

WALTER ANTÔNIO PEREIRA ABRAHÃO

**ASPECTOS QUÍMICOS E MINERALÓGICOS RELACIONADOS
À GERAÇÃO EXPERIMENTAL DE DRENAGEM ÁCIDA EM
DIFERENTES GEOMATERIAIS SULFETADOS**

**Tese apresentada à Universidade Federal
de Viçosa, como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Solos e
Nutrição de Plantas, para a obtenção do
título de "*Doctor Scientiae*".**

**VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2002**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

A159a
2002

Abrahão, Walter Antônio Pereira, 1960-

Aspectos químicos e mineralógicos relacionados à
geração experimental de drenagem ácida em diferentes
geomateriais sulfetados / Walter Antônio Pereira Abrahão. –
Viçosa : UFV, 2002.
125p. : il.

Orientador: Jaime Wilson Vargas de Mello

Co-orientador: José Domingos Fabris

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Viçosa

1. Solos - Drenagem ácida - Geoquímica. 2. Áreas mine-
radas - Drenagem ácida - Geoquímica. 3. Sulfetos - Ciné-
tica de oxidação. 4. Áreas mineradas - Poluição. 5. Solos
tiomórficos. 6. Pirita. 7. Espectroscopia Mossbauer. I.
Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 19.ed. 628.16832

CDD 20.ed. 628.16832

WALTER ANTÔNIO PEREIRA ABRAHÃO

**ASPECTOS QUÍMICOS E MINERALÓGICOS RELACIONADOS À
GERAÇÃO EXPERIMENTAL DE DRENAGEM ÁCIDA EM
DIFERENTES GEOMATERIAIS SULFETADOS**

**Tese apresentada à Universidade Federal
de Viçosa, como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Solos e
Nutrição de Plantas, para a obtenção do
título de *Doctor Scientiae*.**

APROVADA: 13 de novembro de 2002

Prof. Hubert Mathias Peter Roeser

Prof. Carlos Ernesto G. R. Schaefer

Prof. José Domingos Fabris
(Co-orientador)

Prof. Liovando Marciano da Costa
(Conselheiro)

Prof. Jaime Wilson Vargas de Mello
(Orientador)

*Ao Divino Poder Superior,
como fruto do meu esforço,
auxiliado por tantos colaboradores*

Aos meus pais e irmãos.

*À minha esposa, minha filha e meus amigos,
pela paciência por tantos momentos
que deixei de compartilhar.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder força e lucidez necessárias para concluir este trabalho, e outros mais que eu esteja sujeito a realizar.

Às pessoas que integram a administração da Universidade Federal de Viçosa - UFV e, em especial, àquelas do seu Departamento de Solos, por me proporcionarem condições para a realização deste treinamento.

À CAPES, pela bolsa de estudos concedida durante o período na UFMG.

Ao Departamento de Química da UFMG, pela agradável acolhida e pela disponibilização de seus professores, pessoal de apoio, bibliotecas, laboratórios e equipamentos.

À FEAM, especialmente à Dr. Eleonora Deschamps, pelo apoio na coleta das amostras e contato junto às mineradoras.

Ao pesquisador José Antonio Lani (EMCAPA) pelo auxílio na coleta da amostra de solo tiomórfico.

Às empresas mineradoras que nos disponibilizaram as amostras e informações acerca dos processos de beneficiamento dos minérios.

Aos professores Jaime W. V. de Mello (DPS-UFV) e José Domingos Fabris (ICEX-UFMG), pela orientação, amizade e parceria neste trabalho e em tantas outras atividades que desempenhamos juntos.

Ao professor Wagner da Nova Mussel (ICEX-UFMG), pela boa vontade e presteza com que sempre me atendeu.

Aos professores Liovando M. da Costa, Roberto Ferreira de Novais e Hugo Alberto Ruiz, pelo estímulo, apoio e tantos bons conselhos.

Aos professores Carlos Ernesto S. G. Schaefer e Hubert Mathias P. Roeser, pelas sugestões que melhoraram a clareza deste trabalho.

Aos colegas de laboratório do ICEX-UFMG, Fátima, Agostinho, Cláudia, Paulo, Múcio, Patrícia, Fabiana e Juliana, bem como aos do DPS-UFV, Geraldo, Ednaldo, D'artagnan, Mauro, Jucimar, Evaldo, Meubles e Carlinhos.

Ao professor Elpídio I. Fernandes Filho, pela parceria na confecção do programa computacional de interpretação de difratogramas de raios-X.

Aos professores do DPS-UFV, que me apoiaram, estimularam e conduziram o meu fardo durante meu treinamento.

Aos funcionários e laboratoristas do DPS-UFV, pela paciência e pelo auxílio nas análises, durante a pesquisa.

À minha memorável professora, Maria do Carmo Almeida, pelo primeiro ensino das letras.

À minha esposa, minha filha, meus pais, irmãos e amigos, que buscaram ser pacientes nos tantos momentos em que foram privados da minha presença e participação nas suas vidas.

A todos os demais que, de alguma forma, vêm contribuindo para que eu consiga realizar mais, e de melhor forma, as tarefas que se apresentam.

CONTEÚDO

	Página
RESUMO	viii
ABSTRACT	x
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
1.2. OBJETIVOS	2
1.3. HIPÓTESES	3
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. PRINCÍPIOS GEOQUÍMICOS DA DRENAGEM ACIDA	4
2.1.2. Equilíbrios químicos envolvidos	5
2.1.2.1. Reações produtoras de acidez	5
2.1.2.2. Reações produtoras de alcalinidade	7
2.1.3. Estequiometria das reações	8
2.1.4. Cinética das reações	9
2.2. FATORES QUE INFLUENCIAM A DRENAGEM ACIDA	11
2.2.1. Fatores relacionados com a mineralogia do substrato	11
2.2.1.1. Quantidade e reatividade dos sulfetos presentes	11
2.2.1.2. Quantidade e reatividade dos carbonatos presentes	13
2.2.1.3. Presença de outros minerais, quantidade e tipo de argila	14
2.2.1.4. Fatores relacionados com as condições ambientais	15
2.2.1.5. Condições de lavra, acondicionamento e granulometria do substrato ..	16
2.3. TÉCNICAS PREDITIVAS DA DRENAGEM ACIDA	17
2.3.1. Análises do substrato	17
2.3.2. Testes de intemperismo simulado	18
3. MATERIAL E MÉTODOS	20
3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS SÍTIOS DE AMOSTRAGEM E ASPECTOS FÍSICOS DAS AMOSTRAS	20
3.1.1. Amostra 1	21
3.1.2. Amostra 2	22

3.1.3. Amostra 3	23
3.1.4. Amostra 4	24
3.1.5. Amostra 5	25
3.1.6. Amostra 6	28
3.1.7. Amostra 7	29
3.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	30
3.3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS MOÍDAS	30
3.3.1. Medidas de pH das amostras	30
3.3.2. Elementos totais	30
3.3.2.1. Abertura e dosagem de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn	30
3.3.2.2. Abertura e dosagem de Na e K	31
3.3.2.3. Abertura e dosagem de As	31
3.3.2.4. Abertura e dosagem de Si, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, e Ti	32
3.3.2.5. Carbono Total	32
3.3.3. Abertura e dosagem de Fe(II)	32
3.3.4. Perda por fusão	33
3.3.5. S-sulfeto (LECO)	33
3.3.6. S-sulfeto (Água Régia)	34
3.3.7. S-pirítico	34
3.3.8. Potencial de Acidificação (PA)	35
3.3.9. Potencial de Neutralização (PN)	35
3.3.10. Balanço Ácido-Base (ABA)	35
3.4. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DAS AMOSTRAS	35
3.4.1. Preparação das amostras	35
3.4.2. Difractometria de Raios X	36
3.4.3. Espectroscopia Mössbauer	36
3.4.4. Magnetização de Saturação	36
3.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37
3.5. EXPERIMENTO DE INTEMPERISMO SIMULADO.....	37
3.6. MÉTODO DE EXTRAÇÕES SUCESSIVAS	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1- CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS	39
4.2. COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA	44
4.2.1. Difractometria de Raios-X	44

4.2.2. Espectroscopia Mössbauer.....	53
4.2.3. Saturação de Magnetização	59
4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	60
4.3. INTEMPERISMO SIMULADO	71
4.3.1. Efeito de características dos materiais na produção de S-sulfato	71
4.3.2. Efeito de doses de H ₂ O ₂ na produção de S-sulfato	76
4.3.3. Efeito de CaCO ₃ na produção de S-sulfato	81
4.3.4. Produção de acidez pelo efeito das características dos materiais	84
4.3.5. Produção de acidez pelo efeito de doses de H ₂ O ₂	87
4.3.6. Produção de Acidez pelo efeito de doses de CaCO ₃	89
4.3.7. Relação Acidez-Sulfato	91
4.3.8. Metais Disponibilizados no Intemperismo Simulado	97
4.4. EXTRAÇÕES SUCESSIVAS	100
4.4.1. Produção de sulfato	100
4.4.2. Produção de acidez	105
5. CONCLUSÕES	108
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110
APÊNDICE	118

RESUMO

ABRAHÃO, Walter Antônio Pereira, D.S., Universidade Federal de Viçosa, novembro de 2002. **Aspectos químicos e mineralógicos relacionados à geração experimental de drenagem ácida em geomateriais sulfetados**. Orientador: Jaime Wilson Vargas de Mello. Co-orientador: José Domingos Fabris. Conselheiro: Liovando Marciano da Costa.

A drenagem ácida é um problema ambiental capaz de comprometer a qualidade dos recursos hídricos, que decorre da oxidação de sulfetos. A adoção de medidas corretivas ou preventivas depende de uma correta avaliação, não apenas do potencial de geração ácida, mas também da velocidade em que esse processo ocorre. Supõe-se que a cinética de oxidação dos sulfetos está na dependência das características químicas e mineralógicas das amostras, em particular do tamanho e da cristalinidade dos sulfetos presentes. Assim sendo, o presente trabalho foi conduzido com o objetivo de identificar as características químicas e mineralógicas que mais influenciam na dinâmica de geração ácida de amostras provenientes de ambientes geoquímicos distintos, bem como sugerir métodos rápidos para se avaliar a cinética de oxidação de sulfetos. Foram utilizadas amostras de substratos rochosos, em diferentes graus de intemperismo, contendo sulfetos provenientes de distintas províncias geológicas do Brasil, relacionadas à mineração de ouro, carvão, zinco, chumbo, níquel e urânio, além de um solo tiomórfico. As amostras de geomateriais, moídas a 0,149 mm, foram caracterizadas por meio de análises químicas incluindo pH, teores totais de elementos maiores e menores, potencial de acidificação, potencial de neutralização e balanço ácido-base. A caracterização mineralógica foi feita por difratometria de raios-x, espectroscopia Mössbauer, magnetização de saturação e microscopia eletrônica de varredura, com ênfase nos sulfetos. A cinética de oxidação dos sulfetos, presentes nas amostras, foi avaliada por meio de experimento de intemperismo simulado, em que as amostras foram submetidas à oxidação, em condições de laboratório, sob diferentes doses de H_2O_2 e $CaCO_3$, por um período de 357 dias. A solução em contato com as amostras foram drenadas a cada 21 dias, determinando-se o pH, acidez titulável e concentrações de S-sulfato, As, Cu, Cd, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, na solução de equilíbrio. Os resultados obtidos permitem concluir que o método do balanço ácido-base (BAB) não foi eficiente para se avaliar a capacidade de geração ácida de todas as amostras, em particular do substrato de

rocha ultrabásica. Com exceção dos carbonatos e sulfetos, os demais minerais presentes nas amostras não apresentaram influência marcante na cinética de geração de drenagem ácida. A taxa de geração ácida foi determinada, primordialmente, pelo tamanho dos cristais dos sulfetos, sendo que a presença de pirita framboidal, pirrotita e marcassita imprimiu um ritmo particularmente acelerado na cinética de oxidação, em relação aos outros sulfetos. As expectativas de desenvolvimento de um método analítico capaz de simular a cinética de drenagem ácida, comum para amostras de naturezas geoquímicas distintas, foram pouco promissoras nas condições experimentais utilizadas.

ABSTRACT

ABRAHÃO, Walter Antônio Pereira, D.S., Universidade Federal de Viçosa, November, 2002. **Chemical and mineralogical features related to the experimental generation of acid drainage in sulfide geomaterials.** Adviser: Jaime Wilson Vargas de Mello. Committee members: José Domingos Fabris and Liovando Marciano da Costa.

Acid drainage is an environmental problem that affects the quality of water, which arises from sulfide oxidation. Adopting corrective or preventive measures depends on a suitable evaluation of not only the acid generation potential, but also on the reaction kinetics. It is hypothesized that the kinetics of sulfide oxidation depends on the chemical and mineralogical characteristics of samples, especially the size and cristalinity of sulfides. Nevertheless, ranking those characteristics based on the relative importance is still a matter of debate. Thus, the present work was performed in order to identify the chemical and mineralogical features that influences the acid generation dynamics in samples from different geochemical environments, as well as to suggest fast methods to evaluate the kinetics of sulfide oxidation. Samples of rocky substrats, on diferents weatering grades, containing sulfides from different geological provinces of Brazil, related to the mining of gold, coal, zinc, lead, nickel and uranium, and a thiomorphic soil were used. The samples were characterized through chemical analyses including pH, total contents of major and minor elements, acidification potential, neutralization potential and acid-base accounting (ABA). The mineralogical characterization was made by X-ray diffractometry, Mössbauer spectroscopy, magnetization saturation and scanning electronic microscopy, with emphasis in sulfides. The kinetics of sulfide oxidation in samples was evaluated through simulated weathering experiment by submitting the samples to the oxidation at *in vitro* conditions, under different doses of H₂O₂ and CaCO₃, during a 357 days period. The equilibrium solutions were drained every 21 days, in order to determine pH, tritable acidity and S-sulfate, As, Cd, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn concentrations. The results showed that the ABA method was not efficient to evaluate the acid generation potential overall the samples, especially to the ultrabasic rocky substrat. Excepting the carbonates and sulfides, other minerals in the samples did not influence the kinetics of acid drainage generation. The acid drainage rate was primarily determined by the size of the sulfides crystals, and the

presence of framboidal pyrite, pyrrhotite and marcasite promoted a particularly fast rate to the oxidation kinetics. Expectations for developing a common static method that simulates the kinetics of acid drainage, suitable for all samples of different geochemical natures, were poorly promising at these experimental conditions.

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

A drenagem ácida é um problema ambiental relativamente sério, capaz de comprometer a qualidade dos recursos hídricos próximos à região onde ocorre. O processo inicia-se quando certos minerais, como pirita (FeS_2) e outros sulfetos, são expostos à superfície e, na presença de oxigênio e água, sofrem oxidação formando sulfatos hidratados. Isso pode ocorrer em pilhas de rejeitos, estéreis ou outros materiais movimentados por atividades de mineração, cortes de materiais piritosos em estradas, túneis etc., onde os compostos oxidados aparecem como crostas brancas e amareladas na superfície exposta das rochas e sedimentos intemperizados.

Os produtos da oxidação dos sulfetos, além de serem altamente solúveis, apresentam reação fortemente ácida, de modo que são facilmente dissolvidos na fase líquida acidificando as águas de drenagem. Assim, as águas, ao dissolverem os sais produzidos pela oxidação, tornam-se ácidas e com altas concentrações de sulfato e ferro. Em razão dos baixos valores de pH (que podem chegar a valores menores que 2,0) outros elementos como o alumínio, manganês, cobre, zinco, chumbo, mercúrio, cádmio, etc., se presentes no meio, são solubilizados e mobilizados nas águas de drenagem, podendo tornarem-se tóxicos. Ao atingir os mananciais de água como lagos e rios, a drenagem ácida pode comprometer o balanço ecológico dos recursos hídricos, com potencial para incorporar metais tóxicos na cadeia trófica.

Muito embora a drenagem ácida seja mais comumente associada à mineração de carvão, o problema também pode ocorrer associado a outros minérios, como de zinco, cobre, níquel, cobalto, bismuto, urânio, ouro, prata, etc. Anualmente, no mundo todo, somas consideráveis de recursos são consumidas na prevenção e correção dos problemas ambientais decorrentes da drenagem ácida. No Brasil, o problema já foi constatado em minas de carvão do Rio Grande do Sul e Santa

Catarina e também associado a minas de ouro, urânio, níquel, cobre e zinco de Minas Gerais, implicando também possível ocorrência em outras regiões.

Além da atividade minerária, o uso de certas áreas contendo solos sulfetados vem se tornando objeto crescente de estudos enfocando a geração de drenagem ácida. O Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA,1999) reconhece o tiomorfismo em gleissolos e organossolos, ocorrendo principalmente nas regiões litorâneas em áreas de banhados sob vegetação de mangue (OLIVEIRA *et al.*,1992). O horizonte sulfúrico destes solos é gerado pela drenagem de material sulfídrico contendo, no mínimo, 0,75% de enxofre principalmente na forma de sulfetos. A utilização agrícola dessas áreas requer manejo especial, a começar pela drenagem e monitoramento do grau de acidificação e contaminação dos drenos.

A preocupação com a questão ambiental fez com que países mais desenvolvidos formassem leis de proteção ambiental a partir de 1970. Já os países em desenvolvimento só mais recentemente, a partir de 1990, começaram esse processo (JÄNICKE e WEIDNER, 1997). A regulamentação ambiental nos países desenvolvidos foi uma das principais razões para a evasão de grandes mineradoras para os países menos desenvolvidos, onde o baixo custo de mão de obra, o potencial de exploração e a negligente, ou ausente, política ambiental reforçaram esse processo (HODGES, 1995). Uma relevante tarefa para a efetivação de atividades futuras é a formação de um corpo de peritos para a elaboração de leis bem embasadas e condizentes com as condições de cada país (DOLD, 2000)

1.2. OBJETIVOS

Com base no exposto, este trabalho apresentou os seguintes objetivos:

Pretendeu-se estudar as características químicas e mineralógicas dos sulfetos, bem como dos demais minerais associados, que caracterizam ambientes geoquímicos distintos. Esta variabilidade pode explicar o comportamento da cinética de produção de drenagem ácida a ser testada em experimento sob condições de laboratório.

Objetivou-se obter dados suficientes para aumentar o entendimento acerca das variáveis envolvidas no mecanismo de oxidação dos sulfetos. Em decorrência, pretendeu-se sugerir métodos preditivos do potencial de acidificação, cinética e estequiometria da drenagem ácida para condições geoquímicas inerentes a diferentes tipos de sustratos relacionados com a atividade de mineração e solos tiomórficos, encontradas no Brasil.

1.3. HIPÓTESES

O presente trabalho apresentou as seguintes hipóteses a serem testadas:

As condições de mineralogênese afetam a reatividade dos sulfetos, silicatos, carbonatos, óxidos e outros minerais, interferindo no balanço líquido da drenagem ácida. Assim sendo, a dinâmica do processo de drenagem ácida está na dependência das características mineralógicas dos geomateriais que contêm sulfetos.

É possível desenvolver um método analítico capaz de simular a cinética de oxidação dos sulfetos, que melhor descreva a dinâmica do processo de drenagem ácida, podendo as discrepâncias serem explicadas pela caracterização química e mineralógica de cada substrato.

Existe uma combinação entre condições de pH e potencial de oxidação que é mais efetiva na microencapsulação passivadora da oxidação dos sulfetos, particular para cada ambiente geoquímico.

2. REVISÃO DE LITERATURA

O fenômeno de geração de drenagem ácida a partir da oxidação de sulfeto é relatado desde Theophrastus (315 AC) e Plínio (23-79 DC), segundo AGRICOLLA (1556). Na literatura internacional, várias publicações, com valorosas revisões, buscam atualização constante do assunto (NORDSTROM, 1977; JAMBOR e BLOWES, 1994; EVANGELOU, 1995; CARUCCIO e GEIDEL, 1996; STUMM e MORGAN, 1996; PLUMLEE e LOGSDOM, 1999; DOLD, 2000). No Brasil, poucas iniciativas isoladas buscam reunir os conhecimentos acerca do assunto. Neste sentido destacam-se os trabalhos de KÄMPF et al.(1997) e LANI (1998), com antropossolos sob rejeito de carvão no Rio Grande do Sul e solos tiomórficos sobre tabuleiros costeiros do Espírito Santo. MELLO e ABRAHÃO (1998) fizeram um apanhado sobre a geoquímica da drenagem ácida, com ponderações acerca dos fatores causais e métodos de avaliação do processo de drenagem ácida, os quais serão a seguir expostos e revisados.

2.1. PRINCÍPIOS GEOQUÍMICOS DA DRENAGEM ÁCIDA

A drenagem ácida é resultante de um processo que envolve tanto reações produtoras de acidez, pela oxidação dos sulfetos, quanto reações de dissolução de certos minerais, principalmente carbonatos, capazes de produzirem alcalinidade. A drenagem ácida, bem como a solubilização e precipitação de metais-minérios, tem sido foco de investigações geoquímicas nos últimos 40 anos (SATO, 1960; BRYNER et al., 1967; NORDSTROM, 1982; NORDSTROM et al., 1979; RITCEY, 1989; JAMBOR e BLOWES, 1994; ALPERS e BLOWES, 1994; MORIN e HUTT, 1997; JAMBOR e BLOWES, 1998; NORDSTROM e ALPERS, 1999), embora com pequeno enfoque para as interações mineraloquímicas que se processam (JAMBOR, 1994). Contudo este é um aspecto essencial para se entender os parâmetros que controlam a formação da drenagem ácida e se desenvolver efetivos métodos de prevenção (DOLD, 2002). A composição mineralógica primária tem possivelmente uma forte, mas no momento pouco entendida, influência nos processos de oxidação. Isto foi bem ilustrado por RIMSTIDT et al. (1994), demonstrando que a taxa de reação apresentava diferenças significativas dependendo do tipo de sulfeto oxidado pelo Fe(III). Experiências de cinética de

intemperismo indicam a importância da composição de elementos traços na estabilidade individual dos sulfetos. Quando diferentes sulfetos entram em contato, é provável ocorrerem processos eletroquímicos que influenciam a reatividade dos sulfetos individualmente (KWONG, 1993).

Algumas considerações sobre os principais equilíbrios químicos envolvidos e sobre a velocidade com que se processam as reações (cinética) permitem uma melhor compreensão do problema e dos fatores relacionados com a qualidade das águas de drenagem.

2.1.2. EQUILÍBRIOS QUÍMICOS ENVOLVIDOS

2.1.2.1. REAÇÕES PRODUTORAS DE ACIDEZ

O principal mineral sulfetado capaz de produzir drenagem ácida é a pirita (FeS_2), embora outros sulfetos, de menor ocorrência, possam também contribuir para o processo. A reação inicial é a oxidação do sulfeto pelo O_2 atmosférico, produzindo sulfato, Fe ferroso e íons H^+ em solução segundo o equilíbrio (SINGER e STUMM, 1970):



Na seqüência o Fe ferroso é também oxidado a Fe férrico que, por sua vez, sofre hidrólise produzindo hidróxido férrico e mais acidez, conforme os seguintes equilíbrios:



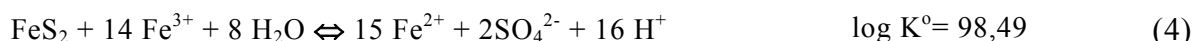
Em condições naturais, esta oxidação da pirita, seguida da hidrólise do Fe(III), pode gerar quatro mol de H^+ por mol de pirita, conforme o seguinte equilíbrio:



A reação de hidrólise do Fe^{3+} geralmente ocorre prontamente nos estágios iniciais de oxidação da pirita, limitando a atividade de Fe^{3+} livre na solução. No entanto, à medida que há acúmulo de acidez no meio e o pH cai a valores abaixo de 3,5, a reação de hidrólise é limitada, aumentando de maneira significativa a concentração de Fe férrico na solução. Nessas condições o Fe^{3+} , passa a atuar como

* As constantes de equilíbrio foram calculadas com base na energia livre de formação (ΔG_f^0) dos reagentes e dos produtos, conforme dados de LINDSAY (1979) e ATKINS (1996).

receptor de elétrons na superfície dos cristais de pirita tornando-se o principal mecanismo de oxidação de sulfetos e produção de ácido, segundo o equilíbrio:



Assim, quando o pH do meio é suficientemente ácido, o Fe férrico passa a ser o principal oxidante da pirita, sendo reduzido a Fe ferroso, e o O₂ passa a ter um papel indireto na reoxidação do Fe²⁺, regenerando Fe³⁺, conforme a reação (2). Em condições de acidez correspondentes a valores de pH abaixo de 3, a oxidação da pirita pelo Fe³⁺ é cerca dez a cem vezes mais rápida que pelo O₂ (RITCHIE, 1994). Então o processo torna-se auto-propagante, constituindo um ciclo contínuo capaz de gerar grandes quantidades de íons H⁺.

Em ambientes naturais, a presença de algumas espécies de bactérias, como *Thiobacillus ferroxidans*, catalisam a reação de oxidação do Fe²⁺ acelerando o processo. Essas bactérias ocorrem naturalmente em sistemas aquáticos, mas parecem ser mais ativas em meios ácidos, com valores de pH próximos a 3,0 (WALSH e MICHELL, 1972). Por essa razão, SINGER e STUMM (1970) consideram que a oxidação do ferro é a etapa limitante do processo de drenagem ácida e procede lentamente em condições estéreis.

Resultados mais recentes sugerem que um grupo de microrganismo esteja relacionado com a oxidação de sulfetos (NORRIS, 1989; GOULD et al., 1994; EHRLICH, 1996; NORDSTROM e SOUTHAM, 1997; BLOWES et al., 1998). NORDSTROM e SOUTHAM (1997) atestam que o passo inicial da oxidação da pirita não requer uma sucessão elaborada de diferentes reações geoquímicas para cada faixa de pH. *Thiobacillus sp.* formam nano-ambientes, crescendo na superfície dos minerais sulfetados. Estes nano-ambientes podem desenvolver delgadas camadas de água ácida sem, contudo, afetar o pH do corpo d'água. Com o avançar do processo oxidativo, os nano-ambientes podem formar micro-ambientes, e assim por diante. Uma evidência da formação de nano-ambientes ácidos sob condição de pH da água próximos à neutralidade pode ser deduzida pela presença de jarosita (formada em pH<3) em certos horizontes de solo com pH de sua solução próximos à neutralidade (CARSON et al., 1982).

Quando a água ácida, rica em Fe³⁺, proveniente de camadas subterrâneas alcança a superfície, este completará sua oxidação e, hidrolizando, pode precipitar ferridrita, schwertmannita, goethita, ou jarosita dependendo das condições de pH-Eh, e disponibilidade de outros elementos necessários, como potássio e enxofre (NORDSTROM et al., 1979; BIGHAM et al., 1996), funcionando a jarosita, a

schwertmannita e a ferridrita como minerais meta-estáveis em relação à goethita (BIGHAM et al., 1996). A hidrólise e precipitação dos hidróxidos férricos, em pH acima de 3,5, figura como a maior geradora de acidez neste processo.

2.1.2.2. REAÇÕES PRODUTORAS DE ALCALINIDADE

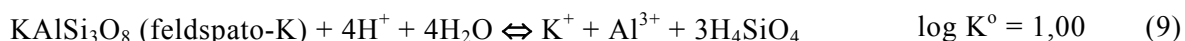
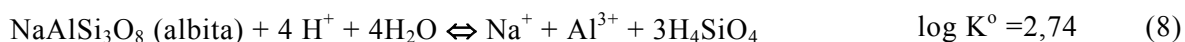
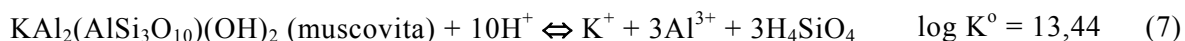
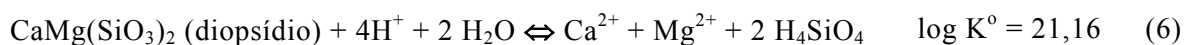
Em oposição às reações acidificantes, existem minerais cujas reações de dissolução ou hidrólise consomem íons H^+ ou produzem íons OH^- aumentando a alcalinidade nos sistemas aquosos onde se processam. Os principais minerais desse tipo são os carbonatos de Ca e Mg presentes em calcários e mármore, amplamente difundidos na superfície da crosta terrestre. A dissolução de um carbonato de cálcio em água produz alcalinidade segundo a reação (LINDSAY, 1979):



O consumo de dois prótons (H^+) na reação é que confere aos calcários sua capacidade corretiva de acidez, já que os principais minerais constituintes dessas rochas são calcita ($CaCO_3$) e dolomita ($Ca,Mg(CO_3)_2$), de solubilidade relativamente alta. Deve-se realçar que esta é a situação de máxima neutralização, ou seja, quando a reação se processa em elevada acidez e o equilíbrio dos carbonatos é deslocado para H_2CO_3 . Sob menor acidez, quando o carbonato tampona o pH em torno de 6,5 a 7, o equilíbrio desloca para HCO_3^- e a dissolução de 1 mol calcita consome apenas 1 mol de próton. Segundo DOLD (2000), a maioria dos balanços ácido-base empregados assume a condição de máxima acidez, em que a espécie H_2CO_3 é a mais estável. Isto pode levar a uma superestimativa do potencial de neutralização para pH próximo à neutralidade.

Outro carbonato a ser considerado é a siderita ($FeCO_3$), que pode produzir acidez ou uma reação neutra, conforme o pH do meio. WALDER E SCHUSTER (1998) demonstram que sob pH elevado, onde o HCO_3^- é estável, a reação de dissolução da siderita, combinada com a de precipitação de $Fe(OH)_3$, produz um mol de H^+ por mol de siderita. Já em pH baixo, onde o ácido carbônico é estável, não haverá nenhuma produção de acidez.

Também, o intemperismo de minerais primários, presentes nas rochas, contribui para a neutralização da acidez por meio de reações de hidrólise. Alguns exemplos dessas reações são dados a seguir, representando a decomposição hidrolítica de piroxênios, micas, plagioclásios e feldspato-K (LINDSAY, 1979):

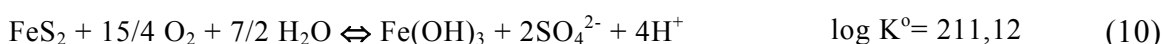


Assim como estes, a maioria dos minerais silicatados, abundantes nas rochas da crosta, pode neutralizar a acidez quando expostos na superfície da terra. No entanto, os silicatos geralmente se decompõem mais lentamente do que os carbonatos dos calcários. Dessa forma, os carbonatos são considerados como os principais corretivos da acidez a curto prazo.

Também entra no cômputo das razões produtoras de alcalinidade aquelas referentes à dissolução de hidróxidos metálicos, especialmente aqueles amorfos de Al e Fe. Estas reações vêm completar a seqüência ideal de neutralização, que começa com a dissolução da calcita (pH 6,5-7,5) seguida pela da siderita (pH 5,0-5,5) e, quando todo carbonato foi consumido, o próximo neutralizante é a gibbsita (pH 4,0-4,3) seguida pelos hidróxidos férricos, como a goethita (pH abaixo de 3,5), conforme BLOWES e PTACEK (1994).

2.1.3. ESTEQUIOMETRIA DAS REAÇÕES

Nas reações de oxidação do sulfeto (1) seguida de oxidação de Fe^{2+} (2) e hidrólise do Fe^{3+} (3), que poderiam ser representadas conjuntamente pelo equilíbrio da reação (10), verifica-se que a oxidação de 1 mol de pirita produz 4 moles de H^+ .

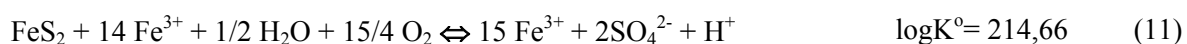


Por outro lado, a dissolução de 1 mol de CaCO_3 consome dois moles de H^+ , conforme a reação (5). Disso resulta que para neutralizar a acidez gerada por 1 mol de pirita seriam necessários 2 moles de CaCO_3 .

Partindo-se dos valores das massas moleculares de pirita (≈ 120 g) e do CaCO_3 (≈ 100 g), a consequência prática dessa estequiometria é que é necessário aproximadamente 1,67 g de CaCO_3 para neutralizar cada 1,00 g de pirita presente no material. Isso significa 17 kg de calcário (pureza 100% como CaCO_3) para cada tonelada de material contendo 1% de pirita, ou 170 toneladas desse calcário para neutralizar, até 1 m de profundidade, 1 ha de material de densidade igual a 1.

Estes cálculos são plausíveis, fornecendo estimativas relativamente realistas, já que, ao se corrigir a acidez com calcário, os valores de pH são relativamente altos,

limitando a presença de Fe^{3+} no meio em quantidades apreciáveis. Nessas condições são pequenas as possibilidades de oxidação de sulfeto tendo o Fe^{3+} como receptor de elétrons, conforme a reação (4). No entanto, se o meio for muito ácido, há que se considerar esse mecanismo de oxidação mediado pelo Fe^{3+} que é reduzido a Fe^{2+} e reoxidado de acordo com a reação (2). Nesse caso, as reações (4) e (2) podem ser representadas conjuntamente pelo equilíbrio:



Assim, considerando-se a oxidação do sulfeto pelo Fe^{3+} , a geração de acidez é de apenas 1 mol de H^+ para cada 1 mol de pirita, desde que todo o Fe reduzido na oxidação do sulfeto seja reoxidado.

Em condições de acidez moderada, em que o pH não é suficientemente alto para hidrolisar todo o Fe^{3+} nem suficientemente baixo para que todo o Fe^{3+} permaneça solúvel no meio, a estequiometria da geração ácida deve ser algo entre aquele mecanismo representado pela reação (10) e o mecanismo representado pela reação (11).

2.1.4. CINÉTICA DAS REAÇÕES

Do ponto de vista geoquímico, uma abordagem mais completa da problemática da drenagem ácida deve considerar a cinética das reações produtoras de acidez e produtoras de alcalinidade. Não basta conhecer os equilíbrios químicos envolvidos e a estequiometria das reações para que se possa prever a qualidade das águas de drenagem de um dado substrato sob determinado regime hidrológico. Isso porque a cinética das reações produtoras de acidez difere substancialmente da cinética das reações produtoras de alcalinidade.

De acordo com CARUCCIO e GEIDEL (1996), a simples presença de compostos capazes de produzirem acidez e, ou alcalinidade no substrato, não necessariamente deve se refletir de modo proporcional na qualidade das águas de drenagem das minas. A fase sólida deve ser convertida em espécies iônicas na fase aquosa e as velocidades em que ocorrem tais reações devem ser consideradas. Apenas o balanço estequiométrico dos componentes produtores de acidez e alcalinidade contraria princípios geoquímicos e é insuficiente para prever a qualidade da água de drenagem por não considerar a cinética de transferência da fase sólida para a fase aquosa. Segundo esses autores, as reações de oxidação da pirita, produtoras de acidez, são, para todos os efeitos, ilimitadas em condições atmosféricas; ao passo que as reações

produtoras de alcalinidade estão limitadas pela solubilidade dos carbonatos em materiais calcários.

As reações relacionadas com a drenagem ácida dependem da presença de O₂ e água e, portanto, do regime hídrico a que está submetido o substrato em consideração. Do ponto de vista prático, deve-se considerar que as chuvas são periódicas e, portanto, há um período em que os produtos do intemperismo são lixiviados, seguido de um período em que a água fica retida nos microporos do substrato. Nessas condições, a produção de alcalinidade está limitada pela solubilidade do carbonato que, por sua vez, depende do pH e da pressão de CO₂ no meio. Uma vez que as águas retidas no substrato atingem o equilíbrio, o maior tempo de contato entre água e carbonato não aumenta a alcalinidade total do sistema. Portanto, a quantidade total de alcalinidade está limitada pela quantidade total de água retida no substrato, atingindo um teto de 45 mg L⁻¹ a uma pressão parcial de CO₂ em equilíbrio com a atmosfera, de 10^{-3,5} mol L⁻¹ (CARUCCIO e GEIDEL, 1996). Por outro lado, a geração de acidez depende da dissolução de produtos do intemperismo da pirita, que não está limitada por barreiras de solubilidade. A oxidação da pirita produz sulfatos de ferro hidratados e a solubilidade destes é, em geral, muito superior à dos carbonatos. Assim, dependendo da disponibilidade de O₂, os produtos de oxidação são facilmente solubilizados e se acumulam nas águas que permanecem retidas. O processo de oxidação continua gerando acidez muito além do limite de solubilidade dos carbonatos porventura presentes no substrato.

Em vista das diferenças na cinética das reações produtoras de acidez e de alcalinidade, pode-se supor que a qualidade das águas de drenagem das minas depende, em grande parte, do regime hidrológico a que está submetido o substrato. Particularmente, o intervalo entre chuvas e a porosidade do substrato devem ser considerados. Um pequeno intervalo entre precipitações pluviométricas de baixa intensidade, aliada a uma microporosidade elevada do substrato, deve favorecer as reações produtoras de alcalinidade; ao passo que o maior intervalo entre chuvas e substratos com maior macroporosidade devem favorecer as reações produtoras de ácido. Isto foi comprovado em experimentos relatados por CARUCCIO e GEIDEL (1996).

2.2. FATORES QUE INFLUENCIAM A DRENAGEM ÁCIDA

Uma vez compreendidos os princípios que regem a geoquímica da drenagem ácida (equilíbrios envolvidos, estequiometria e cinética das reações), torna-se

possível relacionar os principais fatores que interferem na geração de drenagem ácida de um determinado substrato. Esses fatores podem estar diretamente relacionados com: (a) a mineralogia do substrato, tais como: quantidade e reatividade dos sulfetos presentes, quantidade e reatividade dos carbonatos presentes, presença de outros minerais e quantidade e tipo de argila presente; (b) as condições ambientais tais como temperatura e regime de chuvas da região e (c) as condições de lavra, acondicionamento e grau de moagem do substrato.

2.2.1. FATORES RELACIONADOS COM A MINERALOGIA DO SUBSTRATO

2.2.1.1. QUANTIDADE E REATIVIDADE DOS SULFETOS PRESENTES

Sabe-se que, primariamente, a qualidade das águas de drenagem é determinada pela presença de sulfetos que, expostos às condições atmosféricas, são oxidados gerando acidez. A quantidade potencial de geração de acidez depende da quantidade total e dos tipos de sulfetos presentes. A pirita (FeS_2) é o principal sulfeto responsável pela drenagem ácida. No entanto alguns outros minerais como calcopirita (CuFeS_2), arsenopirita (FeAsS), marcassita (FeS_2) etc., podem gerar acidez. Outros sulfetos como esfalerita (ZnS), covelita (CuS) e galena (PbS), por si só não apresentam oxidação ácida (INGRI, 1996). Mais do que a oxidação do sulfeto, é a hidrólise do Fe que gera a acidez, de modo que a presença de Fe(II) é que, em última análise, determina o maior ou menor potencial de acidificação de um determinado substrato.

DOLD (2000) aponta que suas observações têm sugerido que a cinética de oxidação da marcassita (FeS_2), um dimorfo ortorrômbico da pirita, parece ser mais rápida que a da própria pirita, talvez pela sua morfologia geminada e pequeno tamanho dos grãos que proporciona maior superfície de exposição para a oxidação.

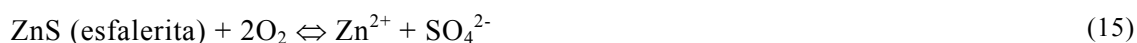
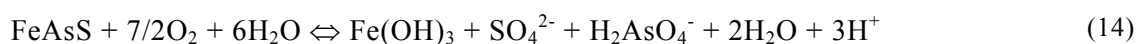
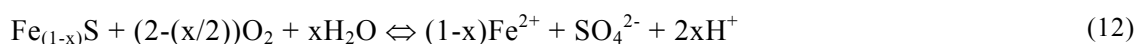
NICHOLSON e SCHARER (1994) propõem que a estequiometria da pirrotita ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$) afeta a produção de acidez (12), de forma que não há produção de acidez se $x=0$ e que, no outro extremo, a máxima acidez será produzida pela fase Fe_7S_8 . Embora a pirrotita se comporte de forma similar à pirita no processo de geração ácida, é de suma importância nos estágios iniciais do intemperismo uma vez que a sua taxa de oxidação é 20 a 100 vezes maior do que a da pirita, sob condições de O_2 atmosférico e temperatura de 22 °C.

A calcopirita (CuFeS_2), juntamente com a molibdenita (MoS_2), são conhecidas como os sulfetos mais resistentes à oxidação (PLUMLEE, 1999). RIMSTIDT et al.(1994)

relatam que a taxa de oxidação da calcopirita aumenta com o aumento da concentração de ferro, mas com uma taxa de 1 a 2 ordens de magnitude menor que a da pirita.

A arsenopirita (FeAsS) pode ser oxidada conforme a reação (14), quando o Fe³⁺ precipitar na forma de hidróxido férrico. Se o Fe³⁺ for o oxidante, a taxa de oxidação é similar à da pirita, mas se for o O₂, a taxa será um pouco menor (MOK e WAI, 1994).

Em síntese, JAMBOR (1994) indica que, oxidando naturalmente em pilhas de rejeito, observa-se a seguinte ordem crescente de resistência ao intemperismo: pirrotita < esfalerita-galena < pirita-arsenopirita < calcopirita < magnetita. E PLUMLEE (1999) resume a proporção de moles de H⁺ por mol de mineral da seguinte forma: pirita (4 mol H⁺ : 1 mol do mineral), marcassita (4:1), arsenopirita (2:1), calcopirita (2:1) e pirrotita (2 a 0:1 conforme a estequiometria do mineral).



Além da quantidade, a reatividade dos sulfetos é um fator importante na cinética de oxidação. Sabe-se que a velocidade da reação é tanto maior quanto menor for o tamanho dos cristais dos minerais sulfetados. Os resultados obtidos em condições de laboratório ilustram bem este efeito, para as piritas isoladas de minas de carvão do Rio Grande do Sul (SOARES e MELLO, 1997).

Vários autores admitem que a pirita framboidal, composta de partículas muito pequenas é a mais reativa de todas. Trabalhos relatados por CARUCCIO e GEIDEL (1996) demonstram que cristais maiores de pirita (>50 μm) permanecem relativamente estáveis, quando comparadas a partículas de menor tamanho (<25μm), as quais rapidamente oxidam quando expostas às condições atmosféricas.

2.2.1.2. QUANTIDADE E REATIVIDADE DOS CARBONATOS PRESENTES

Os carbonatos, como principais minerais capazes de produzir alcalinidade, influenciam de maneira determinante a qualidade de drenagem dos substratos.

Portanto, a presença ou a possibilidade de adição de calcário no substrato deve ser considerada. A quantidade potencial de alcalinidade de um substrato depende diretamente da quantidade de materiais calcários presentes. A reatividade do calcário depende do tipo de carbonatos presentes na rocha, sua pureza e também do tamanho dos cristais de carbonato dispersos no substrato.

De acordo com relatos de CARUCCIO e GEIDEL (1996), o calcário, além de neutralizar a acidez, pode inibir a oxidação da pirita. Isso foi demonstrado em amostras com conteúdo relativamente alto de carbonatos, embora o potencial das amostras para produzir ácido fosse superior à alcalinidade potencial. Nessas condições a pirita foi estabilizada pela presença de calcário. Esse efeito deve-se, provavelmente, aos altos valores de pH das águas de drenagem, limitando a atividade das bactérias ferro-oxidantes e a solubilidade do Fe^{3+} . Dessa forma a oxidação da pirita procederia lentamente. Adicionalmente, pode-se supor a precipitação de óxidos férricos na superfície dos cristais de pirita formando películas que estabilizam o sulfeto, inibindo sua oxidação. Resultados apresentados por RIBEIRO Jr. et al.(1997) sugerem que a formação dessas películas de óxido férrico é dependente das condições de Eh, pH e tamanho dos cristais de pirita. Verificou-se que, na ausência de oxidante (H_2O_2), a diminuição do sulfato no lixiviado era promovida apenas com elevada quantidade de neutralizante da acidez (CaCO_3); no entanto, em presença de H_2O_2 em baixas concentrações a pirita tinha sua oxidação diminuída com doses relativamente baixas de CaCO_3 . Em doses maiores de oxidante, a presença de CaCO_3 não reduziu a produção de sulfato, mesmo na menor dose utilizada, sendo atribuído este efeito a uma espécie de "efeito de borbulhamento" que faz com que o ferro oxidado se afaste da superfície das piritas logo que é prontamente oxidado pelas doses maiores de H_2O_2 .

Por outro lado, existem evidências de que, sob determinadas condições, o uso de CaCO_3 pode aumentar a velocidade de oxidação da pirita. Resultados obtidos por SOARES e MELLO (1997), em ensaios de lixiviação de estereis de mineração de carvão, sugerem que a taxa de oxidação da pirita foi ligeiramente superior quando doses relativamente altas de CaCO_3 eram adicionadas ao material. Nessas condições, o pH dos lixiviados sugeria a saturação com CaCO_3 . Esses resultados estão de acordo com relatos de EVANGELOU e ZHANG (1995), segundo os quais o aumento da taxa de oxidação "não microbiana" da pirita a alto pH parece ter ocorrido por um mecanismo catalítico de superfície envolvendo Fe^{2+} , O_2 , Fe^{3+} . Nesse caso, a baixa solubilidade do

Fe a altos valores de pH, ao contrário do preconizado por SINGER e STUMM (1970), não parece ser um fator limitante da cinética da reação

Outro fator que deve ser considerado no uso de calcário como corretivo da drenagem ácida é a possibilidade de formação de películas de óxidos férricos na superfície dos grânulos de calcário. Esse mecanismo tem sido demonstrado por vários autores (LOEPERT e HOSSNER, 1984; GOMES et al., 1996), sendo considerado uma limitação adicional à solubilização do calcário.

As condições específicas em que o uso de calcário pode ser eficiente como corretivo de drenagem ácida estimulando a cinética das reações produtoras de acidez ou como fator inibidor da oxidação de sulfetos, bem como as condições em que a eficiência do calcário pode ser limitada pela precipitação de óxidos férricos sobre a superfície dos grânulos de carbonato são, ainda, questões a serem pesquisadas. Nesse aspecto, cada caso deve ser analisado dentro de suas particularidades regionais, sendo preponderantes os fatores geológicos e climáticos.

2.2.1.3. PRESENÇA DE OUTROS MINERAIS, QUANTIDADE E TIPO DE ARGILA.

Conforme já foi comentado anteriormente, a decomposição hidrolítica de outros minerais silicatados presentes no substrato, que não carbonatos, pode contribuir para a neutralização de acidez (reações 6, 7, 8 e 9, por exemplo). Esse efeito, contudo, deve ser pouco significativo a curto prazo, em razão da lenta solubilização desses minerais. Nesse particular, minerais mais suscetíveis ao intemperismo, como os ferro-magnesianos (olivina, por exemplo), devem contribuir mais para a neutralização da acidez. Até que ponto, e em que prazo, esta contribuição pode ser considerada na prática é, ainda, uma questão a ser pesquisada.

Além da contribuição dos minerais no potencial de neutralização do substrato, deve-se considerar a presença de elementos menores, como metais tóxicos, que podem afetar a qualidade das águas de drenagem. Sabe-se que alguns elementos-traço estão associados, especificamente, a determinados minerais. Quando na presença de drenagem ácida esses elementos podem ser solubilizados e mobilizados, aumentando a toxidez das águas de drenagem e os impactos sobre os recursos hídricos.

A dissolução e a capacidade de troca de cátions dos argilominerais presentes no substrato também podem afetar a qualidade das águas de drenagem das minas. Geidel (1976), citada por CARUCCIO e GEIDEL (1996), verificou que a dissolução de aluminossilicatos aumentou a alcalinidade em amostras de substratos argilosos. Os argilominerais também podem adsorver cátions tóxicos, incluindo H^+ , como que

filtrando e melhorando a qualidade das águas de drenagem. Existem, ainda, evidências de que determinados minerais de argila como os óxidos, podem adsorver especificamente determinados íons de metais tóxicos da solução.

A presença de argilominerais, no entanto, nem sempre tem um efeito benéfico sobre a drenagem ácida. SOARES et al. (1994), por exemplo, observaram que a presença de argilas em substratos de mineração de carvão contribuía para a contaminação das águas de lixiviação. Os autores verificaram que a adição de camadas de argilas nas colunas de lixiviação causava abaixamento de pH e aumento na quantidade de Pb mobilizado nas águas de drenagem. Esses resultados sugerem a presença de sulfetos e Pb nos argilitos que acompanham as camadas de carvão da formação Rio Bonito, no Rio Grande do Sul.

2.2.1.4. FATORES RELACIONADOS COM AS CONDIÇÕES AMBIENTAIS

Vários fatores ambientais podem estar relacionados com a qualidade das águas de drenagem. Entre eles destacam-se a temperatura e o regime hídrico da região considerada.

A temperatura, de modo geral, interfere na cinética das reações, particularmente aquelas catalisadas por microrganismos. Dentro de certos limites, quanto maiores as temperaturas médias, maior é a atividade biológica e mais rapidamente se processam as reações. Deve-se considerar, ainda, que o aumento da temperatura favorece a difusão de gases, particularmente a difusão de O₂ atmosférico nos sistemas aquosos e para dentro dos poros dos substratos. Dessa forma, o aumento de temperatura deve favorecer mais a cinética das reações produtoras de acidez, que dependem da oxidação de sulfetos, do que as reações produtoras de alcalinidade.

Conforme já comentado anteriormente, a intensidade e a distribuição das chuvas podem ter influência determinante sobre a qualidade das águas de drenagem. Maiores intervalos entre chuvas de maior intensidade devem favorecer mais a cinética das reações produtoras de ácido. Do contrário, as reações produtoras de alcalinidade é que são beneficiadas. Portanto, o regime hídrico deve ser considerado quando se pretende controlar a drenagem ácida pelo uso de calcário. Deve-se ter em mente que o regime hidrológico a que está submetido um determinado substrato pode ser, até certo ponto, modificado pelas condições de lavra e acondicionamento desse substrato.

2.2.1.5. CONDIÇÕES DE LAVRA, ACONDICIONAMENTO E GRAU DE MOAGEM DO SUBSTRATO

Alguns dos principais fatores que afetam a qualidade de drenagem das minas, como a circulação de oxigênio (O₂) e retenção de água nos poros do substrato, dependem das condições de lavra, acondicionamento e textura do substrato.

As técnicas de lavra e acondicionamento podem expor mais ou menos os materiais sulfetados ao O₂ atmosférico. Nesse sentido, a disposição do substrato de modo a evitar o contato direto de estratos mais ricos em sulfetos com o oxigênio atmosférico (a maior profundidade, por exemplo), minimiza as reações produtoras de acidez.

A distribuição de tamanho de partículas de um substrato, em parte herdada das rochas ou sedimentos que o compõem e em parte determinada pelas condições de lavra e beneficiamento, se reflete na macro e microporosidade que, por sua vez, determina a capacidade de retenção de água no material (RESENDE et al., 1994). Conforme já comentado anteriormente, uma microporosidade elevada e chuvas freqüentes devem favorecer as reações produtoras de alcalinidade, em detrimento da drenagem ácida. Por outro lado, em substratos com textura grosseira, permeáveis, a transferência de gases dentro dos poros é facilitada e a retenção de água é pequena (KRUMBEIN e MONK, 1942; COSTA e ABRAHÃO, 1996). Nessas condições, as reações produtoras de acidez é que são favorecidas. Deve-se considerar, ainda, que dentro de um mesmo substrato pode-se encontrar regiões ou estratos de textura grosseira alternando com mais fina. Assim, dependendo da maior ou menor presença de sulfetos e, ou, calcário, pode-se ter regiões que produzem drenagem ácida e regiões que produzem drenagem alcalina dentro de um mesmo substrato.

2.3.. TÉCNICAS PREDITIVAS DA DRENAGEM ÁCIDA

Existem basicamente dois tipos de técnicas para prever a qualidade das águas de drenagem de um determinado substrato. As análises químicas do substrato e os testes de lixiviação ou intemperismo simulado.

2.3.1. ANÁLISES DO SUBSTRATO

As análises químicas do substrato para identificar e quantificar sulfetos e materiais calcários presentes permitem calcular o potencial de geração ácida (potencial de acidez) e o potencial de geração alcalina (potencial de neutralização), respectivamente. Com base nos resultados dessas análises e na estequiometria das reações, discutida anteriormente, pode-se derivar um balanço ácido-base (SOBECK et al., 1978). Se o potencial de acidez for superior ao potencial de neutralização, o

substrato é considerado como possível gerador de drenagem ácida, caso contrário, não se espera drenagem ácida desse substrato.

O potencial de acidez é determinado a partir do teor total de sulfetos presentes na amostra. Nessa análise, inicialmente a amostra é lavada com ácido para remover os sulfatos e Fe não pirítico presentes. Posteriormente, a amostra é digerida e determina-se o teor de S ou Fe no extrato. A determinação direta do enxofre tem a vantagem de dar uma idéia mais exata da quantidade de sulfetos presentes no substrato. No entanto, se presente algum sulfeto cuja oxidação não é uma reação capaz de gerar ácido, o potencial de acidez será superestimado. Determinando-se o teor de ferro, elimina-se essa possibilidade, no entanto a determinação do Fe se refere apenas à pirita e não considera outros sulfetos presentes que sejam capazes de gerar acidez. Também, o Fe presente em outros minerais, que não foi removido na lavagem ácida inicial da amostra, é computado como ferro pirítico.

Vários métodos de oxidação podem ser empregados para a determinação do S-sulfeto total. SOARES (1995) utilizou uma digestão simples e rápida, usando água régia (HNO_3/HCl) a quente, para determinar o teor total de sulfetos presentes em substratos de mineração de carvão de Candiota (RS).

O principal método empregado para a digestão oxidativa dos sulfetos é o uso de água oxigenada (H_2O_2) a 30% (O'SHAY et al., 1990), no entanto, outros oxidantes podem ser empregados.

O potencial de neutralização (PN) é determinado pela digestão ácida de amostras de substratos finamente moídos. A amostra é misturada com solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em excesso, de modo que os carbonatos presentes são dissolvidos, com a liberação de CO_2 . Essa dissolução consome parte do ácido, e o excesso de HCl que não reagiu é determinado por titulação com base forte. A alcalinidade da amostra é, então, calculada por diferença entre a acidez adicionada na amostra, no início da análise, e aquela obtida na titulação.

A principal limitação desta análise é o fato de não se considerar a textura do material, pois a presença de materiais muito grosseiros limita sua dissolução. Essa limitação, contudo, pode ser minimizada determinando-se uma eficiência relativa, de modo semelhante ao que tem sido feito rotineiramente em amostras de calcário agrícola. Outra limitação da análise é quando parte do carbonato está na forma de siderita (FeCO_3), cuja dissolução pode produzir uma solução final neutra, mas é computada como material alcalino durante a análise. O maior complicador relacionado com a utilização do balanço ácido-base (BAB) a partir de análises do

substrato, como técnica preditiva da qualidade das águas de drenagem, é que este não leva em consideração a cinética das reações. Conforme já comentado anteriormente, a cinética das reações produtoras de acidez e alcalinidade não são paralelas. Assim, o uso dessa técnica pode levar a erros de previsão em amostras que apresentam, conjuntamente, sulfetos e material calcário. Obviamente para substratos que contenham apenas sulfetos, com quantidades relativamente pequenas de material calcário, as estimativas de geração de drenagem ácida, com base no BAB, tendem a se aproximar mais da realidade.

2.3.2. TESTES DE INTEMPERISMO SIMULADO

Uma técnica alternativa, para evitar as limitações e erros de interpretação das análises do substrato, são os testes de lixiviação que, de certa forma, simulam o intemperismo do substrato. Esses testes consistem em colocar a amostra dentro de células ou colunas de lixiviação, às quais, periodicamente, adiciona-se água destilada. Na solução lixiviada realizam-se as análises de interesse para o substrato em questão. Geralmente, são determinados a acidez e os teores de sulfato e ferro, porém outras análises como o pH e teores de metais tóxicos podem ser realizadas.

A principal vantagem dos testes de intemperismo simulado, em relação ao balanço ácido-base, é que são obtidos dados em função do tempo, ou seja, pode-se ter uma idéia da cinética de oxidação dos sulfetos. Em amostras contendo carbonatos, entretanto, essa cinética pode não simular convenientemente a realidade do intemperismo a campo já que, conforme comentado anteriormente, a cinética de dissolução dos carbonatos varia em função do intervalo entre lixiviações. No caso, o máximo que se pode fazer é tentar ajustar as quantidades de água e o intervalo entre lixiviações às condições de precipitação da região.

A principal desvantagem dessa técnica é o tempo necessário para a obtenção de dados suficientes para se ter uma idéia da cinética. Para abreviar esse tempo, pode-se lançar mão do uso de água oxigenada (H_2O_2), a baixas concentrações, como solução lixiviante.

Um dos desafios de pesquisa metodológica é a busca de métodos de análise que sejam ao mesmo tempo rápidas e informativas quanto à realidade da cinética de reação dos sulfetos e materiais calcários. Nesse sentido, técnicas de fracionamento dos teores totais visando obter sulfetos que sejam facilmente, medianamente e dificilmente oxidáveis podem ser úteis. Estudos de correlação entre diferentes métodos de análise com resultados obtidos em testes de intemperismo simulado

também podem contribuir para melhorar a capacidade preditiva da qualidade das águas de drenagem para diferentes tipos de substrato a curto, médio e longo prazo.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS SÍTIOS DE AMOSTRAGEM E ASPECTOS FÍSICOS DAS AMOSTRAS

Neste trabalho, procurou-se selecionar materiais sulfetados de diferentes origens, de modo a abranger condições variadas de ambiente de formação. Com isto, buscou-se uma maior variabilidade de características químicas e mineralógicas, tanto dos sulfetos quanto dos minerais associados. Para tanto, foram coletadas amostras um horizonte de solo, e substratos rochosos contendo sulfetos, em localidades dos estados do Rio Grande do Sul, Minas Gerais e Espírito Santo (Figura 1).



Am	Descrição	Localização
1	Solo tiomórfico – Horizonte C	Aracruz - ES
2	Rejeito do lavador de carvão – Minas do Leão-I	Butiá – RS
3	Rejeito de mineração de Zn e Pb em dolomito – Mina Morro Agudo	Vazante – MG
4	Minério de Au do banco B2 em filito	Paracatu – MG
5	Minério de Au em BIF de xisto/gnaiss	Sabará – MG
6	Estéril de mineração de U em foiaito/tinguaíto – maciço alcalino	Poços de Caldas – MG
7	Minério de Ni de baixo teor – serpentinito/piroxenito	Fortaleza de Minas – MG
8	Pirita (padrão de museu)	Chile

Figura 1 - Locais de amostragem e descrição das amostras utilizadas.

Na seqüência serão destacados alguns aspectos gerais para caracterizar cada uma das amostras utilizadas.

3.1.1. AMOSTRA 1

Identificada por "**Solo Tiomórfico**"

Tipo de Amostra: Horizonte C de um Gleissolo Húmico Tiomórfico (a 60 cm de profundidade)

Cidade: Aracruz - ES

Latitude / Longitude: 19°49'13" S / 40°16'24" W

Exploração Atual: Pasto nativo.

Geologia: Aluviões Quaternários no delta do Rio Doce

Condições de Formação do material da amostra: Os solos Tiomórficos são formados em ambientes costeiros, sob influência atual, ou mesmo subatual, de água marinha. A matéria orgânica acumulada em ambientes hidromórficos salinos é decomposta por bactérias (*Dessulfovibrio*), sob condições anaeróbias, reduzindo os íons sulfato a sulfeto e Fe (III) a Fe(II). A principal fonte do sulfato é a água do mar. A pirita, nesta condição é estável (LINDSAY, 1979) e se acumula no perfil do solo. A taxa de acumulação de pirita é baixa. Sob as mais favoráveis condições naturais, essa taxa é da ordem de 10 kg m⁻³ de sedimento por 100 anos, o que equivale a 1% de massa seca em 100 anos (DENT, 1986).

Segundo Donner e Warren (1977), citados por LANI (1998), minerais intermediários tais como mackinawita (FeS) e greigita (Fe₃S₄) podem mediar a transformação de FeS₂ amorfo a pirita.

Forma de Coleta: Em canaleta na microtrincheira. O material coletado foi seco ao ar, na sombra, destorroado e peneirado. O local de amostragem tem o lençol freático próximo da superfície, com variação sazonal de profundidade. No ato da coleta, este estava a 0,95 m.

Características gerais da amostra: Material terroso, friável, areno-quartzoso, com baixo teor de argila, predominantemente caulínica, escurecido pelo elevado teor de matéria orgânica.

3.1.2. AMOSTRA 2

Identificada por "Carvão"

Tipo de Amostra: Rejeito do lavador de carvão contendo a porção mais densa do minério, que é a porção mineral indesejável ao beneficiamento do carvão.

Cidade: Butiá (distrito Minas do Leão)- RS

Latitude / Longitude: 30°07'11" S / 51°57'44" W

Exploração Atual: Minas do Leão I . Exploração de carvão mineral em mina subterrânea.

Geologia: Formação Rio Bonito, que apresenta arenitos médios, siltitos cinza-esverdeados, cinza-escuros e carbonosos com leitões e camadas de carvão, na porção basal. Ocorre, ainda, um pacote predominantemente pelítico, constituído por siltitos cinza a cinza-claros, cinza-escuros e pretos, carbonosos, por vezes argilosos, maciços, com intercalações de arenitos e camadas de carvão. Nessa formação, a mais importante para a extração de carvão, observa-se a predominância de sedimentação continental (fluvio-lacustre) com influências locais de episódios de transgressão marinha (IBGE, 1986).

Condições de Formação do material da amostra: No Rio Grande do Sul, as jazidas de carvão mineral formaram-se em turfeiras predominantemente subaquáticas, de fácies orgânica límnic e limnotelmática, sendo formadas por vegetais pteridofíticos de porte arbustivo e herbáceo associados a gimnospermas arborescentes e a elementos vegetais relacionados a algas. Tal ambiente desenvolveu-se na bacia intracratônica do Rio Paraná de lenta subsidência, condicionando a formação de camadas pouco espessas de carvão associadas a rochas sedimentares predominantemente pelíticas (GUERRA, 2000).

Forma de Coleta: O material foi coletado por amostragem composta em pilhas de rejeito depositadas mais recentemente (em Agosto/1996).

Características gerais da amostra: Material britado e lavado, apresentando a porção que não flutua no lavador, correspondente a minerais silicatados e, principalmente, sulfetos. A textura é variável, predominando fragmentos menores que 1 cm.

3.1.3. AMOSTRA 3

Identificada por "**Dolomito**"

Tipo de Amostra: Rejeito do beneficiamento de rochas dolomíticas para a extração de concentrado de zinco e chumbo.

Cidade: Paracatu - MG

Latitude / Longitude: 17°13'20" S / 46°52'29" W

Exploração Atual: Mina de Morro Agudo. Exploração de zinco e chumbo de sulfetos em matriz dolomítica.

Geologia: Grupo Bambuí, Formação Vazante, Fácies Morro do Calcário. Borda de bacia sedimentar, onde predominam rochas sedimentares e metassedimentares pelíticas e carbonáceas (MADALOSSO e VALLE, 1978).

Condições de Formação do material da amostra:

Os minerais-minérios são esfalerita, galena e pirita, encontrados em brechas de dolarenitos de granulação média a grosseira e dolomitos de ambiente recifal. Os corpos de minérios apresentam uma direção preferencial NE e mergulhos da ordem de 20° NW, sendo intensamente falhados. O comprimento dos corpos gira em torno de 1000 m, largura variando de 2 a 15 m e a maior profundidade em torno de 350 m abaixo da superfície (ROMAGNA e COSTA, 1988).

Existem, na jazida de Morro Agudo, três tipos de minérios:

1. minério disseminado: caracterizado por uma dispersão fina dos sulfetos nos clastos dolomíticos;
2. minério cimento: por apresentar os sulfetos cimentando os clastos dolomíticos preservados; e
3. minério remobilizado: de preenchimento de fraturas e, ou, espaços entre os clastos dolomíticos e cimento dolomítico.

A origem da mineralização abrange um período de formação desde a fase de sedimentação até a diagênese tardia. O maior volume de minério de Morro Agudo é representado por precipitações dos sulfetos em zonas de porosidade mais susceptível, junto a um processo atuante de substituições de cimento e clastos dolomíticos durante o período diagenético, através da circulação dos fluidos.

Forma de Coleta: O material foi coletado por amostragem composta em pilhas de rejeito depositadas mais recentemente (em 1997).

Características gerais da amostra: Material finamente moído (< 0,3 mm), com a finalidade de ser comercializado como corretivo de acidez do solo.

3.1.4. AMOSTRA 4

Identificada por "**Filito**"

Tipo de Amostra: Minério de baixo teor de ouro (B2).

Cidade: Paracatu - MG

Latitude / Longitude: 17°13'20" S / 46°52'29" W

Exploração Atual: Mina do Morro do Ouro. Exploração de ouro oculto em arsenopirita em matriz de filito.

Geologia: Grupo Bambuí, Formação Paracatu, Fácies Morro do Ouro, com filitos grafitosos intercalados de arenitos quartzosos impuros.

Condições de Formação do material da amostra: O ouro explorado no Morro do Ouro está concentrado nas Unidades B+C onde está presente um filito grafitoso argilo-silto-arenoso com aspecto rítmico pela alternância de lâminas silto-arenosas claras e argilo-grafitosas escuras com *boudins* de quartzo.

O filito é constituído, principalmente, de muscovita e sericita (50%) e quartzo (45%). Considerando a variabilidade de paragénese no material, carbonatos (cerca de 2%), plagioclásio (cerca de 1%), turmalina, leucoxênio e epidoto podem ser encontrados como acessórios, além dos opacos, representados por pirita, arsenopirita, pirrotita, galena, esfalerita, calcopirita, ouro, magnetita, ilmenita e hematita.

Na porção intemperizada, os sulfetos e os carbonatos são muito raros, sendo representados por *boxworks* ferruginoso preenchidos ou revestidos por óxidos hidratados de ferro.

A passagem de B para C é feita transicionalmente, havendo todas as gradações entre o material oxidado e o não oxidado. Daí, em escala maior, pode-se dividir o B em B1 e B2, entendendo-se que o B1 é a parte de transição apresentando-se assim mais oxidado, com espessura variando de 6 a 16 m e teores médios de ouro de 0,496 g t⁻¹. Já o B2 é a parte mais preservada, de espessura entre 24 e 40 m e teor médio de Au de 0,482 g t⁻¹ e o teor total dos sulfetos da ordem de 3%. Os sulfetos são representados predominantemente pela pirita, ocorrendo em bandas ou vênulas quartzosas subparalelas à xistosidade. A arsenopirita ocorre em veios de quartzo e dispersas pela rocha. Outros sulfetos como galena, calcopirita e pirrotita ocorrem subordinadamente em veios.

ZINI et al. (1988) afirmam que, até então, nada se tinha de conclusivo sobre a gênese do ouro. Uma das hipóteses mais prováveis é que o ouro ingressou no ambiente sedimentar marinho através de fraturas geológicas profundas que teriam permitido manifestação de uma atividade magmática distal, tendo em vista o comportamento

tectônico-sedimentar de miogeossinclinal no qual se encaixa o Morro do Ouro. Sabe-se que no campo, este ocorre em três formas distintas:

- o ouro livre, em concentrações de sílica, como em *boudins* de quartzo;
- o ouro residual, antes ocluso, resultante da decomposição de sulfetos, principalmente pirita e arsenopirita; e
- ouro em sulfetos, distribuídos nas estruturas ou microfraturas de sulfetos de ferro e arsênio.

Com controle paleogeográfico notável, o ouro, sob a forma de complexos iônicos teria encontrado condições físico-químicas favoráveis à sua precipitação, juntamente com Cu, Pb, Zn e Fe em sedimentos químicos e terrígenos. Assim sendo, o ouro teria se depositado singeneticamente, em partículas de tamanho submicroscópico.

Ainda na fase diagenética, esforços tectônicos de E para W teriam induzido a migração de soluções saturadas em sílica, resultando na formação dos *boudins* silicosos. Nessa curta migração de soluções silicosas, Fe, As, Cu, Pb, Zn, carbonatos e ouro teriam sido carregados e depositados com a sílica. Nessa fase teria ocorrido a primeira concentração de ouro junto aos *boudins* de quartzo, e o primeiro crescimento das partículas submicroscópicas originais de Au. As deformações tectônicas que se seguiram não foram capazes de remobilizar e concentrar ouro ao longo de fraturas e zonas de cisalhamento.

Um enriquecimento supergênico se processa ao longo dos tempos até hoje, pela deposição e lixiviação de minerais componentes da rocha aurífera e conseqüente concentração do ouro.

Forma de Coleta: O material foi coletado por amostragem composta em pilhas de minério na cava de exploração (em 1997).

Características gerais da amostra: Material semi-intemperizado, friável, com dominância pulverulenta e alguns pedaços de filito preservados, notadamente aqueles com maior teor de quartzo lembrando veios de mineralização.

3.1.5. AMOSTRA 5

Identificada por "xisto"

Tipo de Amostra: Minério de alto teor de sulfetos e ouro.

Cidade: Sabará - MG

Latitude / Longitude: 19°53'11" S / 43°48'24" W

Exploração Atual: Mina Cuiabá. Exploração de ouro ocluso em pirita e arsenopirita em matriz de xisto e gnaiss.

Geologia: O Quadrilátero Ferrífero é constituído por rochas arqueanas (Supergupo Rio das Velhas) e proterozóicas (Supergrupo Minas e Espinhaço), segundo DORR (1969). O Supergrupo Rio das Velhas, hospedeiro da maior parte dos depósitos auríferos da região compreende duas unidades, o Grupo Nova Lima mais antigo, ao qual pertencem as rochas da Mina Cuiabá, e o Grupo Maquiné. O Grupo Nova Lima é definido por rochas metavulcânicas e metassedimentares detríticas e químicas metamorfizadas na fácies xisto-verde. OLIVEIRA et al. (1983) dividiram o Grupo Nova Lima, na área de Nova Lima-Rio Acima, em três unidades:

- Unidade Inferior, constituída por rochas metavulcânicas de composição intermediária a básica, com intercalações de formação ferrífera e filitos grafitosos;
- Unidade Média composta por rochas metavulcânicas e metavulcano-clásticas ácidas, filitos grafitosos e raras formações ferríferas;
- Unidade Superior formada por metassedimentos pelíticos com intercalações de rochas metavulcânicas e metavulcanoclásticas ácidas e quartzo-ankerita-xisto (Lapa Seca). Segundo VIAL (1988), a Mina de Cuiabá situa-se na passagem da Unidade Inferior para a Unidade Média de OLIVEIRA et al.(1983).

O minério de ouro da mina Cuiabá está concentrado nos veios sulfetados das formações ferríferas bandadas (BIF) Grupo Nova Lima (Banded Iron Formations)

Condições de Formação do material da amostra: Os corpos de minério são hospedados na camada de Formação Ferrífera Bandada (BIF). Esta camada, macroscopicamente é uma rocha bandada em camadas centimétricas, mas variando desde milimétricas até decimétricas. Estas camadas têm coloração cinza-clara (carbonática), cinza-escuro (carbonática com grafita) e amarelada (sulfetada). O paralelismo entre o bandamento e os contatos litológicos sugere ser mesmo acamadamento original da rocha. A BIF é constituída essencialmente por carbonato, quartzo e sulfetos, e subordinadamente apresenta clorita, feldspato, muscovita, grafita, opacos, sericita e cloritóide. O quartzo e o carbonato são de granulção fina. A textura é laminada ou granoblástica. O bandamento da rocha é função da predominância do quartzo, carbonatos e sulfetos. O Carbonato pode ser a ankerita ($\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$) ou siderita (FeCO_3). O teor médio de Fe na rocha é de 15%. Os contatos formação ferrífera/xisto são bem definidos.

Dois tipos de minérios são observados na Mina de Cuiabá. O primeiro, bandado, com bandas cinza-claras, cinza-escuras e amareladas (sulfetos), e o segundo com aspecto maciço (sulfetos no quartzo/ carbonato claro). Praticamente todo o ouro está associado aos sulfetos.

A pirita é, de longe, o principal sulfeto constituinte do minério, seguido por arsenopirita e pirrotita. Calcopirita, magnetita, marcassita, rutilo e esfalerita são raros. Feições texturais indicam que a arsenopirita foi o primeiro mineral de sulfeto cristalizado (VIAL, 1988). A grafita ocorre muito fina e disseminada ou intercrescida junto aos grãos de carbonato. O quartzo, juntamente com carbonatos e sulfetos perfazem mais de 95 % da rocha do minério. Em geral há a mesma quantidade de quartzo e carbonato. Entre os carbonatos os mais comuns são a siderita, a ankerita. Ocorrem ainda clorita, muscovita, feldspato e grafita.

A gênese das camadas concentradas de sulfeto nas bandas de formação ferrífera (BIF) pode ser relacionada àquela descrita por ABREU et al. (1988) para a Mina de Ouro de São Bento (Santa Bárbara - MG). São admitidas duas hipóteses de formação para o minério concentrado nestas bandas. Uma delas aponta os processos de mineralização durante a sedimentação vulcanogênica (hipótese singenética) e outra que atribui o processo a uma fase posterior à sedimentação, durante o metamorfismo e deformação (hipótese epigenética). Neste tipo de depósito, em BIF, existe sempre uma íntima associação entre ouro e enxofre e, dessa forma, qualquer das hipóteses deve considerar que a gênese e a época de formação dos sulfetos (incluindo arsenietos) também se aplicam à deposição do ouro (ABREU et al., 1988).

Os dois mecanismos podem ter ocorrido concomitantemente ou em partes isoladas do minério. A hipótese singenética propõe que os sulfetos, carbonatos, cherts e outros minerais ricos em ferro (óxidos), além do ouro, representariam acumulações primárias (sin-sedimentares) no assoalho oceânico. Eles precipitariam a partir de interações de fluidos termais ascendentes e água do mar (salmoura) durante os períodos de quiescência (calma) das atividades vulcânicas (fumarolas). Os metais mineralizados teriam sido transportados como espécies complexas com hidrogênio, enxofre e arsênio. A profundidade da água do mar, temperatura e condições adequadas de pH-Eh controlariam o modo de ocorrência e o conteúdo de ouro (e conseqüentemente sulfetos) nas formações ferríferas.

O modelo epigenético parte do princípio que a fácies sulfeto das formações ferríferas bandadas (BIF) teria se desenvolvido numa fase posterior à sedimentação, isto é, através da substituição dos minerais de ferro do sedimento original (óxidos e/ou carbonatos) por sulfetos de ferro (pirrotita, pirita e arsenopirita). Conforme GROVES et al (1985), neste modelo de substituição metamórfica, os fluidos mineralizados e os componentes do minério se derivaram da desvolatilização, sem ocorrência de fusão significativa, das seqüências predominantemente vulcânicas durante o metamorfismo

de alto grau ocorrido na base das mesmas. O ouro foi transportado na forma de complexos reduzidos de enxofre, em fluidos ricos em H₂O-CO₂ de baixa solubilidade e densidade, redutores e levemente alcalinos, que ascenderam nas seqüências, através de falhas, fraturas ou zonas de cisalhamento até atingir as rochas quimicamente favoráveis ao desenvolvimento do processo de substituição (ricas em ferro - BIF ou metabasaltos toleíticos, por exemplo)

Forma de Coleta: Foi retirada uma amostra composta por coletas de amostras simples, a cada 2 horas, diretamente na correia alimentadora da planta de beneficiamento de minério (Usina Queiroz)

Características gerais da amostra: Material muito duro, moído grosseiramente, com partículas predominantemente menores que 2,5 cm.

3.1.6. AMOSTRA 6

Identificada por "**Alcalina**"

Tipo de Amostra: Estéril de minério de urânio do bota-fora-04.

Cidade: Poços de Caldas - MG

Latitude / Longitude: 21°47'16" S / 46°33'41" W

Exploração Atual: Complexo Mínero-Industrial de Poços de Caldas. Exploração de Urânio e tório.

Geologia: Suite alcalina de Poços de Caldas. O Planalto de Poços de Caldas destaca-se como uma das maiores manifestações alcalinas do mundo, incluindo tipos comuns ao clã dos nefelina-sienitos, representadas por foiaítos, tinguaitos, lavas fenolíticas, tufos e aglomerados relacionados à atividade vulcânica (PARADELA e ALMEIDA FILHO, 1975).

Condições de Formação do material da amostra: Dois dos principais jazimentos de urânio do maciço alcalino de Poços de Caldas estão no Campo do Agostinho e no Campo do Cerrado. No primeiro, os corpos mineralizados são formados por zonas brechadas de rocha tinguaitica (hipabissal) hidrotermalizada. O segundo jazimento consiste de longas faixas lentiformes, brechadas, sub-horizontais, contendo mineralização uranomolibdenífera. No tocante à gênese dos depósitos de urânio, dois processos atuaram como agentes: o hidrotermalismo e o intemperismo, este último agindo sobretudo próximo à superfície, enquanto soluções hidrotermais percolaram e impregnaram rochas perturbadas tectonicamente, mineralizando-as nas fraturas. O tipo de mineralização do urânio é representado por uma paragênese mineralógica formada principalmente, por fluorita negra, pirita, minerais de urânio e molibdênio, encontrada em zonas brechadas (MACHADO FILHO et al, 1986).

Forma de Coleta: O material foi amostrado, por amostra composta, na parte inferior da pilha de estéril do bota-fora 04, disposta na forma de "depósito de ponta de aterro".

Características gerais da amostra: Entre os grandes blocos de rocha dinamitada, foram coletadas amostras de mão, de tamanho médio de 15 cm. A rocha apresenta-se bem consolidada e de textura fina, aparentando-se, ainda, muito pouco intemperizada,.

3.1.7. AMOSTRA 7

Identificada por "**Ultrabásica**"

Tipo de Amostra: Minério de níquel.

Cidade: Fortaleza de Minas - MG

Latitude / Longitude: 20°50'57" S / 46°43'05" W

Exploração Atual: Mina do Morro do Níquel. Exploração de níquel, cobre e cobalto.

Geologia: Encravado em gnaisses, migmatitos e granitos do embasamento cristalino-Craton São Francisco, encontra-se a formação do tipo *greenstone belt* do Morro do Ferro, unidade Morro do Níquel, formada por uma seqüência vulcano-sedimentar, predominando talco-clorita-tremolita-xisto, serpentinito, talco-xisto, metachert, metapiroxenito e metarritmito.

Condições de Formação do material da amostra: A unidade Morro do Níquel, onde situa a jazida sulfetada de Ni-Cu-Co, constitui a parte basal da seqüência vulcano-sedimentar, resultando de vulcanismo ultramáfico, precipitados químicos e detríticos finos e níveis de sedimentos tufogênicos aluminosos. Fundamentalmente esta unidade é formada por xistos magnesianos contendo proporções variáveis de talco, tremolita, actinolita, clorita e serpentina, metacherts e metarritmitos. Os xistos magnesianos com talco, tremolita, actinolita, clorita e serpentina do *greenstone belt* poderiam resultar de metamorfismo regional, sob condições de fácies xisto-verde, em ultrabásicas intrusivas (diferenciadas ou não), ou extrusivas (CRUZ et al., 1986).

Os extratos químicos silicosos da unidade teriam sido depositados em períodos de quiescência vulcânica, enquanto alguns níveis tufogênicos resultariam de resíduo magmático ácido, destilado pelos derrames ultrabásicos. A tectônica atuante na seqüência foi extremamente enérgica, caracterizada por dobras isoclinais apertadas com planos axiais verticalizados. A sua metalogênese está ligada à imiscibilidade das fases sulfeto-silicato, com precipitação gravimétrica de sulfetos polimetálicos (Ni-Cu-Co) na base de derrames peridotíticos komatiíticos arqueanos, originalmente saturados por sulfetos. A mineralização ocorre encaixada na base de serpentinito, em zona de contato com um chert laminado (CRUZ et al., 1986).

Forma de Coleta: O material foi amostrado, por amostra composta, no pulmão de abastecimento da usina de beneficiamento do minério.

Características gerais da amostra: Fragmentos britados de rocha muito dura, de diâmetro em torno de 5 a 10 cm.

3.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Todas as amostras, obtidas conforme descrito no item 3.1., foram moídas em almofariz de porcelana, e passadas em peneira de 100 mesh (0,149 mm). Visando remover sulfatos e outros sais solúveis, após a moagem, as amostras foram lavadas com solução de CaCl_2 (1 mol L^{-1}), na proporção de 500 ml para 100 g de material, sob agitação durante 2 horas. Para a remoção dos sais, inclusive o excesso de CaCl_2 , lavou-se com água destilada até que uma alíquota do sobrenadante não mais apresentasse precipitação de AgCl quando a esta se adicionava $\text{AgNO}_3 - 5\%$. As amostras assim lavadas foram drenadas a vácuo, congeladas, liofilizadas e acondicionadas em frascos hermeticamente fechados.

Vale destacar que apenas as medidas de pH em água não foram realizadas nas amostras assim lavadas.

3.3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS MOÍDAS

3.3.1. MEDIDAS DE pH DAS AMOSTRAS

Foram feitas, potenciométricamente, nas amostras moídas, na proporção 1:2,5 de amostra:água, porém antes da lavagem com CaCl_2 .

3.3.2. ELEMENTOS TOTAIS

3.3.2.1. ABERTURA E DOSAGEM DE Cd, Cu, Ni, Pb e Zn

Para tal, utilizou-se a abertura com HCl , HF , HNO_3 e HClO_4 , por procedimento adaptado de JEFFERY e HUTCHISON (1983), para análise de Cu, conforme procedimento descrito a seguir.

Tomou-se exatamente 0,20 g de amostra, em triplicata, previamente moída até 0,0743 mm (200 mesh), e transferiu-se para becker de vidro de 300 ml. Adicionaram-se 20 ml de água régia (15 ml de HCl + 5 ml de HNO_3). O conjunto, tampado parcialmente com vidro de relógio, foi levado à chapa aquecida (80 - 100 °C) por 1 hora. Adicionaram-se 5 ml de HClO_4 e transferiu-se para chapa mais quente (180 °C) até que começasse a desprender fumaça branca. Nesta etapa tomou-se o cuidado de não deixar secar muito, a ponto de formar precipitado aderido á parede do becker. Transferiu-se para um becker de teflon, usando aproximadamente 50 ml de HCl 10% v/v. Adicionaram-se 10 ml de HNO_3 ,

15 ml de HF e 5 ml de HCl, levando em seguida para chapa quente (180°C) reduzindo o volume até formar uma pasta e desprender fumaça branca. Adicionaram-se mais 10 ml de HCl 1:9 e deixou-se os beakers em chapa menos quente (80°C) por 5 minutos. Transferiu-se o conteúdo dos beakers para balões de 50 ml e completou-se o volume ao esfriar.

As dosagens de Cd, Cu, Ni foram por espectroscopia de emissão de plasma (ICP) - *Spectro Flame*, nos respectivos comprimentos de onda: 226,802; 324,764 e 341,476 nm. Usou-se a espectrometria de absorção atômica para a determinação do Pb e Zn.

3.3.2.2. ABERTURA E DOSAGEM DE Na e K

Esta abertura foi realizada com HNO₃ e HF aquecida, sob pressão em forno de microondas. Este procedimento foi adaptado de JEFFERY e HUTCHISON (1983), e realizado conforme descrito a seguir.

Moída até 0,0743 mm (200 mesh), exatamente cerca de 0,10 g da amostra, em triplicata, recebeu, nos tubos de teflon do forno de microndas, 0,5 ml de água destilada, 1,0 ml de HNO₃ e 5 ml de HF. Programou-se o forno para que, nos primeiros 40 minutos a pressão elevasse linearmente até 110 psi, na qual foi mantida durante mais 20 minutos complementares. Após resfriamento e abaixamento da pressão, o conteúdo dos frascos foram transferidos para balões de polipropileno de 100 ml tendo seu volume completado com água destilada.

A dosagem de Na e K foi feita por ICP - *Spectro Flame* com $\lambda = 589,592$ nm para o Na e 766,491 nm para o K.

3.3.2.3. ABERTURA E DOSAGEM DE As

Utilizou-se a solubilização do As com água régia 66,7%, a quente, sob refluxo.

Pesaram-se exatamente cerca de 6,00 g de amostra moída até 0,0743 mm (200 mesh), em triplicata, e transferiu-se para erlenmeyer de 300 ml. Adicionou-se 10 ml de água destilada, 5 ml de HNO₃ e 15 ml de HCl. Os frascos, tampados com condensadores de refluxo, foram levados à chapa quente por 1 hora, sendo agitados a cada 15 minutos. Após este período, adicionaram-se mais 70 ml de água destilada, filtrando diretamente para os frascos onde serão feitas as determinações.

A dosagem de As foi feita em ICP *Spectro Flame* ($\lambda = 188,979$ nm)

3.3.2.4. ABERTURA E DOSAGEM DE Si, Al, Fe, Mn, Ca, Mg e Ti

Para tal abertura, utilizou-se o método clássico de calcinação e fusão com Na_2CO_3 e $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Pesaram-se, com precisão analítica, cerca de 0,10 g de amostra moída a 0,0743 mm (200 mesh), em triplicata, transferindo-as para cadinhos de Pt-Au e adicionando, como fundentes, 0,40 g de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e 0,80 g de Na_2CO_3 . Os conjuntos foram então pré-aquecidos em maçarico de GLP por cerca de 5 minutos e levado à mufla, a 600 °C, por 1 hora. Com esta pré-fusão pretendeu-se eliminar os materiais orgânicos e os sulfetos. Em seguida, os conjuntos foram levados à calcinação em mufla a 1000 °C por 10 minutos. Depois de esfriados, os cadinhos tiveram sua base externa lavada em água destilada quente e colocados dentro de becker alto de 300 ml para a dissolução do material fundido. Adicionaram-se, ao becker, cerca de 80 ml de HCl 33% v/v, tampando-o com vidro de relógio e colocando-o em chapa aquecida (90°C) sob agitação constante, até dissolução da massa fundida. Isto se deu após cerca de 5 minutos. Tomou-se o cuidado de não deixar ferver para evitar a formação de precipitado silicatado. A solução obtida foi transferida, com água destilada quente, para balão volumétrico de 200 ml, e completado o volume após o resfriamento.

A dosagem foi toda realizada por ICP - *Spectro Flame*, utilizando os comprimentos de onda específicos para cada elemento: para o Si (251,011 nm); Al (396,162 nm); Ca (422,673 nm); Mg (383,826 nm); Ti (334,941 nm); Mn (293,306 nm) e Fe (273,074 nm).

3.3.2.5. CARBONO TOTAL

Foi empregada a técnica de fusão e dosagem por espectroscopia de infravermelho em LECO-*HF 400 - Carbon Sulfur Determinator*.

Pesaram-se, com precisão analítica, cerca de 0,20 g de amostra, em triplicata, moída a 0,0743 mm (200 mesh), que foram colocadas em cadinhos de cerâmica contendo duas ligas fundentes. Dentro do aparelho, as amostras foram fundidas a 1000 °C, sendo os vapores de CO_2 e SO_2 separados e bombeados para uma célula de determinação por espectroscopia de infra-vermelho.

3.3.3. ABERTURA E DOSAGEM DE Fe(II)

Este método segue o mesmo princípio proposto por Pratt (1894), citado por JEFFERY e HUTCHISON (1983), que usa a dissolução da amostra com HCl em atmosfera isenta de O_2 , e determinação por titulometria com dicromato de potássio.

Pesaram-se, com precisão analítica, cerca de 0,40 g de amostra moída a 0,0743 mm (200 mesh), transferindo-a para erlenmeyer de 250 ml. Adicionou-se cerca de 1 g de

NaHCO₃ para saturar a atmosfera do meio com CO₂ e, com um funil para cada frasco, 20 ml de HCl. Levou-se, os frascos, à chapa previamente aquecida a 80 °C. À medida que são colocados os erlenmeyers na chapa, polvilhou-se cerca de 3 g de NaHCO₃ para promover uma barreira de entrada de oxigênio, garantindo a atmosfera redutora. Quando começou a ferver, o frasco foi colocado na borda da chapa por 10 minutos. Após este período, retiraram-se os frascos arrolhando-os imediatamente, e os esfriou em água fria corrente.

Imediatamente antes de titular, o erlenmeyer foi destampado e adicionou-se rapidamente 30 ml de uma mistura ácida (15% H₂SO₄ + 15% H₃PO₄ + 70% H₂O), 50 ml de água destilada gelada e 7 a 10 gotas de indicador difenilamina sulfonato de bário ((C₆H₅NHO₆H₂SO₃)Ba). Titulou-se com K₂Cr₂O₇ 0,025 N, ou 0,1 N conforme a concentração, até a viragem para a cor roxa. Os valores de Fe(II) comumente são expressos em % FeO.

3.3.4. PERDA POR FUSÃO

Utilizou-se o método clássico de fusão em temperatura elevada e medida do material volatilizado por gravimetria.

As amostras foram secas previamente por uma noite em estufa a 105 °C, e os cadinhos de cerâmica foram secos em mufla a 600 °C, depois de esfriados em dessecador, foram pesados sem e com cerca de 1,0 g de amostra. O conjunto foi calcinado em mufla a 1000 °C por 2 horas. Após esfriar em dessecador, os conjuntos foram pesados.

%PF=100 x (Perda) / Amostra, ou seja:

$$\%PF = \frac{100 \times ((\text{cadinho} + \text{amostra}) - (\text{cadinho} + \text{amostra calcinada}))}{((\text{cadinho} + \text{amostra}) - (\text{cadinho vazio}))}$$

3.3.5. S-SULFETO (LECO)

A técnica empregada foi por fusão e dosagem por espectroscopia de infravermelho em LECO-HF 400 - *Carbon Sulfur Determinator*.

Pesaram-se, com precisão analítica, cerca de 0,20 g de amostra, em triplicata, moída a 0,0743 mm (200 mesh), que foram colocadas em cadinhos de cerâmica contendo duas ligas fundentes. Dentro do aparelho, as amostras foram fundidas a 1000 °C, sendo os vapores de CO₂ e SO₂ separados e bombeados para uma célula de determinação por espectroscopia de infravermelho.

3.3.6. S-SULFETO (ÁGUA RÉGIA)

Solubilização com água régia 3:1 ($\text{HNO}_3:\text{HCl}$), em chapa quente, e dosagem por determinação do Ba residual por espectroscopia de absorção atômica com chama de ar-óxido nitroso (CORRÊA, 2000).

3.3.7. S-PIRÍTICO

Para esta determinação usou-se a oxidação com H_2O_2 30% a quente (75°C) em sistema fechado (adaptado de O'SHAY et al., 1990). O cálculo do teor de enxofre-pirítico foi feito baseando-se na estequiometria para a reação de oxidação da pirita, proposta por SINGER e STUMM (1970).

Duas alterações básicas foram feitas no método descrito por O'SHAY et al. (1990). Uma delas é de aquecer o material em banho-maria (75°C) ao invés de chapa quente. Com isto pretendeu-se melhor utilizar o poder oxidante do H_2O_2 que degrada em temperaturas elevadas. Outra alteração é de se trabalhar com frascos kitasatos arrolhados e acoplados a uma membrana inflável de borracha que permitia confinar o oxigênio, do H_2O_2 , e o enxofre no ambiente de reação, através do controle de temperatura monitorado pelo aumento da pressão interna dos gases.

Tomou-se, previamente à análise, cerca de 5,0 g de cada amostra, trituradas e peneiradas a 0,149 mm (100 mesh); e lavou-se com 100 ml de HCl , 6 mol L^{-1} , agitando-se a suspensão por duas horas a 180 rpm em bandeja horizontal. O material foi filtrado a vácuo e posteriormente lavado com 500 ml de CaCl_2 1 mol L^{-1} . Estas amostras, agora livres de sulfatos e carbonatos, foram secas a 40°C em estufa com circulação de ar por 24 horas.

Pesou-se exatamente 1,0 g de amostra que era transferida para frascos kitasatos de 500 ml onde foram adicionados aos poucos, H_2O_2 30 % até que a efervescência terminasse, notando-se que a reatividade do H_2O_2 cessou. Novamente era adicionado mais oxidante até que não mais se manifestasse a efervescência característica de oxidação dos compostos reduzidos. Gastaram-se cerca de 100 ml de H_2O_2 por amostra. Os frascos então foram levados para aquecimento em chapa quente para garantir a completa decomposição do excesso de H_2O_2 adicionado.

Em seguida ao resfriamento, adicionou-se, lentamente, para evitar efervescência violenta da suspensão, 1,0 ml de solução de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,0157 mol L^{-1} , e novamente levada à chapa quente.

Após resfriada à temperatura ambiente, a suspensão foi filtrada a vácuo. O material retido no papel filtro foi lavado com solução CaCl_2 1,0 mol L^{-1} . O lixiviado foi

coletado em balão de 200 ml, completando-se o volume com CaCl_2 1,0 mol L^{-1} . Retiraram-se 50 ml desta solução para ser titulada com NaOH 0,01 mol L^{-1} .

O teor de enxofre pirítico obedece a relação de 4 mol de H^+ gerados por mol de pirita (FeS_2), quando se considera o meio altamente oxidante e a precipitação do Fe como hidróxido férrico.

3.3.8. POTENCIAL DE ACIDIFICAÇÃO (PA)

Dentre os vários métodos de determinação do potencial de acidificação (SMITTENBERG et al., 1951; NECKERS e WALKER, 1952; MURTHY e SHARADA, 1960; YONEDA, 1961; PONS, 1964; GRUBE et al., 1971; ASPIRAS et al., 1972; CARUCCIO, 1975; SOBEK et al., 1978; SORENSEN et al., 1979) preferiu-se adotar a acidez gerada pela oxidação com H_2O_2 30%, a quente, proposto por O'SHAY et al. (1990), conforme método descrito para S-pirítico, como sendo o potencial total de acidez a ser gerada pela amostra.

3.3.9. POTENCIAL DE NEUTRALIZAÇÃO (PN)

Utilizou-se o método de dissolução dos materiais que promovem basicidade na amostra com HCl e titulação do ácido residual, conforme descrito para análises de solos por EMBRAPA (1997). Buscando eliminar o efeito da acidez adicionada pela precipitação, durante a titulação, do ferro solubilizado pelo HCl que introduz 3mol de H^+ por mol de Fe precipitado, mediu-se este elemento no extrato antes e depois da titulação e acrescentou-se à basicidade o correspondente àquela gasta pela precipitação do Fe solubilizado.

3.3.10. BALANÇO ÁCIDO-BASE (ABA)

O BAB, ou ABA (*Acid Base Accounting*), é um método amplamente utilizado para estimar o potencial de geração de acidez, descontando a basicidade do material. Foi desenvolvido por pesquisadores da West Virginia University, cuja primeira versão foi publicada por SOBEK et al. (1978), e é calculado pela diferença entre os valores de potencial de acidificação e potencial de neutralização ($\text{BAB} = \text{PA} - \text{PN}$), de forma que valores negativos indicam que o potencial de neutralização suplanta o de acidificação e, portanto, há expectativa de drenagem ácida (MELLO et al., 2002).

3.4. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DAS AMOSTRAS

3.4.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras, previamente moídas a 0,149 mm e lavadas com CaCl_2 , foram desagregadas em agitação ultra-sônica e fracionadas por densidade em bromofórmio ($d = 2,8 \text{ g cm}^{-3}$).

A amostra de solo tiomórfico foi ainda fracionada conforme a granulometria, em fração fina, correspondente a silte + argila, e grossa, correspondente à areia fina.

A fração densa das amostras de xisto e ultrabásica foram separadas, com um imã de mão, em fração densa magnética e não magnética.

3.4.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

As frações integrais, leves e densas, fina e grossa, magnéticas e não magnéticas foram submetidas à difratometria de raios-X, em difratômetro Rigaku, equipado com monocromador, com tubo de cobre ($K\alpha - 1,5418 \text{ nm}$), de 5 a 90 graus 2θ , com velocidade de 1 grau por minuto.

Os difratogramas foram interpretados com o auxílio do *software* "Raios-X", desenvolvido por FERNANDES FILHO e ABRAHÃO (2002), com banco de dados alimentado pelos picos de difração dos minerais registrados no JCPDS (1974).

3.4.3. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

As frações densas das amostras foram submetidas, na temperatura ambiente, à espectroscopia de ressonância nuclear sem recuo, conhecida como espectroscopia Mössbauer. Para tanto elas foram irradiadas com radiação gama (14,4 keV) proveniente de fonte de ^{57}Co que decai para ^{57}Fe . Os procedimentos de montagem e interpretação dos espectrogramas seguiram as recomendações de FABRIS e COEY (2002) e os ajustes estatísticos das loretzianas que compõem os espectros foram realizados com o *software* "NORMOS-90" (BRAND e KLEIN, 1999).

3.4.4. MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO

Nos separados densos da amostras foram medidas a saturação de magnetização, empregando-se um magnetômetro portátil desenvolvido por COEY et al. (1992), que opera em campo fixo de 0,3 T. As amostras foram pesadas e acondicionadas em um tubo de plástico semitranslúcido, e deixadas passar pela cavidade do cilindro do instrumento. O sinal de tensão elétrica, induzido na bobina coletora, é eletronicamente integrado e o momento magnético (m) correspondente é lido no mostrador digital, em $\mu\text{J T}^{-1}$. Conhecendo-se a massa da amostra, a magnetização (σ) é deduzida:

$$\sigma/\text{J T}^{-1} \text{ kg}^{-1} \hat{=} \sigma/\text{A m}^2 \text{ kg}^{-1} = \frac{m/\mu \text{J T}^{-1}}{\text{massa/mg}}.$$

Foram feitas 20 leituras para cada amostra para assegurar-se da reprodutibilidade.

3.4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As frações densas das amostras foram submetidas à observação e análise química qualitativa em microscópio eletrônico de varredura JEOL-JSM- 840A - *Scanning Microanalyser* acoplado a sonda analisadora com espectroscopia por dispersão de raios-X (EDS). Após a observar, fotografar e analisar vários grânulos presentes na amostra, pode-se concluir sobre as formas e tamanhos médios dos grânulos presentes.

As análises feitas com espectroscopia por dispersão de raios-X por comprimento de onda foram realizadas em JEOL-JXA-8900RL WD/ED - *Combined Microanalyser*. A localização dos grânulos de interesse em serem analisados foi feita com o auxílio de marcação de posição feita no porta amostra.

3.5. EXPERIMENTO DE INTEMPERISMO SIMULADO

Cerca de 250 g de cada amostra moída a 0,149 mm, foram lavados com 500 ml de CaCl_2 1 mol L^{-1} , para a remoção de sulfatos, conforme usado por CORRÊA(2000). A remoção do cloreto foi feita com água destilada, até que o sobrenadante não mais formasse precipitado branco quando se gotejava solução de AgNO_3 (5 g L^{-1}). As amostras então foram filtradas a vácuo, congeladas e liofilizadas.

Os 10 g de amostra assim preparados foram misturados a 100 g de quartzo moído em diferentes granulometrias, entre 0,25 e 2,00 mm, de forma a se obter uma matriz de maior compacidade possível. No caso da amostra de pirita padrão, grandes cristais de forma piritoédrica foram triturados em almofariz de ágata até a granulometria de 0,149 mm. Tomou-se 0,7 g desta pirita e uniu-se com 9,3 g de quartzo de mesma granulometria, compondo amostra com 7 dg kg^{-1} de pirita. Estes 10 g de mistura foi adicionado a outros 100 g de matriz de quartzo moído. Com este procedimento, procurou-se ter um controle granulométrico do que seja amostra e o que seja matriz quartzosa, de forma a facilitar o resgate das amostras, ao final do experimento, pelo simples procedimento de flotação.

As misturas de areia quartzosa e amostras foram acondicionadas em frascos plásticos, de 600 ml, que permitissem o confinamento de gases.

O experimento foi montado em esquema fatorial, combinando oito materiais (solo, carvão, dolomito, filito, xisto, alcalina, ultrabásica e pirita) mais uma amostra controle (branco), quatro níveis de oxidante (0; 0,074; 0,147 e 0,221 mol L^{-1} de H_2O_2) e dois níveis de CaCO_3 (0 e 50% da necessidade de carbonato para neutralizar a acidez potencial avaliada pelo método de S-pirítico - O'SHAY et al. (1990)). Para as amostras que apresentaram BAB negativo (dolomito, xisto e ultrabásica) somente foi empregada o nível

zero de CaCO_3 . Assim montado, com 3 repetições, o experimento foi constituído de 168 unidades experimentais.

A cada 21 dias, a solução de cada frasco foi extraída, a vácuo, através de uma unidade filtrante montada individualmente, e repostada com a 100 ml da solução de H_2O_2 correspondente. As unidades filtrantes eram constituídas de uma pedra porosa envolvida uma seqüência de mantas de algodão, papel de filtro fino, grosso, algodão e tecido também de algodão. Dessa forma, procurou-se obter uma filtragem efetiva com a rapidez necessária.

As unidades experimentais com dose zero de H_2O_2 eram mantidas com tampa perfurada e protegida apenas por um tecido, de forma a manter a troca gasosa com a atmosfera.

Os extratos coletados tinham seus volumes inferidos por pesagem, e foram submetidos à análise de acidez, por titulação potenciométrica com NaOH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, e de S, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn por determinação direta em ICP.

3.6. EXPERIMENTO DE EXTRAÇÕES SUCESSIVAS

Uma porção de 2,000 g do mesmo material moído, lavado e liofilizado que foi empregado no experimento de intemperismo simulado, foi acondicionada a tubos de centrifuga de 50 ml. Para a amostra de pirita padrão usou-se 0,14 g de pirita com 1,86 g de quartzo moído, compondo uma amostra de 7 dg kg^{-1} de pirita.

A cada extração, os frasco recebiam 20 ml de solução extratora de $3,33 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 (3% H_2O_2). Estes eram agitados horizontalmente (25 oscilações por minuto) por 30 minutos e aquecidos, sem tampa, em banho-maria ($75 \text{ }^\circ\text{C}$) por outros 30 minutos. Em seguida, cada tubo foi centrifugado por 5 minutos a 3000 rpm. Os extratos coletados em frascos previamente tarados, tiveram o controle de volume extraído feito por pesagem. Estes eram estocados, tampados e sob refrigeração, para, ao final de 13 extrações, serem submetidos à análise de acidez, por titulação potenciométrica com NaOH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, e de S, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn por determinação direta em ICP.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

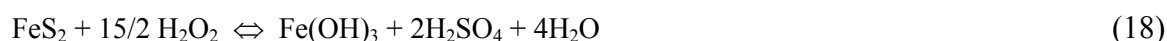
4.1- CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS

As amostras, lavadas com CaCl_2 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) para remoção de sulfatos solúveis, foram integralmente analisadas quimicamente e os resultados estão apresentados no Quadro 1.

O pH das amostras, antes da lixiviação com CaCl_2 , revela a acidez gerada pela oxidação dos sulfetos na amostra *in natura*, verificando-se que, onde o pH é maior que 7, o BAB, balanço ácido-base (PA-PN), foi negativo. Exceto para os substratos que apresentaram BAB negativo (dolomito, xisto e ultrabásica), os valores de pH acompanham inversamente os valores de enxofre total (Figura 2). Isto sugere um certo grau de confiabilidade em uma medida tão expedita como a de pH, como diagnóstico para avaliação inicial de algo mais elaborado, em termos laboratoriais, como são as medidas de PA (potencial de acidificação) e PN (potencial de neutralização).

Dos modos de determinação de enxofre, dois deles (água régia e LECO) determinam o enxofre total contido em sulfetos, não necessariamente sulfetos de Fe, que produzem drenagem ácida. Estes dois métodos não diferem entre si, pelo teste t a 5% de probabilidade, sugerindo a confiabilidade da digestão por água régia concentrada que não necessita da sofisticação laboratorial como o método que utiliza fusão e dosagem de SO_2 por LECO.

O método que usa como oxidante o H_2O_2 30% (O'SHAY et al., 1990), permite estimar o S-pirítico com base na acidez gerada pela oxidação dos sulfetos, supondo a estequiometria da reação (18) de oxidação da pirita. Quando a amostra apresenta outros sulfetos, que não apenas os sulfetos de ferro, o teor de enxofre relativo a estes outros sulfetos não é computado, pois não contribuem para a acidez titulada no procedimento descrito pelo método (INGRI, 1996). Dessa forma, os valores de S determinados por este procedimento são menores do que aqueles determinados pela oxidação com água régia e com fusão a alta temperatura (LECO). Ponderações acerca deste método são feitas no sentido de destacar que este subestima o teor de S-pirítico por produzir apenas oxidação parcial (CORRÊA, 2000), principalmente nas amostras contendo sulfetos não ferrosos que estariam consumindo parte do H_2O_2 necessário para a oxidação completa dos sulfetos ferrosos, que são os que produzem acidez.



Quadro 1. Resultados de análise química dos elementos totais dos geomateriais em estudo.

		Solo	Carvão	Dolomito	Filito	Xisto	Alcalina	Ultrabásica	Pirita
pH ^{1/}		2,85	2,48	8,20	2,42	7,66	3,72	7,11	
S-pirítico ^{2/}	dag kg ⁻¹	0,26	2,19	1,27	0,39	3,46	1,13	0,88	50,18
S-sulfeto ^{3/}	dag kg ⁻¹	1,55	3,63	1,96	1,30	6,64	1,95	2,11	48,64
S-sulfeto ^{4/}	dag kg ⁻¹	1,66	3,74	1,63	0,83	5,66	1,65	2,34	51,72
C ^{4/}	dag kg ⁻¹	1,85	7,58	8,44	0,23	2,89	0,06	0,20	
Perda por Fusão	dag kg ⁻¹	11,86	19,51	39,98	4,23	16,35	3,45	10,43	
BAB (PA-PN)	mmol kg ⁻¹	216	2458	-17412	718	-3060	1083	-715	30555
Si	dag kg ⁻¹	27,03	17,63	4,12	31,30	22,83	26,15	16,17	
Al	dag kg ⁻¹	9,37	7,56	0,15	9,21	2,73	11,69	1,40	
Fe (total)	dag kg ⁻¹	3,65	3,81	4,14	2,50	12,91	2,10	14,38	45,97
Fe(II)	dag kg ⁻¹	0,88	0,62	2,69	0,16	8,32	0,18	7,90	
Fe (III)	dag kg ⁻¹	2,77	3,19	1,46	2,35	4,59	1,92	6,49	
Ca	dag kg ⁻¹	0,12	0,14	19,07	0,04	4,93	0,03	0,39	
Mg	dag kg ⁻¹	0,23	0,12	10,47	0,42	1,24	0,05	17,66	
Na	dag kg ⁻¹	0,11	0,07	0,01	0,13	0,26	0,10	0,01	
K	dag kg ⁻¹	0,69	0,95	0,07	4,51	1,00	11,40	0,05	
Ti	dag kg ⁻¹	0,52	0,54	0,01	0,65	0,16	0,30	0,23	
Mn	dag kg ⁻¹	0,01	0,00	0,39	0,00	0,32	0,00	0,15	0,00
Cu	µg g ⁻¹	46,26	36,81	98,97	25,19	131,70	34,68	2506,67	682,11
Zn	µg g ⁻¹	57,66	22,50	4796,0	43,33	980,00	45,00	208,33	59,89
Ni	µg g ⁻¹	43,20	39,40	0,66	31,53	121,10	58,77	8676,00	3,38
Pb	µg g ⁻¹	63,30	55,67	50,00	50,00	50,00	50,00	61,00	44,38
As	µg g ⁻¹	7,38	24,78	2,67	1757,0	1310,6	19,03	0,93	
Cd	µg g ⁻¹	4,61	5,28	32,00	51,77	40,61	4,99	19,71	22,90
Soma dos elementos	dag kg ⁻¹	45,27	42,16	49,00	50,02	55,20	53,56	54,13	97,77
SiO₂	dag kg ⁻¹	57,92	37,78	8,83	67,07	48,92	56,04	34,65	
Al₂O₃	dag kg ⁻¹	17,71	14,29	0,28	17,40	5,17	22,08	2,64	
Fe₂O₃	dag kg ⁻¹	3,96	4,56	2,08	3,35	6,56	2,74	9,27	
FeO	dag kg ⁻¹	1,13	0,80	3,45	0,20	10,70	0,23	10,15	
CaO	dag kg ⁻¹	0,17	0,19	26,70	0,05	6,91	0,05	0,55	
MgO	dag kg ⁻¹	0,39	0,21	17,46	0,71	2,07	0,08	29,43	
TiO₂	dag kg ⁻¹	0,87	0,89	0,01	1,08	0,26	0,50	0,39	
MnO	dag kg ⁻¹	0,01	0,00	0,50	0,00	0,42	0,01	0,19	
CO₂	dag kg ⁻¹	6,78	27,79	30,95	0,84	10,60	0,23	0,73	
Na₂O	dag kg ⁻¹	0,15	0,09	0,01	0,18	0,35	0,13	0,01	
K₂O	dag kg ⁻¹	0,83	1,14	0,08	5,44	1,21	13,74	0,06	
S+metais	dag kg ⁻¹	1,68	3,76	2,12	1,03	5,92	1,67	3,49	
Soma dos Óxidos	dag kg ⁻¹	99,96	99,70	99,89	100,51	99,17	99,24	98,91	

1/ pH medido nos substratos moídos dos geomateriais, na relação volumétrica 1:25 (substrato:água).

2/ S inferido pela produção de acidez titulável. Digestão com H₂O₂ 30% (O'SHAY et al., 1990)

3/ S determinado por digestão com água régia Concentrada (CORRÊA, 2000)

4/ S e C determinados após fusão a 1000 °C - LECO

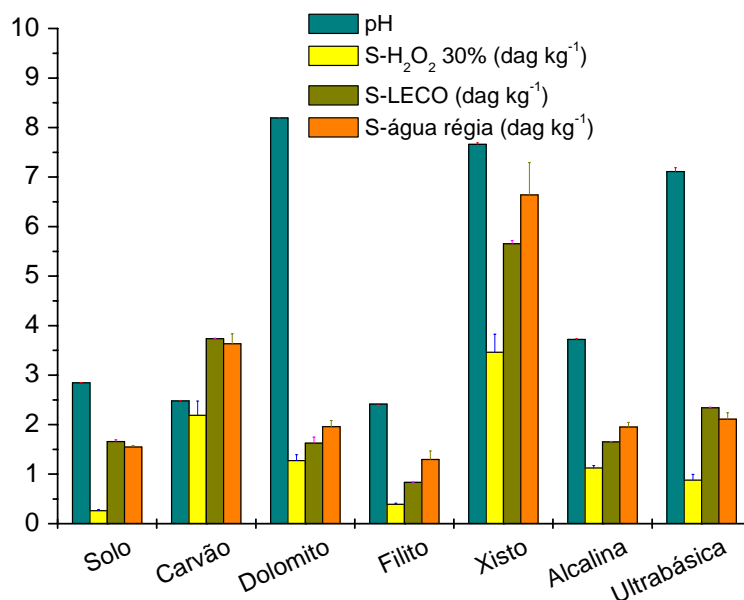


Figura 2 - Distribuição comparativa dos valores de pH e S dosados por digestão com H₂O₂ 30% (S-H₂O₂), com água régia concentrada (S-água régia) e por fusão a 1000°C (S-LECO).

Conforme sugerido por CORRÊA (2000), a subestimativa do S, pelo método de O'SHAY et al. (1990), pode ser verificada mesmo para a amostra de pirita padrão. Nesta, a geração de acidez deveria ser da ordem de 33,3 mol kg⁻¹. No entanto, o BAB revela a produção de apenas cerca de 30,5 mol kg⁻¹ (Quadro 1). Tal resultado se reflete em subestimativa de cerca de 8,4 % no valor teórico de S esperado pelo método de digestão por H₂O₂ 30 %.

O carbono total, determinado por fusão, destaca-se nas amostras de solo e de carvão, onde se concentram compostos orgânicos pertinentes aos seus ambientes de formação, e nos substratos de dolomito, xisto e ultrabásica nas quais está concentrado na forma de carbonato.

Os valores de perda por fusão refletem, principalmente, os teores de carbonatos e carbono orgânico calcináveis em elevadas temperaturas, acompanhando assim os teores de carbono.

O teor de Fe total é variável nos diferentes materiais, conforme a sua riqueza no ambiente de formação, porém é mais elevado nos substratos de rocha de maior grau metamórfico (xisto) e de ultrabásica. A relação Fe(II)/Fe(III) só é maior que 1,0 nas amostras que apresentaram basicidade (PA-PN negativo) e estão correlacionadas positivamente com a presença de carbonato e, ou, minerais ferromagnesianos de ambientes ígneos ou de alto grau metamórfico, como nas amostras de dolomito, xisto e ultrabásica.

Os teores de metais alcalinos e alcalinos terrosos, de certa forma, refletem a mineralogia das amostras (Quadro 3). Assim, os teores de Ca e Mg são maiores nas amostras com carbonatos (dolomito, xisto e ultrabásica), destacando mais Mg no substrato de dolomito, com dolomita, e ultrabásica, com serpentina (antigorita) e clorita.

O K está mais relacionado com materiais que apresentam maior teor de micas, especialmente muscovita. No substrato de rocha alcalina está também relacionado à presença de feldspatos.

O teor de Na é baixo nas amostras, sendo ligeiramente superior na amostra de xisto, pela presença de labradorita, e no substrato de rocha alcalina, pela presença de nefelina.

O Ti apenas se destaca nas amostras que apresentaram rutilo ou ilmenita, como nas amostras de solo tiomórfico e filito, especialmente observados pela espectroscopia Mössbauer.

Com o objetivo de estabelecer níveis de alerta de risco ecotoxicológicos de diversas elementos e substâncias em solos nas condições brasileiras, mais especialmente para o estado de São Paulo, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) realizou testes a partir de métodos e valores adotados em diversos países. Considerando a capacidade de acumulação supergênica de muitos metais pelo próprio intemperismo dos materiais de origem dos solos, pode-se ponderar sobre o grau de risco toxicológico ao se analisar valores percentuais do total de cada metal das amostras em relação aos valores de alerta estabelecidos.

Em todos os materiais analisados, um dos elemento que se destaca é o Cd com teores que ultrapassaram 100 % do valor de alerta (Quadro 2). No substrato de filito em particular, onde o teor deste elemento chega a 1725 % do valor de alerta, o risco é agravado ainda pelo tipo de mineração que, por ser de superfície, tem uma maior capacidade de redistribuição no ambiente em que está inserida a exploração minerária.

Os teores de As superam os valores de alerta em quatro dos sete materiais estudados, com valores relativos que chegam a 11713 e 8737 % do limite estabelecido, de 15 mg kg⁻¹, em dois substratos de rochas metamórficas exploradas como minério de ouro: do filito e do xisto, respectivamente.

O Ni é um elemento, que embora só não supere o limite de alerta no substrato de dolomito, apresenta maior risco toxicológico no substrato de xisto e no minério de níquel (substrato de rocha ultrabásica).

Os teores de Zn ultrapassam o limite apenas no substrato de xisto e de dolomito, chegando a 1598 % neste último material, onde o metal é explotado.

Em três materiais o Cu superou o limite de alerta, nos substratos de dolomito, xisto e, especialmente, no de rocha ultrabásica onde este metal também é explotado juntamente com o níquel e o cobalto.

O Pb não superou o limite de alerta de risco toxicológico em nenhuma das amostras, entretanto realça-se que sua maior marca foi atingida no material de solo tiomórfico: 63 %. Estes solos estão sendo drenados e incorporados à atividade agropecuária, sugerindo uma maior

exposição à ciclagem biogeoquímica que pode potencializar o risco de dispersão dos metais na cadeia trófica.

Estes resultados revelam a importância dos estudos de drenagem ácida nestes ambientes, muito embora não seja objetivo do presente trabalho avaliar impactos ambientais. Assim, os teores totais obtidos nas amostras não devem ser tomados, estritamente, como risco potencial a ser transferido para os solos e sedimentos. Não obstante, deve-se ter em mente que o processo de drenagem ácida, que acompanha o intemperismo das rochas e sedimentos, pode acelerar sobremaneira a mobilização destes metais, com possibilidades de contaminação dos solos, sedimentos e recursos hídricos adjacentes.

Ponderações adicionais devem ser feitas acerca do risco de contaminação ambiental, pois, exceto para o caso de As e Cd no substrato de filito, os materiais que representam maiores risco quanto à contaminação por metais são justamente aqueles em que a drenagem ácida é neutralizada pela presença de carbonatos nas amostras substrato de dolomito, xisto e ultrabásica. Entretanto, se por um lado o BAB negativo indica a não geração de drenagem ácida, por outro, se os metais estiverem associados a sulfetos oxidáveis, mesmo que lentamente, estes metais se concentrariam localmente, nos solos e sedimentos, pela ação do elevado pH.

Outra consideração a ser feita é relacionada à amostra de rocha alcalina que, embora apresente baixos valores de percentuais de risco para os metais analisados, há um outro ainda mais complicador que é a presença de isótopos radioativos de U e Th que não foram contemplados neste estudo.

Quadro 2. Valores percentuais dos teores totais de metais de cada amostra em relação ao valor de risco ecotoxicológico estabelecido para solos.

Referência ^{1/} / mg kg ⁻¹	Solo	Carvão	Dolomito	Filito	Xisto	Alcalina	Ultrabásica
	----- % -----						
As 15	49	165	18	11.713	8.738	127	6
Cd 3	154	176	1067	1.726	1.354	166	657
Cu 60	77	61	165	42	220	58	4178
Ni 30	144	131	2	105	404	196	28.920
Pb 100	63	56	50	50	50	50	61
Zn 300	19	8	1599	14	327	15	69

^{1/} Valores de risco ecotoxicológico estabelecidos para solos no estado de São Paulo CETESB (2000)

4.2. COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA

4.2.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A difratometria de raios-X, realizada nas amostras integrais, densa e leve, revela qualitativamente a composição mineralógica das amostras. O Quadro 3 dá um panorama resumindo os silicatos, carbonatos, sulfetos e sulfato identificados nas amostras, bem como a fórmula química ideal de cada mineral. Já os Quadros 4 a 11 relacionam os valores dos espaçamentos interplanares, d (hkl), para todos os picos dos minerais das amostras identificados por difratometria de raios-x.

A amostra de solo apresenta como silicatos a caulinita, a muscovita e o quartzo; como óxidos o rutilo e a ilmenita, como sulfato a szomolnoquita e como sulfetos a pirita e a marcassita.

O substrato de carvão apresenta como silicatos a caulinita, muscovita e quartzo; como sulfato a szomolnoquita e como sulfetos a pirita e marcassita.

O substrato de dolomito apresenta uma mineralogia bem simplificada, tendo como silicato o quartzo, como carbonato a dolomita e como sulfeto a pirita.

O substrato de filito, é uma amostra bem mais silicosa, com fina muscovita (sericita), caulinita, quartzo, anortoclásio e interestratificados como clorita-vermiculita. Picos de um carbonato de Fe(II), a siderita, são também identificados. Como sulfeto destaca-se a pirita.

O substrato de xisto apresenta uma mineralogia mais complexa, tendo como silicatos o quartzo, a muscovita, a labradorita e a clorita; como carbonatos a siderita, a dolomita e a calcita; como sulfetos destacam-se a pirrotita, a pirita, a marcassita, a pentlandita e a esfalerita

O substrato de rocha alcalina é rico em silicatos, notadamente os alcalinos tais como microclínio, ortoclásio, anortoclásio e nefelina; também aparecem picos de difração que identificam a muscovita e a caulinita. Como sulfeto, identificou-se apenas a pirita.

O substrato de rocha ultrabásica apresenta uma mineralogia bem distinta das outras amostras. Como silicatos, observou-se a presença destacada de antigorita (serpentina) e clorita; alguns picos de hornblenda e de um interestratificado, a montmorilonita-clorita. Observou-se dolomita, e uma variedade de sulfetos tais como pirita, pirrotita, pentlandita e esfalerita. Contudo, o traço particular na mineralogia desta amostra é a destacada presença de um espinélio de Fe, a magnetita.

A amostra de pirita, tomada como referência, apresentou picos de difração que revelam um alto grau de pureza do mineral na amostra. Isto também é evidenciado pelo cálculo do volume da célula unitária de $159,04 \text{ \AA}^3$ e um valor de aresta da célula unitária de $0,5418 \text{ \AA}$, a partir dos valores obtidos de espaçamento interplanar (d) e índices hkl, obtidos a partir da difração de raios-X (Quadros 3 e 4 a 11).

Quadro 3. Principais minerais identificados por difratometria de raios-X das amostras dos substratos.

Mineral	Fórmula	Solo	Carvão	Dolomito	Filito	Xisto	Alcalina	Ultramáfica	Pirita
Silicatos									
Anortoclásio	$(K,Na)AlSi_3O_8$								
Antigorita	$Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$								
Caulinita	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$								
Clorita	$(Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2(Mg,Fe)_3(OH)_6$								
Clorita-Vermiculita	$Na_{0,5}Al_6(Si,Al)_8O_{20}(OH)_{10}\cdot H_2O$								
Hornblenda	$(Na,K)Ca_2(Fe,Mg)_5(Al,Si)_8O_{22}(OH)_2$								
Labradorita	$(Ca,Na)AlSi_3O_8$								
Microclínio	$KAlSi_3O_8$								
Montmorilonita-Clorita	Alumino-silicato interestratificado								
Muscovita	$KAl_2(Si,AlO_{10})(OH)_2$								
Nefelina	$NaAlSiO_4$								
Ortoclásio	$KAlSi_3O_8$								
Quartzo	SiO_2								
Carbonatos									
Calcita	$CaCO_3$								
Dolomita	$CaMg(CO_3)_2$								
Siderita	$FeCO_3$								
Sulfetos									
Arsenopirita	$FeAsS$								
Calcopirita	$CuFeS_2$								
Esfalerita	ZnS								
Marcassita	FeS_2								
Pentlandita	$(Co,Ni,Fe)_9S_8$								
Pirita	FeS_2								
Pirrotita	$Fe_{(x-1)}S$								
Óxidos									
Ilmenita	$FeTiO_3$								
Rutilo	TiO_2								
Magnetita	Fe_3O_4								
Sulfatos									
Szomolnoquita	$FeSO_4\cdot H_2O$								

Quadro 4. Valores de espaçamento interplanar d correspondentes aos picos de difração de raios-X dos minerais da amostra de solo.

Amostra	Mineral	$d / 10 \text{ nm}$														
Amostra Integral	Muscovita	10,053	4,998	4,476	3,357											
	Caulinita	7,204	3,588													
	Quartzo	4,274	3,353	2,463	2,248	2,128	1,983	1,821	1,674	1,544	1,384	1,377	1,372	1,230	1,201	1,182
	Pirita	3,123	2,718	2,428	2,214	1,915										
Fração Leve Fina (<0.05 mm)	Muscovita	9,979	3,34	3,32	1,992											
	Caulinita	7,176	4,382	3,582												
	Quartzo	4,257	3,344	2,459	2,282	1,818	1,542	1,374								
Fração Leve Grossa (>0.05 mm)	Muscovita	9,893	4,972	3,317	2,384	1,993										
	Caulinita	7,166	4,347	4,158	3,581											
	Quartzo	4,256	3,348	2,459	2,285	2,241	2,129	1,824	1,674	1,543	1,384	1,378	1,374	1,259	1,203	1,186
	Rutilo	3,251	2,487	2,197	1,692											
Fração Densa Fina (<0.05 mm)	Muscovita	9,996	4,987	3,325	3,193	2,993	2,571	1,994								
	Caulinita	7,191	4,58	4,363	4,187	3,495										
	Quartzo	4,262	3,341	2,457	2,283	2,24	1,817	1,672	1,54	1,382	1,375	1,372	1,18			
	Szomolnoquita	4,877	3,42	3,138	1,602	2,532										
	Marcassita	3,433	2,712	2,418	1,912	1,436										
	Pirita	2,422	2,213	1,917	1,635	1,441										
Fração Densa Grossa (>0.05 mm)	Muscovita	9,960	4,969	4,470	3,342	3,319	3,194	2,989	2,860							
	Quartzo	4,256	3,359	2,463	2,282	2,24	2,127	1,816	1,375							
	Szomolnoquita	3,431	3,283	3,12	2,57	2,499	2,241	2,071	2,002							
	Ilmenita	3,719	2,733	2,541	1,861	1,721	1,27									
	Marcassita	3,432	2,709	2,681	1,753	1,716	1,517	1,426								
	Pirita	3,131	2,709	2,425	2,216	1,918	1,634	1,561	1,502	1,449						

Quadro 5. Valores de espaçamento interplanar d correspondentes aos picos de difração de raios-X dos minerais no substrato de carvão.

Amostra	Mineral	$d / 10 \text{ nm}$									
Amostra Integral	Caulinita	7,212	4,384	3,584	2,345						
	Szomolnoquita	4,853	3,429	3,132	2,568	2,504					
	Quartzo	4,270	2,465	2,289	2,130	1,822	1,672	1,545	1,385	1,378	
	Marcassita	3,441	2,717	1,915	1,757						
	Pirita	3,075	2,710	2,427	1,636	1,494	1,451				
Fração Leve	Caulinita	7,170	4,380	4,192	3,581	2,499	2,349				
	Muscovita	10,031	4,486	3,361	3,073	2,582	2,565	1,993			
	Quartzo	4,274	3,354	2,457	2,282	2,239	2,131	1,820	1,672	1,541	1,375
	Marcassita	3,440	2,720	2,713	2,420	2,312					
	Pirita	2,709	2,426	2,217	1,915	1,633	1,491				
Fração Densa	Szomolnoquita	4,853	3,431	3,254	3,131	1,600					
	Marcassita	3,460	2,718	2,424	2,324	1,765					
	Pirita	3,128	2,713	2,426	2,217	1,917	1,635	1,505	1,451	1,215	1,185
	Ilmenita	3,720	1,718	1,858	2,745	2,535	1,459				

Quadro 6. Valores de espaçamento interplanar d correspondentes aos picos de difração de raios-X dos minerais no substrato de dolomito.

Amostra	Mineral	$d / 10 \text{ nm}$																		
Amostra Integral	Quartzo	4,256	3,350	2,460	2,286	2,240	1,544													
	Dolomita	3,705	2,893	2,676	2,547	2,410	2,197	2,069	2,020	1,849	1,808	1,790	1,570	1,547	1,466	1,434	1,391	1,334	1,169	
	Pirita-8	2,709	2,421	1,632	1,449	1,205	1,112													
Fração Leve	Quartzo-1	4,254	3,343	2,460	2,282	2,237	2,130	1,980	1,820	1,674	1,543	1,383	1,376	1,372	1,256	1,201				
Fração Densa	Pirita-8	3,133	2,715	2,428	2,212	1,919	1,634	1,566	1,504	1,448	1,213	1,183								

Quadro 7. Valores de espaçamento interplanar d (hkl) correspondentes aos picos de difração de raios-X dos minerais no substrato de filito.

Amostra	Mineral	$d / 10 \text{ nm}$																			
Amostra Integral	Muscovita	10,027	4,992	4,478	3,493	3,340	3,201	1,994	2,990	2,860	2,863	2,565									
	Caulinita	7,169	3,581	2,492																	
	Quartzo	4,257	3,344	2,454	2,280	2,234	2,127	1,979	1,817	1,670	1,540	1,381	1,374	1,371							
	Pirita	2,705	2,422	1,659	1,628	1,503	1,452														
Fração Leve	Muscovita	9,950	4,970	4,490	3,730	3,320	2,990	2,860	2,790	2,570	2,380	1,990									
	Caulinita	7,170	3,700	2,490																	
	Quartzo	4,260	3,350	2,460	2,280	2,237	2,128	1,980	1,817	1,670	1,660	1,540	1,450	1,382	1,375	1,372	1,256	1,200			
	Clorita-Vermiculita	3,497	4,453	7,816																	
	Anortoclásio	3,206	3,245	4,109																	
	Siderita	2,795	3,584	1,738	1,732																
Fração Densa	Quartzo	4,259	3,342	2,455	2,280	2,125	1,816	1,540	1,138	1,371	1,368										
	Pirita	3,122	2,704	2,420	2,209	1,913	1,631	1,560	1,500	1,452	1,447	1,209									
	Arsenopirita	2,820	2,428	1,831	1,820																
	Siderita	3,584	1,738	1,732																	
	Ilmenita	3,726	3,739	2,555	1,870																

Quadro 8. Valores de espaçamento interplanar d correspondentes aos picos de difração de raios-X dos minerais no substrato de xisto.

Amostra	Mineral	$d / 10 \text{ nm}$															
Amostra Integral	Clorita	14,322	7,069	4,712	3,535	2,836	2,551	2,022									
	Muscovita	9,949	3,322	2,562	1,997												
	Quartzo	4,260	3,349	2,460	2,282	2,239	2,128	1,817	1,385	1,379	1,372						
	Labradorita	3,736	3,207	3,190	3,130	2,516											
	Siderita	3,592	2,797	2,134	1,739	1,733											
	Marcassita	3,443	2,718	1,766	1,915	1,601											
	Arsenopirita	2,428	1,821	2,826	2,656	2,410											
	Calcita	3,027	2,289	2,095	1,913	1,053											
	Dolomita	2,899	2,399	1,545	2,193	1,785											
	Pirita	2,701	2,245	2,214	1,632	1,452											
	Pirrotita	2,636	2,059	1,721	1,320	1,608											
	Pentlandita	2,993	1,762	1,290	1,243	1,919											
Fração Leve	Muscovita	9,955	3,369	3,188	2,855	2,582	2,657	1,993									
	Quartzo	3,345	4,257	2,458	2,282	2,238	2,128	1,980	1,818	1,672	1,541	1,383	1,375	1,372	1,289	1,255	1,184
Fração Densa Magnética	Pirrotita	5,756	5,693	5,253	4,693	3,591	2,971	2,847	2,637	2,629	2,061	2,057	2,049	1,717	1,609	1,319	1,423
	Pirita	2,662	2,386	2,189	1,900	1,617	1,436										
Fração Densa Não magnética	Clorita	13,978	7,053	4,713	3,534	1,630											
	Muscovita	9,965	3,340	3,320	2,991	2,861	2,568										
	Quartzo	4,260	3,346	2,459	2,126	1,820	1,541	1,378									
	Siderita	3,612	2,799	2,350	1,968	1,738	1,733										
	Pirita	3,131	2,712	2,424	2,214	1,917	1,505	1,450									
	Esfalerita	3,128	2,709	1,912	1,630	1,239											

Quadro 9. Valores de espaçamento interplanar d correspondentes aos picos de difração de raios-X dos minerais no substrato de rocha alcalina.

Amostra	Mineral	$d / 10 \text{ nm}$											
Amostra Integral	Pirita	2,765	2,420	2,240	1,931	1,652	1,502						
	Microclínio	6,472	4,220	3,801	3,330	3,484	3,286	3,238	2,977	2,902			
	Ortoclásio	4,220	3,769	3,314	3,471	2,993	2,901	2,571					
	Caulinita	7,135	3,435	4,160	3,566	2,350							
	Muscovita	9,930	3,323	2,567	1,993	2,861							
	Anortoclásio	6,490	3,247	3,211	2,162	2,930							
	Nefelina	4,980	3,270	2,997	2,872	2,566	2,393	2,340	2,080	1,930	1,795	1,622	1,561
Fração Leve	Microclínio	6,490	4,220	3,800	3,480	3,290	3,330	3,240	2,970	2,900			
	Muscovita	9,950	4,475	3,360	3,330	2,565	2,580	2,156					
	Nefelina	3,270	3,000	2,880	2,340	1,794							
Fração Densa	Microclínio	4,251	3,812	3,330									
	Pirita	3,131	2,711	2,426	2,217	1,916	1,634	1,566	1,503	1,448	1,213	1,184	

Quadro 10. Valores de espaçamento interplanar d correspondentes aos picos de difração de raios-X dos minerais no substrato de rocha ultrabásica.

Amostra	Mineral	$d / 10 \text{ nm}$													
Amostra Integral	Clorita	14,364	7,161	4,765	4,521	3,552	2,561	2,544	2,501	2,409	2,348	2,020	1,996	1,517	
	Antigorita	7,275	4,637	3,627	2,512	2,459	2,151	1,568	1,517						
	Pentlandita	5,785	3,024	1,922	1,763	2,879									
	Blenda	3,123	2,706	1,912	1,633	1,240									
	Calcopirita	3,039	1,866	1,859	1,591	1,573									
	Magnetita	2,980	2,540	2,430	2,103	1,714	1,618	1,489							
	Dolomita	2,871	2,541	2,193	2,020	1,801	1,570	1,545							
	Pirita	3,128	2,709	2,423	1,915	1,634									
Fração Leve	Clorita	14,364	7,161	4,770	3,552	2,851	2,563	2,502	2,408	2,350	2,225	1,993	1,559	1,511	
	Antigorita	7,275	4,638	3,945	2,510	2,455	2,148	1,812	1,780	1,720	1,563	1,541	1,453	1,311	
Fração Densa	Antigorita	7,322	3,631	2,536											
	Magnetita	4,862	2,975	2,535	2,099	1,714	1,615	1,486	1,284						
	Pirita	3,126	2,709	2,421	2,214	1,634									
	Calcopirita	3,038	2,606	1,575											
	Pirrotita	2,646	2,634	2,063	2,052	1,720									
Fração Densa Magnética	Antigorita	7,322	3,609	2,149	1,541										
	Magnetita	4,862	2,975	2,535	2,098	1,714	1,615	1,483							
	Calcopirita	3,038	2,646	2,606	1,872	1,857	1,574								
	Pirrotita	2,063	2,052												
Fração Densa Não magnética	Antigorita	7,322	3,631	2,530	2,420	2,170									
	Montmorilonita-Clorita	14,588	9,703	7,246	3,641										
	Clorita	13,903	6,961	4,649	3,558	2,563	2,003	1,552	1,511						
	Hornblenda	8,545	3,296	3,152	2,728	2,180	2,172								
	Magnetita	4,862	2,973	2,533	1,711	1,615									
	Pirita	3,128	2,712	2,423	2,212	1,634									
	Calcopirita	3,038	2,648	2,606	1,597	1,574									
Pentlandita	2,815	1,934	1,775												

Quadro 11. Valores de espaçamento interplanar d correspondentes aos picos de difração de raios-X dos minerais na amostra de pirita padrão.

Amostra	Mineral	$d / 10 \text{ nm}$													
Amostra Integral	Pirita	3,128	2,711	2,427	2,215	1,917	1,635	1,566	1,504	1,449	1,243	1,214	1,182	1,158	1,106

4.2.2. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

As frações densas ($d > 2,8 \text{ g cm}^{-3}$) das amostras foram submetidas à análise Mössbauer, com o propósito de se caracterizar as ocorrências de Fe na estrutura de minerais, especialmente dos sulfetos.

Todas as frações densas das amostras dos substratos apresentaram pirita como o sulfeto mais abundante (solo, carvão e xisto), quando não o único a manifestar o efeito ressonante (dolomito, filito, rocha alcalina e, evidentemente, a amostra de pirita, usada como padrão (Quadro 12)). O substrato de rocha ultrabásica apresentou maior percentual de um outro sulfeto de ferro, a pirrotita, em relação à pirita, no separado denso. As pequenas variações entre os valores de deslocamento isomérico (δ) e de desdobramento quadrupolar (Δ) da pirita, nos diferentes materiais, sugerem que o método não foi sensível para avaliar efeitos do ambiente de formação na estrutura cristalina das piritas. Valores de $\delta \approx 0,32 \text{ mm s}^{-1}$ e $\Delta \approx 0,62 \text{ mm s}^{-1}$ são característicos para a identificação de pirita em espectros Mössbauer a 300 K (GARG et al., 1974; MITRA, 1992). De qualquer forma, deve-se ressaltar que a pirita é o principal sulfeto de todas as amostras. Quando isto não ocorre, como no caso da rocha ultrabásica, um outro sulfeto de ferro é destacado: a pirrotita (Fe_{1-x}S). Esse mineral ocorre também no substrato de xisto, além de na rocha ultrabásica, sendo ambos os que apresentaram maiores teores de ferro entre os materiais estudados (Quadro 1). Isto sugere uma maior riqueza de enxofre da solução mineralizante, pois a proporção Fe:S de 1:1 poderia conduzir à formação de troilita (FeS) e a de 0,5:1 à pirita (FeS_2), estando a pirrotita em condição intermediária, conforme informa o diagrama de estabilidade proposto por Kissin (1974) e adaptado por KLEIN E HURLBUT (1993) (Figura 3). Um grande número de ordenamentos estruturais pode ocorrer na pirrotita, um sulfeto estequiometricamente não balanceado, como a coexistência de formas dos sistemas hexagonal, monoclinico e outras várias relações polimorfas complexas. Essa gama de variações estruturais e o desdobramento em sextetos Mössbauer, causados pelo ordenamento magnético, refletem-se na complexidade dos espectros. Isto pode ser observado para o substrato de rocha ultrabásica (Figura 4I) e, especialmente, para o de xisto, em que mais de um tipo de pirrotita se apresenta (Figura 4G). KONDORO (1999) encontrou valores de deslocamento isomérico (δ), deslocamento quadrupolar (ϵ) e campo magnético hiperfino (B_{hf}) próximos àqueles aqui obtidos para as amostras de xisto e de ultrabásica.

Um polimorfo da pirita, a marcassita (FeS_2), ocorre nas amostras de material sedimentar, na fração grosseira do solo tiomórfico, onde representa 21,47 massa%, e no substrato de carvão, com 19,44 massa% do Fe contido na fração densa.

Um sulfato hidratado de Fe(II), a szomolnoquita, foi identificado nas amostras de carvão e de rocha ultrabásica. O grande valor de desdobramento quadrupolar (Figuras 4C e 4H) demonstra o caráter iônico da ligação $\text{Fe}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$.

A ilmenita (FeTiO_3) também foi identificada nas amostras de filito e de solo tiomórfico, com valores de δ de $1,06 \text{ mm s}^{-1}$ e de Δ de $0,60 \text{ mm s}^{-1}$, próximos daqueles citados por FABRIS e COEY (2002).

Graças à menor magnetização da pirrotita, em relação à magnetita, foi possível separar eficientemente, na amostra de xisto, uma fração densa não magnética. Nesta, dois minerais, que não se apresentaram nos espectros Mössbauer das outras amostras, destacam-se juntamente com a pirita: a siderita (FeCO_3), com $\delta = 1,238 \text{ mm s}^{-1}$ e $\Delta = 1,789 \text{ mm s}^{-1}$, e a clorita (silicato de Fe-Mg) com $\delta = 1,147 \text{ mm s}^{-1}$ e $\Delta = 2,658 \text{ mm s}^{-1}$.

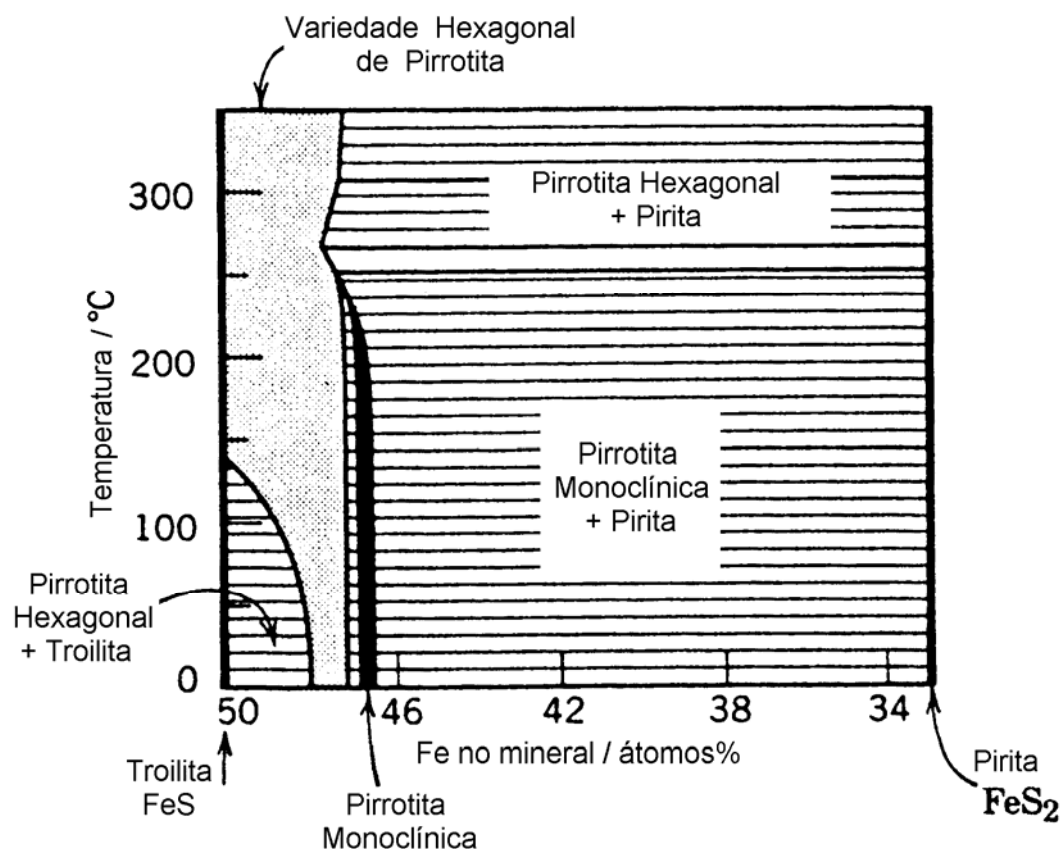


Figura 3 - Campos de estabilidade da troilita, pirrotita e pirita, em diferentes condições de concentração atômica de Fe e temperatura. Fonte: KLEIN E HURLBUT (1993), adaptado de Kissin (1974).

Quadro 12. Parâmetros Mössbauer e área relativa do subspectro do mineral na fração densa das amostras irradiadas à temperatura de 298 K.

Amostra/Mineral	δ ^{1/} / mm s ⁻¹	(Δ , ϵ) ^{2/} / mm s ⁻¹	B_{hf} ^{3/} / tesla	Área relativa / %
Solo Fração Densa Fina				
Pirita	0,324	0,637	0	100,00
Solo Fração Densa Grossa				
Pirita	0,353	0,593	0	33,73
Ilmenita	1,099	0,695	0	34,13
Marcassita	0,254	0,590	0	21,47
não identificado	1,011	2,069	0	10,67
Carvão Fração Densa				
Pirita	0,319	0,610	0	71,87
Marcassita	0,250	0,582	0	19,44
Szomolnoquita	1,225	2,777	0	8,69
Dolomito Fração Densa				
Pirita	0,307	0,622	0	100,00
Filito Fração Densa				
Pirita	0,307	0,616	0	84,41
Ilmenita	1,058	0,596	0	15,59
Xisto Fração Densa Não Magnética				
Pirita	0,307	0,628	0	69,63
Siderita	1,238	1,786	0	21,13
Clorita	1,147	2,658	0	9,24
Xisto Fração Densa Magnética				
Pirrotita	0,685	0,014 ^{4/}	30,64	19,57
Pirrotita	0,688	0,132	29,56	17,41
Pirrotita	0,669	0,115	25,22	30,79
Pirrotita	0,665	0,137	22,76	26,82
Pirita	0,330	0,641	0	5,41
Alcalina Fração Densa				
Pirita	0,310	0,635	0	100,00
Ultramáfica Fração Densa				
Magnetita	0,661	-0,003 ^{4/}	46,11	53,53
Magnetita	0,229	-0,017	49,70	23,14
Pirrotita	0,303	-0,161	27,77	6,09
Pirrotita	1,034	0,357	27,75	5,36
Pirita	0,325	0,601	0	6,53
Szomolnoquita	1,153	2,720	0	4,35
Pirita				
Pirita	0,305	0,638	0	100,00

1/ (δ) deslocamento isomérico, 2/ (Δ)desdobramento ou (ϵ) deslocamento quadrupolar, e 3/ (B_{hf}) campo magnético hiperfino (BHF), 4/ para a pirrotita e magnetita o parâmetro se refere a (ϵ) e para os demais minerais a (Δ).

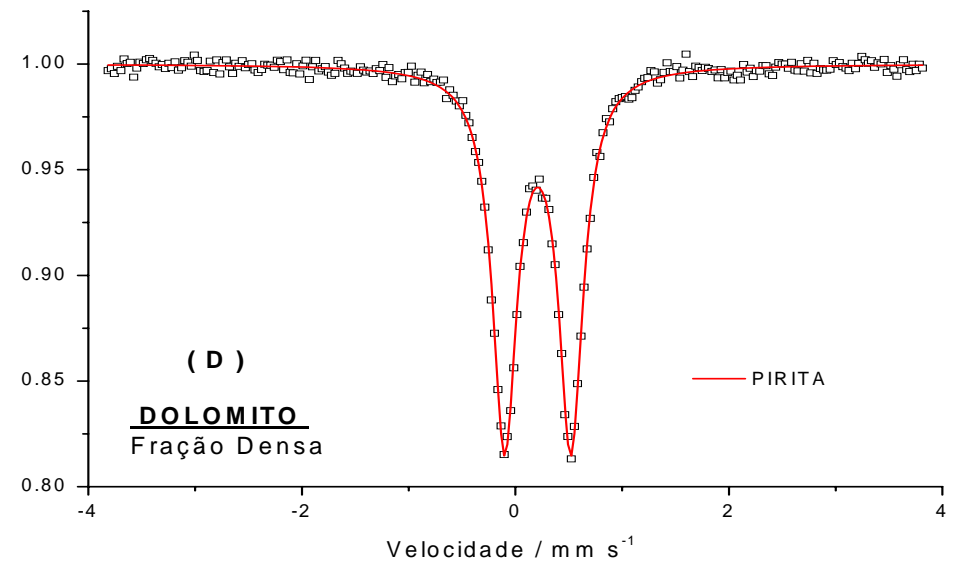
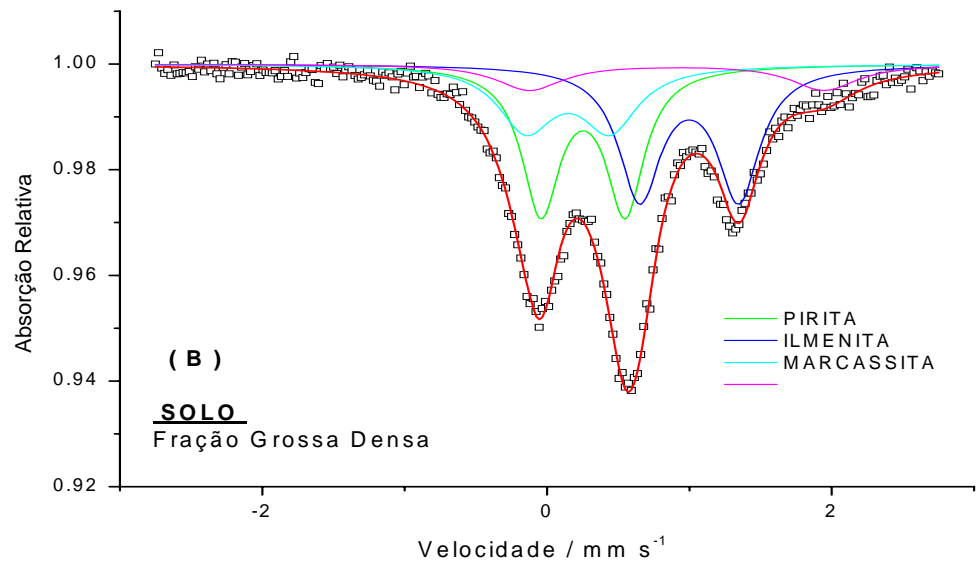
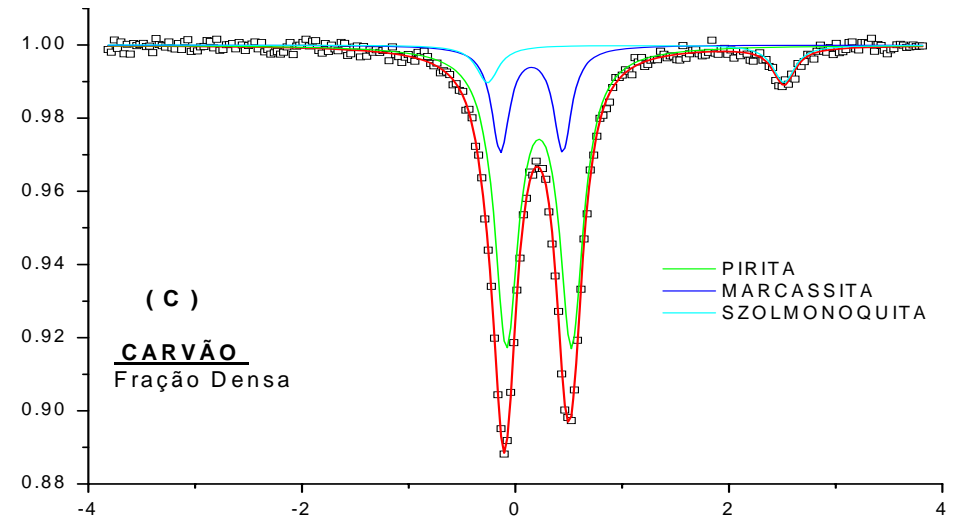
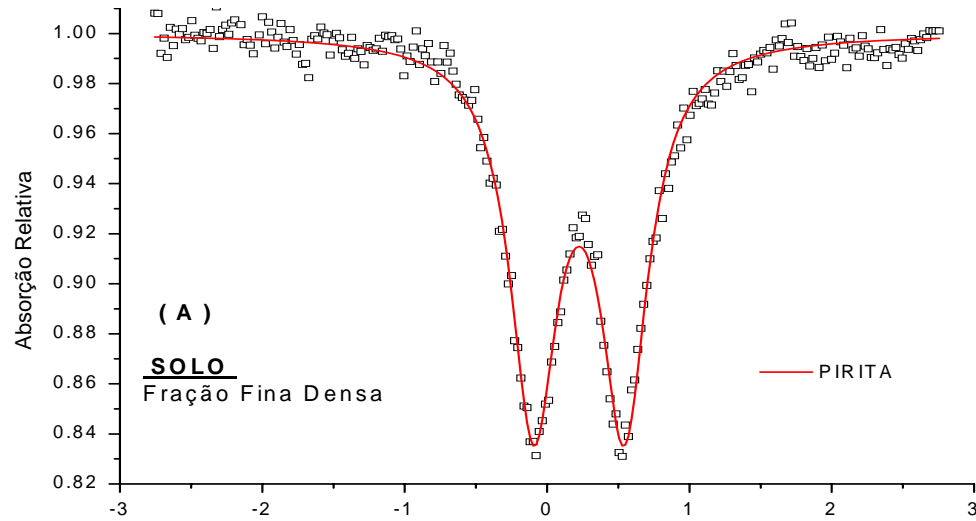


Figura 4 - Espectros Mössbauer da fração densa das amostras.

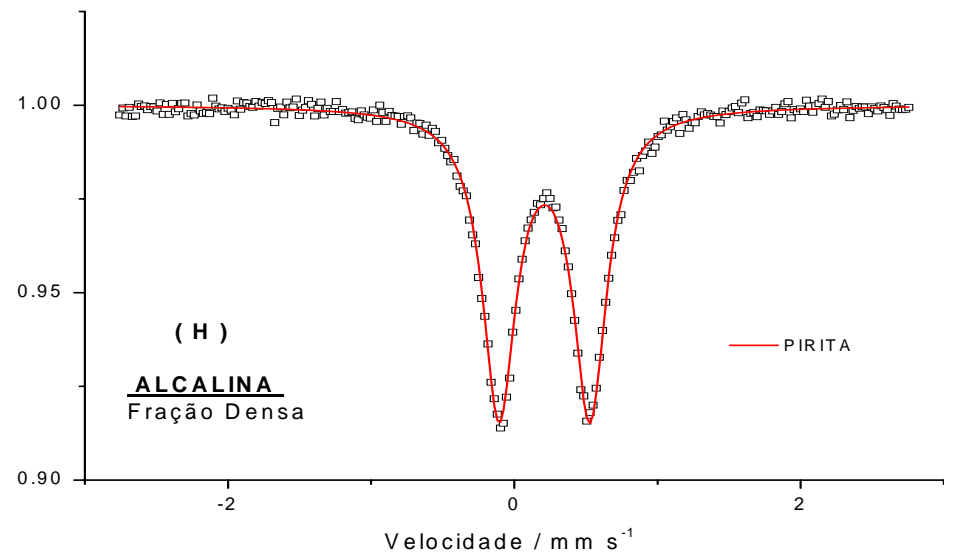
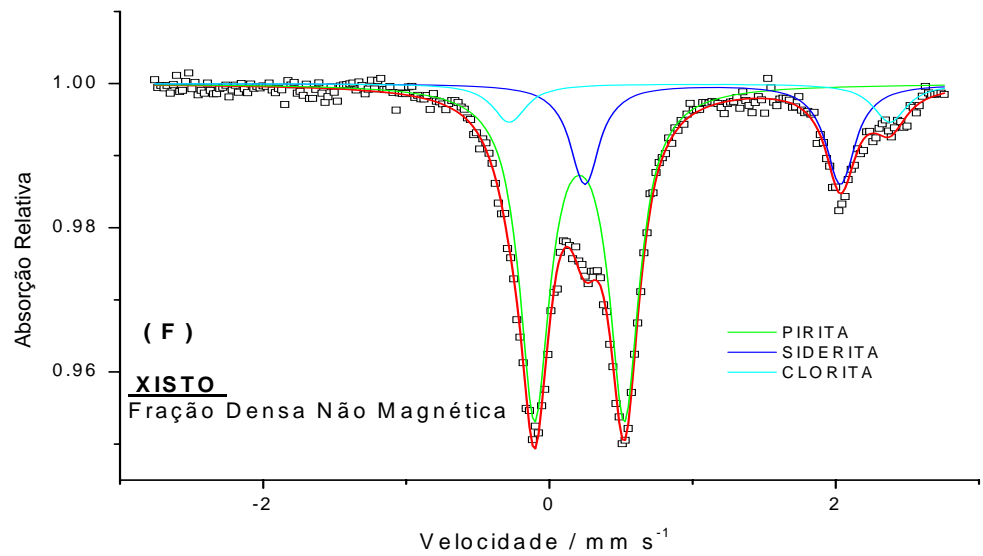
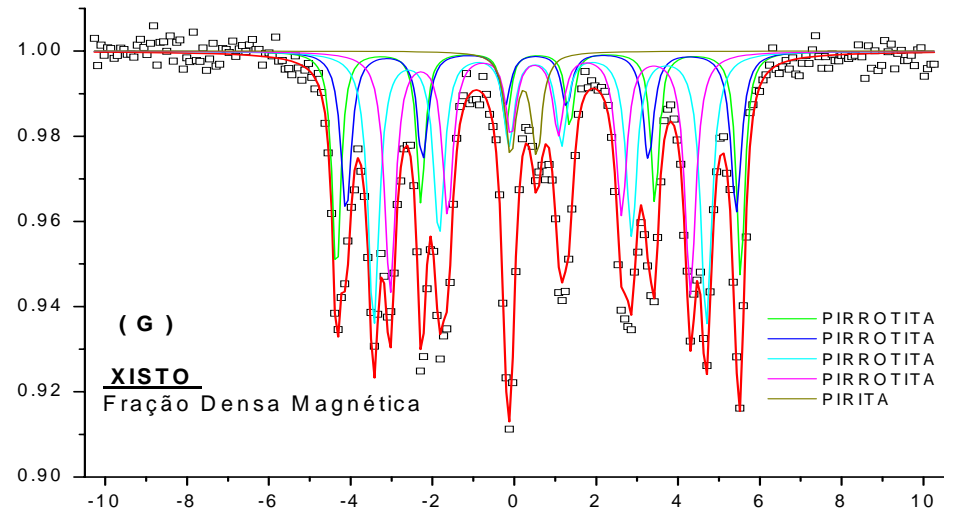
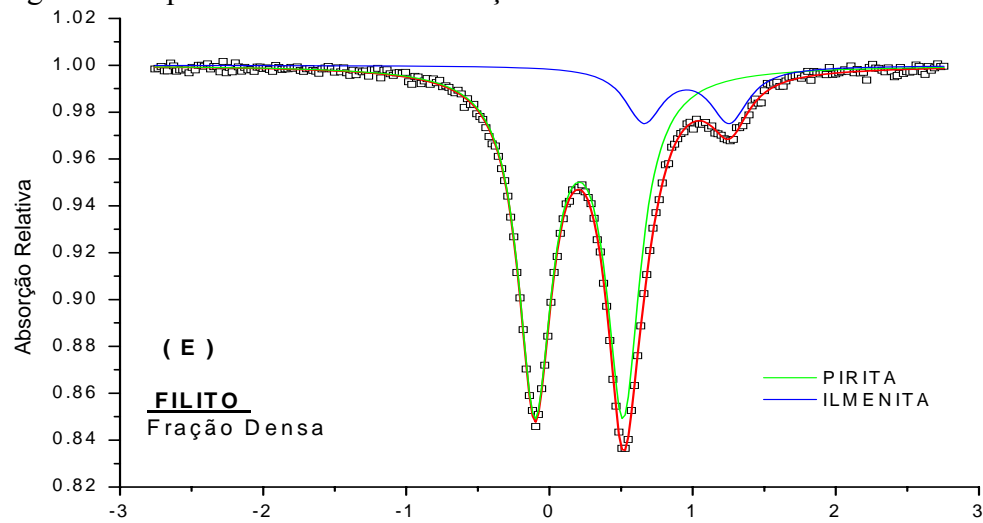


Figura 4 - Espectros Mössbauer da fração densa das amostras (continuação).

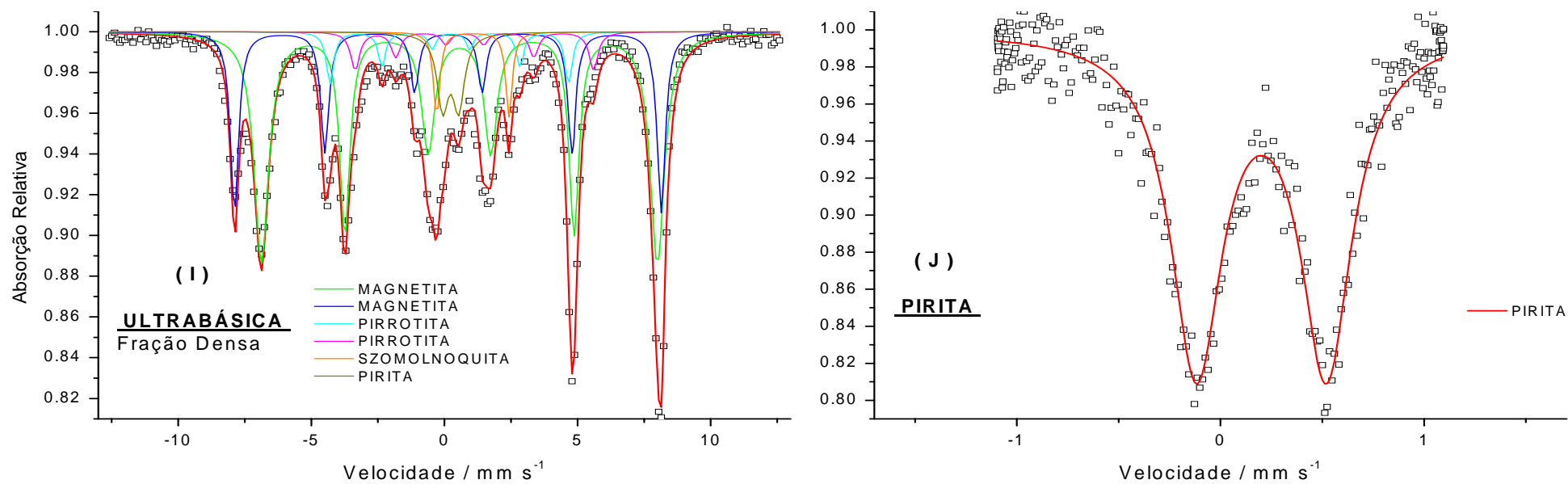


Figura 4 - Espectros Mössbauer da fração densa das amostras (continuação).

4.2.3. MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO

Observa-se no Quadro 13 que, dos concentrados densos das amostras, apenas o substrato de xisto e de ultrabásica apresentaram magnetismo mensurável, devido à predominante presença de pirrotita e magnetita, respectivamente.

No substrato de xisto, verifica-se a facilidade com que o processo de separação por líquido denso (bromofórmio) e vibração ultrassônica permitiu individualizar os minerais, possibilitando a eficiente separação das frações segundo a atração magnética por um ímã de mão.

O substrato de rocha ultrabásica, muito rica em magnetita, foi submetida ao tratamento com oxalato de amônio, em três extrações, para eliminação da magnetita, conforme sugere SANTANA et al.(2001), e em seguida a um tratamento com NaOH 2,5 %, por 10 minutos a 75 °C. Pode-se observar o efeito na redução do magnetismo devido à destruição específica da magnetita e seu aumento de concentração residual quando a mesma amostra teve o ataque específico para silicatos (com NaOH).

Quadro 13. Magnetização de saturação (σ) da fração densa das amostras submetidas a tratamentos discriminativos por densidade (em bromofórmio), por eliminação seletiva de magnetita (3 extrações com oxalato de amônio) e por remoção de silicatos (NaOH - 2,5%).

Amostra		$\sigma / J T^{-1} kg^{-1}$	Bromofórmio ($d=2,98 g cm^{-3}$)	Oxalato de Amônio	NaOH (2,5%)
Níquel metálico (calibração)		55,0			
Solo	1D-Areia	0,0			
Carvão	2D	0,0			
Dolomito	3D	0,0			
Filito	4D	0,0			
Xisto (não magnética)	5D-n-mag	0,0			
Xisto (magnética)	5D-mag	9,5			
Alcalina	6D	0,0			
Ultrabásica (am. integral)	7W	33,9			
Ultrabásica (magnética)	7D-mag	39,4			
Ultrabásica ^{1/}	7DOx-3	0,7			
Ultrabásica ^{2/}	7DOx-3-NaOH	41,4			
Pirita (am. integral)	8W	0,0			

^{1/} Ultrabásica tratada com 3 extrações de Oxalato de amônio

^{2/} Ultrabásica tratada com 3 extrações de Oxalato de amônio e atacada com NaOH 2,5 %.

4.2.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As frações densas das amostras foram submetidas à observação em microscópio eletrônico de varredura (MEV), gerando as imagens apresentadas nas Figuras 5 a 12.

A análise quantitativa, por microsonda, da composição química dos sulfetos presentes nas amostras não foi realizada pois tal procedimento somente é possibilitado quando a amostra é impregnada em resina e polida a ponto de se obter uma superfície rigorosamente plana para a incidência do feixe analisador. Como a imagem não é colorida, os sulfetos a serem observados são distinguíveis na amostra por suas formas características, as quais seriam destruídas caso se optasse pela impregnação em resina e polimento. Portanto, pôde-se efetuar apenas análises qualitativas da composição química dos minerais, pela técnica de espectroscopia por dispersão de raios-X (EDS), estando os espectros apresentados junto às fotomicrografias de cada amostra.

Em uma observação genérica, a forma framboidal da pirita parece ser característica de materiais pedológicos, sedimentares e metamórficos de baixo grau, tendo sido registrada sua presença nas amostras de solo tiomórfico, de dolomito e filito. A forma cúbica se apresenta desde o ambiente sedimentar, na amostra carvão, ao ambiente metamórfico de baixo e médio grau, filito e xisto, até ambientes ígneos alcalinos e ultrabásicos. No entanto o tamanho dos cristais é diferente, em cada ambiente, mostrando uma tendência de aumento na ordem: sedimentar - metamórfica - ígnea.

A fração densa da amostra de solo tiomórfico (Figura 5) apresentou, marcadamente, grânulos framboidais de pirita, com diâmetro médio de 140 μm , cuja superfície é formada por incrustações de pequenos octaédros de cerca de 5 μm de aresta. A forma de pirita framboidal é apontada por EVANGELOU (1995) como sendo a mais reativa devido à grande superfície exposta às reações oxidativas. A análise química da superfície dos minerais apresenta, além dos picos de S e Fe da pirita, um pico de Ti que pode ser atribuído a um capeamento de ilmenita, detectada por difratometria de raios-X e espectroscopia Mössbauer. Os picos de Au estão presentes em todas as análises pois na montagem das amostras, estas foram cobertas com um fino banho deste metal.

No substrato de carvão foram observados aglomerados de pequenos cubos de pirita, com cerca de 3 μm de aresta, frouxamente justapostos sobre superfície de material silicatado mais maciço (Figura 6). Esta associação sugere que a mobilização dos fluidos mineralizadores da pirita estejam associados aos fluidos silicosos, tal como ocorre em migrações por hidrotermalismo. Sendo o material composto de partículas tão pequenas, também existe uma grande superfície reativa de pirita neste material, embora a forma

cúbica aparente menor superfície de exposição do que a octaédrica, como na amostra de solo, guardadas as mesmas proporções de tamanho de arestas.

Formas relativamente grandes, com cerca de 50 μm de diâmetro, de pirita maciça e framboidal foram observadas nas amostras de dolomito (Figura 7). Na porção de amostra observada e analisada não se encontrou traços de mineral contendo Zn, porém em uma análise mais detalhada, usando a técnica de espectroscopia por dispersão de raios-X por comprimento de onda (WDS) pode-se detectar a presença de Pb disseminado em matriz pirítica maciça, ainda que a observação da mesma imagem com a técnica de retroespalhamento de elétrons não individualize os cristais que contenham o Pb. Isto sugere que a gênese do minério de Zn e Pb citada por ROMAGNA E COSTA (1988) vá além da deposição fina de sulfetos disseminados em matriz dolomítica, mas que os metais-minérios de Zn e Pb estejam disseminados finamente na própria matriz sulfetada a tal ponto de não serem destacáveis pela técnica de observação microscópica que realça os núcleos mais densos.

Todas as formas mais comuns de crescimento dos cristais de pirita se apresentaram no substrato de filito (Figuras 8 e 9) - framboidal, piritoedral, maciça e cúbica. A Figura 8 mostra framboide bem arredondado de 25 μm de diâmetro, formado por pequenos octaedros de cerca de 2 μm , e formas também framboidais incrustados em piritas maciças e piritoédros com faces bem formadas de cerca de 40 μm . Também foram observados formas cúbicas bem formadas com cerca de 15 μm de aresta. Aplicando a técnica de retroespalhamento de elétrons em grandes massas piritosas pode-se destacar, pelo maior brilho, um mineral mais denso que a pirita (Figura 9). Efetuando a análise, com a própria técnica de EDS, nestes pontos brilhantes, pode-se detectar a presença de galena neste substrato de filito.

A amostra com substrato de xisto apresentou piritas nas formas piritoédricas e cúbicas bem formadas, com cerca de 30 μm de aresta (Figura 10). Embora esta amostra apresente um elevado teor de pirrotita, este mineral não foi possível de ser microfotografado com a montagem empregada pois, por ser magnético, suas partículas deslocavam-se com a passagem do feixe de elétrons do microscópio.

Na Figura 11, é notável a presença quase que exclusiva de formas cúbicas de pirita, com grande tamanho, de cerca de 60 μm de aresta, formadas na rocha alcalina. Este crescimento dos cristais corrobora a idéia de que o hidrotermalismo nas zonas fraturadas, como as que ocorrem nesta amostra, é a condição ambiental que mais promove o crescimento dos cristais, e que a forma cúbica é a forma mais propensa à cristalização

nestas condições, pois as mesmas ocorrem nas amostras de filito (ZINI et al., 1988) e xisto (ABREU et al., 1988).

A observação da amostra de ultrabásica evidencia a presença de cubos maiores de pirita e agregados, frouxamente justapostos de cristais menores (com cerca de 3 μm de aresta (Figura 12). Embora a gênese das rochas que formaram esta amostra esteja relacionada a eventos vulcânicos e sedimentares, é menos provável, porém não impossível, relacionar o pequeno tamanho dos cubos de pirita a um evento sedimentar, como se apresenta no substrato de carvão. Embora a fração magnética desta amostra seja dominante devido ao elevado teor de magnetita, esta não pode ser fotomicrografada uma vez que o feixe de elétrons do microscópio arrancava as partículas magnéticas da montagem, em uma intensidade maior do que aquela observada para a pirrotita na amostra de substrato de xisto.

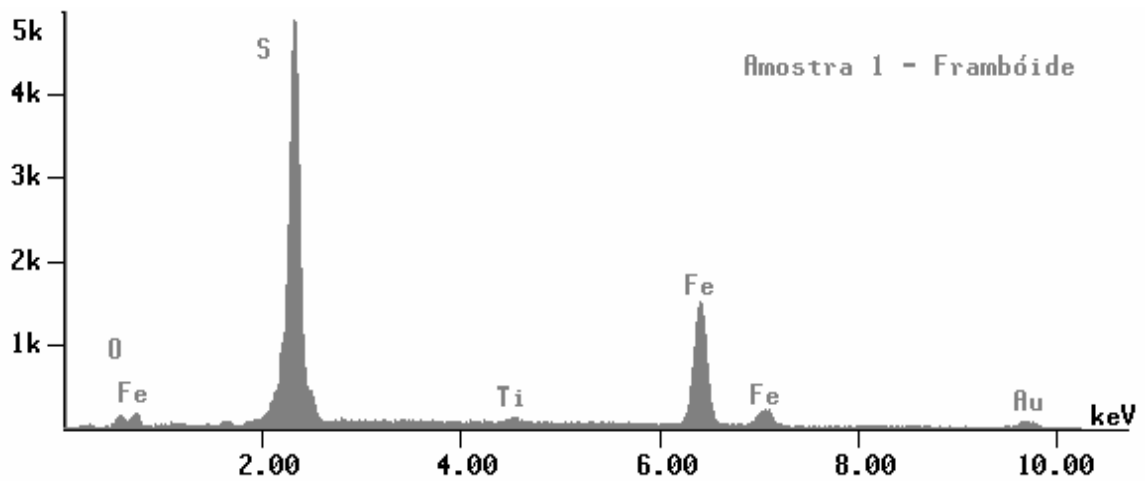
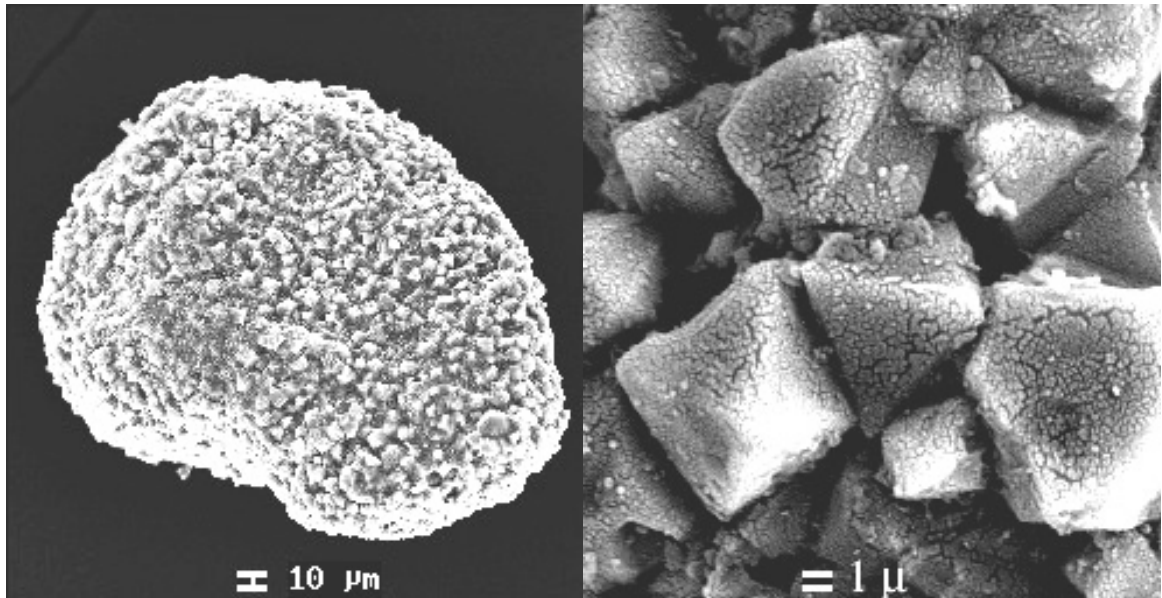


Figura 5 - Fotomicrografia de um grânulo fambroidal e detalhe de corpos octaédricos de sua superfície, bem como espectrograma analítico da superfície do mineral da amostra de solo tiomórfico.

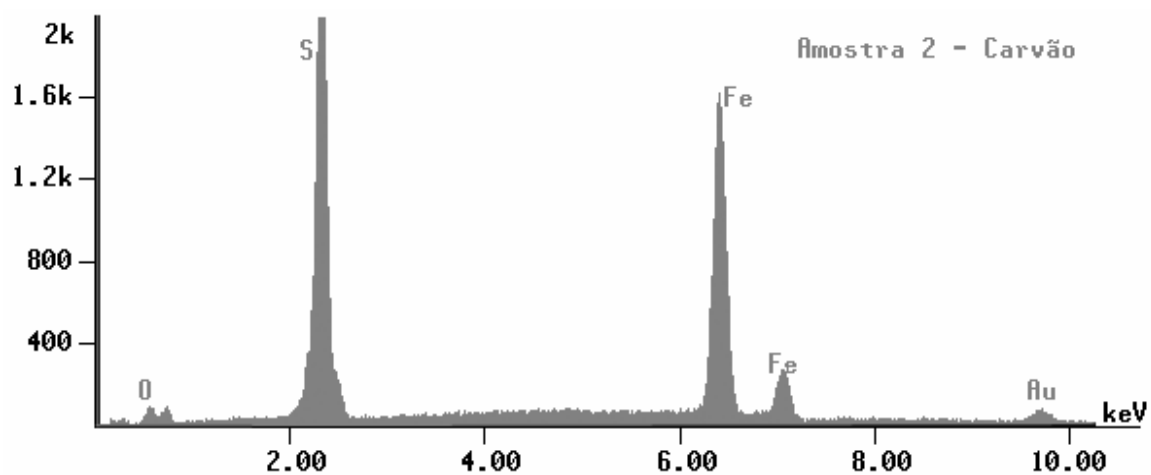
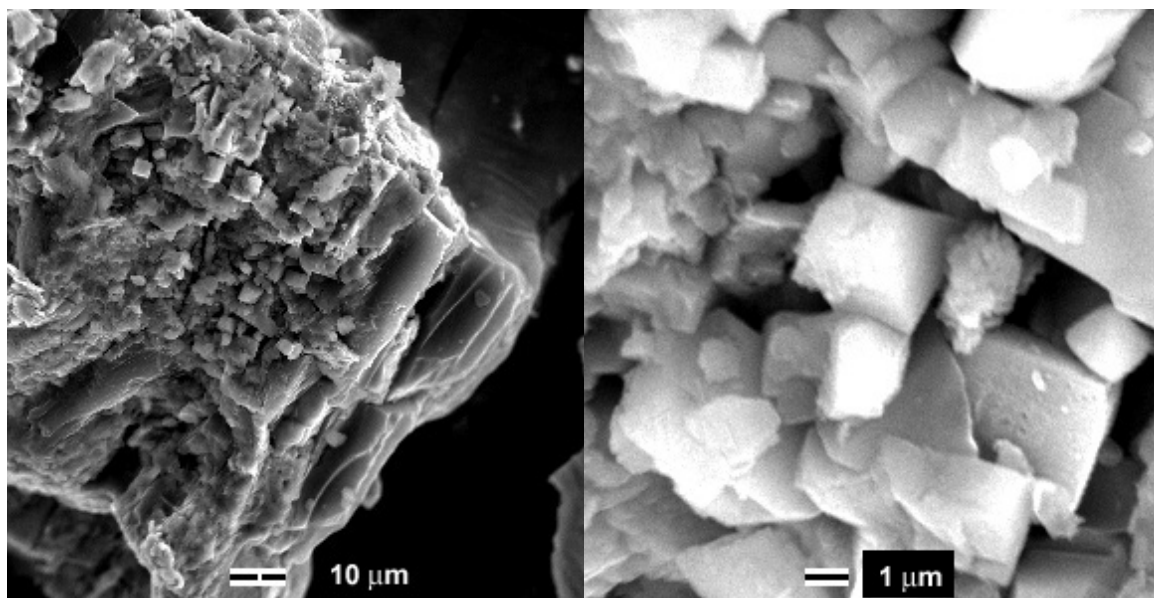


Figura 6 - Fotomicrografia de grânulos cúbicos e detalhe de corpos octaédricos de sua superfície, bem como espectrograma analítico da superfície do mineral do substrato de carvão.

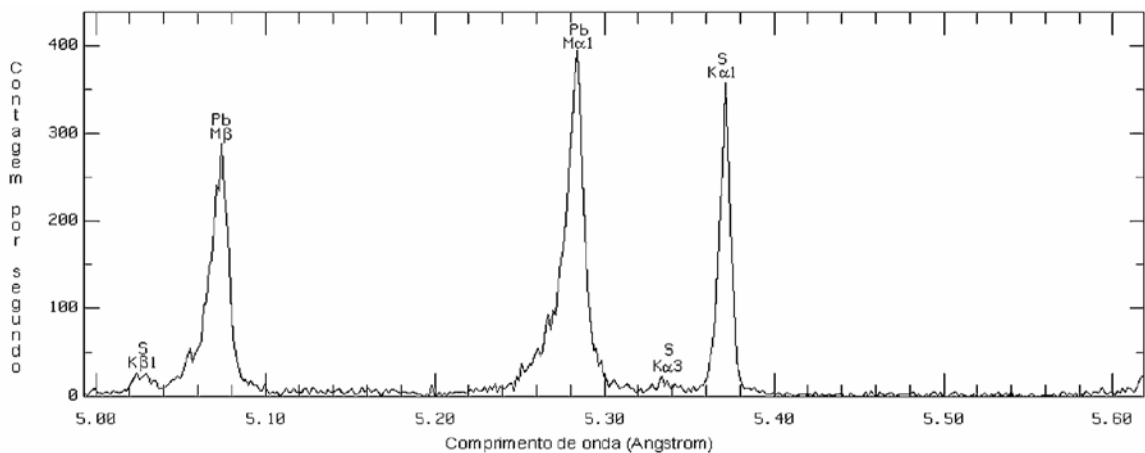
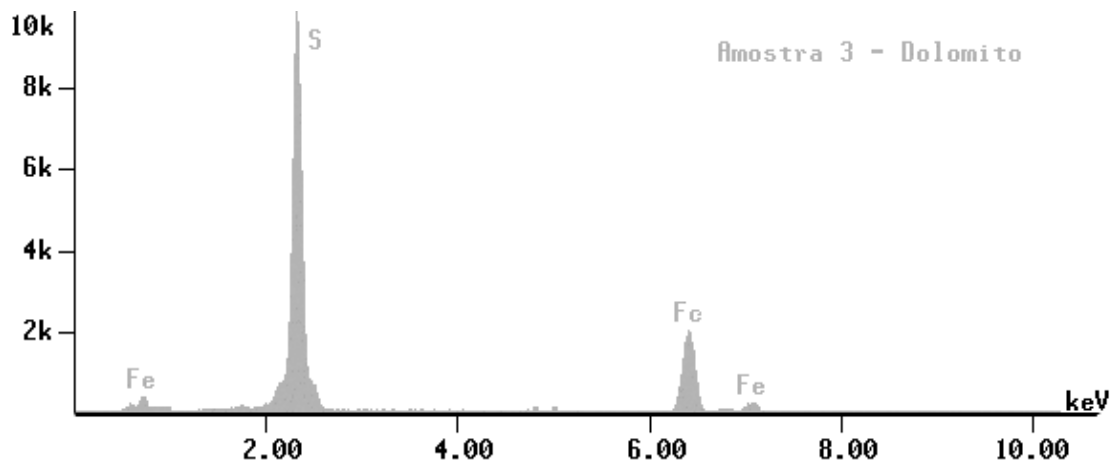
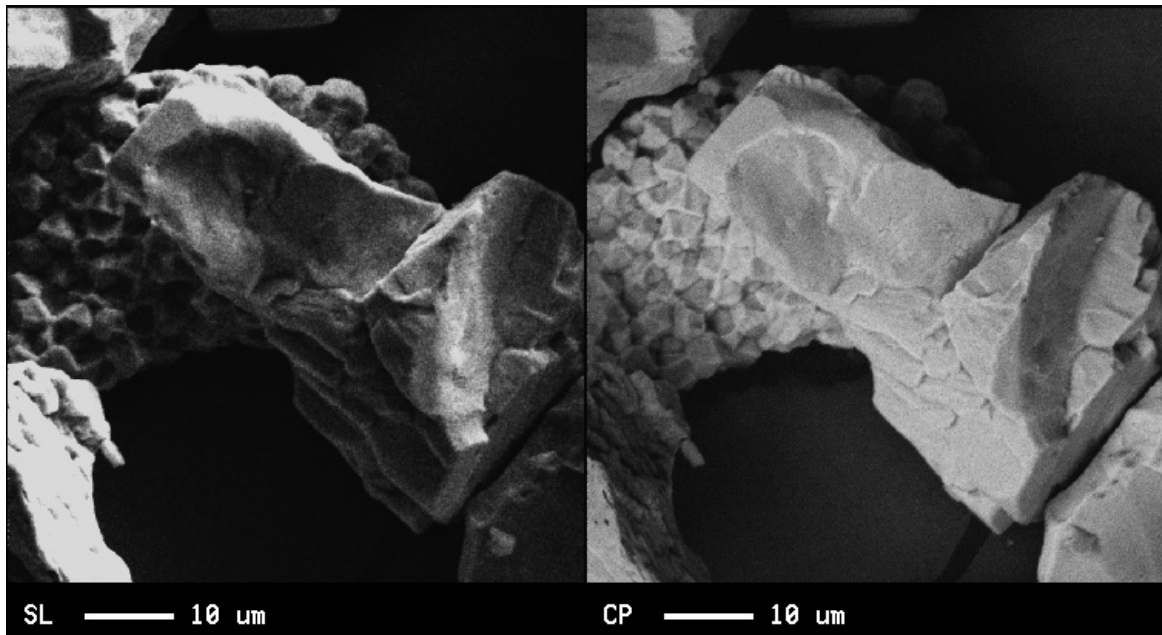


Figura 7 - Fotomicrografia de grânulos fibroidal e maciço de pirita do substrato de dolomito, em contraste normal e usando a técnica de retroespalhamento de elétrons. O espectrograma obtido por EDS não detectou a galena disseminada na pirita, observada apenas quando se analisou o mesmo ponto com espectroscopia com dispersão do comprimento de onda (WDS).

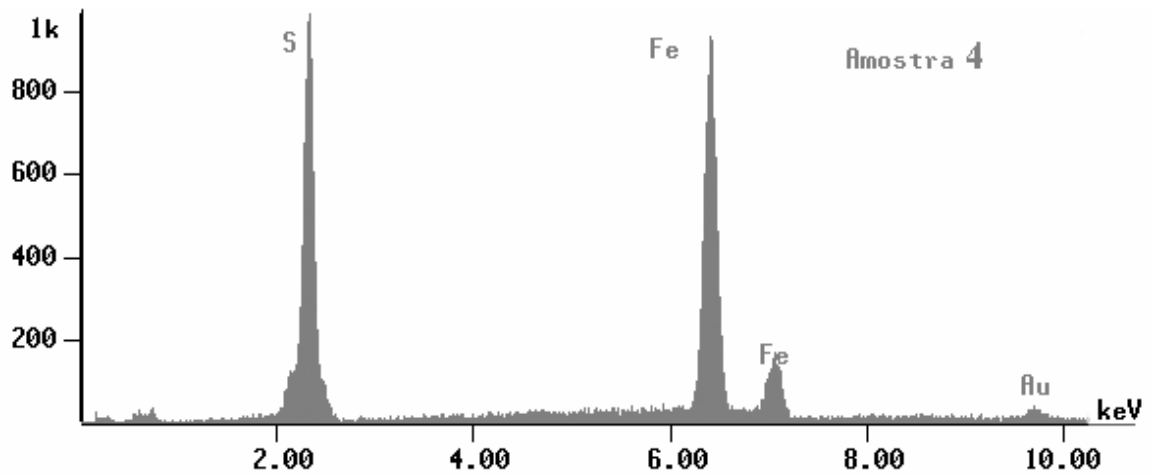
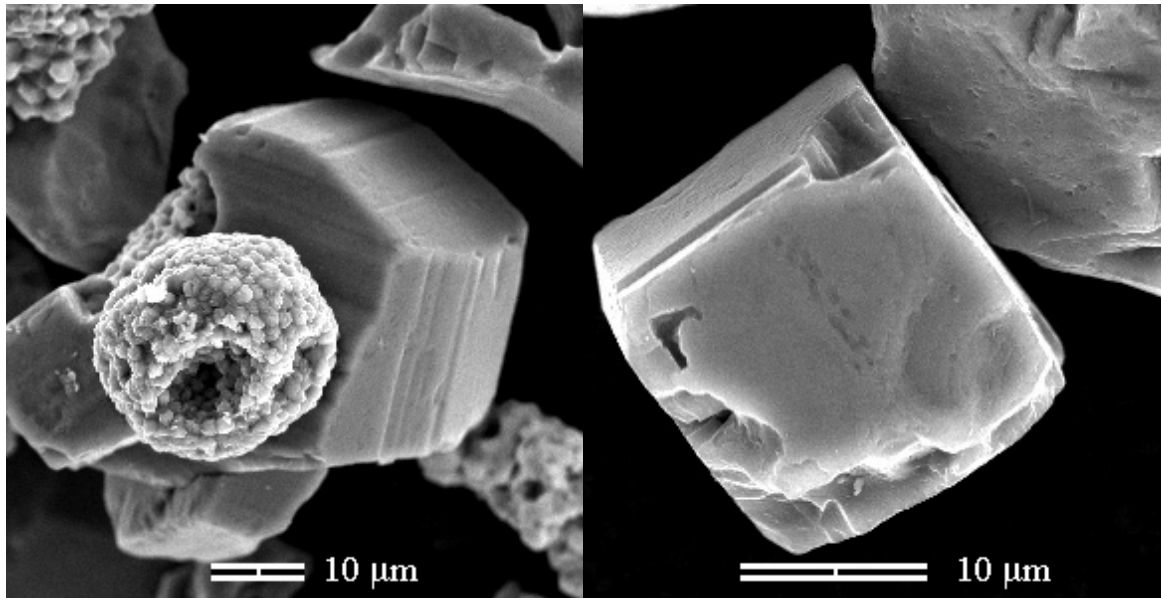


Figura 8 - Fotomicrografia de piratas de formas framboidal, piritoedral, maciça e cúbica e espectrograma analítico da superfície do mineral do substrato de filito.

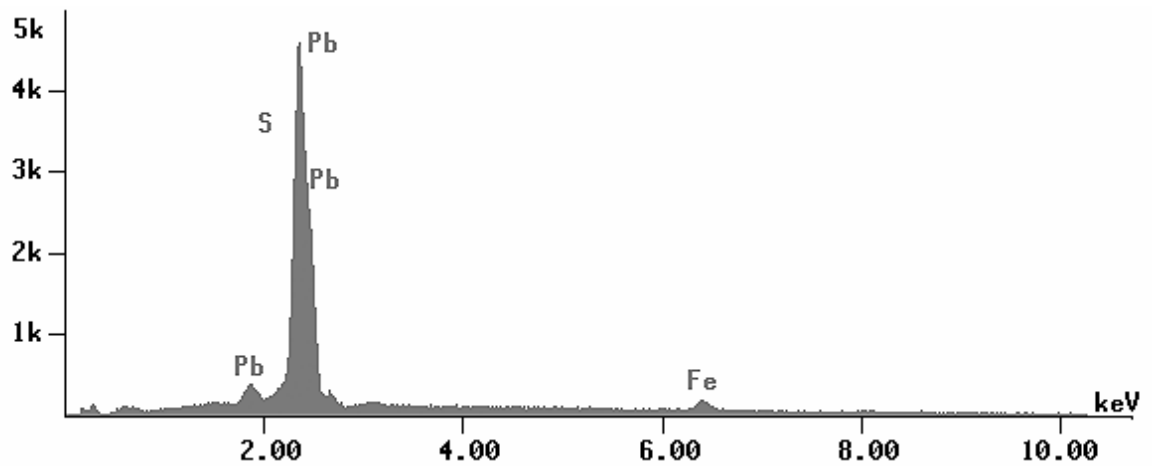
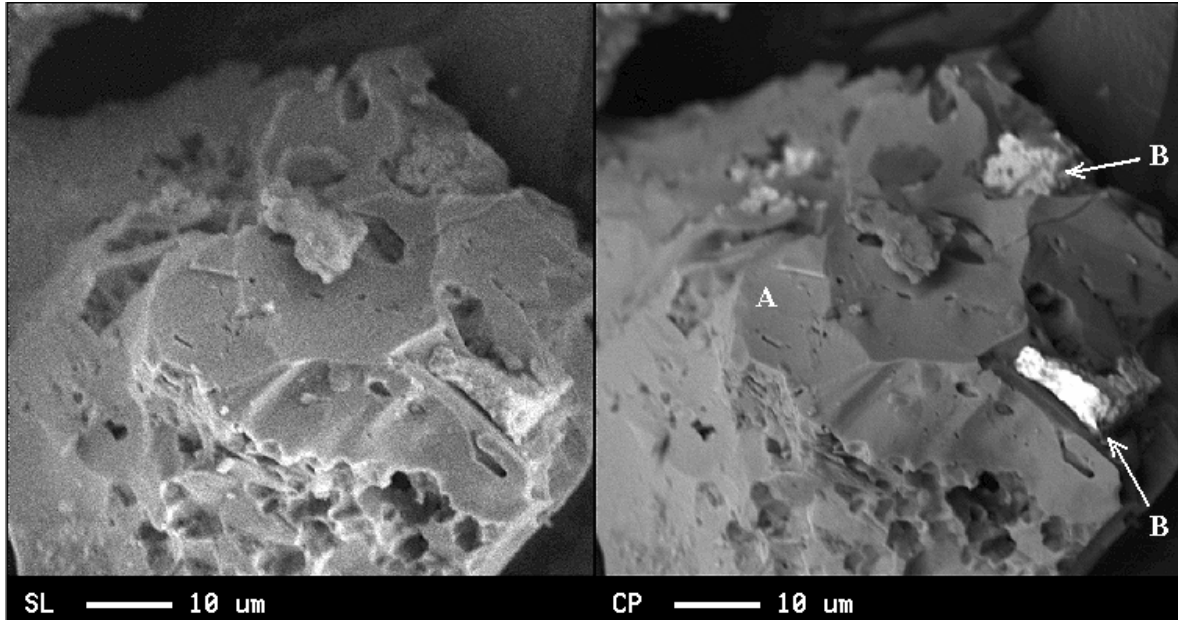


Figura 9 - Fotomicrografia de pirita maciça (A) do substrato de filito, em contraste normal e usando a técnica de retroespalhamento de elétrons realçando incrustações de galena (B) que foram analisadas por EDS.

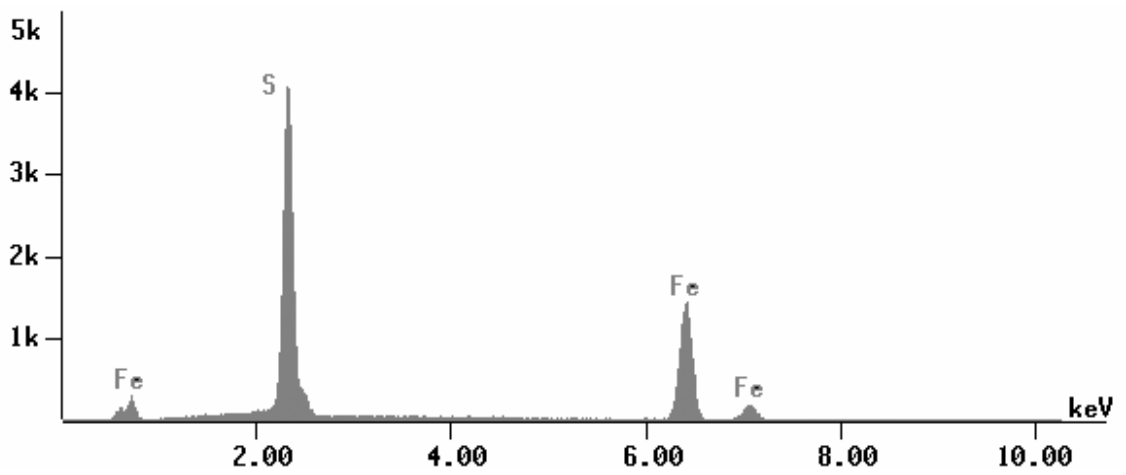
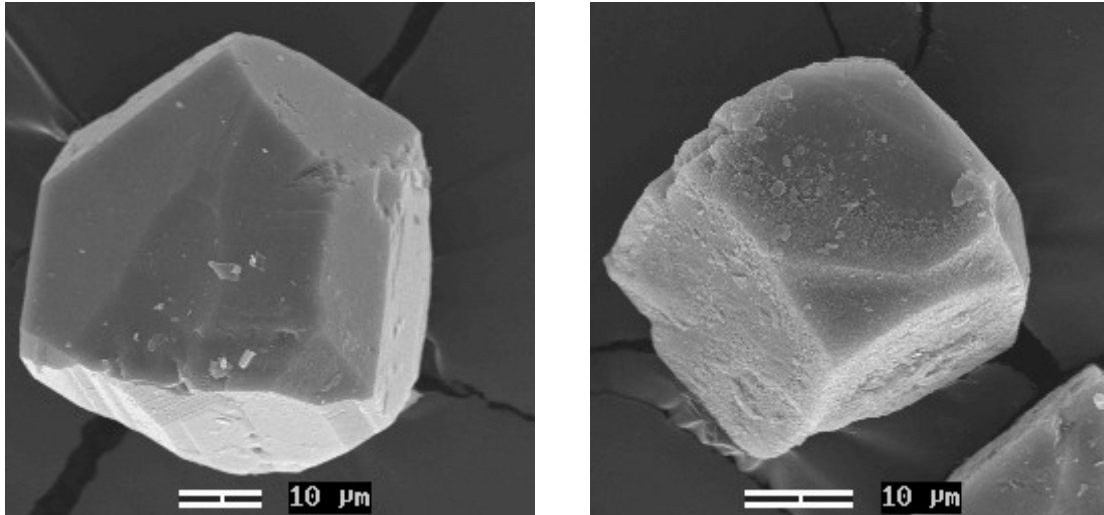


Figura 10 - Fotomicrografia de pirita piritoedral e cúbica bem formadas e espectrograma analítico da superfície do mineral da amostra de substrato de xisto.

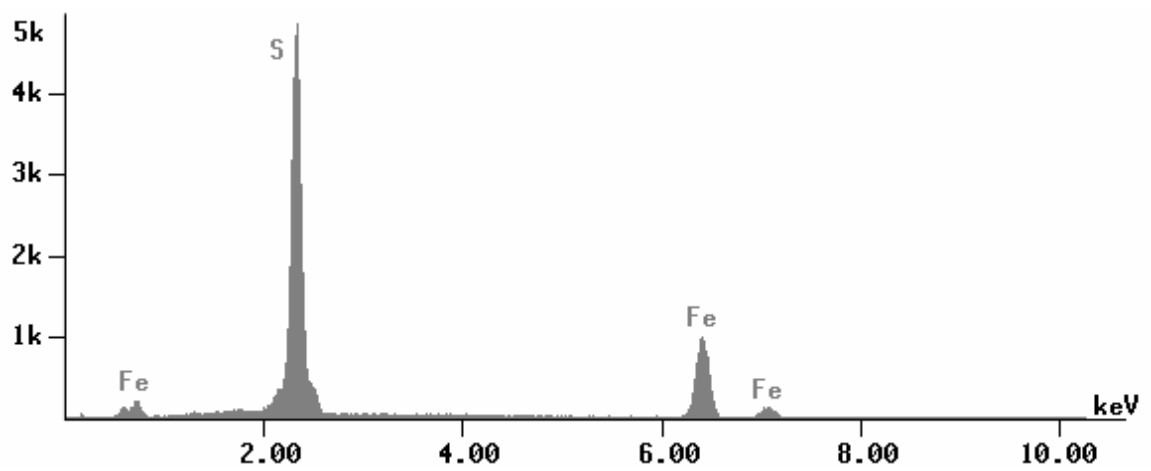
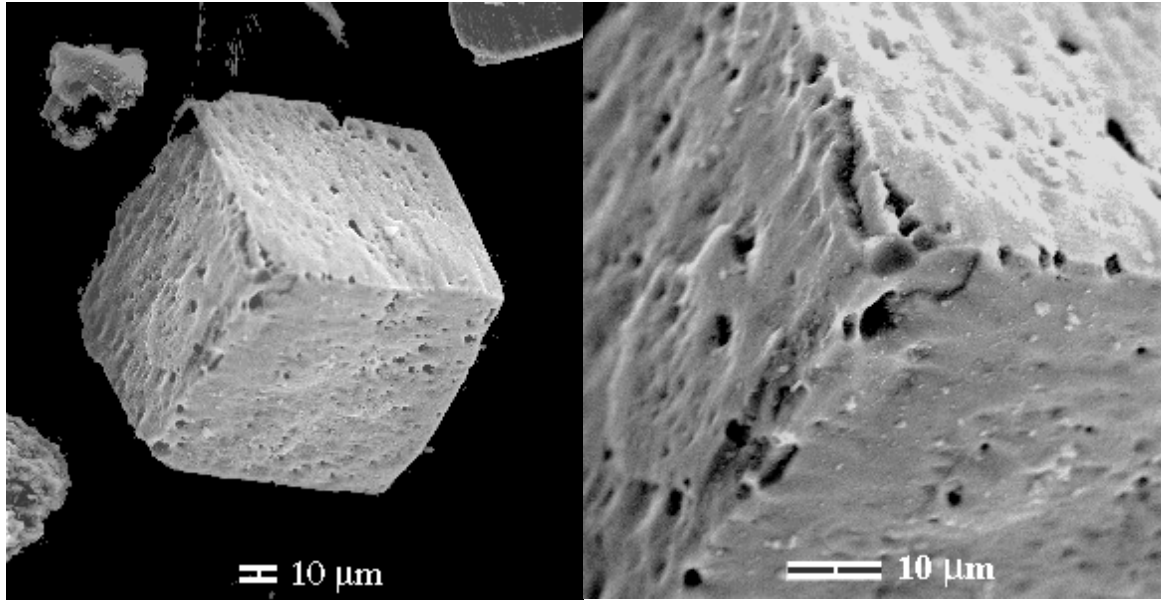


Figura 11 - Fotomicrografia de pirita cúbica bem formada e detalhe de sua superfície e espectrograma analítico da superfície do mineral do substrato de rocha alcalina.

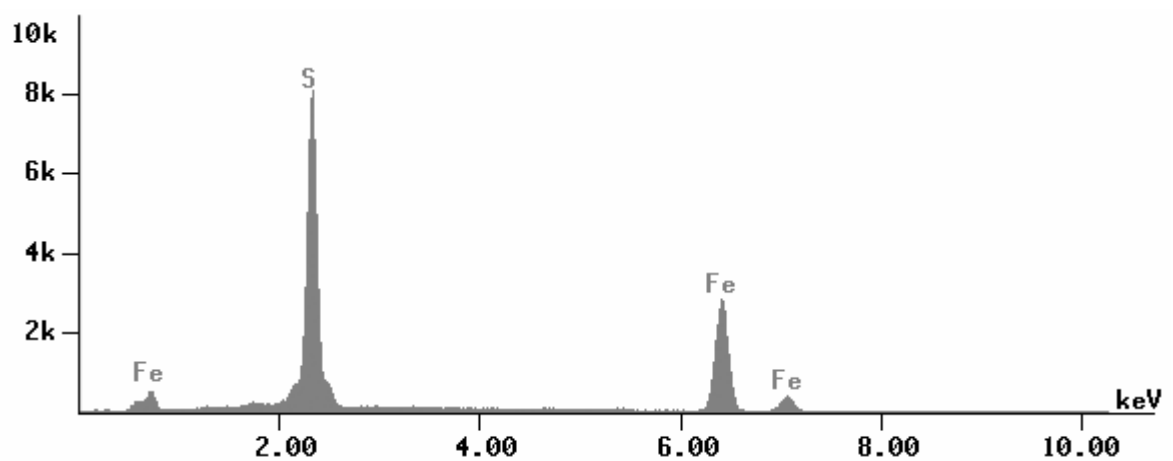
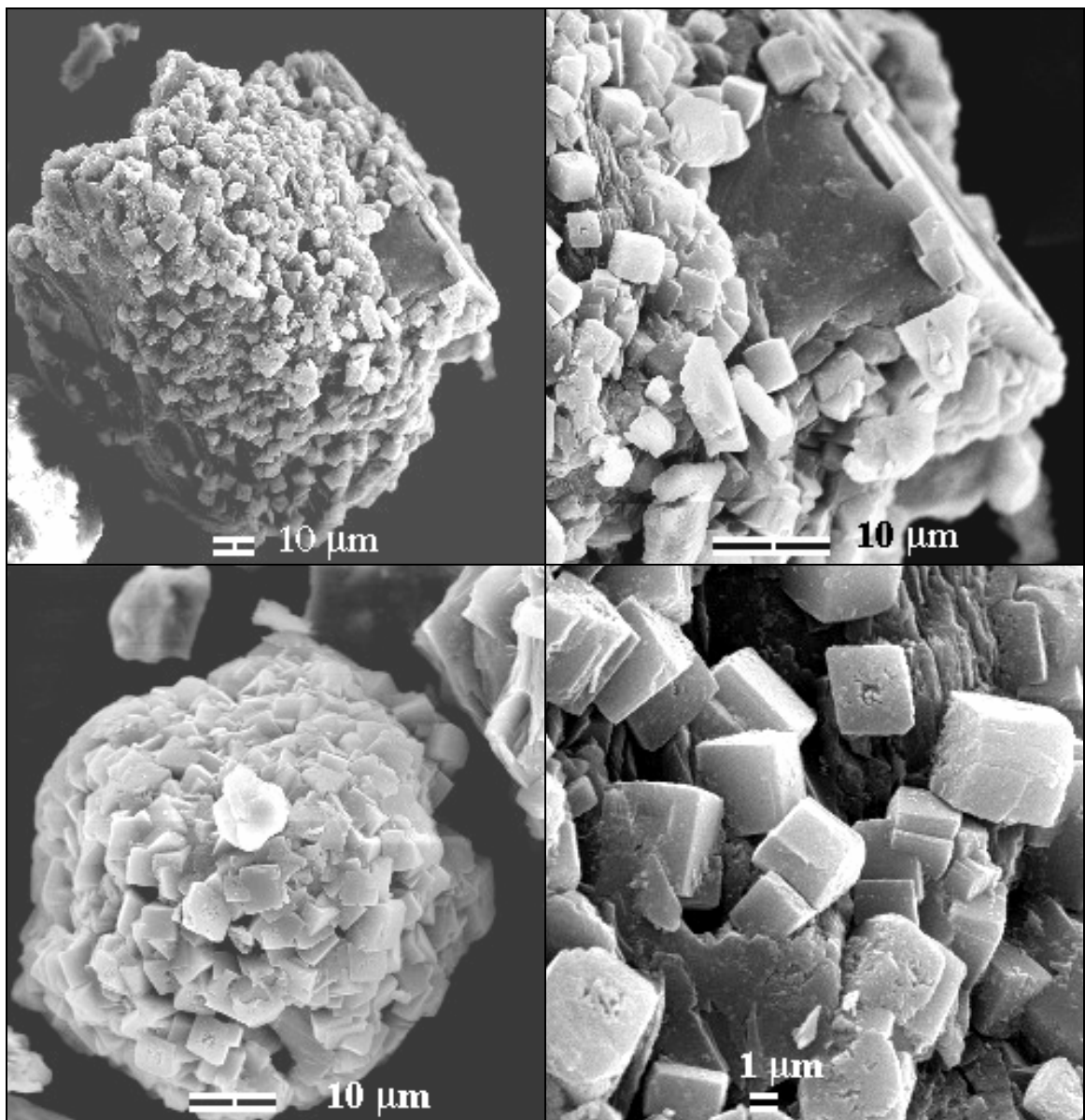


Figura 12 - Fotomicrografia de formas e detalhes da cristalização cúbica de pirita e espectrograma analítico da superfície do mineral do substrato de rocha ultrabásica.

4.3. INTEMPERISMO SIMULADO

4.3.1. EFEITO DE CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS NA PRODUÇÃO DE S-SULFATO

Tomando-se as concentrações acumuladas de sulfato produzido durante o ensaio (Figura 13) como indicativo da taxa de oxidação dos sulfetos, verifica-se a destacada oxidação dos substratos de origem geo-exógena (solo e carvão) e do material vulcano-sedimentar (ultrabásica), principalmente em condições naturais, ou seja, sem a adição de H_2O_2 . Tais resultados não podem ser creditados, exclusivamente, à quantidade de sulfetos presentes, pois o solo apresentou menor teor (Quadro 1), em relação aos substratos das rochas ígneas (alcalina e ultrabásica), por exemplo. Não obstante, em todos estes materiais, conforme apontado no capítulo anterior, é notório, no solo, carvão e ultrabásica, o pequeno tamanho dos cristais de pirita e, conseqüentemente, a maior superfície específica exposta, o que estaria provocando maior oportunidade de interação destes sulfetos com o meio oxidante. Entretanto, deve-se registrar a expectativa de que a presença de piritas de forma maciça, e de maior tamanho, somente se fará sentir após a oxidação daquelas de maior superfície específica, podendo o processo oxidativo se prolongar por longo período, porém sob baixa taxa.

De acordo com a hipótese sugerida acima, a taxa de oxidação nos distintos geomateriais deveria obedecer estritamente uma ordem de tamanho dos cristais de pirita e outros sulfetos presentes. Os resultados obtidos, de fato, indicam ser este um fator predominante na taxa de oxidação. No entanto, pode-se vislumbrar que outros fatores também podem interferir no processo, conforme extensamente discutido na literatura especializada. Note-se, por exemplo, o caso do filito, amostra associada a baixo grau metamórfico, que apresentou baixa taxa de produção de sulfato a despeito da presença de piritas com pequeno tamanho de partículas da forma framboidal. Neste caso, pode-se sugerir que vários outros fatores estariam concorrendo, de maneira interativa, para a baixa taxa de oxidação dos sulfetos. Um deles seria o baixo teor de Fe que, possivelmente, contribui, na forma de Fe^{3+} , para a oxidação do S^{-1} dos sulfetos; outro seria o elevado teor de As, um elemento sabidamente biotóxico, que, neste sentido, poderia inibir a atividade microbiana na oxidação dos sulfetos. Entretanto, deve-se reconhecer a atividade de *Thiobacillus* em ambientes de mineração de metais, como ouro e cobre, como responsáveis pela bio-oxidação de arsenopirita, calcopirita e outros sulfetos GARCIA Jr (1996). Um terceiro fator seria o próprio baixo teor de S-sulfeto e, ou, S-pirítico que determinam uma baixa atividade dos produtos da oxidação dos sulfetos, alguns dos quais que retroalimentam o processo oxidativo. Com exceção

do teor de As, a amostra de solo teria os mesmos fatores que inibem a oxidação dos sulfetos que a amostra de filito, indicando que a maior oxidação da primeira estaria sendo estimulada pelo efeito de menor partícula ou por apresentar mais formas framboidais que a amostra de filito, conforme se pode verificar pelas imagens de microscopia eletrônica apresentadas no item 4.2.4. (Figuras 5, 8 e 9).

Um quarto material se destaca na produção de S-sulfato, o de xisto, que, embora em teores bem mais baixos que o de carvão, do solo e de ultrabásica, apresentou produção crescente de sulfato a uma taxa muito maior do que para o outro substrato metamórfico, o filito. Na Figura 14 pode-se observar, comparativamente, que embora o xisto apresente um forte agente inibidor da oxidação dos sulfetos, principalmente em condições de bio-oxidação, que é o carbonato, isto não foi suficiente para sobrepor aos efeitos estimuladores. A partir dos dados pode-se sugerir que a presença de pirrotita, mais facilmente oxidável que a pirita (DOLD, 2000), na amostra de xisto estaria facilitando a oxidação; no entanto, as curvas que demonstram a oxidação em níveis maiores de H₂O₂ (Figura 15) apresentaram declividade muito semelhantes, como será discutido mais adiante. Uma maneira de verificar a evolução da oxidação preferencial de pirrotita seria a medida da saturação de magnetização durante o processo oxidativo.

As presenças marcantes de marcassita, nas amostras de solo e carvão, e de pirrotita, nas amostras de xisto e ultrabásica, conforme indicado pela espectroscopia Mössbauer (Quadro 5, Figura 4G e 4I), também podem ser usadas para explicar a maior taxa de oxidação de sulfetos nesses materiais em relação aos demais. A oxidação preferencial de pirrotita e marcassita, em relação à pirita, é fato documentado na literatura especializada (INGRI, 1996).

Da discussão anterior fica evidente que o tamanho dos cristais dos sulfetos é o fator mais importante para determinar a taxa de oxidação. Isto está de acordo com os resultados obtidos por vários autores (EVANGELOU, 1995; CARUCCIO e GEIDEL, 1996; DOLD, 2000). Não obstante, parece oportuno traçar um paralelo entre a taxa de oxidação dos sulfetos, o tamanho e suas condições de cristalização com a formação das rochas nos diferentes ambientes geológicos estudados. Conforme discutido anteriormente no tópico referente à observação dos sulfetos por microscopia eletrônica de varredura, há uma tendência de aumento do tamanho dos cristais no sentido sedimentar- metamórfico-ígneo. Esta seqüência se aproxima daquela observada na produção de S-sulfato (Figura 13-A), onde se destaca o carvão e o solo metamórfico, nos quais se observou a presença de cristais de pirita de 3 e 5 µm. O material que sucede a estes é o de rocha ultrabásica onde a alta produção de S-sulfato seria também atribuída

ao pequeno diâmetro (3 μm) dos cristais de pirita. Esse comportamento semelhante ao dos materiais geo-exógenos poderia ser atribuído a uma herança da fase sedimentar do processo de formação dos depósitos mineralizados desta rocha, conforme apresentado no item referente à caracterização dos sítios de amostragem. O xisto, metamórfica de grau mais elevado, se apresenta como o seguinte na produção de S-sulfato, apesar de conter cristais maiores de sulfetos (50 μm), coerente com sua gênese, a presença de altos teores de pirrotita estaria facilitando o processo oxidativo. Já o filito, metamórfica de baixo grau, apesar de conter formas framboidais (25 μm) compostas por pequenos octaedros de cerca de 2 μm , apresentou uma baixa produção de S-sulfato, talvez pelo fato de que estes pequenos cristais sejam pouco representativos na amostra, uma vez que outras formas e tamanhos maiores de pirita foram identificados (Figuras 8 e 9). Amostra de rocha alcalina e a pirita se agrupam ao filito na produção de sulfato, sendo que estes dois primeiros são os que maiores cristais apresentaram. Por fim, o dolomito é o que apresenta menor produção de S-sulfato, provavelmente mais pela presença de carbonato do que pelo maior tamanho dos cristais de estrutura maciça (50 μm) que, apesar de ser considerado um material sedimentar, apresentam este crescimento dos cristais devido à migração dos fluidos nos poros do dolarenito e clastos dolomíticos, durante a diagênese tardia, conforme discutido anteriormente.

Há nestes resultados, sugestões claras de que a taxa de oxidação dos sulfetos pode ser relacionada com a classe da rocha em que se hospedam, com o tamanho e a forma dos cristais dos sulfetos e com fatores que afetem a atividade bio-oxidativa. Entretanto, parece também ser de extrema importância a presença, e a quantidade, de carbonatos e de sulfetos mais facilmente oxidáveis, a maficidade do material e até mesmo ocorrência de alteração da esperada ordem de tamanho dos cristais de sulfetos em função de detalhes de sua gênese.

A amostra de dolomito apresentou a menor oxidação de sulfeto, não chegando a oxidar 5% do sulfeto total da amostra (Figura 13-B).

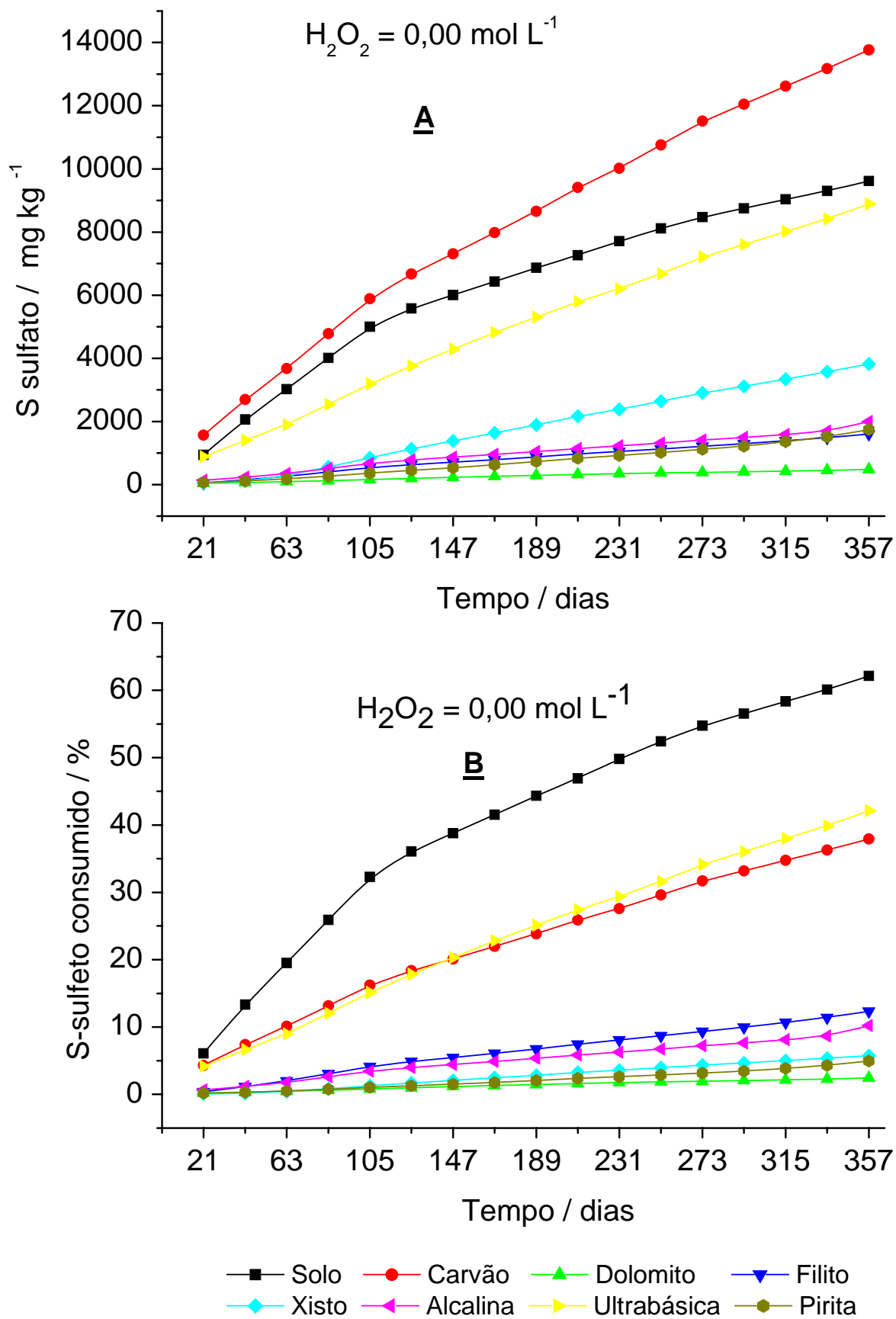


Figura 13 - Teor de S-sulfato produzido (A) e percentual do S-sulfeto consumido (B) na oxidação de oito geomateriais, na dose de $0,00 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 .

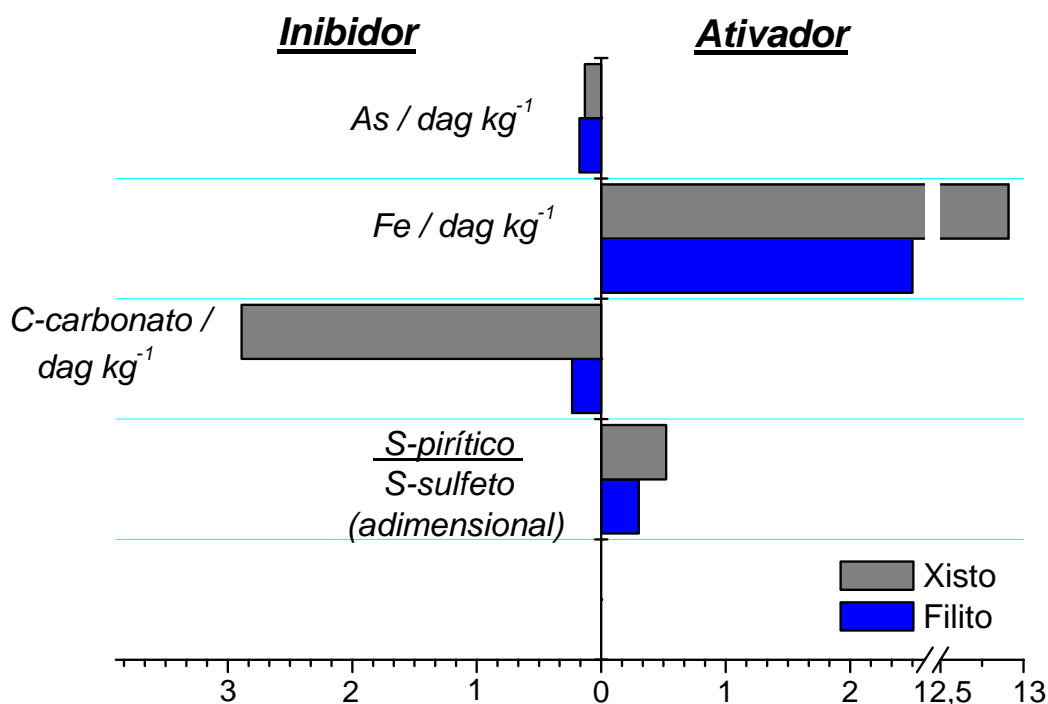


Figura 14 - Fatores inibidores e estimuladores da oxidação de sulfetos nas amostras de filito e xisto.

Além do tamanho dos cristais de pirita no Dolomito, deve-se considerar que os carbonatos podem funcionar como inibidores da oxidação dos sulfetos. Isto pode ser atribuído ao elevado teor de carbonatos de Ca e Mg que condicionam o pH elevado de tal modo a reduzir sobremaneira a atividade oxidativa de *Thiobacillus* (POISSANT e CARUCCIO, 1986), além de precipitar o já baixo conteúdo de Fe^{3+} do sistema. Embora existam relatos de que o carbonato possa estimular a cinética de oxidação da pirita pela formação de complexos de $Fe(II)-CO_3$ na superfície da pirita (EVANGELOU e ZHANG, 1995; SOARES e MELLO, 1997), vários outros autores, tradicionalmente, mostram o contrário. Há evidências de que a encapsulação dos cristais de pirita por óxidos de ferro pode ocorrer em meio tamponado com respeito ao pH (SETA e EVANGELOU, 1996). Recentemente RIBEIRO Jr et al. (2002) demonstraram este fenômeno em meio tamponado com carbonatos para piritas de maior tamanho. Assim sendo, pode-se supor que o tamanho grande dos cristais na amostra de dolomito pode ter facilitado a precipitação do ferro oxidado imediatamente sobre a superfície da pirita.

As amostras de filito, alcalina e pirita apresentaram comportamento e teores de S-sulfato produzido semelhantemente baixos, não alcançando 2000 mg kg^{-1} no final do período de 357 dias, correspondendo a menos de 10% do S-sulfeto de cada amostra.

Apenas as amostras de solo e de carvão demonstraram tendência a uma estabilização do processo oxidativo durante o período considerado. Os demais materiais esboçaram comportamento linear crescente de produção de S-sulfato.

4.3.2. EFEITO DE DOSES DE H₂O₂ NA PRODUÇÃO DE S-SULFATO

Examinando as Figuras 15 e 16, pode-se avaliar, para cada amostra, o efeito das 4 doses de H₂O₂ na cinética de oxidação dos sulfetos presentes, por meio das curvas de produção de S-sulfato. De modo geral, a quantidade de S-sulfato produzido é diretamente proporcional ao aumento das doses de H₂O₂ aplicadas. Exceção se faz nas amostras de solo, carvão e de rocha alcalina em que a dose de 0,074 mg L⁻¹ de H₂O₂, a partir de 200 a 250 dias, apresenta valores de S-sulfato acumulados maiores do que aqueles produzidos pela dose imediatamente maior, de 0,147 mg L⁻¹. Este efeito já foi registrado por RIBEIRO Jr. et al. (2002) em estudos de microencapsulação de piratas de rejeito de carvão.

Na dose imediatamente superior de H₂O₂ (0,074 mol L⁻¹), a amostra de rejeito de carvão já começa a demonstrar sinais de estabilização do processo oxidativo no final do período experimental, expondo níveis de S de aproximadamente o dobro em relação à ausência de H₂O₂. No entanto, o valor máximo acumulado não ultrapassa a 60 % do S-pirítico.

O solo já estabiliza em torno de 10.000 mg kg⁻¹ correspondentes a 75 % do S-pirítico, pouco variando nas outras doses maiores de H₂O₂. Isto indica que existem formas de pirita que tendem a se oxidar muito lentamente ou que, mais provavelmente, toda a pirita foi consumida e o método de avaliação do S-sulfeto, extraído por água régia (CORRÊA, 2000), superestimou o seu valor. Ao final do experimento, isto pode ser facilmente verificado com uma análise mineralógica do material residual.

A amostra de ultrabásica que, na segunda dose de H₂O₂, apresenta o comportamento muito próximo ao da amostra de solo, estabiliza a oxidação em torno de 50% do S-sulfeto mantido nas outras doses maiores de H₂O₂. A coincidência de comportamento entre estes dois materiais sugere que o pequeno tamanho com que as partículas de pirita cristalizaram foi determinante na velocidade de oxidação dos sulfetos das duas amostras, mesmo que a amostra de ultrabásica apresente pirrotita, maior teor de Fe e carbonato (dolomita) a influenciar esta oxidação. Conforme já discutido anteriormente, a presença de minerais mais facilmente alteráveis nesta rocha (ferromagnesianos), provavelmente deve ter, também, contribuído para a taxa de oxidação relativamente rápida dos sulfetos.

O substrato de rocha alcalina e a amostra de pirita tiveram um aumento na produção de S-sulfato em relação às amostras de xisto, filito e dolomito, ao passo que a de xisto não alterou e a de filito apresentou um pequeno aumento em relação à dose 0,00 mol L⁻¹ de H₂O₂.

Nas doses maiores de H_2O_2 , a mesma seqüência de velocidade de oxidação se manteve com um perfil de produção de S-sulfato na seguinte ordem das amostras dos substratos: amostra de carvão > ultrabásica \geq solo >pirita > alcalina > filito > xisto > dolomito.

Os dois materiais, rocha alcalina e pirita, apresentam a particularidade de ter Fe predominantemente na forma de sulfeto, especialmente pirita, e por apresentarem cristais grandes e bem formados, na forma cúbica (na alcalina) e pirotóédrica (na pirita). Se a atividade biológica não foi eficiente o suficiente para oxidar estes materiais, na ausência de H_2O_2 , bem provavelmente concentrações mais elevadas foram necessárias para que fosse colocado mais Fe^{3+} na solução e potencializasse a oxidação em doses mais elevadas de H_2O_2 . Este efeito foi mais proeminente na amostra de pirita (Figura 15).

Sob efeito das doses mais elevadas de H_2O_2 (0,147 e 0,221 mol L^{-1}), os diferentes materiais utilizados apenas pouco diferiram quanto à intensidade com que evoluiu a oxidação sem, no entanto, alterar a ordem de velocidade (Figura 15). Útil se faz esta observação por indicar que existe um limite de dose de oxidante acima da qual seu efeito não se manifesta como fonte de variação experimental, norteador a condução de pesquisas futuras.

A amostra de solo chegou a oxidar 70 a 80% do sulfeto na presença de H_2O_2 . Na dose zero, em equilíbrio com a atmosfera, esta amostra oxidou cerca de 63% do seu sulfeto; entretanto, não apresentou um patamar tão definido de estabilização do processo oxidativo quanto para as doses maiores de H_2O_2 .

O rejeito de carvão respondeu de maneira semelhante ao solo tiomórfico em relação às doses de H_2O_2 , embora com maiores teores de S-sulfato em todas as doses. Observa-se, ainda, que doses de H_2O_2 a partir de 0,074 mg L^{-1} , produzem aumentos consideráveis na declividade das retas que caracterizam a fase mais ativa do processo oxidativo. Este efeito pronunciado da presença de H_2O_2 se apresenta nas amostras de filito e mais ainda nas amostras de rocha alcalina e da pirita.

A amostra de dolomito foi a que menos oxidou, esboçando saturação tênue da oxidação por um longo período do tempo do experimento, o que é demonstrado pela pequena redução da declividade das curvas. Esta amostra apresenta um elevado teor de carbonatos de magnésio que tampona o pH em valores elevados, provavelmente precipitando óxidos de Fe imediatamente após a liberação do Fe da estrutura do sulfeto. Isto promove o fenômeno de microencapsulação dos sulfetos, testado em trabalhos de HUANG e EVANGELOU (1994), de forma que são necessárias doses maiores de H_2O_2 para romper a proteção antioxidativa feita pelos óxidos precipitados em torno das partículas dos

sulfetos. Na ausência de H_2O_2 o processo oxidativo desta amostra parece ser atribuído à ação bacteriana em microssítios onde estão os grãos de pirita, já que a curva apresenta uma fase inicial exponencial ("lag") seguida de uma fase logarítmica ("log") mas que não chega a estabilizar, mesmo em maiores doses de oxidante.

Na amostra de filito, o efeito da H_2O_2 se faz notar com grande expressão, talvez devido à rápida oxidação dos sulfetos framboidais, mais oxidáveis, logo na primeira adição de H_2O_2 . Este efeito destacado do oxidante também é notável na rocha alcalina, talvez pela reduzida presença de Fe na amostra.

No xisto, as curvas de S-sulfato acumulado são quase paralelas, demonstrando o pequeno efeito de doses de H_2O_2 . Embora esta amostra apresente pirrotita e um elevado teor de Fe, o carbonato presente propicia pH elevado o suficiente para que a oxidação se processe apenas nos microssítios ácidos próximos dos grânulos de sulfeto.

A amostra de rocha alcalina quando submetida à oxidação natural, na dose zero de H_2O_2 , apresenta uma evolução da oxidação muito menor do que na presença de qualquer dose de H_2O_2 . Um fator preponderante neste comportamento parece ser o baixo teor de Fe da amostra que, se presente, potencializaria o processo oxidativo do sulfeto.

A amostra vulcano-sedimentar, designada por rocha ultrabásica, apresenta aumento linear de S-sulfato acumulado, entretanto nas doses maiores de oxidante, por volta de 170 a 200 dias de experimentação, começa a apresentar diminuição no coeficiente angular, dando mostra de tendência à paralisação do processo oxidativo. Esta amostra apresenta uma oxidação rápida dos sulfetos que pode ser atribuída ao pequeno tamanho dos cristais e ao elevado teor de ferro dos minerais passíveis de hidrólise no meio ácido produzido pela oxidação dos sulfetos, os quais se oxidam em uma velocidade que sobrepõe à de dissolução dos carbonatos presentes na amostra.

A amostra de pirita, contendo 7% de pirita em uma matriz de quartzo hialino, apresenta comportamento esperado, com aumento da taxa de oxidação com o aumento das doses de H_2O_2 . Não obstante, a diferença entre ausência e presença de H_2O_2 parece ser muito mais pronunciada do que as diferenças das doses entre si.

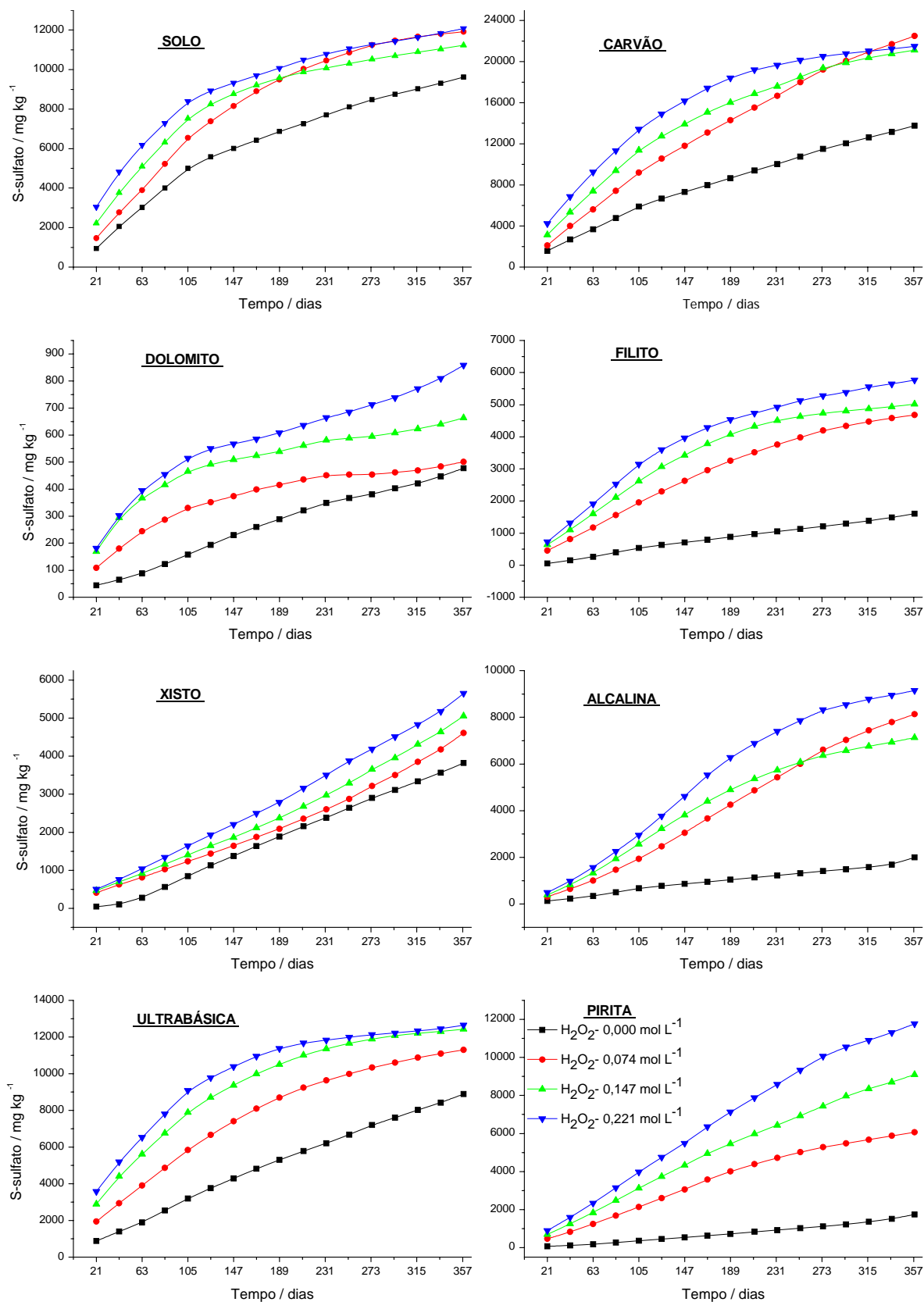


Figura 15 - Teores de S-sulfato produzidos na oxidação de oito geomateriais na presença de quatro doses de H₂O₂.

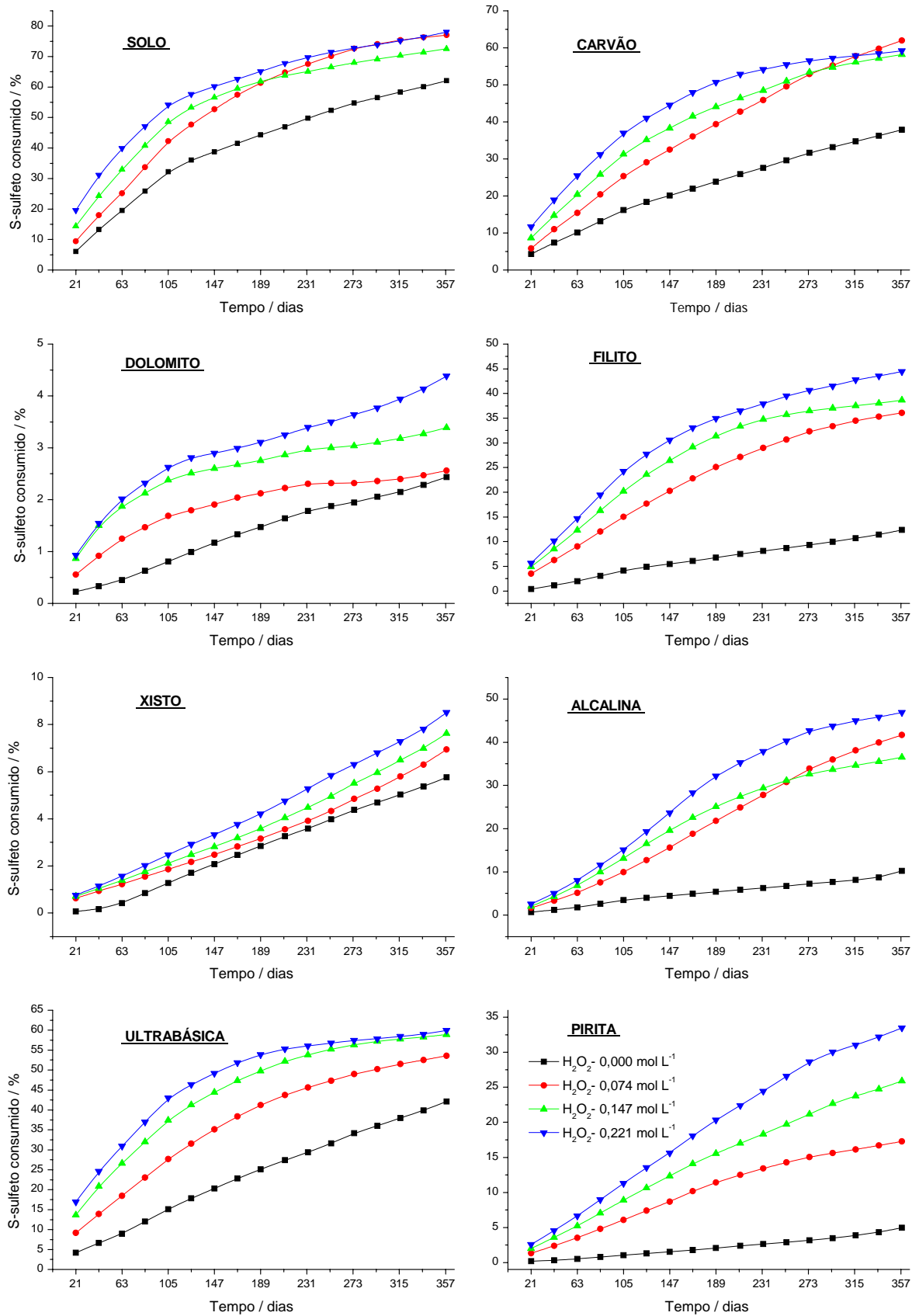


Figura 16 - Percentual de S-sulfeto consumido (B) na oxidação de oito geomateriais na presença de quatro doses de H_2O_2

Analisando o percentual máximo acumulado de S-sulfeto que foi consumido (Figura 17) pode-se distinguir dois grupos de materiais: (1) um grupo que não apresenta carbonato na amostra ou cuja presença não foi efetiva para inibir o processo oxidativo dos sulfetos, e (2) outro grupo onde a presença de carbonatos foi efetivamente inibidor da oxidação dos sulfetos. No primeiro grupo estão o solo, o carvão, a ultrabásica, a alcalina e o filito, e no segundo grupo estão o xisto e o dolomito. No primeiro grupo, apenas o material ultrabásico apresentou carbonato em sua mineralogia e um valor de PA-PN negativo, no entanto cerca de 42% de seu sulfeto foi oxidado na dose zero de H_2O_2 chegando a 60% na dose maior.

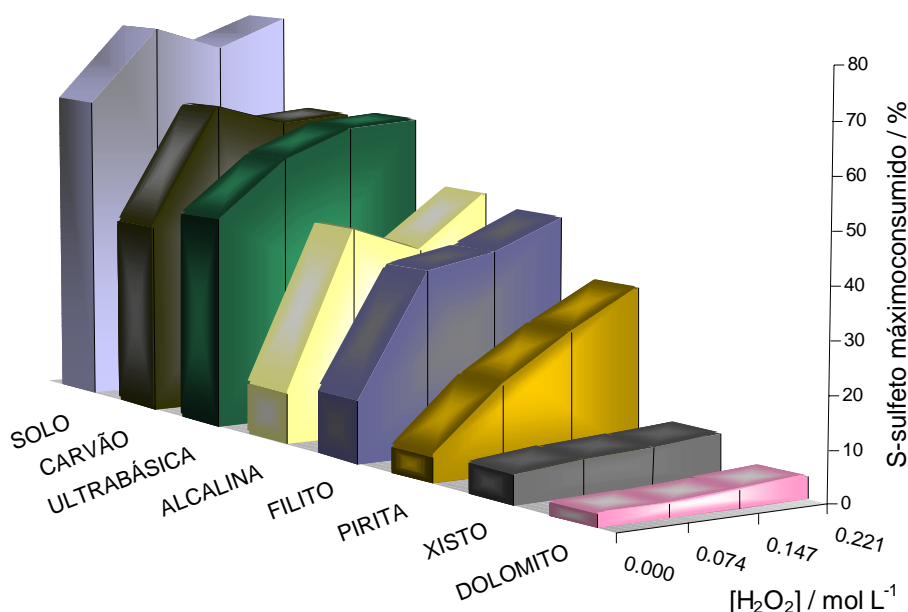


Figura 17 - Valores máximos do percentual de S-sulfeto consumido em cada amostra nas quatro doses de H_2O_2 (0,000; 0,074; 0,147 e 0,221 mol L⁻¹), em 357 dias.

4.3.3. EFEITO DE $CaCO_3$ NA PRODUÇÃO DE S-SULFATO

Às amostras dos materiais que apresentaram PA-PN negativo, foram adicionadas doses de $CaCO_3$ (sal p.a.) suficientes à neutralização de 50% de toda a acidez possível de ser gerada pela oxidação do S-pirítico, determinada pelo método de O'SHAY et al. (1990). A dose de 50% já foi considerada como a dose de máximo efeito nos experimentos de drenagem ácida conduzidos por SOARES (1998) e CORRÊA (2000) em materiais semelhantes aos que aqui foram utilizados. Deve-se salientar, no entanto, que estes experimentos foram conduzidos por períodos relativamente curtos (2 e 5,5 meses, respectivamente), diferentemente do presente experimento que se estendeu por um ano.

Analisando a Figura 18, observa-se que o efeito de inibição da oxidação promovida pela adição de $CaCO_3$ só se faz notar nas amostras que apresentaram oxidação rápida mesmo

em dose zero de H_2O_2 , no solo e no carvão. Nas demais amostras, o carbonato não teve efeito sobre a taxa de oxidação dos sulfetos na ausência de H_2O_2 . Somente na presença de H_2O_2 é que a adição de carbonato inibiu a velocidade de oxidação dos sulfetos.

Na amostra de solo, pode-se notar o pequeno efeito de $CaCO_3$ em todas as doses de H_2O_2 . Apenas na dose zero é que o carbonato sugere uma redução na velocidade de oxidação. Nas doses 0,074 e 0,221 mol L^{-1} o $CaCO_3$ acelerou o processo oxidativo. A inibição da oxidação pelo carbonato é marcante, na amostra de carvão, em todas as doses de H_2O_2 . Porém este efeito é contraposto pelo do oxidante proporcionalmente à dose de H_2O_2 utilizado, não chegando a favorecer a oxidação como na amostra de solo.

O filito não apresentou, na dose zero de oxidante, efeito de carbonato, sendo a oxidação com carbonato tão baixa quanto sem o mesmo. Com a ativação da oxidação promovida pelas doses maiores de H_2O_2 , é notado o efeito inibidor da oxidação dos sulfetos promovida pela adição de carbonato à amostra. Na amostra de rocha alcalina a baixa taxa de oxidação na dose zero de H_2O_2 não foi alterada pela adição de carbonato. No entanto, é destacável o efeito do $CaCO_3$ inibindo a oxidação nas doses maiores de oxidante.

O favorecimento da oxidação produzida pelo carbonato foi apontado por EVANGELOU e ZHANG (1995) como sendo devido à formação de complexos $Fe(II)-CO_3$ na superfície da pirita, significando que, se por um lado a adição de carbonato é um eficiente neutralizante da acidez na drenagem ácida, por outro pode, também, acelerar a cinética de oxidação da pirita (MELLO e ABRAHÃO, 1998; DOLD, 2000). Neste sentido, a contribuição do presente trabalho é de demonstrar que este efeito inibitório parece depender da velocidade de oxidação e do tamanho dos cristais dos sulfetos. Nas amostras com oxidação rápida, por apresentarem cristais pequenos de pirita, o efeito inibidor do carbonato é evidente na ausência de H_2O_2 , mas tende a desaparecer na presença de H_2O_2 ; talvez por efeito de borbulhamento como sugerido por RIBEIRO Jr. et al. (2002). Por outro lado, nas amostras que apresentam cristais grandes de pirita, o efeito inibidor do carbonato se faz sentir apenas na presença de H_2O_2 . Este efeito parece ser tão mais pronunciado quanto maior a dose de H_2O_2 e quanto maior o tamanho dos cristais de pirita, sendo desprezível na ausência do oxidante.

Esses resultados parecem corroborar, até certo ponto, aqueles obtidos por RIBEIRO Jr. et al. (2002) os quais observaram encapsulação de piritas de granulometrias mais grosseiras. Por outro lado, deixa evidente que o fenômeno pode ocorrer também em cristais pequenos de pirita desde que a taxa de oxidação não seja muito rápida. Neste sentido, a técnica de microencapsulação proposta por EVANGELOU e HUANG (1993) pode ser considerada como sendo uma das medidas mitigadoras da drenagem ácida, a partir do momento em que se ajustem precisamente as condições de taxa de oxidação em que esta seja efetiva.

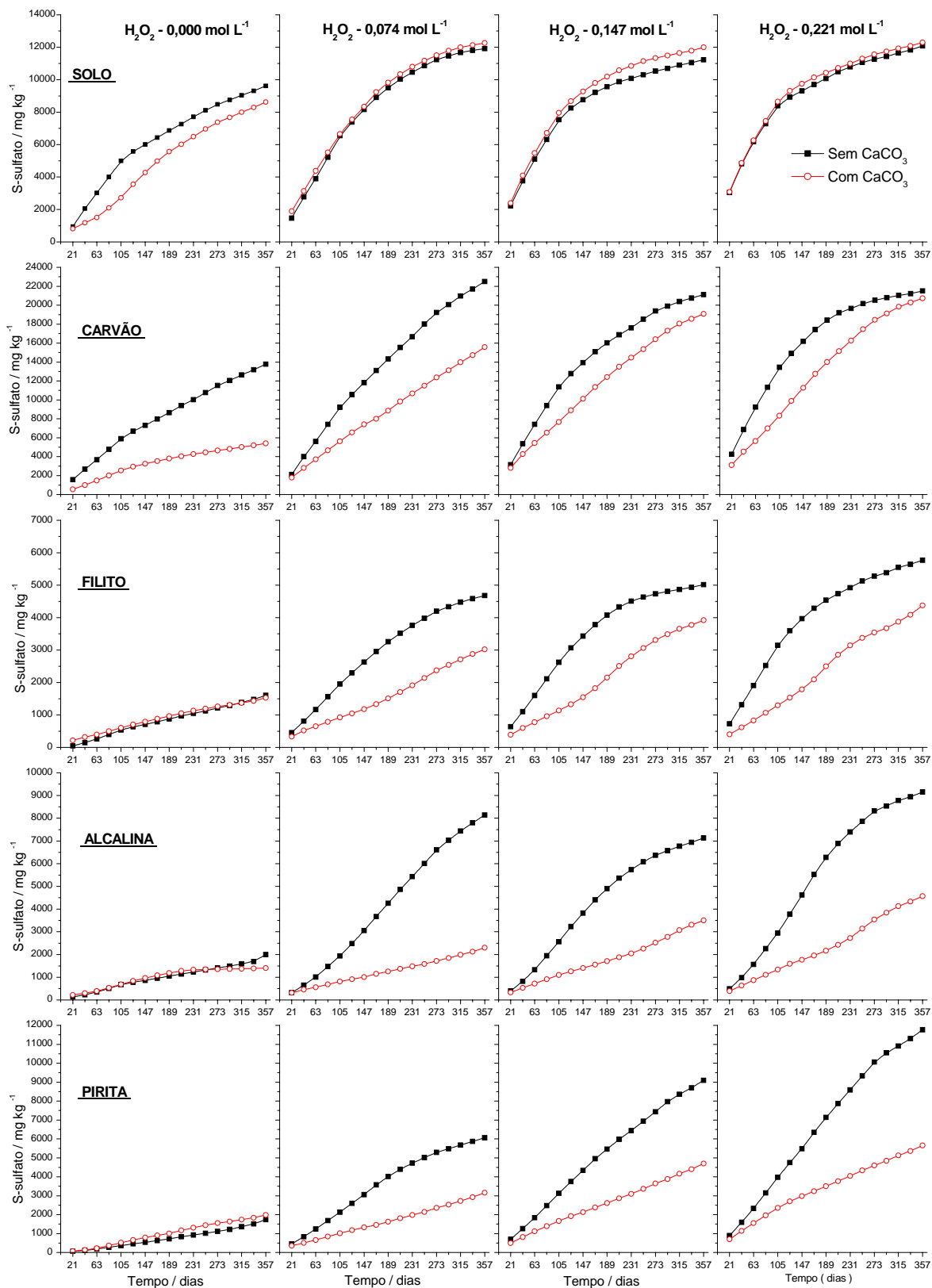


Figura 18 - Teores comparativos de S-sulfato produzido na oxidação de cinco geomateriais sulfetados que não apresentam carbonatos suficientes para a neutralização do potencial de acidificação.

4.3.4. PRODUÇÃO DE ACIDEZ PELO EFEITO DAS CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS

Os valores de acidez acumulados refletem comportamento semelhante ao avaliado na produção de S-sulfato, durante o período experimental da oxidação de oito geo-materiais, nas quatro doses de oxidante utilizadas. Isto vem reforçar a possibilidade de se avaliar a produção de acidez gerada pela oxidação de sulfetos, através da medida de S-sulfato produzido, o que ficou bem facilitado com a dosagem de S por ICP, pois as curvas de calibração, para os comprimentos de onda utilizados, se apresentaram com ótima linearidade desde baixas concentrações até 500 mg L⁻¹. Reunindo duas medidas fáceis de serem obtidas, como o pH e S-sulfato, pode-se obter um modelo preditivo dos valores de acidez relacionados ao processo. Para a obtenção deste modelo baseou-se nas médias dos valores apresentados pelas amostras que produziram acidez (Figura 19).

É destacável a evolução de acidez apresentada pelas amostras de carvão e de solo tiomórfico (Figura 20) que se mantiveram mais elevadas, em relação às outras amostras, em qualquer dose de H₂O₂, corroborando o comportamento discutido na produção de S-sulfato pelas amostras.

A amostra ultrabásica, apesar de ter produzido quantidades de sulfato semelhantes àsquelas produzidas pelo solo tiomórfico (Figura 13), teve sua produção de acidez reduzida pelo efeito neutralizante do carbonato naturalmente existente. Esta amostra, apesar de apresentar BAB negativo (Quadro 1), produziu acidez durante o período experimental, demonstrando a não efetividade do carbonato presente na forma de dolomita, conforme se verifica na descrição da mineralogia (Quadro 3). Isto pode ser atribuído a três causas: (i) o método de determinação de PA subestimou a acidez potencial, (ii) o método de determinação de PN superestimou a basicidade potencial, ou (iii) a velocidade de geração de acidez foi maior do que a solubilização da dolomita. Conforme discutido por vários autores (PETTERSEN et al., 1966, EVANGELOU e PHILLIPS, 1984; CARUCCIO et al., 1988; CARUCCIO e GEIDEL, 1996), esta é uma das principais limitações do BAB, a de não considerar a cinética das reações. Por isso, muitas vezes apresenta resultados que levam a uma interpretação equivocada.

As amostras que apresentaram carbonato efetivo na redução, e quase inibição, de S-sulfato, xisto e dolomito, também não apresentaram produção de acidez, indicando que não apenas tiveram a acidez gerada neutralizada pelo carbonato, mas também um comportamento que inibiu a atividade microbiológica oxidativa, na dose zero de H₂O₂, ou talvez uma barreira à oxidação dos sulfetos tal como a

microencapsulação já conhecida por EVANGELOU e HUANG (1993), HUANG e EVANGELOU (1994) e RIBEIRO Jr. et al. (2002). Com exceção da amostra de solo, os materiais que apresentaram BAB positivo e que receberam tratamento com carbonato suficiente para neutralizar 50% de sua acidez potencial, mantiveram o pH maior que 7,00 em todo o período de 357 dias avaliados.

$$\hat{Y} = -7,089^{***} + 1,959^{***} X_1 + 3,531^{***} X_2 - 0,152 X_1^2 - 0,442^{***} X_1 X_2 - 0,265 X_2^2$$

$$R^2 = 0.9133$$

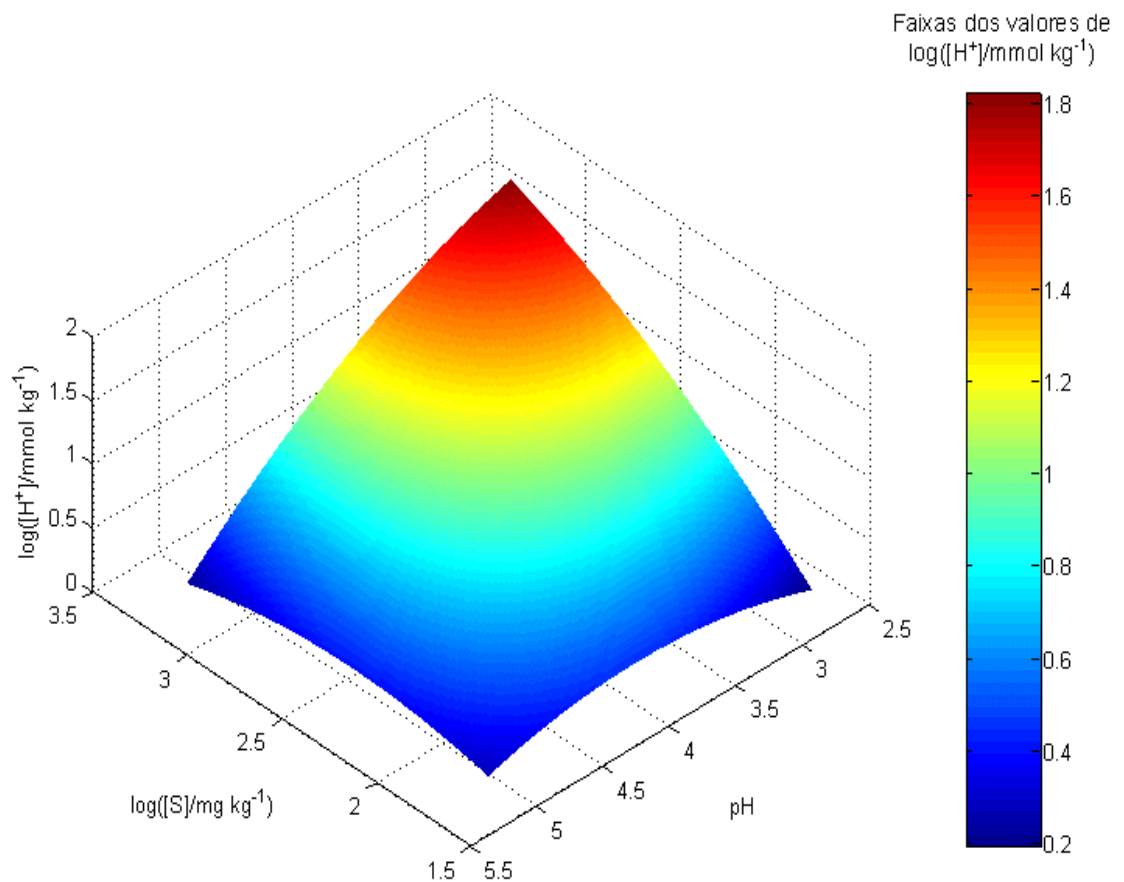


Figura 19 - Estimativa da acidez produzida em função dos valores de pH e S-sulfato medidos nos extratos gerados durante o intemperismo simulado dos geomateriais que apresentaram BAB positivo. Na equação de regressão, $Y = \log ([H^+]/\text{mmol kg}^{-1})$; $X_1 = \text{pH do extrato}$ e $X_2 = \log ([S\text{-sulfato}]/\text{mg kg}^{-1})$.

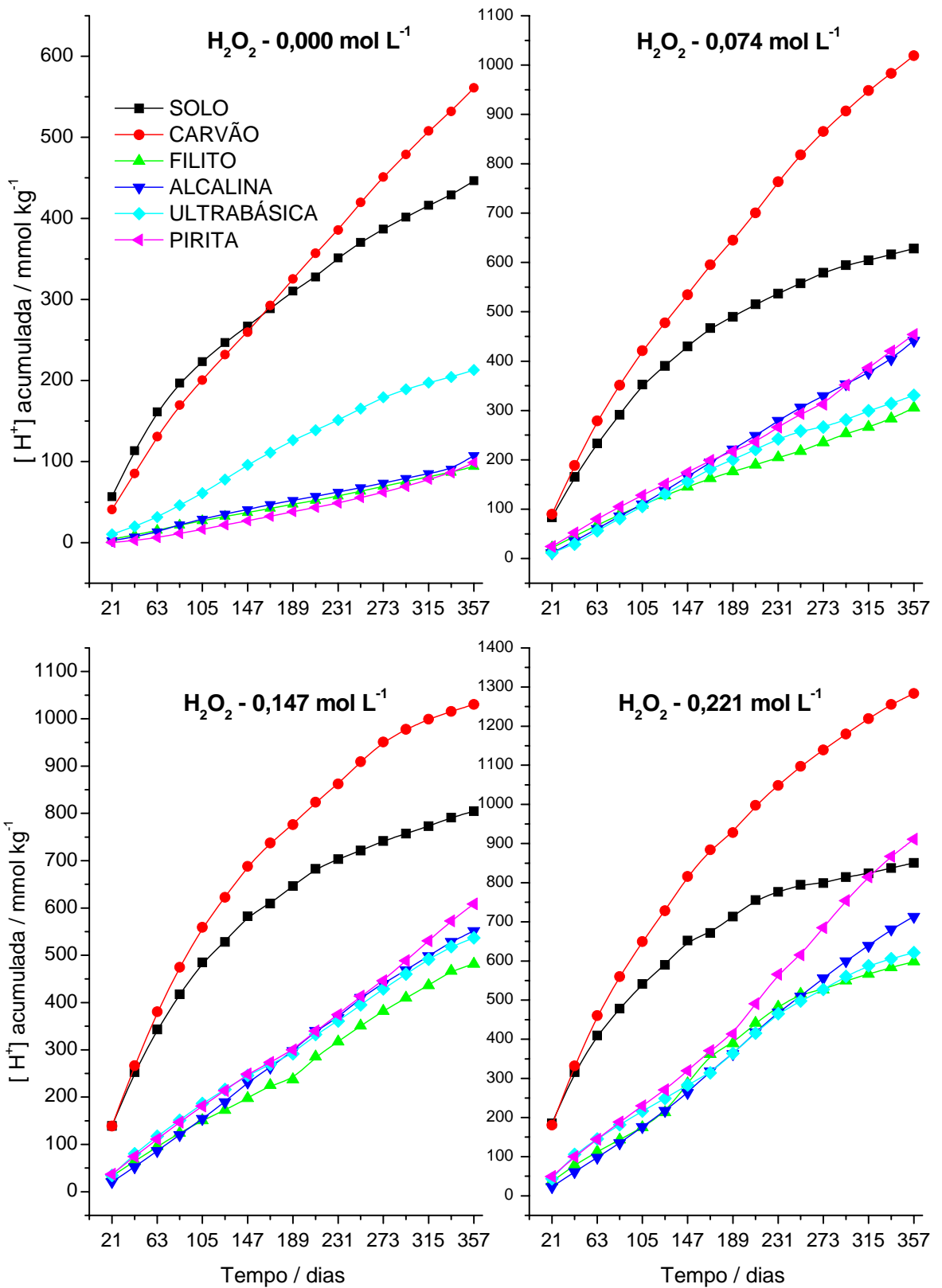


Figura 20 - Efeito dos diferentes materiais, na produção de acidez por oxidação de sulfetos, nas quatro doses de H_2O_2 empregadas.

4.3.5. PRODUÇÃO DE ACIDEZ PELO EFEITO DE DOSES DE H₂O₂

O efeito das doses de oxidante (Figura 21) será considerado apenas para as doses zero e 0,074 mol L⁻¹, uma vez que as doses mais elevadas, 0,147 e 0,221 mol L⁻¹, produziram acidez significativa na amostra controle (branco) em proporções que parece ter afetado o resultado das amostras. Os valores quase nulos de sulfato nestas amostras controle sugerem que a acidez gerada é proveniente da formação de ácidos orgânicos produzidos pela oxidação do material filtrante das unidades experimentais (papel de filtro, algodão e tecido). BRINKMAN e PONS (1973), estudando solos sulfatados ácidos, verificaram que a matéria orgânica, sob quantidade insuficiente de H₂O₂ para a completa oxidação, pode gerar produtos ácidos intermediários. O'SHAY et al. (1990) também apontam que a presença de linhito em amostras de carvão pode comprometer a determinação do potencial de geração ácida das amostras. Como isto não era previsto para as concentrações utilizadas no experimento, tais dados não serão considerados. Neste sentido, fica a sugestão, para trabalhos futuros, que se substitua o material filtrante por tecido sintético e lã de vidro.

As amostras de dolomito e xisto apresentaram carbonato que efetivamente neutralizou a acidez gerada pela oxidação, mas também produziu um adicional de basicidade no sistema, representado, na Figura 21, pelos valores negativos, para moles de acidez produzida.

A diferença entre as curvas, para cada dose de oxidante, reflete a intensidade do efeito de H₂O₂ em cada material. Dessa forma, observa-se o efeito da dose de 0,074 mol L⁻¹ de H₂O₂, sobre a dose 0,000, na seguinte ordem crescente: solo ~ ultrabásica ~ carvão < filito < alcalina ~ pirita. Esta ordem é bem semelhante àquela observada para o mesmo efeito sobre a produção de sulfato, guardando as devidas ressalvas, corroborando a inferência da produção de drenagem ácida pela análise conjunta de sulfato e pH, que apresentam maiores facilidades metodológicas do que a titulação da acidez que está sujeita às interferências do Fe durante a titulação.

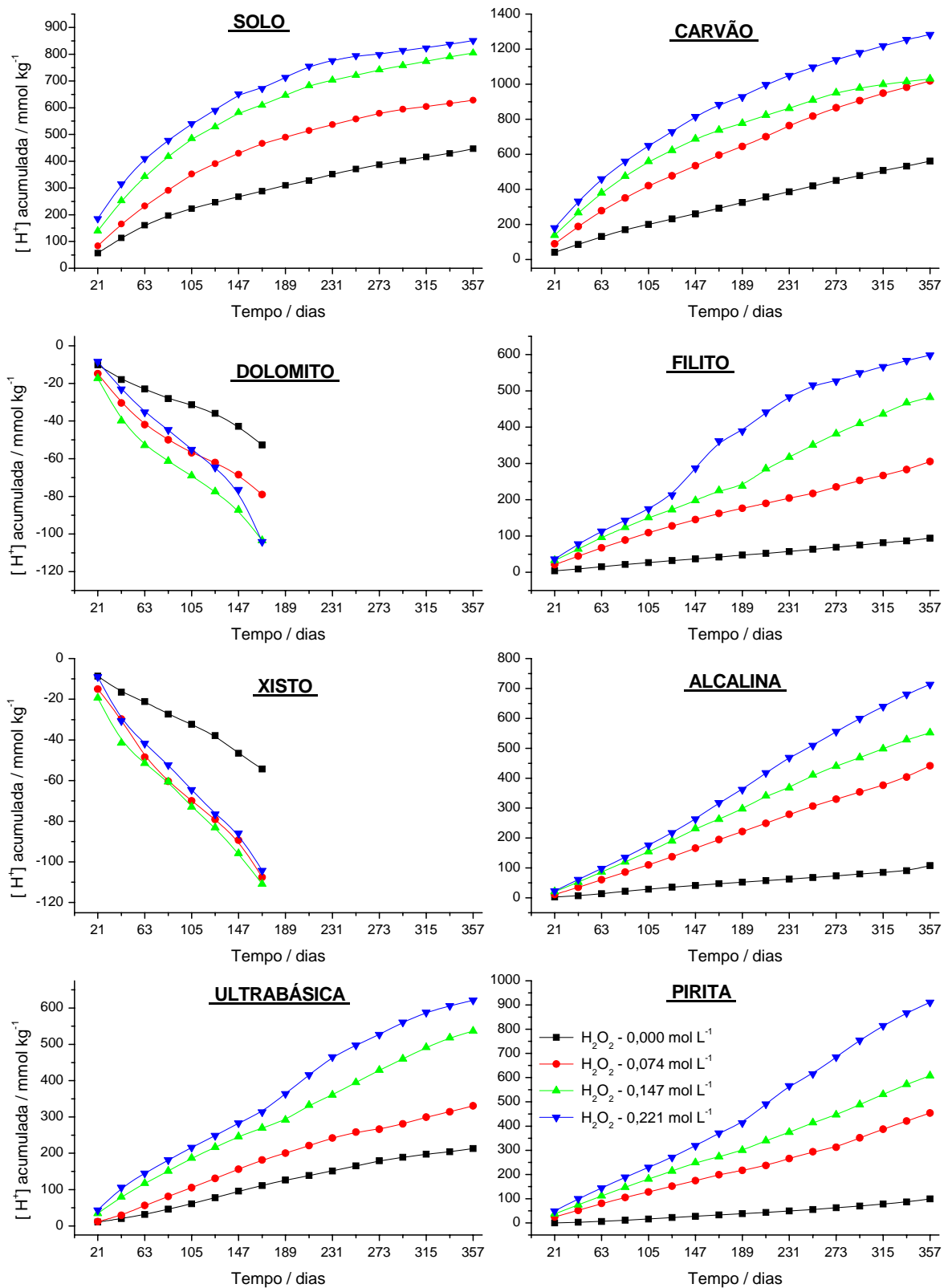


Figura 21 - Efeito de doses de H_2O_2 na geração de acidez acumulada em oito geomateriais. Os valores negativos de acidez correspondem ao números de moles de OH^- .

4.3.6. PRODUÇÃO DE ACIDEZ PELO EFEITO DE DOSES DE CaCO_3

Na Figura 22 observa-se que, nos materiais que apresentaram BAB positivo, a adição de carbonato, na dose necessária para a neutralização de 50% da acidez potencial, foi efetiva na redução da acidez gerada. Com o acelerar do processo oxidativo, promovido pelas doses de oxidante, observa-se também o aumento da dissolução do carbonato e, conseqüentemente, da basicidade produzida.

A medição da basicidade foi efetuada continuamente até a 8^a extração, 168 dias, e para as amostras que, por avaliação do pH, passaram a produzir acidez nos tratamentos com carbonato. Este procedimento foi adotado porque a titulação das amostras com pH elevado se mostrou muito morosa e, neste trabalho, não se pretende avaliar a velocidade de dissolução do carbonato e sim de produção de acidez.

As amostras de carvão e filito, ao final do período de avaliação, tiveram o seu carbonato consumido e passaram a produzir acidez, mesmo nos tratamentos com CaCO_3 , na presença de H_2O_2 , conforme se pode verificar pelo abaixamento brusco de pH a partir de 147 a 231 dias para o carvão, de 168 a 189 dias para o filito e de 210 a 336 dias para a rocha alcalina (Figura 23), e concomitante aumento de acidez titulável (Figura 19). Isto indica que 50% da acidez potencial determinada, pelo método de O'SHAY et al. (1990), foi ultrapassado. No entanto, a amostra de pirita usada como padrão não teve seu carbonato consumido, devido à oxidação lenta do sulfeto mais bem cristalizado e maior, o que é constatado também pela baixa produção de S-sulfato (Figura 13).

A amostra de solo tiomórfico (01) teve comportamento diferente dos outros materiais. Durante todo o período de avaliação e em todas as concentrações de oxidante, não houve neutralização completa da acidez pelo efeito da adição de carbonato. Dois fatores podem ter contribuído para tanto: um deles é a rápida oxidação dos sulfetos da amostra e, somado a isto, a ação retardada de dissolução do carbonato, conforme atesta CARUCCIO e GEIDEL (1996). Se for considerado o efeito do carbonato na ausência e na presença de H_2O_2 , pode-se observar, na Figura 19, que a oxidação dos sulfetos na dose zero de H_2O_2 , foi apenas retardada pelo carbonato sem, contudo, inibir o processo de produção de acidez.

Outra reflexão que pode ser extraída da Figura 22 é que, para o solo na presença de $0,074 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , o mesmo efeito, discutido acima, não se apresentou. Tal resultado tem um significado prático importante pois contradiz a idéia de que a encapsulação promovida pela precipitação rápida de óxido de ferro na superfície reativa dos sulfetos seria favorecida também pela oxidação rápida destes sulfetos. RIBEIRO Jr. et al. (2002) propõem que este efeito, chamado de "efeito de borbulhamento", se deve à intensa atividade das reações que estimula a difusão do ferro para mais distante da superfície do sulfeto-fonte.

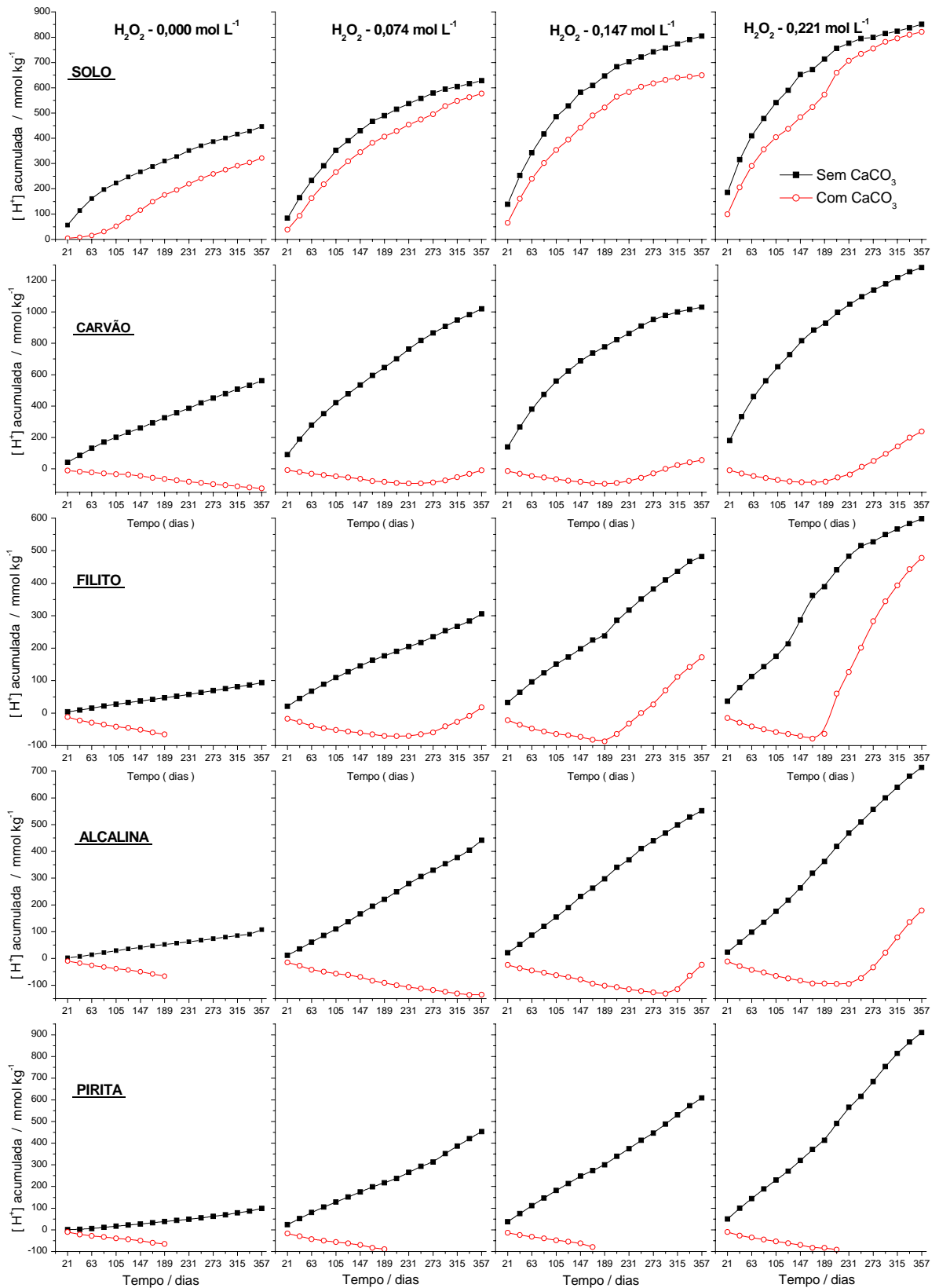


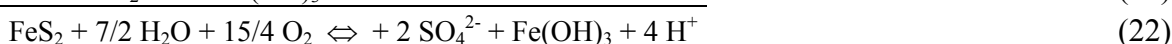
Figura 22 - Efeito da adição de carbonato na produção de acidez das amostras que apresentaram ABA positivo.

4.3.7. RELAÇÃO ACIDEZ-SULFATO

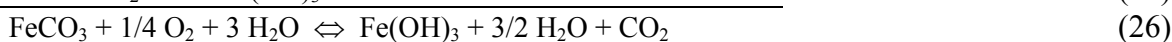
A Figura 23 mostra a variação dos valores de pH ao longo do período experimental avaliado. Conforme já abordado anteriormente, o ataque do material filtrante pelo H₂O₂ empregado como tratamento é apontado como uma fonte de variação experimental não controlada. Portanto, os dados relacionados à acidez produzida pela oxidação dos sulfetos serão discutido apenas para a dose zero de H₂O₂, onde se pode observar a menor variação de pH na amostra controle (branco) na dose zero de H₂O₂. Observa-se, ainda, que as amostras com carbonato mantiveram pH em torno de 8, com exceção do solo tiomórfico que, mesmo com a adição de carbonato, e a rocha ultrabásica, que mesmo contendo carbonato originalmente, mantiveram o pH baixo em todo o período. Já as outras amostras que não continham carbonato, apresentaram uma tendência a posicionarem o pH em torno de 4, talvez por um tamponamento imposto pela hidrólise dos silicatos presentes em todas as amostras.

Com relação à produção de acidez como função da produção de sulfato (Figura 24), pode-se separar as amostras em três grupos distintos: (i) aquelas com relação molar H⁺/SO₄²⁻ próxima a 2,0; (ii) aquelas com relação molar próximas a 1,4 e (iii) aquelas em que tal relação é menor que 1,0.

No primeiro grupo incluem-se as amostras de pirita de museu, filito e alcalina. Nestas, o único sulfeto presente é a pirita e, portanto, os resultados obtidos aproximam-se bastante da estequiometria de oxidação do sulfeto, seguida de oxidação de Fe²⁺ e hidrólise de Fe³⁺, conforme equilíbrios preconizados por SINGUER e STUMM (1970) :



Nestes casos, a pequena diferença entre a relação molar ideal (2,0) e a declividade das retas das equações H⁺ acumulado em função de sulfato acumulado na solução de equilíbrio (aproximadamente 1,9 para a pirita; 1,87 para o filito e 1,83 para a alcalina), e os pequenos interceptos (Figura 24) podem ser atribuídos a erro experimental. No caso do filito, a presença do carbonato siderita não teve influência sobre esta relação estequiométrica posto que, conforme discutido por MELLO e ABRAHÃO (1998) e DOLD (2000), a despeito de ser um carbonato, a siderita, sob baixo pH e alto Eh, produz uma solução final neutra graças à hidrólise do Fe presente.



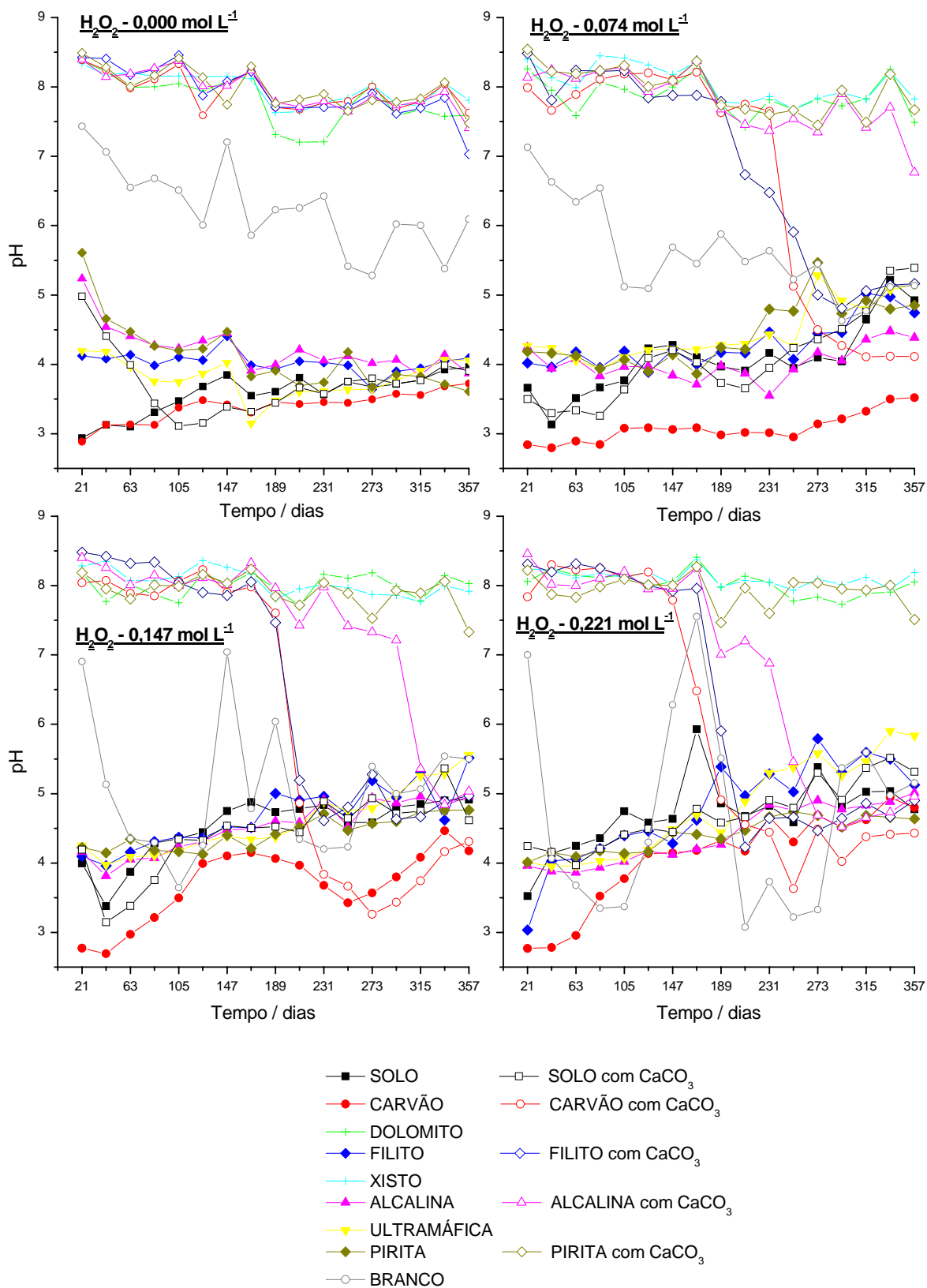


Figura 23 - Variação dos valores de pH em cada extração.

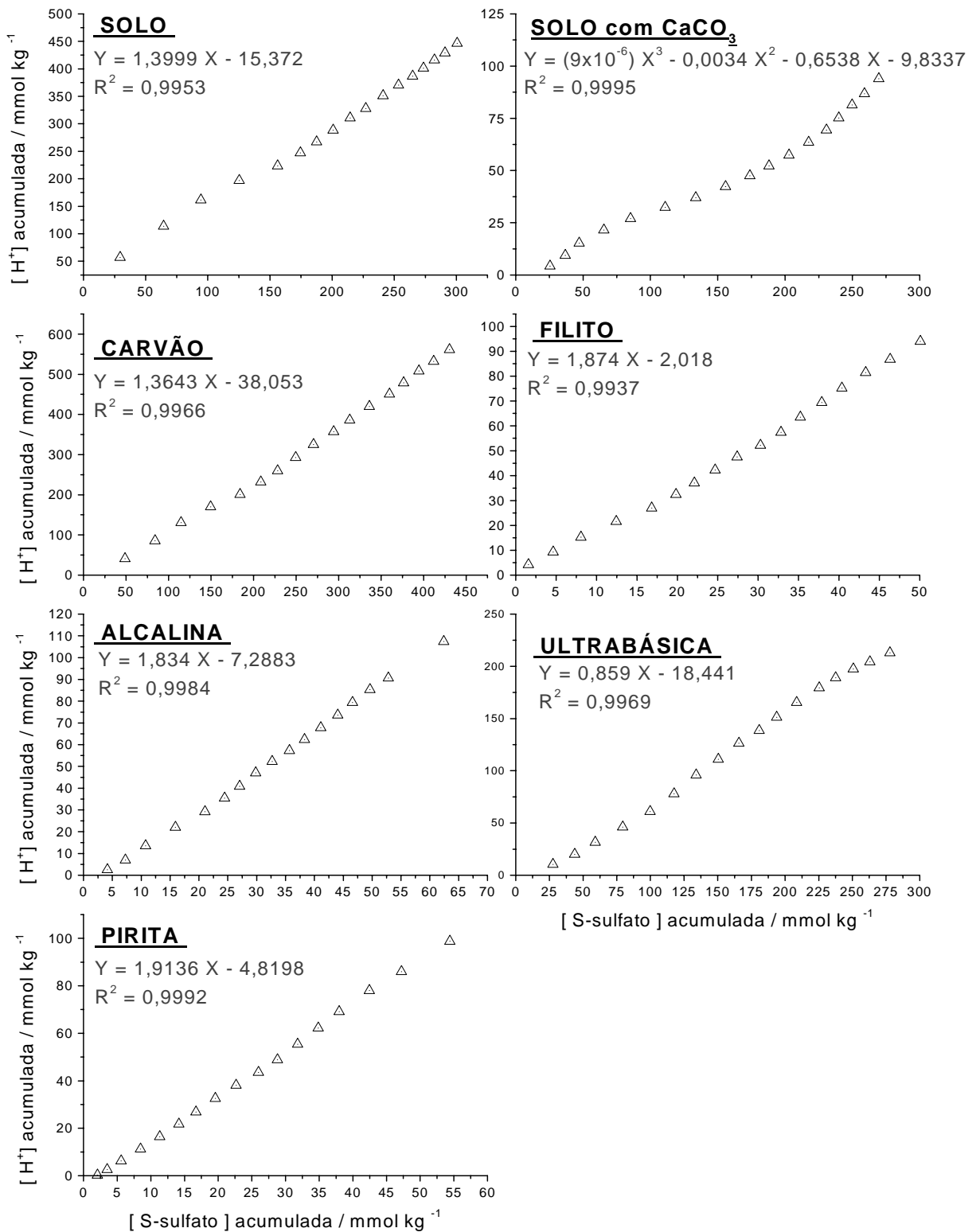
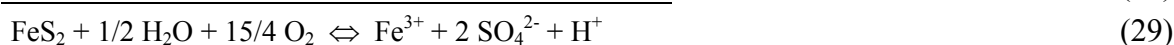
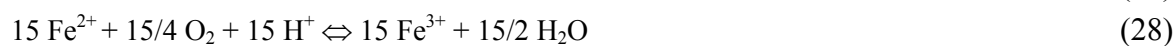
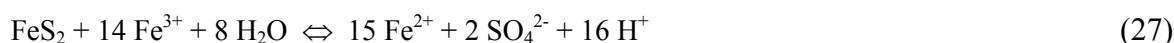


Figura 24 - Relação entre acidez e S-sulfato produzidos pela oxidação.

No segundo grupo, incluem-se as amostras sedimentares de solo e carvão, nas quais os sulfetos detectados foram pirita e marcassita. Neste caso, tanto a pirita quanto a marcassita deveriam produzir acidez segundo a estequiometria proposta por SINGER e STUMM (1970), pois que tratam-se, ambos os minerais, de bissulfetos de ferro (FeS₂). A ausência de carbonatos ou outros minerais capazes de neutralizar, mesmo que em parte, a acidez gerada pela oxidação dos sulfetos, também sugere que a estequiometria da reação deveria ser mais próxima de 2 moles de acidez por mol de enxofre. Portanto, a baixa relação H⁺/S-sulfato só pode ser creditada à presença de sulfatos nas amostras ou ao mecanismo de oxidação da pirita por Fe³⁺, o que abaixaria a relação estequiométrica H⁺/S-sulfato para valores inferiores a 2,0. De fato, verifica-se a presença do sulfato szomolnoquita em ambas as amostras, sugerindo que a lavagem das amostras com CaCl₂ (1 mol L⁻¹) não foi eficiente para dissolver todos os sulfatos presentes. Assim, durante o ensaio, a dissolução deste sulfato contribuiu para abaixar a relação. A baixa eficiência da lavagem com CaCl₂ pode evitada ao se adotar a metodologia empregada por DOLD e FONTBOTÉ (2002), que utilizam lavagem por 2 horas com oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹ pH 3 a 80 °C como pré-tratamento das amostras para a dissolução completa dos sulfatos tais como jarosita, schwertmanita e gipsita.

Fato curioso nestas amostras é que, para o solo a relação inicia-se bastante próxima de 2,0 e vai diminuindo com o tempo até a quinta avaliação, conforme se verifica na Figura 25. Isto sugere que a dissolução de sulfato, responsável pela diminuição na relação H⁺/S-sulfato, não ocorreu no início do experimento, mas foi acontecendo paulatinamente nas avaliações subseqüentes e, a partir da quinta avaliação, estabiliza em valor constante até o final. Por outro lado, para a amostra de carvão parece ter ocorrido o contrário, com a dissolução do sulfato sendo mais significativa no início do experimento. Isto explica, também, os valores dos interceptos, relativamente grandes e de sinais opostos, nas equações de regressão para o solo e carvão (Figura 24).

Por último aparecem as amostras de rocha ultrabásica e solo com carbonato cujas relações molares H⁺/S-sulfato são menores do que 1,0. Relações tão baixas podem ser creditadas ao mecanismo de oxidação da pirita pelo Fe³⁺. Neste caso, a relação seria de 1,0 mol de H⁺ por mol de FeS₂ ou 0,5 moles de H⁺ por mol de S-sulfato, considerando-se a reoxidação de todo o ferro reduzido, conforme mostra o equilíbrio abaixo (MELLO e ABRAHÃO, 1998):



Este mecanismo seria uma explicação plausível para amostras ricas em ferro, como é o caso da rocha ultrabásica, em ambientes ácidos; no entanto não se aplicaria à amostra de solo com carbonato, cuja relação H^+/S -sulfato é muito baixa (0,3) e cujo pH da solução de equilíbrio, variando de 3,0 a 5,0 (Figura 23), não condiz com a presença de grandes concentrações de Fe^{3+} em solução, limitando o mecanismo acima descrito. Também para a rocha ultrabásica o pH da solução de equilíbrio não é suficientemente baixo para creditar o abaixamento da relação H^+/S -sulfato exclusivamente ao mecanismo de oxidação pelo Fe^{3+} em solução. Nestes casos, é mais provável que parte da acidez produzida tenha sido neutralizada pela presença de carbonatos, adicionado ao solo ou presente como dolomita na rocha ultrabásica (Quadro 3). A menor relação H^+/S -sulfato para o solo pode ser creditada à maior eficiência do $CaCO_3$ adicionado que, certamente, é mais solúvel do que a dolomita presente na rocha ultrabásica. Esta chegou a ser considerada, anteriormente, como carbonato pouco efetivo na discussão sobre fatores inibidores da oxidação, já que o BAB para esta amostra é negativo e, portanto, não deveria gerar drenagem ácida.

De modo geral, os coeficientes de determinação do modelo linear são bastante elevados (Figura 24), indicando que as relações molares de acidez produzida em função de sulfato acumulado se mantêm relativamente constantes durante todo o período experimental (Figura 25). Esta relativa instabilidade no início do experimento é, de certa forma, compreensível, haja visto os erros e desequilíbrios inerentes aos períodos iniciais de qualquer experimento, particularmente aqueles, como o presente, que dependem de equilíbrios químicos de transferências das fases sólidas para a fase líquida. Não obstante, a relação H^+/S -sulfato, relativamente constante, pressupõe que não ocorreram alterações bruscas da estequiometria ou oxidação/dissolução preferencial de fases mineralógicas durante o período experimental. Isto, de certa forma, permite vislumbrar uma relativa segurança em experimentos de curto a médio prazo no que se refere a extrapolações da estequiometria das reações e estimativa de cinética da drenagem ácida para períodos relativamente longos de, talvez, alguns anos, como requerem normalmente as decisões acerca de medidas mitigadoras para o problema.

A exceção a esta regra fica por conta da amostra de solo com carbonato, cujo modelo linear é de baixa previsibilidade (baixo coeficiente de determinação). Neste caso o modelo cúbico é mais adequado, posto que a curva da relação H^+/S -sulfato mostra dois pontos de inflexão importantes: um aproximadamente aos 60 dias e outro a aproximadamente 200 dias de intemperismo simulado. O primeiro revela uma diminuição da declividade H^+/S -sulfato coincidindo, possivelmente com o final de uma fase de oxidação rápida da marcassita em que a lenta dissolução do carbonato não acompanha o

ritmo da oxidação; a partir de então, a dissolução do carbonato passa a ser mais rápida, diminuindo a declividade da curva até aproximadamente 200 dias quando, possivelmente a maior parte do carbonato já foi consumida. De fato, verifica-se que, aos 200-250 dias, aproximadamente 50% dos sulfetos inicialmente presentes na amostra de solo foram oxidados (Figura 16). Considerando que o CaCO_3 foi adicionado nas amostras em quantidades suficientes para neutralizar 50% do PA, é plausível imaginar o esgotamento dos carbonatos neste período, para a amostra de solo.

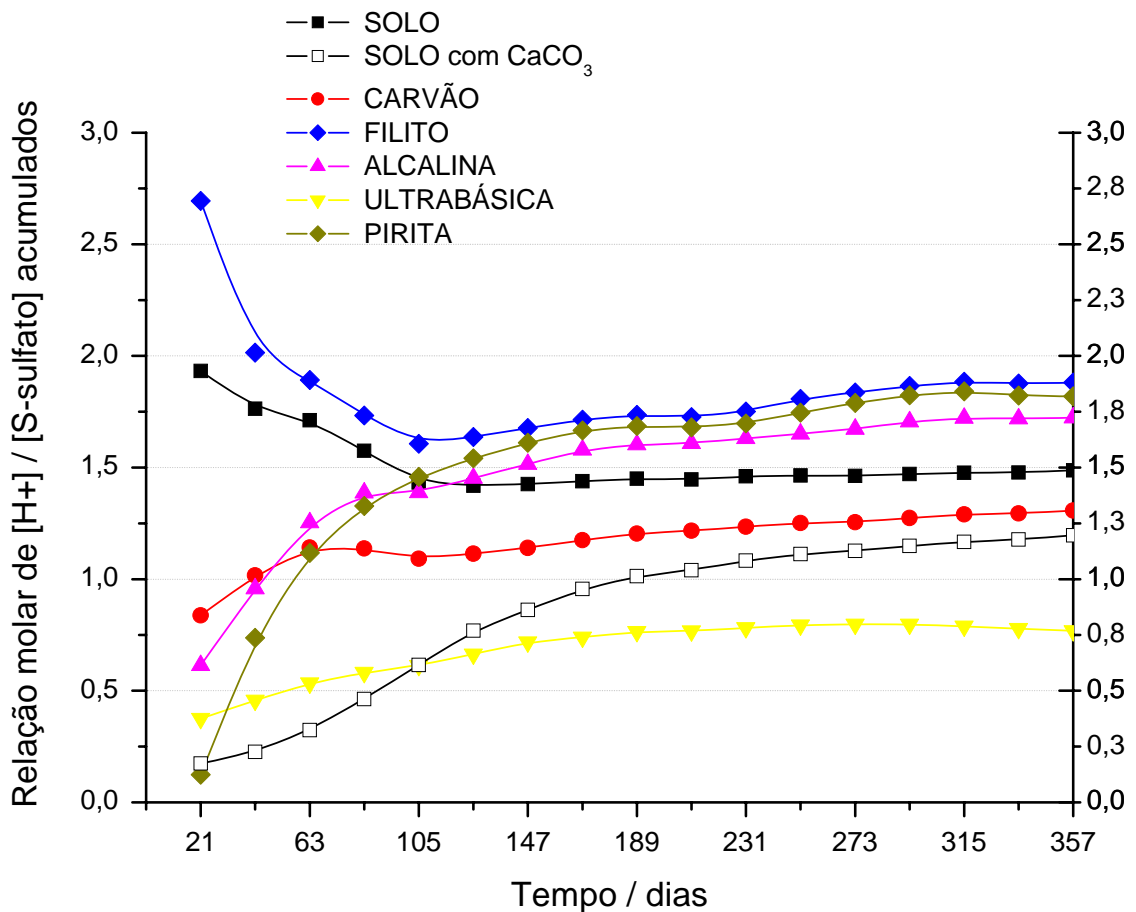


Figura 25 - Evolução da relação molar H^+ / S-sulfato ao longo do período experimental

4.3.8. METAIS DISPONIBILIZADOS NO INTEMPERISMO SIMULADO

Os teores acumulados dos metais pesados e As na solução, durante o transcurso do experimento de intemperismo simulado (Figura 26) acompanham, a grosso modo, o processo de oxidação dos sulfetos e de drenagem ácida. As particularidades e desvios deste comportamento geral, bem como as magnitudes dos teores dos diferentes elementos, obedecem à lógica da composição química e mineralógica das amostras, bem como das condições de pH e Eh do meio, conforme será discutido caso a caso.

O As destaca-se na amostra de filito, com elevados teores, possivelmente relacionados com a ocorrência de arsenopirita, conforme indicado por ZINI et al. (1988), embora não se tenha confirmado a presença deste mineral pelos métodos utilizados no presente trabalho. É provável que a detecção de arsenopirita neste trabalho não tenha sido possível em razão dos baixos teores deste mineral já que a sua ocorrência está associada à oclusão de ouro que nesta amostra é limitada a teores muito baixos, da ordem de $0,0005 \text{ g kg}^{-1}$ (ZINI et al., 1988). Os teores destacadamente mais elevados na amostra de filito tratada com CaCO_3 confirma a maior mobilidade do As em meio alcalino (PAPASSIOPI et al., 1996). Esta condição, na realidade, foi a única em que o teor de As ultrapassou o valor de alerta ecotoxicológico de 15 mg kg^{-1} (Figura 26), conforme estabelecido por CETESB (2001)

Na seqüência aparecem as amostras de xisto e rocha alcalina tratada com CaCO_3 , com teores de As ainda detectáveis, porém abaixo do valor de alerta. No amostra de xisto o elevado teor também pode ser associado a ocorrência de arsenopirita, da mesma forma que para o filito, porém em menores teores, conforme análise química total (Quadro 1). Para a rocha alcalina, esta ocorrência, possivelmente, está mais relacionada com o elevado pH do que propriamente com a composição mineralógica, confirmando a maior mobilidade do As em meio básico.

O cádmio aparece em teores consideráveis apenas nas amostras de solo e carvão, na ausência de CaCO_3 , paradoxalmente as amostras que revelaram menores totais deste elemento (Quadro 1). Embora aparentemente contraditórios, estes resultados não deixam de revelar um aspecto curioso, qual seja, o fato de que os teores são mais elevados nas amostras mais ricas em carbono orgânico, a despeito dos baixos teores totais de Cd. Tal observação sugere, não só a associação de Cd com compostos orgânicos mas também sua maior labilidade frente às condições impostas pela drenagem ácida. Quando tratadas com CaCO_3 , os teores de Cd nestas amostras

diminuem sensivelmente para valores não detectáveis, corroborando o efeito esperado do pH na mobilidade deste metal. Nas demais amostras os teores são muito baixos.

O cobre e o níquel aparecem em teores elevados, acima do valor de alerta ecotoxicológico, apenas na amostra de rocha ultrabásica, em acordo com os teores totais (Quadro 1) e a mineralogia da amostra caracterizada pela presença de calcopirita e pentlandita. Nas demais amostras os teores destes metais são muito baixos, exceto para o Cu na amostra de rocha alcalina.

De modo geral, a mobilização de Fe é acentuada em todas as amostras, mercê de sua presença generalizada na forma de pirita e outros sulfetos de Fe, além de sua associação inequívoca com o processo de drenagem ácida. Os teores de Fe são destacados para as amostra de rocha ultrabásica, solo e carvão, onde superam o valor de alerta ecotoxicológico para águas, já no início do processo de intemperismo simulado. Na rocha ultrabásica, bem como no xisto, também destaca-se a mobilização de Mn, muito embora os teores não tenham atingido o valor de alerta para águas. O tratamento das amostras com CaCO_3 diminuiu sensivelmente a mobilização de Fe e Mn durante todo o período de intemperismo simulado, como consequência da precipitação destes metais em pH elevado.

O efeito do pH sobre a mobilidade dos metais, pelo tratamento das amostras com CaCO_3 , também se faz sentir para Pb e Zn, conforme o esperado tendo em vista os equilíbrios de solubilidade nos quais estes elementos se encontram envolvidos (LINDSAY, 1979). Os teores acumulados destes elementos são bastante inferiores aos valores de alerta de risco ecotoxicológico para solo, encontrando-se na seqüência decrescente da amostra de carvão, seguida da amostra de solo, filito, ultrabásica, alcalina, pirita e, por último o dolomito, para o chumbo, e solo, ultrabásica, carvão, alcalina, dolomito, filito, pirita e por último, o xisto, para o zinco. Vale salientar que a amostra de dolomito, embora seja proveniente de um rejeito de mineração de Pb e Zn, não se destacou com teores elevados destes metais em solução. Isto, obviamente, é creditável ao efeito do pH na precipitação destes metais, e, obviamente por se tratar de um rejeito de mineração, à eficiência do processo extrativo.

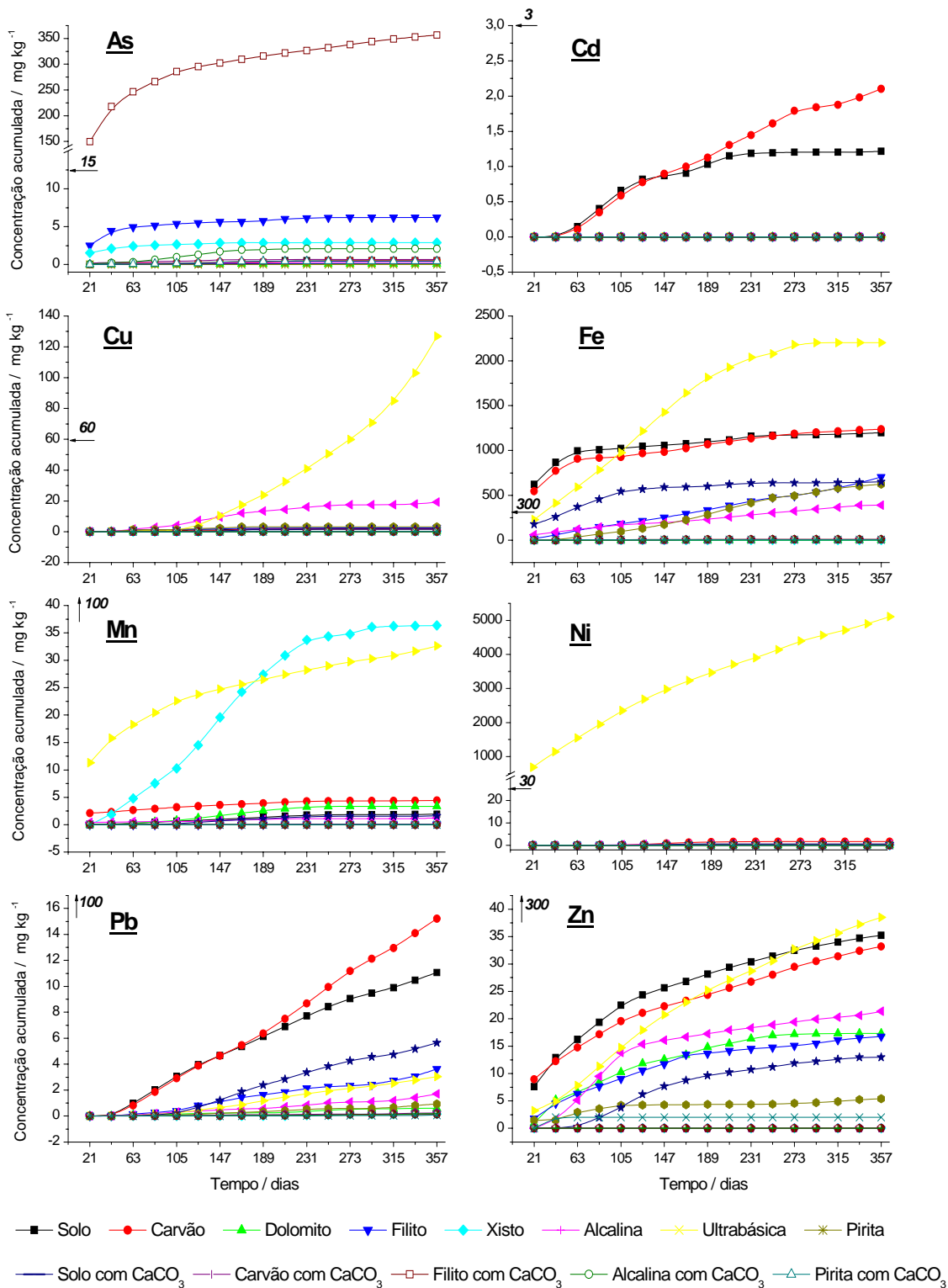


Figura 26 – Metais disponibilizados durante o intemperismo simulado, para a dose zero de H₂O₂. Os valores assinalados com uma seta, junto ao eixo das ordenadas, referem-se aos referenciais de alerta ecotoxicológico (CETESB, 2001).

4.4. EXTRAÇÕES SUCESSIVAS

Este método foi implementado com o objetivo de simular o processo oxidativo avaliado no experimento de cinética, anteriormente comentado, com procedimentos simples e rápidos de serem seguidos em laboratório. Com isto pretendeu-se avaliar a correspondência entre o número de extrações e o tempo requerido para a oxidação das amostras em condições naturais de equilíbrio com a atmosfera.

Os resultados obtidos revelaram diferenças importantes entre os critérios para avaliar a oxidação das amostras, se por meio da produção de sulfato ou pela produção de acidez. Tal discrepância não era de se esperar, muito embora não seja de todo inexplicável. Por esta razão, os dados serão discutidos separadamente.

4.4.1. PRODUÇÃO DE SULFATO

Os teores de S-sulfato como função do número de extrações (Figura 27) foram, de modo geral, superiores àqueles obtidos no experimento de intemperismo simulado (Figura 13) mesmo para a maior dose de H_2O_2 empregada. Isto pode ser atribuído a duas causas: (i) a dose de H_2O_2 utilizada no método de extrações sucessivas ($3,264 \text{ mol L}^{-1}$) é cerca de 14,8 vezes a maior dose de H_2O_2 usada no experimento de intemperismo simulado ($0,221 \text{ mol L}^{-1}$); (ii) no método de extrações sucessivas, a retirada dos produtos do meio de reação pode ter sido uma diferença determinante nos equilíbrios envolvidos em relação ao experimento de intemperismo simulado, no qual os produtos de reação permanecem no meio por tempo mais prolongado. Isto pode, por exemplo, viabilizar a precipitação de compostos, principalmente óxidos de ferro (EVANGELOU, 1995), sobre a superfície dos sulfetos, dificultando o processo oxidativo no experimento de intemperismo simulado, comparativamente ao método de extrações sucessivas.

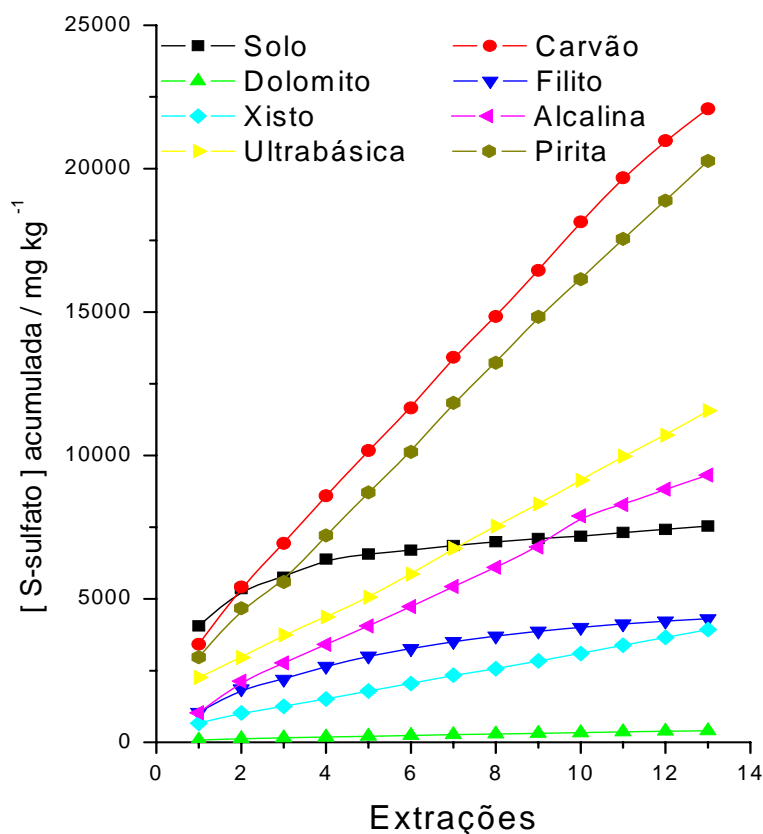


Figura 27 - S-sulfato acumulado em cada uma das 13 extrações sucessivas.

Tendo em vista uma correspondência entre o número de extrações, no método, e tempos de oxidação no experimento de intemperismo simulado, verifica-se que não existe uma regra geral para todas as amostras, muito embora as formas das curvas S acumulado vs número de extrações e S acumulado vs tempo de oxidação, sejam bastante similares (Figura 28). De modo geral, os modelos ajustados para estas curvas foram lineares, com exceção das amostras de solo (modelos logarítmicos) e filito (modelos quadrático e linear). Para o solo, tal comportamento se justifica pela tendência de esgotamento dos sulfetos presentes na amostra, conforme discutido anteriormente no experimento de intemperismo simulado. Para o filito, entretanto, tal justificativa não se aplica.

Igualando-se as equações de regressão obtidas em ambas as situações (método e experimento), obtém-se uma solução matemática que indica a correspondência entre o número de extrações e o tempo de intemperismo simulado (Quadro 14). Estes valores variam amplamente, sendo menores para as amostras de solo, rochas sedimentares, xisto e ultrabásica e mais altos para filito, alcalina e pirita (Figura 29). Isto significa a necessidade de um maior número de extrações sucessivas para simular um ano de intemperismo dos sulfetos nas rochas sedimentares, xisto e ultrabásica, ao passo que um pequeno número de extrações pode simular vários anos de intemperismo para o filito, seguido da rocha alcalina, até a escala de décadas para a amostra de pirita.

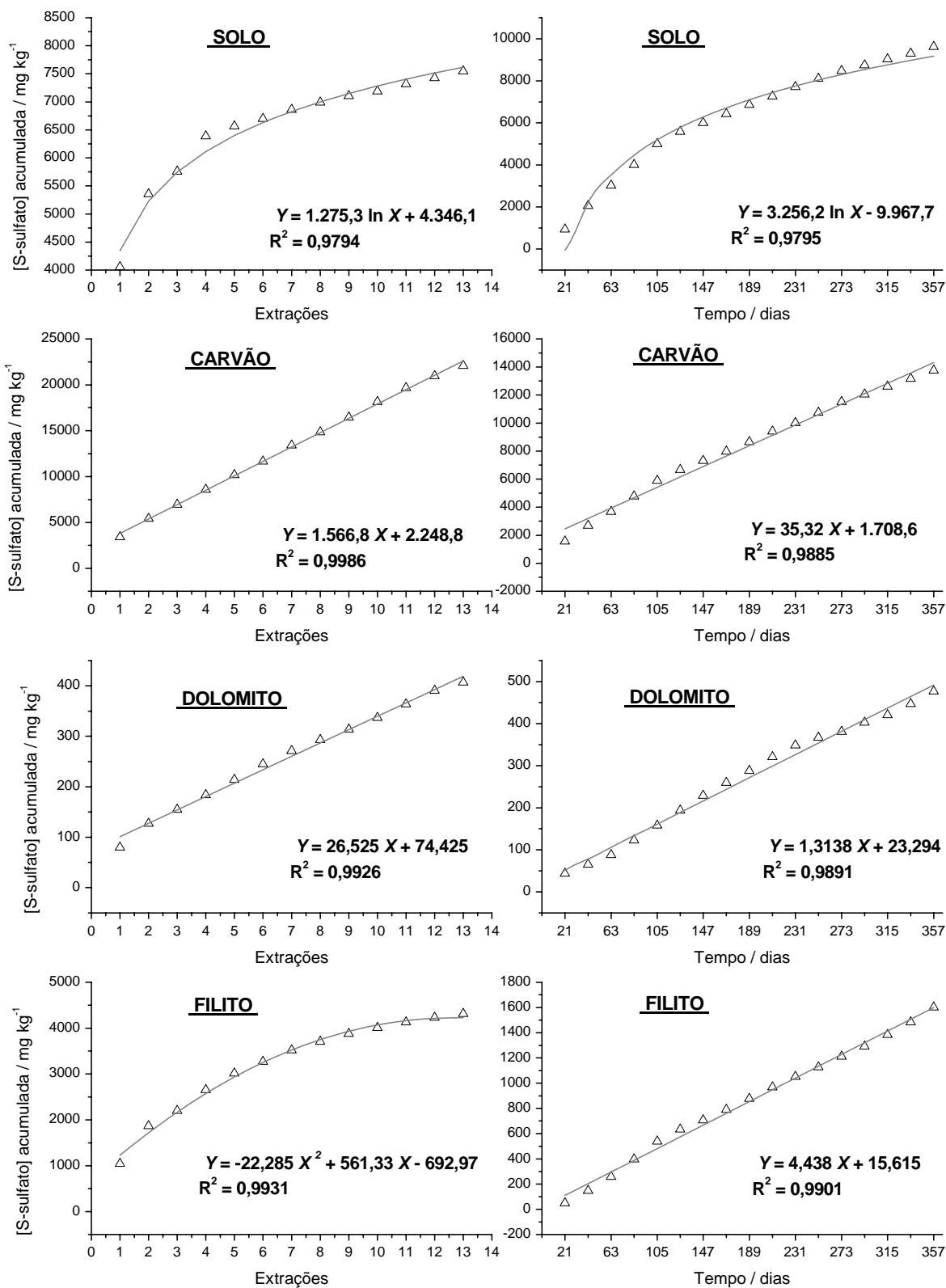


Figura 28 - Valores de enxofre acumulados e respectivas curvas de regressão para o método de extrações sucessivas e no experimento de intemperismo simulado.

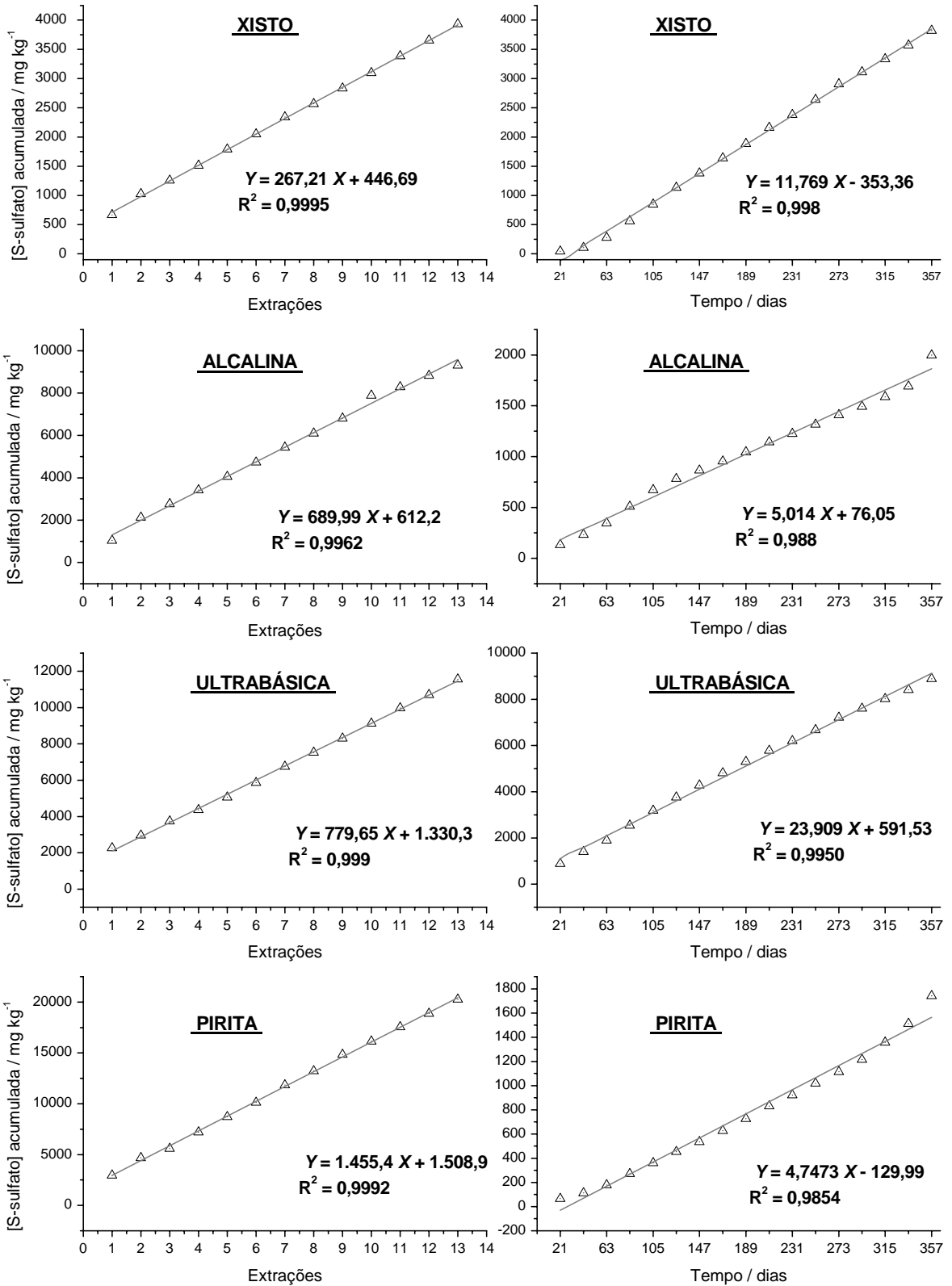


Figura 28 - Continuação.

Quadro 14 - Dias de intemperismo simulado inferidos pelo método de extrações sucessivas.

Amostra	Equação preditiva	Dias				
		1ext.*	3ext	6ext	9ext	12ext
Solo	$\text{dias} = e^{(0,3917 \ln(\text{extrações}) + 4,396)}$	81	124	162	190	213
Carvão	$\text{dias} = 44,36 (\text{extrações}) + 15,35$	60	148	282	415	548
Dolomito	$\text{dias} = 20,19 (\text{extrações}) + 38,92$	59	99	160	221	281
Filito	$\text{dias} = -5,02129 (\text{ext})^2 + 126,47979 \text{ ext} + 152,6227$	274	487	731	884	947
Xisto	$\text{dias} = 22,704 \text{ ext} + 67,95$	91	136	204	272	340
Alcalina	$\text{dias} = 137,618 \text{ extrações} + 107,73$	245	521	933	1346	1759
Ultrabásica	$\text{dias} = 32,609 \text{ ext} + 30,899$	64	129	227	324	422
Pirita	$\text{dias} = 306,57 \text{ ext} + 45,22$	652	1265	2185	3104	4024

* ext. = extração.

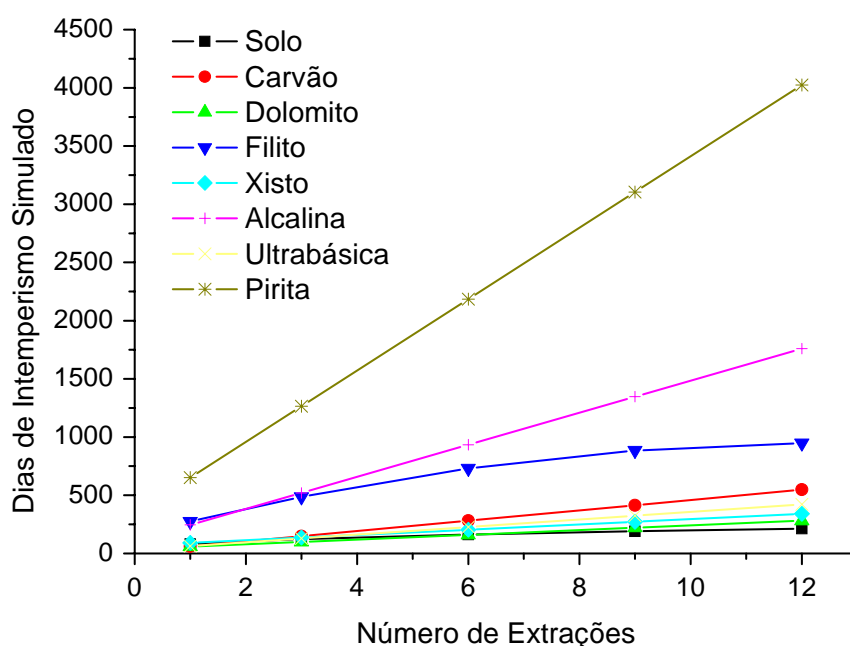


Figura 29 - Representação gráfica da correspondência entre números de extrações e dias de intemperismo simulado para a geração de igual teor de S-sulfato.

Estes resultados aparentemente contradizem a tendência esperada de uma maior facilidade de oxidação das piritas de menor tamanho, presentes justamente nas amostras sedimentares (solo e carvão) e ultrabásica. Tal constatação dificulta o entendimento do fenômeno e, de certa forma, frustra a expectativa de agrupamento das amostras quanto à sua origem geológica para a discussão dos resultados. Não obstante, deve-se salientar uma notável coincidência na tendência de agrupamento das amostras, por este critério, em relação à sua maior ou menor taxa de oxidação, conforme discutido anteriormente (Item 3.1). Isto é, as amostras com maior taxa de oxidação no intemperismo simulado são justamente aquelas que requerem maior número de extrações sucessivas para se estimar um menor período de tempo. As exceções a esta regra ficam por conta das amostras de xisto e dolomito, coincidentemente aquelas que apresentaram carbonato mais efetivo, conforme já discutido.

Em síntese, face ao exposto, revelam-se remotas as perspectivas para o desenvolvimento de um método analítico capaz de simular os testes cinéticos por meio de extrações sucessivas discretas, que seja comum a uma população de amostras de origens distintas. Na melhor das hipóteses, tal possibilidade somente seria viável para amostras de origens semelhantes, provenientes de ambientes geoquímicos similares, a julgar pelos resultados obtidos nas condições experimentais adotadas no presente trabalho. Idealmente dever-se-ia ajustar um método distinto para cada tipo de amostra.

4.4.2. PRODUÇÃO DE ACIDEZ

Os resultados obtidos para produção de acidez no método de extrações sucessivas também podem ser comparados àqueles obtidos no experimento de intemperismo simulado. Neste caso, também pode-se perceber a similaridade entre as curvas de produção de acidez em função do número de extrações (Figura 30) e as curvas obtidas para a produção de acidez em função do tempo de intemperismo simulado (Figura 17), a exemplo do que foi verificado para a produção de sulfato. Neste caso, as amostras de pirita e de rocha alcalina, novamente, revelam-se como exceções, com altas taxas de produção de acidez no método de extrações sucessivas, o que não corresponde ao comportamento esperado tendo em vista a tendência observada no experimento de intemperismo simulado. Isto decorre da semelhança entre o comportamento da acidez e o comportamento da produção de sulfato como função do número de extrações neste método (Figuras 27 e 30).

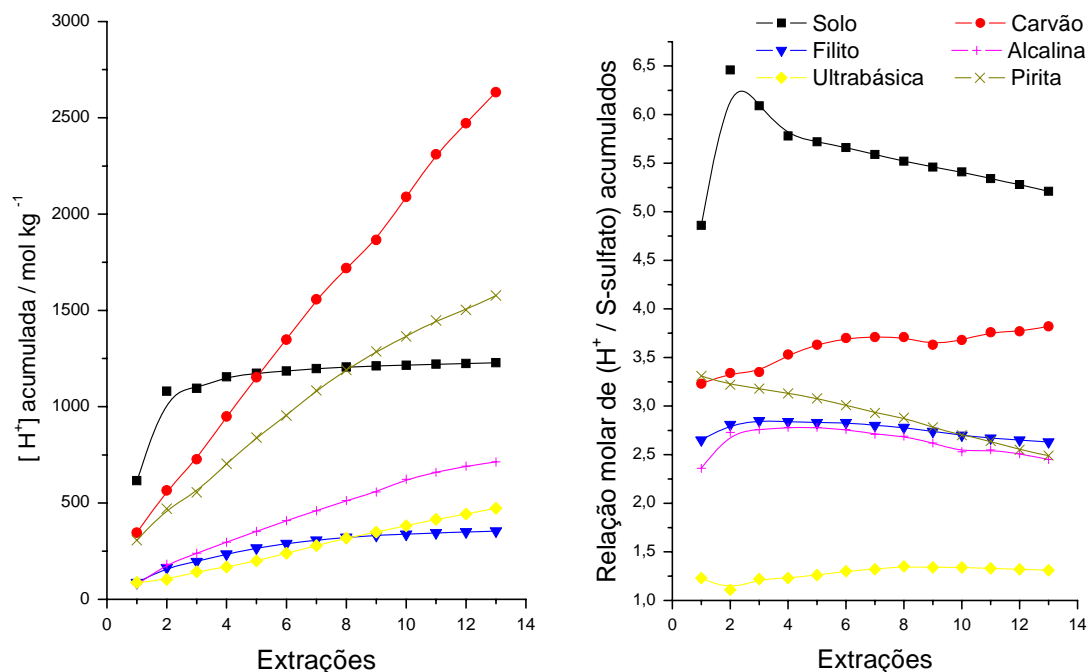


Figura 30 - Valores de acidez e relações molares de acidez:sulfato produzidos em 13 extrações sucessiva com H_2O_2 3% ($3,264 \text{ mol L}^{-1}$).

A correspondência entre o número de extrações, no método, e tempos de oxidação no experimento de intemperismo simulado, revela diferenças importantes quando se consideram os dados de acidez. Há uma tendência de se estimar maiores tempos de oxidação, para todas as amostras, a partir do número de extrações de acidez em relação àqueles obtidos para a extração de sulfato. Isto revela que no método de extrações sucessivas as relações estequiométricas entre geração de acidez e produção de sulfato são, de modo geral, superiores àquelas obtidas no intemperismo simulado (Figuras 25 e 30)

A flagrante diferença entre relações estequiométricas H^+/SO_4^{2-} , obtidas no método e no experimento, possivelmente decorre das diferenças metodológicas em ambas as situações, principalmente o tempo de contato entre a solução extratora e as amostras, conforme discutido anteriormente. Um fator que deve ter contribuído, sobremaneira, para estas diferenças é a provável oxidação incompleta de compostos não sulfetados, produzindo ácidos orgânicos responsáveis pela maior acidez titulada no método de extrações sucessivas. Tal hipótese tem respaldo nos trabalhos de O'SHAY et al. (1990) e DOLD (2000) que sugerem a oxidação incompleta de compostos orgânicos na presença de baixas concentrações de H_2O_2 . Assim, admite-se que isto tenha ocorrido para as amostras de carvão e solo tiomórfico, por apresentarem maiores teores de carbono orgânico. Nestas obtiveram-se as maiores relações estequiométricas, de cerca de 3,75, no carvão, até 6,0 moles de H^+ por mol de SO_4^{2-} no solo tiomórfico.

As outras amostras, embora não apresentem carbono orgânico, também revelaram valores mais elevados da relação H^+/SO_4^{2-} . Provavelmente, o menor tempo de contato da fase sólida das amostras com o meio não permitiu que reações de cinética mais lenta se processassem, especialmente aquelas que consomem acidez. Dessa forma, os carbonatos presentes na amostra ultrabásica não reagiram a tempo de consumir a acidez gerada na oxidação dos sulfetos, quando da análise por extrações sucessivas. Tal explicação, no entanto, não se aplica às amostras de filito, alcalina e pirita que, além de não apresentarem carbono orgânico, não contêm carbonatos. Não obstante, é nestas amostras que a relação H^+/SO_4^{2-} mais se aproxima de 2,0 conforme previsto por SINGER e STUMM (1970) para a oxidação dos FeS_2 . As pequenas diferenças, nestes casos podem ser atribuídas a erro experimental e, ou, uma discreta participação de Fe^{3+} na oxidação das piritas, o que abaixaria um pouco a relação estequiométrica no experimento de intemperismo simulado.

Em síntese, os resultados de acidez, mais do que os de sulfato, frustram as expectativas de desenvolvimento de um método estático capaz de simular a cinética da geração de drenagem ácida por meio de oxidações sucessivas, nas condições experimentais utilizadas neste trabalho. Não obstante, pode-se vislumbrar que os problemas de

superestimativa da acidez, aqui detectados para as amostras ricas em carbono orgânico, poderiam ser, pelo menos parcialmente, contornados pelo uso de concentrações mais baixas de H_2O_2 e menor tempo de contato entre amostra e solução extratora. Neste sentido, fica a sugestão, para trabalhos futuros incluindo testes de condições experimentais diferentes daquelas utilizadas no presente trabalho, tais como o uso de menores concentrações de oxidantes, tempos de contato e número de extrações utilizando maior gama de amostras com teores variáveis de carbonatos e carbono orgânico. A titulação dos extratos até pH 5,5 deve também contribuir para minimizar a superestimativa da acidez nas amostras ricas em carbono orgânico, posto que os ácidos orgânicos de baixo peso molecular, produtos de oxidação incompleta, usualmente são ácidos fracos com valores de pK relativamente elevados comparativamente ao ácido sulfúrico, produto da oxidação dos sulfetos.

De qualquer maneira, as diferenças observadas entre o método de extrações sucessivas e o experimento de intemperismo simulado não necessariamente devem se refletir quando se considera o processo de drenagem ácida em condições de campo. Muito provavelmente, o experimento de intemperismo simulado, melhor representa o fenômeno de oxidação dos sulfetos em condições em que a água da chuva permanece mais tempo em contato com as rochas ou sedimentos, como no caso da zona saturada e, ou, substratos de granulometria fina, com microporosidade acentuada. Por outro lado, supõe-se que o método de extrações sucessivas melhor simula a drenagem ácida em condições de campo para as zonas não saturadas dos substratos de granulometria mais grosseira.

5. CONCLUSÕES

A determinação correta do teor de sulfetos nas amostras revelou-se importante para uma adequada avaliação do processo de drenagem ácida. Neste sentido, a lavagem prévia das amostras com cloreto de cálcio não foi eficiente para eliminar todo o sulfato presente, tendo sido observada a presença de szomolnoquita, um sulfato ferroso hidratado, nas amostras de solo e carvão.

Dos métodos de determinação de enxofre utilizados, aqueles que avaliam o S total contido nos sulfetos não diferiram entre si, sugerindo confiabilidade na digestão por água régia em relação ao método de fusão e dosagem do SO₂ por LECO. O método que estima o S-pirítico por titulação direta da acidez gerada na oxidação dos sulfetos de ferro com água oxigenada, subestimou o real potencial de geração ácida.

A simples avaliação do potencial de geração de drenagem ácida pelo método estático do BAB não se mostrou eficiente. Ao contrário do previsto, a amostra de rocha ultrabásica, com BAB negativo, produziu acidez durante todo o período de aproximadamente um ano de intemperismo simulado pelo método dinâmico de avaliação da cinética de geração de drenagem ácida.

Com exceção dos carbonatos e sulfetos, os demais minerais, silicatos, óxidos e sulfatos, presentes nas amostras, não se revelaram importantes para explicar o processo e a dinâmica da drenagem ácida. Neste particular, a presença de sulfatos parece interferir apenas na relação estequiométrica acidez/sulfato dos produtos do intemperismo simulado.

A importância dos aspectos mineralógicos na cinética da drenagem ácida parece se restringir à presença de carbonatos e ao tipo, forma e tamanho dos cristais dos sulfetos presentes nas amostras. A taxa de geração ácida é tanto maior quanto menor o tamanho dos cristais dos sulfetos, comprovando-se que a presença de pirita framboidal, marcassita e pirrotita imprimem um ritmo particularmente acelerado na cinética de oxidação dos sulfetos.

O uso de técnicas instrumentais como difração de raios-x e espectroscopia Mössbauer revelaram-se importantes para uma adequada descrição mineralógica dos sulfetos presentes. A microscopia eletrônica de varredura, embora útil para uma avaliação visual do tamanho e forma dos cristais, não permitiu, na montagem aqui utilizada, revelar a presença de pirrotita, dada a natureza magnética deste sulfeto.

A despeito da notável correspondência entre as formas das curvas de cinética de oxidação dos sulfetos no experimento de intemperismo simulado e as extrações sucessivas com água oxigenada, as expectativas de desenvolvimento de um método estático capaz de simular a cinética da drenagem ácida foram pouco promissoras, nas condições experimentais utilizadas. A correspondência entre o número de extrações e o tempo simulado variou amplamente, sendo necessário um maior número de extrações para simular o intemperismo das pirritas de menor tamanho presentes nas amostras sedimentares e ultrabásica. Por outro lado, um pequeno número de extrações pode simular vários anos de intemperismo dos cristais maiores de pirita, presentes nas amostras de filito, rocha alcalina e pirita padrão.

Há notáveis diferenças entre as relações estequiométricas acidez/sulfato dos produtos de oxidação obtidos no método estático de extrações sucessivas e no experimento de intemperismo simulado. Neste último, se aproximam mais do valor teórico previsto pela estequiometria da reação molecular de oxidação dos FeS_2 e hidrólise completa do ferro, em presença de oxigênio. Para o método de extrações sucessivas, estas relações foram superiores a 2 moles de acidez por mol de enxofre oxidado. Tais diferenças foram particularmente evidentes nas amostras mais ricas em carbono orgânico, solo e carvão, tendo sido creditadas à oxidação incompleta de compostos não sulfetados.

A mobilização de metais pesados seguiu aproximadamente a marcha de oxidação dos sulfetos, sendo limitada em condições de pH mais elevado. O comportamento do As difere dos demais, sendo sua mobilização facilitada pelo aumento de pH.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, A.S.; DINIZ, H.B.; PRADO, M.G.B.; SANTOS, S.P. Mina de Ouro de São Bento, Santa Bárbara, Minas Gerais. In: SCHOBENHAUS, C. e COELHO, C.E.S. (Coords.) *Principais depósitos minerais do Brasil; metais básicos não ferrosos, Ouro e Alumínio*. Brasília: DNPM/CVRD, 1988. v.3, p.393-411.
- AGRICOLLA, Georg. *Georgius Agricola De Re Metallica*, tr. from the 1st Latin ed. of 1556, with biographical introduction annotations and appendices upon the development of mining methods, metallurgical processes, geology & mining law, from the earliest times to the 16th century, by Herbert Clark Hoover and Henry Hoover. New York: Dover Publications, 1950. 683p.
- ALPERS, C.N.; BLOWES, D.W. (Eds.). *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. Washington (D.C.): ACS, 1994, 661 p. (ACS Symposium Series).
- ASPIRAS, R.B.; KEENEY, D.R.; CHESTERS, G. Determination of reduced inorganic sulfur forms as sulfide by zinc-hydrochloric acid distillation. *Analytical Letters*, New York, v.5, p.425-432. 1972.
- ATKINS, P.W. *Physical chemistry*. 5 ed. Oxford: Oxford University Press, 1991. 1031 p.
- BIGHAM, J.M.; SCHWERTMANN, U.; TRAINA, S.J.; WINLAND, R.L.; WOLF, M. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.60, n.2, p. 185-195. 1996.
- BLOWES, D.W.; PTACEK, C.J. Acid-neutralization mechanisms in inactive mine tailings. In: JAMBOR, J.L.; BLOWES, D.W. (Eds.). *Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine waste*. Nepean: Mineralogical Association of Canada, 1994. v.22, p. 271-291.
- BLOWES, D.W.; JAMBOR, J.L.; HANTON-FONG, C.J.; LORTIE, L.; GOULD, W.D. Geochemical, mineralogical and microbiological characterization of sulphide-bearing carbonate-rich gold-mine tailings impoundment, *Applied Geochemistry*. Joutel, Québec, v.13, n.6, p. 687-705, 1998.
- BRAND, R.A.; KLEIN, U. *NORMOS-90*: user manual. Duisburg: Universität Duisburg, Laboratorium für Angewandte Physik, 1999. 121p.
- BRINKMAN, R.; PONS, L. Recognition and prediction of acid sulphate soil conditions. In: DOST, H. *Acid sulphate soil*. 9.ed. Wageningen, The Netherlands: ILRI, 1973. v.1, publ. 18, p. 169-203.
- BRYNER, L.C.; WALKER, R.B.; PALMER, R. Some factors influencing the biological and non-biological oxidation of sulfide minerals. *Transact. Soc. Minig Eng.*, London, v.238, p. 56-65, 1967.

- CARSON, C.D.; FANNING, D.S.; DIXON, J.B. Alfisols and ultisols with acid sulfate weathering features in Texas. In: KITTRICK, J.A.; FANNING, D.S.; HOSSNER, L.R. (Eds.). *Acid sulfide weathering*. Madison, Wisconsin: Soil Science Society American Publishing, 1982. v.10, p.127-146.
- CARUCCIO, F.T.; GEIDEL, G. *Acid mine drainage: the laboratory and fields settings*. Knoxville: American Society for Surface Mining and Reclamation, 1996. 58p.
- CARUCCIO, F.T. Estimating the acid potential of coal mine refuse. In: CHADWICK, M.J.; GOODMAN, G.T. (Eds.). *The ecology of resource degradation and renewal*. London: Blacwell Science, 1975. 480p.
- CARUCCIO, F.T.; HOSSNER, L.R.; GEIDEL, G. Pyritic materials: acid drainage, soil acidity, and liming. In: HOSSNER, L.R. (Ed.). *Reclamation of surface-mined lands*. Boca Raton, Florida: CRC, 1988.v.1, p.159-190.
- CARUCCIO, F.T. and GEIDEL, G. Acid mine drainage; the laboratory and fields settings, Knoxville, American Society for Surface Mining and Reclamation, 1996, 58p.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. *Relatório de valores orientadores para solos e águas subterrâneas para o estado de São Paulo*. São Paulo, 2001. 231p.
- COEY, J.M.D.; CUGAT, O.; McCAULEY, J.; FABRIS, J.D. A portable soil magnetometer. *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, v.7, n.1, p.25-30, 1992.
- CORRÊA, M.L.T. *Métodos de análise e cinética de oxidação de sulfetos em amostras de rochas e sedimentos*. Viçosa, MG: UFV, 2000. 123p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, 2000.
- COSTA, L.M da; ABRAHÃO, W.A.P. Compactação e adensamento de solos relacionados às propriedades químicas, físicas e sedimentológicas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25, 1996, Viçosa. *Anais...* Viçosa: UFV, DPS, SBCS, 1996. p. 429-443.
- CRUZ, F.F. da; BRENNER, T.L.; MOREIRA, A.F.S.; CUNHA, C.A.B.R.; GALLO, C.B.M.; FRANKE, N.B.; PIMENTEL, R.C. Jazida de Ni-Cu-Co de Fortaleza de Minas, Minas Gerais. In: SCHOBENHAUS, C.; COELHO, C.E.S. (Coords.) *Principais depósitos minerais do Brasil: ferro e metais da indústria do aço*. Brasília: DNPM/CVR, 1986. v.2, p.275-306.
- DENT, D. *Acid sulphate soils: a baseline for research and development*. Wageningen, The Netherlands: Int. Inst. for Land Reclamation and Improvement - ILRI, 1986. 203p.
- DOLD B. *Basic concepts in environmental geochemistry of sulfide mine-waste*. Quito, Ecuador: UNESCO, Society of Economic Geologists, 2000. 48p. (Decimo noveno curso internacional de postgrado en metalogenia).
- DOLD, B.; FONTBOTÉ, L. *A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu-Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile*. Elsevier, 2002. (no prelo).
- DORR II, J.V.N. *Physiographic, stratigraphic and structural development of Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil*. Washington: USGS, 1969. (Prof. Paper 641-A).
- EHRlich, H.L. *Geomicrobiology*, New York: Dekker, 1996. 719p.

EMBRAPA - Centro Nacional de Pesquisa de Solos: *Manual de Métodos de Análise de Solo*. 2ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.

EMBRAPA - Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. Rio de Janeiro, 1999. 412p.

EVANGELOU, V.P. *Pyrite oxidation and its control*. New York: CRC, 1995. 293p.

EVANGELOU, V.P.; PHILLIPS, R.E. Ionic composition of pyrite coal spoil leachate - Interactions and effect on saturated hydraulic conductivity. *Recl. Reveget. Res.*, v.3, p.65, 1984.

EVANGELOU, V.P.; ZHANG, Y.L. A review: Pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v.25, n.2, p.141-199. 1995.

EVANGELOU, V.P.; HUANG, X. *Hydrogen peroxide induced oxidation proof phosphate surface coating in iron sulfides*. U.S. Patent Application document. Reference nº 434-136. 1993.

FABRIS, J.D.; COEY, J.M.D. Espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷Fe e medidas magnéticas na análise de geomateriais. In: ALVAREZ V., V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R.; BARROS, N.F.; MELLO, J.W.V.; COSTA, L.M. *Tópicos avançados em ciência do solo*. Viçosa: UFV, SBCS. 2002, p 47-102.

FERNANDES FILHO, E. I.; ABRAHÃO, W. A. P. *Tutorial para uso do software "Raios-x" incluindo noções de cristalografia*. Viçosa: UFV, 2002. 30p.

GARCIA Jr., O. Interação metais e microorganismos. In: WORKSHOP SOBRE BIODEGRADAÇÃO. *Anais...* Campinas: EMBRABA, 1996. p.54-73.

GARG, V.K.; LIU, Y.S.; PURI, S.P. Mössbauer electric field gradient study in FeS₂ (Pyrite). *Journal of Applied Physics*, v.45, n.1, p.70-2, 1974.

GOMES, M.A.F.; RIBEIRO, A.C.; COSTA, L.M.; MOURA FILHO, W. Influência de ferro e alumínio amorfos do solo na reatividade de quatro corretivos de acidez. Viçosa: *Revista Ceres*, v.43, p.444-453, 1996.

GOULD, W.D.; BECHARD, G.; LORTIE, L. The nature and the role of microorganisms in the tailings environment. In: JAMBOR, J.L.; BLOWES, D.W. (Eds.). *Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine waste*. Nepean: Mineralogical Association of Canada, 1994. v.22, p. 185-199.

GROVES, D.I.; PHILLIPS, G.N.; HO, S.E.; HOUSTON, S.M. *The nature, genesis and regional controls of gold mineralisation in archaean greenstone belts of the western Australian shield*: a brief review. South Africa: Trans. Geol. Soc. 1985. 14p.

GRUBE JR., W.E.; JENCKS, E.M.; SINGH, R.M.; SMITH, R.M.; WILSON, H.A. *Mine spoil potentials for water quality and controlled erosion*. USEPA/OWR (Morgantown, WV). Projeto 14010 E.J.E. 1971.

GUERRA, T. Geologia. In: UFRGS/CENTRO DE ECOLOGIA. *Carvão e meio ambiente*, Porto Alegre: 2000. p.18-25.

HODGES, C.A. Mineral resources, environmental issues, and land use. *Science*, v.268, p.1305-1312, 1995.

HUANG, X.; EVANGELOU, V.P. Suppression of pyrite oxidation rate by phosphate addition. In: ALPRES, C.N.; BLOWES, D.W. (Eds.). *The environmental geochemistry of sulfide oxidation*. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1994. p.562.

IBGE. *Levantamento de recursos naturais*. Rio de Janeiro, 1986. 794p. (Projeto RADAMBRASIL, 33).

INGRI, J. *Acid mine drainage and environmental monitoring*: a short introduction for mining engineers. Lulea-Sweden: Lulea University of Technology, 1996. 39p.

JAMBOR, J.L.; BLOWES, D.W. (Eds.). *Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-waste*. Nepean: Mineralogical Association of Canada, 1994. 438p. v.22.

JAMBOR, J.L.; BLOWES, D.W. Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine waste. In: CABRI, L. J.; VAUGHAN, D.J. (Eds.). *Short course handbook on ore and environmental mineralogy*. Nepean: Mineralogical Association of Canada, 1998. v.27, p.367-401.

JAMBOR, J.L. Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. In: JAMBOR, J.L.; BLOWES, D.W. (Eds.). *Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine waste*. Nepean: Mineralogical Association of Canada, 1994. v.22, p.59-102.

JÄNICKE, M.; WEIDNER, H. (Eds.). *National environmental policies*: a comparative study of capacity-building. Berlin: Springer Verlag, 1997. 320p.

JEFFERY, P.G., HUTCHISON, D. *Chemical methods of rock analysis*. 3.ed., Oxford: Pergamon Press, 1983. 379p.

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS. *Selected powder diffraction data minerals*. Pennsylvania. 1974. 833p.

KÄMPF, N.; SCHNEIDER, P.; GIASSON, E. Propriedades, pedogênese e classificação de solos construídos em áreas de mineração na bacia carbonífera do baixo Jacuí (RS). Campinas: *Rev. Bras.Ci. Solo*, v.21, p.79-88, 1997.

KLEIN, C.; HURLBUT Jr., C.S. *Manual of Mineralogy (after James Dana)*. New York: John Wiley & Sons, 1993. 596p.

KONDORO, J.W.A. Mössbauer study of vacancies in natural pyrrhotite. *Journal of Alloys and Compounds*. v.289, 36-41, 1999.

KRUMBEIN, W.C.; MONK, G.D. Permeability as a function of the size parameters of unconsolidated sands. *Amer. Inst. Mining Metall*, n.1492, p.1-11, 1942.

KWONG, Y.T.J. *Prediction and prevention of acid rock drainage from a geological and mineralogical perspective*. MEND Project 1.32.1, 1993. 47p.

LANI, J.L. *Deltas dos rios Doce e Itapemirim*: solos, com ênfase nos tiomórficos, água e impacto ambiental do uso. Viçosa, MG: UFV, 1998. 169 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, 1998.

- LINDSAY, W.L. *Chemical Equilibria in Soils*. New York: John Wiley & Sons, 1979. 439p.
- LOEPERT, R.H.; HOSSNER, L.R. Reaction of Fe²⁺ and Fe³⁺ with calcite. *Clays and Clay Minerals*, v.32, p.213-222, 1984.
- MACHADO FILHO, L.; RIBEIRO, M.W.; GONZALEZ, S.R.; SCHENINI, C.A.; SANTOS NETO, A.; PALMEIRA, R.C.B.; PIRES, J.L.; TEIXEIRA, W.; CASTRO, H.E.F. Geologia. In: IBGE. *Levantamento de Recursos Naturais*. Rio de Janeiro, 1986. (Projeto Radambrasil, 32).
- MADALOSSO, A.; VALLE, G.R.O. Considerações sobre a estratigrafia e sedimentologia do Grupo Bambuí na região de Paracatu-Morro Agudo (MG). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 30, 1978, Recife. *Anais...* Recife: Sociedade Brasileira de Geologia, 1978. v.2, p.622-31.
- MELLO, J.W.V.; ABRAHÃO W.A.P. Geoquímica da drenagem ácida. In: DIAS, L.E.; MELLO, J.W.V. *Recuperação de áreas degradadas*. Viçosa: Folha de Viçosa, 1998. p.45-57.
- MELLO, J.W.V.; DIAS, L.E.; CORRÊA, M.L.T. Drenagem ácida: avaliação do potencial de ocorrência, mitigação e revegetação de substratos sulfetados. In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. *Tópicos avançados em ciência do solo*. Viçosa: SBCS. 2002. v.3. (no prelo).
- MITRA, S. *Applied Mössbauer spectroscopy: theory and practice for geochemists and archaeologists*. Oxford: Pergamon Press, 1992. 381 p.
- MOK, W.M.; WAI, C.M. Mobilization of arsenic in contaminated river waters. In: NRIAGU, J.O. (Ed.). *Arsenic in the environment: cycling and characterization*. New York: John Wiley Interscience, 1994. p. 99-108
- MORIN, A.K.; HUTT, N.M. *Environmental geochemistry of minesite drainage: practical theory and case studies*. Vancouver: MDAG Publishing, 1997. 333p.
- MURTHY, A.R.V.; SHARADA, K. Determination of sulphides sulphur in minerals. *Analyst*, v.85, p.299-300, 1960.
- NECKERS, J.W.; WALKER, C.R. Field test for active sulfides in soil. *Soil Science*. v.74, p.467-470, 1952.
- NICHOLSON, R.V.; SCHARER, J.M. Laboratory studies of pyrrhotite oxidation kinetics. In: ALPERS, C.N.; BLOWES, D.W. (Eds.). *Environmental geochemistry of sulfide oxidation*. Washington, D.C.: ACS, 1994. p.14-30.(ACS Symposium Series, 550).
- NORDSTROM, D.K.; ALPERS, C.N. Geochemistry of acid mine waste. In: PLUMLEE, G. S.; LOGSDON, M.J. (Eds.), *Reviews in economic geology*, The environmental geochemistry of ore deposits: processes, techniques, and health issues, Chelsea, MI: The Society, 1999. p.133-160.
- NORDSTROM, D.K.; SOUTHAM, G. Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. In: BANFIELD, J.F.; NEALSON, K.H. (Eds.) *Geomicrobiology: reviews in mineralogy*. New York: Dekker, 1997. v.35, p.361-390.

- NORDSTROM, D.K.; JENNE, E.A.; BALL, J.W. Redox equilibria of iron in acid mine waters. In: JENNE, E.A. (Ed.): **Chemical modeling in aqueous systems**. Washington, D.C.: Am. Chem. Soc., 1979. p.51-79. (ACS symposium, 93).
- NORDSTROM, D.K. **Hydrogeochemical and microbiological factors affecting the heavy metal chemistry of an acid mine drainage system**. Stanford, CA.: Stanford University, 1977. 190p. Diss.
- NORDSTROM, D.K. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In: KITTRICK, J.A.; FANNING, D.S., HOSSNER, L.R. (Eds.): **Acid sulfate weathering**. Madison, Wis.: Soil Science Society of America, 1982. p.37-56.
- NORRIS, P.R. Mineral-oxidizing bacteria: metal-organism interactions. In: POOLE, R.K.; GADD, G.M. (Eds.) **Metal microbe interactions**. Oxford: Oxford University Press, IRL Press, 1989. cap.7, p.99-117.
- O'SHAY, T.; HOSSNER, L.R. e DIXON, J.B. A modified hydrogen peroxide oxidation method for determination of potential acidity in pyritic overburden. **Journal Environmental Quality**, v.19, p.778-782, 1990.
- OLIVEIRA, G.A.I.; CAIAFA, P.L e VIAL, D.S. **Excursão à Mina de Ouro de Morro Velho**, Belo Horizonte, MG: SBG-Núcleo MG, 1983. p.497-505 (Boletim, 3).
- OLIVEIRA, J.B.; JACOMINE, P.T.K.; CAMARGO, M.N. **Classes gerais de solos do Brasil: guia auxiliar para seu reconhecimento**. Jaboticabal: EDUSP, 1992. 201p.
- PAPASSIOPI, N.; VIRČÍKOVÁ, E.; NENOV, V.; KONTOPOULOS, A.; MOLNÁR, L. Removal and fixation of arsenic in the form of ferric arsenates. three parallel experimental studies. **Hydrometallurgy**, v.41, p.243-253, 1996.
- PARADELLA, W. R.; ALMEIDA FILHO, R. Condicionamento das mineralizações radioativas no planalto de Poços de Caldas, baseado em imagens MSS do Landsat. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 29, 1975, Poços de Caldas. **Anais...** Poços de Caldas, 1975. 189p.
- PETERSEN, W.G.; CHESTERS, G; LEE, G.B. Quantitative determination of calcite and dolomite in soils, **J. Soil Sci.**, v.17, p.329, 1966.
- PLUMLEE, G. S.; LOGSDON, M.J. **The environmental geochemistry of ore deposits: processes, techniques, and health issues**. Chelsea, MI: The Society, Reviews in Economic Geology, v. 6A, 1999. 472p.
- PLUMLEE, G.S. The environmental geology of mineral deposits. In: PLUMLEE, G. S.; LOGSDON, M.J. (Eds.) **The environmental geochemistry of ore deposits: processes, techniques, and health issues**. Chelsea, MI: The Society, Reviews in Economic Geology, v. 6A, 1999. p. 71-116.
- POISSANT, S.; CARUCCIO, F.T. The occurrence and viability of *T. Ferroxidans* under varied geochemical conditions in Upshur and Lewis Counties, West Virginia. In: SYMPOSIUM ON SURFACE MINING HYDROLOGY, SEDIMENTOLOGY AND RECLAMATION, Lexington, 1986. **Proceedings ...** Lexington: University of Kentucky, Lexington. 1986. p.141-146.
- PONS, L.J. A quantitative microscopical method of pyrite determination of soils. In FONERIUS, A. (Ed.) **Soil micromorphology**. New York: Elsevier, 1964. p.401-409.

- RESENDE, M.; CARVALHO FILHO, A.; LANI, J.L. Características do solo e da paisagem que influenciam a susceptibilidade à erosão. In: SIMPÓSIO SOBRE MANEJO E CONSERVAÇÃO DO SOLO NO CERRADO. 1990, Goiânia. *Anais...* Campinas: Fundação Cargil, 1992. p.32-93.
- RIBEIRO Jr.,E.S.; MELLO, J.W.V.; ABRAHÃO, W.A.P.; DIAS, L.E.; DANIELS W.L. Oxidation rate of pyrite from Brazilian coals as affected by CaCO₃, oxygenation, and cristal size. *International Mining and Environment*, 2002. (no prelo).
- RIMSTIDT, J.D.; CHERMAK, J.A.; GAGEN, P.M. Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite and arsenopyrite with Fe(III) in acidic solutions. In: ALPERS, C.N.; BLOWES, D.W. (Eds.). *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. Washington, DC: ACS, 1994. p.2-13 (ACS Symposium Series, 550).
- RITCEY, G.M. *Tailings management*. New York: Elsevier Science, 1989. 969p.
- RITCHIE, A.I.M. The waste-rock environment. In: JAMBOR, J.L.; BLOWES, D.W. (Eds.): *Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine waste*. Nepean: Mineralogical Association of Canada, 1994. v.22, p.133-161.
- ROMAGNA.G.; COSTA, R.R. Jazida de zinco e chumbo de Morro Agudo, Paracatu, Minas Gerais. In: SCHOBENHAUS, C.; COELHO, C.E.S. (Coords.) *Principais depósitos Minerais do Brasil: metais básicos não ferrosos, ouro e alumínio*. Brasília: DNPM/CVRD, 1988. v.3, p.393-411.
- SANTANA, G.P.; FABRIS, J.D.; GOULART, A.T.; SANTANA, D.P. Magnetic and its transformation to hematite in soil derived from steatite. *R.Bras. Ci. Solo*, v.25, p.33-42, 2001.
- SATO, M. Oxidation of sulfide orebodies: oxidation mechanisms of sulfide minerals at 25 °C. *Economic Geology*, v.55, p. 1202-1231, 1960.
- SETA, A.K.; EVANGELOU V.P. Pyrite Microencapsulation: potencial for abatement of acid mine drainage. In: ANNUAL MEETING OF AMERICAN SOCIETY FOR SURFACE MINING AND RECLAMATION, Knoxville, 1996. *Proceedings...* Knoxville, 1996. p.680-694.
- SINGER, P.E.; STUMM, W. Acid mine drainage: the rate determining step. *Science*, v.167, p. 1121-1123, 1970.
- SMITTENBERG, J.; HARMSSEN, G.W.; QUISPTEL, A.; KEENEY, D.R. Rapid methods for determination different types of sulphur compounds in soil. *Plant and Soil*, v.3, p.353-360, 1951.
- SOARES, E.R. *Oxidação de pirita e distribuição de metais em depósitos carboníferos explorados em Candiota-RS*. Viçosa, MG: UFV, 1998. 146p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, 1998.
- SOARES, E.R.; MELLO, J.W.V.; Marcha de oxidação da pirita proveniente de área de mineração de carvão. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS, 3, 1997, Viçosa. *Anais...* Viçosa: UFV/SOBRAGE, 1997, p.245-248.
- SOARES, E.R.; MELLO, J.W.V.; COSTA, L.M.; CORRÊA, M.L.T. Mobilidade de metais pesados em materiais provenientes do complexo carbo-energético de Candiota-RS. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS, 2, 1994, Curitiba. *Anais...* Curitiba: SOBRAGE, 1994, p.461-472.

- SOARES, E. R. **Mobilização de metais pesados em materiais provenientes do complexo carboenergético da Candiota-RS**. Viçosa, MG: UFV, 1995. 146p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, 1995.
- SOBEK, A. A.; SCHULLER, W. A.; FREEMAN, J. R.; SMITH, R. M. **Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils**. EPA. Washington, EPA-60012-78-034. 1978.
- SORENSEN, D.L., KNEIB, W.A.; PORCELLA, D.B. Determination of sulfide in pyritic soils and minerals with a sulfide ion electrode. **Analytical Chemistry**, v.51, 1870-1872, 1979.
- STUMM, W.; MORGAN, J.J. **Aquatic chemistry** 3. ed. New York: John Wiley, 1996. 1022p.
- VIAL, D.S. Mina de Ouro de Cuiabá, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. In: SCHOBENHAUS, C. e COELHO, C.E.S. (Coords.) **Principais depósitos minerais do Brasil: metais básicos não ferrosos, ouro e alumínio**. Brasília: DNPM/CVRD, 1988. v.3, p.413-19.
- WALDER, I.; SCHUSTER, P. Acid Rock Drainage. In: SARB Consulting Inc. **Environmental geochemistry of ore deposits and mining activities: short course notes**. Albuquerque, New Mexico, 1998.
- WALSH, F.; MITCHELL, R. A pH dependent sucession of iron bacteria. **Env. Sci. and Technology**, v.6, p.809-812, 1972.
- YONEDA, S. Studies on polder soils in Japan. Rapid method for determining oxidizable sulfur and change of soil reaction of sea muds and polder soils. Okayama: **Soil Sci. Rep.**, v.17, p.39-46. 1961.
- ZINI, A.; FORLIM, R.; ANDREAZZA, P.; SOUZA, A. Depósito de ouro do Morro do Ouro, Paracatu, Minas Gerais. . In: SCHOBENHAUS, C.; COELHO, C.E.S. (Coords.). **Principais depósitos Minerais do Brasil: metais básicos não ferrosos, ouro e alumínio**. Brasília: DNPM/CVRD, 1988. v.3, p.479-489.

APÊNDICE

APÊNDICE

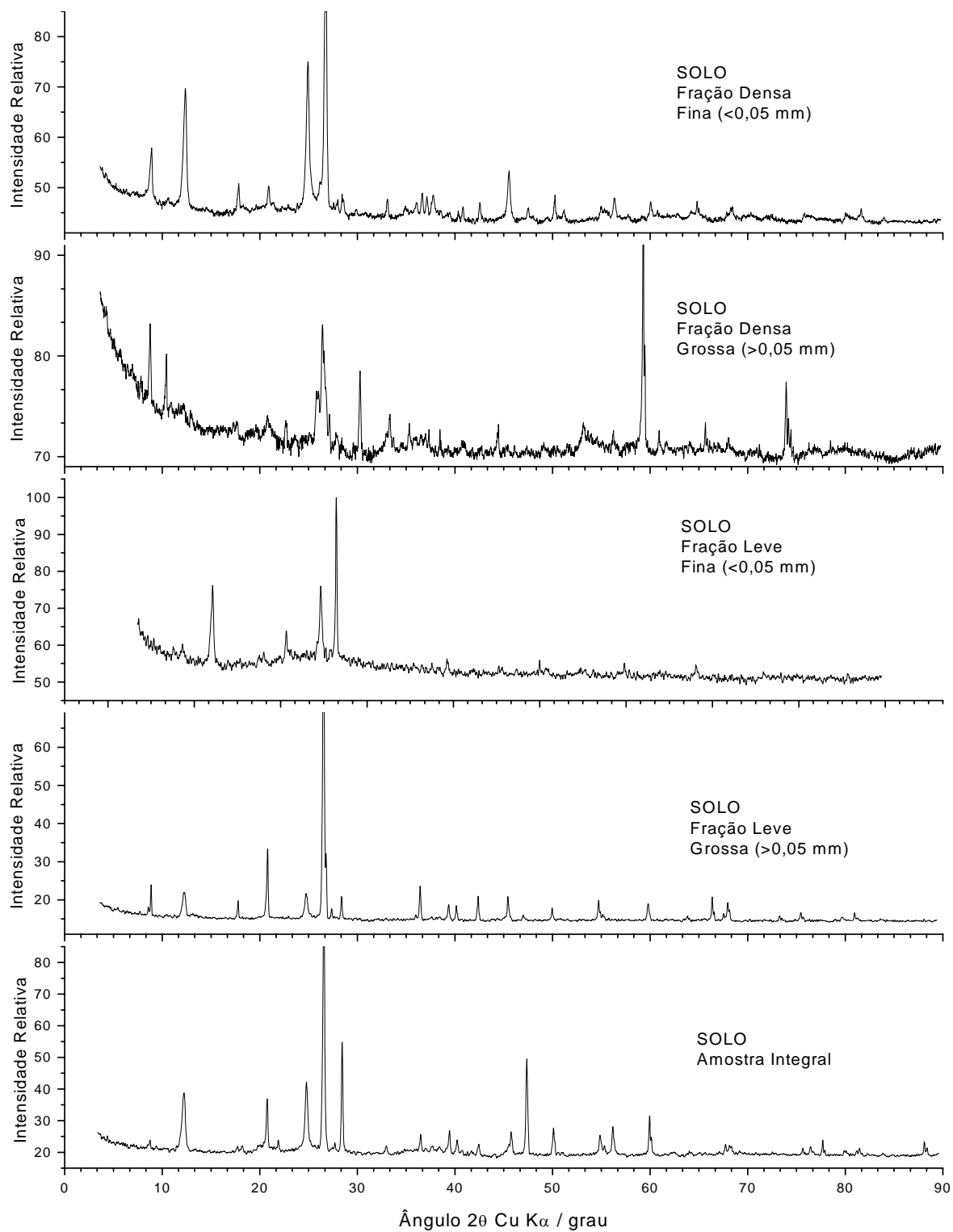


Figura A1. Difratomogramas de raios-X das frações da amostra de solo.

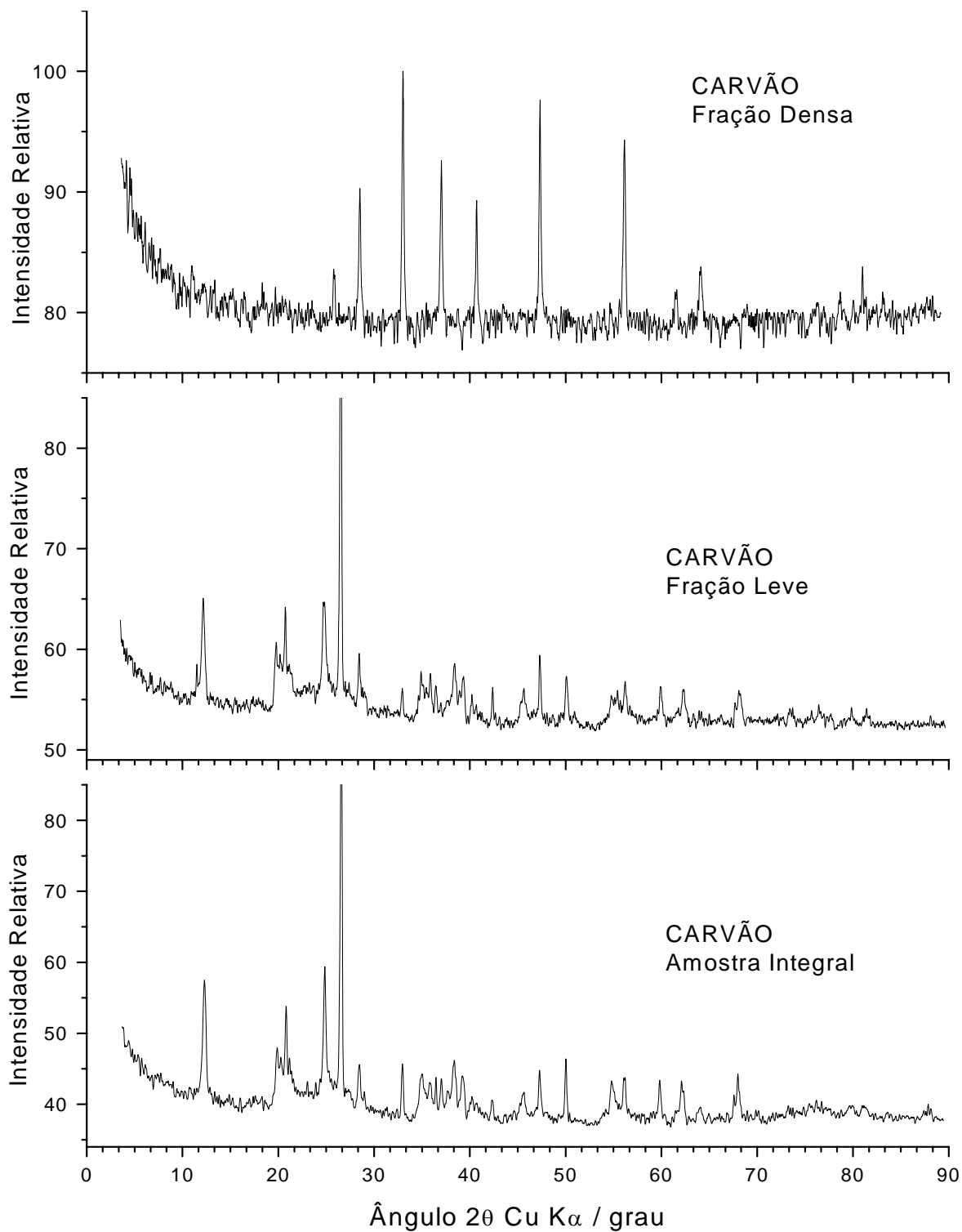


Figura A2. Difratogramas de raios-X das frações da amostra de substrato de carvão.

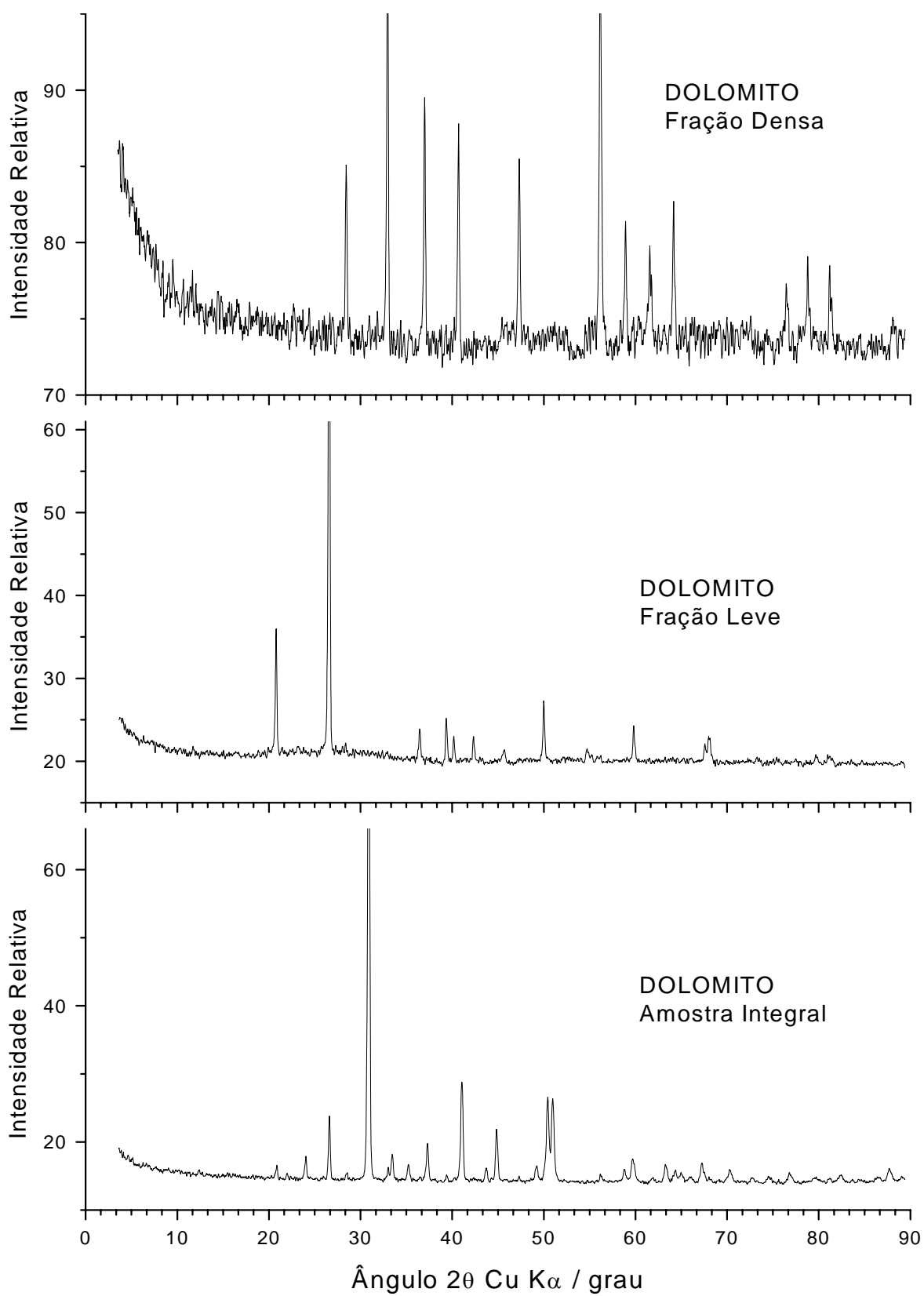


Figura A3. Difratoformas de raios-X das frações da amostra de substrato de dolomito.

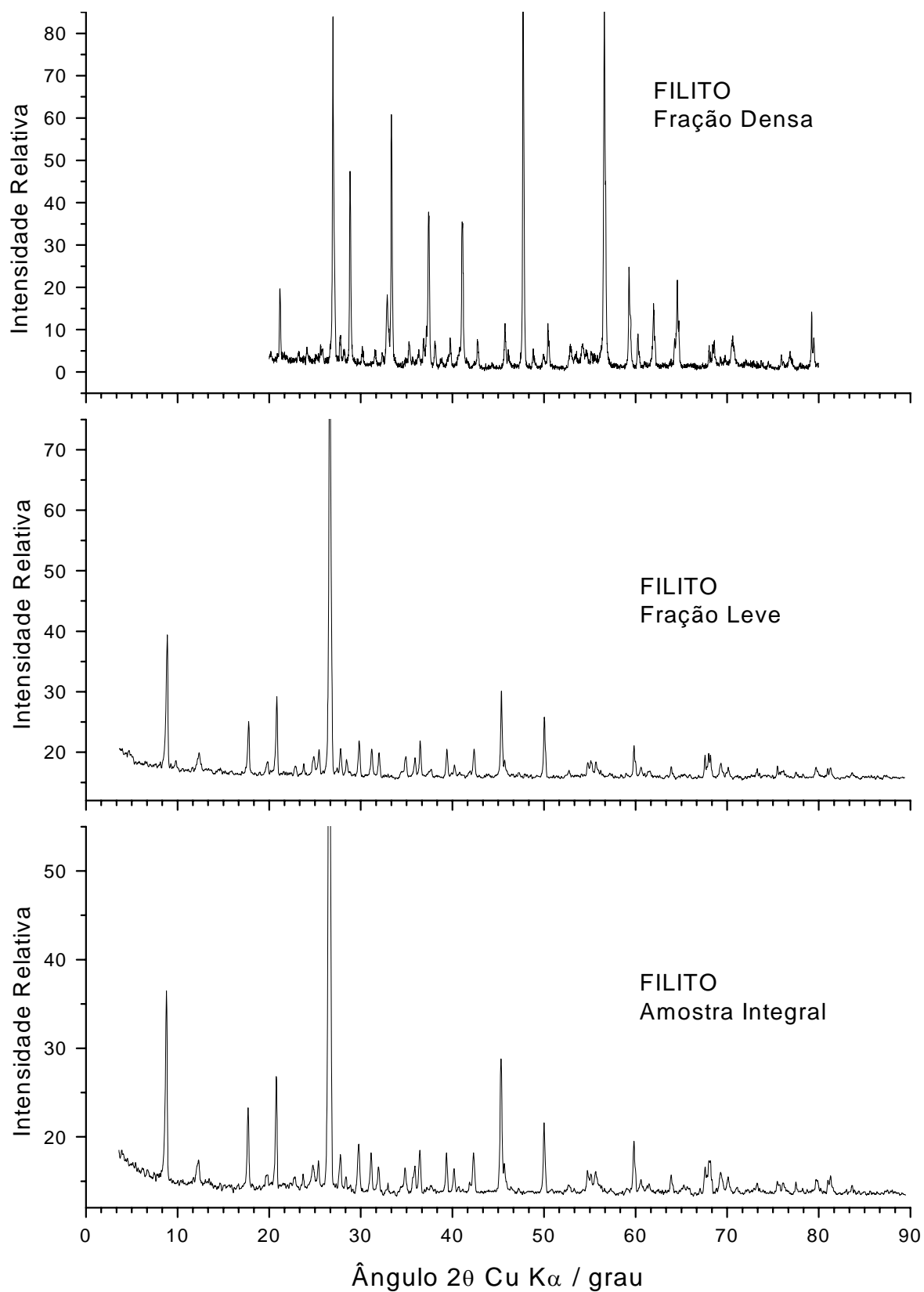


Figura A4. Difratomogramas de raios-X das frações da amostra de substrato de filito.

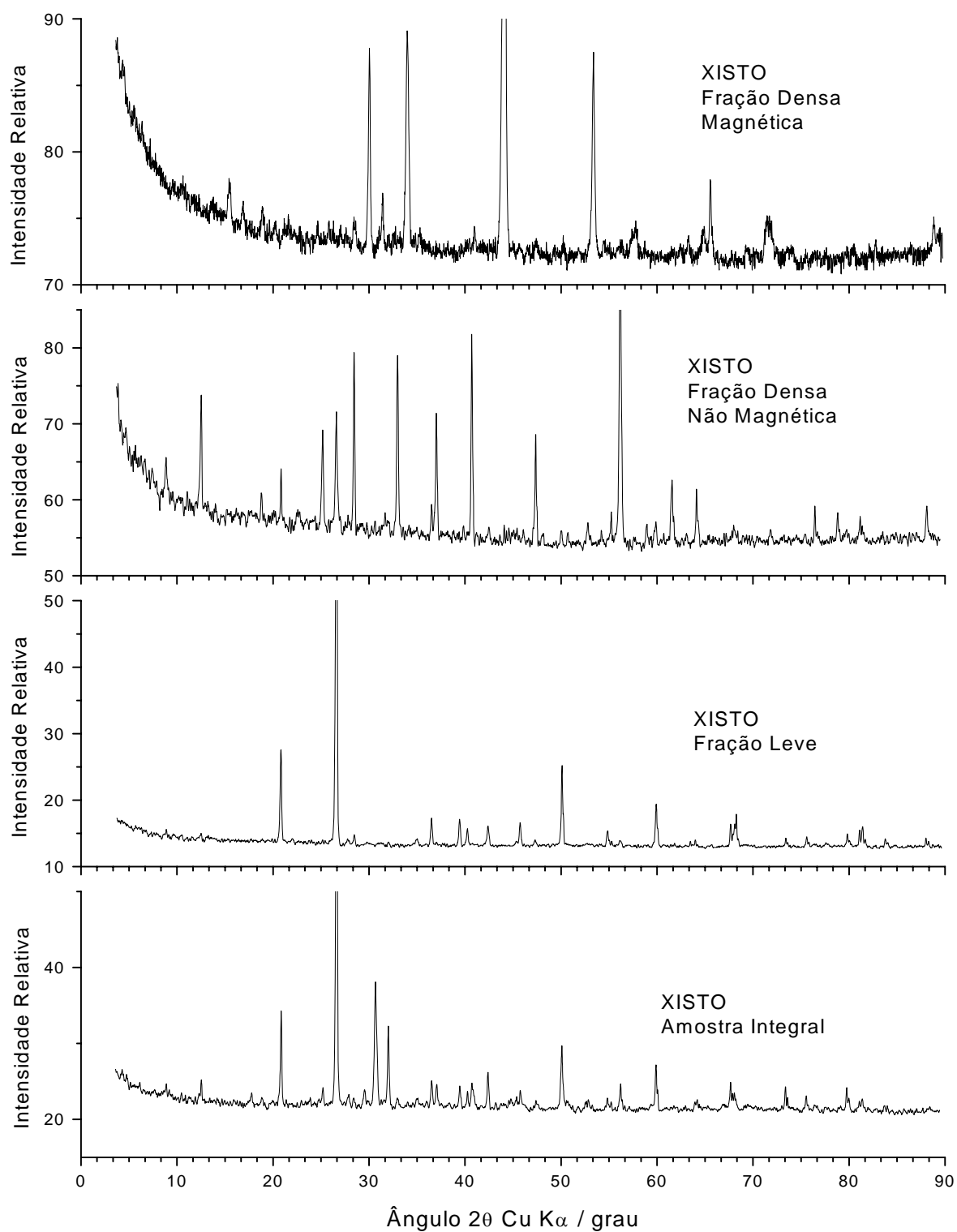


Figura A5. Difratoformas de raios-X das frações da amostra de substrato de xisto.

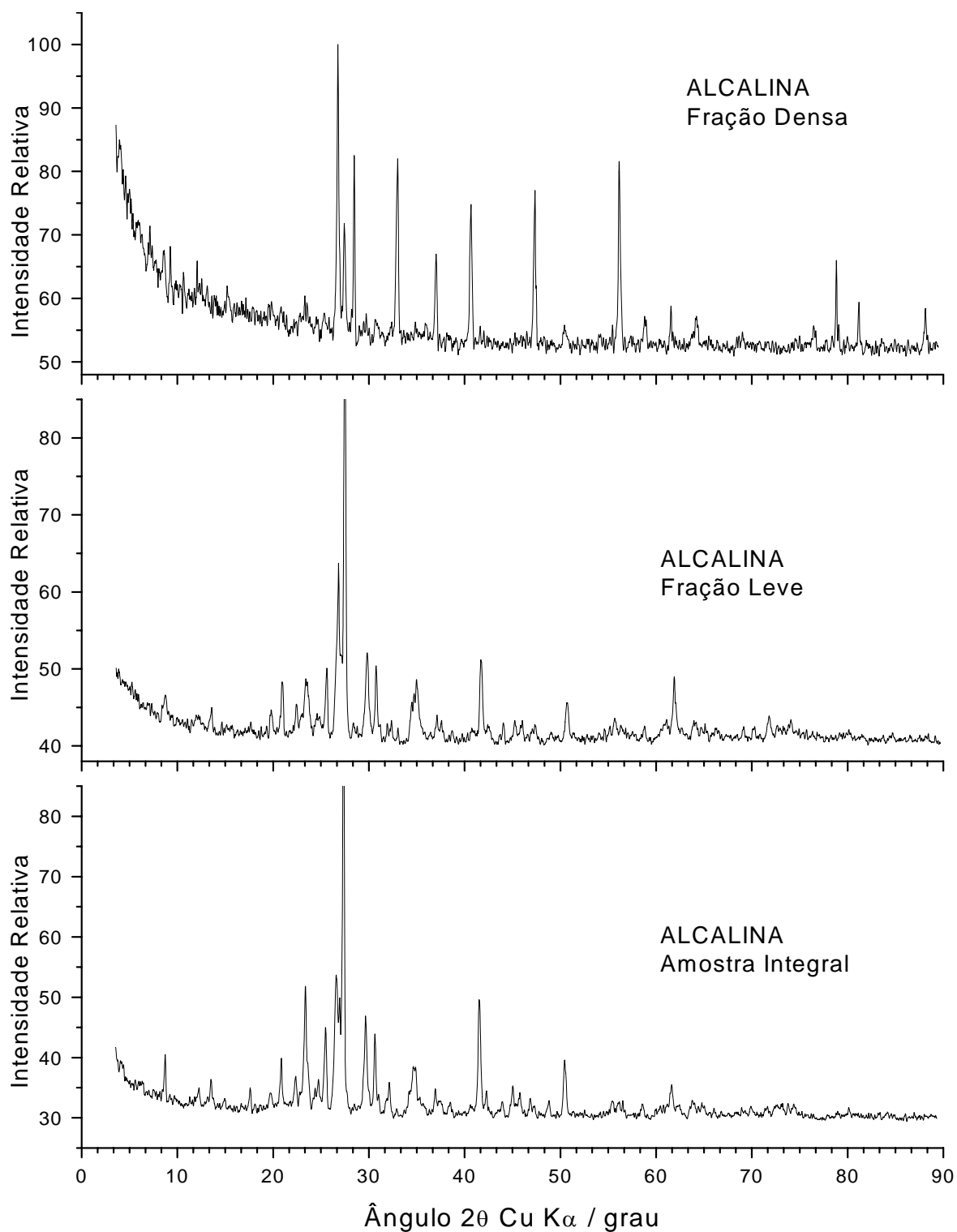


Figura A6. Difratomogramas de raios-X das frações da amostra de substrato de rocha alcalina.

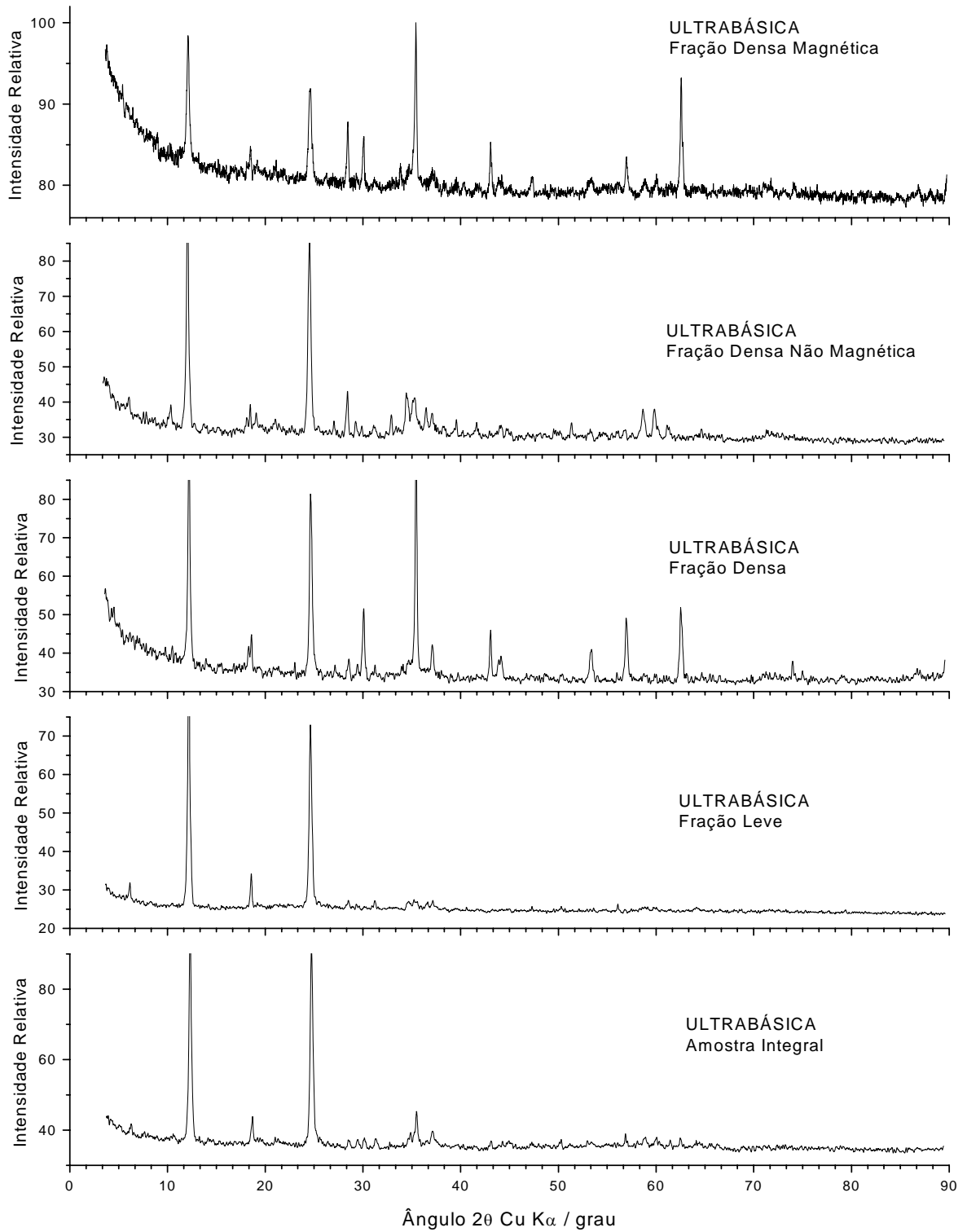


Figura A7. Difratogramas de raios-X das frações da amostra de substrato de rocha ultrabásica.

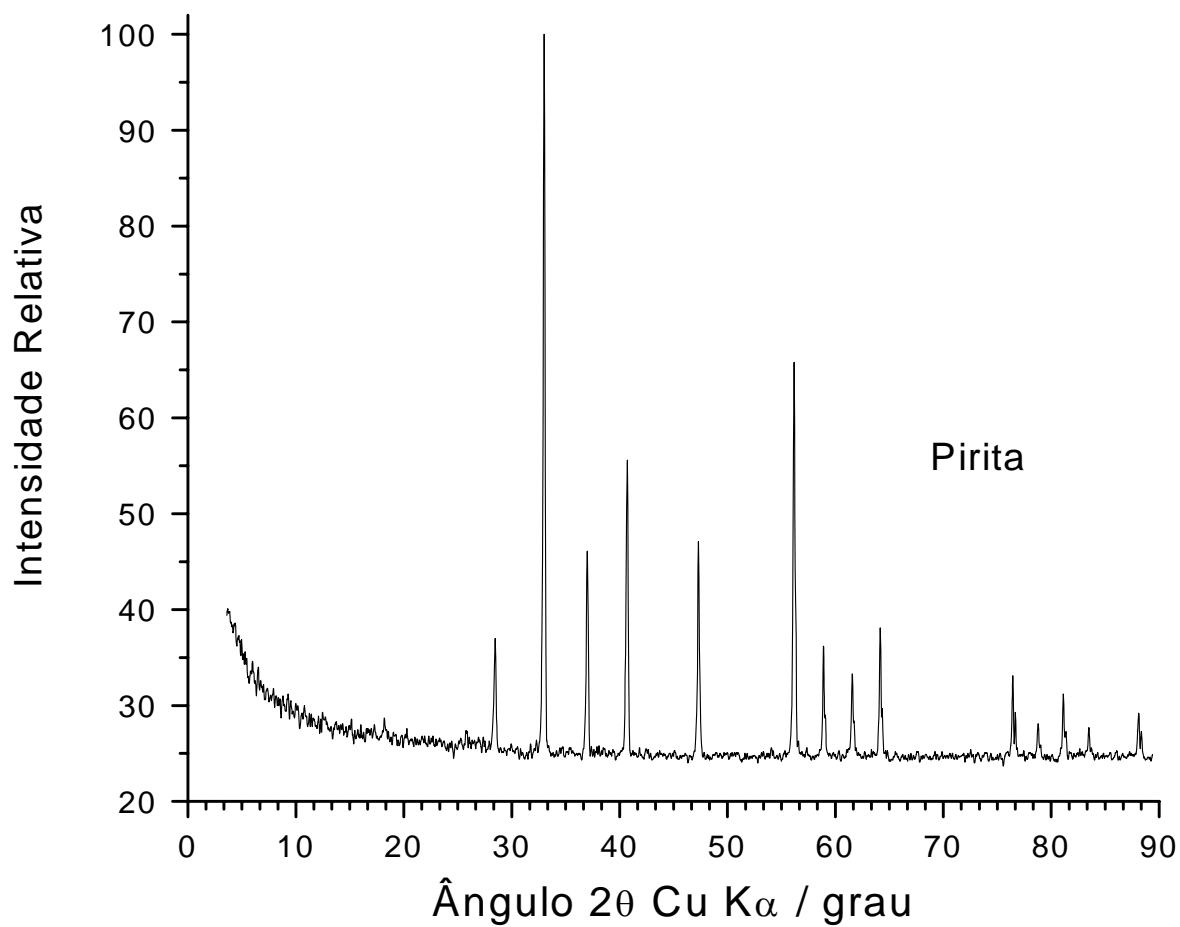


Figura A8. Difratomogramas de raios-X das frações da amostra de pirita.