED modelo NK 2000. O fósforo disponível foi determinado mediante extração com solução de Mehlich 1, pelo método colorimétrico com emprego de molibdato de amônio usando como redutor o ácido ascórbico. As leituras da densidade ótica foram realizadas em espectrofotômetro, utilizando-se filtro vermelho (comprimento ou onda de 660 μm). Os teores de carbono foram determinados pelo método colorimétrico com oxidação pelo dicromato de sódio. A leitura foi realizada no espectrofotômetro no comprimento de onda de 650 μm.

O valor T corresponde ao total dos cátions analisados, (H⁺, Al³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e K⁺) e os índices "m" ($m = \text{Al}^{3+} \times 100\% / \text{Al}^{3+} + \text{Ca}^{2+} + \text{K}^{+}$) e "v" ($v = (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^{+}) \times 100\% / T$), referem-se à saturação em alumínio e a saturação de bases, respectivamente.

4.2.2.2 - Resultados e Discussão

Os resultados obtidos encontram-se resumidos na tabela 4.4.

TABELA 4.4
PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS SOLOS ANALISADOS

IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA	pH CaCl	meq/100 cm ³ de solo						ppm	%	%	%
		Al ⁺³	H+Al	Ca ⁺²	Mg ⁺²	K ⁺	T	P	C	m	V
A2 - N1	4.50	1.5	9.0	2.4	2.7	0.32	14.4	2.0	1.3	21.7	37.6
A2 - N2	5.00	0.0	6.6	5.4	3.7	0.21	15.9	4.0	1.4	0.0	58.5
A2 - N3	4.30	4.2	12.1	2.7	3.4	0.32	18.5	1.0	0.2	39.5	34.7
A2 - N4	4.30	3.3	13.0	2.4	3.0	0.30	18.7	1.0	1.5	36.7	30.5
A2 - N5	4.40	6.5	14.0	1.2	3.0	0.29	18.5	2.0	0.1	59.1	24.3
A2 - N6	4.20	4.3	13.0	0.8	0.9	0.20	14.9	1.0	0.1	69.4	12.8
A2 - N7	4.30	4.2	13.0	2.4	2.0	0.31	17.7	3.0	0.1	47.1	26.6
A2 - N8	3.10	24.6	31.9	34.6	13.4	0.02	79.9	185.0	1.4	33.9	60.1
A3 - N1	4.00	5.7	20.4	1.8	1.6	0.21	24.0	3.0	2.3	61.2	15.0
A3 - N2	4.40	3.5	13.0	1.3	1.2	0.12	15.6	1.0	0.1	57.2	16.8
A3 - N3	4.30	7.2	16.3	1.7	2.1	0.34	20.4	3.0	0.1	63.5	20.3
A3 - N4	5.00	0.0	6.6	41.1	11.3	0.37	59.4	105.0	0.7	0.0	88.9
A3 - N5	4.40	5.9	13.0	4.2	3.4	0.39	21.0	7.0	0.1	42.5	38.1
A3 - N6	5.50	0.0	4.1	60.2	14.2	0.41	78.9	70.0	1.0	0.0	94.8
A3 - N7	4.10	6.0	14.0	2.6	3.3	0.30	20.2	14.0	0.1	49.2	30.7
A3 - N8	3.10	8.2	20.4	47.1	5.1	0.02	72.6	39.0	1.1	13.6	71.9
A4 - N1	4.20	5.9	14.0	1.1	1.1	0.19	16.4	3.0	1.8	71.2	14.6
A4 - N2	4.20	6.3	15.1	1.3	1.6	0.17	18.2	2.0	1.3	67.2	16.9
A4 - N3	4.20	8.6	15.1	1.7	1.7	0.35	18.9	6.0	0.5	69.6	19.9
A4 - N4	3.70	3.5	13.0	7.9	1.7	0.09	22.7	33.0	1.6	26.5	42.7
A6 - N1	4.40	6.0	14.0	2.6	2.3	0.16	19.1	3.0	2.4	54.2	26.5
A6 - N2	4.30	7.4	14.0	1.0	1.1	0.12	16.2	1.0	1.8	76.9	13.7
A6 - N3	4.10	10.6	16.3	20.8	2.6	0.26	40.0	16.0	0.9	30.9	59.2
A6 - N4	3.20	7.0	16.3	20.1	2.0	0.04	38.4	13.0	1.4	24.0	57.6
TNAT A ₁₁	4.20	3.4	13.0	2.1	2.0	0.38	17.5	3.0	5.5	43.1	25.6
TNAT A ₁₂	4.20	4.0	12.1	0.4	0.8	0.08	13.4	1.0	2.0	75.8	9.6
TNAT B	4.30	6.2	13.0	0.8	0.9	0.24	14.9	1.0	0.5	76.2	13.0
TNAT C	4.50	2.3	9.0	0.5	0.4	0.10	10.0	1.0	1.3	69.7	10.0

A₂ - Área Reabilitada; N_n - Níveis de Solo; TNAT - Terreno Natural

As amostras dos solos analisados apresentam, em sua maioria, acidez e baixa fertilidade, com índice de saturação de bases, valor "V", inferior a 60%, na maioria dos horizontes ou níveis, tanto para solos restituídos como terreno natural.

Observa-se elevada acidez do xisto retornado, níveis A₂N₈, A₃N₈, A₄N₄ e A₆N₄, enquanto que em amostras não meteorizadas o xisto retornado apresenta tendência a alcalinidade, com pH em CaCl₂ 0,01M de 6,9 (DOS ANJOS, 1993). Tal fato é decorrente da lixiviação das bases e permanência de compostos de enxofre que se oxidam gerando soluções ácidas.

Os níveis superficiais dos solos reabilitados são os mais suscetíveis à ação dos processos pedogenéticos, iniciados após a reconstituição dos mesmos. Na tabela 4.5, são destacadas as propriedades dos níveis superficiais analisados.

TABELA 4.5
CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS NÍVEIS SUPERFICIAIS DOS SOLOS
NA ÁREA REABILITADA DA MINA UPI E TERRENO NATURAL

AMOSTRA	pH CaCl ₂	meq/100 cm ³ de solo						ppm	%	%	%
		Al ⁺³	H+Al	Ca ⁺²	Mg ⁺²	K ⁺	T	P	C	m	V
A2 - N1	4.5	1.5	9.0	2.4	2.7	0.32	14.4	2.0	1.3	21.7	37.6
A3 - N1	4.0	5.7	20.4	1.8	1.6	0.21	24	3	2.3	61.2	15.0
A4 - N1	4.2	5.9	14.0	1.1	1.1	0.19	16.4	3	1.8	71.2	14.6
A6 - N1	4.4	6.0	14.0	2.6	2.3	0.16	19.1	3	2.4	54.2	26.5
MÉDIA	4.23	4.77	14.35	1.97	1.92	0.22	18.47	2.75	1.95	52.07	23.42
TNAT (A11)	4.2	3.4	13.0	2.1	2.0	0.38	17.5	3	5.5	43.1	25.6

A_n - Terreno Reabilitado; N_n - Nível de Solo; TNAT (A11) - Terreno Natural - Horizonte A11

Os valores de pH revelam que os solos da região apresentam acidez forte a moderada (COELHO & VERLENGIA, 1973) dos horizontes superficiais. Os demais parâmetros são muito coerentes, podendo ser verificados os baixos conteúdos de carbono nos solos restituídos, 1,95%, quando comparados com o horizonte superficial do terreno natural, 5,5%, devido a degradação e/ou diluição da matéria orgânica decorrente da mistura de horizontes na movimentação dos solos.

4.2.3 - Composição mineralógica

A composição mineralógica dos solos da região de São Mateus do Sul foi estudada por DOS ANJOS (1993), que realizou análise qualitativa por meio de difratometria de raio X, em Latossolo Vermelho Escuro Álico. Verificou que nos horizontes A e B predominam os minerais mais resistentes ao intemperismo, destacando-se quartzo, gibsitita, hematita, clorita, além das micas.

No presente estudo, foram efetuadas determinações qualitativas da composição mineralógica em 4 horizontes de um latossolo Vermelho Escuro e outro correspondendo ao perfil de solo restituído em área reabilitada, desde o nível superficial até o xisto retortado, identificando-se 4 níveis de camadas.

4.2.3.1 - Materiais e métodos

O método de difração de raios X, facilita a identificação de minerais em solos, onde são encontrados minerais detríticos e argilominerais misturados à substâncias amorfas, como a matéria orgânica. O fato de estarem misturados não interfere na posição dos picos, ou reflexões, e mesmo que ocorram superposições, o número de picos normalmente é suficiente para a identificação mineralógica.

As análises foram realizadas nos Laboratórios do Departamento de Física da UFPR, Grupo de Ótica de Raio X e Instrumentação - GORXI. Foi utilizado o método do pó-lâmina escavada, onde prensagem é efetuada por "esfregaço", gerando uma superfície plana sobre a qual incide o feixe de raios X. Espera-se uma certa orientação dos minerais de argila após este procedimento, aumentando as intensidades de reflexões basais, embora o interesse tenha sido em identificar a presença dos

macrominerais. Cada grupo de planos cristalinos difrata os raios-x em um ângulo diferente, facilitando a identificação das substâncias pelas reflexões mais intensas, com as respectivas distâncias interplanares.

Cada amostra foi moída em almofariz de ágata e o pó prensado em porta amostras de vidro com rebaixamento efetuado com jato de areia para fixação das mesmas.

Foi utilizado difratômetro de raios-X RIGAKU, com gerador PHILIPS PW 1743, sendo as condições de análise dadas a seguir: velocidade do goniômetro - 1°/min; voltagem e corrente 40 Kv/20mA; tubo de cobre com a radiação k-alfa do cobre; filtro de Ni; fenda divergente -0,5; fenda recíproca - 0,15mm; fenda anti-espalhamento - 0,5.

A identificação dos minerais foi efetuada com base na publicação ASTM # PD1S-15, "INDEX (inorganic) TO THE POWDER DIFFRACTION FILE, 1965", utilizando o programa ADIF, desenvolvido pelo GORXI, para determinação dos parâmetros necessários.

4.2.3.2 - Resultados e discussão

Através da análise dos difratogramas apresentados nas figuras 4.3a e 4.3b, foram identificados os seguintes minerais:

Quartzo - 4,27; 3,34; 2,46; 2,28; 2,24; 2,12; 1,98; 1,82; 1,67; 1,54 Å.

Caulinita - 7,30; 7,18; 4,46; 4,37; 2,71; 2,56; 2,50; 2,39 Å

Gibbsita - 4,85; 4,37; 1,80; 1,75 Å

Ilita - 10,0; 4,98; 4,51; 2,41; 1,98; 1,54; 1,65 Å

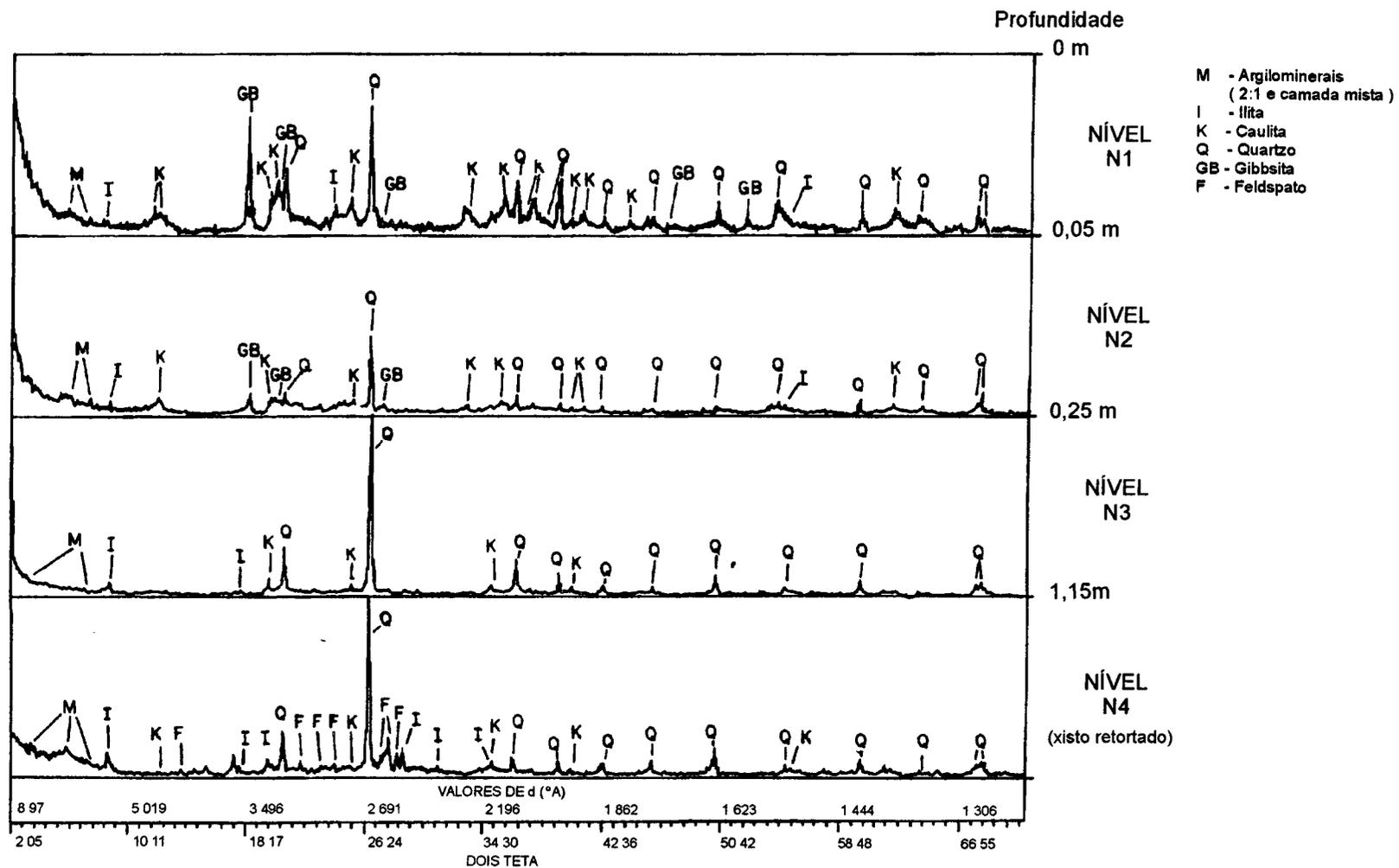
Feldspato - 4,02; 3,74; 3,26; 3,20 °A

Argilominerais - (2:1 e camada mista) reflexões basais 12 e 30 °A.

As composições mineralógicas dos níveis e horizontes dos solos avaliados são muito semelhantes entre si. Revelam o elevado intemperismo a que foram submetidos, caracterizado pela presença de caulinita, gipsita e quartzo, embora tenham sido verificados indicativos da ocorrência de argilominerais de alta atividade como grupos de camadas 2:1 e de camada mista, indicada pela presença de picos a 29,7; 18,99 e 14,50 °A.

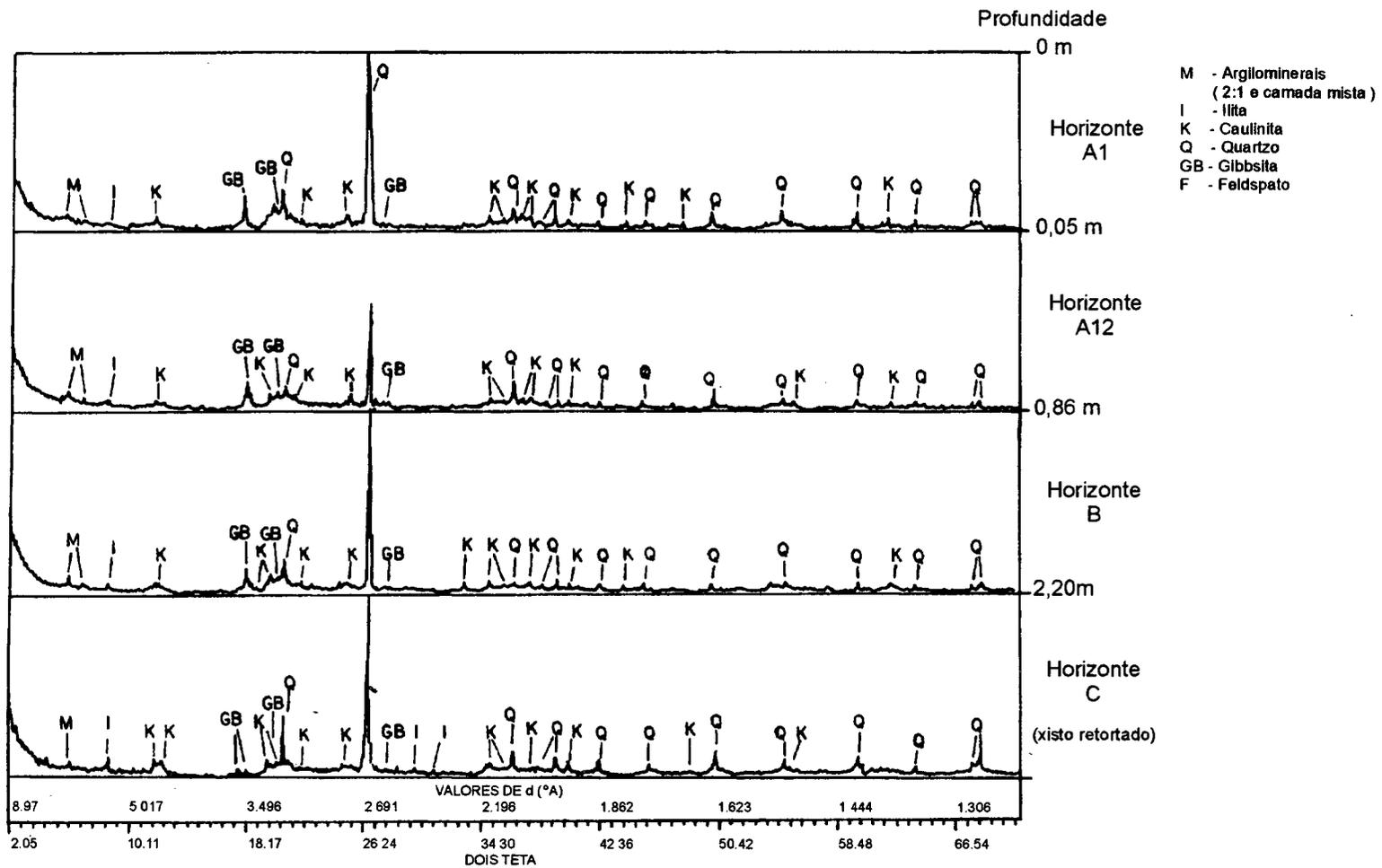
Com relação ao difratograma do nível 4 do solo da área reabilitada, que corresponde ao xisto retornado, observam-se alterações na composição original estabelecida por M. C. FONSECA (1983), decorrentes da ação dos processos de intemperismo após cerca de 9 anos de disposição do xisto retornado. Foi constatada a ausência de pirita, pirrotita, dolomita e gipsita, restando apenas o feldspato plagioclásio (Albita), além dos outros minerais mais resistentes à meteorização.

Não foram verificadas ocorrências de óxidos de ferro e manganês como minerais primários nos horizontes de solo, embora as determinações efetuadas por DOS ANJOS (1993), tenham indicado a hematita como um dos constituintes principais do Latossolo Vermelho Escuro. Os elevados teores de ferro e manganês verificados nas análises químicas, devem ser relativos à substâncias amorfas, como concreções, ou estarem associados à matéria orgânica dos solos.



DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS NÍVEIS DE SOLO RESTITUÍDO EM ÁREA REABILITADA

FIG 4.3a



DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS HORIZANTES DE SOLO NATURAL

FIG 4.3b

4.3 - ABUNDÂNCIA DOS ELEMENTOS NA BIOSFERA

Sendo os seres vivos os principais afetados pelas alterações do ambiente natural, seria muito conveniente o conhecimento das características químicas absorvidas pela biosfera nos ambientes alterados pela atividade de mineração do xisto, em comparação com dados de áreas não afetadas. No entanto, trata-se de um estudo extenso e de elevada complexidade, dada a diversidade de espécies e seus componentes, fugindo dos objetivos deste trabalho.

Com relação às plantas terrestres, STARK e REDENTE (1990), salientam que pode ocorrer a absorção de elementos traço do xisto retornado, incorporação dentro da folhagem, e deposição na superfície do solo, na serrapilheira. Este processo de bombeamento biológico, tem o potencial de aumentar substancialmente as concentrações de elementos traço na superfície do solo.

PREVEDELLO (1989), desenvolveu trabalho de quantificação de metais pesados em plantas cultivadas em solos naturais da região de São Mateus do Sul e misturas de solo com xisto retornado. Verificou altos níveis de cádmio nas folhas de rabanete (*Raphanus sativus* L.), acima de 2 ppm, principalmente quando o solo foi misturado com xisto retornado. Para aveia preta (*Avena strigosa* sereb., var. chilena) não foi verificada contaminação dos metais avaliados, ou sejam, Fe, Mn, Cu, Zn, Cd e Pb.

Os dados obtidos no presente estudo são estritamente preliminares, relativos apenas a amostragem de uma espécie dos componentes florestais da área reabilitada.

4.3.1 - Abundância absoluta dos elementos em acácia negra

Foi efetuada uma avaliação, em termos de conteúdo total dos elementos analisados, dos ramos e folhas de um exemplar de acácia negra, espécie da família leguminosae mimosaceae, como sendo representativa das espécies pioneiras utilizadas no reflorestamento da área da mina UPI.

4.3.1.1 - Materiais e métodos

De modo a avaliar o desenvolvimento do sistema radicial, principal responsável pela migração vertical dos elementos na planta, foram extraídos, com jato de água, 6 exemplares destes indivíduos representativos do povoamento homogêneo de 6 anos de idade. Foram utilizados equipamentos de combate à incêndio, facilitando o desmonte do solo e a visualização indeformada dos sistemas radiciais. As árvores possuíam altura variando de 10,60 a 16,31 metros e diâmetro à altura do peito (DAP) de 22,60 a 54,00 centímetros. Alguns sistemas radiciais atingiram diâmetros de até 10 metros e mais de 2,0 metros de profundidade (SKALSKI JR, 1994). Nestas profundidades as raízes tiveram contato com os resíduos dispostos nas cavas da mina.

Conforme comentado no item 4.2.2, no mesmo local de coleta das amostras do solo, A2, foram tomadas amostras compostas dos ramos e folhas de Acácia negra (*Acacia mearnsii*), procurando-se homogenizar amostras individuais dos quatro quadrantes das copas. Apenas uma amostra foi encaminhada para análises no Instituto de Tecnologia do Paraná - TECPAR.

A amostra de folhas e ramos foi seca a 65 °C durante 6 horas, então triturada abaixo de 20 mesh e quarteada.

A abertura química da amostra foi efetuada pelo método da digestão ácida aberta. Foram utilizadas 0,5 gramas de amostra em duplicata, transferidas para bécker de 400ml forma alta. Foram adicionados 5ml de H₂O₂ 100 V e 5ml de HNO₃ concentrado. As amostras foram levadas à secura sob temperatura de ± 80 °C. Este procedimento foi repetido 4 vezes. Foram adicionados às amostras secas, 5ml de HNO₃ concentrado, aquecidas e filtradas, aferindo o volume com água destilada deionizada. Um branco foi preparado em paralelo para identificação dos contaminantes. As soluções foram enviadas, em duplicata, para determinações de K, Ca, Mg, Al e Fe, por espectrofotometria de absorção atômica e os elementos Cu, Mn, Zn, Mo, Pb, Cd, Sr, Cr e V, por espectrometria de emissão por plasma de argônio.

Para determinação dos teores de S e P foi utilizado o mesmo procedimento adotados para preparação das amostras de solos, já citados no item 4.2.1.

4.3.1.2 - Resultados e discussão

Os dados obtidos encontram-se na tabela 4.6, comparados com a distribuição de elementos em plantas terrestres, segundo BOWEN⁽¹⁾ (1966) in FORTESCUE (1980).

(1) BOWEN, H. J. M. Trace elements in biochemistry. New York: Academic Press. 1966. 241p. Citado por FORTESCUE, J. A. Environmental Geochemistry: a holistic approach. New York: Springer - Verlag, 1980. 347p.

TABELA 4.6

ABUNDÂNCIA ABSOLUTA DOS ELEMENTOS NA VEGETAÇÃO (*Acacia mearnsii*)

EM COMPARAÇÃO COM DADOS DA LITERATURA (BOWEN, 1966)

(valores em ppm em base seca)

ELEMENTOS	TEORES 1 OBSERVADOS	PLANTAS 2 TERRESTRES	VARIAÇÃO (1 ÷ 2)
N	32.400,00	30.000,00	1,1
K	4.600,00	14.000,00	0,3
Ca	4.800,00	18.000,00	0,3
Mg	2.300,00	3.200,00	0,7
Al	290,00	500,00	0,6
Fe	270,00	140,00	1,9
S	1.600,00	3.400,00	0,5
P	1.168,60	2.300,00	0,5
Cu	9,85	14,00	0,7
Mn	154,60	630,00	0,2
Zn	28,00	100,00	0,3
Mo	5,10	-	-
Pb	16,40	2,70	6,1
Cd	0,40	-	-
Sr	8,45	26,00	0,3
Cr	5,20	0,23	22,6
V	5,30	1,60	3,3

(-) Dado não disponível

A comparação direta dos valores observados é prejudicada pelas variações que ocorrem entre diferentes espécies de plantas e substratos. No entanto, as variações verificadas para a maioria dos elementos estão abaixo de 2 vezes, que podem ser consideradas muito pequenas (FORTESCUE, 1980). Os teores observados estão abaixo da composição média das plantas terrestres. Os valores acima da média referem-se aos teores de N, Fe, Pb, Cr e V.

Os teores de cromo observados nesta vegetação, quase 23 vezes superiores ao conteúdo médio de plantas terrestres, explicam os altos teores observados nos horizontes superficiais do solo da área reabilitada, em função do acúmulo de folhas, ramos, etc, no piso da floresta.

O teor observado de molibdênio, está acima da concentração crítica (2 ppm) para alimentação de ruminantes (DOS ANJOS, 1993). Por se tratar de uma espécie da família das leguminosas, estas concentrações mais elevadas já eram previstas (STARK & REDENTE, 1990).

4.4 - ABUNDÂNCIA ABSOLUTA DOS ELEMENTOS NA HIDROSFERA

A hidrosfera é constituída pelas águas naturais, quer seja em forma de chuva, ou como águas superficiais e subterrâneas. São consideradas como participantes ativos quando interferem diretamente nos processos de transformações do meio por onde percolam, ou passivos, na medida em que recebem a carga de outros efluentes.

As composições químicas das águas locais são estabelecidas pelas interações com as esferas já mencionadas, como resultado dos vários processos naturais envolvidos e, principalmente, decorrente da atividade de mineração e industrialização do xisto.

Na sequência, serão apresentados dados relativos à abundância geoquímica nas águas de chuva, águas superficiais e águas subterrâneas. Estas foram caracterizadas com relação a seus parâmetros hidroquímicos que refletem as características adquiridas dos materiais do meio circundante. Na medida do possível, buscou-se a comparação dos dados locais com parâmetros obtidos na bibliografia ou padrões de caracterização de águas naturais.

4.4.1 - Nas águas de chuva

Alguns aspectos físico-químicos das águas de chuva podem ser importantes na evolução dos processos pedogenéticos, ou interferindo no desenvolvimento da vegetação e no ataque químico de materiais expostos ao tempo, principalmente em regiões com elevada precipitação e umidade, como é o caso da região de São Mateus do Sul.

Com o objetivo de levantar dados preliminares da qualidade das águas de chuva na área de influência do projeto xisto, foram coletadas amostras em uma estação posicionada no centro da área reabilitada da mina experimental UPI.

No processo de queda, as águas de chuva promovem a lavagem do ar atmosférico, adquirindo características peculiares, de acordo com a região onde são formadas. Segundo CARROL (1962), a composição química das águas de chuva é influenciada, principalmente, pela quantidade de precipitação, proximidade do oceano e ocorrência de poeiras na atmosfera. Os teores de cálcio e magnésio são, em geral, relativamente maiores em regiões interiores, enquanto sódio e cloretos predominam próximo ao oceano.

As águas de chuva são compostas por constituintes maiores, sódio, potássio, magnésio, cálcio, cloreto, bicarbonato e sulfato, juntamente com compostos de nitrogênio. Como constituintes menores ocorrem iodeto, brometo, boro, ferro, alumina e sílica, de acordo com revisão realizada por CARROL, (1962).

Em regiões industriais, as águas de chuva podem ser afetadas pela ocorrência de gases ácidos na atmosfera, que alteram os parâmetros hidroquímicos das águas, tais como, pH, condutividade e conteúdo de materiais dissolvidos.

4.4.1.1 - Materiais e métodos

a) Coleta das amostras

Para coleta das amostras de águas de chuva, foi instalado um coletor com lona plástica, com dimensão de 1,5 x 1,5m, totalizando 2,25 m². O coletor foi posicionado na porção central da área em estudo, a descoberto, conforme ilustra a figura 4.4.

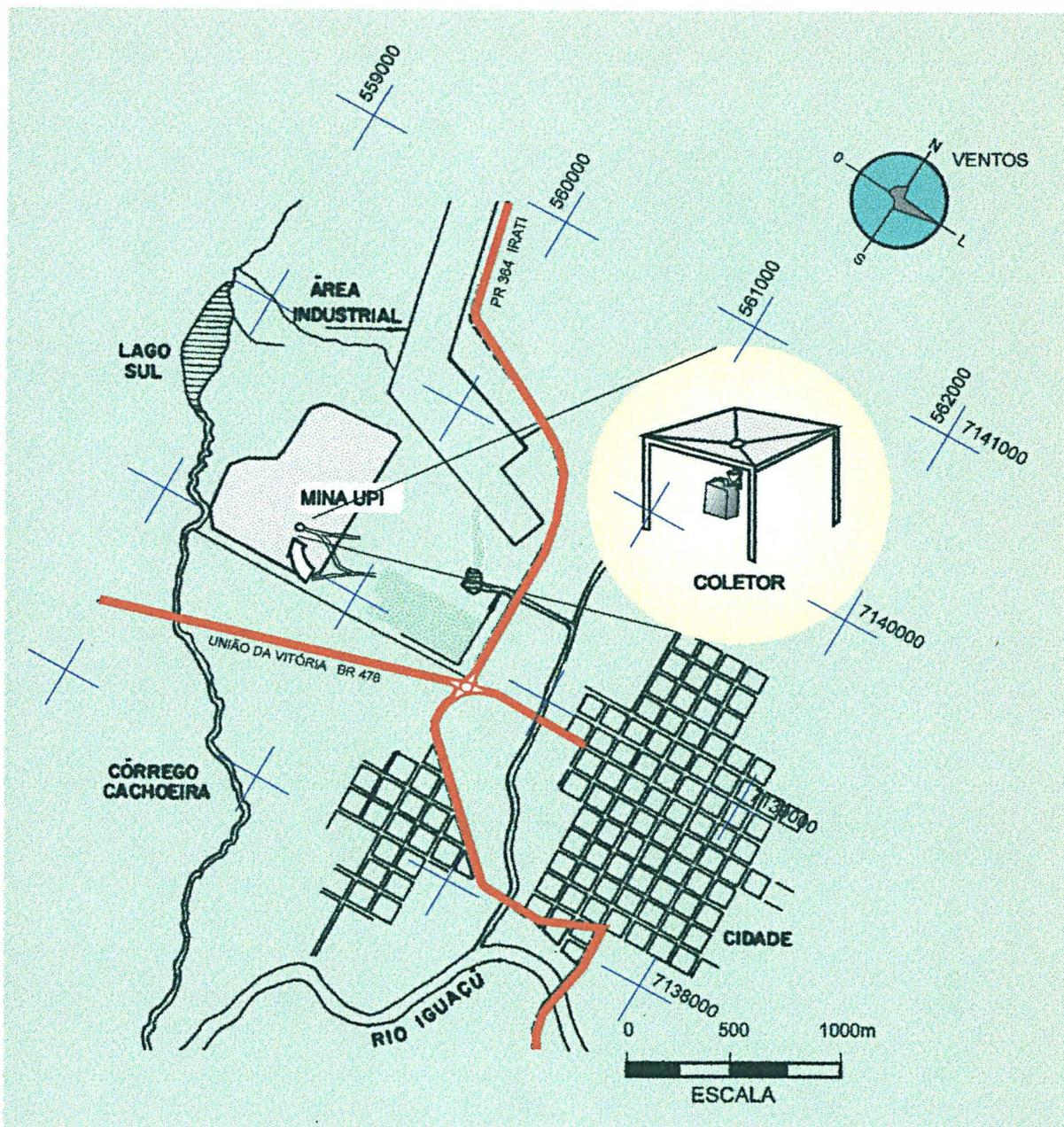


FIGURA 4.4

LOCALIZAÇÃO DA ESTAÇÃO DE COLETA DAS ÁGUAS DE CHUVA
NA ÁREA DA MINA UPI

Conforme pode ser observado na figura 4.4, os ventos predominantes da área são provenientes de leste, transportando as emissões gasosas para a área reabilitada,

e secundariamente, do quadrante NW (FUJITA, 1978). Durante o período de coleta foi observado que a maior parte das ocorrências de chuva estava associadas com os ventos provenientes do quadrante NW, o que pode acarretar a dispersão dos gases, em direção à cidade.

No coletor, a água captada pela lona plástica escorre para um funil de PVC, adaptado a um galão de 5 litros de volume. Em cada coleta foram amostrados cerca de 200 ml, correspondendo às chuvas iniciais (cerca de 0,1 mm de precipitação).

Além da proteção do coletor por uma cobertura removível, antes de cada coleta foi efetuada a limpeza da lona plástica com água destilada, evitando as poeiras e outros possíveis contaminantes.

Imediatamente após a coleta, as amostras foram encaminhadas ao Laboratório da SIX para execução das determinações de pH, condutividade, temperatura e sulfatos. Estes três primeiros parâmetros foram selecionados pela simplicidade e rapidez na execução e os sulfatos por ser esperada sua ocorrência.

b) Determinação de pH e condutividade

Foram efetuadas utilizando-se um medidor digital, marca ANALION -PM600, para determinações do pH e o modelo C-701, para determinação da condutividade.

c) Determinações de sulfatos

As análises foram efetuados por turbidimetria, baseado na transmitância, utilizando um espectrofotômetro marca B&L, modelo SPECTRONIC 88, uma vez que

em presença de uma solução condicionadora (mistura de glicerina, HCl conc., H₂O destilada, álcool etílico e NaCl) e adição de BaCl₂, o sulfato presente irá se combinar com o bário, formando cristais coloidais de BaSO₄, turvando a solução.

d) Análise físico-química

Somente uma das amostras foi encaminhada ao Instituto de Tecnologia do Paraná - TECPAR, para análise físico-química completa, onde foram efetuadas determinações de sólidos solúveis totais, sólidos totais, NO₃⁻, SiO₂, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, pH, alcalinidade total, PO₄³⁻, P e N total. Foram adotadas as metodologias do "Sistema de Garantia da Qualidade, volume 7, Métodos e Ensaios TECPAR, 1990" e "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater Seventeenth Edition, 1989".

4.4.1.2 - Resultados e discussão

Os resultados obtidos com relação aos parâmetros avaliados no período de julho de 1994 a janeiro de 1995, encontram-se resumidos na tabela 4.7.

TABELA 4.7

VALORES DE pH, TEMPERATURA, CONDUTIVIDADE E SULFATOS
DAS ÁGUAS DE CHUVAS NA ÁREA REABILITADA DA MINA UPI

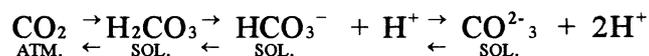
Data da Coleta	DETERMINAÇÃO				Obs.:
	pH	Temperatura (°C)	Condutividade μcm	SO ₄ mg/l	
04.07.94	5,15	12	20	negativo	época chuvosa
22.07.94	3,88	19	324	8,7	após 14 dias sem chuva
02.08.94	6,00	-	20	13,8	após 6 dias sem chuva
06.09.94	5,19	-	430	43,9	orvalho
06.09.94	4,00	13	79	negativo	após 6 dias sem chuva
14.09.94	4,48	16	31	2,67	após 4 dias sem chuvas
27.09.94	4,50	17	160	2,75	após 10 dias sem chuva
04.12.94	4,83	22	71	6,12	após 6 dias sem chuva
22.12.94	4,75	21,5	200	35,30	após 5 dias sem chuva
16.01.95	4,90	21	5	3,56	época de chuva intensa
31.01.95	4,31	22	450	4,18	após 11 dias sem chuva

(-) Não determinado

a) Com relação ao pH das águas de chuva

A água nas nuvens é suposta estar em equilíbrio com o dióxido de carbono da atmosfera, que em condições normais atribui pH de 5.7 às águas de chuva, em temperatura ambiente de 25 °C (CARROL, 1962; MATHIEU e MONNET, 1971).

As águas meteóricas em contato com o gás carbônico atmosférico, dissolvem parte deste, segundo a reação:



O conteúdo de gás carbônico dissolvido tende a diminuir com o aumento da intensidade da chuva, conforme revisão realizada por MATHIEU & MONNET (1971).

Foram verificadas diminuições nas concentrações iniciais da chuva de 50 mg/l de CO₂ para 7 mg/l no final de uma chuva de longa duração. Tais observações indicam que, se o objetivo do estudo é a avaliação das características atmosféricas locais, as amostras devem contemplar principalmente, a porção inicial das águas da chuva, pois o restante tende a se aproximar da composição de águas destiladas. Os autores levantaram informações bibliográficas referentes a valores de pH em diferentes partes do mundo, cujos dados parciais são apresentados na tabela 4.8.

TABELA 4.8
VARIAÇÃO DO pH DE ÁGUAS DE CHUVA

LOCAL	pH	AUTORES	OBS.:
Grã-Bretanha	3,9 - 7,5	EGNER & ERIKSON, 1955	a descoberto
Nigéria	5,8 - 6,8	ALEXANDER, 1958	a descoberto
Sul da Suécia	4,7 - 6,1	EGNER & BRODIN, 1958	a descoberto
Uganda	5,7 - 9,8	VISSER, 1961	a descoberto
antiga URSS	5,8 - 6,4	POZ DNJAKOV, 1956	sob floresta
Costa do Marfim	5,5 - 7,6	MATHIEU & MONNET, 1967	sob floresta

A ocorrência de águas de chuva com pH inferior a 5,7 é atribuída à presença de ácidos minerais na atmosfera (MATHIEU & MONNET, 1971) que verificaram teores de 18 mg/l de ácido nítrico em águas de condensação de nevoeiro (cerração) no Brasil.

CARROL (1962), faz referência a dados coletados em região parcialmente poluída por gases industriais na Inglaterra, onde foi verificada chuva ácida, com pH variando entre 4,0 e 5,8.

MATHIEU & MONNET (1971) e CARROLL (1962), atribuem a acidez da água de chuva à presença de gases ou ácidos como SO₂, HCl ou H₂SO₄, proveniente da oxidação dos compostos de enxofre, em particular da contaminação industrial.

CARROL (1962) ressalta que em áreas com ocorrência de sedimentos com pirita, pode haver a oxidação lenta a SO_2 .

Com relação ao pH, observa-se que os valores levantados estiveram sistematicamente abaixo de 5,7, considerando normal para águas de chuva. Entre as causas mais prováveis para explicar esta acidez, destaca-se a presença de gases de enxofre (SO_2 e SO_3) e provavelmente gases de carbono, resultante dos processos de combustão (CO e CO_2).

b) Com relação às medidas de condutividade

As águas de chuva, antes de atingirem a terra, tem ampla oportunidade de dissolver os gases do ar e, também podem dissolver partículas sólidas em suspensão ou outros materiais (UDLUFT, 1983). Os aerodispersóides, como são denominados, são provenientes do solo, de sais de origem orgânica e inorgânica das explosões vulcânicas, da combustão de gás, carvão e petróleo, e da queima de meteoros na atmosfera (VILLELA & MATTOS, 1975).

A presença de íons dissociados em solução atribuem condutividade elétrica às águas de chuva. Em regiões próximas a grandes cidades industriais, onde o ar contém enxofre e outros poluentes, ou próximo ao oceano, a condutividade tende a ser mais elevada. Normalmente, as águas de chuva tem condutividades variando entre 10 a $30 \mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C , em função da dissolução do gás carbônico (UDLUFT, 1983).

Os valores de condutividade apresentados na tabela 4.7 revelam a presença de ions dissociados nas águas de chuva, que atribuem condutividade elétrica de até $450 \mu\text{S}/\text{cm}$, muito acima das condições de equilíbrio com o gás carbônico atmosférico.

c) Conteúdo de sulfato nas águas de chuva

Em revisão realizada por CARROL (1962), foi verificada ampla variação dos teores de sulfatos, em diferentes partes do mundo. Alguns valores são apresentados na tabela 4.9.

TABELA 4.9

VARIAÇÃO DE TEORES DE SULFATO EM ÁGUAS DE CHUVA

LOCAL	SO ₄	AUTORES
EUA	< 1 a 8,0 ppm	JUNGE & WERBY, 1958
Norte da Europa	0,18 a 6,52 ppm	FÖRE NINGEN, 1956
Austrália	0,72 a 2,40 ppm	HINGSTON, 1958; DROVER, 1960
Uganda	0 a 68,0 ppm	VISSER, 1961

Segundo CARROL (1962), são várias as fontes de ions sulfato. Em áreas industriais, a ocorrência é decorrente da utilização de combustíveis contendo enxofre. Em outras áreas os sulfatos são provenientes de ambientes marinhos de águas rasas, particularmente de manguesais, ou lagos de água doce, além de emanações vulcânicas.

Os dados reportados com relação à Uganda, onde foi verificada variação de 0 a 68 ppm, foram atribuídos a emanações do lago Victória, próximo ao local de coleta.

Os teores de sulfatos em algumas amostras das águas de chuva analisados, excederam os níveis considerados normais, 4,2 mg/l, porém não apresentam correlação direta com os valores de pH. Foi observado teor de 35,30 mg/l e em água com pH 4,75 e teor de 2,67 para pH de 4,48. Tal fato indica a necessidade de incluir a análise de bicarbonatos e cloretos no monitoramento, uma vez que não foram verificadas outros ácidos minerais, como HNO₃.

d) Análise físico-química

Conforme comentado, os dados referem-se a uma única amostra, coletada em 03.03.93 e encaminhada ao TECPAR para análise. Os resultados são apresentados na tabela 4.10, juntamente com alguns dados da bibliografia.

TABELA 4.10
COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA ÁGUA DE CHUVA EM SMS-PR,
EM COMPARAÇÃO COM A COMPOSIÇÃO MÉDIA GLOBAL
(valores em ppm, exceto pH)

COMPONENTE	CONCENTRAÇÕES OBSERVADAS	CONCENTRAÇÕES MÉDIAS ¹
Sólidos solúveis totais	10,00	-
Sólidos totais	46,00	-
Nitratos (NO ₃)	negativo	-
Óxido de silício (SiO ₂)	1,60	0,83 (Si)
Cálcio (Ca)	0,18	0,97
Magnésio (Mg)	0,18	0,36
Potássio (K)	0,44	0,26
Sódio (Na)	0,80	1,10
Cloretos (Cl)	1,40	1,10
Sulfatos (SO ₄)	4,50	4,20
Bicarbonatos (HCO ₃)	6,10	1,2 *
Potencial de hidrogênio (pH)	4,20	-
Alcalinidade total (CaCO ₃)	30,00	-
Fosfatos (PO ₄)	negativo	-
Fósforo (P)	negativo	-
Nitrogênio total (N)	negativo	-

Fonte: (1) WEDEPOHL (1971) in FORTESCUE (1980)

(*) (H₂CO₃ + HCO₃)

(-) Não disponível

A comparação revela grande similaridade com a composição média de águas de chuva, exceto para os valores de bicarbonatos que na área em estudo foi verificado ser 5 vezes maior.

4.4.2 - Nas águas superficiais

A composição química das águas superficiais é influenciada pelas variações sazonais, taxas de vazão, além das variações de local para local (FORTEESCUE, 1980).

As águas naturais apresentam composições químicas peculiares, refletindo as diferenças litológicas, geomorfológicas e da ocupação superficial.

Na região da mina UPI, destacam-se os Córregos Cachoeira e Canoas e o Rio Taquaral, afluentes da margem direita do Rio Iguaçu. As águas de lixívia que percolam os materiais dispostos na área minerada migram para o Córrego Cachoeira, alterando suas características normais a jusante da contribuição.

A composição química parcial das águas superficiais na região, pode ser visualizada na tabela 4.11, onde são apresentados, também, alguns dados fornecidos por FORTEESCUE (1980), para a composição média das águas dos rios, citando dados de CLARKE (1924)¹, e em BITTENCOURT (1982), referente a dados de GIBBS (1972), para rios da América do Sul.

¹ CLARKE, F. W. The data of geochemistry. Washington: Government Printing Office. 5th Ed. U. S. Geological Survey Bulletin 770. 841p. Citado por FORTEESCUE, J. A. Environmental Geochemistry: a holistic approach. New York: Springer - Verlag, 1980. 347p.

TABELA 4.11
COMPOSIÇÃO DE ÁGUAS SUPERFICIAIS

COMPONENTE	RIO TAQUARAL ₁ (ppm)	C. CACHOEIRA ₂ (ppm)	RIOS DO MUNDO (CLARKE, 1924) (ppm)	AMÉRICA DO SUL (GIBBS, 1972) (mg/l)
Na	1,91	1,93	5,80	1,50
K	0,95	-	2,10	4,90
Ca	3,40	8,32	20,00	6,40
Mg	1,60	3,21	3,40	1,20
Cl	0,50	1,00	5,70	5,40
SO ₄ =	1,00	15,00	12,00	4,30
HCO ₃ -	24,40	-	35,00	24,20
SiO ₂	6,00	-	8,10	13,10
pH	6,95	6,60	-	-

Fonte: (1) SANEPAR (20.11.78)
(2) ZAMBERLAN & FARIAS (1987)
(-) Não disponível

Pelos dados da tabela 4.11, observa-se que as águas do Córrego Cachoeira revelam a influência das rochas das Formações Serra Alta e Irati, em função dos teores mais elevados de cálcio, magnésio e sulfatos. Os cátions Ca²⁺ e Mg²⁺ são provenientes, principalmente das margas dolomíticas, enquanto os ânions SO₄⁻² são decorrentes da oxidação da pirita disseminada em todas as litologias. Uma pequena contribuição de sulfato pode ser atribuída às águas de chuva.

Conforme já comentado, quando as águas de lixívia da Mina UPI atingem o Córrego Cachoeira, provocam rebaixamento do pH, inicialmente próximo à neutralidade, para valores em torno de 5, devido à oxidação da pirita para formar sulfatos de alumínio, manganês, cálcio e magnésio, além da precipitação de hidróxido de ferro.

4.4.2.1 - Considerações sobre a qualidade da água do Lago B

Conforme comentado no Capítulo 3, o Lago B corresponde ao antigo ponto de captação e drenagem das águas subterrâneas da Mina UPI. Foi mantido mesmo após a exaustão da jazida, alimentado, principalmente pelas águas do lençol freático reestabelecido após a reabilitação da área minerada.

Durante o desenvolvimento da lavra, as águas ácidas geradas pela lixiviação do xisto retornado eram desviadas para o Lago B, evitando o descarte direto no Córrego Cachoeira. Neste período, foi observado que as águas ácidas, com pH em torno de 3,50, quando armazenadas no lago, percolavam pelas pilhas de estêreis até atingirem o referido Córrego, sendo parcialmente neutralizadas, provavelmente devido à presença de fragmentos de marga dolomítica da camada intermediária (ZAMBERLAN & JENDREIECK, 1984 b).

Análises das águas realizadas em julho de 1990 revelaram valores de pH de 3,30 e 1,40 e concentrações de sulfatos de 880,8 mg/l e 6.111,80 mg/l, na superfície do lago e a 10 metros de profundidade, respectivamente. Estes dados demonstraram ocorrer uma estratificação nas águas calmas do lago.

Nestas condições, notadamente desfavoráveis ao desenvolvimento da vida aquática, foram constatados 18 gêneros de algas constituindo o fitoplâncton e apenas 7 espécies constituindo o zooplâncton.

O acompanhamento das características físico-químicas atuais da água do Lago B, demonstra uma melhora da qualidade das águas, com a estabilização do pH das águas superficiais em torno de 6,50, redução dos teores de sulfatos para 260,0 mg/l, além de presença de peixes e da regeneração natural de plantas aquáticas.

O estudo dos fenômenos naturais que levaram a estas melhorias, poderá conduzir à identificação de mecanismos práticos para tratamentos alternativos das águas. Neste contexto, cabe avaliar a capacidade depuradora da flora estabelecida no lago e a conseqüente geração e acumulação de matéria orgânica.

4.4.3 - Nas águas subterrâneas

As águas subterrâneas, que representam maior interesse ao estudo, correspondem ao aquífero freático que, em quase todo o contorno da área, tendem a fluir para o interior da área reabilitada da Mina UPI, em função do rebaixamento do lençol freático, comentado no item 3.2.4.1.

O aquífero freático é o recurso utilizado para abastecimento de água da maioria das pequenas propriedades da região, através de poços-cacimba. As características físico-químicas das águas subterrâneas naturais foram obtidas através de amostragens e análises que revelaram composições similares às águas superficiais, dos córregos da região, quanto ao conteúdo de sais dissolvidos. Os resultados de análise revelam, no entanto, tendência à acidez, com pH de até 4,3, conforme pode ser observado pelos dados da tabela 4.12.

Na maioria dos casos os poços foram perfurados no manto de alteração das rochas da Formação Serra Alta, com alguns atingindo o topo da camada superior de xisto. Desta foram, as análises das águas revelam a ocorrência de teores de sulfato de até 95 ppm.

As atividades de lavra e recomposição das áreas mineradas leva a destruição total do lençol freático natural e a descaracterização das águas devido as condições

impostas ao sistema sólido/líquido das áreas reabilitadas. Em função disto, ocorrem intensas modificações visando o restabelecimento do equilíbrio químico, que acarretam as alterações no quimismo das águas subterrâneas.

A alteração da condição de “estabilidade” dos materiais é decorrente da movimentação dos horizontes de solo e principalmente das camadas de diferentes litologias, que no desenvolvimento da lavra são fragmentadas, misturadas e dispostas nas pilhas. Além destas, acrescenta-se o xisto retornado, borras oleosas, finos de xisto e lixo urbano.

TABELA 4.12

VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE ÁGUAS DO
LENÇOL FREÁTICO - SMS-PR

COMPONENTE	VARIAÇÃO (mg/l, exceto pH)
pH	4,3 - 6,2
OD	5,2 - 5,5
Ca ²⁺	4,0 - 6,0
Mg ²⁺	1,216 - 2,43
Na ⁺	1,0 - 3,0
K ⁺	0,5 - 2,6
Fe (total)	0,48 - 0,54
Fenóis	< 0,01
SiO ₂	8,9 - 9,3
HCO ₃ ⁻	3,0 - 12,2
CO ₃ ²⁻	negativo
PO ₄ ³⁻	0,019 - 0,027
SO ₄ ²⁻	2,65 - 95,0
N (nitrito)	0,001 - 0,004
N (nitrato)	0,106 - 0,223
Cl ⁻	1,6 - 2,4
Al ³⁺	negativo
Cd	negativo
Pb	negativo
Zn	0,04 - 0,05

A composição das águas de lixívia dos materiais das áreas reabilitadas depende da composição dos materiais percolados, do tempo de exposição e da existência ou não de cobertura sobre os resíduos, entre outros.

As águas meteóricas que percolam este meio poroso adquirem elevadas concentrações de sais dissolvidos. A grande contribuição de material dissociado nas águas é decorrente da solubilização de componentes do xisto retortado. No entanto, os outros constituintes da paisagem geoquímica contribuem significativamente.

4.4.3.1 - Materiais e métodos

Para conhecer as características das lixívias dos materiais sólidos que constituem o terreno reabilitado, foram executados ensaios individuais de solubilização, segundo a NBR-10006 (solubilização de resíduos) da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, comentada no capítulo 2. Os ensaios e análises foram realizados no Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos - CEPPA da Universidade Federal do Paraná - UFPR.

As amostras de solo, regolito, siltitos e marga foram coletadas na frente de lavra. O xisto crú corresponde à carga de alimentação do processo, incluindo as duas camadas de folhelho pirobetuminoso, assim como os siltitos correspondem a composição do material de capeamento (Formação Serra Alta) e da camada intermediária (Formação Irati). A amostra denominada "solo", corresponde a uma mistura dos horizontes A e B, diferenciados do regolito, constituído material argiloso, produto da decomposição dos siltitos.

As condições de campo foram avaliadas pelo monitoramento da qualidade das águas subterrâneas na Mina UPI, que tem sido efetuado através da coleta de amostras dos poços piezométricos, desde 1989, acumulando razoável volume de dados hidroquímicos.

Como as atividades de mineração, disposição de resíduos e reabilitação da área da Mina UPI se prolongaram por cerca 19 anos, desde 1972 com a abertura da mina até a recomposição total dos solos em 1991, diversas situações ocorreram simultaneamente. Enquanto em algumas porções a vegetação já se encontrava em estágio avançado de desenvolvimento, outras, ao lado, ainda recebiam xisto retornado e resíduos, expostos às intempéries.

Neste período, foram executadas diversas coletas e análises de água, envolvendo a determinação de parâmetros estabelecidos em função dos objetivos dos estudos ou em atendimento à legislação. Em decorrência, a maioria dos resultados de análises é incompleta, dificultando a verificação da consistência e tratamento dos dados. Além disso, foram constatados muitos problemas analíticos que inviabilizaram a utilização da maioria dos resultados.

Em coleta efetuada em 09/08/94 nos poços piezométricos PZ10, PZ01, PZ02 e PZ04, posicionados nesta sequência na direção do fluxo de água do lençol freático, de montante para jusante, foram obtidas amostras, em duplicata, para análise no Centro de Tecnologia em Saneamento Ambiental Básico e Ambiental do SENAI/PR, de acordo com os métodos analíticos da "17 th Edition of The Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, (1989)".

De posse dos resultados das análises foram efetuados cálculos de balanço iônico, em termos de miliequivalentes, constatando erros em torno de 5%, considerados elevados em função dos valores das somas de cátions ou ânions, da ordem de 45 - 50 meq/l, mas que permitem o tratamento dos dados visando a interpretação dos equilíbrios solução/sólidos, a especiação química e a representação gráfica dos dados hidroquímicos.

4.4.3.2 - Resultados e discussão

4.4.3.2.1 - Com relação aos ensaios de solubilização

Os resultados obtidos pela solubilização dos sólidos constituintes do terreno reabilitado, encontram-se resumidos na tabela 4.13.

Os processos de modificação das características originais das águas meteóricas tem início na percolação pelos solos restituídos e o material do regolito, atravessando o pacote de xisto retornado até atingir os materiais das pilhas de estéreis, dispostos sobre o piso da mina. Neste percurso descendente as águas adquirem características distintas, até atingirem o lençol freático, cujas características químicas finais serão discutidas adiante.

TABELA 4.13
 CONCENTRAÇÕES QUÍMICAS DAS SOLUÇÕES DE SOLUBILIZAÇÃO
 DOS MATERIAIS DISPOSTOS NAS CAVAS DA MINA DE XISTO

(valores em ppm)

COMPONENTE	SOLO	REGOLITO	SILTITO	MARGA	XISTO CRÚ	XISTO RETORTADO
pH	5,1	7,9	4,2	7,5	7,9	6,0
NO ₃ (N)	1,70	1,6	1,2	1,1	1,1	1,9
ALC. T (CaCO ₃)	5,0	2,0	0,0	32,7	50,5	52,5
FENOL	0,002	0,004	0,005	0,004	0,007	0,015
SO ₄	8,31	0,25	509,4	205,6	64,25	1094,00
S	0,043	0,038	0,032	0,046	0,038	0,057
CO ₃	0,00	0,0	0,00	0,00	0,0	0,00
HCO ₃	3,0	1,22	0,00	19,9	30,81	32,00
As *	<11,76	<11,76	<11,76	<11,76	<11,76	<11,76
Cd	0,01	<0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Cr	<0,31	<0,31	<0,31	<0,31	<0,31	<0,31
Hg *	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	15,99
Al	<1,81	<1,81	<1,81	<1,81	<1,81	<1,81
Cu	0,19	<0,07	0,19	<0,07	<0,07	<0,07
Fe	0,68	0,74	2,51	0,74	0,68	3,20
Mn	4,49	<0,1	2,26	0,51	<0,1	12,95
Na	2,00	2,0	6,66	2,0	36,26	94,09
Zn	0,15	<0,07	2,89	0,1	<0,07	0,26
Si	3,05	3,05	5,55	2,77	2,5	5,33
Ni	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Mo	<0,66	<0,66	<0,66	<0,66	<0,66	<0,66
K	1,24	1,19	16,80	4,11	4,47	42,71
Mg	<0,55	<0,55	63,63	35,7	2,36	68,17
Ca	1,52	0,98	120,58	84,21	8,21	40,88
Pb	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cl	20,0	15,00	11,00	25,00	12,00	2,0

(*) concentrações em ppb

De acordo com os dados da tabela 4.13 observa-se que a passagem pelos solos restituídos, particularmente no regolito, deve provocar a elevação do pH das águas de chuva, inicialmente ácido, a valores da ordem de 7,9, provavelmente pela retirada de bases dos minerais do solo e da amônia da matéria orgânica (CARROL, 1962).

Na sequência, as águas atingem o xisto retornado, com espessuras de até 10 metros, onde ocorre aumento significativo das concentrações de materiais dissociados, principalmente sulfatos decorrentes dos processos de oxidação da pirita. É importante ressaltar que esta parte do perfil corresponde à zona aerada, posicionada acima do nível piezométrico, onde ocorre a disponibilidade de O_2 , ocupando espaços vazios ou transportado pelas águas meteóricas.

O pH das águas resultantes da percolação pelos horizontes de solo e xisto retornado, tenderá à acidez, uma vez que as águas de chuva e a lixiviação dos materiais do solo e xisto retornado revelaram pH de 4,8; 5,1 e 6,0, respectivamente.

Ao chegarem aos materiais das pilhas de estéreis, as águas são francamente enriquecidas em ions metálicos alcalinos e alcalino-terrosos, na zona saturada do freático, onde a concentração de oxigênio dissolvido deve ser mínima, face a existência de ferro em solução. É importante ressaltar que nos ensaios realizados, a solubilização de cálcio e magnésio, além de outros metais alcalinos, é maior nos siltitos do que nas margas dolomíticas como seria de se esperar. No entanto, os siltitos são rochas mais permeáveis, facilitando a percolação das soluções e o arraste dos sais dissolvidos.

4.4.3.2.2 - Com relação à caracterização das águas subterrâneas na área reabilitada

As águas subterrâneas nas áreas reabilitadas são caracterizadas pela elevada concentração de substâncias dissolvidas, ressaltando-se o conteúdo de ions sulfato, cálcio, magnésio, sódio e ferro, conforme resultados de análise apresentadas na tabela 4.14.

TABELA 4.14

COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NA ÁREA DA
MINA EXPERIMENTAL UPI (amostragem de 09/08/94)

PARÂMETRO	PZ10	PZ01	PZ02	PZ04
pH	7,0	6,3	6,7	6,6
Temp. ar (°C)	11,0	9,5	11,0	11,0
Temp. água (°C)	22,0	21,0	24,0	23,0
Cond. (mMhos/cm)	3,18 (a 20 oC)	3,31 (a 22 oC)	3,02 (a 20 oC)	4,58 (a 20 oC)
Na (mg/l)	47,53	76,32	95,25	199,30
K (mg/l)	19,93	13,04	27,14	19,02
Ca (mg/l)	756,8	662,8	581,30	669,10
Mg (mg/l)	98,7	102,8	98,9	99,10
Fe (mg/l)	3,40	7,77	8,15	21,00
Al (mg/l)	0,059	0,025	0,025	0,026
SiO ₂ (mg/l)	6,85	5,80	8,78	5,47
HCO ₃ (mg/l)	154,09	99,43	191,89	210,64
SO ₄ (mg/l)	1845,0	2060,00	1796,0	3519,0
Cl (mg/l)	9,0	5,0	3,0	7,0
NO ₃ (mg/l)	1,10	1,50	1,30	1,60
Cd (mg/l)	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Pb (mg/l)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Cu (mg/l)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01

PZ - Poços piezométricos

Observa-se ligeira tendência ao aumento das concentrações das águas subterrâneas nos poços piezométricos, PZ 10 ao PZ 04, que corresponde ao sentido de fluxo das águas, considerando-se os teores de sódio, ferro, bicarbonatos e sulfatos.

a) Representação gráfica das composições químicas das lixívias

Utilizando-se as concentrações dos resultados de análise das lixívias coletadas nos 4 poços amostrados, transformados em termos de miliequivalentes, foram plotados os valores em um diagrama de "PIPER" (HEM, 1970), apresentado na figura 4.5.

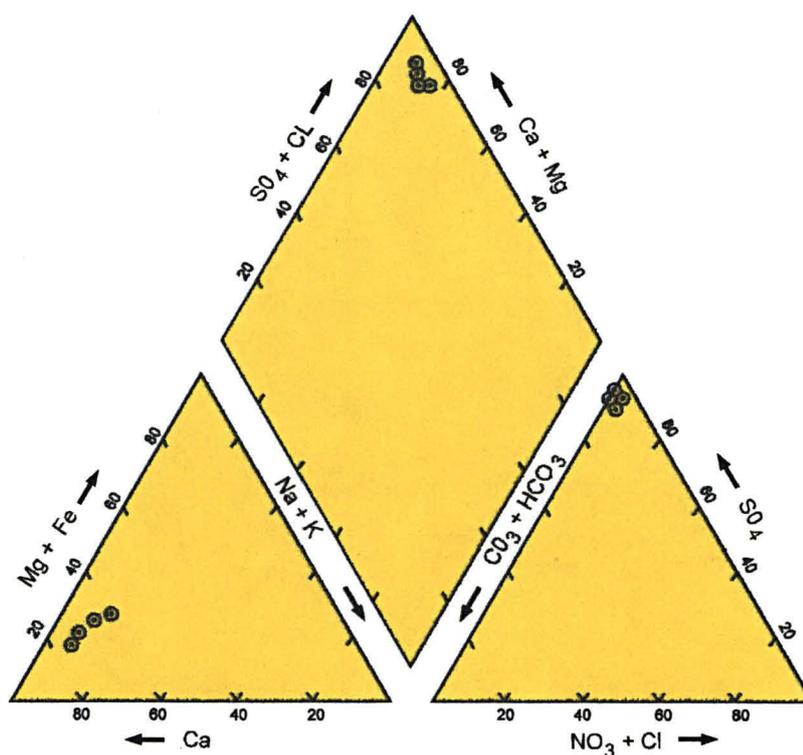


FIGURA 4.5

DIAGRAMA DE PIPER REPRESENTANDO A COMPOSIÇÃO
QUÍMICA DAS LIXÍVIAS DA ÁREA REABILITADA - MINA UPI

No triângulo inferior esquerdo, relativo aos cátions, há uma concentração dos pontos na região mais cálcica e secundariamente ferro-magnésiana, evidenciando baixas concentrações sódico-potássicas. Quanto aos ânions, o sulfato representa quase que a totalidade das concentrações. No triângulo superior, onde estão representados os pontos de intersecção dos triângulos da base, observa-se concentrações no extremo superior, classificando as lixívias como sulfatadas cálcio-magnésianas.

b) Estudo da fase dissolvida

Os parâmetros físico-químicos das águas de lixívia foram apresentados em termos dos íons ou espécies químicas mais abundantes, identificadas nas análises de laboratório ou medições de campo.

Utilizando o programa PHREEQE (PARKHURST, et al., 1980), que promove a resolução conjunta de um grande número de equações de equilíbrio, são calculadas as concentrações de diversas espécies dissolvidas, não determinadas diretamente. O programa foi alimentado com os dados obtidos nas análises físico-químicas, e os parâmetros levantados no campo, pH e temperatura das amostras. Os cálculos foram orientados para realizar a especiação química de cada amostra, sem ajuste de pH ou concentrações para balancear cargas. Da mesma forma, a temperatura da solução foi mantida constante, correspondendo a temperatura inicial das amostras. Os coeficientes de atividade dos íons foram calculados pelas fórmulas estabelecidas por Debye-Huckel (modificada) e Davis.

Na sequência, são efetuados comentários sobre os principais constituintes das águas de lixívia dos materiais dispostos na área da mina UPI, utilizando os resultados parciais das simulações efetuadas pelo programa PHREEQE.

b.1) Sódio e potássio

Na maioria das águas naturais o sódio ocorre em concentrações muito maiores que o potássio. Nas lixívias das áreas reabilitadas foram verificadas relações K/Na variando de 0,10 a 0,51, embora o potássio seja mais abundante nas rochas sedimentares que ocorrem na área. Isto porque o sódio liberado das estruturas dos

minerais silicatados tende a permanecer em solução, enquanto o potássio é liberado com maior dificuldade destes minerais e exibe uma tendência forte em se reincorporar aos sólidos, especialmente em alguns minerais de argila (HEM, 1970).

O sódio em águas diluídas, onde a concentração de sólidos dissolvidos é inferior a 1.000 mg/l ocorre em forma iônica Na^+ . Em soluções mais concentradas, entretanto, uma variedade de íons complexos e pares de íons pode ser observada (HEM, 1970).

Através da simulação efetuada pelo programa PHREEQE, foram indicadas as espécies listadas na tabela 4.15, com suas possíveis molalidades.

TABELA 4.15

DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES QUÍMICAS DE K e Na NAS ÁGUAS
DE LIXÍVIAS DA MINA UPI (molaridade - moles/l)

ESPÉCIE	PZ01	PZ02	PZ04	PZ10
K^+	$3,21 \times 10^{-4}$	$6,70 \times 10^{-4}$	$4,55 \times 10^{-4}$	$4,93 \times 10^{-4}$
Na^+	$3,22 \times 10^{-3}$	$4,03 \times 10^{-3}$	$8,26 \times 10^{-3}$	$2,01 \times 10^{-3}$
NaCO_3^-	$2,96 \times 10^{-9}$	$2,97 \times 10^{-8}$	$4,56 \times 10^{-8}$	$2,32 \times 10^{-8}$
NaHCO_3^-	$9,57 \times 10^{-7}$	$3,34 \times 10^{-6}$	$6,67 \times 10^{-6}$	$1,50 \times 10^{-6}$
NaSO_4^-	$9,91 \times 10^{-5}$	$1,12 \times 10^{-4}$	$4,35 \times 10^{-4}$	$5,27 \times 10^{-5}$
KSO_4^-	$1,34 \times 10^{-5}$	$2,59 \times 10^{-5}$	$3,27 \times 10^{-5}$	$1,75 \times 10^{-5}$

PZ - Poços piezométricos

Observando as molalidades da tabela 4.15, verifica-se a predominância dos íons simples Na^+ e K^+ em solução, e em menores concentrações ocorrem associados aos íons sulfato.

Ao se estudar o comportamento do sódio e potássio ao longo dos anos de monitoramento das águas subterrâneas em áreas reabilitadas, observa-se concentrações estáveis em torno de 120 mg/l e 30 mg/l, respectivamente, conforme ilustra a figura 4.6.

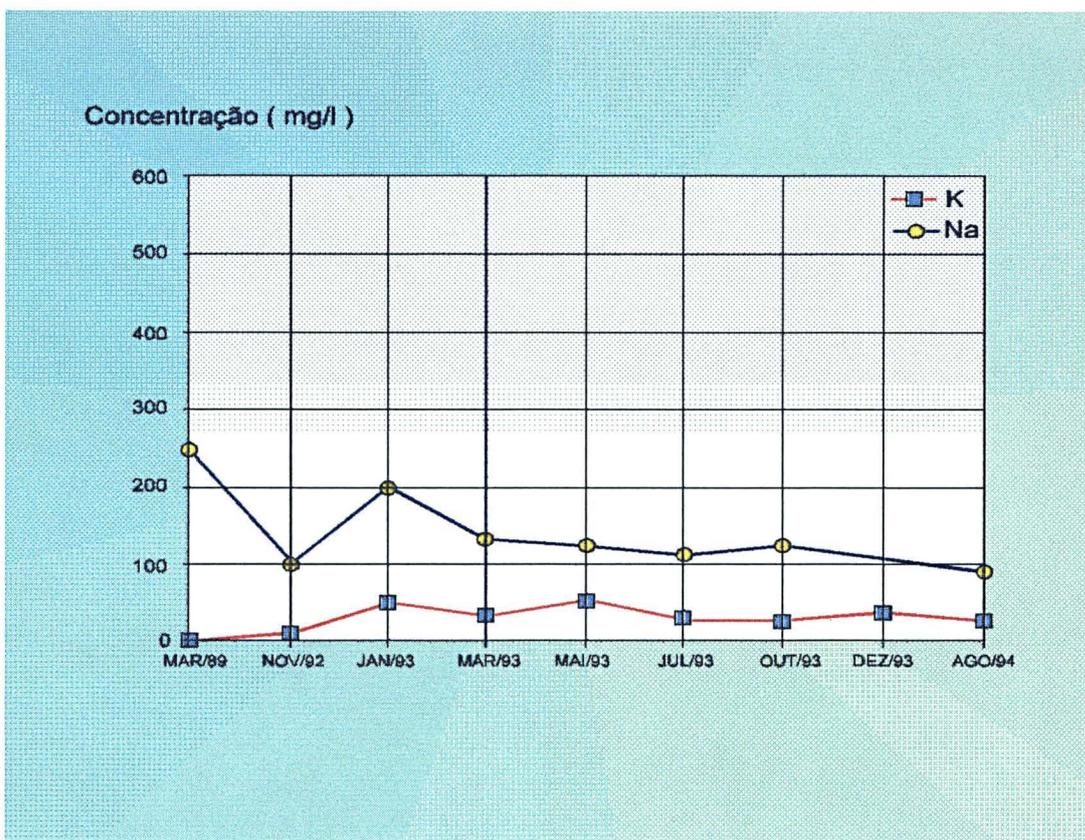


FIGURA 4.6

VARIAÇÕES DAS CONCENTRAÇÕES DE SÓDIO E POTÁSSIO NAS LIXÍVIAS
COLETADAS NO POÇO PIEZOMÉTRICO PZ-02

O conteúdo de sódio e potássio não é um critério para água potável, no entanto, atribui gosto salgado e desagradável. Em termos de água para irrigação, o sódio poderá criar problemas em solos argilosos, pela substituição das bases, tornando-se o cátion predominante. O potássio, por outro lado, é um elemento essencial ao crescimento das plantas (LOGAN, 1965).

b.2) Cálcio e magnésio

As principais fontes de cálcio e magnésio na área em estudo são as margas dolomíticas que ocorrem intercaladas às camadas de xisto. Além destas, observa-se a presença de calcita disseminada em toda a coluna sedimentar da Formação Irati, bem como a presença em minerais de argila, como a montmorilonita, e de plagioclásios nas rochas detríticas.

O cálcio e magnésio ocorrem predominantemente na forma de íons bivalentes Ca^{2+} e Mg^{2+} . Os íons cálcio são relativamente grandes, enquanto os íons magnésio são menores e apresentam grande atração por moléculas de água, formando $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (HEM, 1970).

As formas de ocorrência do cálcio e magnésio em solução dependem, basicamente, das espécies carbônicas dissolvidas e da concentração de íons sulfato nas águas.

A simulação executada pelo programa PHREEQE, indica a presença de várias espécies listadas na tabela 4.16, que totalizam concentrações médias de $1,66 \times 10^{-2}$, $4,12 \times 10^{-3}$ moles por litro de íons cálcio e magnésio, respectivamente.

TABELA 4.16
DISTRIBUIÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS DE Ca e Mg NAS ÁGUAS
DE LIXÍVIAS DA MINA UPI
(molaridade - moles/l)

ESPÉCIE	PZ01	PZ02	PZ04	PZ10
Ca ²⁺	1,06 x 10 ⁻²	9,50 x 10 ⁻³	8,96 x 10 ⁻³	1,27 x 10 ⁻²
Mg ²⁺	2,81 x 10 ⁻³	2,76 x 10 ⁻³	2,28 x 10 ⁻³	2,83 x 10 ⁻³
CaOH ⁺	2,33 x 10 ⁻⁹	6,29 x 10 ⁻⁹	3,97 x 10 ⁻⁹	1,40 x 10 ⁻⁸
CaCO ₃	3,66 x 10 ⁻⁷	2,53 x 10 ⁻⁶	1,62 x 10 ⁻⁶	5,53 x 10 ⁻⁶
CaHCO ₃ ⁺	3,69 x 10 ⁻⁵	9,86 x 10 ⁻⁵	8,39 x 10 ⁻⁵	1,11 x 10 ⁻⁴
CaSO ₄	5,92 x 10 ⁻³	4,94 x 10 ⁻³	7,72 x 10 ⁻³	6,04 x 10 ⁻³
MgOH ⁺	3,99 x 10 ⁻⁹	1,18 x 10 ⁻⁸	6,62 x 10 ⁻⁹	2,01 x 10 ⁻⁸
MgCO ₃	6,83 x 10 ⁻⁸	5,10 x 10 ⁻⁷	2,92 x 10 ⁻⁷	8,63 x 10 ⁻⁷
MgHCO ₃	1,21 x 10 ⁻⁵	3,37 x 10 ⁻⁵	2,60 x 10 ⁻⁵	3,05 x 10 ⁻⁵
MgSO ₄	1,41 x 10 ⁻³	1,28 x 10 ⁻³	1,78 x 10 ⁻³	1,20 x 10 ⁻³

Em função dos elevados teores de sulfato, acima de 1000 mg/l, observa-se que mais de 30% do cálcio e magnésio se encontram na forma de sulfatos CaSO₄ e MgSO₄. Estes sais levam a uma coloração leitosa observada em fontes de água em áreas reabilitadas. Está coerente com as observações de SANTOS FILHO et al (1981), relativas à formação de sais de cálcio e magnésio na superfície de fragmentos de xisto retortado.

Os dados históricos do monitoramento das concentrações do cálcio e magnésio nas lixívias coletadas no poço piezométrico - PZ04, não permitem estabelecer uma tendência de comportamento com o passar do tempo. O diagrama da figura 4.7 mostra a variação dos teores de cálcio e magnésio desde o ano de 1989 a 1994, onde observa-se predomínio das concentrações de cálcio superiores à de magnésio.

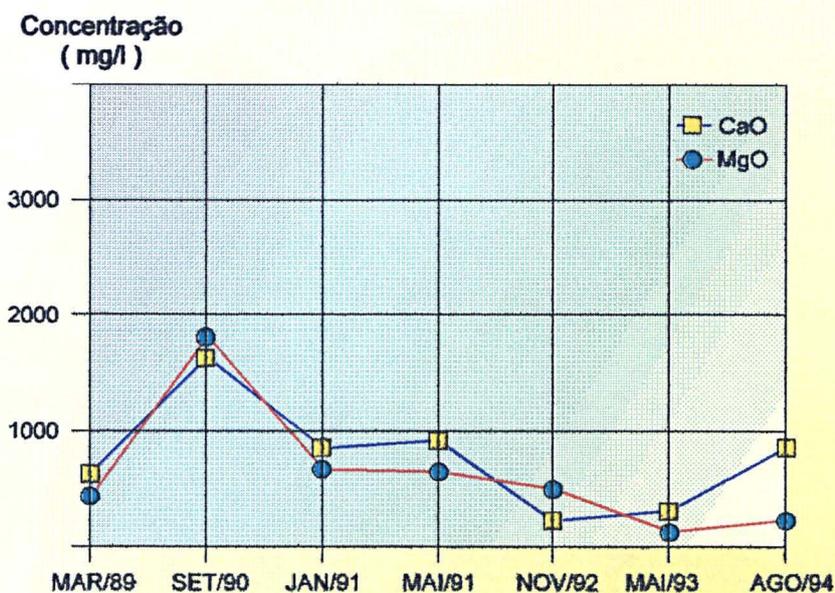


FIGURA 4.7

VARIAÇÕES NAS CONCENTRAÇÕES DOS ÓXIDOS DE CÁLCIO E MAGNÉSIO NAS LIXÍVIAS COLETADAS NO POÇO PIEZOMÉTRICO

O cálcio é o principal contribuinte da dureza das águas, sendo um critério para potabilidade, que deve permanecer abaixo de 300 mg/l (LOGAN, 1965). Nas líxivias foram verificados teores acima de 500 mg/l, limitando a sua utilização.

b.3) Ferro e alumínio

O elemento ferro é proveniente do ataque de minerais ferromagnesianos, sulfetos, óxidos, hidróxidos e carbonatos. O ferro em ambiente superficial aquoso tem sua

estabilidade fundamentalmente dependente das condições de pH e Eh, conforme será discutido no capítulo 6.

Os óxidos e sulfetos são as principais fontes do ferro observado nas águas de lixívia de áreas reabilitadas. Normalmente ocorre em meio superficial aerado, oxidante, em quantidades mínimas, enquanto nas lixívia foram detectadas concentrações de até 21 mg/l.

O alumínio, que é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre superficial, raramente é encontrado nas águas naturais em concentrações maiores que alguns décimos de miligramas por litro (HEM, 1970). Tal fato, deve-se a baixa solubilidade do elemento em condições normais de pH. Foram verificados teores em torno de 0,02 mg/l, nas lixívia coletadas nos poços piezométricos da mina UPI.

As águas, logo que coletadas nos poços, apresentavam-se límpidas, mas imediatamente após trazidas à superfície, tornavam-se turvas até formarem um precipitado vermelho de hidróxido de ferro. Para prevenir a precipitação, as amostras necessitavam ser acidificadas, com HCl concentrado.

De acordo com as simulações efetuadas pelo programa PHREEQE, as águas subterrâneas são constituídas por diversas espécies químicas com a participação dos elementos Fe e Al. Na tabela 4.17 são listadas as espécies indicadas, com as respectivas molalidades.

TABELA 4.17

DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES QUÍMICAS DE Fe E Al NAS ÁGUAS
DE LIXÍVIAS DA MINA UPI (molaridade - moles/l)

ESPÉCIE	PZ01	PZ02	PZ04	PZ10
Fe ²⁺	9,41 x 10 ⁻⁵	1,00 x 10 ⁻⁴	2,15 x 10 ⁻⁵	4,32 x 10 ⁻⁵
Al ³⁺	1,14 x 10 ⁻⁸	1,88 x 10 ⁻¹⁰	5,08 x 10 ⁻¹⁰	5,80 x 10 ⁻¹¹
FeOH ⁺	2,71 x 10 ⁻⁸	8,55 x 10 ⁻⁸	1,24 x 10 ⁻⁷	6,24 x 10 ⁻⁸
FeOH ₂	2,84 x 10 ⁻¹³	2,70 x 10 ⁻¹²	2,74 x 10 ⁻¹²	3,27 x 10 ⁻¹²
FeOH ₃ ⁻	2,54 x 10 ⁻¹⁷	6,16 x 10 ⁻¹⁶	5,11 x 10 ⁻¹⁶	1,47 x 10 ⁻¹⁵
FeSO ₄	4,54 x 10 ⁻⁵	4,60 x 10 ⁻⁵	1,62 x 10 ⁻⁴	1,77 x 10 ⁻⁵
Fe ³⁺	1,50 x 10 ⁻¹⁷	1,77 x 10 ⁻¹⁷	3,88 x 10 ⁻¹⁷	6,93 x 10 ⁻¹⁸
FeOH ²⁺	8,47 x 10 ⁻¹⁴	2,86 x 10 ⁻¹³	4,38 x 10 ⁻¹³	1,95 x 10 ⁻¹³
Fe(OH) ₂ ⁺	3,60 x 10 ⁻¹¹	2,75 x 10 ⁻¹⁰	3,23 x 10 ⁻¹⁰	4,16 x 10 ⁻¹⁰
Fe(OH) ₃	6,78 x 10 ⁻¹³	1,30 x 10 ⁻¹¹	1,17 x 10 ⁻¹¹	3,92 x 10 ⁻¹¹
Fe(OH) ₄ ⁻	1,68 x 10 ⁻¹⁴	8,11 x 10 ⁻¹³	6,01 x 10 ⁻¹³	4,88 x 10 ⁻¹²
Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	1,14 x 10 ⁻²⁴	1,14 x 10 ⁻²³	3,60 x 10 ⁻²³	6,07 x 10 ⁻²⁴
Fe ₃ (OH) ₄ ⁵⁺	-	3,21 x 10 ⁻³⁰	1,51 x 10 ⁻²⁹	2,65 x 10 ⁻³⁰
FeCl ₂ ²⁺	2,94 x 10 ⁻²⁰	1,88 x 10 ⁻²⁰	8,41 x 10 ⁻²⁰	2,03 x 10 ⁻²⁰
FeCl ₂ ⁺	1,06 x 10 ⁻²³	3,26 x 10 ⁻²⁴	3,08 x 10 ⁻²³	1,10 x 10 ⁻²³
FeCl ₃	1,16 x 10 ⁻²⁸	1,81 x 10 ⁻²⁹	3,70 x 10 ⁻²⁸	1,80 x 10 ⁻²⁸
FeSO ₄ ⁺	2,05 x 10 ⁻¹⁶	2,33 x 10 ⁻¹⁶	8,07 x 10 ⁻¹⁶	8,02 x 10 ⁻¹⁷
Fe(SO ₄) ₂	4,00 x 10 ⁻¹⁷	4,12 x 10 ⁻¹⁷	2,68 x 10 ⁻¹⁶	1,32 x 10 ⁻¹⁷
AlOH ²⁺	9,86 x 10 ⁻⁸	4,74 x 10 ⁻⁹	8,90 x 10 ⁻⁹	2,51 x 10 ⁻⁹
Al(OH) ₂ ⁺	1,00 x 10 ⁻⁶	1,08 x 10 ⁻⁷	1,56 x 10 ⁻⁷	1,28 x 10 ⁻⁷
Al(OH) ₃	2,00 x 10 ⁻⁶	5,5 x 10 ⁻⁷	6,10 x 10 ⁻⁷	1,30 x 10 ⁻⁶
Al(OH) ₄ ⁻	2,37 x 10 ⁻⁷	2,65 x 10 ⁻⁷	1,88 x 10 ⁻⁷	7,60 x 10 ⁻⁸
AlSO ₄ ⁺	2,00 x 10 ⁻⁸	3,13 x 10 ⁻¹⁰	1,35 x 10 ⁻⁹	8,67 x 10 ⁻¹¹
Al(SO ₄) ₂ ⁻	9,82 x 10 ⁻⁹	1,39 x 10 ⁻¹⁰	1,13 x 10 ⁻⁹	3,60 x 10 ⁻¹¹

Observa-se a ampla predominância do ferro na forma reduzida, como ion simples Fe²⁺ e complexado, na forma de FeSO₄, sobre as formas oxidadas.

O elemento alumínio ocorre preferencialmente na forma de ion simples Al³⁺ ou formando hidróxidos como Al(OH)₂⁺, Al(OH)₃.

b.4) Sílica

A sílica, presente em meio superficial predominantemente como ácido monossilícico (H₄SiO₄), é proveniente de ataque de silicatos e outros materiais que contém sí-

lica liberável. Provém, também, em menor quantidade, da dissolução do quartzo e suas formas alotrópicas.

Em todos os sólidos constituintes das áreas reabilitadas a sílica está presente. É encontrada na estrutura dos minerais silicatados, como feldspatos, argilas ou quartzo. Sendo o quartzo um dos minerais mais resistentes ao ataque das águas, supõe-se que a maior parte da sílica dissolvida das águas naturais seja resultante da meteorização de minerais silicatados (HEM, 1970).

A simulação efetuada pelo programa PHREEQE, revela que a maior parte da sílica dissolvida se encontra na forma de H_4SiO_4 , embora seja esperada a ocorrência de quantidades menores de $H_3SiO_4^-$ e $H_2SiO_4^{2-}$.

As espécies químicas de sílica são apresentadas na tabela .4.18.

TABELA 4.18
DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES QUÍMICAS DE Si NAS ÁGUAS
DE LIXÍVIAS DA MINA UPI (molaridade - moles/l)

ESPÉCIE	PZ01	PZ02	PZ04	PZ10
H_4SiO_4	$9,68 \times 10^{-5}$	$1,46 \times 10^{-4}$	$9,14 \times 10^{-5}$	$1,14 \times 10^{-4}$
$H_3SiO_4^-$	$2,42 \times 10^{-8}$	$1,01 \times 10^{-7}$	$4,97 \times 10^{-8}$	$1,43 \times 10^{-7}$
$H_2SiO_4^{2-}$	$1,28 \times 10^{-13}$	$1,69 \times 10^{-12}$	$6,43 \times 10^{-13}$	$3,81 \times 10^{-12}$

b.5) Sulfatos

O elemento enxofre, quando dissociado em água, geralmente ocorre no estado totalmente oxidado (S^{+6}), complexado com oxigênio na forma do anion sulfato SO_4^{2-} (HEM, 1970).

Devido a ocorrência de cristais de pirita disseminados nas litologias associadas ao xisto, os sulfatos correspondem ao maior constituinte iônico das águas de lixívia das áreas reabilitadas, com concentrações superiores a 3000 mg/l. São decorrentes dos processos de oxidação dos sulfetos, acarretando na produção de íons hidrogênio em quantidades consideráveis.

As espécies solúveis de enxofre apresentam tendência a formar pares de íons e complexos com íons metálicos, alguns dos quais já comentados, e outros apresentados na tabela 4.19, conforme simulações efetuadas pelo programa PHREEQE.

TABELA 4.19
DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES QUÍMICAS DE ENXOFRE NAS ÁGUAS
DE LIXÍVIAS DA MINA UPI (molaridade - moles/l)

ESPÉCIE	PZ01	PZ02	PZ04	PZ10
SO ₄ ²⁻	1,40 x 10 ⁻²	1,23 x 10 ⁻²	2,66 x 10 ⁻²	1,19 x 10 ⁻²
HSO ₄ ⁻	3,42 x 10 ⁻⁷	1,28 x 10 ⁻⁷	3,08 x 10 ⁻⁷	5,81 x 10 ⁻⁸
HS ⁻	1,38 x 10 ⁻²⁵	1,96 x 10 ⁻²⁹	3,87 x 10 ⁻²⁸	inexistente
H ₂ S	8,34 x 10 ⁻²⁵	3,54 x 10 ⁻²⁹	9,70 x 10 ⁻²⁸	inexistente

Observa-se amplo predomínio dos ânions SO₄²⁻ sobre as demais formas de ocorrência.

Os teores se mantêm elevados ao longo do tempo, conforme evidenciado pelo monitoramento das águas subterrâneas, a exemplo do que foi observado para o poço piezométrico PZ-04, cuja variação dos teores ao longo de 4 anos encontra-se ilustrada na figura .48.

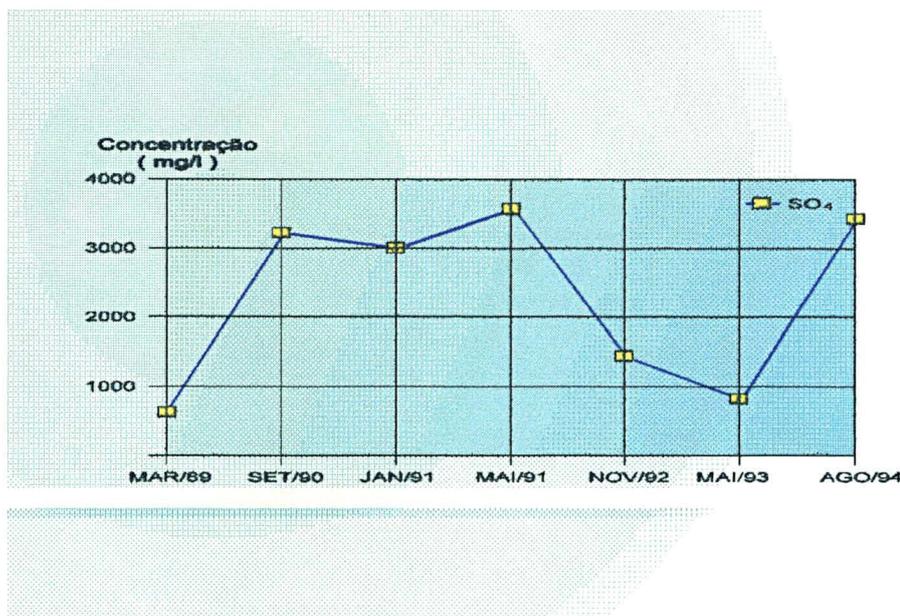


FIGURA 4.8

VARIAÇÃO DOS TEORES DE IONS SULFATO NAS LIXÍVIAS COLETADAS NO POÇO PIEZOMÉTRICO PZ-04

O conteúdo de sulfatos é utilizado como um critério para definição de potabilidade, irrigação, dessedentação de animais e classificação de efluentes. Em águas potáveis não deve exceder a 250 mg/l. Para irrigação se torna perigoso a uma concentração de 1000 mg/l (LOGAN, 1965).

b.6) Carbonatos e bicarbonatos

O bicarbonato e o carbonato são espécies carbônicas que, junto com o ácido carbônico, provém da dissolução aquosa do CO₂ atmosférico, de atividades orgânicas nos solos e da dissolução de rochas carbonáticas.

b.6) Carbonatos e bicarbonatos

O bicarbonato e o carbonato são espécies carbônicas que, junto com o ácido carbônico, provém da dissolução aquosa do CO_2 atmosférico, de atividades orgânicas nos solos e da dissolução de rochas carbonáticas.

Nas análises efetuadas constatou-se a total predominância dos bicarbonatos sobre os carbonatos, na realidade inexistentes, em função das condições de pH próximos à neutralidade.

Assim como os sulfatos, os ânions bicarbonatos e carbonatos tendem a formar pares de íons e complexos com íons metálicos, já discutidos anteriormente.

A presença do anion bicarbonato nas águas subterrâneas, nas concentrações verificadas, não é fator limitante para a sua utilização.

b.7) Cloro e nitratos

O elemento cloro está presente em vários tipos de rochas em pequenas concentrações, em torno de 170 e 305 ppm para os folhelhos e carbonatos, respectivamente (HEM, 1970). O íon nitrato está associado a decomposição de matéria orgânica, ação de bactérias ou decorrente da atividade humana, entre outros.

As análises efetuadas revelaram teores de 3 a 9 mg/l de cloreto e teor médio de 1,37 mg/l de nitrato. De acordo com as simulações efetuadas pelo programa PHREEQE, predominam os íons simples Cl^- e NO_3^- , embora sejam possíveis combinações com o ferro, conforme ilustrado na tabela 4.20.

TABELA 4.20

DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES QUÍMICAS DE CLORO e NITROGÊNIO
 NAS ÁGUAS DE LIXÍVIAS DA MINA UPI (molaridade em moles/l)

ESPÉCIE	PZ01	PZ02	PZ04	PZ10
Cl ⁻	1,69 x 10 ⁻⁴	8,48 x 10 ⁻⁵	1,98 x 10 ⁻⁴	2,54 x 10 ⁻⁴
NO ₃ ⁻	1,22 x 10 ⁻²¹	1,10 x 10 ⁻²⁰	6,70 x 10 ⁻²¹	2,25 x 10 ⁻²⁰
FeCl ²⁺	2,94 x 10 ⁻²⁰	1,88 x 10 ⁻²⁰	8,41 x 10 ⁻²⁰	2,03 x 10 ⁻²⁰
FeCl ₂ ⁺	1,06 x 10 ⁻²³	3,26 x 10 ⁻²⁴	3,08 x 10 ⁻²³	1,10 x 10 ⁻²³
FeCl ₃	1,16 x 10 ⁻²⁸	1,81 x 10 ⁻²⁹	3,70 x 10 ⁻²⁸	1,80 x 10 ⁻²⁸

b.8) Metais pesados

Dentre os metais ditos pesados, foi dada especial atenção ao chumbo, cádmio e cobre. Estes metais foram selecionados em função de ocorrência em análises multielementares de lixívias de xisto efetuadas anteriormente.

Os metais pesados são caracterizados por possuírem elevado peso específico, conhecidos pela toxidez, podendo causar a morte em quantidades excessivas (DOS ANJOS, 1993).

A Resolução no. 20/86, Art. 21, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, estabelece limites máximos dos metais cádmio, chumbo, cobre e ferro, em efluentes de qualquer fonte poluidora, que poderão ser lançados direta ou indiretamente nos corpos de água (FARIAS & LIMA, 1990). Na tabela 4.21, são apresentados os valores médios dos teores analisados das lixívias em comparação com os referidos limites.

TABELA 4.21
CONTEÚDO MÉDIO DE METAIS PESADOS NAS LIXÍVIAS
EM COMPARAÇÃO COM OS LIMITES DA LEGISLAÇÃO FEDERAL (em mg/l)

PARÂMETRO	LIXÍVIAS	LIMITE CONAMA no. 20/86
Cd	< 0,03	0,2
Pb	< 0,01	0,5
Cu	< 0,01	1,0
Fe	10,08	15,0

Foram verificadas concentrações muito pequenas dos referidos metais, abaixo dos limites máximos estabelecidos pela legislação. Da mesma forma, não foram constatados outros metais, potencialmente tóxicos, tais como arsênio, cromo e mercúrio.

4.5 - CONCLUSÕES

O levantamento efetuado em termos das abundâncias dos elementos e substâncias químicas nas várias esferas envolvidas na dinâmica das áreas reabilitadas, revela desigualdades marcantes com relação a abrangência, representatividade e nível de detalhe do conhecimento. Os extremos correspondem à litosfera e biosfera. As litologias foram exaustivamente estudadas, a nível de elementos-traço, enquanto que sobre os constituintes da biosfera pouco ou quase nada foi estudado.

A integração dos dados existentes e os obtidos no presente estudo, permite identificar alguns aspectos, que embora não conclusivos são ambientalmente relevantes:

- Os solos naturais originados pela ação dos processos pedogenéticos sobre as litologias das Formações Serra Alta e Irati, apresentam elevado conteúdo de alguns metais pesados, particularmente cádmio, chumbo e cromo.
- Os solos restituídos na área reabilitada, apresentam conteúdo químico semelhante aos solos naturais, constatando a não contaminação em função da disposição dos rejeitos e resíduos no processo de reabilitação.
- As análises químicas dos ramos e folhas de acácia negra (*Acacia mearnsii*) revelam teores elementares compatíveis com o conteúdo médio de plantas terrestres. Exceção observada com relação ao chumbo e cromo, que apresentaram variações acima da média de 6 e 23 vezes, respectivamente. Os teores de cromo mais elevados no horizonte superficial do solo restituído podem estar relacionados à incorporação de matéria orgânica provenientes do componente arbóreo.

- As águas de chuva na área reabilitada apresentam tendência à acidez com pH abaixo de 5,0, provavelmente devido às emissões gasosas industriais, especialmente de compostos de enxofre.
- As águas subterrâneas constituintes do aquífero freático em terrenos naturais, revelam a influência das litologias associadas, que imprimem características ácidas, com pH de até 4.3, e a presença de ions sulfato em concentrações de até 95 ppm.
- Os ensaios de solubilização dos materiais sólidos constituintes da área reabilitada, revelam que o xisto retornado é o mais suscetível à geração de lixívia com elevado conteúdo de substâncias químicas. Considerando o somatório dos ions maiores, a saber, cálcio, magnésio, sódio, potássio, ferro, manganês, bicarbonatos, sulfatos, cloretos e nitratos, que são característicos na composição das lixívia, verificamos que com relação ao xisto retornado (100%), os siltitos apresentam metade do potencial de geração de carga solubilizada (52%), seguido das margas (27%) o xisto cru (12%) e em menor proporção os materiais do solo e regolito (2-3%).
- Da forma como vem sendo efetuada a disposição dos resíduos, ou seja, sobre as pilhas de estereis e sem compactação, as águas meteóricas percolam com facilidade pela coluna de xisto retornado, em uma zona aerada, até atingir o nível da superfície freática posicionado na base das pilhas. Nestas condições, os processos de oxidação são francamente favorecidos, acarretando na decomposição da pirita e liberação de ions sulfatados, entre outros.
- As águas subterrâneas, que constituem o aquífero freático reestabelecido na área reabilitada, apresentam elevada carga de sais dissolvidos, chegando a

3519 mg/l de íons SO_4^{2-} , 669 mg/l de íons Ca^{2+} , 99 mg/l de íons Mg^{2+} , 199,3 mg/l de íons Na^+ e 21 mg/l de ferro total, inviabilizando a utilização das mesmas sem tratamento.

- O estudo da fase dissolvida revela a influência das litologias nas águas analisadas. Grande parte do material dissolvido é proveniente da dissolução dos carbonatos, calcita e dolomita, dos minerais silicatados, feldspatos e argilo-minerais, além da pirita, disseminada em toda a coluna dos sedimentos permianos. Os constituintes encontram-se predominantemente na forma iônica, como íons simples, conforme verificado para o sódio, potássio, cálcio, magnésio, ferro, alumínio e cloretos. Os cátions ocorrem, também, mas em menor proporção, combinados com os ânions sulfato e bicarbonatos.
- O conteúdo de metais pesados nas águas em contato com os rejeitos e resíduos, foi constatado estar em níveis muito baixos.
- As águas do lago B, provenientes do lençol freático da área minerada, apresentam características sensivelmente melhores quando comparadas com as águas coletadas nos poços piezométricos, indicando potencial de depuração face ao contato com a atmosfera, presença de luz e o consequente desenvolvimento da vida.

CAPÍTULO 5

FLUXOS GEOQUÍMICOS E MIGRAÇÃO DOS ELEMENTOS

KOZLOVSKIY (1972)⁽¹⁾, in FORTESCUE (1980), estabeleceu uma série de modelos e princípios, do ponto de vista da teoria da geoquímica das paisagens, que sumarizam os principais fluxos responsáveis pela ciclagem de elementos nas paisagens. Incluem os fluxos de entrada e saída, que promovem a integração das constituintes desde a atmosfera até às águas subterrâneas. O autor dividiu os fluxos em dois tipos: (1) migrantes independentes, que criam uma fase móvel, ou corrente; e (2) os migrantes dependentes, que são transportados pelos fluxos dos migrantes independentes. Como exemplo, cita o fluxo das águas subterrâneas como migrante independente e os sais dissolvidos como migrantes dependentes.

KOZLOVSKIY (1972), op. cit. descreve três principais padrões de fluxo para os elementos, que ocorrem simultaneamente na mesma paisagem. O primeiro é similar ao ciclo biogeoquímico em ambientes estáveis de paisagens maduras. Durante estes ciclos, o movimento de matéria é predominantemente vertical, por ascensão do solo para plantas e animais, e então, por decaimento, das plantas e animais de volta para o solo. Este tipo de fluxo, que envolve a ciclagem de elementos considerados nutrientes ou não, foi denominado Ciclo de Migração Principal - MMC (Main Migrational Cycle).

(1) KOZLOVSKIY, F. I. Structural function and migrational landscape geochemical process. (translation). *Pochvovedeniye* 4, 122-138. 1972. Citado por FORTESCUE, J. A. *Environmental Geochemistry: a holistic approach*. New York: Springer-Verlag, 1980. 347p.

O segundo padrão de fluxo, denominado Fluxo Geoquímico da Paisagem - LGF (Landscape Geochemical Flow), envolve o progressivo movimento de substâncias paralelamente à superfície do terreno, quer seja na atmosfera, pedosfera ou litosfera, sem adição ou subtração de matéria. O ar e a água podem fluir em diferentes direções em resposta a mudanças sazonais ou variações diurnas das condições climáticas locais. É o fluxo responsável pelas mobilizações internas da paisagem, de compostos inertes, como o gás argônio, ou de solução supostamente em equilíbrio com o material atravessado.

O terceiro tipo de fluxo é denominado Fluxo Extra Paisagem - ELF (Extra Landscape Flow), que pode ser positivo ou negativo. Se positivo, envolve adição de elementos químicos ou substâncias na paisagem, normalmente via águas ou pela atmosfera. Se negativo, envolve a remoção de matéria das paisagens pelas águas subterrâneas, águas superficiais, por gravidade ou através da atmosfera.

Além dos fluxos mencionados, é importante lembrar que a migração de elementos também se dá por mecanismos de difusão, devido a diferenças de potenciais de concentrações, temperaturas, energia, etc.

No presente estudo serão abordados os fluxos MMC e ELF, em função do enfoque ambiental, por interferirem no macro-ambiente em que está inserida a área em questão.

5.1 - CICLO DE MIGRAÇÃO PRINCIPAL (MMC)

Em termos ecológicos é o mais importante fluxo de elementos, com predominância dos movimentos verticais, acarretando em modificações ou formação dos horizontes superficiais dos solos. As substâncias absorvidas pelas raízes, vão passar a constituir o tecido das plantas. Os constituintes minerais mais solúveis das folhas e seus produtos de deterioração, tais como carbonatos, sulfato de cálcio, magnésio, sódio, potássio e humatos de ferro, são carregados para baixo pelas águas de chuva. Compostos insolúveis ou escassamente solúveis são filtrados nas camadas húmicas, talvez em alguns casos sendo precipitados como complexos orgânicos. Por este processo, diferentes elementos químicos são concentrados na parte superior dos solos florestais (FORTESCUE, 1980).

A ciclagem mineral em uma floresta é intensa, dependendo das condições climáticas locais, das espécies vegetais existentes e do estágio de maturação da mesma. Em uma floresta de araucária da região, foi verificada a deposição de serrapilheira (folhas, galhos, frutos, flores e outros) de 6.562,7 kg/ha por ano (BRITZ, et al., 1992), que acarretam na ciclagem anual de 89,2 kg de N, 62,6 kg/ha de Ca, 31,9 kg/ha de K, 15,8 kg/ha de Mg e 5,7 kg/ha de P. Em terrenos reabilitados na área em estudo, POGGIANI & MONTEIRO (1990), indicaram um valor médio anual de 3.627 kg/ha, correspondendo a 65,5 kg/ha de N, 25,5 kg/ha de Ca, 11,2 kg/ha de K, 5,7 kg/ha de Mg e 2,9 kg/ha de P.

A deposição de serrapilheira leva, também, a formação de substâncias húmicas, que por serem autoctones, irão refletir as características locais do am-

biente onde são formadas. Algumas características das substâncias húmicas podem ser utilizadas, então, como indicadores da qualidade ambiental. Em função disto, no presente estudo foi dado enfoque especial a extração e caracterização das substâncias húmicas, em particular aos ácidos húmicos.

5.1.1 - Formação das substâncias húmicas (SHs)

Conforme mencionado, as folhas mortas, juntamente com as outras partes das plantas, se acumulam na superfície do terreno, onde são gradualmente humificadas e mineralizadas, resultando em proporções menores de remanescentes morfológicamente identificáveis das plantas (KOGEL-KNABNER et al., 1991). Parte destas permanece no local (autóctones) e parte é transportada e acumulada em ambientes aquosos (alóctones), juntamente com as SHs formadas a partir de plantas aquáticas (HUC, 1980).

São vários os agentes físicos, químicos e microbiológicos que alteram ou destroem a matéria orgânica sedimentar. Em condições aeróbias a matéria orgânica é convertida em dióxido de carbono e água, não deixando resíduos. Já em condições anaeróbias, a degradação é paralisada antes da completa destruição e a matéria orgânica, parcialmente degradada, é depositada como húmus ou sapropel, conhecidos também como geopolímeros (RASHID, 1985; SAAR & WEBBER 1982; STEELIR, 1977). Entre as substâncias de origem biológica que mais contribuem para formação de matéria orgânica sedimentar destacam-se os lipídios, polisacarídeos, proteínas e lignina (HUC, 1980; SANTOS, 1978).

As propriedades de solubilidade são consideradas como a mais conveniente base de fracionamento ou subdivisão das substâncias húmicas, em ácido húmico (AH), ácido fúlvico (AF) e humina (H), segundo RASHID (1985). Os AHs são insolúveis em meio ácido, diferenciando-os dos AFs (solúveis em meios ácidos e básicos) e das huminas (insolúveis em meios ácidos e básicos).

5.1.2 - Ácidos húmicos como indicadores ambientais

RASHID (1985), desenvolveu revisão sobre estudos comparando as composições elementares e os grupos funcionais de SHs isoladas de sedimentos e solos poluídos e não poluídos verificaram que os AHs e AFs de sedimentos poluídos contém mais hidrogênio, nitrogênio e enxofre, menos oxigênio e menores teores de grupos carboxílicos por unidade de peso, quando comparado com AHs e AFs provenientes de sedimentos e solos não poluídos. Os teores de grupos carboxílicos nos solos poluídos era, em média, a metade dos mesmos valores para solos não poluídos.

PAIM et al., (1990) e GOMES et al., (1994), realizaram estudos com melaninas de actinomicetos e fungos melanogênico de solos brasileiros, e constataram que os baixos teores de grupos carboxílicos podem indicar somente uma característica da matéria orgânica recentemente formada.

GARCIA et al., (1994), desenvolveram estudo de AHs e AFs isolados de sedimentos fluviais em região tropical, na Venezuela, verificando que as atividades antropogênicas resultaram em alterações significativas das características

químicas de SHs. Os sedimentos poluídos, por exemplo, contém maior proporção da fração residual (humina) e menor proporção de AFs quando comparados com sedimentos não poluídos. Da mesma forma que as observações de RASHID (1985), constataram que o conteúdo de nitrogênio é mais elevado nos sedimentos poluídos. Observaram, também, que a contaminação dos sedimentos provocam aumento dos grupos funcionais oxigenados e do carácter alifático dos AHs e AFs.

No presente estudo foram realizadas extrações e caracterizações de AHs de solos da área reabilitada (AHAR), em comparação com AHs de área natural (AHAN), proveniente de solos não afetados pela mineração do xisto. As amostras foram coletadas incluindo toda a camada ou horizonte orgânico superficial (O), onde ainda se observa restos de plantas preservados e em processo de decomposição (Oo), segundo classificação de OLIVEIRA et al., (1992). Não foram incluídos os incrementos pelas raízes, que estaria confinado ao horizonte mineral. A figura 5.1 ilustra a ocorrência de húmus na superfície das áreas mineradas.

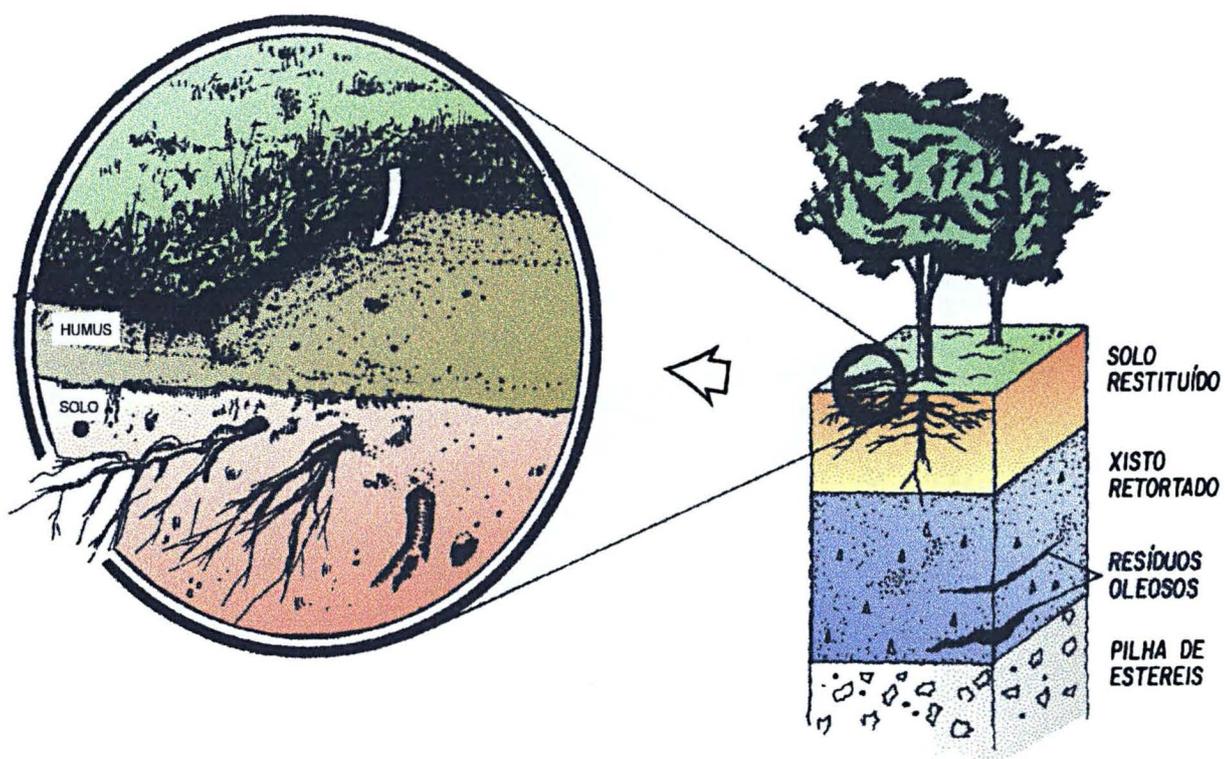


FIGURA 5.1

OCORRÊNCIA DE HÚMUS EM ÁREA REABILITADA

5.1.3 - Materiais e métodos

5.1.3.1 - Extração dos ácidos húmicos

Após secagem ao ar, o material coletado foi reduzido a pó, peneirado em peneira fina de fios de nylon, e acidificado com solução de HCl 0,05M, com a finalidade de hidrolisar complexos metálicos e efetuar a descarbonatação, permanecendo em repouso por 24 horas. Na seqüência, foi retirado o líquido sobrenadante e restos de folhas e raízes, com auxílio de vácuo de trompa d'água.

Após secagem ao ar as amostras foram reduzidas novamente a pó e peneiradas. Posteriormente foram pesados 100g de cada uma das amostras, colocados em frascos de polietileno e adicionados 800 ml de solução NaOH 0,1M. Passou-se gás argônio pela mistura com agitação durante cerca de 10 minutos. Em seguida a estas operações os frascos com as misturas reacionais foram colocados em agitador mecânico por 24 horas. Após este período as suspensões foram centrifugadas durante 15 minutos a 3500 rpm, descartando-se o precipitado e adicionando-se HCl conc. até pH 2 ao sobrenadante alcalino. Após 48 horas a suspensão formada foi novamente centrifugada nas mesmas condições anteriores. Este processo foi repetido 3 vezes. O sólido isolado (AH) foi analisado quanto ao espectro de infravermelho e teor de cinzas. Como estes se apresentavam altos (AH.AR = 57,9% e AH.AN = 55,0%), os AHs foram tratados por 3 vezes com solução de HF/HCl 0,5%:0,5% na proporção de 1 grama de AH para 200 ml de solução e novamente feita a análise do teor de cinzas. A seguir os AHs foram analisados quanto aos teores da acidez carboxílica, acidez

fenólica e por espectrofotometria de infravermelho e análise elementar por ICP, conforme ilustra o diagrama da figura 5.2.

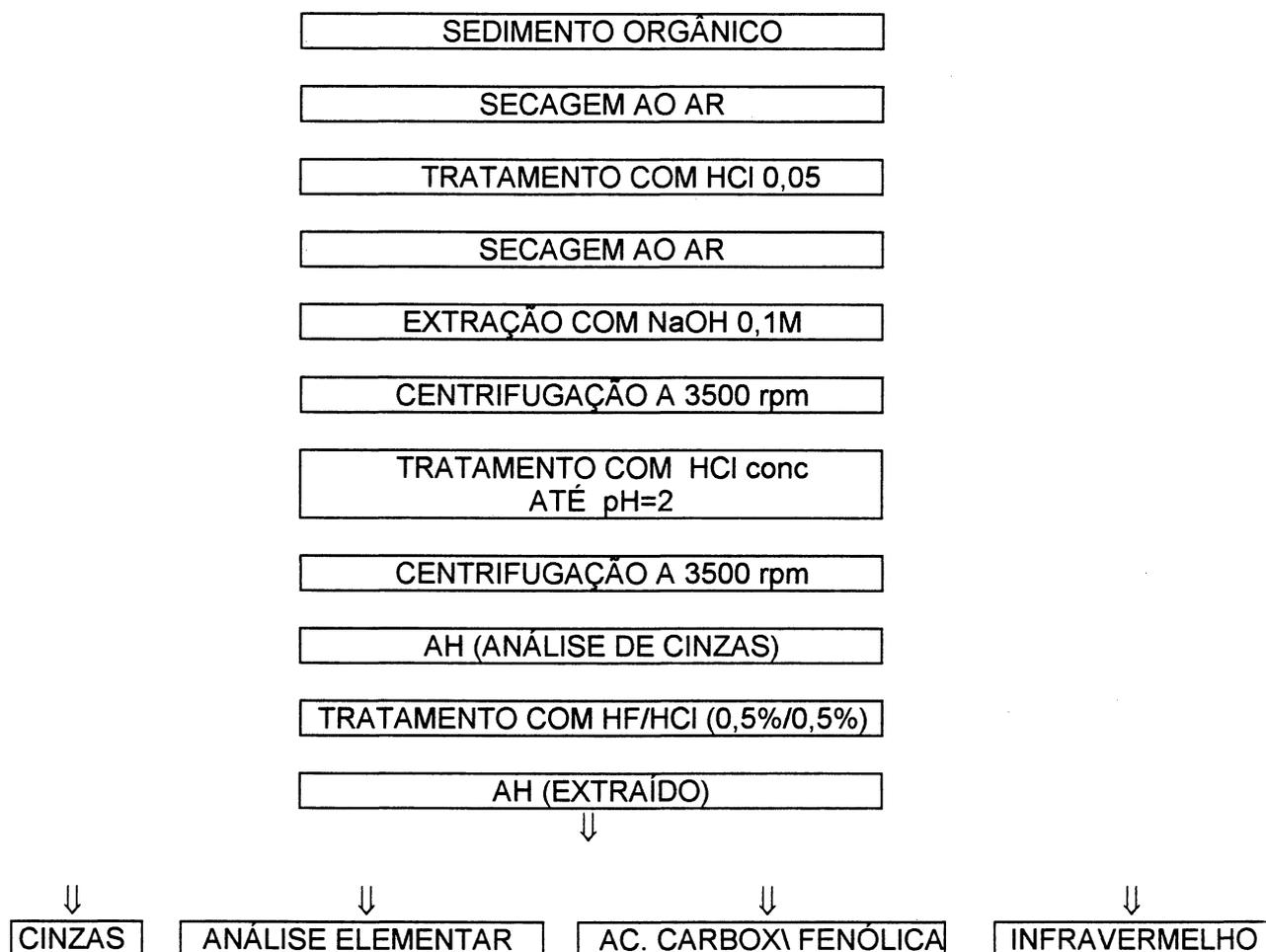


FIGURA 5.2

PROCESSO DE EXTRAÇÃO DOS ÁCIDOS HÚMICOS

5.1.3.2 - Caracterização dos ácidos húmicos

As determinações de acidez na matéria orgânica foram efetuadas de acordo com procedimentos estabelecidos por SCHNITZER & GUPTA (1965) e SCHNITZER (1982).

a) Determinação da acidez total

Foram adicionados a um frasco de 300 ml, de 50 a 100 mg de matéria orgânica, juntamente com 20 ml de Ba (OH)₂ 0,25M. Um branco foi feito simultaneamente. Agitou-se por 24 horas em temperatura ambiente, em frasco de polietileno. A solução foi filtrada, lavada e titulada potenciométricamente, utilizando-se solução padrão de HCl 0,5M até atingir pH 8,4, sob atmosfera de argônio.

Observação:

Foram efetuadas titulações padrão, com ácido salicílico, que é utilizado como modelo de grupos carboxílicos e fenólicos das substâncias húmicas.

Os cálculos foram efetuados considerando-se a fórmula:

$$\frac{(\text{volume do branco} - \text{volume da amostra}) \times \text{Normalidade do ácido} \times 1000}{\text{Peso da amostra}}$$

b) Determinação da acidez carboxílica

Foram adicionados a um frasco de 300 ml, de 50 a 100 mg de amostra de AH, juntamente com 10 ml de solução 0,1M de Ca (OAc)₂ e 40 ml de água destilada li-

vre de CO_2 . Um branco foi feito simultaneamente. Agitou-se por 24 horas à temperatura ambiente. A solução foi, então, filtrada e o resíduo lavado com água destilada livre de CO_2 . O filtrado, juntamente com as águas de lavagem, foram titulados potenciométricamente, com solução padrão 0,1M de NaOH, até atingir pH 9,8.

Para realização destas determinações foi utilizado o aparato experimental apresentado na figura 5.3.

Os cálculos foram efetuados considerando-se a fórmula:

$$\frac{(\text{volume da amostra} - \text{volume de branco}) \times \text{Normalidade do ácido} \times 1000}{\text{Peso da amostra}}$$

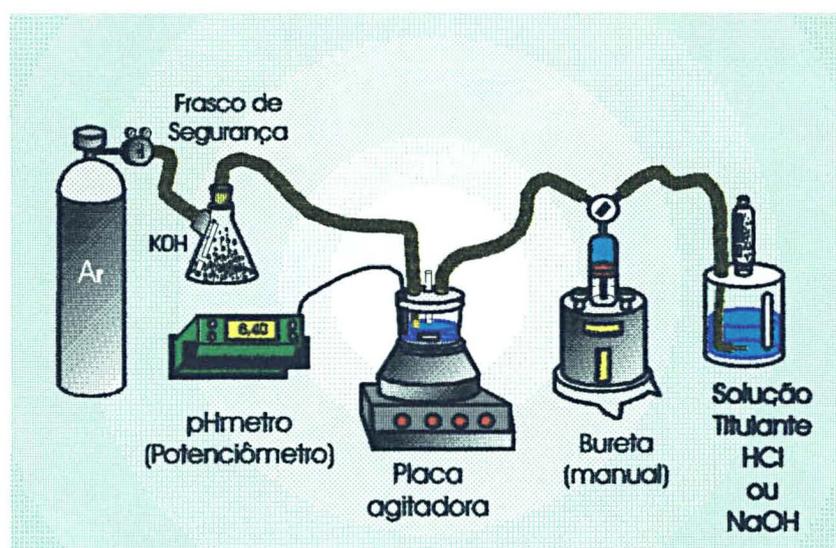


FIGURA 5.3

APARELHAGEM EXPERIMENTAL UTILIZADA NA TITULAÇÃO

c) Espectrofotometria de infravermelho

Os espectros de infravermelho foram registrados em espectrofotômetros Perkin Elmer, modelo 467, e Bomen FTIR, série MB, utilizando-se pastilhas de KBr. Estas foram obtidas, por prensagem, sob vácuo, de misturas uniformemente preparadas de 1 mg da substância húmica e 99 mg de KBr de grau espectroscópico.

d) Análise química elementar

As análises químicas elementares foram efetuadas utilizando espectrômetro de emissão por plasma de argônio indutivamente acoplado, modelo ARL FISIONS, 3410 + ICP com mini tocha, dos laboratórios do Centro de Pesquisa da PETROBRÁS - CENPES, RJ.

Foi efetuada uma primeira abertura das amostras utilizando-se mistura de HClO_4 e HNO_3 , na proporção de 1 parte do primeiro para 3 do segundo. Porém, foi observada a presença de resíduo.

Foi então, efetuada uma fusão, utilizando-se mistura de metaborato de lítio e tetraborato de lítio (1:2) e dissolução com HNO_3 a quente.

Foram dosados os elementos: Ca, Cd, K, Cr, P, Sr, Pb, Mn, V, Al, Zn, Fe, Mg, Cu e Mo.

5.1.4 - Resultados e discussão

Na sequência são apresentados os dados obtidos durante a execução da pesquisa, com uma breve discussão dos mesmos.

5.1.4.1 - Determinação dos grupos funcionais

Os resultados obtidos dos grupos funcionais dos AHs estudados (AHAR, AHAN), encontram-se resumidos na tabela 5.1.

TABELA 5.1

TEORES DE ACIDEZ CARBOXÍLICA, ACIDEZ FENÓLICA E ACIDEZ TOTAL

AMOSTRA	GRUPOS FUNCIONAIS (meq/g)		
	ϕ -COOH	ϕ -OH	(ϕ COOH + ϕ OH)
AHAR	2,1	5,7	7,8
AHAN	2,4	5,1	7,5

Observa-se que os grupos ϕ -COOH mostram resultados baixos e próximos em seus valores.

Na comparação de AHs de solos poluídos e não poluídos, os AHs de solos poluídos apresentam, em média, valores de acidez carboxílica que correspondem a metade desses mesmos valores para solos não poluídos (RASHID, 1985). O mesmo autor ressalta que apenas o valor do teor de ϕ -COOH baixo já é um indicativo do caráter de poluição do solo. Em trabalho realizado recentemente, comparando os teores de grupos ϕ -COOH e espectros de I.V. de ácidos húmicos de solos, com melaninas de fungos e actinomicetes de solos do cerrado brasileiro, ficou evidenciado que os teores baixos de acidez carboxílica podem indicar somente uma característica da matéria orgânica recentemente formada (PORTO ALEGRE et al., 1994).

Assim os teores próximos de grupos ϕ -COOH nos AHAR e AHAN não indicam caráter de maior poluição no solo reabilitado. A validade desta sugestão é fortalecida pela semelhança existente entre os espectros de I.V. dos AHAR e AHAN (fig. 4a e 4b), sugerindo estruturas químicas análogas para as substâncias húmicas dos solos estudados.

5.1.4.2 - Análise elementar

A tabela 5.2 mostra os resultados de análise elementar para os AHAR e AHAN (ppm).

TABELA 5.2
CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS QUÍMICOS DOS ÁCIDOS HÚMICOS
(valores em ppm)

AMOSTRA	Mg	Al	P	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Sr	Mo	Cl	Pb
AHAR	77	5000	2200	390	< 7	160	49	190	110000	60	< 20	19	< 15	< 1	< 40
AHAN	98	9500	1300	250	< 10	130	33	62	60000	110	< 30	25	< 10	< 1	< 32

Os resultados dos teores de Fe são os mais altos dos elementos analisados, seguidos pelos teores de Al. Chama a atenção também os teores de P, que estão no limite superior para AH (RASHID, 1985).

No que tange a análise elementar verifica-se que elementos poluidores como Cd e Pb apresentam resultados semelhantes. Outro aspecto de interesse diz respeito ao menor teor de cinzas do AHAN que o AHAR. Isto corresponde a um maior teor de Fe e não de Al, um elemento fitotóxico, no AHAR. Os teores de P, nos dois AHs são semelhantes e correspondem ao nível máximo dos teores desse elemento em AHs de outros solos.

Em função do tratamento com solução de HF/HCl, é de se esperar que tenha ocorrido a lixiviação de parte dos metais ligados aos AHs.

5.1.4.3 - Espectrofotometria de infravermelho

A figura 5.4 mostra os espectros de infravermelho das amostras de AHAR e AHAN analisadas.

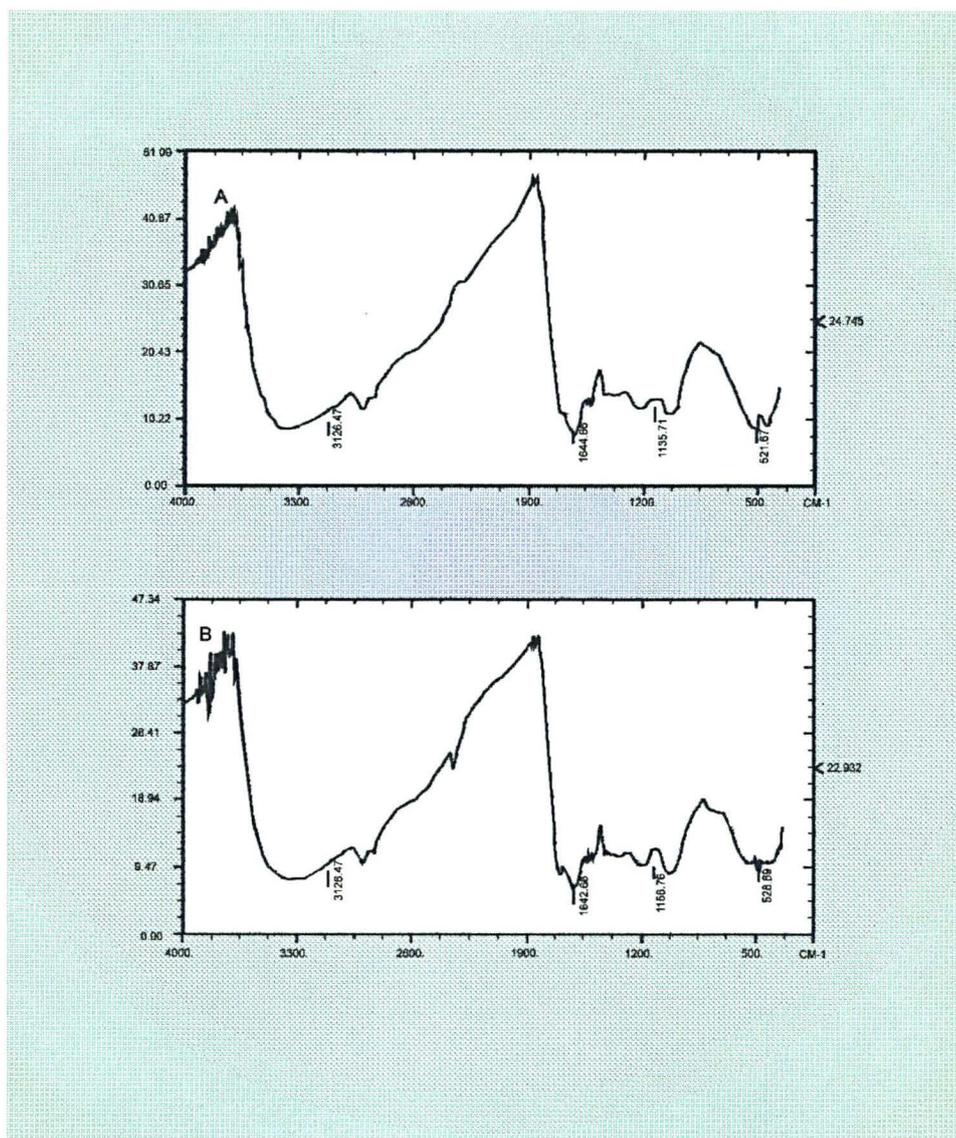


FIGURA 5.4

A. ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DE AH DE ÁREA REABILITADA

B. ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DE AH DE ÁREA NATURAL

Os espectros de infravermelho (I.V.) dos dois AHs são bastante semelhantes entre si. São espectros típicos de matéria orgânica sedimentar recente com conjuntos típicos de bandas intensas e relativamente largas. As bandas mais intensas nos dois espectros são a de deformação axial de grupos O-H em 3350 cm^{-1} , a de deformação axial de grupos C = O de amidas, grupos C = C aromáticos e também de grupos COO^- em 1640 cm^{-1} e a correspondente a grupos C-O de carboidratos em torno de 1050 cm^{-1} . É nítida também a presença das bandas na região de $2870\text{-}2940\text{ cm}^{-1}$ correspondentes a vibrações de grupos C-H de estruturas alifáticas. As bandas em 1740 cm^{-1} , correspondentes a grupos $\phi\text{-COOH}$, apresenta-se como pequenos ombros sobre as bandas em 1640 cm^{-1} citadas anteriormente. A região de 3100 cm^{-1} , onde aparecem as vibrações de C-H aromáticos, apresenta, nos dois espectros, ombros muito suaves. Ambos os espectros apresentam bandas em 2340 cm^{-1} correspondentes a grupos R-NH_2 e R-NH_3^+ de amino ácidos. Ainda com relação a funções nitrogenadas, ambas as amostras apresentam espectros com ombros em 1530 cm^{-1} sobre as bandas de 1640 cm^{-1} . Esses ombros são atribuídos às chamadas bandas de amida II.

Os espectros de infravermelho não apresentam bandas típicas de O-H de argilas ($\sim 3700\text{ cm}^{-1}$) o que sugere que o Al presente possa estar sobre a forma de óxido, ou complexado com os grupos ligantes da estrutura dos AHs. O Fe presente deve estar, em grande parte, ligado também às estruturas húmicas através de grupos ligantes R-COO^- destas. Isto é fortemente indicado pelos baixos teores de grupos $\phi\text{-COOH}$ livres e também pelos ombros de pequenas intensidades (1740 cm^{-1}) nos espectros de I.V. Ambas as amostras apresentam razoáveis caracteres de grupos alifáticos

(2940-2870 cm^{-1}). Isto pode ser uma consequência da estrutura orgânica recente. Com o tempo grupos metilas ligados à estruturas aromáticas são oxidadas a grupos ϕ -COOH (PORTO ALEGRE et al., 1994). As baixas intensidades das bandas em 3100 cm^{-1} (C-H aromático) sugere alto grau de substituição nessas estruturas, possivelmente por grupos alifáticos como metila.

Outra distinção entre os espectros de I.V. das amostras estudadas, diz respeito às funções nitrogenadas dos mesmos. No AHAR a banda em 2340 cm^{-1} é mais intensa que no caso do AHAN, enquanto que a banda de amida I (1530 cm^{-1}) aparece como um ombro mais nítido no espectro do AHAR que no do AHAN.

Assim, o AHAR possuiria maiores teores de funções amida e menores teores de funções nitrogenadas do tipo aminas que o AHAN.

5.2 - FLUXOS EXTRAPAISAGEM - ELF

Na dinâmica geoquímica da área reabilitada são evidenciados vários diferentes fluxos extrapaisagem. A entrada de águas meteóricas, com seus constituintes químicos e físicos, e as perdas por lixiviação são exemplos de ELF positivo e negativo, respectivamente.

Os fluxos d'água são os grandes responsáveis pelas modificações geoquímicas das paisagens, promovendo a migração de elementos, que poderão causar impactos ambientais diretos por contaminação de águas subterrâneas ou superficiais.

Neste sentido, o estudo foi direcionado para a determinação de parâmetros hidroquímicos das águas de lençol freático restabelecido nas áreas reabilitadas, através da coleta e análise de amostras dos poços piezométricos e da água captada no lago B.

5.2.1 - Fluxos geoquímicos positivos

Destacam-se as entradas de matéria e energia ao sistema através das águas de chuva e ventos, além da contribuição da energia solar.

Uma vez que as águas de chuva são compostas por íons, tais como: sódio, potássio, magnésio, cálcio, cloreto, bicarbonato e sulfato, como constituintes maiores, junto com amônia, nitrato, nitrito e nitrogênio (CARROL, 1962), é de se esperar que ocorra adição de elementos às paisagens.

Devido às características de elevada umidade e a ocorrência de terrenos bem drenados, as águas de chuva promovem, de fato, a remoção seletiva de cátions das rochas alternadas e dos solos (CARROL, 1962).

No caso das áreas reabilitadas, as concentrações das águas de lixívia, que correspondem a um fluxo negativo extrapaisagem, são significativamente maiores do que as concentrações das águas de chuva. Tal fato não descarta a importância do conhecimento das deposições de elementos nas superfícies do terreno, que representa influência direta no desenvolvimento da vida dos solos.

As partículas sólidas em suspensão são transportadas pelos ventos, podendo ser retiradas pela vegetação ou depositadas diretamente sobre o solo. São provenientes da unidade industrial, atividade de mineração ou tratamento de minérios, ação erosiva do vento sobre as pilhas de estéreis e xisto retornado, além do tráfego de caminhões e veículos pelas vias de acesso.

No momento, não se dispõe de dados suficientes para se estimar a quantidade, dispersão e características físico-químicas destes materiais.

5.2.2 - Fluxos geoquímicos negativos

A principal saída de energia e de matéria da área reabilitada se processa, principalmente, através das águas subterrâneas, embora ocorram outras perdas pela ação dos ventos e das águas superficiais.

As águas de chuva, que caem sobre a área, favorecem a lixiviação pela remoção de cátions das argilas e outros minerais, devido às suas características de

acidez, além do fornecimento do oxigênio necessário às reações de oxidação dos sulfetos.

O fluxo das águas subterrâneas provoca a migração das substâncias químicas da área reabilitada no sentido sudoeste, até atingir o curso do Córrego Cachoeira no limite da área minerada.

5.2.2.1 - Material dissolvido

As águas subterrâneas são caracterizadas pela elevada concentração de substâncias dissolvidas. Na tabela 5.3, é apresentada a concentração das águas que percolam pelos materiais da área reabilitada, demonstrando o enriquecimento em espécies químicas decorrentes da retirada das mesmas do meio poroso, desde a entrada das águas de chuva até a saída das lixívias.

TABELA 5.3
COMPARAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DAS ÁGUAS DE CHUVA COM AS
ÁGUAS SUBTERRÂNEAS (valores em mg/l, exceto pH)

PARÂMETRO	ÁGUA DE CHUVA	LENÇOL FREÁTICO NATURAL	LIXÍVIA (PZ04)
pH	4,2	4,3	6,6
Na	0,80	3,00	199,30
K	0,44	2,6	19,02
Ca	0,18	4,00	669,10
Mg	0,18	2,43	99,10
Fe	-	0,54	21,00
Al	-	NEGATIVO	0,026
SiO ₂	1,60	8,90	5,47
HCO ₃	6,10	3,00	210,64
SO ₄	4,50	0,26	3519,00
Cl	1,40	2,40	7,00
NO ₃	NEGATIVO	0,223	1,60

(-) Não determinado

A análise dos dados na tabela 5.3 revela que os maiores incrementos, em relação ao conteúdo das águas de chuva, ocorrem para os teores de cálcio (3.717 vezes), sulfato (782 vezes), magnésio (550 vezes), sódio (249 vezes) e potássio (43,22 vezes). Em quantidades menores, porém significativas, observa-se aumento na carga de ferro e bicarbonato, quando comparada com as águas do lençol freático natural.

5.2.2.2 - Estimativas das exportações de materiais dissolvidos

Estimativas das quantidades de elementos e substâncias químicas retiradas da paisagem pelo fluxo de água subterrânea, exigem o conhecimento do balanço hídrico da área, que pode ser expresso da seguinte maneira:

$P = E + S + I$, onde: P = volume precipitado (mm);

E = volume evapotranspirado (mm);

S = escoamento superficial (mm);

I = infiltração.

A perda por evapotranspiração é a quantidade de água evaporada por unidade de área horizontal durante um curto intervalo de tempo, dependendo de uma série de fatores, tais como grau de umidade relativa do ar atmosférico, temperatura, ventos e a radiação solar (PINTO, et al., 1976). Alguns métodos de medida podem ser utilizados, tais como o tanque "Classe A", porém, com restrições em função das alterações das condições físicas do ambiente local (VILLELA, 1975).

A avaliação da evapotranspiração de uma bacia hidrográfica, para um longo período de tempo, pode ser feita pelo déficit de escoamento, correspondendo a diferença entre o volume precipitado e a vazão do curso d'água. Uma estimativa pode ser efetuada utilizando-se a fórmula de TURC, do Centro Nacional de Pesquisas Agronômicas da França, apresentada por PINTO, et al. (1976):

$$E = \frac{P}{\sqrt{0,9 + \frac{P^2}{L^2}}}$$

onde:

E = volume evapotranspirado (mm);

P = precipitação média anual (mm);

L = $300 + 25T + 0,05T^3$;

T = temperatura média anual do ar (oC).

Utilizando o valor da precipitação média anual de 1433,5mm e a temperatura média anual de 16,9 °C, segundo dados meteorológicos levantados por FUJITA (1978), teríamos uma evapotranspiração de 812,6mm, que corresponde a 57% da precipitação.

O volume não evapotranspirado remanescente, pode escoar superficialmente ou infiltrar atingindo o lençol freático. A porcentagem da chuva que aparece como escoamento superficial, aumenta com a intensidade e duração de precipitação (PINTO et al., 1976). Segundo o ábaco do Colorado Highway Department, os valores do escoamento superficial variam em função das características da bacia desde 10%, para terrenos cultivados em vales, até 95%, para superfícies im-

permeáveis. Utilizando o valor mínimo, por se tratar de terreno cultivado e reflorestado e com declive suave, teríamos um valor estimado de 143,3 mm para o escoamento superficial.

Assim, considerando as limitações da avaliação, poderíamos estimar uma infiltração de 477,6mm, que passaria a compor o lençol freático anualmente. Uma parte da água infiltrada escoava para o Córrego Cachoeira, outra alimenta o lençol freático nas áreas vizinhas, e uma pequena parte se infiltra no piso da mina, indo contribuir com o sistema aquífero.

Para efeito da comparação, foram utilizados os resultados dos estudos desenvolvidos por NELSON L. DE S. PINTO, que avaliou o balanço hídrico da área de influência da Mina UPI, no período de 18/09/80 até 18/02/81, visando a obtenção de informações úteis na previsão de drenagem da cava da mina. Foram efetuadas medições de precipitação pluvial e de bombeamento das águas da mina, que era realizado na porção de nível mais baixo da cava e para o qual convertiam as águas subterrâneas (atual Lago B). No período de observação, foi verificado um valor total de 1067 mm de precipitação e 598 mm resultantes do bombeamento nos 6 meses, concluindo haver perdas por evaporação da ordem de 44%. Os valores são referentes a uma área de influência de 285.000 m², da qual metade correspondia a uma região de disposição de rejeitos e metade ao terreno natural. O autor concluiu que, a se manter essa proporção de aproximadamente 60% para a contribuição média da região, que é da ordem de 1400 mm, a contribuição média anual das águas subterrâneas pode ser estimada em cerca de 0,025 m³/s/km².

Pelas estimativas ora efetuadas, obtém-se uma contribuição média anual de $0,015 \text{ m}^3/\text{s}/\text{km}^2$, coerente com os dados levantados pelo referido autor, uma vez que as pilhas de estéreis encontram-se totalmente recobertas e revegetadas.

Portanto, estima-se que anualmente percolam pelos materiais dispostos na área reabilitada, cerca de $0,4776 \text{ m}^3/\text{m}^2$, com elevada carga de substâncias dissolvidas, conforme verificado nas lixívias coletadas no PZ04, da tabela 5.3.

Adotando-se um prisma unitário, teríamos a perda anual pelo fluxo extra-paisagem de:

$$P_x = 1\text{m}^2 \times 0,4776\text{m} \times [x] \text{ mg/l}$$

$$\text{ou então, } P_x = 0,4776 [x] \text{ g}$$

onde:

P_x = perda do elemento x;

[x] = concentração do elemento x.

Utilizando a composição das lixívias da tabela 5.3, extraída a contribuição das chuvas, e a equação anterior, obtém-se as quantidades exportadas de matéria da área reabilitada, resumidas na tabela 5.4, considerando uma área de 630.000 m^2 .

TABELA 5.4

PERDAS ANUAIS DE COMPONENTES DA ÁREA REABILITADA

COMPONENTE	QUANTIDADES (anuais)	
	g/m ²	TOTAL (kg)
Na	94,80	59.724,00
K	8,87	5.588,10
Ca	319,47	201.266,10
Mg	47,24	29.761,20
Fe	10,03	6.318,90
Al	0,01	6,30
SiO ₂	1,85	1.165,50
HCO ₃	100,60	63.378,00
SO ₄	1678,52	1.057.467,60
Cl	2,67	1.682,10
NO ₃	0,76	478,80
TOTAL	2.264,82	1.367.112,60

Este exercício de cálculo de material dissolvido retirado pelas águas meteóricas da área reabilitada, revela valores elevadíssimos, quando comparado com o conteúdo de substâncias dissolvidas nas águas de rios. Como exemplo, a carga em solução do Rio Paraná em Guaíra - PR, é de 23 g/m²/ano (BITTENCOURT, 1982), enquanto que a rios com elevada exportação, como é o caso do Rio Ródano, chegam a 157 g/m²/ano (GAC, 1979).

As perdas totais, considerando a área de 63 ha da Mina UPI, chegam a 1,3 mil toneladas anuais, considerando somente os íons analisados.

ZAMBERLAN & JENDREIECK (1982), realizaram estudo das águas da Mina UPI e consequências do lançamento das mesmas no Córrego Cachoeira. Concluíram que para vazões entre 80 a 300 m³/h haveria alterações no corpo receptor, relativas à: aumento da salinidade, rebaixamento de pH, entre outros. O

estudo previa o lançamento direto de todo o volume em um só ponto, utilizando como base de cálculo os resultados de PINTO (1981).

Atualmente, os resultados de monitoramento revelam que as águas do Córrego Cachoeira permanecem em condições satisfatórias, atendendo os limites da Resolução CONAMA no. 20, para águas Classe 2, indicando que barreiras geoquímicas estão atuando para reduzir a carga dissolvida, ou que a maior parte das lixívias permanece no lençol freático das regiões baixas.

5.3 - CONCLUSÕES

Do estudo dos ácidos húmicos, no ciclo de migração principal, conclui-se que nos terrenos está ocorrendo a formação de substâncias húmicas, cuja análise demonstra grande similaridade quando comparados com substâncias húmicas de terreno natural, o que sugere que a disposição dos rejeitos e resíduos no processo de reabilitação de áreas mineradas não leva a poluição dos solos. Das análises dos ácidos húmicos pode-se, ainda, concluir-se que:

- os teores baixos de acidez carboxílica indicam uma característica da matéria orgânica recentemente formada;
- os ácidos húmicos de ambas amostras apresentam razoáveis caracteres de grupos alifáticos, consequência de estrutura orgânica recente;
- ocorrem teores semelhantes de metais pesados, Cd e Pb nos solos naturais e reabilitados;
- o maior teor de cinzas do ácido húmico de área reabilitada, está relacionado ao maior teor de Fe, ligado às estruturas húmicas através de grupos ligantes R-COO-.

Ficou evidenciada a falta de conhecimento dos elementos básicos necessários ao estudo dos fluxos geoquímicos da paisagem, como por exemplo, o estabelecimento dos parâmetros hidrológicos em áreas reabilitadas.

As contribuições decorrentes da entrada de substâncias, via precipitação pluvial, são mínimas quando comparadas com as exportações por lixiviação dos materiais sólidos que constituem a área reabilitada da Mina UPI. Estimativas

efetuadas com base em suposições teóricas, indicam que cerca de 1,3 mil toneladas de substâncias dissolvidas nas águas subterrâneas são retiradas da área minerada, anualmente. O volume de água subterrânea deve chegar a 300 mil metros cúbicos anuais.

A estimativa dos volumes de água e a carga dissolvida exportada auxilia na previsão e quantificação de impactos ambientais decorrentes do lançamento destes em corpos receptores, além de orientar a condução de pesquisas em alternativas de tratamento das mesmas.

CAPÍTULO 6

GRADIENTES E BARREIRAS GEOQUÍMICAS

Gradientes geoquímicos, referem-se a variações de distribuição e quantidade de elementos químicos na paisagem, quer por ocorrência natural ou decorrente da atividade humana. A alteração da ordem natural do substrato provocada pela escavação, fragmentação e disposição final de materiais nas cavas da mina, dão origem a gradientes geoquímicos abruptos, em várias escalas, desde a descontinuidade com as áreas naturais circundantes, até as interações entre os fragmentos dos diferentes materiais em contato com as águas meteóricas. A existência destes gradientes geoquímicos denota desequilíbrio entre os constituintes químicos e condiciona o comportamento dos mesmos na migração dos elementos na paisagem.

Por outro lado, as alterações nas condições locais poderão favorecer a acumulação de alguns elementos e a remoção de outros, em decorrência da combinação de processos físicos, químicos ou biológicos, atuando em conjunto ou individualmente. Estas alterações locais correspondem às "barreiras geoquímicas", de PEREL'MAN (1966)⁽¹⁾ in FORTESCUE (1980), de importância prática no controle da poluição ambiental. Um bom exemplo de barreira geoquímica corresponde à ação da matéria orgânica dos solos, controlando a solubilização ou disponibilização de elementos para as plantas.

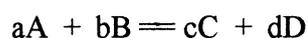
(1) PEREL'MAN, A. I. Landscape Geochemistry. (Translation No. 676, Geological Survey of Canada, 1972) Moscou: Vysshaya Sh Kola, 1966. pp. 1-388. Citado por FORTESCUE, J. A. Environmental Geochemistry: a holistic approach. New York: Springer-Verlag, 1980. 347p.

No presente estudo, foi dado enfoque aos processos químicos em meio aquoso decorrentes de gradientes geoquímicos provocados pelo desequilíbrio entre os constituintes das paisagens em presença das águas naturais. Serão tratadas a seguir, à estabilidade dos sólidos em solução, distinguindo-se um grupo de reações químicas, em que não ocorrem modificações nas cargas elétricas e outro, onde os elementos participantes sofrem modificações no número de valências, correspondendo às reações eletroquímicas.

6.1 - EQUILÍBRIO QUÍMICO (SÓLIDOS x SOLUÇÃO)

Nas diferentes condições físico-químicas das paisagens da área reabilitada, os sólidos serão dissolvidos ou poderão reagir com as águas naturais.

A composição das águas será estabelecida por uma série de reações químicas, que tendem a estabelecer um equilíbrio químico entre os reagentes e os produtos das reações. Considerando a reação reversível:



o equilíbrio químico teria sido atingido quando as reações em ambos os sentidos fossem iguais. Pela lei da ação das massas, temos:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

onde, K = constante de equilíbrio (a 25 °C e 1 atm)
 [] = concentração efetiva ou atividade

A “concentração efetiva” ou atividade iônica, que é expressa em moles por litro para os solutos, decorre da não-idealidade (concentração = atividade), em função dos efeitos eletrostáticos em soluções diluídas (HEM, 1970). Esta fuga da idealidade deve ser considerada em avaliações geoquímicas, através do cálculo dos coeficientes de atividade que corrige a concentração analítica molar.

Para soluções diluídas, os coeficientes de atividade de íons simples podem ser calculados por meio da equação de DEBYE-HUCKEL, proposta por

HELGSON et al. (1968), in FRITZ (1975), válida para força iônica entre zero e a unidade:

$$\log \gamma_i = - \frac{Az_i \sqrt{I}}{1 + a_i^0 B \sqrt{I}} + C \cdot I$$

onde:

γ = coeficiente de atividade de ion;

A,B = constante relativas ao solvente (DEBYE-HUCKEL);

z_i = carga iônica;

a_i^0 = constante relativa ao diâmetro efetivo do ion;

I = força iônica da solução;

C = constante para meios diluídos, a temperatura constante.

A força iônica de uma solução é a medida da força do campo eletrostático causado pelos ions, determinada pela expressão:

$$I = \sum \frac{m_i Z_i^2}{2}, \text{ onde, } m = \text{concentração do ion (moles / litro)}$$

Z = carga iônica

O comportamento do equilíbrio das reações químicas é influenciado pela temperatura e pressão atuantes no sistema. As solubilidades de muitos sais inorgânicos aumentam com a temperatura, mas um outro número de compostos de interesse em águas naturais como a calcita e dolomita diminuem em solubilidade com aumento de temperatura (STUMM & MORGAN, 1981). A influência da pressão na solubilidade é bem menos significativa, mas deve ser considerada em condições de extrema pressão como ocorre nos fundos oceânicos.

O estudo da estabilidade dos minerais em contato com a solução percolante envolve o conhecimento dos equilíbrios das várias reações e a determinação do produto de atividade iônica (Q) das fases em solução. O estudo de saturação com relação a um determinado mineral é definido por:

$$\text{Condições de saturação} \begin{cases} Q > K \text{ super - saturada} \\ Q = K \text{ equilíbrio entre a solução e o mineral} \\ Q < K \text{ sub - saturada} \end{cases}$$

Utilizando valores das constantes de equilíbrio (K) estabelecidos em função da temperatura, é possível efetuar apreciação sobre a estabilidade de minerais em contato com a solução de concentrações iônicas efetivas conhecidas.

Na sequência, são apresentados comentários em relação a estabilidade dos principais minerais evidenciados na litologia das áreas reabilitadas, utilizando os resultados das simulações efetuadas pelo Programa PHREEQE (PARKHURST, et al. 1980). A tabela 6.1, resume os valores calculados para Log Q/K, referentes às fases possivelmente existentes em função da composição química da solução, para as amostras coletadas nos poços piezométricos.

TABELA 6.1
 RELAÇÕES (Log Q/K) PARA AS FASES MINERAIS
 EM CONTATO COM AS SOLUÇÕES

FASE	PZ01	PZ02	PZ04	PZ10
CALCITA	- 1,0977	- 0,2652	- 0,4509	0,0812
DOLOMITA	- 2,7155	- 0,9940	- 1,4261	- 0,4352
SIDERITA	- 1,0877	- 0,1647	0,0008	- 0,3263
GIPSITA	0,0821	- 0,0047	0,1958	0,0910
CALCEDONIA	- 0,4504	- 0,2940	- 0,4840	- 0,3786
QUARTZO	0,0446	0,1929	0,0070	0,1164
CAOLINITA	3,2436	2,6599	2,2569	2,9992
SEPIOLITA	- 8,6952	- 6,4265	- 7,7560	- 5,6753
HEMATITA	6,6494	9,3736	9,2101	10,1737
GOETITA	0,8276	2,1850	2,1055	2,5897
FE(OH ₃)A	- 3,4559	- 2,1706	- 2,2143	- 1,6937
PIRITA	- 23,0998	- 30,0135	- 27,3481	- 34,7790
FeS	- 19,0957	- 22,5067	- 21,0472	- 25,1043
pCO ₂	- 1,6831	- 1,6293	- 1,5285	- 1,9839

Obs.: Os valores < 0 correspondem a insaturação

6.1.1 - Estabilidade da gipsita e anidrita em solução

Os valores de log Q/K, listados na tabela 6.1 para a gipsita, revelam a proximidade do equilíbrio, com tendência a precipitação do mineral.

No diagrama da figura 6.1 observa-se o campo de estabilidade da gipsita e anidrita de acordo com parâmetros estabelecidos por HELGESON (1978). Constata-se que a gipsita é menos solúvel, e que a solubilidade de ambos minerais decresce com aumento da temperatura, a partir de 20 °C.

Os produtos de atividade iônica das lixívias, calculados em função da salinidade em termos de conteúdo de íons Ca²⁺ e SO₄²⁻, situam-se entre os produtos de solubilidade dos referidos minerais. Nestas condições, as soluções

estão insaturadas com relação à anidrita e saturadas com relação a gipsita, o que levaria a solubilização do primeiro mineral e precipitação do segundo. De acordo com a simulação efetuada pelo programa PHREEQUE, as soluções apresentam concentrações muito próximas do equilíbrio com a gipsita, refletindo ligeira discrepância em relação aos dados termodinâmicos de HELGESON (1978).

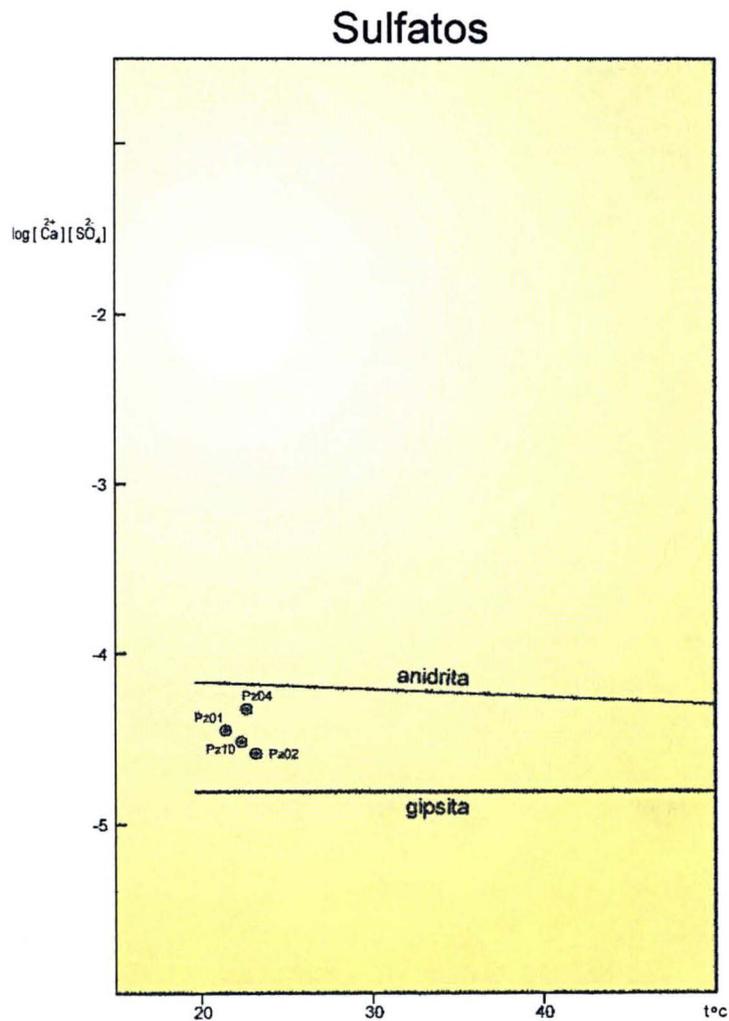


FIGURA 6.1
DIAGRAMA DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE
DA ANIDRITA E GIPSITA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

6.1.2 - Estabilidade da sílica em solução

A solubilidade da sílica é fortemente influenciada pela temperatura (FOURNIER & ROWE, 1966), esteja ela sob a forma de quartzo, calcedônia, tridimita, cristobalita ou amorfa. Com base em dados termodinâmicos de WALTHER & HELGESON (1977), a solubilidade do α quartzo a 25 °C e 1 bar de pressão é de (-3,999) m moles/Kg H₂O, e da sílica amorfa, que é a espécie silicosa mais solúvel, é de (-2,714) m moles/Kg H₂O.

Em valores de pH ácidos e próximos da neutralidade, como é o caso das águas consideradas, a solubilidade da sílica é pouco influenciada por este parâmetro, pois a formação de H₃SiO₄⁻ e H₄SiO₄ é insignificante.

As águas analisadas revelaram valores de log (H₄SiO₄) entre (-4,03) e (-3,83), em condições de saturação em relação ao equilíbrio com a sílica na forma de quartzo, e sub-saturação com as demais espécies, conforme ilustra o diagrama da figura 6.2. Excessão à solução coletada no poço PZ04, aparentemente insaturada em relação ao quartzo.

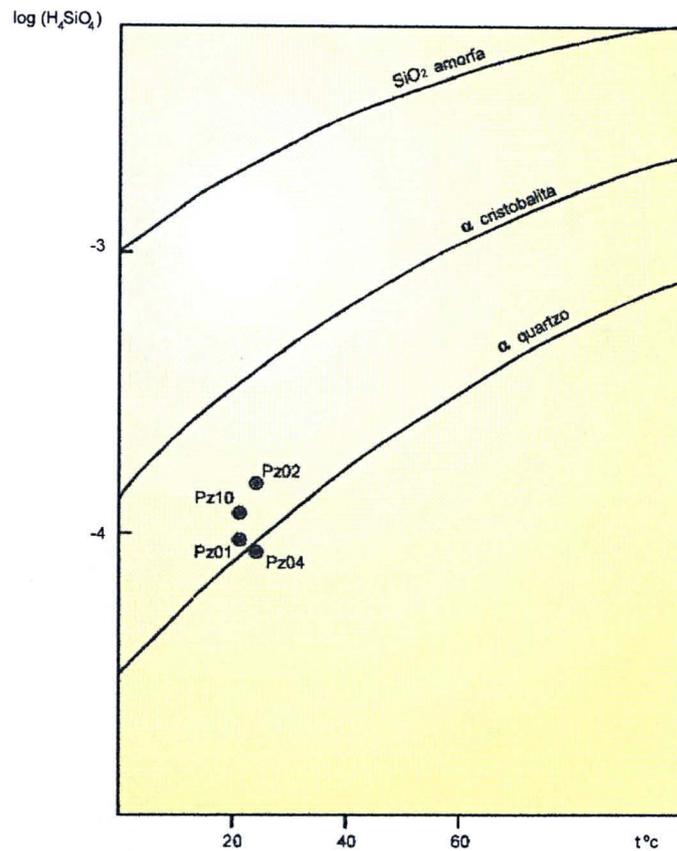


FIGURA 6.2

DIAGRAMA DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE DA SÍLICA
EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

As simulações efetuadas pelo programa PHREEQE, indicam, no entanto, ligeira insaturação a fase calcedônica, mas saturação em relação ao quartzo.

6.1.3 - Estabilidade da calcita e dolomita em solução

A solubilidade dos carbonatos é dependente das concentrações de HCO_3^- , H_2CO_3^* , CO_3^{2-} , H^+ e OH^- , além da temperatura. Ao contrário da maioria dos

minerais, a solubilidade da calcita e dolomita diminui com o aumento da temperatura.

As águas subterrâneas associadas aos calcários normalmente devem estar próximas da saturação com respeito a calcita, no entanto, imprecisões nas medidas de pH levam a cálculos incoerentes (HEM, 1970).

STUMM & MORGAN (1981), comentam que a falta de entendimento dos processos de precipitação da dolomita se reflete na discrepância dos produtos de solubilidade publicados por diferentes autores. Tais indefinições se devem a processos cinéticos, face ao alto grau de organização requerido pelo carbonato duplo. Águas subterrâneas em contato com calcários dolomíticos, na Flórida, apresentaram razão $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}] = 0,8 \pm 0,1$, sugerindo que as águas estejam em equilíbrio com a calcita e dolomita. As águas coletadas nos 4 poços piezométricos revelaram razão média de 0,24, evidenciando desequilíbrio com ambos minerais.

Os valores das atividades calculados pelo programa PHREEQE, revelam que as águas encontram-se em geral, insaturadas em relação aos carbonatos de cálcio e magnésio, indicando que não deverá haver precipitação dos mesmos.

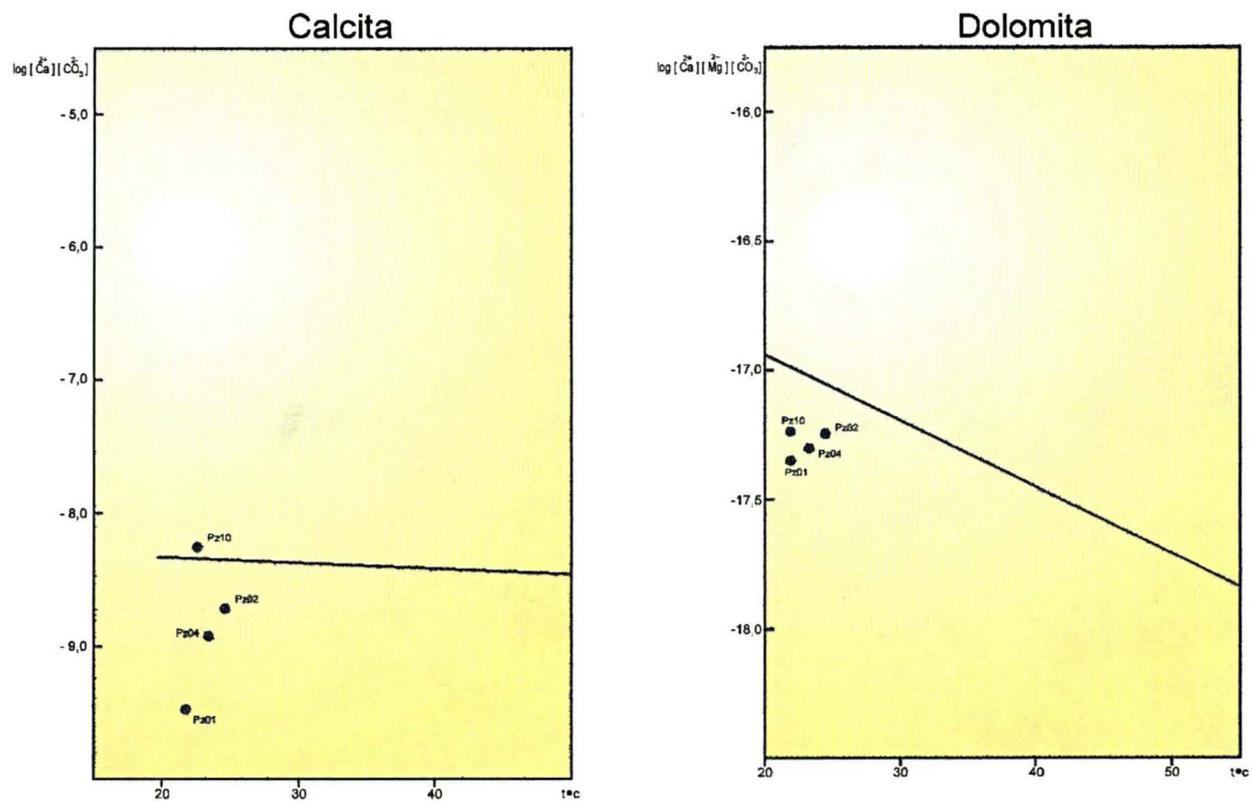


FIGURA 6.3

DIAGRAMAS DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE DA CALCITA E
DOLOMITA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

ZAMBERLAN & JENDREIECK (1982), em estudo realizado com as águas de drenagem da Mina UPI, também verificaram a tendência à dissolução do carbonato de cálcio, utilizando o cálculo do índice de LANGELIER, em função do pH, alcalinidade e a concentrações de cálcio e sólidos dissolvidos.

6.1.4 - Estabilidade dos Minerais Aluminosos dos Sistemas Si-Al- (K, Na, Ca) em solução

Os minerais aluminosos correspondem aos silicatos formadores de rochas como feldspatos, feldspatóides, micas, anfibólios, em hidróxidos, gibsita, em minerais de argila e outros.

Os sistemas Si-Al-(K, Na, Ca), podem ser avaliados utilizando diagramas de domínio de estabilidade dos minerais, elaborados com base nos equilíbrios de dissolução em reações aquosas entre os mesmos.

Foram elaborados os diagramas de estabilidade, para os sistemas de minerais alumino-silicatados de K, Na e Ca, em condições de 1bar de pressão e 25 °C, utilizando os dados padronizados, referentes às energia livres de formação (HELGESON et al., 1978). Os diagramas são elaborados plotando-se as retas correspondentes aos vários equilíbrios entre minerais, conforme ilustrado na figura 6.4.

Embora os equilíbrios sejam influenciados pelas variações de temperatura, os dados das análises das lixívias foram plotadas diretamente, devido a pequena variação com as condições padrões a que se referem os diagramas, 25 °C, uma vez que as temperaturas das soluções situam-se entre 22 e 24 °C.

Observa-se que as lixívias se enquadram no campo de estabilidade da Caulinita, na faixa de equilíbrio com o quartzo. Em relação ao grupo de minerais silicatados de potássio, observa-se o posicionamento entre os campos de estabilidade da muscovita e caulinita. As relações Log Q/K , listadas na tabela 6.1, confirmam a condições de estabilidade da caulinita.

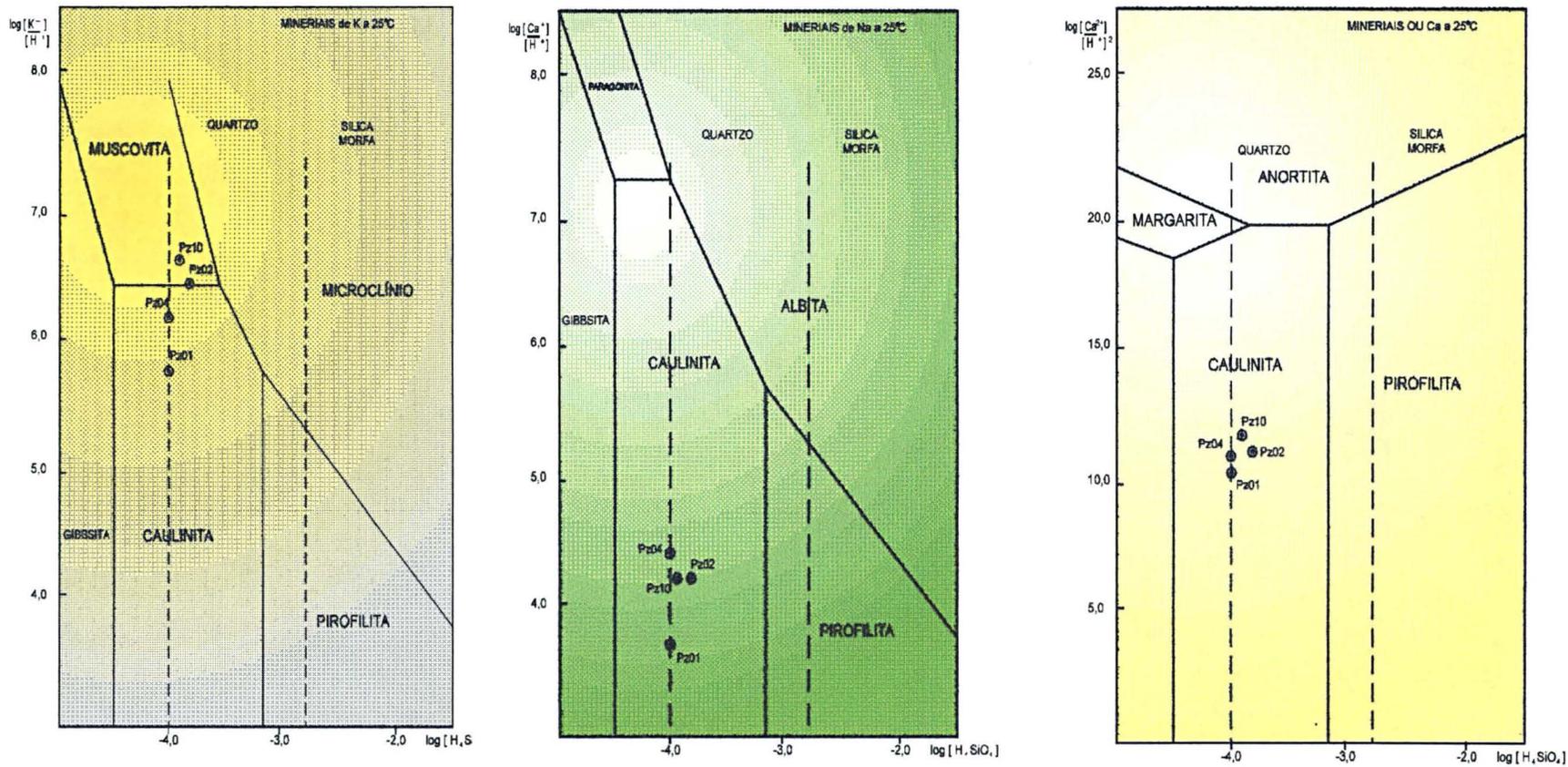


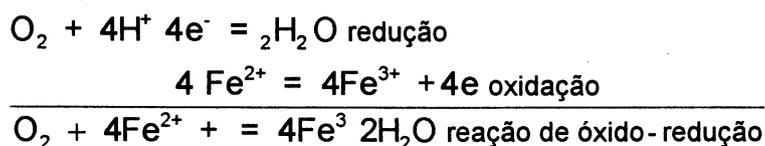
FIGURA 6.4

DIAGRAMAS DOS CAMPOS DE ESTABILIDADE PARA OS SISTEMAS DE MINERAIS ALUMINO-SILICATADOS DE K, Na e Ca, EM CONDIÇÕES DE 1 BAR DE PRESSÃO E 25 °C

6.2 - EQUILÍBRIO ELETROQUÍMICO - OXIDAÇÃO E REDUÇÃO

São reações nas quais ocorrem modificações do número de valência dos elementos participantes, com perda ou ganho de elétrons (HEM, 1970). Em uma oxidação, um elemento perde elétrons, e em uma redução, os ganha.

Como não existem elétrons livres, toda oxidação é acompanhada por uma redução, e vice-versa, como exemplificado por STUMM & MORGAN (1981):



* o símbolo e^- representa o elétron, ou unidade negativa.

Da mesma maneira como podemos medir a tendência relativa de uma solução em receber ou transferir prótons, através do pH, foi definido um parâmetro para estimar a atividade elétrica ou potencial de óxido-redução no equilíbrio, E_h , que mede a tendência relativa de uma solução em aceitar ou transferir elétrons, expresso pela equação de NERNST:

$$E_h = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{oxidado}]}{[\text{reduzido}]}$$

Onde:

R = constante universal dos gases;

T = temperatura em graus kelvin;

n = número de elétrons;

F = constante de Faraday.

Somente alguns elementos como C, N, O, S, Fe e Mn predominam em processos de oxido-redução aquática (STUMM & MORGAN, 1981). A estabilidade em solução pode ser interpretada através de representações gráficas em diagramas pH-Eh.

As variações que mais influenciam na solubilidade do ferro incluem pH e Eh, o conteúdo de dióxido de carbono dissolvido e as espécies de enxofre (HEM, 1970).

O diagrama de campos de estabilidade, da figura 6.5, foi elaborado em função dos valores de pH e Eh, considerando valores fixos da atividade do ferro dissolvido, dióxido de carbono e espécies de enxofre.

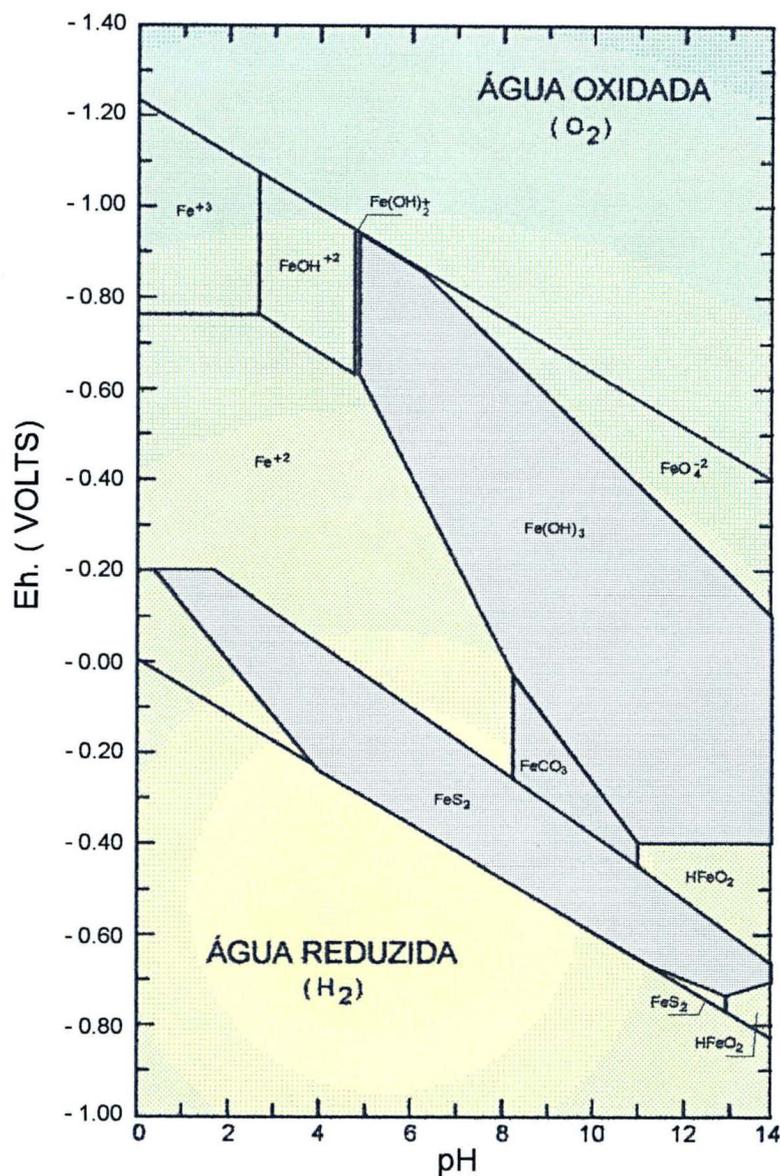


FIGURA 6.5

CAMPOS DE ESTABILIDADE PARA SÓLIDOS E FORMAS DISSOLVIDAS DE FERRO, EM FUNÇÃO DO pH e Eh a 25 °C e 1 ATMOSFERA DE PRESSÃO. ATIVIDADE DAS ESPÉCIES DE ENXOFRE DE 96 mg/l COMO SO_4^{2-} , ESPÉCIES DE DIÓXIDO DE CARBONO, 1.000 mg/l COMO HCO_3^- , E FERRO DISSOLVIDO DE 0,0056 mg/l

Embora o diagrama da figura 6.5, seja restrito para as referidas condições, estudos efetuados por HEM (1970) demonstram que o ferro é relativamente solúvel para pH baixos, na região entre as condições fortemente redutoras, em ampla faixa de pH, correspondendo ao campo de estabilidade da pirita, e as condições de oxidação moderada com pH acima de 5, correspondente ao campo de estabilidade de hidróxido férrico, e também da goetita e hematita.

As relações Log Q/K calculadas pelo programa PHREEQE indicam condições de estabilidade ou supersaturação das águas subterrâneas da Mina UPI em relação à hematita e goetita, e forte instabilidade para os minerais de enxofre, pirita e pirrotita.

Dentro das variações comuns de pH das águas naturais (pH 5-9), que corresponde ao pH das lixívias, a manutenção de um Eh abaixo de 0,20 e acima de -0,10 volt, consideráveis concentrações de ferro ferroso podem ser mantidas em equilíbrio.

Embora não tenham sido efetuadas leituras de campo, é de se supor que as condições de Eh na zona saturada de água das áreas reabilitadas reflitam a depleção do oxigênio dissolvido. As águas de recarga do aquífero freático, geralmente oxigenadas, promovem a oxidação da pirita do xisto retornado, consumindo o oxigênio das águas circulantes. Quando as águas subterrâneas atingem a superfície do terreno, na forma de fontes, observa-se a imediata precipitação dos hidróxidos de ferro, formando flóculos de colorações marrom-avermelhada que se acumulam por gravidade formando espessas camadas abaixo da lâmina d'água cristalina.

A estabilidade do ferro em solução, muitas vezes é controlada pela presença de matéria orgânica. Assim como outros cátions polivalentes, o ferro tem o potencial de formar ligações coordenadas com moléculas orgânicas, que será considerado nas determinações analíticas, embora não esteja na forma iônica.

6.3 - CONCLUSÕES

Constata-se que as águas subterrâneas ainda apresentam potencial para dissolução de algumas substâncias minerais, embora contenham elevada carga de substâncias dissolvidas. Foi verificada insaturação com relação aos carbonatos de cálcio e magnésio, anidrita, sílica como calcedônia, caulinita e muscovita. Nas condições verificadas, constata-se a tendência à dissolução destes minerais, embora os produtos de solubilidade calculados estejam próximos ao equilíbrio.

Condições de supersaturação foram constatadas com relação à gipsita e à sílica na forma de quartzo, que apresentam tendência à sua formação em decorrência dos processos de precipitação.

A estabilidade de compostos de ferro está condicionada à presença ou não de oxigênio. Foi verificado a presença de Fe^{++} dissolvido na zona saturada do perfil da área reabilitada, no entanto, a medida em que afloram à superfície do terreno as águas são francamente oxidadas a Fe^{+++} e precipitadas na forma de hidróxidos.

As condições de equilíbrio mineral x solução, verificadas para as lixívias, sugerem alternativas para tratamento. Apenas com a aeração, poderiam ser abatidas as cargas de ferro dissolvido. Os maiores constituintes das lixívias são macronutrientes essenciais ao desenvolvimento das plantas, como o cálcio, magnésio, enxofre e ferro, o que sugere a utilização de sistemas biológicos como alternativa de tratamento das águas. Por outro lado, a produção de matéria or-

gênica auxilia na fixação de elementos nos solos e nas águas, controlando a solubilidade dos mesmos.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Considerando-se as limitações do presente estudo, pode-se concluir que a área reabilitada da Mina UPI, apresenta constituições dentro da normalidade para os componentes das várias esferas envolvidas, ou sejam, os solos, as litologias e as plantas. As águas subterrâneas que passam a constituir o lençol freático em áreas reabilitadas apresentam elevada carga de sais dissolvidos inviabilizando a utilização das mesmas sem tratamento.

Ressalta-se que o estudo baseado nos princípios e conceitos da Geoquímica das Paisagens conduz a uma forma organizada de análise e síntese de dados ambientais, contemplando os vários constituintes das áreas reabilitadas e suas interações.

Um dos objetivos do presente estudo foi elaborar uma proposta de organização do conhecimento relativo aos aspectos ambientais, além de identificar as necessidades de aquisição de conhecimento através de investigações futuras, no que diz respeito à caracterização e avaliação dos ambientes estabelecidos nas áreas reabilitadas na mineração do xisto.

Como forma de gerenciamento ambiental, sugere-se que a abordagem seja efetuada em termos dos três tipos elementares das paisagens que compõem as áreas reabilitadas e englobam os ecossistemas implantados. Distingue-se as paisagens eluviais, aquais e supra-aquais, classificadas em função de suas

características peculiares, impostas pela posição relativa do nível d'água. Em cada paisagem podem ser caracterizados os elementos da atmosfera, pedosfera, litosfera, hidrosfera, tecnosfera e a biosfera, desenvolvida na interface das referidas esferas, que juntas governam a migração dos elementos nas paisagens.

O organograma da figura 7.1, ilustra a aplicação da abordagem proposta, utilizando como exemplo a avaliação ambiental das paisagens eluviais, mas que também se aplica, com as devidas adaptações, ao caso das paisagens aquais ou supra-aquais.

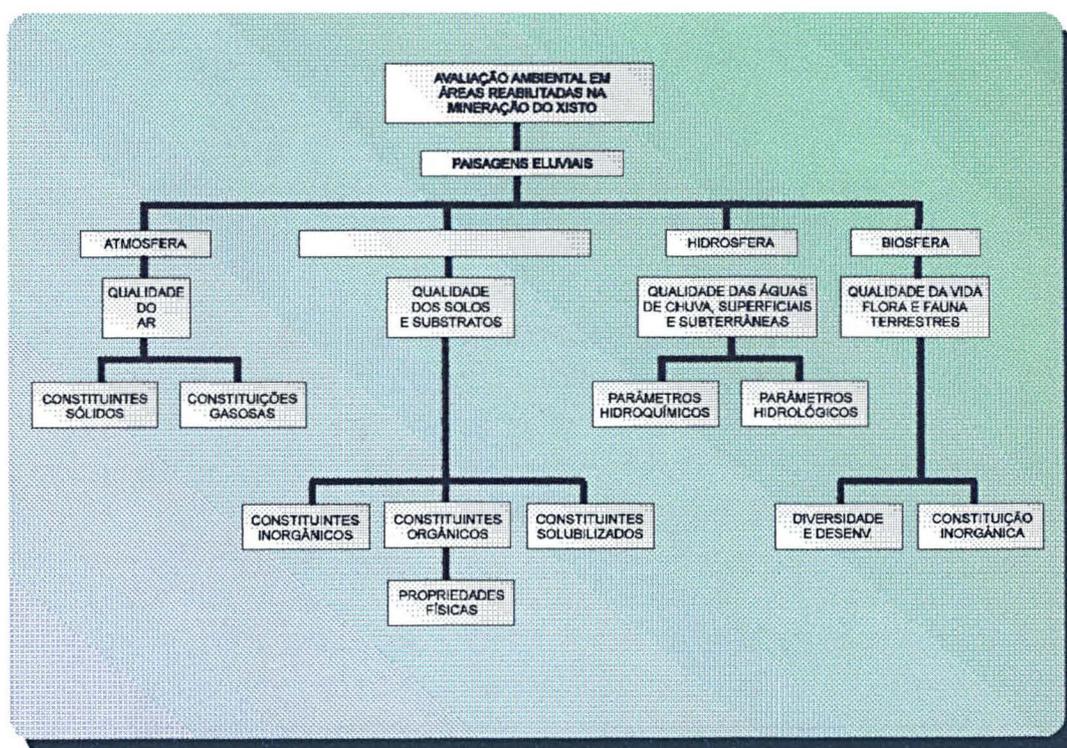


FIGURA 7.1

ORGANOGRAMA DOS ELEMENTOS ENVOLVIDOS NA AVALIAÇÃO AMBIENTAL DAS PAISAGENS ELUVIAIS

A caracterização dos elementos constituintes das várias esferas envolvidas, visando a avaliação da qualidade ambiental nas áreas reabilitadas, pressupõe o conhecimento dos ambientes naturais da região. Aspecto este, considerado fundamental para efeitos comparativos de estabelecimento da magnitude dos impactos ambientais, decorrentes das atividades de minerações e industrialização do xisto. Como foi verificada a inexistência de informações suficientes para caracterização destes ambientes naturais, as pesquisas futuras deverão, necessariamente, contemplar a avaliação de ambientes similares, com e sem a influência da mineração.

Os resultados preliminares, ora obtidos, indicam a necessidade da caracterização dos constituintes atmosféricos, quer seja na forma de partículas sedimentáveis, aerodispersóides ou ocorrência de compostos gasosos. Para efeitos práticos, poderá ser efetuada indiretamente, através do monitoramento da qualidade das águas de chuva. Para tanto, torna-se necessária a implantação de uma rede de coletores posicionados em função das direções de vento predominantes e da localização relativa às fontes emissoras, de forma a permitir uma caracterização representativa da qualidade das águas de chuva na área de influência do projeto e região.

Com relação aos solos, além da carência de informações, foram constatadas discrepâncias entre os poucos dados disponíveis, a respeito dos elementos-traço. Verifica-se que os solos da região são, em geral, ácidos, o que facilita a disponibilização de alguns metais pesados verificados em níveis elevados nos solos analisados, como é o caso do chumbo, cádmio e cromo. Faz-se necessário o

desenvolvimento de um estudo sistemático, envolvendo todas as classes de solo identificados na região de ocorrência dos sedimentos da Formação Irati e Serra Alta, bem como da vegetação que se desenvolve sobre os mesmos. Por outro lado, a caracterização dos constituintes orgânicos, em termos de substâncias húmicas poderá fornecer informações importantes quanto à ciclagem e incorporação de substâncias pela vegetação. O estudo poderá ser estendido aos sedimentos de fundo dos lagos formados em cavas de minerações.

A questão do reconhecimento e caracterização dos componentes da biosfera, que permite uma avaliação da qualidade da vida nos ambientes, exige investigações envolvendo os aspectos micro e microbiológicos. Neste caso, sugere-se que os estudos sejam conduzidos em apenas duas linhas básicas: distinguindo-se os ambientes aquáticos, que envolvem as paisagens aquais; e supra-aquais, e os ambientes eluviais. Deverão ser priorizados estudos relativos aos organismos de ocorrência nos ambientes aquáticos, em especial aos macrófitos de regeneração natural nos corpos d'água formados em áreas reabilitadas. Estes revelam capacidade de adaptação a condições de elevada salinidade das águas e, em alguns casos, de baixo pH, além do potencial de depuração e a consequente melhoria da qualidade das águas. Embora se disponha de razoável conhecimento a respeito dos componentes da fauna e flora da região e áreas reabilitadas, pouco se conhece a respeito da constituição dos mesmos. Sugere-se a realização de estudos que contemplem desde os organismos bentônicos, se existentes nos lagos, até os vegetais superiores de ocorrência natural e induzidos.

O conhecimento dos aspectos relativos à hidrosfera deverão envolver as águas de chuva, já mencionadas, as águas superficiais e as águas subterrâneas. Foi evidenciada a necessidade de obtenção de parâmetros hidráulicos e hidroquímicos que auxiliem na compreensão da dinâmica das águas nas paisagens. Neste sentido, sugere-se a realização de um estudo abrangente, envolvendo os elementos das paisagens eluviais e os ambientes aquáticos.

Com relação ao monitoramento das águas subterrâneas, será necessária a readequação da rede de poços piezométricos, visando a melhor distribuição espacial, incluindo os terrenos naturais. Sugere-se aperfeiçoamento das coletas de amostras para análises químicas, com auxílio de uma bomba submersa de pequeno diâmetro, visando agilizar as coletas e, principalmente, obter amostras representativas da qualidade das águas contidas no aquífero restabelecido, evitando a amostragem da água 'parada' no entorno do poço. Os constituintes orgânicos das águas subterrâneas foram avaliados apenas em termos de fenóis e nitrogenados. Os estudos futuros deverão prever a realização de análises de outros compostos orgânicos como benzeno, tolueno e xileno, que representam potencial de toxidez.

Por fim, ressalta-se que o estágio atual das pesquisas e as proposições para continuidade dos estudos aqui sugeridos, vão além do cumprimento das obrigações estabelecidas pela legislação ambiental vigente. Refletem a preocupação da PETROBRAS em assumir posições pró-ativas frente às questões ambientais, contribuindo para viabilização de pesquisas de estreitamento das relações entre as universidades e a empresa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR-10005 - Lixiviação de Resíduos. 1987.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR-10006 - Solubilização de Resíduos. 1987.
- DOS ANJOS, A. Estudo do Calcário da Formação Irati - São Mateus do Sul, PR - Como corretivo de acidez do solo. Curitiba: UFPR, 1991. 128 p. Dissertação de Mestrado.
- DOS ANJOS, A. R. M. Influência dos resíduos da mineração do xisto no crescimento e na composição química da areia preta. Curitiba: UFPR, 1993. 159p. Dissertação de Mestrado.
- ASTM. Index to the power diffraction file. 1. ed. Philadelphia, 1965. 581 p.
- BETHEA, R. M. et al. Mechanisms of leaching from in situ retorted oil shale. Report 1981, DOE/ET/13084-T1; Order no. DE83002551.
- BHATTACHARYYA, D.; SILER, J. L.; MARBERRY, M.; SCHRODT, J. T. Effect of retorting conditions and pore structure on the leachability of processed Eastern Oil Shale. Presented at the AICHE 1984 Annual Meeting, San Francisco, 11/25-30/84.
- BITTENCOURT, A. V. L. Transporte de sólidos na bacia hidrográfica do Rio Ivaí. Curitiba: Boletim Paranaense de Geociências, n. 35, 1982.
- BRITEZ, R. M. et al. Deposição estacional de serrapilheira e macronutrientes em uma floresta de araucária, São Mateus do Sul, Paraná. In: 2º Congresso Nacional sobre Essências Nativas. Anais. São Paulo, 1992.
- CARROLL, D. Rainwater as a chemical agent of geologic process - a review. Washington: Geological Survey Water-Supply Paper. 1535-6, United States Printing Office, 1962.
- CHEN, Y.; AVIAD T. Effects of humic substances on Plant Growth. In: MACCARTHY, P. et al. (Ed.) Substances in soil and crops: select readings. Madison, Wisconsin: American Society of Agronomy, Inc., 1990.
- COELHO, F. S.; VERLENGIA, F. Fertilidade do solo. Campinas: Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, 2. ed. 1973. 384p.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Water pollution potential of spent oil shale residues. Fort Collins: Colorado State University, 1971.

- ESMAILI, E.; RUNNELLS, D. D. Interaction of Tosco II leachate with the weathered Uinta Formation in the Peceance Creek Basin, Colorado. Presented at the 15 th Oil Shale Symposium, Golden, Colorado, 28-30 Apr. 1982.
- FARIAS, G. L.; LIMA, M. C. Coletânea de legislação ambiental federal e estadual. Curitiba. Secretaria de Estado do Desenvolvimento Urbano e do Meio Ambiente, 1990. p. 536.
- FEERER, J. L. Leachate generation and transport in retorted oil shale. Ann Arbor, Mich: University Microfilms International, 1986. Dissertation - Doctor of University of Colorado at Boulder.
- FERREIRA JUNIOR, T.; PORTO ALEGRE, H. K. Notas preliminares sobre a composição química e mineralógica das Formações Serra Alta e Irati. São Mateus do Sul, PR: PETROBRÁS, SIX, 1984.
- FONSECA, M. C. Estudo da pozolanicidade do xisto pirolizado. Rio de Janeiro: UFRJ, 1983. Tese - Mestrado - 1983. COPPE/UFRJ. Programa de Mestrado em Engenharia Química.
- FONSECA, M. V. A. Estudo da lixiviação ácida do resíduo de retortagem do xisto. Rio de Janeiro: UFRJ, 1983. Tese de Mestrado - 1983. COPPE/UFRJ. Programa de Mestrado em Engenharia Química.
- FORTESCUE, J. A. Environmental Geochemistry: a holistic approach. New York: Springer-Verlag, 1980. 347p.
- FOURNIER, R. O.; ROWE, J. J. Estimation of underground temperatures from the silica content of waters from hot springs and wet steam wells. Amer. J. Sic., 264. 1966. p. 685-697.
- FUJITA, E. G. L. Dados meteorológicos de São Mateus do Sul-PR. Curitiba: PETROBRÁS, SIX, 1978.
- FRITZ, B. Etude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions. Application à la géochimie des altérations et des eaux continentales. Thèse Doct. Ing. Strasbourg et sci. Géol., Mém, 41, 1975. 152p.
- GAC, J. Y. Géochimie du Bassin du Lac Tchad. Bilan de l'altération, de l'érosion et de la sédimentation. Thèse Sci. Strasbourg, 123, 1979. 251 p.
- GARCIA, B. et al. Humic and fulvic acid characterization in sediments from a contaminated tropical river. Chemical Geology, 118 (1-4): 271-287, 1994.
- GIBBS, R. J. Water chemistry of the Amazon River. Geochimica et Cosmochemica Acta. 1972. 36, 1061-1066.

- GOMES, R. C. et al. Elemental functional group infrared spectroscopic analysis of actinomycetes melanin from Brazilian soils: biology and fertility of soils. New York: Springer-Verlag, 1994. (submetido)
- GROSSI SAD, J. H. Rochas oleígenas da Formação Irati, Papanduva, Santa Catarina, Primeira etapa, Belo Horizonte: GEOSOL, 1977. v.1.
- GROSSI SAD, J. H.; SARAIVA, N. T. A.; PINTO, C. P. Rochas oleígenas da Formação Irati, área da usina industrial, Paraná. Relatório Final. Belo Horizonte: GEOSOL, 1984, v. 1.
- HELGESON, H.; DELANY J. M.; NESBITT, H. W.; BIRD, D. K. Summary and critique of the thermodynamic properties of the rock forming minerals. Amer. J. Sci., 278-A, 1978. p. 229.
- HEM, J. D. Study and interpretation of the chemical characteristics of Natural Water. Geological Survey Water-Supply Paper 1473. United States Government Printing Office, Washington, 1970.
- HUC, A. V. Origin and formation of organic matter in recent sediments and its relation to kerogen. In: DURAND, B (Ed). Kerogen insoluble organic matter from sedimentary rocks. Paris: Ed. Fechnip, 1980. p. 445.
- JACKSON, L. P.; JACKSON, K. F. The co-disposal of retorted shale and process waters: effect on shale leachate composition. Presented at the 15 th Oil Shale Symposium, Golden, Colorado, 28-30 apr. 1982.
- JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS. Selected powder diffraction data for minerals; search manual. Philadelphia, 1974. 262p.
- JONES, D. R.; CHAPMAN, B. M.; JUNG, R. F. Column leaching of unretorted and retorted oil shales and claystone from the Rundle deposit, water leaching. Water Res. CSIRO Div. Coal Energy Technol., 24 (2): 131-141, 1990.
- JONES, D. R.; CHAPMAN, B. M.; JUNG, R. F. Experimental and computer modelling studies of acid leaching of Rundle Oil Shale. Water Res. CSIRO. Div. Coal Energy Technol, 26 (2), 1992.
- KÖEGEL-KNABNER, I. et al. Fate at plant components during biodegradation on humification in forest soils: evidence from structural characterization of individual biomacromolecules. In: WILSON, W. S. (Ed.) Advances in soil organic matter research: the impact on agriculture & the environment. Cambridge, Royal Society of Chemistry, 1991.
- KOPPENAAL, D. W.; KRVSPE, R. R.; ROBL, T. L.; CISLER, K. The examination of Eastern oil shale disposal problems: the Hope Creek Field Study. Presented at the Eastern Oil Shale Symposium, Lexington, Kentucky, Nov. 26-28, 1984.

- KROL, A. A. et al. Batch and column studies of the leaching of major inorganics from spent Rundle Oil Shale. Environmental Technology Letters, 9:1073-1088, 1988.
- LAPA, R. P. Ensaio de permeabilidade "in situ". São Mateus do Sul: PETROBRÁS, SIX, 1981.
- LINDSAY, W. Chemical equilibria in soil. New York: J. Wiley, 1979, 449 p.
- LOGAN, J. Interpretação de análises químicas de águas. Recife: Martins Lemos, 1965.
- LUCCHESI, L. A. C. Influência de sucessões de culturas forrageiras e adubações sobre a recuperação de algumas características de um solo degradado pela mineração do xisto e sobre a sua mesofauna edáfica (Acari e Collembola). Curitiba: UFPR, 1988. 252p. Dissertação de Mestrado.
- MALCOLM, R. L. Variations between humic substances isolated from soils, stream waters, and groundwaters as revealed by ¹³C-NMR spectroscopy. In: MAC CARTHY, P. et al. (Ed). Substances in Soil and Crop Sciences: Select readings. Madison, Wisconsin: American Society of Agronomy, Inc., 1990.
- MARGHEIM, G. A. Water pollution from spent shale. Ann Arbor Mich: University Microfilms International, 1975. Dissertation - Doctor of Philosophy - Colorado State University.
- MATHIEU, P. H.; MONNET, C. Physico-chimie des eaux de pluie en savane et sous forêt en milieu tropical. France: Cash. ORSTOM, Sér. Géol., 1971, III, 2, 93-114.
- MONTOYA, L. J.; MASCHIO, L. M. de A. Avaliação da eficiência da bracatinga (Mimosa scabrella beth) na recuperação de solos degradados. Colombo, PR: Centro Nacional de Pesquisa de Florestas, CNP Florestas/EMBRAPA, 1993. (no prelo)
- NAZARETH, V. A. A laboratory column leach test for oil shale solid wastes. Ann Arbor, Mich: University Microfilms International, 1984. Dissertation - Doctor of Colorado State University.
- OLIVEIRA, J. B. et al. Classes gerais de solos do Brasil: guia auxiliar para seu reconhecimento. Jaboticabal, SP: FUNEP, 1992.
- PAIM, S.; LINHARES, L. F.; MANGRICH, A. S.; MARTIN, J. P. Characterization of fungal melanines at soil humic acids by chemical analysis and infrared spectroscopy. Biology and fertility of soil, 10: 72-76, 1990.

- PARKHURST, D. L.; PLUMMER, N. L.; THORNSTENSON, D. C.; PHREEQE - A computer program for geochemical calculations. U. S. Geological Survey Water-Resources Investigations 80-96, 1980, 210p.
- PATTERSON, J. H. et al. Mineral reactions in the processing of Australian Tertiary oil shales. Fuel, 69: 1119-1123, 1990.
- PETERSON, E. J.; WAGNER, P. Some chemical and mineralogical considerations important for understanding leachate chemistry. Presented at the 15th Oil Shale Symposium, Golden, Colorado, 28-30 Apr. 1982. Proc.: 516-28.
- PINTO, N. L. S., et al. Hidrologia Básica. São Paulo: Edgard Blücher, 1976.
- PINTO, N. L. S. Permeabilidade de rejeitos - Investigação de campo. DMX-0281 de 15 de junho de 1981. São Mateus do Sul: PETROBRAS, SIX, 1981.
- POGGIANI, F.; MONTEIRO, C. Efeito da implantação de maciços florestais puros na reabilitação de solo degradado pela mineração de xisto betuminoso. In: 6º CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, Anais. Campos do Jordão, SP, 1990.
- PORTO ALEGRE, H. K.; SILVA, L.; MANGRICH, A. S. Ácidos húmicos como indicadores de poluição ambiental na área de mineração do xisto em São Mateus do Sul - PR - Brasil. In: 7º SIMPÓSIO NACIONAL DE QUÍMICA INORGÂNICA, Anais. Caxambu, MG, 1994.
- PREVEDELLO, B. M. S. (coord.). Quantificação de metais pesados em solos e plantas: relatório final. Curitiba: FUPEF/PETROBRAS, 1989.
- RAMIREZ, W. F. et al. Porous media properties leaching capacity and transport properties of soluble pollutants from spent oil shales. Presented at the 15th Colorado School of Mines Oil Shale Symposium, Golden, Colorado, 28-50 Apr. 1982. Proc.: 545-58.
- RASHID, M. A. Geochemistry of marine humic compounds. New York: Springer Verlag, 1985.
- REDDY, K. J.; LINDSAY, W. L. Availability and plant uptake of trace elements from recarbonated shale. J. Environ: Qual., Madison, v. 16, n. 2, p. 168-171, 1987.
- REDENT, E. F.; MOUNT, C. B.; RUZZO, W. J. Vegetation composition and production as affected by soil thickness over retorted oil shale. Reclam. & Reveg. Res. Amsterdam, v. 1, n. 2, p. 109-122, 1982.
- REPUBLIC OF ESTONIA. National Report of Estonia to UNCED 1992. Tallinn: Ministry of the Environment, 1992.

- ROBL, T. L.; OBLEY, J.; THOMAS, G.; JONES, W.; SHIRAV, M. Elemental release characteristics of Eastern oil shales: comparison of field and laboratory results. Presented at the 1986 Eastern Oil Shale Symposium, Lexington, Kentucky, nov. 19-21, 1986.
- ROSA FILHO, E. F; BONACIM, E. Diagnóstico da situação e proposta para solução de abastecimento de água da população lindeira à mineração de xisto em São Mateus do Sul - PR. Curitiba: UFPR, 1993.
- SAAR, R. A.; WEBER, J. H. Fulvic acid modifier of metal-ion chemistry. Environmental Science Technology. 16 (10), 1982.
- SANTOS, A. Ácido húmico e ácido fúlvico no sedimento de dois lagos da amazônia central (Lago Caiqué e Lago Jauretinga). Universidade Federal de São Carlos, 1978. p. 137. Tese de Mestrado.
- SANTOS FILHO, A. C.; LAPA, R. P.; ZANUTTO, B. M. Combustão espontânea do xisto retornado. São Mateus do Sul: PETROBRAS, SIX, 1981.
- SCHNITZER, M.; GUPTA, V. C. Determination of acidity in soil organic matter. New York: Springer Verlag, 1965.
- SCHNITZER, M. Methods of soil analysis: Part 2 organic matter characterization, chemical and microbiological properties. 2. ed. Madison, Wisconsin: American Society of Agronomy, 1982.
- SHIRAV, M.; ROBL, T.L. Laboratory simulation of natural leaching processes of Eastern USA oil shale. Environmental Geology 22:88-94, 1993.
- SKALSKI JR, J. Desenvolvimento do sistema radicial de *Acácia mearnsii* em terreno recomposto após a mineração do xisto pela PETROBRÁS, em São Mateus do Sul, no Brasil meridional. In: I SIMPÓSIO SUL-AMERICANO E II SIMPÓSIO NACIONAL RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS. Anais. Foz do Iguaçu, PR, 1994.
- SORINI, S.S.; DONOVAN, R.C. EPA, ASTM, and leaching of processed oil shale a comparative study. Presented at the 19th. Colorado School of Mines, Res. Inst. Dep. Energy Oil Shale Symposium, Golden, Colorado, 1986. Proc.: 229-40.
- SOUZA, M. L. P. et al. Levantamento de solos e aptidão das áreas de mineração - Blocos I, II e III (1.700 ha) da PETROBRÁS - São Mateus do Sul - Paraná. Curitiba: FUPEF, 1988. 137p.
- STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. Washington: 17a ed. 1989.

- STARK, J. M.; REDENTE, E. F. Plant uptake and cycling of trace elements on retorted oil shale disposal piles. J. Environ. Qual., Madison, v. 19, p. 495-501, July/Sept. 1990.
- STEELE, T. D.; KUNKEL, J. R. A comparison of individual project-related water-quality impacts of processed-shale disposal, Northwestern Colorado. Presented at the 19th Colo. School of Mines - West. Res. Inst. Dep. Energy Oil Shale Symposium, Golden, Colo., 4/21-22/86.
- STEELIR, C. Humates and other natural organic substance in the aquatic environmental. J. Chem. Ed. 54 (10): 599, 1977.
- STUMM, W., MORGAN, J. J. Aquatic Chemistry - An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters. New York: John Wiley & Sons, 1981.
- TECPAR - INSTITUTO DE TECNOLOGIA DO PARANÁ - Sistema de Garantia da Qualidade. Curitiba, vol. 7, 1990
- THE PACE CONSULTANTS INC. Synthetic fuels report: oil shal-coal-oil sands-natural gas, 30 (4), Dec. 1993.
- TIAN, J.; EHMANN, W. D. Elemental Release from Kentucky raw and retorted shales by leaching. Presented at the Eastern Oil Shale Symposium, Lexington, Kentucky, nov. 26-28, 1984.
- UDLUFT, P. Hidrogeochemistry. Germany: Universitat Wurzburg, Geologisches Institut, 1983.
- UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. BIBLIOTECA CENTRAL. Normas para apresentação de trabalhos. Universidade Federal do Paraná, Biblioteca Central - Curitiba: Ed. da UFPR, 1994. 8v. :ii.
- VILELA, S. M.; MATOS, A. Hidrologia Aplicada. São Paulo, Mc Graw-Hill do Brasil, 1975.
- WALTHER, J. V.; HELGESON, H. C. Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polimorphs at high pressure and temperatures. Amer. J. Sci., 277p., 1977. 1315-1351.
- WEAVER, G. D. Environmental hazards of oil shale development. Ann Arbor, Mich: University Microfilms International, 1973. Dissertation - Doctor of The Johns Hopkins University.
- ZAMBERLAN, E.; FARIAS, V. S. Qualidade dos efluentes hídricos e ar atmosférico da UPI em 1986. São Mateus do Sul: PETROBRÁS/SIX, 1987.

ZAMBERLAN, E. Lixiviação de xisto retornado em bancada e escala piloto. São Mateus do Sul, PR: PETROBRÁS, SIX, 1979.

ZAMBERLAN, E. Lixiviação de xisto retornado na mina da UPI. São Mateus do Sul, PR: PETROBRÁS, SIX, 1980.

ZAMBERLAN, E. Lixiviação de xisto cru. São Mateus do Sul, PR: PETROBRÁS, SIX, 1981.

ZAMBERLAN, E.; JENDREIECK, L. C. Estudo de pontos possíveis de lançamento da água de drenagem da mina do Módulo Industrial e tratamento necessário. São Mateus do Sul, PR: PETROBRÁS, SIX, 1982.

ZAMBERLAN, E.; JENDREIECK, L. C. Estudo de lixiviação dos rejeitos sólidos a serem produzidos no Módulo Industrial. São Mateus do Sul, PR: PETROBRÁS, SIX, 1984 a.

ZAMBERLAN, E.; JENDREIECK, L. C. Ocorrência de águas ácidas na mina experimental da UPI. São Mateus do Sul, PR: PETROBRÁS, SIX, 1984 b.

ZAMBERLAN, E., & VIANA, R. A. Reabilitação de área minerada de xisto. Boletim Técnico PETROBRÁS, 31 (1): 53-57, 1988.