



**VITOR GOULART HENRIQUE LEITE**

**Avaliação e caracterização da contaminação da área recuperada de Belluno-IV, Siderópolis, Santa Catarina.**

Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2019.

VITOR GOULART HENRIQUE LEITE

**Avaliação e caracterização da contaminação da área recuperada de Belluno-IV, Siderópolis, Santa Catarina.**

Monografia apresentada à  
Universidade Federal do Rio  
Grande do Sul como parte das  
exigências para a obtenção do título  
de Bacharel em Geologia

Orientador: Profa. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki  
Supervisor: Prof. Msc. Marlon Colombo Hoelzel

Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2019

## CIP - Catalogação na Publicação

Leite, Vitor Goulart Henrique

Avaliação e caracterização da contaminação da área recuperada de Belluno-IV, Siderópolis, Santa Catarina / Vitor Goulart Henrique Leite. -- 2019.

77 f.

Orientadora: Ana Maria Pimentel Mizusaki.

Coorientador: Marlon Colombo Hoelzel.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Curso de Geologia, Porto Alegre, BR-RS, 2019.

1. Drenagem Ácida de Mina (DAM). 2. Geoquímica Ambiental. 3. Avaliação de Contaminação. 4. Avaliação de Recuperação Ambiental. 5. Contaminação por Mineração. I. Mizusaki, Ana Maria Pimentel, orient. II. Hoelzel, Marlon Colombo, coorient. III. Título.

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Instituto de Geociências**  
**Departamento de Mineralogia e Petrologia**  
**Curso de Graduação em Geologia**

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova o Trabalho de Conclusão de Curso intitulado “**Avaliação e caracterização da contaminação da área recuperada de Belluno-IV, Siderópolis, Santa Catarina**”, elaborado por “**Vitor Goulart Henrique Leite**”, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia

**Comissão Examinadora:**

---

Prof. Dr. Ricardo Baitelli

---

Profa. Dra. Taís Freitas da Silva

---

Profa. Dra. Franciéle Schwanck Carlos

Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2019.

***“Metaphors failed him, then. He had gone beyond the world of metaphor and simile in to the place of things that are, and it was changing him.”***

-Neil Gaiman, Neverwhere.

Primeiramente agradeço a minha orientadora Ana pelos ensinamentos, pela paciência e por me guiar através do vale do desconhecimento acadêmico, estando sempre disponível para esclarecer minhas dúvidas. Também agradeço a meu supervisor Marlon, sempre de prontidão para enviar os dados necessários e corrigindo incertezas sobre a área de estudo.

Agradeço a minha família, especialmente minha companheira Belcris, pelo apoio, incentivo e por ser o farol do meu barquinho sem rumo em um mar escuro e cheio de incertezas. A minha mãe Janaína, por me ensinar a ser resiliente e obter prazer e alegria no mundo leitura e do conhecimento, e meu pai Claudécio, por me proporcionar o privilégio de poder estudar, sempre transmitindo valores morais sobre integridade, respeito e esforço.

Não poderia esquecer de meus amigos, que são a grande família que eu pude escolher ter perto de mim. Sem eles a longa estrada geológica percorrida não chegaria ao fim. Agradeço pelos incontáveis momentos de risadas, aprendizado e companheirismo. Agradeço a todos, únicos à sua própria maneira, sempre encontrando uma piada nos momentos mais sóbrios.

Agradeço também a CPRM, onde todos sempre estiveram dispostos a ajudar e contribuir com o trabalho. Em especial agradeço ao Sapo e o Bruno, por toda ajuda no campo, por me ajudarem a encontrar amostras escondidas por toda a sede, pelas histórias contadas nas longas viagens até Criciúma e pela coletânea musical (do Sapo, não do Bruno).

Por fim, agradeço a Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelas oportunidades de aprendizado dentro e fora da sala de aula, sempre com excelência. Agradeço a PROEXT pela oportunidade de participar do belíssimo Projeto Rondon, e ao Instituto de Geociências e seu corpo docente extremamente qualificado, responsáveis por minha formação.

## RESUMO

Na Bacia do Paraná, na região permocarbonífera em Santa Catarina (SC) ocorreu uma intensa exploração de carvão mineral até o fim do século passado. As atividades minerárias tiveram um fim abrupto, o que gerou o abandono de diversas cavas com rejeito e estéril exposto por toda região. Esse material quando exposto a processos intempéricos promove a geração de processos de drenagem ácida de mina, através da dissolução de minerais sulfetados como a pirita. Na região ainda há pouca caracterização geoquímica nas camadas contaminadas. E enquanto os projetos de recuperação ambiental na região vêm tomando força na última década devido a execução dessas obras pela CPRM, e sua contribuição com estudos hidrogeoquímicas das águas subterrâneas são um importante passo, a caracterização geológica e geoquímica das litologias é um passo fundamental para o entendimento dos processos atuantes na área, e para otimizações dos projetos. O objetivo do presente trabalho é caracterizar do ponto de vista geológico e geoquímico o material contaminado e a cobertura seca aplicada durante as obras de recuperação para confinar e conter processos de DAM na área. Ainda, situar o estado atual da contaminação dentro de parâmetros ambientais regionais definidos pela legislação. A área de Belluno – IV, objeto de estudo deste projeto, é uma cava de mineração da carbonífera Treviso S/A, cujo o contaminante é o estéril sulfetado das camadas de carvão. Além da camada do contaminante, foi estudado ainda a camada de cobertura seca aplicada sobre o estéril com o objetivo de conter a geração de DAM. Para isso, foram utilizadas descrições e lâminas petrográficas, seções polidas e análises por difração de raios X, ICP-MS, fluorescência de raios X e análises básicas de solo. Foi constatado que o estéril da mineração é composto por quatro litologias diferentes do Membro Siderópolis, da Formação Rio Bonito, e foi identificado que há valores acima dos permitidos para elementos considerados contaminantes como As, Cu, Pb e Hg. A quantidade de enxofre é variável, podendo chegar até dois por cento, comprovando que o estéril pode ser a origem dos processos de DAM. Ainda, que a cobertura seca foi obtida de siltitos da Formação Palermo, e possuem altas capacidades de trocas de cátions com o contaminante, o que é interessante do ponto de vista da recuperação, pois resulta na contenção e imobilização do contaminante.

**Palavras-Chave:** Drenagem Ácida de Mina (DAM); Geoquímica Ambiental; Avaliação de Contaminação; Avaliação de Recuperação Ambiental; Contaminação por Mineração.

## SUMÁRIO

1	Introdução .....	1
1.1	Objetivos e Metas .....	2
1.2	Justificativa .....	2
2	Caracterização do problema .....	3
2.1	A área de estudo .....	5
2.2	Recuperação ambiental .....	7
2.3	Geologia regional e suas implicações.....	11
2.4	Hidrogeologia local .....	13
2.5	Processos de Drenagem ácida de mina (DAM).....	17
3	Metodologia e estratégias de ação.....	20
3.1	Procedimentos de campo. ....	21
3.2	Difração de raios X (DRX) .....	25
3.3	Fluorescência de raios X (FRX).....	27
3.4	Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP – MS) 28	
3.5	Análise básicas de solo e capacidade de troca catiônica (CTC). ....	29
3.6	Carbono Orgânico Total (COT).....	30
4	Resultados .....	31
4.1	Petrografia .....	31
4.1.1	Formação Rio Bonito .....	31
4.1.2	Área de empréstimo do Material Padrão .....	36
4.1.3	Estéril da mineração. ....	37
4.2	Difração de raios X (DRX) .....	40
4.2.1	Material Padrão .....	40
4.2.2	Estéril da mineração .....	41
4.2.3	Cobertura Seca.....	42
4.2.4	Formação Rio Bonito na área de estudo .....	43
4.3	Fluorescência de raios X .....	44



4.3.1	Elementos Maiores .....	44
4.3.2	Elementos Traço.....	45
4.4	Análises ICP .....	45
4.5	Resultados de análises básicas de solos e CTC .....	47
5	Discussões .....	48
6	Conclusões.....	63
7	Referências .....	65
8	ANEXOS .....	72
8.1	Anexo 1 – Relatório Labsolos .....	72
8.2	Anexo 2 – Resultados do laboratório de geoquímica da UFRGS .....	74
8.3	Anexo 3 – Resultados do laboratório Geosol - SGS .....	75

## Figuras

Figura 1: Mapa de localização da área de estudo destacando as principais rotas de acesso. (Figura do autor, editada a partir do banco de dados da OSM Standards)... 6	6
Figura 2: Geologia regional, com destaque para a área de estudo (Belluno – IV) e para os 8 poços de monitoramento instalados pela CPRM. (Banco de dados de Krebs, 2004)..... 7	7
Figura 3: Destaque da área onde foi realizado o remodelamento (19,44 ha), na área de Belluno – IV (CPRM, 2010). As vias de acesso à área estão identificadas pelas linhas vermelhas..... 9	9
Figura 4 - "As Built" do projeto de cobertura vegetal (CPRM, 2015). ..... 10	10
Figura 5: Mapa Geológico da Bacia do Paraná. (modificado de Milani <i>et al.</i> , 2007) 13	13
Figura 6: Mapa potenciométrico do fluxo do aquífero superficial da área de Belluno-IV, com as setas indicando a tendência de fluxo da água subterrânea da área As nomenclaturas utilizadas pela CPRM estão descritas em azul, ao lado das respectivas lagoas. (Modificado de CPRM, 2018)..... 15	15
Figura 7: Resultados de modelo de recuperação com uso de cobertura seca em estéril de carvão. Célula 1 representando estéril sem intervenção, e célula 4 representando a recuperação ambiental. (Modificado de Souza <i>et al.</i> , 2011)..... 19	19
Figura 8: Modelo esquemático da inversão estratigráfica na área. Representando o arcabouço estratigráfico original (A), com a remoção da sequência superior do membro Siderópolis para a extração do carvão (B), e o reposicionamento dos arenitos (C) e dos folhelhos (D) no topo da sequência..... 20	20
Figura 9: Mapa geológico da área de estudo, com pontos amostrados em verde. .. 21	21
Figura 10: Perfil geológico proposto para a área de estudo. Em (A), o horizonte da camada cobertura seca amostrada a 0,5m; (B) exemplo de amostra do estéril obtida a 1,50 m de profundidade..... 22	22
Figura 11: Mapa de pontos amostrados, com destaque para os pontos PBIV – 08 e 09, marcados por A) e B). Em A), foto do afloramento da Formação Rio Bonito dentro da área, dividida nas duas litologias aflorantes como litologia de topo e base, com fotos em detalhe apontadas na figura. Em B), afloramento da litologia da área de empréstimo do material, com os horizontes de solo A e B marcados na imagem. Em destaque, está B*), marcando em detalhe a rocha no horizonte B, o siltito arenoso com lentes de argila vermelha..... 24	24

Figura 12: Afloramento em "paredão" da Formação Rio Bonito com a linha tracejada em vermelho demarcando as diferentes litologias observadas no topo e base (foto do autor). .....	32
Figura 13: Detalhe da base do afloramento da Formação Rio Bonito, com bioturbações (Bt) e lentes de arenito fino com laminações levemente onduladas (foto do autor). .....	32
Figura 14: Foto da amostra RB - 02. ....	33
Figura 15: Fotos da amostra RB – 01.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Figura 16: Fotomicrografias para destacar o empacotamento fechado dos grãos e a baixa porosidade; A e B) lâmina RB – 1, LN e LP; C e D) lâmina RB – 2 – LN e LP	34
Figura 17: Fotomicrografias onde A e B) amostra RB – 1; C, D, E e F) amostra RB – 2; E) pode-se observar na fotomicrografia a grande quantidade de opacos presentes na amostra; F) a mesma imagem porém em luz refletida permitindo a identificação dos opacos como pirita. IC= intercrescimento de quartzo, responsável pela redução da porosidade; C indica a presença da caulinita na amostra e I – S, o interestratificado illita – esmectita (fotomicrografias do autor). .....	35
Figura 18: Foto da amostra de rocha da área de empréstimo.....	36
Figura 19: Foto amostra de rocha da área de empréstimo <i>in situ</i> . Silte bege em contato com a lente de argila rica em matéria orgânica e óxidos. (foto do autor).....	36
Figura 21: Foto de amostra do folhelho carbonoso, com sulfetos alterados, apresentando coloração amarelada. (foto do autor) .....	37
Figura 20: Fotos dos siltitos cinza. A) contramolde piritas dissolvidas, e em B) ocorrência de piritas milimétricas (fotos do autor). .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Figura 22: Fotomicrografias das seções polidas do siltito carbonoso, rico em pirita (teor visual entre 2~4%); A) a matriz e em B) os cristais de piritas; C) destaque para as dimensões das piritas em relação a matriz. ....	38
Figura 23: Fotomicrografias do folhelho carbonoso; A) acumulados de sulfetos (pirita) centrimétricos na amostra; B) e C) dimensões das piritas com relação a matriz carbonosa; D) comparação entre os níveis de carvão com vitrinita e níveis de pirita paralela a foliação.....	39
Figura 24: Difratogramas das amostras do Material Padrão; A) amostra de rocha total; B) fração fina <4 µm, onde em preto amostra "natural", azul "glicolada" e em vermelho "calcinada". Qz = quartzo; I = illita; C=Caulinita e K-f = feldspatos. (Figura do autor) .....	40

Figura 25: Difractogramas obtidos para amostras de Estéril; A) amostra de rocha total; B) fração fina <4 µm, onde em preto amostra "natural", azul "glicolada" e em vermelho "calcinação". I-S = interestratificado illita – esmectita; C= Caulinita, Qz =Quartzo. (Figura do autor),.....	41
Figura 26: Em A) amostras de rocha total; B) fração fina <4 µm; em preto amostra "natural", azul "glicolada" e em vermelho "calcinação". I = Illita; C= caulinita; Ve= vermiculita (traços); Qz= quartzo.....	42
Figura 27: Difractogramas de rocha total; A) amostra referente ao topo da Formação Rio Bonito na área; B) amostra Rb-2; I=illita; C=caulinita; Qz= quartzo.....	43

## Quadros

Quadro 1: Localização dos poços de monitoramento (ver figura 2). Os poços PZ-01-04 e PZ-01-05 foram perfurados na fase de diagnóstico e estão localizados fora da área (CPRM, 2018). .....	14
Quadro 2: Resultados analíticos da primeira campanha de coleta de água subterrânea na Área IV-Beluno (CPRM, 2018), * vide figura 2. Limite de quantificação do método (LQ) .....	16
Quadro 3: Teor de elementos maiores nas 5 amostras analisadas pela técnica de FRX. ....	44
Quadro 4: Teores dos elementos traço pela técnica de FRX (ppm) para as 5 amostras analisadas.....	45
Quadro 5: Análise química de cinquenta e três elementos realizada pela técnica de ICP- MS em porcentagem e/ou ppm. ....	46
Quadro 6: Parâmetros utilizados dos resultados obtidos. ....	47
Quadro 7: Tabela de CTC estimada para a assembleia mineralogia com capacidade de troca presente nas amostras. * Na área ocorrem localmente no interestratificado I-S. **Dependente do pH (Ronquim, 2010). (Modificado de Mello <i>et al.</i> , 1988).....	53
Quadro 8: Análises de CTC, matéria orgânica (M.O.), pH, argilosidade e SMP para quantificar a quantidade de calcário a ser aplicada ao solo para que esse alcance o pH considerado ideal. Análises realizadas pela CPRM (Terra Ambiental, 2018 (1); 2019 (2); 2019 (3)).....	53
Quadro 9: Resumo dos principais parâmetros de solos utilizados; A) os valores de Carbono orgânico e matéria orgânica em porcentagem para solos do RS e SC; B) os valores de CTC efetiva, e total (pH 7,0); C), os valores de pH em água, com 1:1 de	

proporção entre amostra e água. (Compilado e modificado de Metodologia Rolas (Tedesco et a., 1985); CFSEMG (1999).....	54
Quadro 10: VRQs médios de diversos estados (modificado de Huguen, 2010).....	55
Quadro 11: Valores comparativos de toxicidade de elementos (modificado de Chaves, 2010). .....	56
Quadro 12: Valores dos elementos analisados pelo ICP em conjunto com os VRQs de solo para o estado de Santa Catarina. (Modificado de ** Huguen (2010), para a média do estado, e * Souza (2015) para os locais próximos a área de estudo).....	59
Quadro 13: Análises químicas do estéril, comparada com análises globais dos principais contaminantes presentes no carvão, análises químicas médias para a formação Rio Bonito e a composição média para a crosta superior. (Modificado de Silva et al., 2008) <sup>1</sup> Silva et al. (2008) <sup>2</sup> Kalkreuth et al. (2006), <sup>3</sup> Swaine (1990), <sup>4</sup> Zhao et al. (2002); Hu et al. (2006), <sup>5</sup> Finkelman (1993), <sup>6</sup> McLennan (2001), <sup>7</sup> Mattos (2018). .....	59
Quadro 14: Resultados das análises dos poços de monitoramento, realizados pela CPRM em 2018 e 2019, com a variação de valores entre as duas campanhas amostrais.....	61

## 1 Introdução

O carvão é um recurso mineral que vem sendo amplamente utilizado para geração de energia e processos siderúrgicos desde o século 18. Ocorre em diversos países como: Alemanha, Índia, Estados Unidos, Austrália, entre outros. Nesses países, o término das atividades de mineração resultou muitas vezes em abandono das cavas, que pode iniciar a geração de processos de drenagem ácida de mina (DAM). Como DAM, entende-se um conjunto de processos químicos provenientes da interação de minerais sulfetados e água em um ambiente oxidante, cujo produto final é a acidificação do meio e a alta concentração de sulfatos, metais e outros elementos (Larsen & Mann, 2005, segundo Langmuir, 1997). No Brasil, o carvão também é um importante recurso econômico, onde as principais jazidas estão na região sul, nos estados do Rio Grande do Sul, Santa e Paraná.

A mineração teve um auge nos anos décadas de 70 e 80, com um declínio no início dos anos 90 devido ao fim do subsídio ao carvão nacional. Decorrente disso, houve um abandono sequencial das cavas exploradas, principalmente nas regiões de Criciúma e Siderópolis (SC). Com o fechamento das carboníferas, o estéril da mineração ficou exposto, resultando em problemas ambientais como a DAM.

Isto pode ser observado em uma das áreas de mineração da Carbonífera Treviso denominada área Belluno – IV. A área de mineração foi paralisada em 1991, gerou DAM e posteriormente passou por processos de recuperação ambiental realizados pelo Serviço Geológico do Brasil (CPRM).

Estes processos de recuperação vêm sendo discutidos quanto a sua efetividade e necessitam de uma avaliação criteriosa. Neste sentido, propõe-se caracterizar a área Belluno – IV e avaliar o processo de recuperação com o uso de técnicas analíticas inovadoras.

## **1.1 Objetivos e Metas**

O objetivo principal é a caracterização geológica e geoquímica do material utilizado na recuperação ambiental e no estéril contaminado da área de Belluno – IV, em Santa Catarina. Pretende-se caracterizar quimicamente o material contaminado e entender quais litologias o compõe. Não há ainda nenhum estudo aprofundado que descreva os materiais que compõem o estéril sulfetado, portanto um dos objetivos iniciais do trabalho é caracterizar o material, além de analisar seu nível de contaminação para certos elementos considerados tóxicos.

Ainda, visa-se compreender melhor a eficácia dos materiais utilizados na recuperação, através da análise dos materiais argilosos utilizados como cobertura seca no projeto. Com o objetivo compreender sua capacidade de retenção de contaminantes, e caracterizar o material geologicamente, buscando a formação que originou o originou.

Como objetivos específicos:

- entender as relações litológicas da área;
- caracterizar a geologia e geoquímica da área;
- melhorar a compreensão dos impactos da recuperação ambiental;
- classificar a contaminação com relação a parâmetros ambientais.

## **1.2 Justificativa**

O projeto propõe um detalhamento geológico e geoquímico da área de Belluno – IV, para auxiliar a CPRM a avaliar se o controle de drenagem ácida no local de estudo foi bem sucedido, uma vez que a proximidade da área com centros urbanos, poderia comprometer tanto o abastecimento hídrico da região quanto a estrutura dos solos (comprometendo edificações), afetando a qualidade de vida local. Ainda, é importante avaliar o controle da DAM nesta região, que apresenta três corpos d'água e diversas nascentes que desaguam em antigas cavas de mineração, que podem ser contaminadas caso o controle da DAM não tenha sido bem sucedido.



Ainda, a caracterização geológica dos materiais contaminados e envolvidos no processo de recuperação pode reduzir custos e aumentar a efetividade dos projetos (Crumbling, 2004).

## 2 Caracterização do problema

A economia da região das bacias hidrográfica dos rios Urussanga, Tubarão e Araranguá, chamada de Bacia Carbonífera de Santa Catarina pela CPRM, teve sua evolução em paralelo à extração de carvão iniciada no fim do século XIX e perdura durante todo o século XX (Dantas *et al.*, 2005). Em sua fase inicial o minério era utilizado principalmente como fonte de energia para transportes e indústrias (Gothe, 1993), tendo a cidade de Criciúma como um dos polos de desenvolvimento do estado. Com a Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) desenvolvendo-se a partir da década de 40, teve início a utilização de equipamentos mecânicos do tipo *Draglines* para a extração na área de mineração pela carbonífera Treviso S/A. Essa forma de mineração - inexpressiva atualmente - gerou topografias irregulares, em forma de pilhas cônicas, alinhadas em fileiras paralelas, o que permitiu a formação de cavas e acúmulo de água meteórica, iniciando processos de geração de drenagem ácida (Santo & Lopes, 2004)

Para Santo & Lopes (2004), esses métodos de remoção da camada de carvão foram responsáveis pela inversão dos horizontes do solo e da rocha. Assim, as camadas aflorantes foram colocadas na base, e as camadas abaixo da mineralização foram sobrepostas as mesmas, gerando as pilhas de estéreis, que são os grandes responsáveis pela drenagem ácida de mina (DAM).

Com o auge da mineração, fez-se necessária a criação de legislações que visassem a preservação e a proteção do meio ambiente e que começariam a ser implementadas nos anos 70, tornando-se constitucionais em 1988. Esse pico das atividades carboníferas ocorreu devido à intensa demanda das usinas siderúrgicas da região sudeste do país entre os anos 60 e 80 (Dantas *et al.*, 2005).

O decréscimo da demanda e o fim do subsídio ao carvão nacional nos anos 90 resultaram em diversos fechamentos de carboníferas sem os devidos planos de

recuperação, conseqüentemente com as áreas degradadas sendo abandonadas. A implementação de núcleos populacionais sobre esses terrenos degradados na região, como em Criciúma, Rio Fiorita e Siderópolis, gerou diversas situações de riscos, como colapsos estruturais devido a antigas escavações, contato com água contaminada, entre outros (Dantas *et al.*, 2005). A exposição à contaminação pode ser agravada pelos processos de geração de drenagem ácida de mina (DAM), em especial nas bacias hidrográficas, onde a oxidação dos sulfetos pode contribuir para uma maior redução no pH do que em escalas regionais, podem tornar-se irreversíveis, aumentando os impactos ambientais derivados do manejo inadequado do estéreis e da falta de cuidado com os recursos hídricos utilizados durante a mineração, como descrito:

“Com o abandono das áreas após a mineração, outras atividades passaram a ocupá-las, algumas clandestinamente, resultando na deposição de Estéril de beneficiamento de carvão e outros tipos de resíduos (domiciliar, hospitalar e industrial) na abertura de minas subterrâneas, na ocupação urbana e por atividades industriais.” (CPRM, 2010; pg. 9)

Segundo a Lei nº 6.938 / 81, regulamentada pelo Decreto Nº 99.274/90, a recuperação ambiental tem por objetivo o retorno da área degradada a uma forma de utilização, de acordo com um projeto pré-estabelecido para o uso do solo e seus recursos, visando à obtenção de uma estabilidade ambiental (CPRM, 2010).

Em 2009, o Ministério de Minas e Energia (MME) designou a Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) como responsável por executar as obras de recuperação de responsabilidade da União. No final do ano de 2015, após a recuperação ambiental realizada na área, através da aplicação de uma camada de Estéril seco (substrato argiloso) obtido de afloramentos próximos da área de estudo, a fim de reduzir o processo de geração de DAM e impermeabilizar a área para evitar infiltrações. No ano de 2018, foram instalados 8 poços de monitoramento pela CPRM, com o objetivo de estudar os resultados do processo de recuperação da área.

## **2.1 A área de estudo**

A área de estudo localiza-se no município de Siderópolis, no extremo sudeste do estado de Santa Catarina (SC) (Fig. 1), a uma altitude de 106 metros em relação ao nível do mar (NMM).

Dentro do município, a área recuperada de Belluno-IV encontra-se no limite leste do centro metropolitano da cidade, enquanto que a noroeste situam-se indústrias e atividades ligadas à mineração de carvão. Já no limite sul, existem diversas ocorrências de nascentes, advindas do Morro Albina, e que deságuam em antigas cavas de mineração a céu aberto, denotando ainda mais a importância de ações corretivas nas minerações de carvão abandonadas na região.

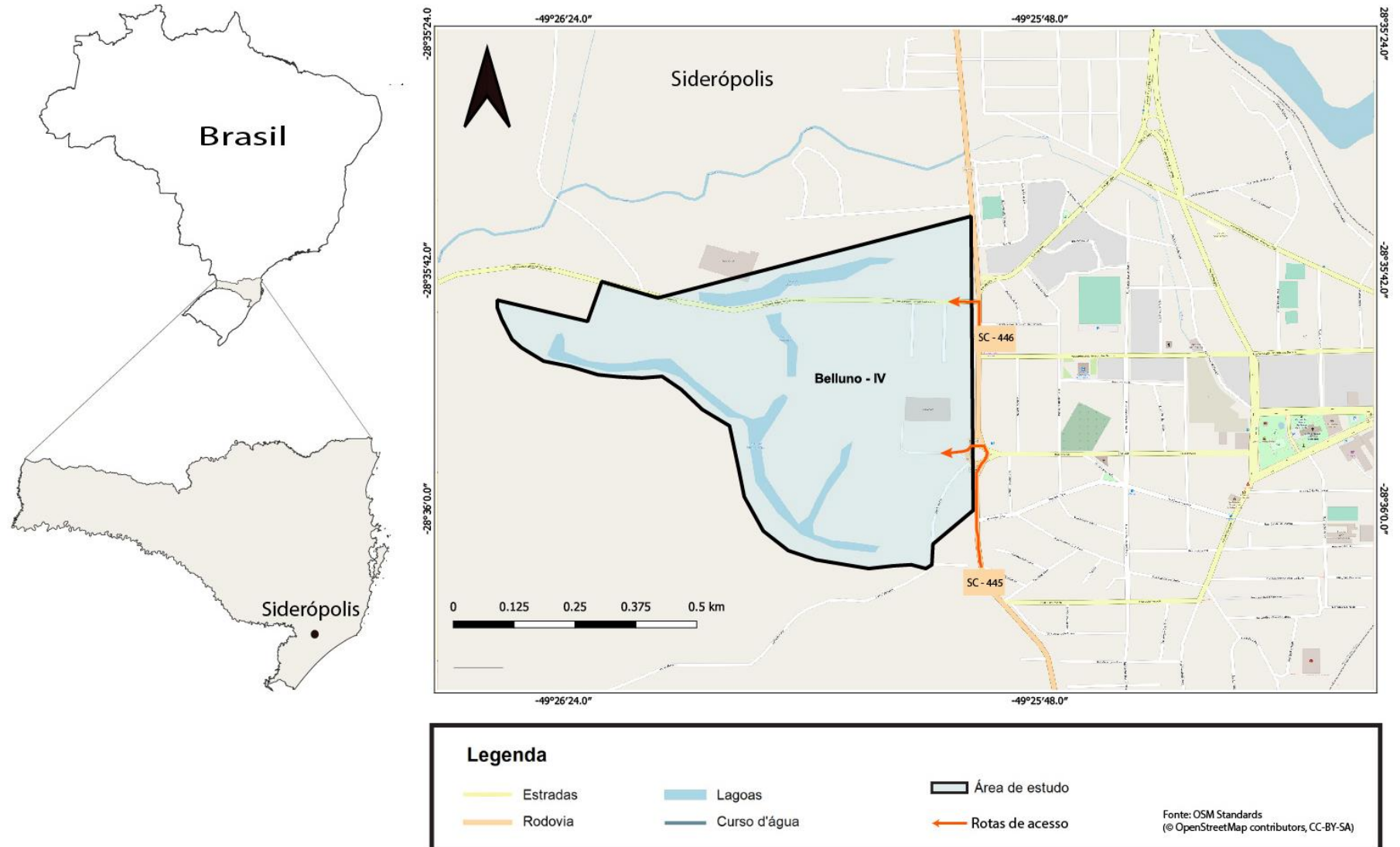


Figura 1: Mapa de localização da área de estudo destacando as principais rotas de acesso. (Figura do autor, editada a partir do banco de dados da OSM Standards).

## 2.2 Recuperação ambiental

Em 2010 foi finalizado o projeto de recuperação ambiental realizado pela CPRM, que foi norteado pelo Diagnóstico Ambiental (DIA) realizado para a área de estudo em 2010, que pode ser simplificado nas seguintes etapas:

1. análise de projetos existentes e das principais interferências já realizadas na área;
2. caracterização do meio físico, realizada através de estudos climatológicos, topográficos e aspectos geológicos;
3. caracterização hidrogeológica e geotécnica, constituindo caracterização do solo, processos erosivos atuantes na área, recursos hídricos e hidrogeológicos e seus parâmetros físico-químicos, relação entre água subterrânea e superficial e identificação das potenciais fontes de contaminação;

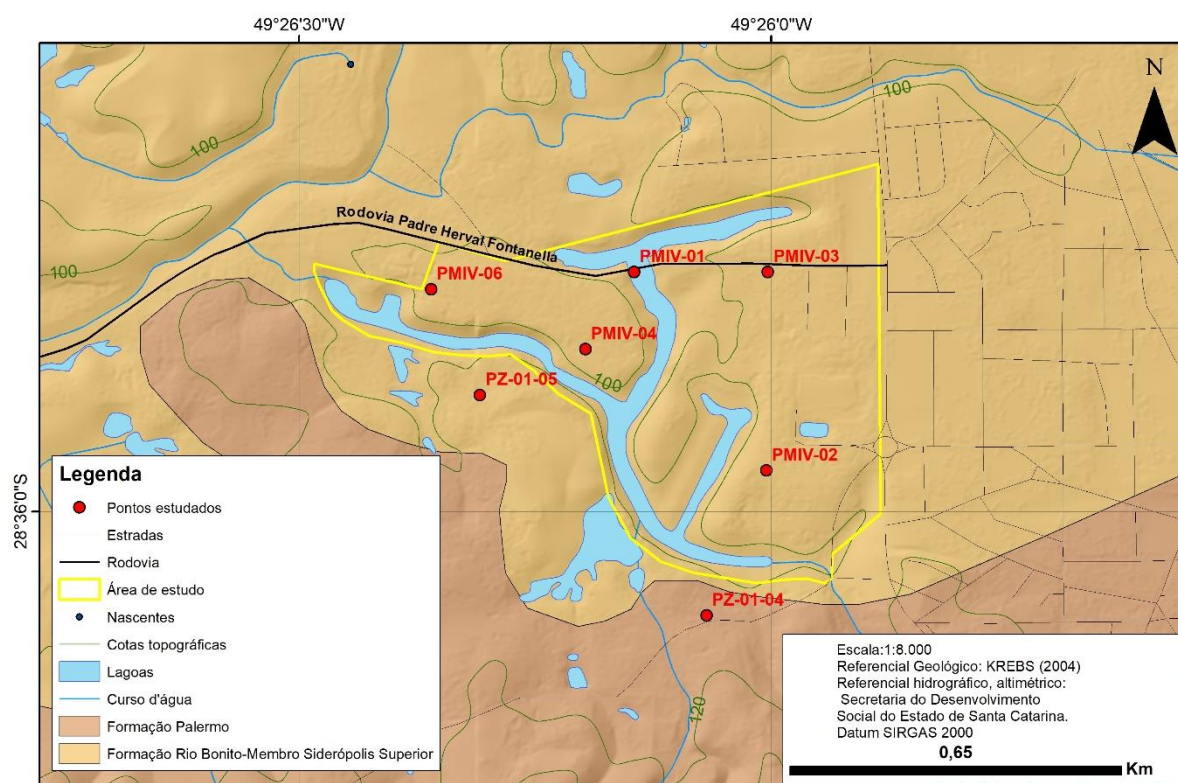


Figura 2: Geologia regional, com destaque para a área de estudo (Belluno – IV) e para os 8 poços de monitoramento instalados pela CPRM. (Banco de dados de Krebs, 20

4. caracterização do meio biótico, compreendendo diagnósticos de fauna e flora, e sua inter-relação com o meio;
5. levantamento socio-econômico e arqueológico;
6. matriz do impacto ambiental e sua relação com as medidas mitigadoras, corretivas e de controle ambiental, gerando uma indicação de possíveis usos da área após realizada a recuperação ambiental.

Segundo o Plano de Recuperação de Áreas Degradadas (PRAD) do projeto, realizado pela CPRM em 2010, a recuperação ambiental consistiu em diversas etapas de reabilitação do ambiente terrestre. Em um primeiro momento foi realizada a remobilização do estéril e o recobrimento das cavas de mineração (Fig. 3), para que o projeto de recuperação do solo pudesse ser desenvolvido. Com as obras de nivelamento topográfico desse estéril, das cinco lagoas presentes na área de estudo, localizadas em antigas cavas da mineração, uma foi aterrada, e das quatro restantes, três foram recuperadas.

Posteriormente, foi aplicada uma cobertura seca acima do Estéril. Para extração do material argiloso, foi almejado o horizonte de solo A, e quando na falta do mesmo, optou-se por utilizar o horizonte B. Tal material foi aplicado com o objetivo de impedir a infiltração de água meteórica e das águas das lagoas no aquífero freático. Para proteger a Área de Proteção Permanente (APP) criada no entorno dos corpos d'água e melhor abarrear o aquífero freático da infiltração proveniente dos mesmos, foi aplicada uma camada de 1,20 m de material argiloso, e no restante da área a camada possui uma espessura de 0,5 m.

A etapa de recuperação do solo consistiu na aplicação de camadas delgadas de calcário, nitrogênio, fósforo e potássio para correção química na cobertura seca para estabilizar o seu pH, naturalmente baixo. Ainda, para a introdução de vegetação, o solo foi remobilizado junto com turfa e cama de aviário para aumentar a sua fertilidade.

Posteriormente foi introduzida uma cobertura vegetal, com o plantio de herbáceas segundo o projeto pré-estabelecido. Seguindo as normas ambientais, foram reintroduzidas espécies locais e anteriormente residentes na área, onde o projeto finalizado está representado pelo "As Built" (Fig. 4).

Em conjunto aos projetos de reabilitação dos ambientes terrestres, foi também realizado um conjunto de projetos de engenharia (CPRM, 2010), que englobou etapas como o estudo hidrológico e hidrogeológico da área, com o dimensionamento hidráulico e cálculos de vazão do aquífero, terraplanagem e remodelamento topográfico (Fig. 3), e os projetos de drenagem a serem realizadas na área.



**Figura 3: Destaque da área onde foi realizado o remodelamento (19,44 ha), na área de Belluno – IV (CPRM, 2010). As vias de acesso à área estão identificadas pelas linhas vermelha**

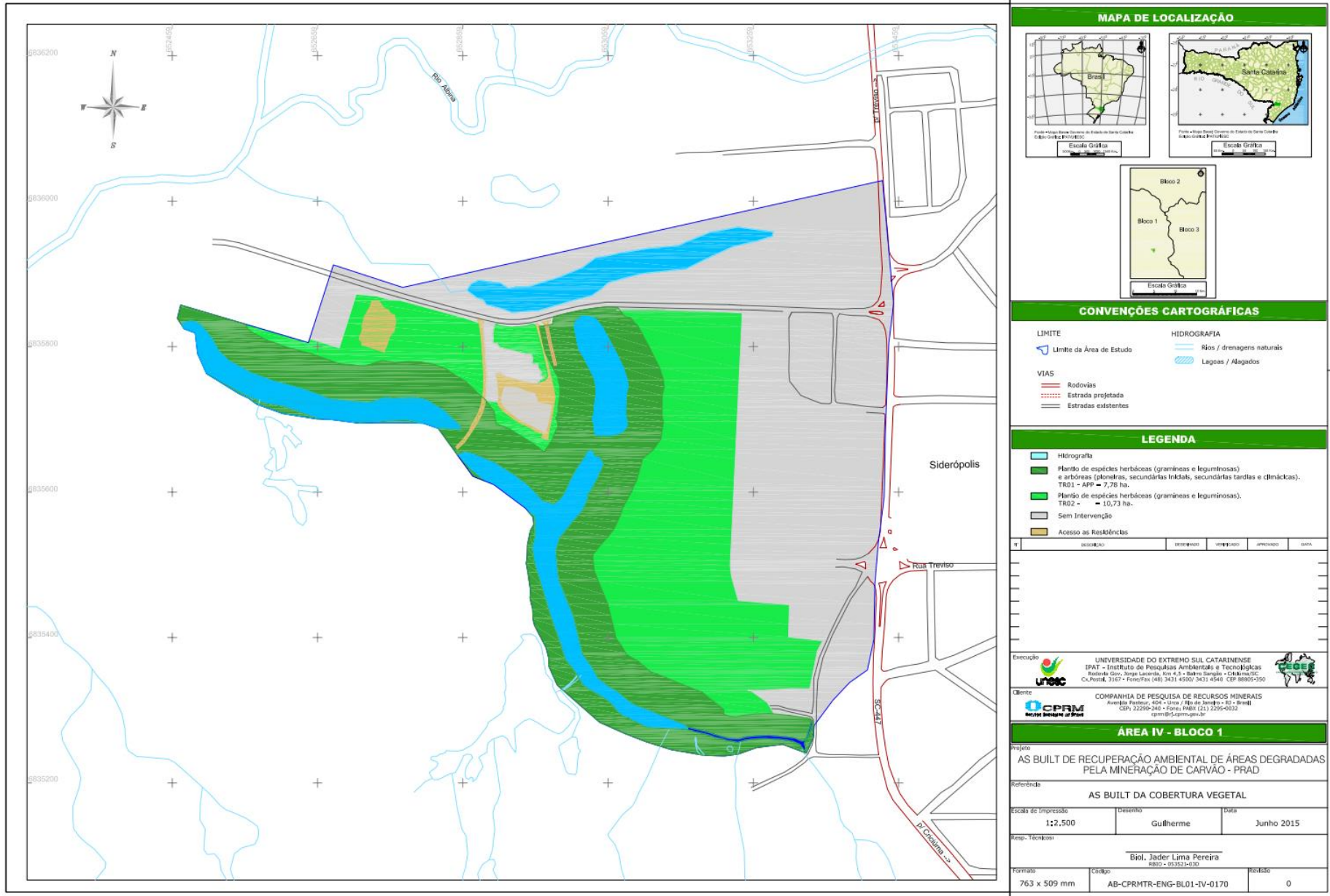


Figura 4 - "As Built" do projeto de cobertura vegetal (CPRM,



### **2.3 Geologia regional e suas implicações**

O conhecimento das formações geológicas da região é fundamental para o entendimento e interpretação dos fenômenos hidrogeológicos, tendo em vista que as características físicas e químicas das rochas influenciam diretamente os aquíferos. Na área de Belluno, a remediação foi realizada em Estéril de mineração típico de *dragline*, onde pilhas cônicas em orientação paralela alteram a posição original do substrato, com espessuras variáveis de material estéril chegando até 20 m de espessura. Um melhor entendimento da relação da área com o aquífero na Formação Rio Bonito é importante para definir a possibilidade de migração vertical da contaminação através dos fraturamentos. Os fraturamentos são muito comuns nos sistemas aquíferos da região e associam-se a presença de falhas e estruturas geológicas, com eventual basculamento de blocos (Krebs, 2004).

A Bacia do Paraná é uma bacia sedimentar intraplaca localizada na porção sudeste da Plataforma Sul-Americana, com cerca de 1.500.000 km<sup>2</sup> de área, abrange a parte meridional do Brasil, o nordeste da Argentina, localizado entre os rios Uruguai e Paraná, a metade ocidental do Uruguai e a oriental do Paraguai (Fig. 5). É preenchida por uma sucessão de rochas clásticas, vulcânicas e minoritariamente carbonáticas, atingindo 7.500 m de espessura e variando de idade, do Ordoviciano tardio ao Cretáceo superior (Zalán *et al.*, 1990). A sedimentação da Bacia do Paraná conforme Milani *et al.*, (2007) pode ser dividida em seis Supersequências, entre elas, a Gondwana I (Fig. 5). Essa supersequência corresponde a até 2.800 m de espessura e nela está inserido o Grupo Guatá. A deposição desta Supersequência teve início no Paleozoico, durante o Carbonífero e estendendo-se até o Triássico Superior.

O Grupo Guatá como definido por Gordon Jr. (1947), compreende as Formações Rio Bonito e Palermo. A Formação Rio Bonito pode ser encontrada desde o Uruguai, passando pelo Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, até o nordeste de São Paulo (Schneider *et al.* 1974). Foram definidos três membros para esta Formação; Triunfo, Paraguaçu e Siderópolis que correspondem, respectivamente, aos intervalos inferior, médio e superior da mesma, (Medeiros & Thomaz, 1973).

A Formação Rio Bonito é caracterizada por Schneider *et al.* (1974) por uma porção basal arenosa, porção intermediária argilosa e uma porção superior arenosa, onde se encontram as principais ocorrências de carvão. A porção basal, denominada Membro Triunfo, é composta por arenitos de coloração cinza claro, de granulometria fina até grossa, moderadamente selecionada intercalados com camadas de siltitos e folhelhos escuros. Já o Membro Paraguaçu, porção intermediária da Formação, apresenta sedimentação majoritariamente pelítica, com variações rítmicas entre siltitos e folhelhos e arenitos finos, típicos de uma sedimentação transgressiva associada ao afogamento do delta do Membro Triunfo. Já a porção superior da Formação é representada pelo membro Siderópolis, onde localiza-se a área de Belluno-IV, na cidade de Siderópolis. O Membro Siderópolis é marcado por espessos pacotes de arenitos intercalados com siltitos carbonosos e carvão na porção mais basal desta sequência (Slonski, 2002).

O Membro Siderópolis pode ser definido em três sequências, e são elas a basal, média e superior. As camadas de carvão mais expressivas ocorrem na porção basal, denominada camada de carvão Bonito, e na porção superior, denominada camada de carvão Barro Branco. Na região onde se encontra a área de estudo, o carvão explorado historicamente é o da camada Barro Branco, da sequência superior (Fig. 2) da formação.

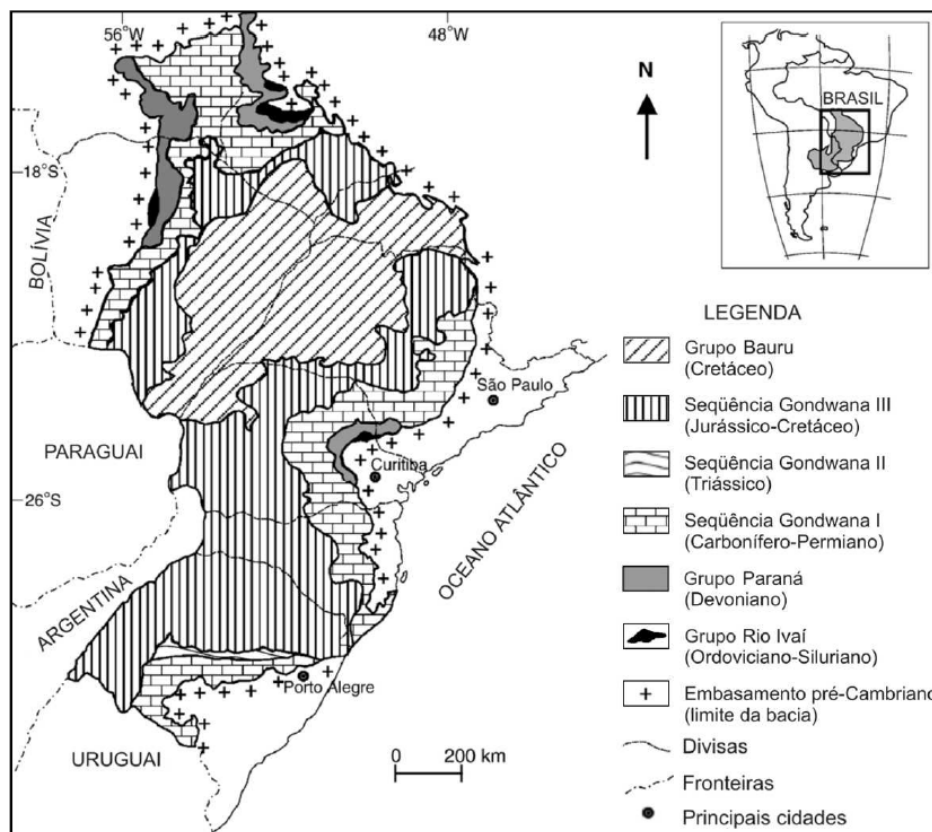


Figura 5: Mapa Geológico da Bacia do Paraná. (modificado de Milani *et al.*, 2007)

## 2.4 Hidrogeologia local

Os aquíferos mais expressivos encontram-se na Formação Rio Bonito, que também concentra as maiores reservas de carvão da região, aumentando assim os riscos de contaminação do reservatório. Além das mudanças nos parâmetros naturais das águas subterrâneas devido as atividades mineradoras, o intenso falhamento geológico na região ocasionou o basculamento de diversos blocos; fator esse que interferiu no comportamento hidrogeológico como um todo e dificultou a definição de uma assinatura hidrogeoquímica padrão para este aquífero (Krebs, 2004). Diversas perfurações de poços na região auxiliaram o entendimento litológico e o posicionamento dos aquíferos nas respectivas litologias, indicando que a maioria está relacionada aos Membros Siderópolis e Triunfo, e que correlacionando seus posicionamentos estratigráficos indicam um aquífero extenso e com porosidade do tipo intergranular. Localmente, pode haver confinamento do aquífero por camadas de siltito carbonoso, o que caracteriza um comportamento semi-confinado (Leão,

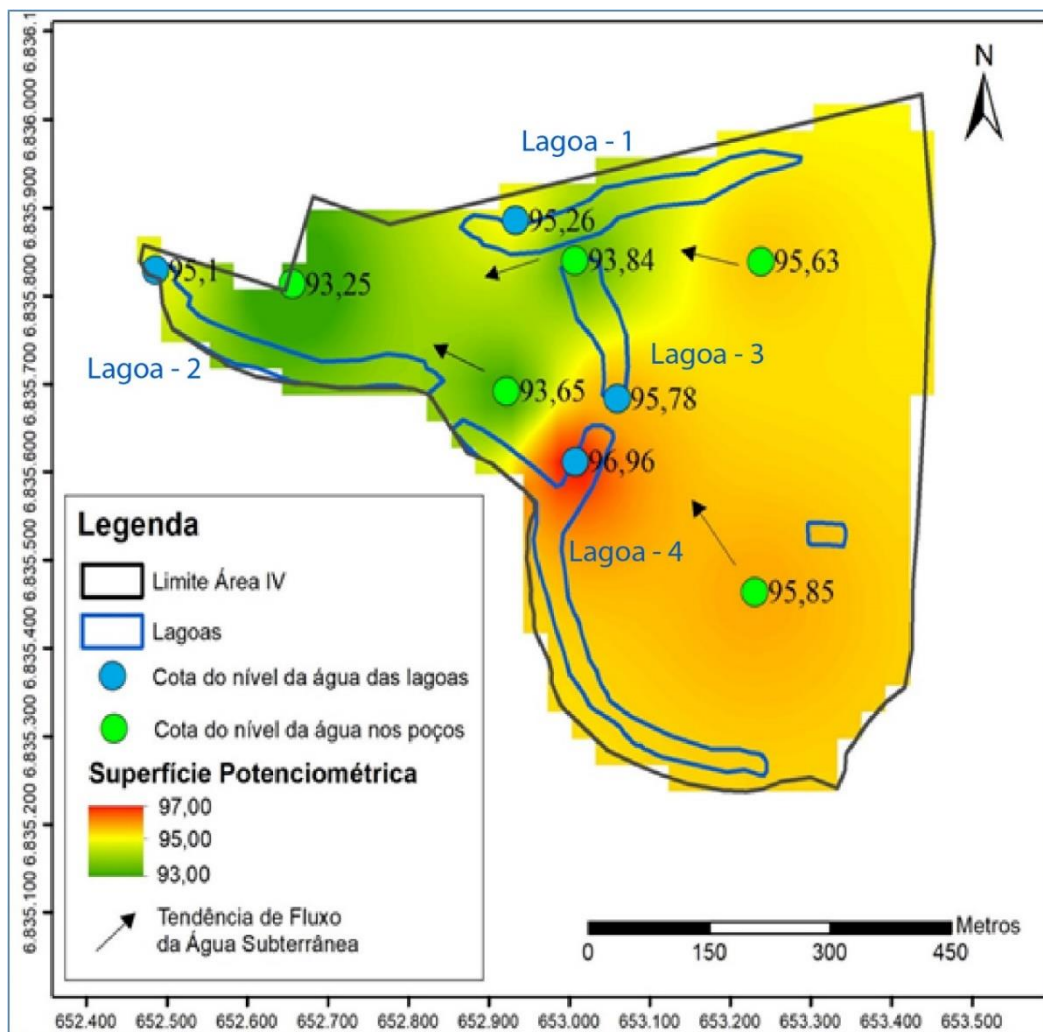
2008), e pode representar a base impermeável abaixo do Estéril da área do projeto, como no modelo gerado a partir das perfurações dos poços de monitoramento da CPRM na área do projeto (Fig. 10).

Segundo Krebs (2004), localmente pode haver conexão vertical entre o aquífero profundo e o aquífero freático (localiza-se logo abaixo do lençol freático, ocorrendo livre, ou seja, não confinado e em pouca profundidade), embora a situação não ocorra na área onde foi realizada a recuperação, é um indicativo da importância das recuperações obras realizadas pela CPRM na região. Isso pode representar um grande problema ambiental para a região como um todo, e deve ser tratado com o devido cuidado.

A partir das análises piezométricas dos poços de monitoramento (Quadro 1 e Fig. 6), pode se observar uma tendência geral do fluxo da água subterrânea para uma direção oeste oeste. Também observa-se a influência das cotas altimétricas superficiais das lagoas em relação as cotas do aquífero freático, indicando que a maior parcela da recarga ocorre pelas lagoas e por superfícies fora da área de estudo, onde a camada argilosa utilizada na cobertura seca é menos expressiva, ou até ausente; a água que infiltra na área é em sua totalidade de origem pluviométrica, não havendo recarga ascendente do aquífero Rio Bonito para os depósitos do estéril (CPRM, 2018).

**Quadro 1: Localização dos poços de monitoramento (ver figura 2). Os poços PZ-01-04 e PZ-01-05 foram perfurados na fase de diagnóstico e estão localizados fora da área (CPRM, 2018).**

CÓDIGO DO POÇO	LATITUDE	LONGITUDE	PROF. (m)	Altitude (m)
PMIV-01	-28° 35' 44,8"	-49° 26' 08,7"	8	98,78
PMIV-02	-28° 35' 57,0"	-49° 26' 00,3"	14	106,48
PMIV-03	-28° 35' 44,8"	-49° 26' 00,2"	16	104,8
PMIV-04	-28° 35' 49,7"	-49° 26' 11,8"	12	103,77
PMIV-06	-28° 35' 45,9"	-49° 26' 21,6"	16	102,13
PZ-01-04	-28° 36' 06,6"	-49° 26' 04,1"	2,8	106,52
PZ-01-05	-28° 35' 52,6"	-49° 26' 18,5"	3,5	101,77



**Figura 6: Mapa potenciométrico do fluxo do aquífero superficial da área de Belluno-IV, com as setas indicando a tendência de fluxo da água subterrânea da área. As nomenclaturas utilizadas pela CPRM estão descritas em azul, ao lado das respectivas lagoas. (Modificado de CPRM, 2018)**

As tabelas das análises hidrogeoquímicas realizadas na área pela CPRM, na primeira campanha de coleta de amostras, realizada em maio de 2018, estão dispostas no Quadro 2. As análises são parte do monitoramento proposto no projeto de recuperação, e são realizadas quadrimestralmente. Os resultados preliminares apresentados abaixo, mostram menores valores de pH no poço PMIV – 03, mais a montante da área, e no poço PZ - 04, fora da área. Esses resultados foram obtidos no primeiro trimestre de 2018, três anos após a recuperação.

**Quadro 2: Resultados analíticos da primeira campanha de coleta de água subterrânea na Área IV-Beluno (CPRM, 2018), \* vide figura 2. Limite de quantificação do método (LQ)**

Parâmetro	unidade de medida	Código dos poços *						
		PMIV 01	PMIV 02	PMIV 03	PMIV 04	PMIV 06	PZ-04	PZ-05
pH_campo		5,58	5,00	3,34	5,18	4,54	3,29	5,10
ORP_campo	mV	-103,9	65,7	-76	53,5	-22	347,3	257
CONDUT_campo		431,00	841,00	1552,00	1182,00	1065,00	1063,00	58,00
OD_campo	mg/L	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	2,89	2,20
ACIDEZ	CaCO <sub>3</sub> mg/L	156,15	138,03	927,22	243,00	341,42	688,09	51,29
Cl <sup>-</sup>	mg/L	6,84	14,20	16,20	11,36	10,40	4,84	7,32
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	115,66	370,03	973,85	514,09	531,38	726,89	7,00
Fe (LQ = 0,010)	mg/L	77,800	34,000	194,000	92,600	128,000	124,200	0,566
Fe II (LQ = 0,010)	mg/L	75,600	28,601	182,990	73,726	127,000	103,400	0,415
Fe III (Fe-Fe II)	mg/L	2,200	5,399	11,010	18,874	1,000	20,800	0,151
Mn (LQ = 0,002)	mg/L	0,534	7,210	3,360	10,800	6,660	4,310	0,046
Al (LQ = 0,010)	mg/L	<LQ	1,460	20,100	1,800	2,910	18,900	0,514
Mg (LQ = 0,010)	mg/L	4,820	22,900	17,000	36,400	25,800	12,400	1,210
Ca (LQ= 0,025)	mg/L	16,500	102,000	27,100	102,000	88,800	28,700	2,600
K (LQ = 0,070)	mg/L	6,600	6,070	8,750	7,190	7,430	4,590	0,361
Cu (LQ = 0,002)	mg/L	<LQ	0,172	<LQ	<LQ	<LQ	0,266	0,111
Cd (LQ = 0,002)	mg/L	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Pb (LQ = 0,005)	mg/L	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Zn (LQ = 0,005)	mg/L	0,022	0,093	0,490	0,156	0,196	0,379	0,024
As (LQ = 0,002)	mg/L	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Hg (LQ = 0,0003)	mg/L	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

A quantidade de metais considerados tóxicos a saúde humana, como As e Pb (Chaves, 2010), não aparecem dissolvidos em água em quantidades significativas, estando abaixo do limite de detecção de um ppm. Ainda, dois dos indicativos de geração de DAM são o Fe e o Al dissolvidos, devido a dissolução de sulfetos. As maiores quantidades desses elementos são encontradas nos mesmos poços citados anteriormente, o PMIV – 03 e o PZ – 04.

## **2.5 Processos de Drenagem ácida de mina (DAM)**

O termo DAM tem por característica uma redução de pH, mas não é restritivo a essa condição, sendo melhor definido como uma remobilização de minerais sulfetados antes em subsuperfície, que em superfície oxidam devido a processos intempéricos, levando à geração de soluções ácidas (Mello *et al.*, 2014). Essas soluções são resultado típico de minerações de carvão ou minérios de níquel, chumbo, zinco, cobre, urânio, ouro e prata, mas não sendo restrita a essas atividades, podem originar-se de qualquer processo que remobilize grandes quantidades de rocha e solo. Quando há percolação dessas soluções, pode ocorrer a solubilização de certos elementos químicos, como Cr, Zn, Cd, entre outros. Esses elementos quando solubilizados em grande quantidade, são responsáveis pela contaminação de bacias e aquíferos, que geralmente apresentam baixos valores de pH (menores em águas presentes em ambientes oxidantes), altas concentrações de sulfatos e cátions de metais pesados (Akciil & Kodas, 2006). O termo originado entre as décadas de 80 e 90, foi derivado do termo Drenagem Ácida de Rocha (DAR), pois não é um efeito exclusivo da mineração, podendo ocorrer, em menor escala, nos ambientes naturais onde rochas ricas em sulfetos afloram (Dowding & Mills, 2000).

Os países com as maiores minas de carvão a céu aberto, utilizadas para os processos de industrialização, foram também os primeiros a presenciarem os processos de geração de DAM, entre eles: Alemanha, Espanha, Inglaterra, Estados Unidos, Austrália e África do Sul. Ainda, países como os Estados Unidos, Bulgária, Alemanha, e no Brasil em Caldas (MG), sofreram com processos de DAM originários de minas de urânio associados a sulfetos (Groudev *et al.*, 2008; Arnold *et al.*, 2011; Mello *et al.*, 2014).

Na Alemanha, a intensa mineração do distrito conhecido como “*Tertiary Lusatian Lignite*”, na região leste do país (Knöller *et al.*, 2004), gerou mais de 100 lagos com pH inferior a 4, devido a ascensão de água subterrânea que oxidou os minerais sulfetados presentes nas cavas e depósitos de Estéril da mineração (Geller *et al.*, 1998 segundo Pietsch, 1979). Estudos mais aprofundados da área apontaram o ciclo do enxofre como o principal responsável pela contaminação, que com frequência evoluía para a geração de DAM. Ainda, o uso de isótopos estáveis de

enxofre e oxigênio mostrou que a pirita é a principal fonte dos níveis atípicos de ferro e sulfato nos aquíferos e lagos da região (Knöller *et al.*, 2004).

No Brasil, estudos sobre concentram-se principalmente na região sul do país, dada a extensa atividade carbonífera e a existência das maiores jazidas. A confluência de diversas atividades minerárias potencializa a contaminação por DAM, que sempre é considerada de moderada a grave (Akcil & Kudas, 2006). Em alguns locais do estado do Paraná, os efluentes de antigas cavas de mineração afetadas por DAM dissolveram carbonatos aflorantes em locais próximos, atenuando os valores de metais pesados e arsênio presentes (Campaner & Luiz-Silva, 2009).

Na Bacia Carbonífera de Santa Catarina foram realizados diversos estudos hidrogequímicos de efluentes das antigas cavas deixadas pelas carboníferas. Diversas lagoas situadas nas cavas e nas pilhas de estéreis apresentaram valores acima do permitido pela legislação brasileira (Hoelzel *et al.*, 2015). Ainda, diversas atividades minerárias exploravam o carvão em minas subterrâneas, que através da conexão fornecida por abatimentos das galerias e fraturamentos, promoveram um aumento na circulação de fluidos superficiais com as camadas de carvão, contaminando o sistema aquífero Rio Bonito (Hoelzel, 2018).

Na região da Bacia Carbonífera de Santa Catarina, foram realizados também estudos sobre a contenção e remediação das áreas contaminadas, além dos projetos de recuperação ambiental da CPRM. Em células experimentais especialmente desenvolvidas por projetos do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), no Rio de Janeiro, foi observada a eficácia de diferentes tipos de coberturas secas aplicadas sobre o Estéril, com o objetivo de conter os processos de geração de DAM (Souza *et al.*, 2011). Similares as técnicas utilizadas pela CPRM, a cobertura utilizada além de se propor a neutralizar o pH, tinha como objetivo evitar a exposição subárea e selar o material contaminado de água meteórica, reduzindo assim seu potencial oxidante (Souza *et al.*, 2011), apresentando resultados positivos em um curto período de tempo (Fig. 7).



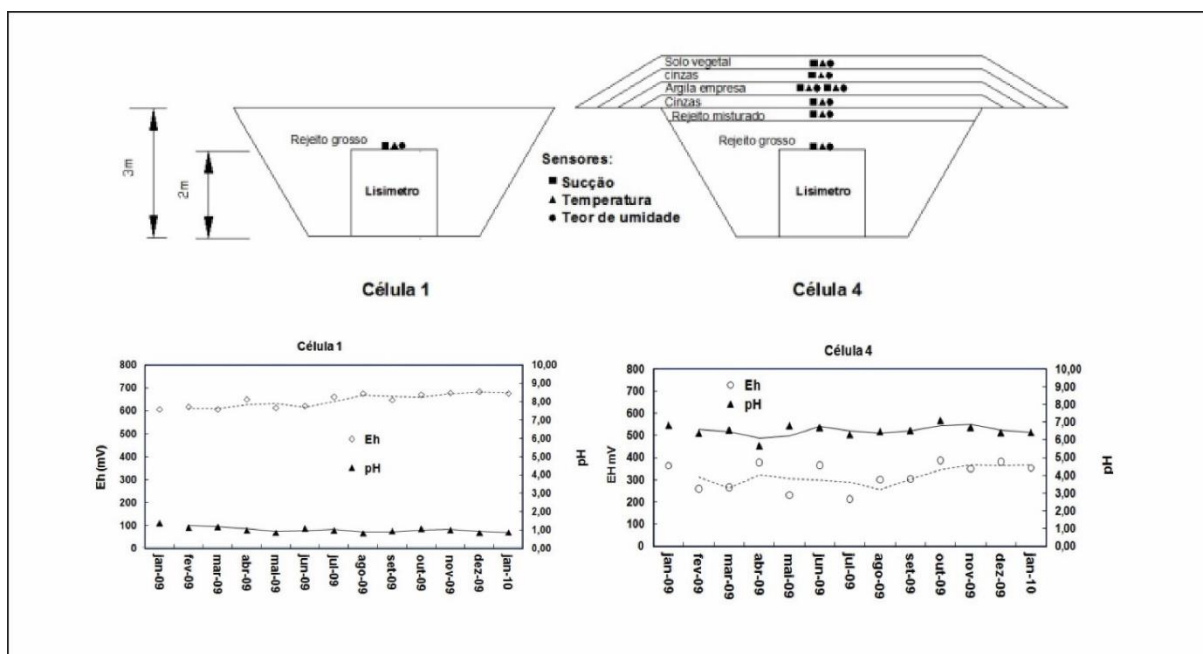


Figura 7: Resultados de modelo de recuperação com uso de cobertura seca em estéril de carvão. Célula 1 representando estéril sem intervenção, e célula 4 representando a recuperação ambiental. (Modificado de Souza *et al.*, 2011).

Diferente das recuperações realizadas pela CPRM, as células do estudo utilizaram cinza vulcânica para reduzir a acidificação do meio. O pH da DAM somente é reduzido quando a alcalinidade supera a acidez, portanto, a aplicação de minerais carbonáticos pode contribuir para uma neutralização da acidez quando ocorrer a dissolução destes minerais e modificar a composição das águas através do consumo de ânions e a liberação de cátions. Embora minerais presentes em rochas ou até nas águas subterrâneas possam contribuir para a alcalinização desses fluidos, é de maneira quase inexpressiva. Amônia ou zeólitas advindas das cinzas de carvão, apesar de serem menos solúveis que carbonatos, também funcionam como neutralizadores de pH (Akcil & Koldas, 2006; Fungaro & Izidoro, 2006).

O Membro Siderópolis da Formação Rio Bonito sofreu uma inversão na área do projeto (Fig. 8), devido as camadas anteriormente sobrepostas aos depósitos de carvão serem retiradas antes do começo da extração, enquanto a parte localizada abaixo dos níveis da ocorrência do *commodity*, considerada o estéril da Carbonífera, foram colocadas acima das camadas previamente superiores (Santo & Lopes, 2004). Isso causou o início dos processos de geração de DAM pois houve a exposição de litologias sulfetadas, antes em subsuperfície, a processos erosivos de superfície e oxidação.

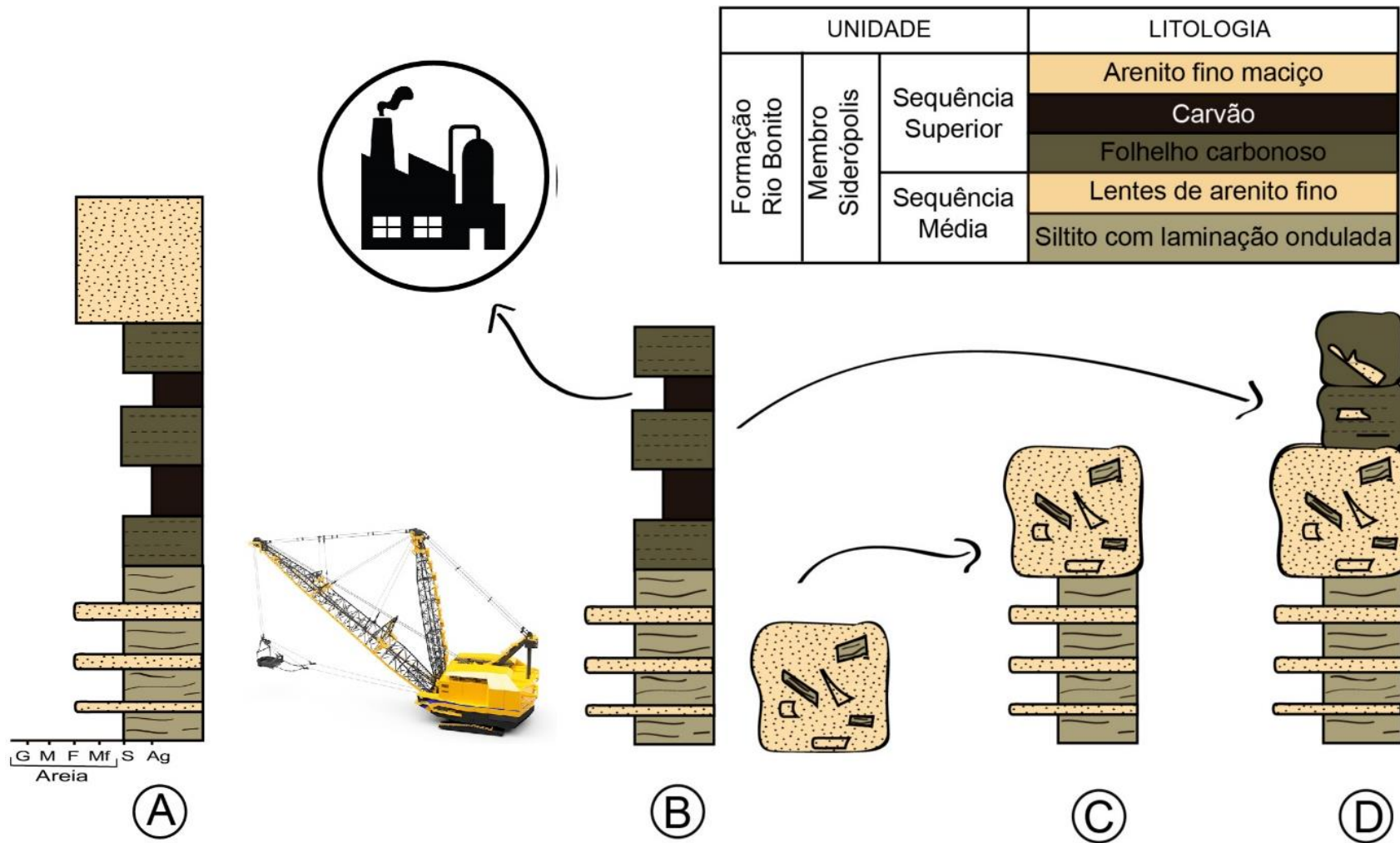


Figura 8: Modelo esquemático da inversão estratigráfica na área. Representando o arcabouço estratigráfico original (A), com a remoção da sequência superior do membro Siderópolis para a extração do carvão (B), e o reposicionamento dos arenitos (C) e dos folhelhos (D) no topo da sequência.

### 3 Metodologia e estratégias de ação

#### 3.1 Procedimentos de campo.

A etapa de campo teve como principal objetivo a amostragem dos dois horizontes litológicos envolvidos na recuperação, como descrito por CPRM (2010), homogêneos durante as etapas de extração do minério e de nivelamento topográfico para o início dos processos de recuperação. Para isso foi definida uma malha amostral (Fig. 9) a partir de critérios geológicos, que definiram três litologias a serem amostradas: o estéril da mineração, origem do contaminante; a cobertura seca aplicada sobre a área de estudo, para observar a possível absorção de contaminantes; e o material definido como padrão, que é a litologia da cobertura seca em seu local de origem.

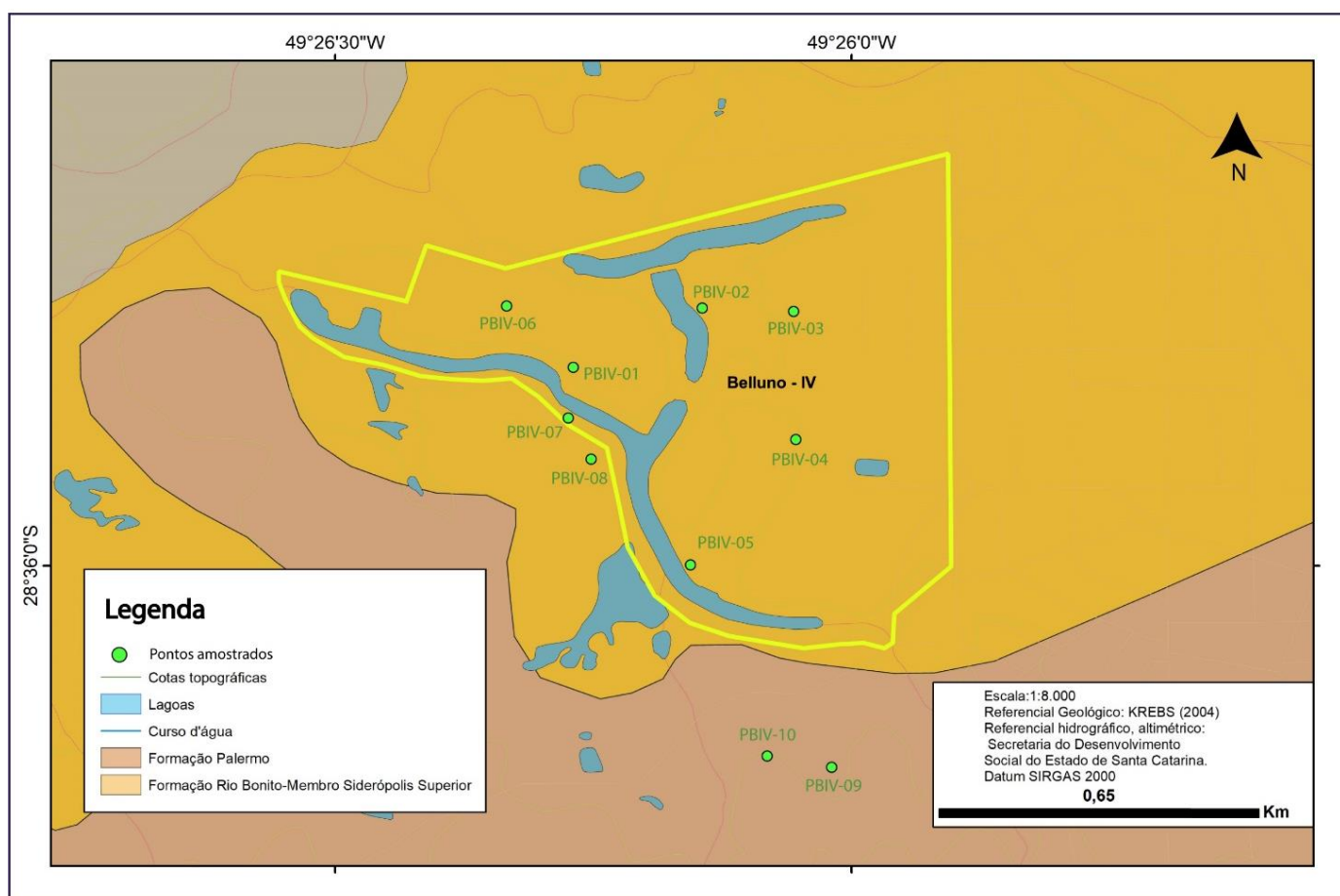
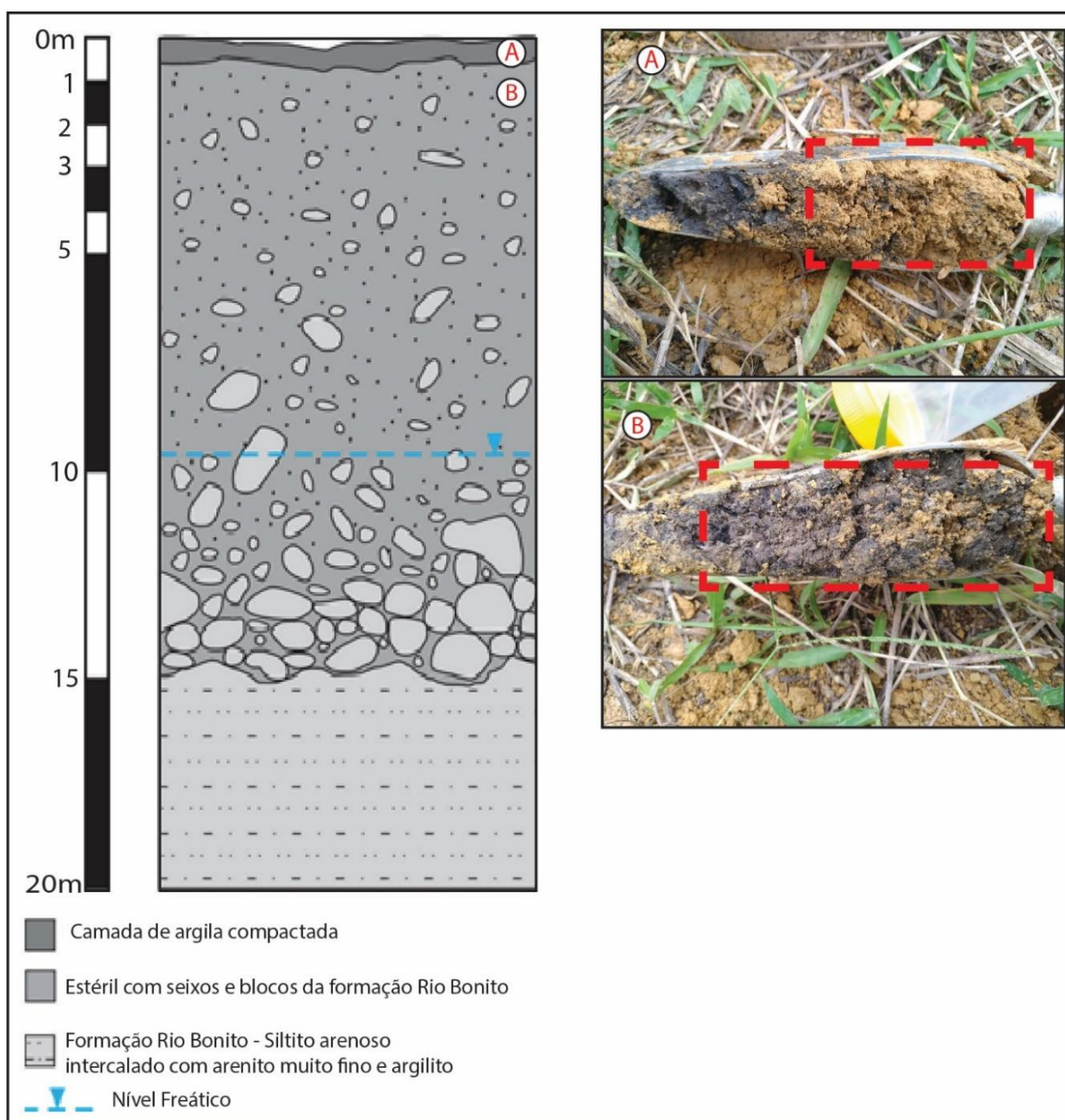


Figura 9: Mapa geológico da área de estudo, com pontos amostrados em verde.

A amostragem foi realizada com um trado manual de aço inox, que evita contaminações provenientes de tintas ou banhos protetivos contra oxidação, utilizando ponteiros “Holandesa” e “Caneco”, do modelo TF – 20 da empresa Equilab, cedido pela CPRM de Criciúma/SC. Na camada de material com características mais plásticas, utilizado na cobertura seca do Estéril de mineração, foi coletada uma amostra de base da camada (Fig. 10a). O objetivo desta amostra é permitir a observação de possíveis interações químicas entre o contaminante e o selante, através de troca higroscópica, adsorção ou até absorção dos elementos químicos contaminantes.



**Figura 10: Perfil geológico proposto para a área de estudo. Em (A), o horizonte da camada cobertura seca amostrada a 0,5m; (B) exemplo de amostra do estéril obtida a 1,50 m de profundidade.**

Já na camada do material contaminado, foi amostrado o limite superior da camada, em cerca de 1,5m (Fig. 10b). Não foram amostradas as camadas mais profundas, em contato com o aquífero freático regional, pois o equipamento e as estratégias adotadas pelo projeto permitem uma profundidade máxima de 2,2m.

Foram amostrados sete pontos no local onde foi retirado o material da cobertura seca utilizada na recuperação ambiental (Fig. 11b), a fim de caracterizá-lo, e observar a sua capacidade de absorver e imobilizar o avanço do contaminante através de análises químicas e mineralógicas. Também foram obtidas amostras do afloramento da Formação Rio Bonito dentro da área de estudo (Fig. 11a), que ocorrem devido a um corte da antiga mineração, e está próximo ao PM-IV, na lagoa 4.

Ainda, foram coletadas amostras das rochas que compõem o estéril da mineração em uma área próxima, denominada Ex-patrimônio, onde estão sendo iniciados os processos de recuperação. Devido à proximidade, o registro geológico e técnicas exploratórias, acredita-se que seja a mesma composição do estéril presente na área de Belluno – IV.

Foram selecionadas as amostras obtidas nos pontos PBIV – 03 e PBIV – 06 para analisar a cobertura seca e estéril. Ponto PBIV – 08 para a Formação Rio Bonito na área de estudo (Fig. 11A, Topo). Ponto PBIV – 09 para amostra de Material Padrão (Fig. 11B), retirada do horizonte de Solo A, que foi o horizonte mais utilizado na obra de recuperação (CPRM, 2010). Os pontos PBIV – 03 e PBIV – 06 foram selecionados visando futuros trabalhos de caracterização da contaminação em maiores profundidades, almejando atingir o ponto mais a montante e o mais a jusante do aquífero freático, respectivamente.

As amostras obtidas no ponto PBIV – 03, foram denominadas Cobertura Seca – 1 e Estéril – 1, para as camadas da cobertura aplicada e do estéril abaixo dela, respectivamente. O mesmo pode ser aplicado para as amostras do ponto PBIV – 06, onde as amostras foram nomeadas Cobertura Seca – 2 e Estéril – 2, respectivamente. Os pontos amostrados foram marcados no mapa utilizando um GPS de mão *Garmin Etrex Legend* e um aplicativo de celular denominado de *Climo* (Petroleum Experts Limited, 2018).



Figura 11: Mapa de pontos amostrados, com destaque para os pontos PBIV – 08 e 09, marcados por A) e B). Em A), foto do afloramento da Formação Rio Bonito dentro da área, dividida nas duas litologias aflorantes como litologia de topo e base, com fotos em detalhe apontadas na figura. Em B), afloramento da litologia da área de empréstimo do material, com os horizontes de solo A e B marcados na imagem. Em destaque, está B\*), marcando em detalhe a rocha no horizonte B, o siltito arenoso com lentes de argila vermelha.

### 3.2 Difração de raios X

A identificação e o estudo da fração fina das rochas ( $FF < 4\mu\text{m}$ ), onde se concentram os argilominerais, é uma das aplicações da técnica da difração de raios X. Neste trabalho, a técnica foi utilizada para a identificação dos argilominerais presentes nas amostras selecionadas. O principal parâmetro utilizado para diferenciar os grupos dos argilominerais é o espaçamento de suas unidades estruturais, que resulta em reflexões basais distintas. O espaçamento das unidades estruturais varia de acordo com o grupo de argilominerais presentes nas amostras (Denalle, 2013).

As análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS); e o equipamento utilizado foi um difratômetro modelo *Diffraktometer Siemens Bruker* XS D5000, equipado com ânodo de cobre, filtro de níquel, fendas de  $1^\circ,40$  mA de corrente e 30 KV de tensão do feixe. Os processos de preparação para as análises de rocha total (a) e de fração  $<4\mu\text{m}$  (b) seguiram da seguinte maneira:

1a. Secagem das amostras em estufa a  $40^\circ\text{C}$ , para evitar recristalização de argilominerais como esmectita (ou de argilominerais interestratificados I/E), que pode ocorrer em temperaturas superiores a  $60^\circ\text{C}$  (segundo as normas laboratoriais do local);

2a. Quarteamento de amostras em lotes de 10g;

3a. Moagem em gral de ágata, para evitar a possível contaminação por desgaste do cadinho de porcelana;

4a. Peneiramento em peneira de 270 mesh (270 ABNT/Tyler, 0,053mm).

Para análise de rocha total (a), essas foram as etapas que compuseram o preparo das seis amostras, sendo utilizadas 3 g de cada para a difração. Abaixo, segue a descrição dos processos laboratoriais para análises da fração  $<4\mu$  (b):

1b. Defloculação e homogeneização das amostras em um agitador orbital durante 20 h;

2b. Posterior desagregação utilizando ultrassom de ponteira por 5 min;

3b. Após o preparo da solução, é medida a temperatura das amostras, com o intuito de padronizar a viscosidade dos fluidos. Baseado na *Lei de Stokes*, calcula-se o tempo de decantação necessário para a fração desejada, que para as amostras à 20° graus, foi de 1h 21min e 57s;

4b. Após o tempo decorrido, apenas a fração desejada permanece em solução, que então é pipetada e posteriormente decantada utilizando uma centrífuga, à 12.000 rpm por 20 min, seguindo as normas do laboratório.

A preparação das amostras seguiu os procedimentos descritos por Alves (1987), sendo que as lâminas foram submetidas a três preparações onde se obtêm os resultados (normal, glicolado e calcinado), cuja interpretação conjunta irá identificar os argilominerais presentes, já que suas características físico-químicas têm respostas diferentes aos tratamentos utilizados. Por exemplo, a glicolagem é fundamental para a identificação de argilominerais expansivos, como a esmectita, já a calcinação tem a finalidade de determinar os argilominerais sensíveis ao aquecimento como a caulinita. As três sequências de análises foram as seguintes:

1. Amostra natural: o material depositado na lâmina com a pipeta e é seco naturalmente, posteriormente sendo analisadas;

2. Amostra glicolada: a lâmina, após ser analisada ao natural, é colocada em um dessecador recoberto com etileno glicol ( $\text{CH}_2\text{OH}\text{OH}_2\text{OH}$ ) até o momento de a amostra ser analisada novamente;

3. Amostra calcinada: a lâmina é colocada em um forno a 500° C durante 2 h. Depois de esfriar naturalmente pode ser analisada.

Os padrões de velocidade e intervalo de varredura do goniômetro para as análises adotados foram:

- Amostra pó de rocha total: 1 s para 0,02° de degrau do goniômetro de 2,5° a 72° 20';

- Amostra natural e calcinada: 2 s para 0,02° de degrau do goniômetro de 2,3° a 28° 20';



- Amostra glicolada: 3 s para  $0,02^\circ$  de degrau do goniômetro de  $2,3^\circ$  a  $28^\circ 20'$ .

Após todos estes processos, são feitas as análises, as comparações dos difratogramas e a identificação dos argilominerais que é obtida através do procedimento padrão segundo Brown & Brindley (1980) a partir da medida da altura dos picos principais.

### **3.3 Fluorescência de raios X**

A técnica foi utilizada para identificar e obter os valores dos possíveis contaminantes presentes no Estéril da mineração, na cobertura de Estéril seco antes do processo e também após a recuperação para observar variações e possíveis interações entre os materiais.

A fluorescência de raios X (FRX) é um método quantitativo amplamente utilizado para a identificação de elementos maiores e traços, e suas concentrações, que proporciona análises múltiplas simultaneamente, capaz de detectar elementos com o número atômico (Z) maior do que 10 (Beckhoff *et al.*, 2007). A análise é uma variação da consolidada metodologia de espectrometria de massa, que consiste na irradiação da amostra selecionada por um intenso feixe primário de raios X (Gomes, 1984), que gera ionizações nas camadas internas dos átomos, gerando lacunas nas camadas eletrônicas, causando migração de elétrons de camadas mais distantes (transições eletrônicas). Essas transições causam perdas de energia (fótons de raios X), e são diretamente associados à concentração de cada elemento na amostra (Nascimento Filho, 1999). A intensidade dos raios X característicos pode ser medida, o que permite a identificação dos elementos químicos que os emitiram (Jenkins *et al.*, 1995).

Para a fluorescência de raios X, foram selecionadas cinco amostras. E os procedimentos de preparo utilizados foram balizados segundo o guia de coleta e preservação de amostras de CETESB (2011) e o guia de metodologias laboratoriais para análise de ICP-MS de Talbot & Weiss (1994). As etapas adotadas foram:

1. Imergir *beckers* por, grais e pilões de ágata, peneiras e bastões de vidro e plástico em solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 10% por 48 h, com o objetivo de solubilizar metais pesados presentes nos equipamentos;

2. Retirada dos equipamentos da solução, escoando-os bem, e enxaguando os mesmos duas vezes com água destilada, e secos em papel absorvente, identificados e armazenados em local livre de contaminações;

3. Secagem das amostras em estufa a  $60^\circ \text{C}$  em um *becker* limpo com solução  $\text{HNO}_3$  10%;

4. Moagem em gral de ágata, para evitar a possível contaminação por desbaste da porcelana;

5. Peneiramento em peneira de 270 mesh (270 ABNT/Tyler, 0,053mm);

6. Posterior secagem das amostras em cadinhos limpos em solução de  $\text{HNO}_3$  10% por 24 h para a realização de pastilhas prensadas para a realização da fluorescência de raios X.

O resultado das análises de FRX é dado por uma tabela, com os valores de concentração do elemento dentro da quantidade analisada (Kodom *et al.*, 2012). A técnica de FRX foi utilizada para a identificação de elementos traços (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Pb), com uma precisão de 10%, com limite de detecção de 1 a 500ppm.

### **3.4 Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente**

A técnica foi selecionada devido a sua alta precisão analítica. Como as amostras serão utilizadas para a definição da existência de elementos contaminantes incomuns em solos e amostras, portanto presentes em menores quantidades, uma precisão de  $1 >$  parte por bilhão (ppb) se torna necessária.

O ICP – MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer*) difere das demais metodologias de espectrômetros de massa pois utiliza plasma de gás parcialmente ionizado de argônio para a geração dos íons.

O plasma é gerado, fazendo com que o gás e alguns elétrons oscilem e colidam com o campo magnético. Quanto maiores as oscilações entre os elétrons e o gás de argônio, mais ionizado o argônio fica. Isso causa um aumento de temperatura, atingindo até 9000 C°, e consegue ionizar facilmente elementos com energia de ionização menor do que a do argônio. Atingindo 100% dos elementos litófilos e siderófilos, e quase todos os átomos de elementos calcófilos (Houk, 1986).

Os íons produzidos são eletronicamente sugados através de um orifício, até uma região de expansão onde a pressão é reduzida em até dez mil vezes, criando um vácuo antes de atingirem o analisador e o detector, que é a parte final do aparelho. É neste detector que se converte a corrente em uma voltagem, que pode ser convertida no número necessário para a aquisição da análise (Houk, 1986).

As etapas de preparação e a nomenclatura escolhida para as análises são idênticas as utilizadas pela metodologia de FRX (item 3.4).

Para a realização das análises foi selecionado o laboratório SGS-Geosol, pela sua certificação internacional. O laboratório está situado em Vespasiano, no estado de Minas Gerais. O método de abertura das amostras selecionado foi o por banho ácido – água régia. O limite de detecção dos equipamentos onde as análises foram realizadas varia entre 1 ppb e 5 ppm, dependendo do elemento analisado, e estão melhor apresentadas no anexo 3.

### **3.5 Análise básicas de solo e capacidade de troca catiônica**

Utilizando como base a metodologia de análises de solos da Rede Oficial de Análises de Solos dos estados de Rio Grande do Sul e Santa Catarina (metodologia ROLAS) (Tedesco *et al.*, 1985), que foi realizada no LABSOLOS, no Campus Agronomia da UFRGS. As análises consistem na caracterização básica de fertilidade de solos, onde serão obtidos valores de acidez ativa e potencial do solo através do cálculo de pH em água, percentual de argila, sua classe textural e os teores de P e K disponíveis no solo.

Contudo, o principal interesse na análise é a obtenção da CTC dos solos. Está é uma característica definidora para a determinação da capacidade de

absorção e retenção das partículas em fração coloidal pelo solo, que pode ajudar a determinar a possibilidade da absorção, e conseqüente inatividade, de compostos químicos do estéril pela cobertura seca. (Tedesco *et al.* 1985).

A CTC foi calculada a pH 7,0, que também é conhecida como CTC potencial do solo, e é definida pela quantidade de cátions adsorvidos a um pH de 7,0. Em suma, é o nível de CTC que seria atingido caso o pH fosse elevado. Utilizando como base as análises do laboratório, foi possível calcular a CTC Efetiva, que é a real CTC da amostra.

Para as análises, foram utilizadas cerca de 500g de material. Foi utilizado material dos mesmos pontos de onde foram obtidas amostras para a análise de FRX e ICP-MS, a fim de manter a consistência dos dados.

### **3.6 Carbono Orgânico Total**

Existem três principais fontes de carbono (C) em solos de áreas afetadas pela mineração de carvão, que são: o carvão em si, carbono inorgânico (CI) e matéria orgânica (MO). Em solos de áreas antes pertencentes a carboníferas, as formas estáveis de C derivado do carvão são encontradas devido a dispersão de poeira da mineração ou pela atividade exploratória em si (Ussiri & Lal, 2008). Em climas tropicais, ricos em caulinita e óxidos, a MO pode representar até 80% dos valores totais de CTC (Ronquim, 2010), portanto, é muito importante quantificar seus valores dentro do total de carbono (CT), dada a incapacidade de retenção de contaminantes pelo CI.

O preparo da amostra se dá pela remoção de raízes de pedaços de plantas, onde posteriormente é seco e moído até atingir 200 mesh de granulometria (Ganjegunte, 2009). Os valores de CT, CI e COT foram obtidos com o uso do aparelho Shimadzu TOCV CSH através do método de Oxidação Catalítica a 680°C.

## **4 Resultados**

Para uma melhor visualização e apresentação dos resultados, os mesmos serão dispostos em três grupos, vide os critérios utilizados na etapa de amostragem, e são estes: padrão, estéril e cobertura. As análises realizadas serão dispostas dessa maneira para facilitar as discussões posteriores. A nomenclatura original das amostras está disposta nos anexos 2 e 3.

### **4.1 Petrografia**

Em campo foram realizadas descrições de amostra de mão das litologias encontradas no estéril da mineração, área de empréstimo e no afloramento da formação Rio Bonito dentro da área de estudo. Ainda, foram feitas descrições das lâminas dos dois principais tipos de arenitos encontrados no estéril, para iniciar descrições mais aprofundadas a cerca das litologias presentes no estéril das minerações da região.

#### **4.1.1 Formação Rio Bonito**

O afloramento que ocorre dentro da área no limite sudoeste apresenta duas litologias distintas. Na considerada base (Fig. 12), que é possível de observar acima do nível da lagoa, foi descrito um Siltito, de coloração cinza claro, intercalado com finas camadas de folhelhos cinza escuro, possui lentes de arenito fino com estratificação cruzada ondulada, laminação ondulada e intensa bioturbação (Fig. 13)

No topo (Fig. 12), ocorre um arenito maciço, de coloração cinza claro gradando para tons de amarelo (Fig. 14), bem selecionado e aparentemente pouco afetado por processos supergênicos. Na parte mais superior do afloramento, há recorrência da mesma litologia, porém mais friável indicando a atuação de processos intempéricos. Observa-se que o arenito arcoseano apresenta os feldspatos substituídos por argilominerais.



Figura 12: Afloramento em "paredeão" da Formação Rio Bonito com a linha tracejada em vermelho demarcando as diferentes litologias observadas no topo e base (foto do autor).

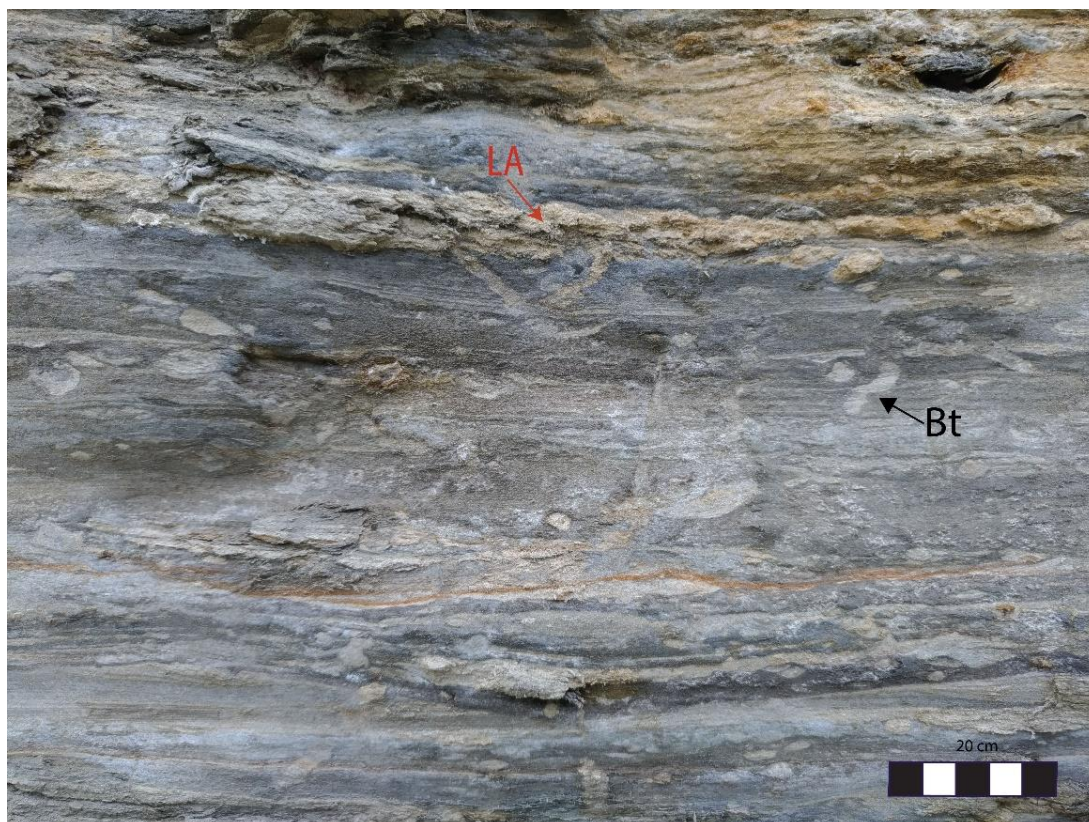


Figura 13: Detalhe da base do afloramento da Formação Rio Bonito, com bioturbações (Bt) e lentes de arenito fino com laminações levemente onduladas (foto do autor).

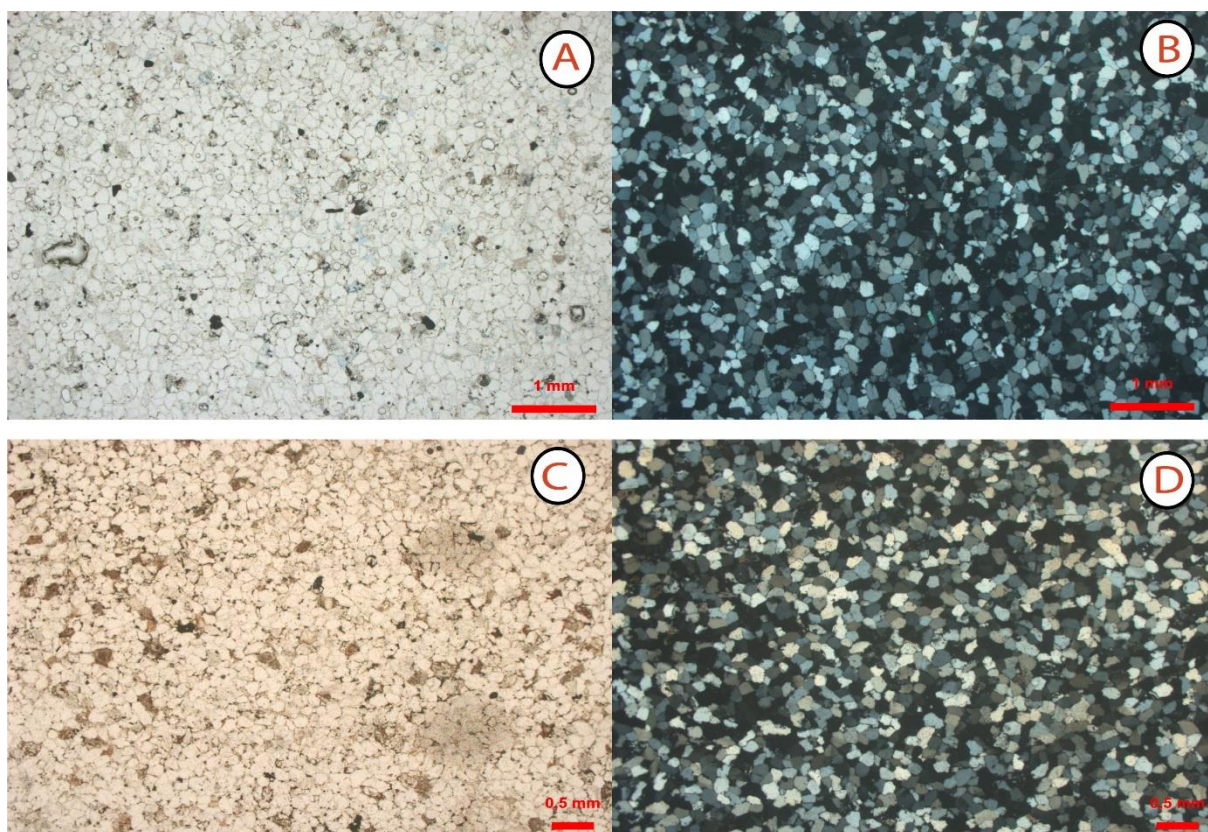


**Figura 14: Fotos da amostra RB - 01**



**Figura 15: Foto da amostra RB - 02.**

Da litologia observada no topo do afloramento foi confeccionada a lâmina petrográfica RB – 01 (Fig. 16A e 16B). A lâmina RB – 02 (Fig. 16C e 16D) já corresponde a uma lâmina confeccionada a partir de uma amostra similar ao arenito anterior. No entanto, o material foi retirado do estéril da mineração visando fins de comparação. São amostras muito semelhantes texturalmente e composicionalmente, sendo descritos como arenitos muito finos, com poros parcialmente preenchidos pelos intercrescimentos de quartzo (Fig. 17A e 17D). Os grãos de quartzo têm contatos lineares, boa seleção e constituem aproximadamente compondo 70% da rocha. Ambas possuem cerca de 30% de feldspatos e material argilosos rico em caulinita (Fig. 17B) eventualmente interestratificados (I-S) (Fig. 17C). A lâmina RB – 2 apresenta maior alteração dos feldspatos e os poros são preenchimento pelos argilominerais. Ainda, destaca-se a presença de pirita (Fig. 17E e 17F), possivelmente associada a processos telodiagenéticos.



**Figura 16: Fotomicrografias para destacar o empacotamento fechado dos grãos e a baixa porosidade; A e B) lâmina RB – 1, LN e LP; C e D) lâmina RB – 2 – LN e LP**



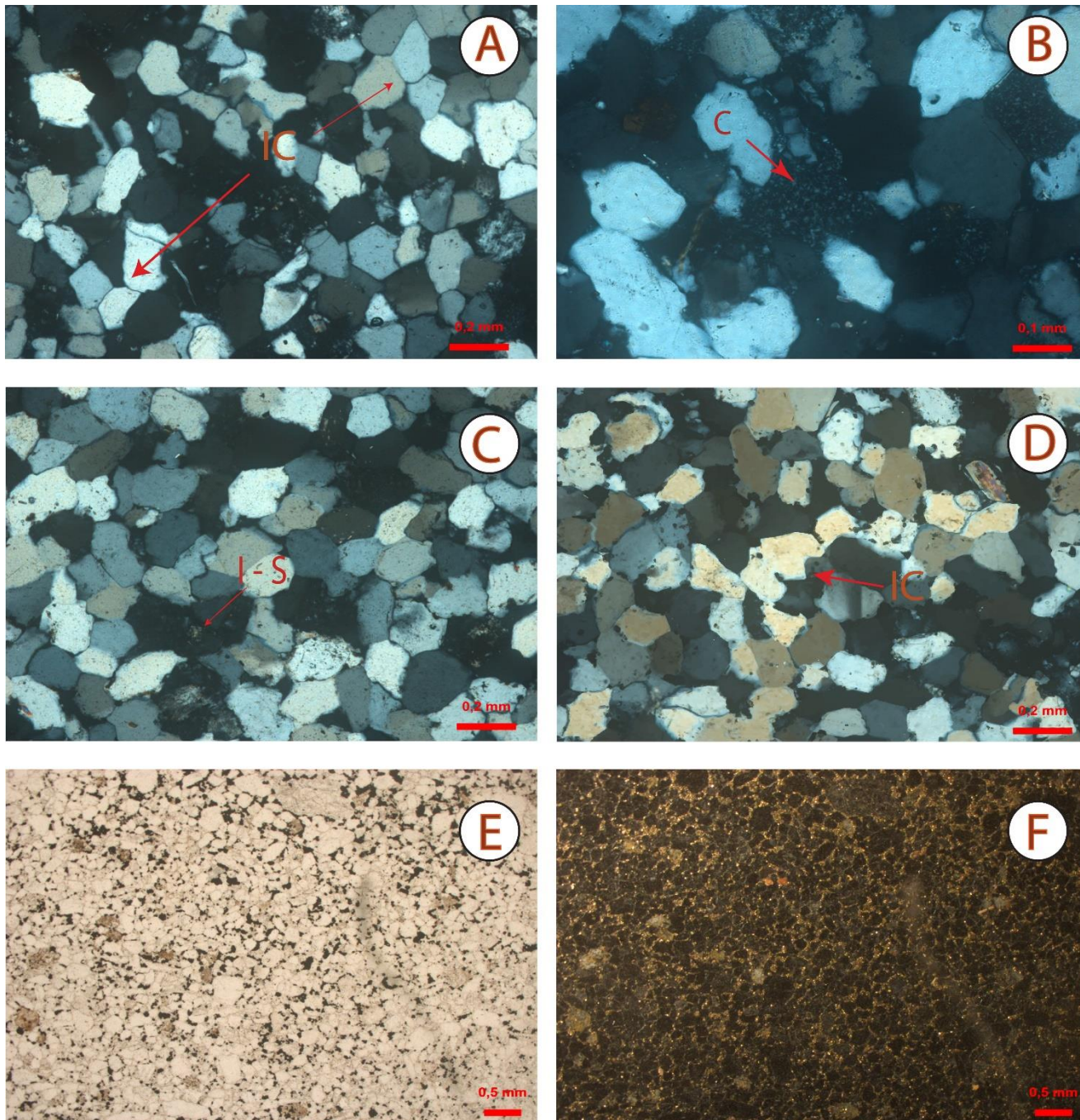


Figura 17: Fotomicrografias onde A e B) amostra RB – 1; C, D, E e F) amostra RB – 2; E) pode-se observar na fotomicrografia a grande quantidade de opacos presentes na amostra; F) a mesma imagem porém em luz refletida permitindo a identificação dos opacos como pirita. IC= intercrescimento de quartzo, responsável pela redução da porosidade; C indica a presença da caulinita na amostra e I – S, o interestratificado illita – esmectita (fotomicrografias do autor).

#### 4.1.2 Área de empréstimo do Material Padrão

A rocha que originou os horizontes A e B, que foram removidos e homogeneizados (Material Padrão) para a utilização na obra de recuperação, aflora em diversos pontos da denominada área de empréstimo. A rocha original é um siltito arenoso, de coloração bege acastanhada, (Fig. 18), com pontuais raras lentes centimétricas de argila com fragmentos de carvão e de coloração avermelhada, atribuída a presença de óxidos de ferro (Fig. 19).



Figura 18: Foto da amostra de rocha da área de empréstimo.



Figura 19: Foto amostra de rocha da área de empréstimo *in situ*. Silte bege em contato com a lente de argila rica em matéria orgânica e óxidos. (foto do autor).

### 4.1.3 Estéril da mineração

Amostras encontradas no estéril da mineração incluem blocos das litologias descritas acima juntamente com blocos de siltitos e folhelhos carbonosos onde se destacam níveis de carvão.

O siltito carbonoso possui coloração cinza (Fig. 20), com evidências de estratificação plano paralela e aparentemente pouco alterado por intemperismo. Destaca-se a presença de cristais de pirita nos planos de acamamento. Para uma melhor identificação dos cristais de pirita, foi confeccionada uma seção polida da amostra (Fig. 22).

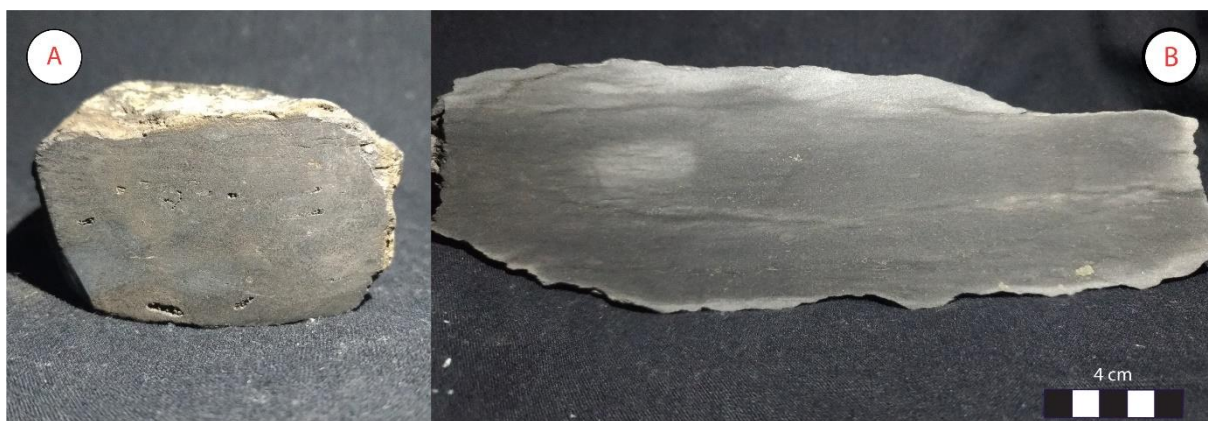


Figura 20: Fotos dos siltitos cinza. A) contramolde piritas dissolvidas, e em B) ocorrência de piritas milimétricas (fotos do autor).

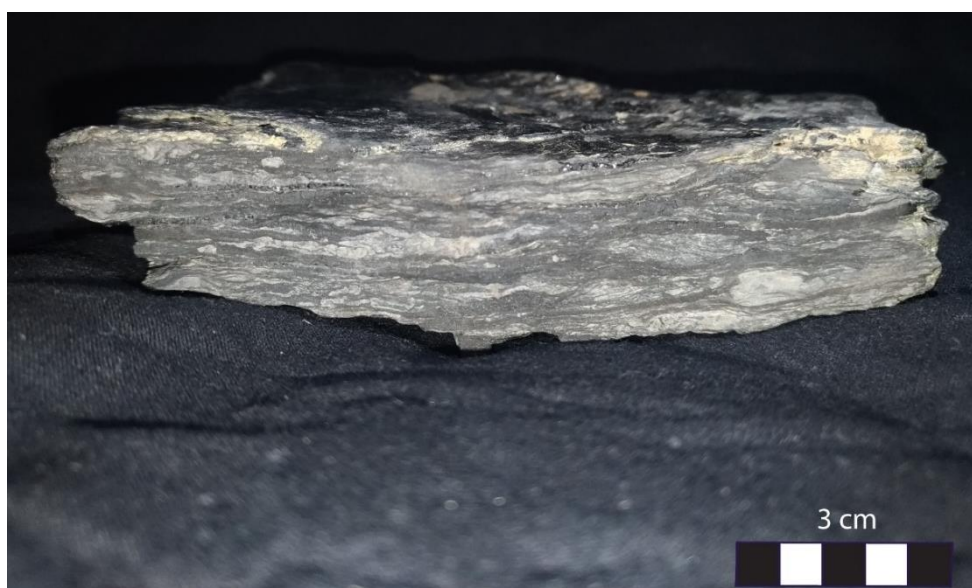
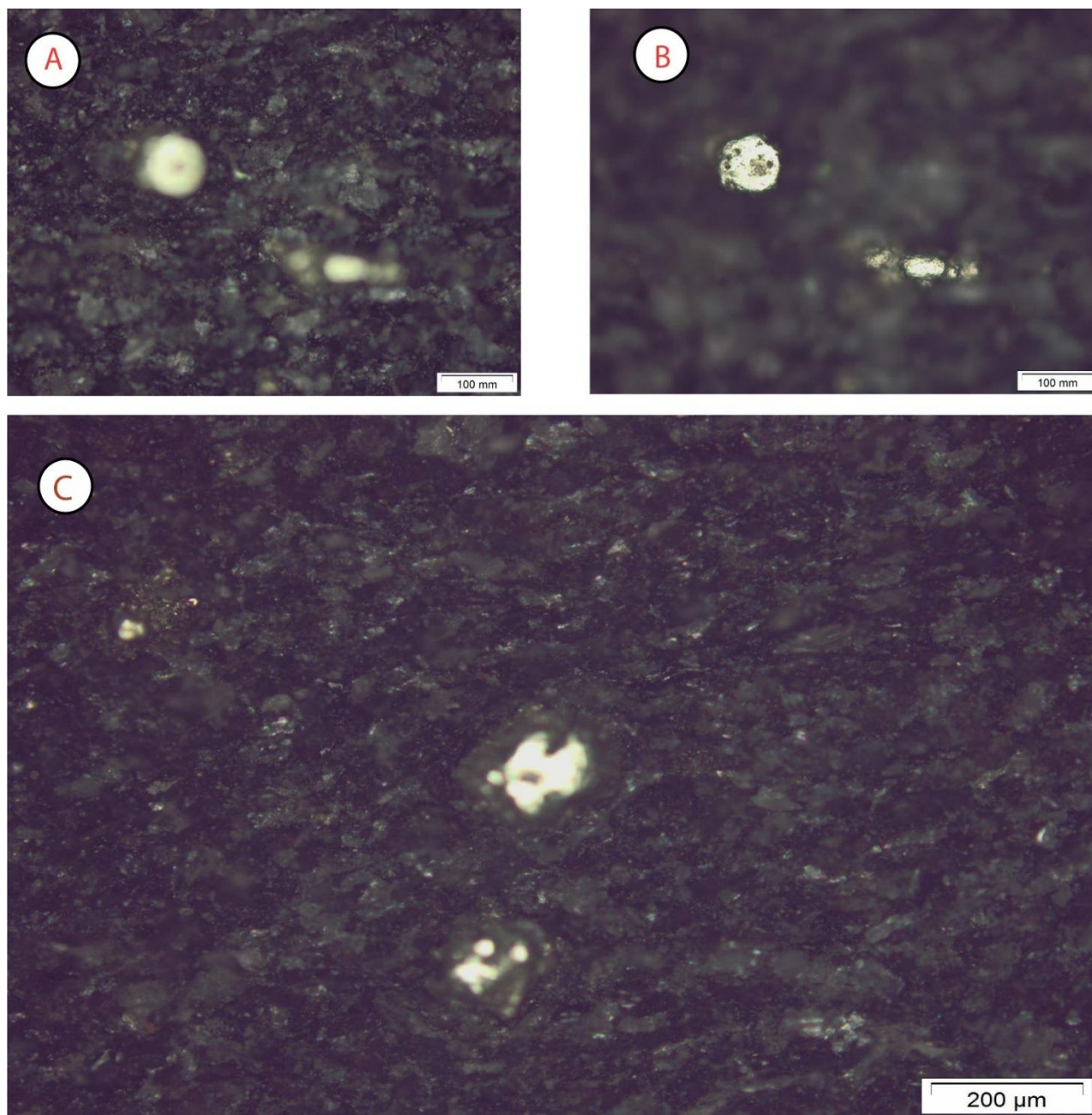


Figura 21: Foto de amostra do folhelho carbonoso, com sulfetos alterados, apresentando coloração amarelada. (foto do autor)

Os folhelhos carbonosos tem coloração cinza escura a preta, com níveis milimétricos de carvão. Há presença de cristais de pirita que quando oxidados conferem uma coloração amarelada como pode ser observado na figura 21. Na figura 23 estão micrografias de uma seção polida confeccionada com este material.



**Figura 22:** Fotomicrografias das seções polidas do siltito carbonoso, rico em pirita (teor visual entre 2~4%); A) a matriz e em B) os cristais de piritas; C) destaque para as dimensões das piritas em relação a matriz.

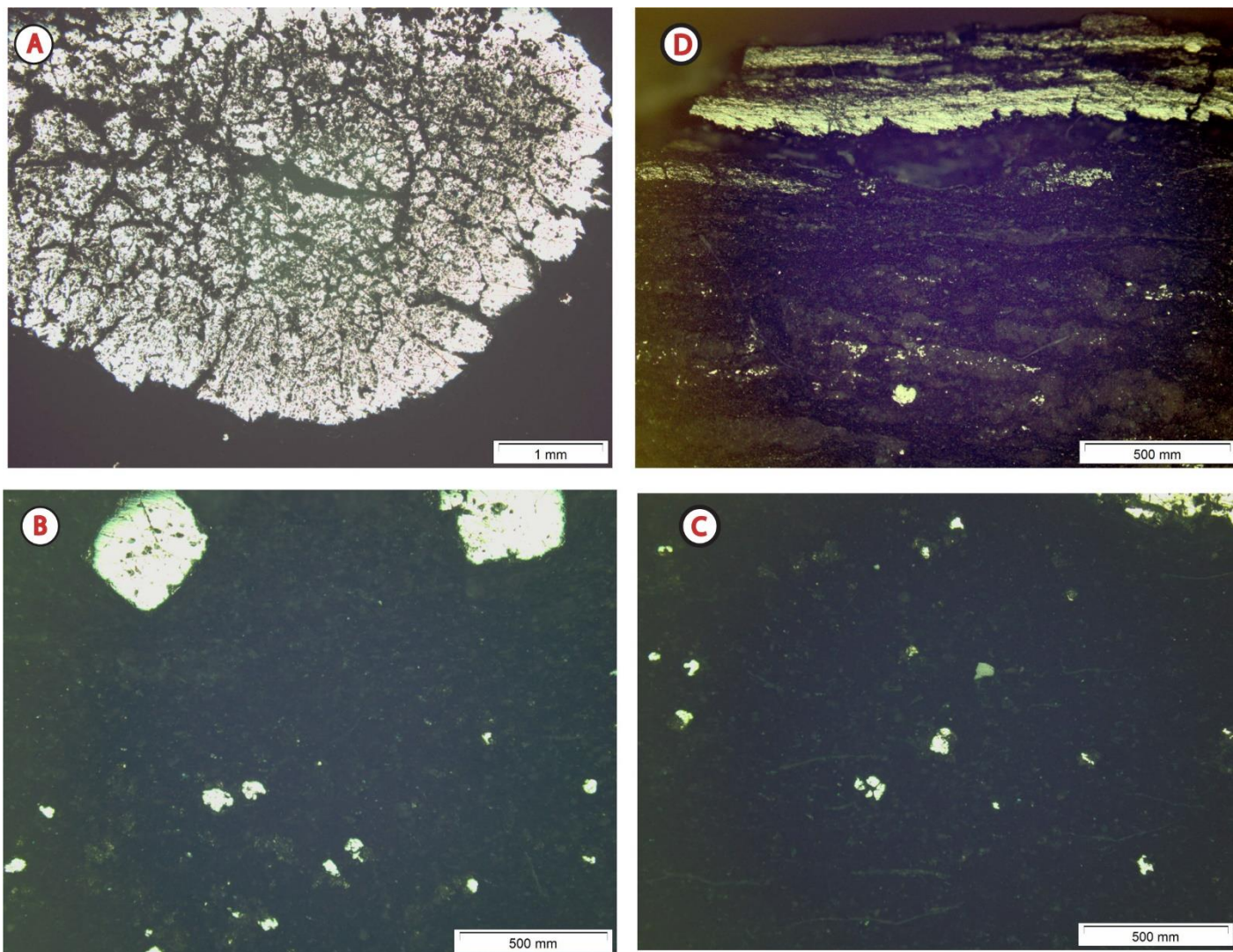


Figura 23: Fotomicrografias do folhelho carbonoso; A) acumulados de sulfetos (pirita) centimétricos na amostra; B) e C) dimensões das piritas com relação a matriz carbonosa; D) comparação entre os níveis de carvão com vitrinita e níveis de pirita paralela a foliação.

## 4.2 Difração de raios X (DRX)

### 4.2.1 Material Padrão

Abaixo, os difratogramas de rocha total realizados para o material Padrão (Fig. 24A), e os de fração <4  $\mu\text{m}$  (Fig. 24B). Com as análises foi constatada a presença de quartzo e ilita, e secundariamente caulinita e traços de feldspatos potássicos.

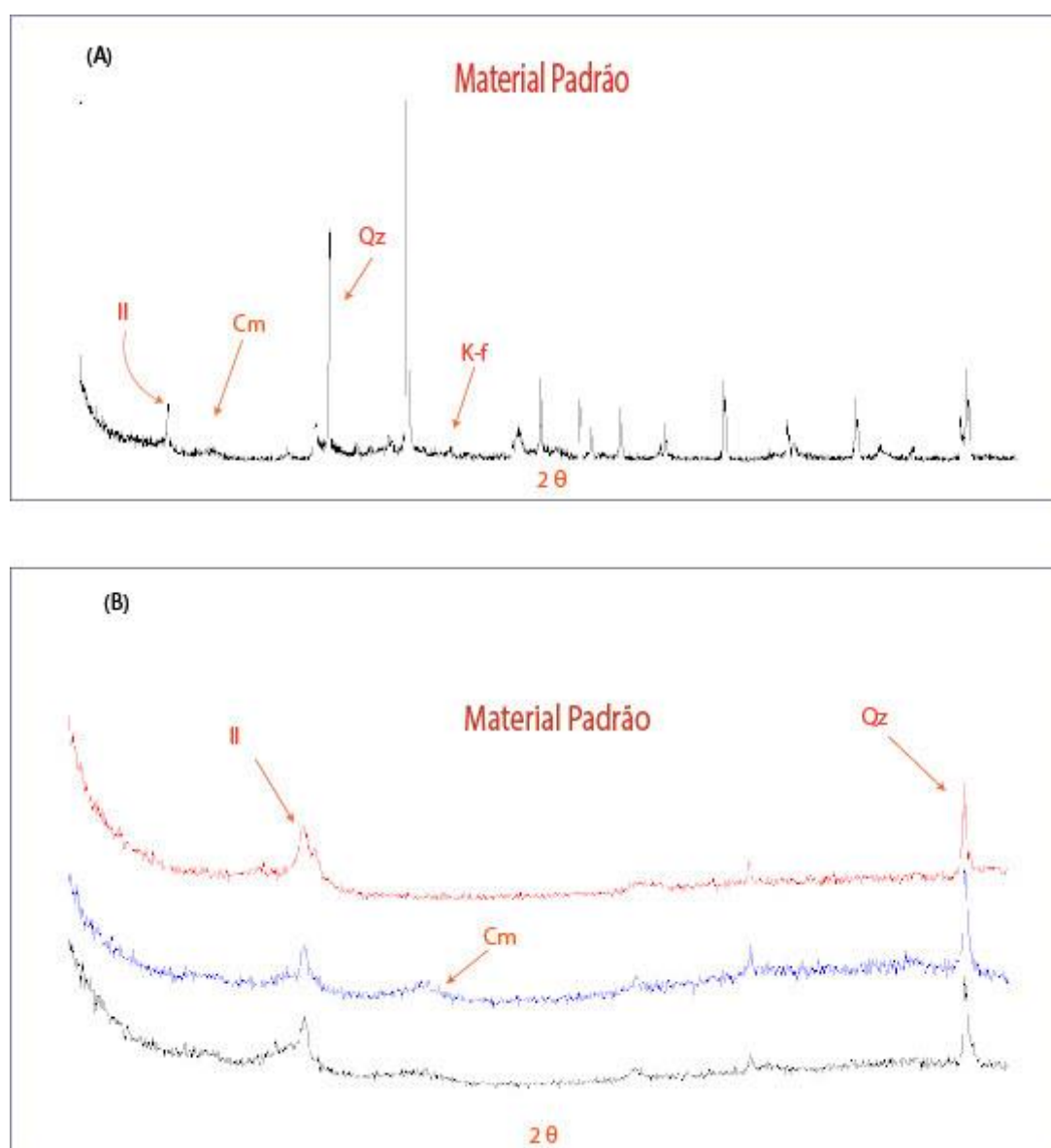


Figura 24: Difratogramas das amostras do Material Padrão; A) amostra de rocha total; B) fração fina <4  $\mu\text{m}$ , onde em preto amostra "natural", azul "glicolada" e em vermelho "calcificada". Qz = quartzo; I = ilita; C=Caolinita e K-f = feldspatos. (Figura do autor)

#### 4.2.2 Estéril da mineração

Os difratogramas de rocha total realizados para o estéril da mineração (Fig.25A) e os de fração <4  $\mu\text{m}$  em lâmina orientada (Fig. 25B) constataram a presença de quartzo, interestratificado I-S, caulinita e feldspatos potássicos.

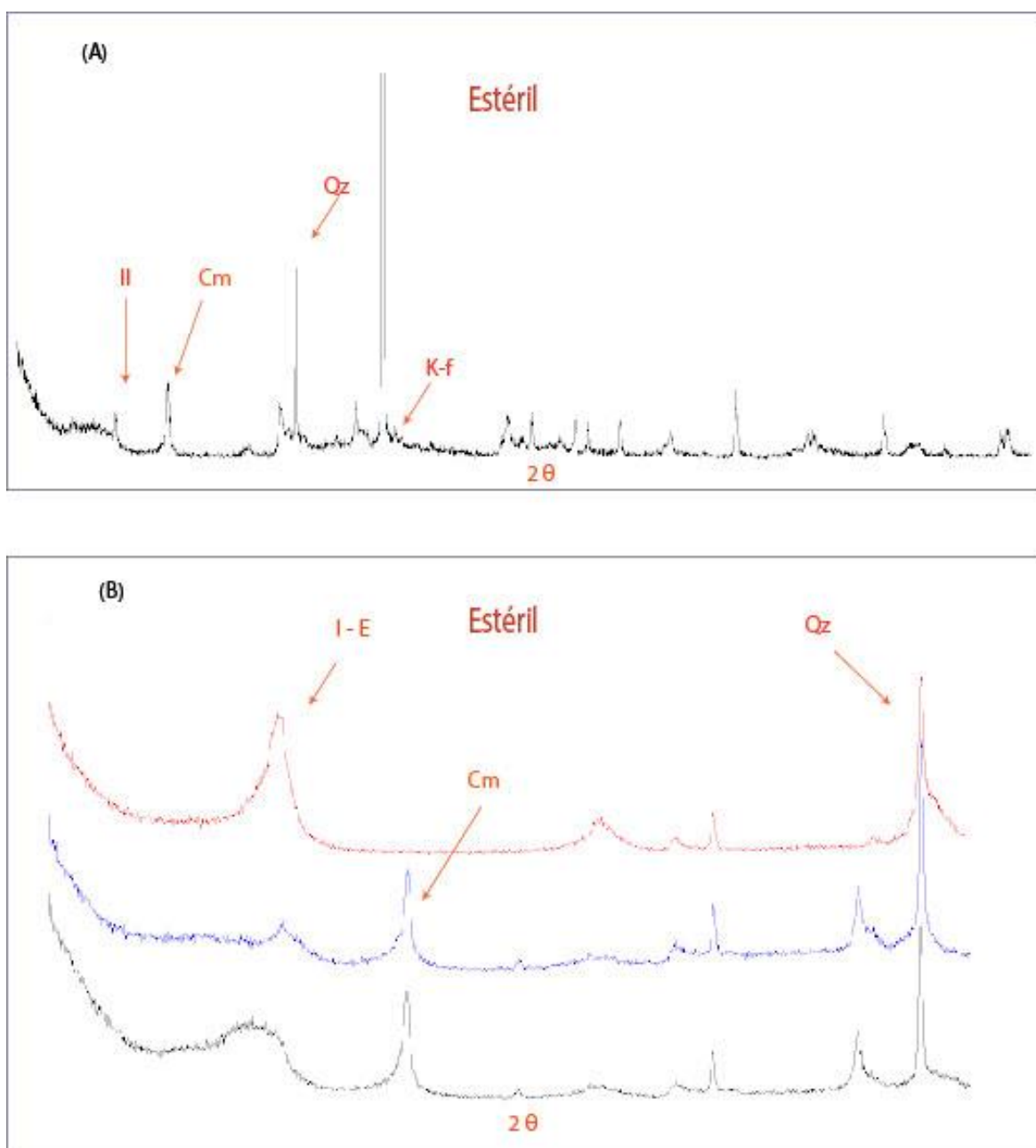


Figura 25: Difratogramas obtidos para amostras de Estéril; A) amostra de rocha total; B) fração fina <4  $\mu\text{m}$ , onde em preto amostra "natural", azul "glicolada" e em vermelho "calcificada". I-S = interestratificado illita – esmectita; C= Caulinita, Qz =Quartzo. (Figura do autor),

### 4.2.3 Cobertura Seca

Os difratogramas de rocha total (Fig. 26A) e de fração fina <4  $\mu\text{m}$  (Fig. 26B) realizados para a cobertura seca, material padrão após ter sido colocado sobre o contaminante. Foi constatada a presença de vermiculita na fração fina <4 $\mu\text{m}$ .

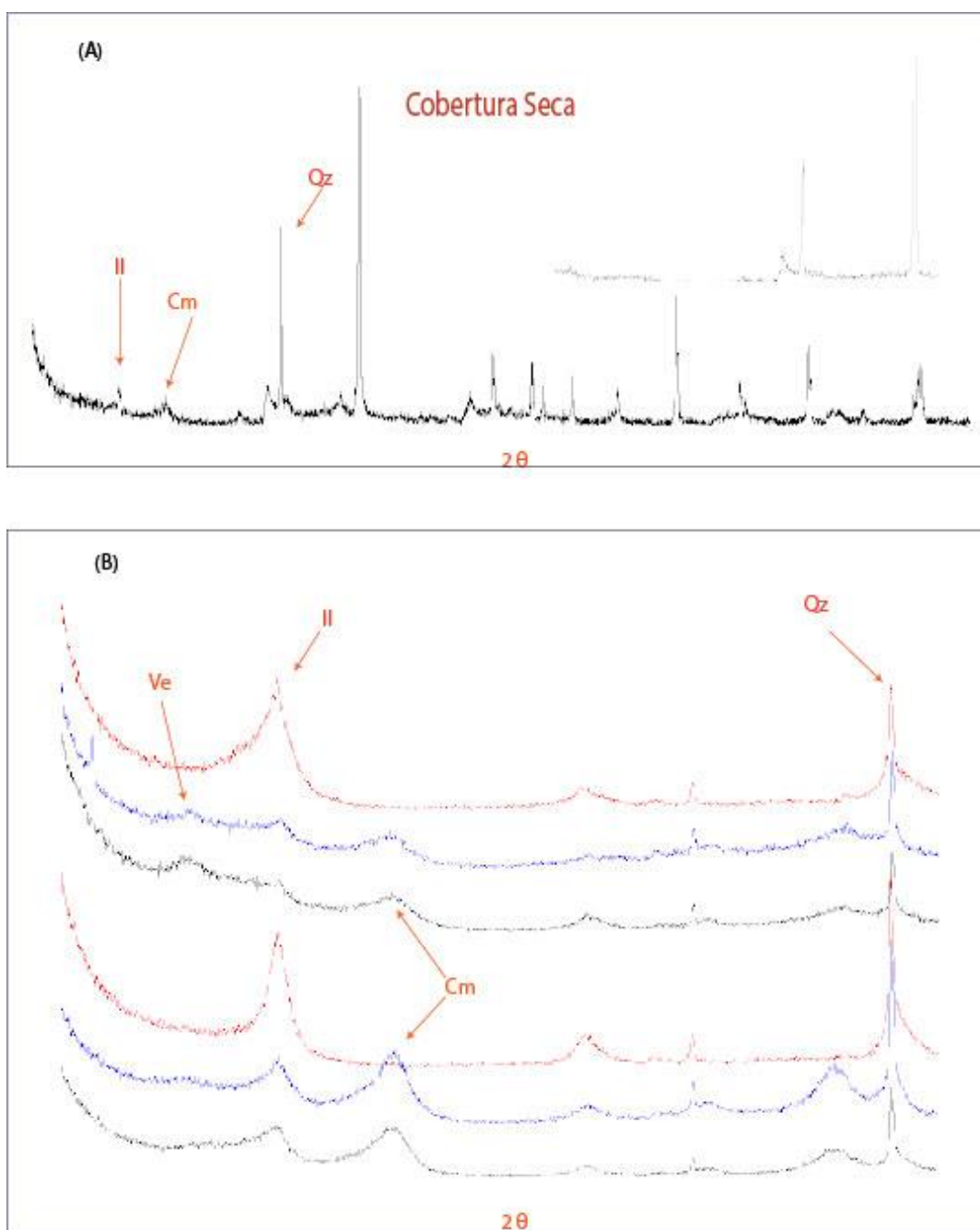


Figura 26: Em A) amostras de rocha total; B) fração fina <4  $\mu\text{m}$ ; em preto amostra "natural", azul "glicolada" e em vermelho "calcificada". I = Illita; C= caulinita; Ve= vermiculita (traços); Qz= quartzo.



#### 4.2.4 Formação Rio Bonito na área de estudo

As análises de DRX realizadas nas amostras RB – 01 (Formação Rio Bonito com ocorrência de carvão) e RB – 02 (estéril da mineração) resultaram em difratogramas que indicam presença de ilita, caulinita e quartzo (Figura 27A e 27B.)

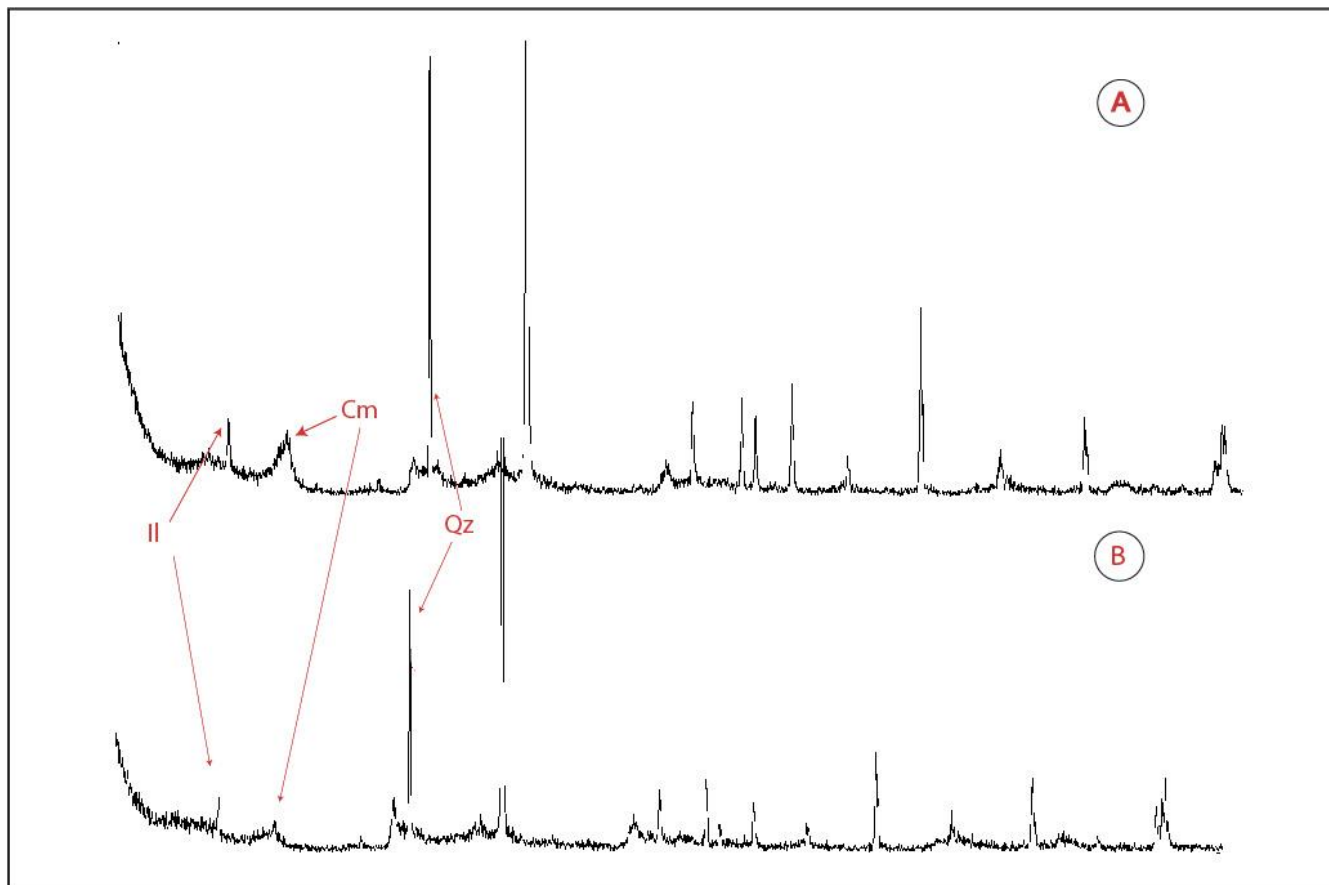


Figura 27: Difratogramas de rocha total; A) amostra referente ao topo da Formação Rio Bonito na área; B) amostra Rb-2; I=ilita; C=caulinita; Qz= quartzo.

### 4.3 Fluorescência de raios X

Para análise dos elementos maiores e oito dos elementos traço das amostras, foi utilizada a FRX. Para uma análise mais completa, abrangendo cinquenta e três elementos, foi utilizado o método de ICP-MS e ICP – OES.

Ainda, para o material padrão e a cobertura seca, serão apresentados os valores de CTC e argilosidade, com o objetivo de observar a capacidade de troca entre o contaminante e a cobertura, e possíveis saturações dessa interação. Somado a isso, também serão apresentados os resultados das análises de COT.

Os resultados obtidos não foram satisfatórios devido a curva de calibração utilizada pelo laboratório, e quando comparados com outros resultados apresentaram uma discrepância de até 700%. Portanto, tais resultados não serão contabilizados nas discussões.

#### 4.3.1 Elementos Maiores

O teor, em porcentagem, dos elementos maiores encontrado nas amostras estão apresentados abaixo, no quadro 3.

Elementos Maiores	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI	Total
Mat. Padrão	73,01	12,83	0,96	5,09	0,03	0,74	nd	nd	2,31	0,05	4,98	100
Estéril – 1	63,87	17,13	1,02	3,99	0,02	0,62	nd	nd	2,61	0,05	10,68	100
Estéril – 2	58,62	14,61	0,93	6,59	0,02	0,51	nd	nd	2,04	0,06	16,62	99,99
Cob. Seca - 1	68,49	16,2	0,87	4,5	0,01	0,72	nd	nd	2,06	0,03	7,12	100
Cob Seca – 2	68,61	15,31	0,91	4,78	0,03	0,77	nd	nd	1,95	0,06	7,58	100

Quadro 3: Teor de elementos maiores nas 5 amostras analisadas pela técnica de FRX.

### 4.3.2 Elementos Traço

Os teores dos elementos das 5 amostras analisadas pelo aparelho de FRX do Laboratório de Geoquímica da UFRGS, estão apresentados no Quadro 4.

Elementos Traço	Y	Pb	Ni	Cu	Sr	Zr	Zn	Nb	Rb	Cr	Ba
Mat. Padrão	73,01	12,83	0,96	5,09	0,03	0,74	nd	nd	2,31	0,05	4,98
Estéril - 1	63,87	17,13	1,02	3,99	0,02	0,62	nd	nd	2,61	0,05	10,68
Estéril - 2	58,62	14,61	0,93	6,59	0,02	0,51	nd	nd	2,04	0,06	16,62
Cob. Seca - 1	68,49	16,2	0,87	4,5	0,01	0,72	nd	nd	2,06	0,03	7,12
Cob Seca - 2	68,61	15,31	0,91	4,78	0,03	0,77	nd	nd	1,95	0,06	7,58

Quadro 4: Teores dos elementos traço pela técnica de FRX (ppm) para as 5 amostras analisadas.

### 4.4 Análises ICP

O quadro 5 apresenta os resultados das análises ICP de 53 elementos maiores, traços e terras raras das mesmas amostras utilizadas para as análises de FRX. As análises foram realizadas na SGS Geosol Laboratórios LTDA, considerando um limite de detecção de 1 ppb. As siglas para as litologias analisadas são:

1. Est – 1 para Estéril – 1;
2. Est – 2 para Estéril – 2, e Est – 2R para a replicata da amostra, com o intuito de garantir a confiabilidade do laboratório;
3. Cob – 1 para Cobertura Seca – 1;
4. Cob – 2 para Cobertura Seca – 2.

**Quadro 5: Análise química de cinquenta e três elementos realizada pela técnica de ICP- MS em porcentagem e/ou ppm.**

Elementos	Al (%)	Ca(%)	Fe (%)	K (%)	Mg(%)	Na(%)	S (%)	Ti (%)	Ag	As	B	Ba	Be	Bi	Cd	Ce	Co	Cr
EST - 1	0,97	0,02	1,98	0,15	0,07	<0,01	0,14	<0,01	<0,01	12	<10	53	0,7	0,52	0,09	47,1	10,5	10
EST - 2	0,8	0,02	4,06	0,14	0,08	<0,01	2,01	0,01	<0,01	10	<10	109	0,9	0,54	0,15	56,66	7,4	11
EST -2R	0,77	0,02	4,02	0,14	0,07	<0,01	1,95	0,01	<0,01	10	<10	112	0,9	0,56	0,15	57,04	7,2	8
Mat. Padrão	1,3	<0,01	2,95	0,11	0,14	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	4	<10	30	0,9	0,34	0,02	36,02	9,8	8
COB - 1	1,79	0,03	2,33	0,14	0,12	<0,01	0,03	<0,01	<0,01	2	<10	19	0,6	0,5	0,03	55,17	4,2	13
COB - 2	1,7	0,05	2,76	0,1	0,12	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	6	<10	36	0,9	0,37	0,03	90,8	7,7	9

Elementos	Cs	Cu	Ga	Ge	Hf	Hg	In	La	Li	Lu	Mn	Mo	Nb	Ni	P	Pb	Rb	Re
EST - 1	3,65	22,3	3,4	<0,1	0,21	0,11	0,06	19	5	0,1	152	1,51	0,41	6,5	180	25,7	19,2	<0,1
EST - 2	3,32	32,2	2,9	<0,1	0,24	0,71	0,06	23,6	6	0,09	82	1,31	0,34	13,7	197	20,8	16,6	<0,1
EST -2R	3,22	31,9	2,9	<0,1	0,21	0,7	0,06	24,1	6	0,09	81	1,24	0,26	12,1	194	21,8	16	<0,1
Mat. Padrão	1,7	17,7	6,1	<0,1	0,24	0,04	0,03	27,5	8	0,23	165	0,21	0,15	7,7	183	15,2	13,3	<0,1
COB - 1	3,16	18,3	6,2	<0,1	0,21	0,31	0,04	22,6	7	0,12	66	0,18	1,02	7,1	106	22,9	22,1	<0,1
COB - 2	1,64	18,1	5,3	<0,1	0,18	0,08	0,04	26,8	8	0,13	175	0,68	0,3	8,1	219	16,6	19,1	<0,1

Elementos	Sb	Sc	Se	Sn	Sr	Ta	Tb	Te	Th	Tl	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr
EST - 1	0,36	5,3	1	1,3	4,8	0,06	0,7	0,05	8,6	0,6	0,9	21	<0,1	9,57	0,7	26	4,8
EST - 2	0,3	6	1	0,9	6,5	<0,05	0,7	0,06	8,4	0,43	0,94	36	<0,1	8,56	0,6	30	7,5
EST -2R	0,25	5,9	1	0,9	6,6	<0,05	0,71	<0,05	8,5	0,39	0,96	36	<0,1	8,4	0,6	27	7
Mat. Padrão	0,2	5,3	<1	1	1,9	<0,05	1,16	<0,05	6,7	0,38	0,77	18	<0,1	20,34	1,5	31	5,3
COB - 1	0,23	8,5	<1	1,2	2,9	<0,05	0,67	<0,05	10,4	0,28	1,05	35	<0,1	13,13	0,8	23	5,1
COB - 2	0,27	5,6	<1	0,9	4,2	<0,05	0,79	<0,05	8,1	0,36	1,13	24	<0,1	12,64	0,9	38	5,7

#### 4.5 Resultados de análises básicas de solos e CTC

Os resultados das análises básicas de solos e de capacidade de troca catiônica realizadas no Labsolos da UFRGS. No Quadro 6 estão dispostos apenas os resultados que serão utilizados nas discussões do trabalho, no Anexo 1 estão os resultados apresentados na íntegra.

**Quadro 6: Parâmetros utilizados dos resultados obtidos.**

Parâmetros		Cob. Seca - 1	Cob. Seca - 2	Mat. Padrão	Mat. Padrão B
Argila	(%)	40	22	40	22
CTC Efetiva (cmolc/dm <sup>3</sup> )	(cmolc/dm <sup>3</sup> )	11,47	11,53	12,49	11,94
CTC pH 7,0		33,3	36,7	40,1	28,2
M.O.	(%)	0,6	1	0,5	2,1
pH 1:1		4,4	4,2	4,2	4,7
SMP		4,3	4,2	4,1	4,6

## 5 Discussões

Um passo primordial para processos de recuperação, é a identificação do contaminante e a caracterização do seu comportamento geológico e geoquímico. Identificar as variáveis atuantes no sistema pode direcionar as necessidades das obras de recuperação ambiental e reduzir seus custos (Crumbling, 2004).

Na área de estudo, a parte aflorante da formação Rio Bonito é o membro Siderópolis segundo Krebs (2004). Com base nessa premissa, o estéril sulfetado da mineração, descrito como sendo extremamente heterogêneo em sua composição (CPRM, 2010), seria predominantemente composto por blocos deste membro. Como descrito no PRAD Executivo realizado para Belluno – IV (CPRM, 2010), não foi constatada a existência de Estéril lavado de carvão na área, apenas o estéril sulfetado. Este seria uma possível origem dos processos de DAM previamente atuantes na área de estudo.

Historicamente, o carvão na região da bacia carbonífera vem sendo explorado do Membro Siderópolis (Krebs & Menezes, 1984). Como evidenciado pelas descrições e lâminas petrográficas obtidas com os blocos do arenito, siltito e folhelho que compõem o estéril da mineração, identifica-se uma associação litológica típica das sequências médias e superiores do Membro Siderópolis.

As amostras obtidas do topo do afloramento da Formação Rio Bonito na área foram analisadas por DRX e petrografia. Essas análises foram realizadas com o objetivo de tentar constatar sua presença no estéril da mineração, e assim melhor caracterizar os materiais que o compõe.

Como não há mais estéril exposto na área, tentou-se identificar uma área degradada próxima, com contexto geológico semelhante e em processo de recuperação ambiental. Foi sugerido então descrever e amostrar a área “Ex-patrimônio”, localizada a cerca de 4 km da área de estudos desse projeto. Foram descritas 4 litologias principais, além dos fragmentos de carvão encontrados na área.

As análises por DRX e petrografia em rocha total desse arenito quando comparadas com as do afloramento na área, tem características muito

semelhantes. Em lâmina, apresenta a mesma estrutura maciça, granulometria, porosidade e composição mineralógica. A principal diferença entre as amostras, é o grau de alteração intempérica. A amostra Rb-02, da área de Ex-Patrimônio, possui visualmente uma maior quantidade de material argiloso, proveniente da alteração de feldspatos para caulinitas e interestratificados do tipo illita-esmectita. Ainda, tem maiores quantidades de pirita, provavelmente associada a processos telodiagenéticos.

A similaridade entre os dados indica que uma das litologias que compõe o estéril da mineração compreende as camadas de arenitos finos do Membro Siderópolis, tomando como base as descrições de Krebs e Menezes (1984) para a Formação Rio Bonito. Porém, a inexistência de controles estratigráficos e geológicos mais confiáveis, como registros fósseis ou análises isotópicas diminui a confiabilidade dessa correlação estratigráfica.

Tais descrições petrográficas permitem supor que esses arenitos são parte da sequência superior do Membro Siderópolis, que é a sequência com os mais expressivos depósitos de carvão. O contato entre os arenitos finos e os siltitos e folhelhos carbonosos, permite também a interpretação de que as rochas pelíticas sulfetadas sejam da sequência média, por estarem sotopostas a rochas da sequência superior e possuírem as características descritas para sequência média. As descrições de siltitos e folhelhos de coloração cinza média a cinza escuro, associadas a arenitos finos e bioturbação concordam com as interpretações de Krebs (2004). Para confirmação seria necessário identificar o contato erosivo entre as litologias, que devido a vegetação e a dificuldade de acesso ao contato, que está a cerca de 2,5 m de altura do nível da lagoa.

Tendo em vista a descrição do membro Siderópolis (Krebs, 2004), pode-se afirmar que essas litologias seriam parte da sequência média do membro Siderópolis, porque:

- estão sotopostas a arenitos similares aos descritos para a sequência superior;
- são siltitos e folhelhos carbonosos, com intercalações de arenitos finos e bioturbação;

- ocorrem localmente sulfetados;

Isso corrobora para a interpretação de que essas sequências de rochas pelíticas seriam a base impermeável do aquífero freático da área de estudo (CPRM, 2017) e em outras palavras, a lapa da mineração de carvão.

As outras litologias que compõem o estéril são os siltitos e os folhelhos carbonosos (CPRM, 2017). As descrições das seções polidas confeccionadas dessas permitiram a quantificação e identificação da presença de sulfetos, apresentando teores médios entre 2% e 9% de pirita. Isso contesta a origem da contaminação na área de estudo, tendo em vista a ausência de quantidades significativas de carvão ou Estéril, maiores responsáveis pela geração de contaminação e processos de DAM, pois possuem quantidades elevadas de sulfetos e metais pesados (Akcil & Kudas, 2006).

Dentro dos agrupamentos propostos para as amostras (Material Padrão, Cobertura Seca Estéril e Rb-01 e Rb-02) houve pouca variação composicional. Com teores de quartzo variando entre 60% e 78%, teores de caulinita variando entre 10% e 30%, e de ilita chegando até 10% em algumas amostras. Também foi constatada a presença de interestratificado ilita-esmectita (I-S) e vermiculita em menores quantidades.

Na fração fina, as amostras Rb-01, Rb-02 e Estéril apresentam proporcionalmente mais caulinita, com as análises no estéril apresentando o mineral como até 75%, e o restante de ilita e interestratificado I-S. Já nas amostras Rb – 01 e Rb – 02, apresentaram cerca de 50% a 60% de caulinita, e o restante de ilita, com baixas quantidades de interestratificado I-S, estimadas em <5%.

Para amostras da Formação Rio Bonito, é comum na fração fina a ocorrência de teores mais elevados de caulinita e interestratificado I-S quando comparados com os de ilita. Esse enriquecimento na proporção de caulinita com relação a outros argilominerais, ocorre comumente associado a presença de carvão (Ramos & Formoso, 1975; Formoso *et al.*, 1993).

Já nas amostras Padrão e Cobertura Seca, a ilita representa de 60% a 90% da fração fina. Com o restante da composição sendo majoritariamente caulinita, com a presença de vermiculita ocorrendo de forma secundária, estimada em <3%.



Tais resultados são concordantes com os apresentados na bibliografia para a Formação Palermo, que na fração fina tem illita, caulinita e esmectita (Costa, 2017). A presença de vermiculita pode ter origem na alteração de silicatos de alumínio presentes na composição original da rocha.

Segundo o mapa geológico de detalhe mais recente da área (Krebs, 2004), a área de empréstimo estaria localizada na Formação Palermo. As rochas que compõe essa formação na região são descritas como siltitos argilosos e arenoso de coloração bege ou cinza claro (Ramos, 2014). Localmente podem ocorrer folhelhos cinza-escuros, relacionados a possíveis eventos de máxima inundação da Bacia do Paraná no Permiano Inferior (Milani et al., 2007).

As descrições e resultados obtidos corroboram para a interpretação de que na área, o material utilizado para a cobertura seca seria originado da Formação Palermo (CPRM, 2017), devido a composição da fração fina, a granulometria e estruturas sedimentares e seu posicionamento estratigráfico. As análises de difração e argilosidade apresentaram grandes concentrações de quartzo, entre 60% e 78%. Consequentemente, apresentam de 22% a 40% de concentração da fração argila.

Segundo Krebs (2004), a porção superior do membro Siderópolis é composta em sua totalidade por arenitos com estratificação cruzada. Tais descrições quando em conjunto com os difratogramas obtidos, corroboram para a possibilidade de que a área de empréstimo não seja da Formação Rio Bonito como originalmente suposto, e sim uma sequência menos argilosa da Formação Palermo.

Ensaio de argilosidade realizados apresentaram quantidade variável da fração argila nas amostras da Cobertura Seca e Material Padrão (Quadro 7). No Material Padrão, o teor médio de argila é de 40%. Já no horizonte de solo B o teor é menor, em cerca de <25%, com a rocha sendo majoritariamente composto pela fração silte e areia muito fina. Essa variação pode ser devida a processos de intemperismo químico que agem sobre os minerais da rocha original, em conjunto com processos físicos que dissipam as lentes de argila dentro da totalidade do material.

A cobertura seca apresenta uma variação na fração argila, apesar da homogeneização durante sua aplicação na obra de recuperação. Os teores variáveis

são, possivelmente, originados pela alternância de retirada e aplicação dos horizontes de solo A e B.

Da assembleia mineral identificada, os minerais que se destacam pela baixa capacidade de absorver ou imobilizar contaminantes são quartzo, ilita e feldspatos (Mello et al., 1988). Portanto, para o processo de recuperação, o material mais indicado para a cobertura seca do Estéril seria uma litologia rica em argilominerais com alta CTC, como esmectitas ou a vermiculita (Quadro 6). Tendo em vista como objetivo a impermeabilização do aquífero freático (CPRM, 2010), ou a contenção de elementos nocivos.

Dos argilominerais identificados nas amostras, os que mais interessam ao projeto de recuperação realizado são a vermiculita e o interestratificado I-S (Quadro 6), tendo em vista a sua alta capacidade de troca catiônica (CFSEMG, 1999). Secundariamente, em condições específicas de pH, a caulinita e óxidos de Fe e Al podem ser responsáveis por um aumento nos valores de CTC. Por ser o argilomineral mais abundante nas litologias estudadas, a caulinita, junto com a baixa quantidade de óxidos de ferro, poderia ser mais interessante ao processo de recuperação caso o pH fosse corrigido a 7, devido ao aumento na capacidade de retenção dos íons desses colóides sob essas condições (Ronquin, 2010).

A realização de análises identificou altos valores de CTC efetiva e em pH 7,0 (Quadro 7; vide interpretação do quadro 8C). Devido aos baixos valores de M.O, encontrados na cobertura seca, os altos valores de capacidade de troca catiônica têm possível origem na assembleia mineralogia, e não na matéria orgânica. Baixos valores de M.O na área corroboram para essa interpretação (Quadro 8; vide interpretação do Quadro 9A).

Tendo em vista o pH médio dos solos de 4,97 (Quadro 7), é observado que a retenção dos contaminantes seria facilitada caso houvesse uma correção com calcário mais expressiva no solo. Durante as obras de engenharia do projeto de recuperação foi feita a aplicação de calcário e matéria orgânica na cobertura seca. Contudo, foi com o objetivo de promover o crescimento e a saúde da cobertura vegetal, e não absorção e imobilização dos contaminantes. Não ocorreram mudanças expressivas no pH do material utilizado na área, quando comparado com o da área de empréstimo (Quadro 8), possivelmente devido aos fatos supracitados.

**Quadro 7: Tabela de CTC estimada para a assembleia mineralogia com capacidade de troca presente nas amostras. \* Na área ocorrem localmente no interestratificado I-S. \*\*Dependente do pH (Ronquim, 2010). (Modificado de Mello *et al.*, 1988).**

Material	CTC (cmolc dm <sup>-3</sup> )
Caolinita	5 - 15
Montmorilonita	50 – 100*
Ilita	10 - 50
Vermiculita	100 – 150
Óxidos de Fe e Al	2 - 5**
M. O.	150 - 500

**Quadro 8: Análises de CTC, matéria orgânica (M.O.), pH, argilosidade e SMP para quantificar a quantidade de calcário a ser aplicada ao solo para que esse alcance o pH considerado ideal. Análises realizadas pela CPRM (Terra Ambiental, 2018 (1); 2019 (2); 2019 (3))**

Parâmetro	CPRM 11	CPRM 12	CPRM 13	CPRM 21	CPRM 22	CPRM 23	CPRM 31	CPRM 32	CPRM 33	Cob. Seca - 1	Cob. Seca - 2	Mat. Padrão	Mat. Padrão B	Média
Argila	22	22	33	50	21	29	47	26	29	40	22	40	22	31
CTC Efetiva	9,81	11,55	9,28	7,83	12,1	8,59	7,91	10,26	8,49	11,47	11,53	12,49	11,94	10,25
CTC pH 7,0	12,48	14,33	12,37	13,41	17,4	15,29	14,21	15,36	15,69	33,3	36,7	40,1	28,2	20,68
M.O.	0,9	0,8	2,6	1	0,5	0,6	1	0,8	1	0,6	1	0,5	2,1	1,03
pH 1:1	5,4	5,2	5,7	4,9	5	5	5,3	5,5	5,1	4,4	4,2	4,2	4,7	4,97
SMP	6,2	5,7	6,3	5,6	5,5	5,4	5,5	5,9	5,4	4,3	4,2	4,1	4,6	5,28

**Quadro 9: Resumo dos principais parâmetros de solos utilizados; A) os valores de Carbono orgânico e matéria orgânica em porcentagem para solos do RS e SC; B) os valores de CTC efetiva, e total (pH 7,0); C), os valores de pH em água, com 1:1 de proporção entre amostra e água. (Compilado e modificado de Metodologia Rolas (Tedesco et al., 1985); CFSEMG (1999))**

Solos do RS e SC			Classificação				
C.O. (%)	M.O. (%)		Muito baixo	Baixo	Médio	Bom	Muito bom
< 1,4	< 2,5	BAIXO	≤ 0,80	0,81-2,3	2,31-4,6	4,61-8,0	> 8,0
1,5 a 3,0	2,6 a 5,0	MÉDIO	≤ 1,6	1,61-4,3	4,31-8,6	8,61-15	> 15
> 3,0	> 5,0	ALTO					

pH em água	
< 5	acidez elevada
5,0 a 5,9	acidez média
6,0 a 6,9	acidez fraca
7	neutro
7,1 a 7,8	alcalinidade fraca
> 7,8	alcalinidade elevada

O material da Cobertura quando comparado ao do Material Padrão, apresenta enriquecimento em diversos contaminantes presentes no estéril. Com base no quadro 3, pode ser observado a absorção de diversos elementos, mais abundantes no estéril do que na ocorrência natural da área de empréstimo, e são esses: S, As, Cd, Ce, Cu, Hg, Ln, Nb, Pb, Rb, Sb, U e V. A absorção desses elementos foi possibilitada pela alta CTC efetiva da litologia utilizada para a cobertura seca da obra de recuperação.

Contudo, muitos desses enriquecimentos não são expressivos. Possivelmente devido baixa presença desses elementos no estéril, ou pela pequena superfície de contato entre os materiais. Embora nas análises de elementos traços realizados na FRX (quadro 4) sejam observados altos valores para certos elementos, esta metodologia foi desconsiderada do trabalho, e optou-se por utilizar os dados do ICP – MS devido a sua maior precisão e o método de abertura. Tendo

em vista que as mesmas amostras, com o mesmo preparo, apresentaram resultados diferentes para as metodologias de espectrometria de massa.

O principal desafio apresentado para a interpretação das análises químicas é a dificuldade em definir um valor padrão para a contaminação. Devido a falta de uma caracterização geoquímica do material contaminado antes de ser efetuada a recuperação ambiental, foi decidido então utilizar valores para contaminação derivada do Estéril de carvão de outras localidades. Ainda, se decidiu comparar os resultados obtidos com os valores de referência de qualidade (VRQ; CONAMA, 2009) do solo encontrados para o estado de SC. Com esses dados, torna-se possível constatar a existência ou não da contaminação, e a possível efetividade das obras de recuperação ambiental.

Com a resolução 420/2009 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), foi elaborado uma série de critérios para dispor valores orientadores da qualidade do solo, com relação a contaminantes naturais e antrópicos. Para isso, foi instituído que cada ente federativo brasileiro poderia estabelecer pesquisas para verificar os valores médios de contaminantes naturais nos solos de cada estado (Quadro 9), buscando solos intocados pela ação humana. Assim, após a quantificação da ocorrência natural de certos elementos nos solos da federação, pode-se definir um limite acima do qual a ocorrência de contaminantes pode inferir ação antrópica.

**Quadro 10: VRQs médios de diversos estados (modificado de Hugen, 2010).**

Elementos (ppm)	São Paulo (CETESB, 2001)	Solos brasileiros (Fadigas, 2002)	Espírito Santo (Paye, 2008)	Minas Gerais (Caires, 2009)	Santa Catarina (Hugen, 2010)
Cr	40	41	54	114	112
Cu	35	25	6	30	111
Ni	13	17	9	35	32
Pb	17	20	< 5	7	12
Zn	60	30	30	13	61

Ainda, marca a ocorrência natural de certos elementos tóxicos a saúde humana. Como no estado de SC, onde ocorrem níveis de Cr muito acima dos valores obtidos para outros estados. Muitos locais ainda não possuem muitos valores de VRQ definidos, então quando possível foram utilizados dados obtidos para solos da bacia carbonífera (Souza, 2015), e na falta destes, comparou-se os dados com VRQs médios para solos do estado (Hugen, 2010).

**Quadro 11: Valores comparativos de toxicidade de elementos (modificado de Chaves, 2010).**

Não Crítico	Na Fe	K S	Mg Cl	Ca Br	H F	O Li	N Rb	C Sr	P Si
Tóxico	Ti Ir	Hf Ru	Zr Ba	W Al	Nb Os	Ta Rh	Re	Ga	La
Muito tóxico	Be Pd	Co Ag	Ni Cd	Zn Pt	Cu Au	Sn Hg	As Tl	Se Pb	Te Bi

As concentrações de metais nos solos de Santa Catarina são relativamente altas quando comparadas a de outros estados do Brasil, devido as características geológicas do estado, onde há grande ocorrência de rochas ígneas básicas (Hugen, 2010). Essas concentrações anômalas denotam a importância da comparação dos valores e avaliação da contaminação com base nos VRQs propostos. Pois, do contrário, alguns valores obtidos da área de estudo que poderiam ser considerados como contaminação antrópica, quando na verdade, estão dentro dos padrões naturais para a região.

Quando comparados com os valores de referência regionais (Quadro 11), os únicos elementos analisados que apresentaram valores elevados foram o chumbo (Pb) e o arsênio (As). Outros elementos apresentaram concentrações mais altas do que valores naturais na amostra de Estéril – 2, porém, na amostra de Estéril –

apresentaram valores menores, corroborando para a heterogeneidade da camada de Estéril.

O cobre (Cu), apresentou valores 10% acima dos valores naturais para a amostra de Estéril – 2, e 25% mais baixo para amostras do Estéril – 1. O mesmo ocorreu com o cádmio (Cd) e o bário (Ba), que apresentaram valores 20% e 2,6% mais elevados na amostra Est - 2, e valores 20% e 51% menores na amostra Est – 1, respectivamente.

As altas concentrações de Pb e As tem provável origem nos processos de DAM gerados pela mineração de carvão, sendo contaminantes comumente encontrados nesses ambientes (Dai *et al.*, 2012). A alta concentração desses elementos nocivos denota a importância dos projetos de recuperação desenvolvidos na região. As quantidades anômalas de chumbo chegam a ser duas vezes mais altas que o padrão. Já a contaminação de arsênio se mostra muito mais grave, sendo mais de vinte vezes mais alta que o padrão para a região.

Ainda, foram comparados os valores das análises de ICP-MS obtidas para o estéril com análises globais dos principais contaminantes presentes no carvão, com a composição média da crosta, e com a química média da formação Rio Bonito (Quadro 12).

Os valores de elementos como Co, As, Pb, Hg e Cu se mostram próximos a composição média dos carvões de Santa Catarina. A proporção dos contaminantes no estéril é menor do que no carvão, cerca de 40% menor para arsênio, 30% menor para cobalto e chumbo, e 80% para o mercúrio quando comparado com a amostra Estéril – 1, pois a amostra Estéril – 2 possui uma quantidade similar a encontrada nos carvões de Santa Catarina. Já o cobre apresenta um enriquecimento de até 30%.

É esperado a quantidade dos contaminantes ser menor no Estéril do que nas amostras de carvão, tendo em vista a mistura de pequenas quantidades de carvão com litologias menos enriquecidas em metais pesados. Entretanto, os teores altos de Hg, As e Pb na amostra Estéril – 2 mostram a potencial nocividade da camada

contaminada, tendo em vista que os processos de DAM tem o potencial de mobilizar os metais pesados.

As amostras coletadas do siltito, folhelho carbonoso e carvão apresentaram concentrações de sulfetos entre 2% e 9%. As concentrações nos siltitos foram menores, com uma estimativa visual em cerca de 2~3%, onde as piratas apresentam um diâmetro médio entre 0,03mm e 0,1mm. Já no folhelho e no carvão, as concentrações são maiores, atingindo até cerca de 3~9% nas amostras coletadas, e o tamanho das piratas varia entre 0,1 e 5 mm. As amostras de carvão encontradas nas bordas da área de estudo possuem quantidade variável de pirita, podendo até aparecer em níveis centimétricos. Em diversas amostras a pirita se encontrava-se dissolvida, deixando apenas um molde no formato de seu hábito cristalino. As análises de ICP – MS permitiram identificar valores de até 2% de enxofre para o estéril, e tendo como base amostras de rejeito de mineração de carvão do distrito carbonífero de Santa Catarina, valores de S de 1,678% já apresentam potencial para a geração de DAM (Farfán *et al.*, 2003).

Tais concentrações de sulfetos podem ser as responsáveis pelos baixos valores de pH do aquífero freático na área, e dos processos de geração de DAM, responsáveis por mobilizar metais pesados (Akcil & Kodas, 2006).

Os resultados das análises dos poços de monitoramento realizadas pela CPRM foram cedidas para esse trabalho com o objetivo de tentar observar possíveis processos de DAM atuantes ou não na área. Embora tenham sido cedidas, as análises não estão referenciadas, pois os dados são sigilosos até que o relatório final tenha sido apresentado ao MPF para publicação. Ao comparar as análises de 2018 e 2019 (Quadro 13), observa-se uma tendência de redução no pH. Observando com maior detalhe os resultados de pH, pode ser constatado que os menores valores são obtidos nos poços mais a montante da área (Fig. 2 e 6). O valor de pH mais alto é o do PM - 6, poço com o nível piezométrico mais baixo, indicando que a água pode sofrer uma redução na sua acidez à circular por dentro da área recuperada.



**Quadro 12: Valores dos elementos analisados pelo ICP em conjunto com os VRQs de solo para o estado de Santa Catarina. (Modificado de \*\* Hugen (2010), para a média do estado, e \* Souza (2015) para os locais próximos a área de estudo).**

Elementos	VRQ SC	Est - 1	Est - 2	Est -2R	Mat. Padrão	Cob. Seca - 1	Cob. Seca - 2
Ba*	106,5	53	109	112	30	19	36
Cd*	0,12	0,09	0,15	0,15	0,02	0,03	0,03
Ni*	23,48	6,5	13,7	12,1	7,7	7,1	8,1
As *	< 0,48	12	10	10	4	2	6
Cu**	29	22,3	32,2	31,9	17,7	18,3	18,1
Zn**	39	26	30	27	31	23	38
Cr**	112	10	11	8	8	13	9
Pb**	12	25,7	20,8	21,8	15,2	22,9	16,6

**Quadro 13: Análises químicas do estéril, comparada com análises globais dos principais contaminantes presentes no carvão, análises químicas médias para a formação Rio Bonito e a composição média para a crosta superior. (Modificado de Silva *et al.*, 2008) <sup>1</sup> Silva *et al.* (2008) <sup>2</sup> Kalkreuth *et al.* (2006), <sup>3</sup> Swaine (1990), <sup>4</sup> Zhao *et al.* (2002); Hu *et al.* (2006), <sup>5</sup> Finkelman (1993), <sup>6</sup> McLennan (2001), <sup>7</sup> Mattos (2018).**

	As	B	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	U	V	Zn
Estéril - 1	12	<10	0,7	0,09	10,5	10	22,3	0,11	5	152	1,51	6,5	25,7	0,36	1	0,9	21	26
Estéril - 2	10	<10	0,9	0,15	7,4	11	32,2	0,71	6	82	1,31	13,7	20,8	0,3	1	0,94	36	30
Estéril -2R	10	<10	0,9	0,15	7,2	8	31,9	0,7	6	81	1,24	12,1	21,8	0,25	1	0,96	36	27
Santa Catarina <sup>1</sup>	16.6	N/A	4.3	0.45	12.7	55.1	20.3	0.26	49.6	118.7	2.1	26.4	35.8	1.03	2.4	6.8	107.6	98.9
Brasileiro <sup>2</sup>	24.4	49.0	2.2	0.5	6.0	15.0	16.0	0.17	16.0	43.0	3.3	14.0	11.0	1.2	2.8	2.1	22.0	53.0
Leão-Butiá <sup>2</sup>	26.3	64.8	5.3	0.2	14.5	43.1	17.1	0.31	61.8	60.7	4.7	23.3	42.6	1.6	2.7	4.9	74.5	55.3
Candiota <sup>2</sup>	7.2	25.6	4.4	0.3	9.7	30.8	12.2	0.2	17.6	332.5	2.4	16.3	17.3	0.9	1.5	3.75	52.9	43.4
Mundial <sup>3</sup>	5.0	75	1.5	0.3	50	10	15	0.012	20	50	5.0	15	25	3.0	3.0	1	25	50
Chinês <sup>4</sup>	5.0	63	2.0	0.2	7.0	12.0	13.0	0.15	14.0	77.0	4.0	7.0	13.0	2.0	2.0	3.0	21.0	35.0
Americano <sup>5</sup>	24.0	49.0	2.2	0.5	6.0	15.0	16.0	0.17	16.0	43.0	3.3	14.0	11.0	1.2	2.8	2.2	22.0	53.0
UC <sup>6</sup>	1.5	15	3.0	0.098	17	83	25		20	600	1.5	44	17	0.2	50	2.8	107	71
Form. R.B <sup>7</sup>	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	10,2	N/A	N/A	N/A	8,33	12,4	N/A	N/A	N/A	4,82	68,3	24,42

Entretanto, a geração de DAM não é definida apenas pela redução no pH, e sim pela remobilização de minerais sulfetados em ambiente oxidante (Mello *et al*, 2014). Tendo como base a diferença entre as campanhas amostrais, observa-se uma redução na quantidade de metais dissolvidos, exceto o alumínio. A diminuição de metais na água pode indicar uma redução nos processos de DAM, devido a uma redução na dissolução dos minerais sulfetados.

Na campanha amostral de 2018 (Quadro 3), também se observa um potencial de oxirredução negativo em 4 dos poços dentro da área de estudo. As amostras de águas coletadas em dois poços fora da área de estudos, que são influentes para o aquífero superficial e as lagoas de Belluno – IV, apresentaram um alto potencial de oxirredução. Os poços de monitoramento mais próximos dos poços PZ – 04 e PZ – 05, foram os poços que também apresentaram um potencial redox positivo (PM – 02 e PM – 04). O poço mais a jusante da área, o PM – 06, apresentou valores de água reduzida, constatando que a área de Belluno – IV não é mais um ambiente oxidante, indicando a possível tendência de redução dos processos de geração de DAM, e levantando a possibilidade de entrada de contaminação externa na área. Tendo em vista a vasta exploração da Bacia Permocarbonífera na região, pode ainda existir material contaminado no entorno da área.

São recomendados mais estudos na área em questão, pois foram realizadas poucas análises para um material contaminante tão heterogêneo. As variações químicas entre as amostras de estéril corroboram para a necessidade de uma malha amostral mais completa, a fim de reduzir o erro gerado pela heterogeneidade da camada. Ainda, se recomenda a análise de amostras a diferentes profundidades, para tentar observar a variação composicional do rejeito quando em contato com o aquífero freático.

**Quadro 14: Resultados das análises dos poços de monitoramento, realizados pela CPRM em 2018 e 2019, com a variação de valores entre as duas campanhas amostrais.**

parâmetro	unid. medida	Campanha 2019						Campanha 2018						Variação de 2018 para 2019					
		PMIV02	PMIV03	PMIV04	PMIV06	PZ04	PZ05	PMIV 02	PMIV 03	PMIV 04	PMIV 06	PZ-04	PZ-05	PMIV 02	PMIV 03	PMIV 04	PMIV 05	PZ-06	PZ-07
pH	...	3,07	2,78	2,94	3,48	2,74	5,06	5	3,34	5,18	4,54	3,29	5,1	-193	-0,56	-2,24	0,19	-0,55	-0,04
CONDUT.	µS/cm <sup>2</sup>	1117,9	1440,5	1471,1	417,1	805,1	27,3	841	1552	1182	1065	1063	58	276,9	-111,5	-34,9	-645,9	-257,9	-30,7
ACIDEZ	CaCO <sub>3</sub> mg/L	218,36	720,37	233,37	85,07	297	46,28	138,03	927,22	243	34142	688,1	5129	80,33	-206,85	-9,63	-603,02	-39109	-5,01
Cl <sup>-2</sup>	mg/L	13,06	20,82	11,71	6,02	6,35	4,28	14,2	16,2	11,36	10,4	4,84	7,32	-14	4,62	0,35	1,18	151	-3,04
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	mg/L	547,02	714,54	524,79	160,94	221,44	7,41	370,03	973,85	514,09	53138	726,9	7	176,99	-259,31	10,7	-565,95	-505,45	0,41
Fe (LQ = 0,010)	mg/L	42,2	209,4	74,4	212	74,4	137	34	194	92,6	128	124,2	0,566	8,2	15,4	-18,2	-103	-49,8	0,804
Fe II (LQ = 0,010)	mg/L	414	209,4	71	212	70	<LQ	28,601	182,99	73,726	127	103,4	0,415	12,799	26,41	-2,726	-82,2	-33,4	N/O
Mn (LQ = 0,002)	mg/L	8,2	192	8,96	3,15	2,03	0,049	5,399	1101	18,874	1	20,8	0,151	2,801	-9,09	-9,914	-17,65	-18,77	-0,102
Al (LQ = 0,010)	mg/L	5,2	55,4	0,486	0,337	7,89	157	7,21	3,36	10,8	6,66	4,31	0,046	-2,01	52,04	-10,314	-3,973	3,58	1524
Na (LQ = 0,010)	mg/L	14,6	26,9	12	6,04	6,35	2,65	146	20,1	18	2,91	18,9	0,514	13,14	6,8	10,2	-12,86	-12,55	2,136
Mg (LQ = 0,010)	mg/L	32,2	13,8	34,9	12,3	4,32	128	22,9	17	36,4	25,8	12,4	121	9,3	-3,2	-15	-0,1	-8,08	0,07
Ca (LQ = 0,025)	mg/L	126	22,4	102	34,2	111	3,81	102	27,1	102	88,8	28,7	2,6	24	-4,7	0	5,5	-17,6	121
K (LQ = 0,070)	mg/L	9,67	14,7	10,9	6,01	5,51	0,454	6,07	8,75	7,19	7,43	4,59	0,361	3,6	5,95	3,71	142	0,92	0,093
Cu (LQ = 0,002)	mg/L	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,172	<LQ	<LQ	<LQ	0,266	0,111	N/O	N/O	N/O	N/O	N/O	N/O
Cd (LQ = 0,002)	mg/L	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N/O	N/O	N/O	N/O	N/O	N/O
Pb (LQ = 0,005)	mg/L	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N/O	N/O	N/O	N/O	N/O	N/O
Zn (LQ = 0,005)	mg/L	0,167	0,312	0,156	0,066	0,185	0,032	0,093	0,49	0,156	0,196	0,379	0,024	0,074	-0,178	0	-0,313	-0,194	0,008
As (LQ = 0,002)	mg/L	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N/O	N/O	N/O	N/O	N/O	N/O
Hg (LQ = 0,0003)	mg/L	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	N/O	N/O	N/O	N/O	N/O	N/O

Também agregaria ao conhecimento acerca das contaminações estudos de isótopos nas águas subterrâneas. A fim de caracterizar a origem do contaminante, e comprovar ou não a possibilidade desse contaminante ser externo à área de estudo. Tendo em vista que análises sazonais são realizadas para os poços de monitoramento, interpretações mais acuradas acerca das águas subterrâneas que as realizadas aqui ainda serão oferecidas pela própria CPRM.

Segundo Crumbling (2004) uma caracterização completa é mandatória para que as tecnologias de remediação e recuperação sejam mais eficientes. Com base nessa afirmação, também é recomendado que sejam realizadas caracterizações prévias as ações corretivas empregadas em áreas contaminadas. A avaliação da contaminação se daria de forma muito mais simples e facilitada caso houvessem parâmetros confiáveis para que um banco de dados fosse confeccionado, e pudessem ser propostos modelos acerca da evolução da contaminação nas áreas degradadas.

Ainda, é interessante que as correções de solo e obras de engenharia a serem realizadas nos materiais utilizados como cobertura seca sejam voltados para a retenção e imobilização dos contaminantes, além de promover o desenvolvimento de vegetação. Tomando como exemplo a área de Belluno – IV, onde a cobertura seca possui uma alta CTC a pH 7, o valor da CTC efetiva poderia ser incrementado caso houvesse uma correção no pH médio do solo.

## 6 Conclusões

Em suma, a caracterização geológica realizada permitiu identificar quatro litologias principais no estéril da mineração:

1. Arenito da sequência superior do Membro Siderópolis;
2. Siltito cinza escuro sulfetado da sequência média do Membro Siderópolis;
3. Folhelhos carbonosos sulfetados da sequência média do Membro Siderópolis;
4. Clastos de carvão.

Embora estudos futuros ainda sejam necessários para uma caracterização mais aprofundada dos materiais presentes no estéril, o trabalho apresentou resultados satisfatórios caracterizando as litologias que estão presentes na camada contaminada. Um importante passo para futuras recuperações, onde pode-se possivelmente prever melhor o comportamento estrutural e químico do estéril das minerações, ainda muito presente na região.

Ainda identificou o material que compõe a cobertura seca como sendo o horizonte de solo A e B de um siltito arenoso com lentes de argilas vermelhas atribuídos à Formação Palermo. As análises de CTC e outros parâmetros básicos, como o pH e argilosidade, permitiram classificar o solo como indicado para o processo de recuperação, tendo em vista que sua porcentagem de argilominerais tem alta capacidade de retenção de contaminantes. Essa capacidade é predominantemente proveniente da assembleia de argilominerais presentes na litologia, e não da quantidade de M.O., considerada baixa.

As análises químicas permitiram identificar os principais contaminantes do estéril, com base em VRQs naturais de solo para o estado de Santa Catarina. Foram identificados valores anômalos apenas para As, Pb e Cu. Possivelmente há valores acima dos naturais para Hg, devido a quantidades encontradas serem semelhantes às de carvão, embora não tenham sido definidos valores naturais para esse elemento.

Ainda, tentou-se compreender os fenômenos hidrogeoquímicos que ocorrem na área baseados no conhecimento adquirido sobre geração de DAM, para posteriormente poder talvez correlacionar os fenômenos.

Este trabalho contribuiu para o conhecimento acerca dos materiais contaminados provenientes das antigas minerações de carvão, e para a quantificação da contaminação presente nestes. Também mostrou que a Formação Palermo pode ser uma boa fonte para material a ser utilizado nas recuperações ambientais, tanto pela sua abundância regional, quanto pela suas características de absorção e contenção dos contaminantes. O conhecimento adquirido pode auxiliar em obras de recuperação a serem realizadas em áreas próximas, como é o caso da área de “Ex-patrimônio”, que está inserida em um mesmo contexto geológico.

A área ainda possibilita uma série de estudos. Como uma melhor compreensão e caracterização hidrogeoquímica do aquífero superficial, através de estudos das análises sazonais realizadas pela CPRM, e possíveis estudos com uso de isótopos estáveis, a fim de traçar a origem do contaminante. Estudos mais aprofundados do estéril, com uma malha amostral mais completa, amostrando também frações em contato com o aquífero superficial. Ainda, estudos sobre valores de referência de qualidade para os solos da bacia carbonífera, e estudos de viabilidade de materiais para a confecção de coberturas para o estéril, que possuam um enfoque nas recuperações ambientais. Estudos que correlacionem a correção do pH dos solo para uma melhor capacidade de retenção dos contaminantes, tendo em vista a mineralogia da região ser rica em argilominerais com a CTC pH dependente.

## 7 Referências

Arnold, T., Baumann, N., Krawczyk-Bärsch, E., Brockmann, S., Zimmermann, U., Jenk, U., & Weiß, S. 2011. Identification of the uranium speciation in an underground acid mine drainage environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(8), 2200-2212.

Akcil, A., & Koldas, S. 2006. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14(12-13), 1139–1145.

Beckhoff, B., Kanngießner, B., Langhoff, N., Wedell, R., & Wolff, H. (Eds.). 2007. *Handbook of practical X-ray fluorescence analysis*. Springer Science & Business Media. 863p.

Brasil. Decreto no 99.274, de 6 de junho de 1990. Regulamenta a Lei no 6.938/81, que dispõe respectivamente sobre a criação de Estações Ecológicas e Áreas de Proteção Ambiental e sobre a Política Nacional de Meio Ambiente.

Brasil. Lei de no 6.938, de 31 de agosto de 1981. Estabelece a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, constitui o Sistema Nacional do Meio Ambiente, cria o Conselho Nacional do Meio Ambiente e institui o Cadastro Técnico Federal de Atividades e instrumentos de Defesa Ambiental

Brindley, G.W.; Brown, G. 1980. Quantitative X-ray mineral analysis of clays. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*, 5, pp.411-438.

Caires, S.D. 2009. *Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do Estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade*. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas. *Universidade Federal de Viçosa*.

Campaner, V.P., & Luiz-Silva, W. 2009. *Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão no sul do Brasil*. *Química Nova*, 32(1), 146–152.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 2011. *Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos*. São Paulo: CETESB. Brasília: ANA, 327p.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 2001. *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo*. São Paulo: CETESB. 232p.

CFSEMG. Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais. 1999. *Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes 1999 em Minas Gerais - 5ª Aproximação*. Ribeiro, A.C., Guimarães, P.T.G. & Alvarez, V.H. (Eds). Viçosa: MG, 359P.

Chaves, E.V. 2008. *Absorção de metais pesados de solos contaminados do aterro sanitário e Pólo Industrial de Manaus pelas espécies de plantas Senna multijuga, Schizolobium amazonicum e Caesalpinia echinata*. Tese de Doutorado, Curso Multidisciplinar do Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da área de concentração agroflorestal. Universidade Federal do Amazonas.

Costa, H.D.S. 2017. *Evidências paleoclimáticas no membro Rio do Sul e formação Rio Bonito (bacia do Paraná) com base em gamaespectrometria e argilominerais, Santa Catarina*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geologia, Setor de Ciências da Terra. Universidade Federal do Paraná.

Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução Nº 420, de 28 de dezembro de 2009.

CPRM. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. 2010. Planos de recuperação de áreas degradadas pela mineração do carvão, no Estado de Santa Catarina, correspondentes às áreas da Ex-treviso S.A., de responsabilidade da União. Criciúma: SC, 139p.

Crumbling, D.M. 2004. Summary of the Triad approach. *White paper date: March, 25, 2004*.

Dai, S., Ren, D., Chou, C.L., Finkelman, R.B., Seredin, V.V., & Zhou, Y. 2012. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: A review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization. *International Journal of Coal Geology*, 94, 3–21.

Dantas, M.E., Goulart, D.R., Jacques, P.D., Almeida, I.D.S., & Krebs, A.S.J. 2005. Geomorfologia aplicada à gestão integrada de bacias de drenagem: bacia do rio Araranguá (SC), zona carbonífera sul-catarinense. *In: XVI SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS*, 2005, p. 1-20. João Pessoa.

Denalle, H. P. 2013. *Geoquímica do Alogruppo Guaritas (Ordoviciano da Bacia do Camaquã, RS)*. Dissertação de Mestrado Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.



Fadigas, F.de S., Amaral-Sobrinho, N.M.B. do, Mazur, N., Anjos, L.H.C. dos, & Freixo, A.A. 2002. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. *Bragantia*, 61(2), 151–159.

Farfán, J. Z.; Filho, O. B.; de Souza, V. P.; Carvalho, R. J. 2003. *Laboratory methods for predicting the acid drainage potential of coal mine wastes*.

Finkelman, R.B. 1993. Trace and minor elements in coal. *In*: M. H. Engel & S. A. Macko (Eds.), *Organic geochemistry*. New York: Plenum, p. 593–607.

Formoso, M.L.L., Ramos, A.N., & Alves, .D.B. 1993. Clay mineralogy of the gondwanic sedimentary rocks of the Paraná Basin, South America. *In*: *INTERNATIONAL CLAY CONFERENCE, Adelaide, Australia* (pp. 421-428).

Fungaro, D.A., & Izidoro, J.de C. 2006. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. *Química Nova*, 29(4), 735–740.

Ganjegunte, G.K., Wick, A.F., Stahl, P.D., & Vance, G.F. 2009. Accumulation and composition of total organic carbon in reclaimed coal mine lands. *Land degradation & development*, 20(2), 156-175.

Geller, W., Klapper, H., & Schultze, M. 1998. Natural and anthropogenic sulfuric acidification of lakes. *In*: *Acidic mining lakes* (p. 3-14). Springer, Berlin, Heidelberg. *In*: Geller, W., Klapper, W., Salomons, W. (Eds.), *Acidic Mining Lakes*, Springer Berlin p. 3-15.

Gomes, C.B., Formoso, M.L.L., Trescases, J.J. and Dutra, C.V., 1984. Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia.

Gothe, C.A.D.V. 1993. *Avaliação dos impactos ambientais da indústria carbonífera nos recursos hídricos da região sul catarinense*. Dissertação de Mestrado, Área de Concentração: Utilização e Conservação de Recursos Naturais. Universidade Federal de Santa Catarina.

Gordon Jr., M. 1947. Classificação das formações Gondwânicas do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Notas preliminares e Estudos, DNPM/DGM, Rio de Janeiro n° 38, p. 1-20.

Groudev, S., Georgiev, P., Spasova, I., & Nicolova, M. 2008. Bioremediation of acid mine drainage in a uranium deposit. *Hydrometallurgy*, 94(1-4), 93-99.

Hoelzel, M. C.; Belletinni, A. D. S.; Lamberty, D. 2015. Análise da geração de drenagem ácida de mina na microbacia do rio Fiorita durante as obras de recuperação ambiental da área IV–concessão Beluno, Siderópolis/SC.

Hoelzel, M. C. 2018. Interconectividade de aquíferos e os efeitos da drenagem ácida de mina na qualidade das águas da Bacia carbonífera de Santa Catarina (SC). Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Houk, R. S. 1986. Mass Spectrometry of inductively coupled plasma. *Analytical Chemistry* 58, 97-105.

Hu, J.B.B., Zheng, B., Finkelman, R.B., Wang, B., Wang, M., Li, S., et al. (2006). Concentration and distribution of sixty-one elements in coals from DPR Korea. *Fuel*, 85(5-6), 679-688.

Hugen, C. 2010. *Valores de referência para teores de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos do estado de Santa Catarina*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias.

Jenkins, R.; Gould; R.W.; Gedcke, D. 1995. *Quantitative X-ray Spectrometry*. 2.ed. New York: Marcel Dekker, 504p.

Kalkreuth, W., Holz, M., Kern, M., Machado, G., Mexias, A., Silva, M.B., et al. (2006). Petrology and chemistry of Permian coals from the Parana´ Basin: 1. Santa Terezinha, Leaõ-Butia´ and Candiota Coalfields, Rio Grande do Sul, Brazil. *International Journal of Coal Geology*, 68(1), 79– 116.

Kodom, K., Preko, K., & Boamah, D. 2012. X-ray Fluorescence (XRF) Analysis of Soil Heavy Metal Pollution from an Industrial Area in Kumasi, Ghana. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 21(8), 1006–1021.

Knöller, K., Fauville, A., Mayer, B., Strauch, G., Friese, K., & Veizer, J. 2004. Sulfur cycling in an acid mining lake and its vicinity in Lusatia, Germany. *Chemical Geology*, 204(3-4), 303-323.

Krebs, A.S.J., 2004. *Contribuição ao conhecimento dos recursos hídricos subterrâneos da área correspondente à bacia hidrográfica do Rio Araranguá, SC*. Tese de Doutorado, Área de Concentração: Utilização e Conservação de Recursos Naturais.

Larsen, D.; Mann, R.; 2005. Origin of high manganese concentrations in coal mine drainage, eastern Tennessee. *Journal of Geochemical Exploration*, 86(3), pp.143-163.

Leão, M.I. 2008. Instituto de Pesquisas Hidráulicas. Plano de Monitoramento da Mina do Trevo. Porto Alegre.

McLennan, S.M. 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2(4), n/a–n/a.

Medeiros, R.A.; Thomaz Filho, A. 1973. Fácies e ambientes deposicionais da Formação Rio Bonito. In *Congresso Brasileiro de Geologia* (Vol. 27, No. 1973, pp. 3-12).

Mello, F. de A.F. de; Brasil Sobrinho, M. de O.C. do; Arzolla, S.; Silveira, R.I.; Cobra Netto, A.C.; Kiehl, J. de C. Fertilidade do solo. 3. ed. São Paulo: Nobel, 1988. 400 p.

Mello, J.W., Duarte, H.A., & Ladeira, A.C.Q. 2014 Origem e Controle do Fenômeno Drenagem Ácida de Mina. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, 8, 24-29.

Milani, E.J.; Rangel, H.D.; Bueno, G.V.; Stica, J.M.; Winter, W.R.; Caixeta, J.M.; Neto, O.P. 2007. Bacias sedimentares brasileiras: cartas estratigráficas. *Anexo ao Boletim de Geociências da Petrobrás*, 15(1), pp.183-205.

Nascimento Filho, V. 1999. *Técnicas Analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF)*. 32p., Piracicaba, ESALQ-USP

Paye, H.de S., Mello, J.W.V. de, Abrahão, W.A.P., Fernandes Filho, E.I., Dias, L.C.P., & Castro, M.L.O. *et al.* 2010. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. *Revista Brasileira de Ciência Do Solo*, 34(6), 2041–2051.

Pietsch, W. 1979. Zur hydrochemischen situation der tagebauseen des lausitzer braunkohlen-reviers. *Arch. Naturschutz Landschaftsforsch*, 19, 97-115.

Pires, M., & Querol, X. 2004. Characterization of Candiota (South Brazil) coal and combustion by-product. *International Journal of Coal Geology*, 60, 57–72.

Ramos, A.D.S. 2014. Caracterização geoquímica e mineralógica de folhelhos aplicada à exploração de gás e óleo em reservatórios não convencionais: formações Irati e Palermo (bacia do Paraná) no Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado, Programa de

Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

Ramos, A.N., & Formoso, M.L.L. 1975. *Argilominerais das rochas sedimentares da Bacia do Paraná* (9). PETROBRAS, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello, Divisão de Informação Técnica e Patentes.

Ronquim, C.C. 2010. Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais. *Embrapa Territorial-Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento (INFOTECA-E)*.

Santo, E.L.; Lopes, R.P. 2004. Mapeamento geológico-geotécnico como subsídio para diagnóstico ambiental de áreas degradadas por atividades de mineração de carvão. *Revista de Tecnologia e Ambiente*, 10(1), 29-40.

Schneider, R., Mühlmann, H., Tommasi, E., Medeiros, R.D., Daemon, R.F., & Nogueira, A.A. 1974. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA*, 28., 1974, Porto Alegre. *Anais...* Porto Alegre, SBG, v. 1, p. 41-66.

Silva, L. F. O.; Oliveira, M. L. S.; Da Boit, K. M.; Finkelman, R. B. 2009. Characterization of Santa Catarina (Brazil) coal with respect to human health and environmental concerns. *Environmental Geochemistry and Health*, 31(4), 475-485.

Slonski, G.T. 2002. Interpretação paleoclimática do Permiano Inferior da Bacia do Paraná em Santa Catarina, Brasil (Formação Rio Bonito).

Souza, V.P.de, Possa, M.V., Soares, P.S.M., Soares, A.B., & Souza, M.R.R. 2011. Interpretação dos parâmetros físico-químicos de efluentes gerados em sistemas do tipo rejeito-cobertura. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL*, 3., 2011, Gramado. *Anais...* Porto Alegre, CBC.

Souza, L. C. 2015. Teores naturais de Arsênio, Bário, Cádmiio e Níquel para solos do estado de Santa Catarina. Tese de Doutorado, Departamento de Ciências do Solo, Universidade Federal de Santa Catarina.

Swaine, D.J. 1990. *Trace elements in coal*. London: Butterworths, 292p.

Talbot, J.; Weiss, A. 1994. Laboratory Methods for ICP-MS Analysis of Trace Metals in Precipitation. <http://nsdi.epa.gov/glnpo/lmmb/methods/icmsmeth.pdf>

Tedesco, M.J.; Gianello, C.; Bissani, C.A.; Bohnen, H. & Volkweiss, S.J. 1985. Análises de solo, plantas e outros materiais. 2.ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p.

Ussiri, D.A., & Lal, R. 2008. Method for determining coal carbon in the reclaimed minesoils contaminated with coal. *Soil science society of America journal*, 72(1), 231-237.

Zalán, P.V.; Wolff, S.; Astolfi, M.A.M.; Vieira, I.S.; Concelcao, J.C.J.; Appi, V.T.; Neto, E.V.; Cerqueira, J.R.; Marques, A. 1990. The Parana Basin, Brazil: Chapter 33: Part II. Selected Analog Interior Cratonic Basins: Analog Basins.

Zhao, J.Y., Tang, X.Y., & Huang, W.H. 2002. Abundance of trace elements in coal of China. *Coal Geology of China*, 14(7), 5-13.

## 8 ANEXOS

## 8.1 Anexo 1 – Relatório Labsolos



FACULDADE DE AGRONOMIA - DEPTO. DE SOLOS  
LABORATÓRIO DE ANÁLISES

52 anos  
Sustentável e Inovadora



## Laudo de Análise de Solo

NOME: VITOR GOULART  
MUNICÍPIO: SIDEROPOLIS  
ESTADO: SC  
LOCALIDADE:

DATA DO RECEBIMENTO: 11/09/19  
DATA DA EXPEDIÇÃO: 19/09/19

NUM	REGISTRO	ARGILA %	pH H <sub>2</sub> O	Índice SMP	P mg/dm <sup>3</sup>	K mg/dm <sup>3</sup>	M.O. %	Al <sub>troc</sub> cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	Ca <sub>troc</sub> cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	Mg <sub>troc</sub> cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>
1	229/36	40	4.4	4.3	0.6	66	0.6	9.8	0.7	0.8
2	229/37	22	4.2	4.2	1.0	91	0.3	9.4	0.7	1.2
3	229/38	40	4.2	4.1	0.5	75	1.2	11.1	0.5	0.7
4	229/39	22	4.7	4.6	2.1	135	0.3	5.6	0.3	5.7

Argila determinada pelo método do densímetro; pH em água 1:1; P, K, Cu, Zn e Na determinados pelo método Mehlich 1; M.O. por digestão úmida; Ca, Mg, Al e Mn trocáveis extraídos com KCl 1 mol L<sup>-1</sup>; S-SO<sub>4</sub> extraído com CaHPO<sub>4</sub> 500 mg L<sup>-1</sup> de P; B extraído com água quente.

NUM	H + Al cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	CTC cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	% SAT da CTC		RELAÇÕES			SUGESTÃO DE CALAGEM p/PRNT (t ha <sup>-1</sup> )			
			BASES	Al	Ca/Mg	Ca/K	Mg/K	100	85	70	55
1	30.7	33.3	5	79.2	0.9	4.1	4.7				
2	34.4	36.7	6	81.0	0.6	3.0	5				
3	38.6	40.1	3	88.4	0.7	2.6	3.6				
4	21.8	28.2	23	46.5	0.1	0.9	16				

CTC a pH 7.0. Necessidade de calcário para atingir pH 6.0 - calculada pela média dos métodos SMP e Al+MO. Sugestão válida no caso de não ter sido feita calagem integral nos últimos 3 anos e sob sistema de cultivo convencional. No sistema plantio direto, consultar um agrônomo.

NUM	S mg/dm <sup>3</sup>	Zn mg/dm <sup>3</sup>	Cu mg/dm <sup>3</sup>	B mg/dm <sup>3</sup>	Mn mg/dm <sup>3</sup>	Fe g/dm <sup>3</sup>	Na mg/dm <sup>3</sup>	OUTRAS DETERMINAÇÕES	
1	105	1.6	1.2	0.4	495		18		
2	105	0.8	0.4	0.3	40		19		
3	25	1.2	0.8	0.4	32		13		
4	23	6.1	0.7	0.3	47		22		

Consulte um agrônomo para obter as recomendações de adubação

NUM	IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA
1	BIV - PÇ3
2	BIV - PÇ6
3	BIV - HA
4	BIV - HB

*Clesio Gianello*

Clesio Gianello  
Eng<sup>o</sup> Ag<sup>o</sup> CREA RSO 11.476  
Chefe do Laboratório de Análises

Laboratório de Análises de Solo - Av. Bento Gonçalves, 7712 - Porto Alegre - RS - CEP 91540-000  
Fones/Fax: (0xx51) 3308-6023 - 3308-7457 - E-mail: lsolos@hotmail.com - www.ufrgs.br/labsolos

### LAUDO DE ANÁLISES

**NOME:** VITOR GOULART

**MUN.:** SIDERÓPOLIS

**Data de entrada:** 11/09/19

**MATERIAL:** Solo

**EST.:** SC

**Data de expedição:** 19/09/19

**Nº DE REG.:** 229/36-39

Amostra	CTC <sup>±</sup> cmol/dm <sup>3</sup>
BIV - PÇ3	33,5
BIV - PÇ6	36,8
BIV - HA	40,2
BIV - HB	28,3

Obs : Resultados expressos no material seco a 45°C.

Metodologia aplicada / Limite de detecção:

*Parâmetros*

*Metodologia aplicada / Limite de detecção:*

CTC

calculada considerando a soma com o cátion Na<sup>+</sup>



Eng. Agr. Clesio Gianello, Ph.D.  
CREA 8a. Reg. 11.476  
Responsável pelo Laboratório de Análises

## 8.2 Anexo 2 – Resultados do laboratório de geoquímica da UFRGS

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
Centro de Pesquisas em Petrologia e Geoquímica (CPGq)  
Núcleo de Litoquímica e Análises Minerais  
[www.ufrgs.br/geoquimica](http://www.ufrgs.br/geoquimica)

Av. Bento Gonçalves 9500 prédio 43126 sala 214  
Caixa Postal 15 001  
91501-970 Porto Alegre  
Fone 051 3308 6357; Fax 051 3308-7302  
[cpgq\\_secretaria@ufrgs.br](mailto:cpgq_secretaria@ufrgs.br)  
[labfmx@ufrgs.br](mailto:labfmx@ufrgs.br)

### RELATÓRIO DE ANÁLISE

**LAUDO 149-10/09/2019**

A Vitor Leite

Técnica de análise: Espectrometria de fluorescência de raios-X

Os resultados listados nas tabelas a seguir foram obtidos a partir de análise **quantitativa** com curva de calibração a partir de padrões de rocha tabelados da Geostandards. Na tabela 1 os valores apresentados estão em porcentagem de peso da amostra, nd=não detectado, na tabela 2 os valores são apresentados em ppm. Para os elementos maiores o preparo da amostra foi realizado através da técnica em amostra fundida; já os elementos menores, o preparo da amostra se deu pelo método da pastilha prensada. A presença de voláteis foi avaliada através de técnicas gravimétricas e está representada por LOI. O espectrômetro de fluorescência de raios-X (XRF) em funcionamento no laboratório é um WDS e está equipado com tubo de raios-X de Rh, o seu modelo é RIX 2000 da marca Rigaku.

**Tabela 1:** Resultado em % em peso

Elemento		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI	Total
Amostra	S <sup>1</sup>	0,13	0,10	0,00	0,02	0,00	0,02	0,01	0,04	0,03	0,01		
BIV-302	LAB971	68,49	16,20	0,87	4,50	0,01	0,72	nd	nd	2,06	0,03	7,12	100,00
BIV-303	LAB972	63,87	17,13	1,02	3,99	0,02	0,62	nd	nd	2,61	0,05	10,68	100,00
BIV-308	LAB973	68,61	15,31	0,91	4,78	0,03	0,77	nd	nd	1,95	0,06	7,58	100,00
BIV-309	LAB974	58,62	14,61	0,93	6,59	0,02	0,51	nd	nd	2,04	0,06	16,62	99,99
BIV-206	LAB1003	73,01	12,83	0,96	5,09	0,03	0,74	nd	nd	2,31	0,05	4,98	100,00

S<sup>1</sup> Desvio Padrão da metodologia para o Padrão de Granito AC-E tabelado pelo Geostandards

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
Centro de Pesquisas em Petrologia e Geoquímica (CPGq)  
Núcleo de Litoquímica e Análises Minerais  
[www.ufrgs.br/geoquimica](http://www.ufrgs.br/geoquimica)

Av. Bento Gonçalves 9500 prédio 43126 sala 214  
Caixa Postal 15 001  
91501-970 Porto Alegre  
Fone 051 3308 6357; Fax 051 3308-7302  
[cpgq\\_secretaria@ufrgs.br](mailto:cpgq_secretaria@ufrgs.br)  
[labfmx@ufrgs.br](mailto:labfmx@ufrgs.br)

**Tabela 2:** Resultado de elementos traço em PPM

Elemento		Y	Pb	Ni	Cu	Sr	Zr	Zn	Nb	Rb	Cr	Ba
Amostra	S <sup>1</sup>	1,05	1,21	2,54	nd	4,04	2,30	1,45	0,39	6,49	3,44	33,13
BIV-302	LAB971	47,9	35,7	23,7	10,5	63,3	302,6	59,5	12,8	144,8	46,8	99,9
BIV-303	LAB972	50,8	38,9	21,1	18,7	65,9	313,6	48,4	15,2	166,2	53,8	157,3
BIV-308	LAB973	53,8	28,9	25,7	18,7	19,4	358,9	68,9	12,4	154,7	59,4	150,8
BIV-309	LAB974	43,5	36,8	24,5	21,0	53,0	302,8	33,8	16,0	130,1	57,8	308
BIV-206	LAB1003	64,8	24,5	20,5	14,8	20,2	321,3	51,4	12,8	141,3	51,7	77,6

S<sup>1</sup> Desvio Padrão da metodologia para o Padrão de Granito JG1A tabelado pelo Geostandards

Porto Alegre, 10 de setembro de 2019

Centro de Pesquisas em Petrologia e Geoquímica (CPGq)  
Núcleo de Litoquímica e Análises Minerais



### 8.3 Anexo 3 – Resultados do laboratório Geosol - SGS



**SGS GEOSOL LABORATÓRIOS LTDA.**

**CERTIFICADO DE ANÁLISES**  
**GQ1906035**

**Dados do Cliente**

**Nome:** HENRIQUE VENANCIO REDIVO  
**Attn.:** Henrique Venâncio Redivo  
**Endereço:** RUA BARAO DO AMAZONAS 1559 JARDIM BOTANICO 90.670-002 RS PORTO ALEGRE

**Referência do Lote de Amostras**

**Ref. Cliente:** Pedido 13/09/2019  
**Produto:** ARGILA  
**Projeto:** Default

**Número de Amostras:** 5  
**Data do Recebimento:** 26/09/2019  
**Data de Envio:** 15/10/2019  
**Completado Em:** 15/10/2019

**Referência Analítica**

**ICM14B:** Determinação por Digestão com Água Régia - ICP OES / ICP MS

**Legenda**

<b>L.D.</b> = Limite de Detecção	<b>BLK</b> = Branco	<b>REP</b> = Replicata	<b>DUP</b> = Duplicata
<b>L.N.R.</b> = Listado e não Recebido	<b>I.S.</b> = Amostra Insuficiente	<b>N.A.</b> = Não Analisado	<b>STD</b> = Padrão
<b>I.N.F.</b> = Não reportado devido a interferentes		<b>OVR</b> = Não Analisado devido ao alto teor	

  
**Marcos Filipe Gonçalves Silva**  
**CRQ II 02202046**  
**Responsável Técnico**

Os ensaios foram realizados na SGS GEOSOL Laboratórios Ltda. - Rodovia MG 010, Km 24,5 - Bairro Angicos - Vespasiano - MG - Brasil - CEP: 33.200-000  
Telefone +55 31 3045-0261 Fax +55 31 3045-0223 www.sgsgeosol.com.br  
Certificados ISO 9001:2015 e ISO 14001:2015 (ABS 32982 e ABS 39911)

Os resultados expressos neste Certificado se referem somente ao material recebido. Proibida a reprodução parcial deste documento.



SGS GEOSOL LABORATÓRIOS LTDA.

**CERTIFICADO DE ANÁLISES**  
**GQ1906035**

Análises	Ag	Al	As	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd
	ICM14B PPM 0,01	ICM14B % 0,01	ICM14B PPM 1	ICM14B PPM 10	ICM14B PPM 5	ICM14B PPM 0,1	ICM14B PPM 0,02	ICM14B % 0,01	ICM14B PPM 0,01
BIV - 303	<0,01	0,97	12	<10	53	0,7	0,52	0,02	0,09
BIV - 308	<0,01	1,70	6	<10	36	0,9	0,37	0,05	0,03
BIV - 302	<0,01	1,79	2	<10	19	0,6	0,50	0,03	0,03
BIV - 206	<0,01	1,30	4	<10	30	0,9	0,34	<0,01	0,02
BIV - 309	<0,01	0,80	10	<10	109	0,9	0,54	0,02	0,15
* REP BIV - 309	<0,01	0,77	10	<10	112	0,9	0,56	0,02	0,15
* STD OREAS46	N.A.	0,74	<1	<10	53	0,2	0,02	0,59	0,04
Análises	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Ga	Ge	Hf
	ICM14B PPM 0,05	ICM14B PPM 0,1	ICM14B PPM 1	ICM14B PPM 0,05	ICM14B PPM 0,5	ICM14B % 0,01	ICM14B PPM 0,1	ICM14B PPM 0,1	ICM14B PPM 0,05
BIV - 303	47,10	10,5	10	3,65	22,3	1,98	3,4	<0,1	0,21
BIV - 308	90,80	7,7	9	1,64	18,1	2,76	5,3	<0,1	0,18
BIV - 302	55,17	4,2	13	3,16	18,3	2,33	6,2	<0,1	0,21
BIV - 206	36,02	9,8	8	1,70	17,7	2,95	6,1	<0,1	0,24
BIV - 309	56,66	7,4	11	3,32	32,2	4,06	2,9	<0,1	0,24
* REP BIV - 309	57,04	7,2	8	3,22	31,9	4,02	2,9	<0,1	0,21
* STD OREAS46	27,95	6,2	23	0,39	23,8	1,59	2,6	<0,1	0,21
Análises	Hg	In	K	La	Li	Lu	Mg	Mn	Mo
	ICM14B PPM 0,01	ICM14B PPM 0,02	ICM14B % 0,01	ICM14B PPM 0,1	ICM14B PPM 1	ICM14B PPM 0,01	ICM14B PPM 0,01	ICM14B % 5	ICM14B PPM 0,05
BIV - 303	0,11	0,06	0,15	19,0	5	0,10	0,07	152	1,51
BIV - 308	0,08	0,04	0,10	26,8	8	0,13	0,12	175	0,68
BIV - 302	0,31	0,04	0,14	22,6	7	0,12	0,12	66	0,18
BIV - 206	0,04	0,03	0,11	27,5	8	0,23	0,14	165	0,21
BIV - 309	0,71	0,06	0,14	23,6	6	0,09	0,08	82	1,31
* REP BIV - 309	0,70	0,06	0,14	24,1	6	0,09	0,07	81	1,24
* STD OREAS46	0,02	<0,02	0,11	16,3	7	0,07	0,44	253	0,75
Análises	Na	Nb	Ni	P	Pb	Rb	Re	S	Sb
	ICM14B % 0,01	ICM14B PPM 0,05	ICM14B PPM 0,5	ICM14B PPM 50	ICM14B PPM 0,2	ICM14B PPM 0,2	ICM14B PPM 0,1	ICM14B % 0,01	ICM14B PPM 0,05
BIV - 303	<0,01	0,41	6,5	180	25,7	19,2	<0,1	0,14	0,36
BIV - 308	<0,01	0,30	8,1	219	16,6	19,1	<0,1	0,02	0,27
BIV - 302	<0,01	1,02	7,1	106	22,9	22,1	<0,1	0,03	0,23
BIV - 206	<0,01	0,15	7,7	183	15,2	13,3	<0,1	0,01	0,20
BIV - 309	<0,01	0,34	13,7	197	20,8	16,6	<0,1	2,01	0,30
* REP BIV - 309	<0,01	0,26	12,1	194	21,8	16,0	<0,1	1,95	0,25
* STD OREAS46	0,07	0,46	14,1	535	2,3	7,1	<0,1	0,01	0,07

Os ensaios foram realizados na SGS GEOSOL Laboratórios Ltda. - Rodovia MG 010, Km 24,5 - Bairro Angicos - Vespasiano - MG - Brasil - CEP: 33.200-000  
 Telefone +55 31 3045-0261 Fax +55 31 3045-0223 www.sgsgeosol.com.br  
 Certificados ISO 9001:2015 e ISO 14001:2015 (ABS 32982 e ABS 39911)

Os resultados expressos neste Certificado se referem somente ao material recebido. Proibida a reprodução parcial deste documento.



SGS GEOSOL LABORATÓRIOS LTDA.

**CERTIFICADO DE ANÁLISES**  
**GQ1906035**

Análises	Sc	Se	Sn	Sr	Ta	Tb	Te	Th	Ti
	ICM14B	ICM14B	ICM14B	ICM14B	ICM14B	ICM14B	ICM14B	ICM14B	ICM14B
	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	%
Método	0,1	1	0,3	0,5	0,05	0,02	0,05	0,1	0,01
Unidade									
Limite Detecção									
BIV - 303	5,3	1	1,3	4,8	0,06	0,70	0,05	8,6	<0,01
BIV - 308	5,6	<1	0,9	4,2	<0,05	0,79	<0,05	8,1	<0,01
BIV - 302	8,5	<1	1,2	2,9	<0,05	0,67	<0,05	10,4	<0,01
BIV - 206	5,3	<1	1,0	1,9	<0,05	1,16	<0,05	6,7	<0,01
BIV - 309	6,0	1	0,9	6,5	<0,05	0,70	0,06	8,4	0,01
* REP BIV - 309	5,9	1	0,9	6,6	<0,05	0,71	<0,05	8,5	0,01
* STD OREA546	3,3	<1	0,4	25,0	<0,05	0,24	<0,05	3,0	0,07
Análises	Tl	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr	
	ICM14B	ICM14B	ICM14B	ICM14B	ICM14B	ICM14B	ICM14B	ICM14B	
	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	PPM	
Método	0,02	0,05	1	0,1	0,05	0,1	1	0,5	
Unidade									
Limite Detecção									
BIV - 303	0,60	0,90	21	<0,1	9,57	0,7	26	4,8	
BIV - 308	0,36	1,13	24	<0,1	12,64	0,9	38	5,7	
BIV - 302	0,28	1,05	35	<0,1	13,13	0,8	23	5,1	
BIV - 206	0,38	0,77	18	<0,1	20,34	1,5	31	5,3	
BIV - 309	0,43	0,94	36	<0,1	8,56	0,6	30	7,5	
* REP BIV - 309	0,39	0,96	36	<0,1	8,40	0,6	27	7,0	
* STD OREA546	0,07	0,44	20	0,1	5,22	0,5	20	5,4	

Os ensaios foram realizados na SGS GEOSOL Laboratórios Ltda. - Rodovia MG 010, Km 24,5 - Bairro Angicos - Vespasiano - MG - Brasil - CEP: 33.200-000  
 Telefone +55 31 3045-0261 Fax +55 31 3045-0223 www.sgsgeosol.com.br  
 Certificados ISO 9001:2015 e ISO 14001:2015 (ABS 32982 e ABS 39911)

Os resultados expressos neste Certificado se referem somente ao material recebido. Proibida a reprodução parcial deste documento.