

SEÇÃO IX - POLUIÇÃO DO SOLO E QUALIDADE AMBIENTAL

CARACTERIZAÇÃO DE REJEITO DE MINERAÇÃO DE OURO PARA AVALIAÇÃO DE SOLUBILIZAÇÃO DE METAIS PESADOS E ARSÊNIO E REVEGETAÇÃO LOCAL⁽¹⁾

S. R. SILVA⁽²⁾, S. O. PROCÓPIO⁽³⁾, T. F. N. QUEIROZ⁽³⁾ & L. E. DIAS⁽⁴⁾

RESUMO

Depósitos de rejeitos e pilhas de estéril, decorrentes de atividades de mineração, podem ser fontes de contaminação ambiental, por causa da presença de metais pesados e arsênio, principalmente quando esses materiais contêm minerais sulfetados e teores elevados de metais. O objetivo deste trabalho foi caracterizar o rejeito proveniente do beneficiamento de minério de ouro de uma mineração no estado de Minas Gerais, para avaliação de problemas de drenagem ácida e solubilização de metais e para planejamento da revegetação do local. Amostras de rejeito foram coletadas na camada superficial (0-20 cm), sendo submetidas a análises químicas de rotina da fertilidade do solo e a uma caracterização química específica de Ni, Cu, Pb, Cd, Fe, Zn, Cr, As e S extraídos em Água Régia, Mehlich-1, EDTA e água deionizada. Foram determinados o potencial de acidez (PA), o potencial de neutralização (PN) e equilíbrio ácido-base (EAB); além da realização de análise granulométrica e difração de raios-X. As amostras analisadas apresentaram baixos teores de matéria orgânica, P e K, alta acidez e salinidade, além de alto teor de As, o que indica sérias restrições ao estabelecimento de espécies vegetais. O rejeito apresentou potencial de geração de acidez e solubilização de elementos como As, Fe e S, o que pode acarretar problemas ambientais, como a drenagem ácida e a contaminação de solos e cursos d'água, bem como a incorporação desses elementos na cadeia trófica.

Termos de indexação: drenagem ácida, extratores químicos, poluição ambiental.

⁽¹⁾ Trabalho apresentado no V Simpósio Nacional sobre Recuperação de Áreas Degradadas, em Belo Horizonte (MG), em 18-22 de novembro de 2002. Recebido para publicação em junho de 2002 e aprovado em novembro de 2003.

⁽²⁾ Doutorando em Solos e Nutrição de Plantas, Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa – UFV. CEP 36571-000 Viçosa (MG). E-mail: sergioufv@yahoo.com.br

⁽³⁾ Doutorando em Fitotecnia, Departamento de Fitotecnia, UFV. E-mail: procopio@alunos.ufv.br; ds36587@correio.ufv.br

⁽⁴⁾ Professor do Departamento de Solos, UFV. E-mail: led@ufv.br.

SUMMARY: *CHARACTERIZATION OF GOLD MINE TAILING TO EVALUATE THE ARSENIC AND HEAVY METAL SOLUBILITY AND LOCAL REVEGETATION*

Dumps of waste and sterile matter from mine activities are potential sources of environmental contamination with their contents of heavy metals and arsenic, especially when these materials contain sulfide minerals and high metal levels. The objective of this study was the characterization of refuse from a gold mine area in the State of Minas Gerais, Brazil, in order to evaluate acid drainage and metal solubilization problems, and local revegetation planning. Surface samples (0-20 cm) were collected and submitted to routine fertility analysis and specific chemical characterization of Ni, Cu, Pb, Cd, Fe, Zn, Cr, As, and S, extracted with Aqua Regia, Mehlich-1, EDTA, and de-ionized water. The analysis of the net acid generation (NAG), acid neutralization capacity (ANC) and acid-base accounting (ABA), as well as texture and x-ray diffraction analysis were also carried out. The samples presented low levels of P, K, and organic matter, high acidity and salinity, and high levels of As, which represent rigorous restrictions on the establishment of vegetal species. The waste presented a potential of acidification and solubilization of elements like As, Fe, and S, which can bring on environmental problems such as acid drainage and contamination of soil and water, as well as the incorporation of these elements into the food-chain.

Index terms: acid drainage, chemical extractors, environmental pollution.

INTRODUÇÃO

Os metais apresentam-se como uma das bases para o desenvolvimento de nossa sociedade, sendo utilizados como matéria-prima em diversas indústrias de bens de consumo e em fertilizantes agrícolas. Todavia, a contaminação do solo e da água decorrente do excesso de metais pesados é cada vez mais freqüente e preocupante por causa do seu impacto negativo no ecossistema (Ribeiro Filho et al., 2001).

A atividade de mineração é um dos meios pelos quais os metais entram no ambiente (Salomons, 1995). Depósitos de rejeitos e pilhas de estéril, decorrentes de atividades de mineração, podem ser fontes de contaminação ambiental graças à presença de metais pesados e arsênio, principalmente quando esses materiais contêm minerais sulfetados e teores elevados de metais. A atividade mineradora, quando comparada a outras fontes de degradação do ambiente, como a agricultura e a pecuária, afeta diretamente pequenas áreas. Contudo, os elementos solubilizados de rejeitos, se atingirem os cursos d'água, podem impactar negativamente áreas localizadas a centenas de quilômetros da mineração (Salomons, 1995). Elevados teores de metais pesados podem ser encontrados na cadeia trófica e no homem em arredores de áreas de mineração, pela entrada desses elementos em solos agrícolas, cursos d'água e nos alimentos produzidos nestas áreas, podendo colocar em risco toda população localizada no entorno dos empreendimentos minerários (Prieto, 1998; Jung, 2001).

A atividade mineradora em áreas que contêm minerais sulfetados, como pirita (FeS_2) e arsenopirita (FeSAs), pode expor à atmosfera os sulfetos confinados que, ao entrarem em contato com a água e ar, sofrem oxidação catalisada por bactérias, principalmente espécies do gênero *Thiobacillus* (*T. ferrooxidans*, *T. thioparus* e *T. thiooxidans*) (Blowes et al., 1998). 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 (Mello & Abrahão, 1998). Em razão dos baixos valores de pH (que podem chegar a 2,0 ou menos), elementos tóxicos, incluindo Al, Mn, Cu, As, Zn, Pb, Hg e Cd, se presentes no meio, são solubilizados e mobilizados nas águas de drenagem, podendo ser absorvidos em níveis tóxicos pelas plantas e incorporados na cadeia trófica (Mello & Abrahão, 1998; Shu et al., 2001).

A drenagem ácida, portanto, constitui sério problema ambiental, capaz de comprometer a qualidade dos recursos hídricos, cujas águas se tornam inadequadas para irrigação, consumo humano e animal e para uso industrial (Prieto, 1998). Também ocorre dificuldade de revegetação de áreas de rejeito e de estéril advindos de minerações (Tordoff et al., 2000; Shu et al., 2001).

Existem basicamente três técnicas para prever o potencial de formação de drenagem ácida: avaliação geológica, análises químicas do substrato (equilíbrio ácido-base) e os testes de lixiviação ou intemperismo simulado (Salomons, 1995; Mello &

Abrahão, 1998; Shu et al., 2001). Segundo Corrêa (2000), as análises químicas do substrato para identificar e quantificar sulfetos permitem calcular o potencial de geração ácida. O método analítico de substratos sulfetados que tem recebido maior destaque foi proposto por O'Shay et al. (1990), que utiliza H_2O_2 (30 %), como agente oxidante, e determina a acidez gerada por titulação com base forte, que simularia a estequiometria de oxidação da pirita (FeS_2) em condições naturais.

A geração ácida é determinada por características químicas, tais como: pH, temperatura, concentração de oxigênio nas fases gasosa e líquida, atividade química do Fe-III, e superfície específica do mineral sulfetado. Características biológicas envolvem: energia de ativação biológica, densidade populacional de bactérias, taxa de crescimento bacteriano e suprimento de nutrientes (Salomons, 1995).

Sete empreendimentos minerários do estado de Minas Gerais tiveram diferentes materiais (estéril, minério e rejeito) avaliados quanto ao potencial de geração de drenagem ácida, por meio do método do equilíbrio ácido-base. Estes empreendimentos apresentaram, conjuntamente, um potencial para produzir até 10,17 bilhões de m^3 de água a pH 2,0 (Daniel, 2000).

A análise do solo e o histórico da área constituem os principais critérios para o diagnóstico da disponibilidade de metais (Abreu et al., 1995). Atualmente, sabe-se que a determinação da concentração total de um elemento no solo ou rejeito é uma informação limitada, especialmente sobre o seu comportamento no ambiente e os danos que os metais podem causar à saúde. Vários trabalhos têm tentado combinar métodos de extração de metais pesados com biodisponibilidade (Korcak & Fanning, 1978; Abreu et al., 1995). Métodos, como extrações químicas, simples ou seqüenciais, permitem inferir sobre a disponibilidade dos metais em substratos e conhecer a dinâmica de equilíbrio químico entre as formas dos metais (Amaral Sobrinho et al., 1997). Assim, soluções vêm sendo testadas para extrair os metais pesados do solo, incluindo água, agentes extratores ácidos, quelantes e redutores (Taylor et al., 1992; Pierzynski & Schwab, 1993; Abreu et al., 1995).

O objetivo deste trabalho foi caracterizar amostras do rejeito proveniente do beneficiamento de minério de ouro, para avaliação de problemas de drenagem ácida e solubilização de metais, e para fins de planejamento da revegetação do local.

MATERIAL E MÉTODOS

O resíduo caracterizado neste trabalho é de uma empresa sediada no estado de Minas Gerais, que,

atualmente, enfrenta problemas associados ao processo de drenagem ácida em algumas de suas minas, graças à exploração de minério de ouro sulfetado rico em arsênio, denominado B2, que corresponde a um filito negro acinzentado, composto por aproximadamente 3 % de sulfetos (pirita e arsenopirita, principalmente) e 1 a 2 % de carbonatos.

Amostras de rejeito do beneficiamento de minério de ouro proveniente de uma nova jazida, não caracterizada anteriormente, foram coletadas em abril de 2001 na camada superficial (0-20 cm) em 30 pontos de amostragem ao longo de uma barragem experimental de 3 ha, formando uma única amostra composta, que foi destorroada, cuidadosamente homogeneizada, seca ao ar e passada em peneira de malha de 2 mm, para posterior caracterização química (em triplicada), física e mineralógica.

Foram realizadas as seguintes análises de fertilidade do solo: pH; condutividade elétrica; carbono orgânico; P disponível determinado por colorimetria após formação do complexo fosfomolibdico reduzido (Braga, 1980); fósforo remanescente (P_{REM}); K e Na trocáveis (EMBRAPA, 1999); Al^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} , determinados por espectrofotometria de absorção atômica (Defelipo & Ribeiro, 1981) e acidez trocável (H + Al).

Efetuuou-se a caracterização química específica de Ni, Cu, Pb, Cd, Fe, Zn, Cr, As e S presentes no extrato da digestão com Água Régia concentrada ($1HNO_3:3HCl$, v/v) (Soares, 1995, adaptado por Corrêa, 2002), extraíveis por Mehlich-1 (EMBRAPA, 1999) e por EDTA (Muraoka et al., 1983), e solúveis em água deionizada (relação rejeito:solução 1:2,5, agitação por 1 h). Os valores obtidos pelo extrator Água Régia fornecem estimativas dos teores totais dos elementos (70 a 90 % do conteúdo total de elementos traços, segundo Ure, 1990, citado por Jung, 2001); Mehlich-1 e EDTA extraem teores trocáveis ou a fração dos elementos que estão disponíveis às plantas; e água deionizada extrai os teores solúveis sujeitos à lixiviação. Na determinação dos elementos, foi utilizado um espectrômetro de emissão atômica com plasma de argônio acoplado (ICP-AES), Perkin Elmer – Optima 3300 DVTM Spectrometer. Empregaram-se as linhas espectrais: Ni-231,604 nm, Cu-324,752 nm, Pb-220,353 nm, Cd-214,440 nm, Fe-239,562 nm, Zn-213,857 nm, Cr-267,716 nm, As-193,696 nm e S-182,263 nm.

Na caracterização mineralógica, a amostra foi triturada e peneirada, com vistas em obter granulometria inferior a 149 μm (< 100 mesh), e submetida à difração de raios-x em lâmina escavada (EMBRAPA, 1997).

Foram realizadas, ainda, as seguintes análises complementares: análise granulométrica, densidade aparente (EMBRAPA, 1997); poder de acidificação (PA), determinado no extrato de H_2O_2 30 % (O'Shay

et al., 1990, adaptado por Corrêa, 2002); poder de neutralização (PN) (EMBRAPA, 1997, modificado por Corrêa, 2000). O equilíbrio ácido-base (EAB) foi obtido subtraindo-se dos valores de PA os valores de PN.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com a interpretação de Alvarez V. et al. (1999), utilizada para solos agrícolas, podem-se classificar o teor dos nutrientes no rejeito e as demais variáveis (Quadro 1) nas seguintes classes de fertilidade: Muito baixo: Al^{3+} , H + Al, P, K e m (saturação por Al^{3+}); Baixo: T, t e M.O; Médio: Mg^{2+} , Ca^{2+} e SB; Muito Bom: V. O alto valor de P_{REM} reflete a baixa capacidade de adsorção de P do rejeito.

O pH em água de 4,4 reflete a acidez elevada deste rejeito, o que pode ser resultado da oxidação de sulfetos. Jung (2001), avaliando o pH em água de um rejeito de mineração de Au e Ag, encontrou valores variando de 1,9 a 7,4. Segundo esse autor, a larga extensão de valores de pH pode ser atribuída a diferenças na mineralogia dos minérios; os altos valores podem ser atribuídos a reações com carbonatos e cianeto (produtos utilizados no beneficiamento do minério) e os baixos valores de pH ao intemperismo de minerais sulfetados.

Quanto à salinidade, este rejeito é classificado, segundo Richards (1954), em salino ($CE > 4 \text{ dS m}^{-1}$ e $PST < 15 \%$). O valor de condutividade elétrica ($6,5 \text{ dS m}^{-1}$) e o teor de sódio ($86,8 \text{ mg dm}^{-3}$) no rejeito estudado indicam condições inadequadas para o

desenvolvimento de plantas, quanto ao aspecto de salinidade (Ayers & Westcot, 1991). As espécies vegetais variam consideravelmente quanto à habilidade de tolerar conteúdos de sais no meio radicular. Em geral, todas as espécies sobrevivem em CE variando de 0 a 2 dS m^{-1} , espécies sensíveis são afetadas por CE entre 4 e 8 dS m^{-1} , enquanto somente espécies tolerantes podem crescer satisfatoriamente em CE superior a 8 dS m^{-1} (Gemmell, 1977). Jung (2001) encontrou valores máximos de CE de $2,08 \text{ dS m}^{-1}$ em amostras de efluentes drenados de depósitos de rejeito de mineração de Au e Ag coletadas na primavera, e de $3,82 \text{ dS m}^{-1}$ em amostras coletadas no verão. Shu et al. (2001) obtiveram valores de condutividade elétrica na pasta entre 2,09 e $8,37 \text{ dS m}^{-1}$, tendo média de $4,24 \text{ dS m}^{-1}$, valor próximo aos obtidos com as amostras em estudo.

Portanto, esse rejeito apresenta sérias restrições ao desenvolvimento de plantas, considerando, principalmente, os teores baixos de P, K e matéria orgânica; bem como a elevada acidez e salinidade. Essa premissa é reforçada pelos resultados obtidos por Dias et al. (1999), em um experimento de revegetação de um rejeito de minério de Au da mesma mineração do presente trabalho. Esses autores verificaram, após 16 meses do plantio de 15 espécies leguminosas em covas ($40 \times 40 \times 30 \text{ cm}$) fertilizadas (100 g de calcário calcítico + 150 g de fosfato de rocha + 45 g de KCl + 2 dm^3 de esterco de gado) e abertas manualmente em área de substrato com alto conteúdo de pirita (3 %) coberto por 20 cm de camada selante e 30 cm de topsoil, que, dentre as espécies avaliadas, *Thephrosia sinapau*, *Erythrina guyanensis* mostraram uma taxa de mortalidade de 100 %, enquanto *Sesbania marginata*, *Acacia holosericea*, *Mimosa pellita*, *Acacia crassicarpa*, *Acacia mangium* e *Acacia angustissima* exibiram maior capacidade de adaptação ao substrato ácido.

É importante ressaltar que os métodos de extração foram desenvolvidos para solos agrícolas e não para rejeitos de mineração, sendo necessária cautela para interpretação dos resultados. No entanto, em virtude da carência de métodos específicos de extração e critérios de interpretação de resultados para análises de rejeitos, é de grande utilidade os resultados descritos neste trabalho, sendo um referencial importante nesta caracterização.

Constou-se que o rejeito apresenta pouca argila (2 %), predominando areia (50 %) e silte (48 %) (Quadro 2). Roussel et al. (2000), após realizarem uma análise textural de um rejeito de mineração de Au na França, verificaram que amostras retiradas aos 50 cm e aos 20 cm continham, respectivamente, 7 e 10,8 % de silte fino ($2-20 \mu\text{m}$) e pouca argila (3,3 e 3,6 %, respectivamente). Isto já era esperado, uma vez que o rejeito é proveniente de um material pouco intemperizado.

Quadro 1. Caracterização química de rejeito proveniente de beneficiamento de minério de ouro

pH ⁽¹⁾	4,4
Al^{3+} (cmol _c dm ⁻³) ⁽²⁾	0,0
H+Al (cmol _c dm ⁻³) ⁽³⁾	0,3
Ca^{2+} (cmol _c dm ⁻³) ⁽²⁾	1,3
Mg^{2+} (cmol _c dm ⁻³) ⁽²⁾	0,7
P (mg dm ⁻³) ⁽⁴⁾	3,1
K^+ (mg dm ⁻³) ⁽⁴⁾	15,0
Na^+ (mg dm ⁻³) ⁽⁴⁾	86,8
Porcentagem de sódio trocável - PST (%)	13,7
Saturação por alumínio - m (%)	0,0
Soma de bases - SB (cmol _c dm ⁻³)	2,4
CTC total (T) (cmol _c dm ⁻³)	2,7
CTC efetiva (t) (cmol _c dm ⁻³)	2,4
Saturação por bases - V (%)	88,2
C.O. (dag kg ⁻¹) ⁽⁵⁾	0,5
P_{REM} (mg L ⁻¹) ⁽⁶⁾	49,2
CE (dS m ⁻¹) ⁽⁷⁾	6,5

⁽¹⁾ pH em água, relação 1:2,5. ⁽²⁾ Extrator KCl 1 mol L⁻¹ (Vettori, 1969). ⁽³⁾ Extrator acetado de cálcio 0,5 mol L⁻¹, pH 7,0 (Defelipo & Ribeiro, 1981). ⁽⁴⁾ Extrator Mehlich-1. ⁽⁵⁾ Carbono orgânico (Defelipo & Ribeiro, 1981). ⁽⁶⁾ Fósforo remanescente (Alvarez V. et al., 2000). ⁽⁷⁾ Condutividade elétrica em extrato de pasta saturado (EMBRAPA, 1997).

Quadro 2. Caracterização física e mineralógica de rejeito proveniente de beneficiamento de minério de ouro

Análise física	
Areia grossa (dag kg ⁻¹)	15
Areia fina (dag kg ⁻¹)	35
Silte (dag kg ⁻¹)	48
Argila (dag kg ⁻¹)	2
Classificação textural	Franco-arenosa
Densidade aparente (kg dm ⁻³)	1,2
Análise mineralógica	
Muscovita	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂
Quartzo	SiO ₂
Pirita	FeS ₂
Arsenopirita	FeSAs

A análise mineralógica do rejeito, por difração de raios-X, detectou a presença de quartzo, muscovita, pirita e arsenopirita, minerais que fazem parte da composição do minério de Au sulfetado que originou esse rejeito (Quadro 2). Portanto, o processo de beneficiamento não acarretou a oxidação completa da pirita e arsenopirita, que, provavelmente, foram protegidas no interior de partículas maiores do minério moído.

O uso de diferentes extratores resultou na elevada variabilidade dos resultados, refletindo as diferentes capacidades de extração (Quadro 3). Verificou-se, como esperado, a seguinte ordem decrescente de extração: Água Régia > Mehlich-1 > EDTA > água deionizada.

Foi constatada a ausência de Cd, Cr e Pb no rejeito, por todos esses extratores, não havendo, portanto, risco de contaminação ambiental por esses metais pesados.

O rejeito apresentou, pela extração com Água Régia, teores totais altos de As, Fe e S, médio de Zn e baixos de Cu e Ni, o que reflete a constituição

química do minério de Au, rico em pirita (FeS₂) e arsenopirita (FeSAs). É importante ressaltar que o teor de As obtido pode ser maior, resultante da possível perda de As por volatilização no processo de digestão. Segundo a CETESB/SP (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo), os teores totais de intervenção (limite de contaminação do solo, acima do qual existe risco potencial à saúde humana) em solos agrícolas são de: 25, 10, 200, 100, 300, 50 e 500 mg kg⁻¹, respectivamente, para As, Cd, Pb, Cu, Cr, Ni e Zn (Casarini et al., 2001).

Shu et al. (2001) encontraram, em relação ao presente trabalho, maiores teores de S total em rejeitos oriundos de mina de Pb e Zn na China, variando de 98.800 a 266.000 mg kg⁻¹, com média de 187.000 mg kg⁻¹; enquanto os teores de S pirítico estavam entre 40.700 e 201.000 mg kg⁻¹ (valor médio 126.000 mg kg⁻¹), representando 30,4 a 99,3 % do teor de S total. Esses autores também encontraram maiores concentrações totais de Pb, Zn, Cu e Cd, respectivamente, de 3.051, 3.655, 160 e 22 mg kg⁻¹, valores superiores aos estabelecidos pela CETESB/SP. Por sua vez, Roussel et al. (2000), analisando quimicamente um rejeito produzido do beneficiamento de minério de Au, encontraram teor de S total entre 2.592 e 3.392 mg kg⁻¹, valores menores àqueles obtidos no presente trabalho. Ribeiro-Filho et al. (2001), analisando o teor de metais pesados de solo proveniente de área de rejeitos de beneficiamento de Zn, localizada no município de Três Marias (MG), encontraram elevados teores totais de Zn (18.683 mg kg⁻¹), Cd (156 mg kg⁻¹), Cu (1.777 mg kg⁻¹) e Pb (551 mg kg⁻¹). Segundo esses autores, os teores foram superiores aos valores máximos permitidos pela Comunidade Econômica Européia, que são: 150 mg kg⁻¹ para Zn, 3 mg kg⁻¹ para Cd, 140 mg kg⁻¹ para Cu e 50 mg kg⁻¹ para Pb, sendo também superiores àqueles estabelecidos pela CETESB/SP e aos obtidos no presente trabalho. Jung (2001), caracterizando um rejeito de Au e Ag, também observou maiores teores de Cd, Cu, Pb e Zn (9,4; 229; 6160 e 1.640 mg kg⁻¹, respectivamente) extraídos em digestão com Água Régia. Esses teores foram superiores aos permitidos pela CETESB/SP, com exceção para Cd.

Quadro 3. Teores de elementos minerais, por diferentes extratores, encontrados em rejeito proveniente de beneficiamento de minério de ouro

Extrator	As	Cu	Cd	Cr	Fe	Ni	Pb	S	Zn
	mg kg ⁻¹								
Água régia	4.322	22	0	0	48.452	5	0	14.539	365
Mehlich-1	189	4	0	0	437	4	0	nd ⁽¹⁾	55
EDTA	43	2	0	0	343	4	0	1.482	15
Água deionizada	0	0	0	0	5	3	0	1.468	6

⁽¹⁾ Valor não determinado, uma vez que o extrator Mehlich-1 contém enxofre em sua composição química.

Os teores extraídos por Mehlich-1 e EDTA, a despeito da inexistência de valores de referência ou de intervenção para elementos obtidos por esses extratores, foram considerados significantes para As, Fe e S. Segundo Fanfani et al. (1997), essa fração inclui metais pesados temporariamente alojados sobre a superfície de minerais de argila e óxidos de ferro, sendo essa fração facilmente transferida para os recursos hídricos e solos, constituindo um risco de contaminação do ambiente e incorporação desses elementos na cadeia trófica. Ribeiro-Filho et al. (2001) verificaram que o extrator Mehlich-1 extraiu sempre maior teor de Zn, Cd, Cu e Pb que o DTPA, indicando serem esses metais fracamente adsorvidos aos constituintes do solo e sua extração bastante dependente do pH da solução extratora. Entretanto, segundo O'Connor (1988), os baixos teores de metais extraídos pelo DTPA podem estar relacionados com a excessiva concentração de metais no solo, o que pode exceder a capacidade quelante desse extrator, o que também pode ter ocorrido neste trabalho com o EDTA, que apresenta propriedades semelhantes as do DTPA.

O teor obtido pela extração com água deionizada foi elevado para S, ocasionando potencial de lixiviação desse elemento e possível contaminação dos recursos hídricos. No entanto, os teores dos demais elementos, obtidos com esse extrator, encontram-se abaixo dos valores de intervenção (limite de contaminação da água, acima do qual existe risco potencial à saúde humana) estabelecidos pela CETESB/SP para águas subterrâneas, ou seja, 10, 5, 10, 2.000, 50, 300, 50, 5.000 mg L⁻¹, respectivamente, para As, Cd, Pb, Cu, Cr, Fe, Ni e Zn (Casarini et al., 2001). Segundo Roussel et al. (2000), a interação com água deionizada pode ser comparada à interação com água de chuva ou águas naturais, havendo baixo teor de metais dissolvidos. Por sua vez, Fanfani et al. (1997) relatam que a fração de metais pesados lixiviados por água pura de rejeitos de minas inclui essencialmente sulfatos solúveis, que representam o estágio final do intemperismo de resíduos sulfetados. Isto pode explicar os elevados valores de S obtidos no presente trabalho.

Os resultados do poder de acidificação (PA), poder de neutralização (PN) e equilíbrio ácido-base (EAB) do rejeito estudado encontram-se no quadro 4. Constata-se pelos valores positivos de PA e EAB que o rejeito apresenta potencial de acidificação com predisposição à ocorrência de drenagem ácida, o que se deve provavelmente à presença de material sulfetado (pirita e arsenopirita), que, por oxidação pelo oxigênio atmosférico, produz sulfato, Fe ferroso e íons H⁺ (acidez) em solução; na seqüência, o Fe ferroso é também oxidado a Fe férrico, o qual, por sua vez, sofre hidrólise, produzindo hidróxido férrico e mais acidez ($\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$) (Singer & Stumm, 1970). Segundo Corrêa (2000), os valores negativos de PN podem ser justificados pela liberação de H⁺ para o meio durante o processo de

Quadro 4. Poder de acidificação (PA), poder de neutralização (PN) e equilíbrio ácido-base (EAB) de rejeito proveniente de beneficiamento de minério de ouro

PA	0,11 mol kg ⁻¹ (5,39 kg t ⁻¹ H ₂ SO ₄)
PN	-1,26 mol kg ⁻¹ (-61,70 kg t ⁻¹ H ₂ SO ₄)
EAB	1,37 mol kg ⁻¹ (67,13 kg t ⁻¹ H ₂ SO ₄)

titulação, ou seja, parte da acidez gerada se deve à hidrólise do Fe³⁺. Com a geração de prótons H⁺ ocorre um consumo de base (NaOH) maior que o necessário para neutralizar o HCl adicionado inicialmente, o que superestima o EAB, pois esse é obtido quando são subtraídos dos teores de H⁺ (PA) os valores do PN.

Shu et al. (2001), trabalhando com rejeito de mineração de Pb e Zn na China, observaram valores de PN desses materiais variando de -8,09 a 159 kg t⁻¹ H₂SO₄, com valor médio de 63,54 kg t⁻¹ H₂SO₄. Segundo esses autores, o PN representa a medida da habilidade dos materiais em neutralizar a acidez gerada da oxidação de sulfetos, podendo ser atribuída à presença de carbonatos, como a calcita e a dolomita, cátions trocáveis ligados aos colóides e minerais silicatados. Os mesmos autores, calculando o EAB das amostras de rejeito, obtiveram valores na faixa de 104 a 594 kg t⁻¹ H₂SO₄ (média de 326 kg t⁻¹ H₂SO₄). Esses altos e positivos valores de EAB, segundo estes autores, indicam que todas as amostras apresentam alto potencial de formar acidez.

Segundo Paktunc (1999), o EAB pode resultar em super ou subestimação do potencial de geração de acidez de rejeito de amostras com complexas composições de minerais, dada a limitação na determinação do PN de tais amostras. Ferguson & Erickson (1988) registram que o EAB pode subestimar o potencial de geração de acidez de amostras de rejeito decorrente da incompleta oxidação do S pirítico. Além disso, vários fatores influenciam a oxidação da pirita, como tamanho, morfologia e tipo do mineral piritoso presente. Tamanhos de partículas têm importante influência sobre a reatividade: partículas menores do que 0,25 µm se oxidam prontamente e as maiores do que 50 µm são mais estáveis (Shu et al., 2001).

A geração de acidez e a conseqüente solubilização de metais podem ser prevenidas pelo controle do ingresso de oxigênio ao substrato sulfetado (Salomons, 1995). Uma medida muito eficiente, se as condições locais permitirem, é inundar o depósito de rejeito e, deste modo, prevenir o acesso de oxigênio. Outras medidas incluem: selagem com argilas com alto teor de oxihidróxidos de Fe com potencial de adsorção de metais e arsênio; revegetação, que pode retornar uma substancial

proporção da água de percolação para a atmosfera por meio da transpiração, além de ser efetiva em fornecer necessária estabilidade da superfície, para prevenir o arraste pelo vento e pela água de partículas contaminadas (Tordoff et al., 2000). Dias et al. (2000) e Campello et al. (2000) adotaram essa estratégia para a revegetação de substrato sulfetado remanescente da exploração de Au.

CONCLUSÕES

1. As características químicas do rejeito evidenciam a alta limitação ao desenvolvimento de plantas a serem usadas para revegetação, apresentando como restrições os baixos teores de matéria orgânica, P e K, elevada acidez e salinidade e alto teor de As.

2. O rejeito apresentou potencial de geração de acidez e de solubilização de elementos como As, Fe e S, o que pode acarretar problemas ambientais, como a drenagem ácida e contaminação de solos e cursos d'água.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Emerson S. Ribeiro Jr., pela colaboração na coleta do rejeito de mineração de Au, pelas sugestões sobre as análises de laboratório e pelas críticas procedentes da leitura do trabalho científico.

LITERATURA CITADA

- ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; RAIJ, B. van & SANTOS, W.R. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. R. Bras. Ci. Solo, 19:463-468, 1995.
- ALVAREZ V., V.H.; NOVAIS, R.F.; BARROS, N.F.; CANTARUTTI, R.B. & LOPES, A.S. Interpretação dos resultados das análises de solos. In: RIBEIRO, A.C.; GUIMARÃES, P.T.G. & ALVAREZ V., V.H., eds. Comissão de Fertilidade do solo do estado de Minas Gerais - Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais - 5ª aproximação. Viçosa, 1999. p.25-32.
- ALVAREZ V., V.H.; NOVAIS, R.F.; DIAS, L.E. & OLIVEIRA, J.A. Determinação e uso do fósforo remanescente. B. Inf. SBCS, 25:27-32, 2000.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X. & OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. R. Bras. Ci. Solo, 21:9-16, 1997.
- AYERS, R.S. & WESTCOT, D.W. A qualidade da água na agricultura. Tradução de Gheyi, H.R.; Medeiros, J.F. & Damasceno, F.A.V. Campina Grande, Universidade Federal da Paraíba. 1991. 218 p. (Estudos FAO irrigação e drenagem, 29)
- BLOWES, D.W.; JAMBOR, J.L.; HANTON-FONG, C.J.; LORTIE, L. & GOULD, D. Geochemical, mineralogical and microbiological characterization of a sulphide-bearing carbonate-rich gold-mine tailings impoundment, Joutel, Québec. Appl. Geochem., 13:687-705, 1998.
- BRAGA, J.M. Avaliação da fertilidade do solo. (Parte I). Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1980. 87p.
- CAMPELLO, E.F.C.; DIAS, L.E. & RIBEIRO Jr., E.S. Revegetação de áreas de mineração de ouro no cerrado com arbustos e árvores associadas a microrganismos. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS, 4., Blumenau, 2000. Anais. Blumenau, Sociedade Brasileira de Recuperação de Áreas Degradadas, 2000. CD-ROM.
- CASARINI, D.C.P.; DIAS, C.L. & LEMOS, M.M.G. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo. IV Série. São Paulo, CETESB, 2001. 73p. (Série Relatórios Ambientais)
- CORRÊA, M.L.T. Métodos de análise e cinética de oxidação de sulfetos em amostras de rochas e sedimentos. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 2000. 131p. (Tese de Mestrado)
- CORRÊA, M.L.T.; MELLO, J.W.V.; RIBEIRO, A.C. & COSTA, L.M. Métodos de análise de sulfetos em amostras de rochas e sedimentos. R. Bras. Ci. Solo, 26:103-115, 2002.
- DANIEL, A.M. Avaliação preliminar do potencial de geração de águas ácidas por atividades minerárias no estado de Minas Gerais. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 2000. 93p. (Tese de Mestrado)
- DEFELIPO, B. & RIBEIRO, A.C. Análise química do solo (metodologia). Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1981. 17p. (Boletim de Extensão, 29)
- DIAS, L.E.; CAMPELLO, E.F.C.; RIBEIRO Jr., E.S. & MELLO, J.W.V. Initial growth of leguminous trees and shrubs in a cut gold mined area in Minas Gerais State, Brazil. In: NATIONAL MEETING FOR THE AMERICAN SOCIETY FOR SURFACE MINING AND RECLAMATION, 16., Scottsdale, 1999. Proceedings. Scottsdale, American Society for Surface Mining and Reclamation, 1999. p.316-321.
- DIAS, L.E.; CAMPELLO, E.F.C.; RIBEIRO Jr., E.S. & MELLO, J.W.V. Reconstrução topográfica e crescimento de leguminosas arbóreas e arbustivas em substrato contendo sulfatos metálicos. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS, 4., Blumenau, 2000. Anais. Blumenau, Sociedade Brasileira de Recuperação de Áreas Degradadas, 2000. CD-ROM.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Brasília, 1999. 370p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- FANFANI, L.; ZUDDAS, P. & CHESSA, A. Heavy metals speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering. J. Geochem. Explor., 58:241-248, 1997.

- FERGUSON, K.D. & ERICKSON, P.M. Pre-mine prediction of acid mine drainage. In: SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U., eds. Environmental management of solid waste: dredged material and mine tailings. Berlin, Springer-Verlag, 1988. p.24-33.
- GEMMELL, R.P. Colonization of industrial wasteland. London, Edward Arnold, 1977. 75p.
- JUNG, M.C. Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au-Ag mine, Korea. *Appl. Geochem.*, 16:1369-1375, 2001.
- KORCAK, R.F. & FANNINGS, D.S. Extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc by double acid versus DTPA and plant content at excessive soil levels. *J. Environ. Qual.*, 7:506-512, 1978.
- MELLO, J.W.V. & ABRAHÃO, W.A.P. Geoquímica da drenagem ácida. In: DIAS, L.E. & MELLO, J.W.V., eds. Recuperação de áreas degradadas. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1998. p.45-57.
- MURAOKA, T.; NEPTUNE, A.M.L. & NASCIMENTO FILHO, V.F. Avaliação da disponibilidade de zinco e de manganês do solo para o feijoeiro. I. Zinco. *R. Bras. Ci. Solo*, 7:167-175, 1983.
- O'CONNOR, G.A. Use and misuse of the DTPA soil test. *J. Environ. Qual.*, 17:715-718, 1988.
- O'SHAY, T.; HOSSNER, L.R. & DIXON, J.B. A modified hydrogen peroxide oxidation method for determination of potential acidity in pyritic overburden. *J. Environ. Qual.*, 19:778-782, 1990.
- PAKTUNC, A.D. Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage. *Environ. Geol.*, 39:103-112, 1999.
- PIERZYNSKI, G.M. & SCHWAB, A.P. Bioavailability of zinc, cadmium, and lead in a metal-contaminated alluvial soil. *J. Environ. Qual.*, 22:247-254, 1993.
- PRIETO, G. Geochemistry of heavy metals derived from gold-bearing sulphide minerals in the Marmato District (Colombia). *J. Geochem. Explor.*, 64:215-222, 1998.
- RIBEIRO-FILHO, M.R.; SIQUEIRA, J.O.; CURI, N. & SIMÃO, J.B.P. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. *R. Bras. Ci. Solo*, 25:495-507, 2001.
- RICHARDS, L.A. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. Washington, USDA. 1954. 160p. (Handbook, 60)
- ROUSSEL, C.; NÉEL, C. & BRIL, H. Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. *Sci. Total Environ.*, 263:209-219, 2000.
- SALOMONS, W. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *J. Geochem. Explor.*, 52:5-23, 1995.
- SHU, W.S.; YE, Z.H.; LAN, C.Y.; ZHANG, Z.Q. & WONG, M.H. Acidification of lead/zinc mine tailings and its effect on heavy metal mobility. *Environ. Inter.*, 26:389-394, 2001.
- SINGER, P.E. & STUMM, W. Acid mine drainage: The rate determining step. *Science*, 167:1121-1123, 1970.
- SOARES, E.R. Mobilização de metais pesados em materiais provenientes do complexo carboenergético de Candiota-RS. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1995. 95p. (Tese de Mestrado)
- TAYLOR, R.W.; IBEABUCHI, I.O.; SISTANI, K.R. & SHUFORD, J.W. Accumulation of some metals by legumes and their extractability from acid mine spoils. *J. Environ. Qual.*, 21:176-180, 1992.
- TORDOFF, G.M.; BAKER, A.J.M. & WILLIS, A.J. Current approaches to the revegetation and reclamation of metalliferous mine wastes. *Chemosphere*, 41:219-228, 2000.
- URE, A.M. Methods of analysis for heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B.J., ed. Heavy metals in soils. London, Blackie, 1990. p.41-80.
- VETTORI, L. Métodos de análises de solo. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969. 24p. (Boletim Técnico, 7)