

**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

Dinâmica da água e intemperismo em uma pilha de pó de rocha máfica

Beatriz Motta Rodrigues

Tese apresentada para obtenção do título de Doutora em Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

**Piracicaba
2023**

Beatriz Motta Rodrigues
Engenheira Florestal

Dinâmica da água e intemperismo em uma pilha de pó de rocha máfica
versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:
Prof. Dr. **ANTONIO CARLOS DE AZEVEDO**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutora em
Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de
Plantas

Piracicaba
2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA – DIBD/ESALQ/USP

Rodrigues, Beatriz Motta

Dinâmica de água e intemperismo em uma pilha de pó de rocha máfica/ Beatriz Motta Rodrigues. - - versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2023.

89 p.

Tese (Doutorado) - - USP / Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”.

1. Finos de britagem 2. Permeabilidade 3. Índices de intemperismo 4. Mineralização de carbono I. Título

DEDICATÓRIA

A Ivone, Edson e Gabriel, por apoiarem todos os meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida.

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, ao Programa de Solos e Nutrição de Plantas e ao meu grupo de pesquisa GPMSO.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Ao meu orientador prof. Antônio Azevedo por toda orientação, pelo suporte paterno que as vezes precisei, e por ser o exemplo profissional que nós, seus alunos, almejamos ser.

Aos técnicos do departamento, Rossi, Leandro e Néia pela orientação e ajuda no laboratório.

À Associação Brasileira de Cimento Portland-ABCP, na pessoa do Marcelo Pecchio, Janaína e Patrícia, por cederem espaço para a realização do experimento, e pelas análises de carbono.

Ao IGC-USP, pelas análises de química total.

Aos professores Moacir e Libardi por me ajudarem com os resultados de física.

Aos amigos da “salinha” que estiveram presentes durante o meu doutorado, Jacque, Thairis, Mirian, Raissa, Raisa, em especial a Betânia e Jean que dedicaram muitas horas de suas vidas para me ajudar a pensar, no trabalho e na vida, e a Ju e Luis que me ajudaram muito com as coletas de campo, análises de laboratório e estatística.

À Beatriz Vanolli, minha amiga, com quem pude dividir as contas em casa desde 2019, por tornar meu dia a dia mais agradável.

Aos meus amigos (são muitos), sintam-se aqui representados, e os meus sinceros agradecimentos. Minha passagem por Piracicaba foi mais feliz por ter conhecido todos vocês.

À minha família, que é pequena, diferente, mas cheia de amor e respeito.

Muito obrigada!

SUMÁRIO

RESUMO.....	7
ABSTRACT.....	8
1. INTRODUÇÃO.....	9
1.1. Objetivo geral.....	10
1.2. Objetivos específicos.....	10
Referências.....	11
2. INTEMPERISMO DE MINERAIS EM UMA PILHA DE FINOS DE BRITAGEM DE ROCHA ÍGNEA MÁFICA.....	13
Resumo.....	13
Abstract.....	13
2.1. Introdução.....	13
2.2. Material e Métodos.....	16
2.3. Resultados.....	22
2.4. Discussão.....	29
2.5 Conclusões.....	35
Referências.....	35
3. SISTEMA POROSO EM UMA PILHA DE FINOS DE BRITAGEM DE ROCHA ÍGNEA MÁFICA.....	39
Resumo.....	39
Abstract.....	39
3.1. Introdução.....	39
3.2. Material e Métodos.....	42
3.3. Resultados.....	50
3.4. Discussão.....	56
3.5 Conclusões.....	59
Referências.....	60
4. POTENCIAL MINERALIZAÇÃO DE CARBONO EM CÂMARA DE CARBONATAÇÃO ACELERADA.....	63
Resumo.....	63
Abstract.....	63
4.1. Introdução.....	64

4.2. Material e Métodos.....	66
4.3. Resultados.....	69
4.4. Discussão.....	72
4.5. Conclusões.....	77
Referências.....	77
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	81
APÊNDICES.....	85

RESUMO

Dinâmica da água e intemperismo de uma pilha de pó de rocha máfica

A produção de agregados nas indústrias de mineração gera grande volume de material fino, que na maioria das vezes, é empilhado nos pátios da mineradora sem destinação apropriada. O CO₂ dissolvido nas águas da chuva encontra esses silicatos recém quebrados e pode dar início a reações exotérmicas que formam novas fases minerais, sendo umas delas o carbonato, e assim, convertendo o CO₂ em fases minerais estáveis. Estudos dessas pilhas em condições tropicais são escassos, e mais baseados em modelagem. Dessa forma, visando a compreensão dos processos por meio de coleta e análise de amostras in situ, uma pilha de finos de britagem originada da produção de agregados de rocha máfica foi estudada. Durante as observações de campo, notou-se a presença sazonal de eflorescências, principalmente na base da pilha, e assim, duas linhas de estudo foram escolhidas, sendo uma voltada ao entendimento das propriedades hidráulicas e como essas propriedades interferem nas reações químicas de intemperismo e consequente precipitação destas novas fases. Os resultados indicam que a porosidade interna da pilha está relacionada a processos de deposição e acomodação pela movimentação de partículas nos fluxos de água. As diferenças entre os tamanhos dos grãos geram movimentos de água distintos. O tempo de contato entre a água e os minerais é relativamente rápido, conseqüentemente, os índices de intemperismo foram incipientes, mas o balanço de massa demonstrou que a dissolução de minerais é suficiente para liberar bases e íons sulfatos para a solução. Devido à ausência de vegetação na pilha, acredita-se que a evaporação seja o processo mais atuante, de modo que à medida que a água evapora, a solução torna-se mais concentrada ocasionando a precipitação das eflorescências. As eflorescências constituíram-se de sulfatos de cálcio. Amostras da pilha foram submetidas ao intemperismo acelerado em câmara de carbonatação ao longo de quatro meses. Observou-se dissolução (e não precipitação) dos carbonatos primários já presentes na rocha fonte, mas a precipitação de carbonatos secundários não foi detectada no intervalo de tempo estudado.

Palavras-chave: Finos de britagem, Permeabilidade, Índices de intemperismo, Mineralização de carbono

ABSTRACT

Weathering and water dynamics of a crushed mafic rock pile

The production of aggregates in the mining industries generate large volumes of fine material, which, in most cases, are piled up in the mining yards without proper disposal. The CO₂ dissolved in rainwater finds these recently broken silicates and can initiate exothermic reactions that form new mineral phases, one of which is carbonate, and thus, CO₂ is converted to stable mineral phases. Studies of these piles in tropical conditions are scarce, and more focused on modeling lines. Thus, aiming at understanding the processes, and how to relate them, a pile of crushing fines developed from the production of aggregates in Diabásio was used in this study. During the field observations, the precipitation of white efflorescence was noticed, mainly at the base of the pile, and thus, two lines of study were chosen, one focused on the understanding of the hydraulic properties and how these properties interfere in the chemical reactions of weathering and consequent precipitation of new phases. The results indicate that the internal porosity of the pile is related to deposition and accommodation processes by the movement of particles in water flows. Differences between grain sizes generate different water movements, in addition to greater diffusion of oxygen in the superficial parts of the pile. The contact time between the water and the minerals is relatively fast, however, through the calculations of weathering and mass balance it was possible to observe that, even incipient, the dissolution of minerals releases bases and sulfate ions into the solution. Due to the absence of vegetation on the flat, it is believed that evaporation is the most active process, and that when the pile becomes unsaturated, the solution concentrated in ions precipitates as calcium and sodium sulfates. Some samples were subjected to enhanced weathering, and it was found that over four months, the dissolution was concentrated in primary carbonates of the source rock, however, more months of study would be needed to prove the precipitation of secondary carbonates. Finally, the presence of carbonates was not verified, but of calcium sulfates, however, the potential for carbon mineralization in crushing fines cannot be disregarded without first studying the influence of organisms in the dissolution processes.

Keywords: Crushing fines, Permeability, Weathering index, Mineral carbonation

1. INTRODUÇÃO

Para reduzir as concentrações de CO₂ na atmosfera, vários métodos de captura e armazenamento de carbono estão sendo considerados, incluindo armazenamento nos oceanos, armazenamento geológico e carbonatação mineral (IPCC, 2005). Dentre esses métodos, a carbonatação mineral, ou mineralização de carbono, é foco de crescente interesse por ser considerada uma opção de armazenamento permanente de CO₂ atmosférico (Lackner, 2003; Lackner et al., 1995).

As reações de mineralização de carbono na natureza requerem a presença de água de modo que os metais divalentes sejam solubilizados a partir dos minerais (Gerdemann et al., 2007). O CO₂ atmosférico se dissolve na água, formando íons carbonato e bicarbonato que reagem com íons metálicos divalentes, podendo precipitar carbonatos (Jacobs & Hitch, 2011). Embora a mineralização de carbono seja geralmente considerada uma tecnologia em escalável para capturar emissões de fontes pontuais (Olajire, 2013), foi recentemente demonstrado que essa reação pode ocorrer naturalmente sob condições ambientais em finos de britagem e rejeitos de minas (D. Wilson et al., 2022; S. A. Wilson et al., 2009, 2011)

Tecnologias de mineralização de carbono podem ser classificadas em ativas, quando consomem energia e aditivos químicos (Prigiobbe et al., 2009; Zevenhoven et al., 2008), e passiva quando o balanço energético é positivo. Dessa forma, a MC passiva em finos de britagem pode ter um impacto econômico e ambiental líquido positivo na escala de operação da mina no contexto de um mercado de carbono (Turvey et al., 2018).

Quantificar a quantidade de CO₂ que pode ser capturada em finos de britagem de mineração é uma tarefa complexa, pois vários processos atuam simultaneamente (Bea et al., 2012). Por exemplo, a MC envolve fluxo de gás e fluido junto com transporte de calor na zona insaturada, dissolução de CO₂ em água higroscópica e reações geoquímicas aquosas, incluindo dissolução mineral e precipitação (Bea et al., 2012).

No Brasil, estudos utilizando finos de britagem são escassos. Neste estudo, as propriedades hidráulicas, mineralógicas e geoquímicas de uma pilha de finos de britagem de Diabásio da região de Capivari foram realizados, a fim de investigar seus arranjos internos, como se relacionam com o intemperismo dos minerais e elucidação do potencial sequestro de carbono em condições tropicais.

1.1. Objetivo geral

Caracterizar o sistema poroso e principais reações geoquímicas que ocorrem no interior de uma pilha de finos de britagem originada da mineração de agregados em Diabásio, e correlacionar com o potencial em sequestrar carbono através da mineralização.

1.2. Objetivos específicos

- Caracterizar a mineralogia da rocha fonte e da pilha de finos de britagem;
- Utilizar dados geoquímicos para calcular os índices de intemperismo;
- Calcular o balanço de massa para observar a mobilidade dos principais elementos;
- Caracterizar as propriedades físicas e hidráulicas das amostras dos finos de britagem;
- Submeter as amostras em câmaras de carbonatação acelerada em condições controladas de intemperismo para elucidar os principais agentes de dissolução dos minerais.
- Correlacionar os dados físicos e mineralógicos e ilustrar um modelo de funcionamento interno da pilha.

Referências

- Bea, S. A., Wilson, S. A., Mayer, K. U., Dipple, G. M., Power, I. M., & Gamazo, P. (2012). Reactive Transport Modeling of Natural Carbon Sequestration in Ultramafic Mine Tailings. *Vadose Zone Journal*, *11*(2), vzj2011.0053. <https://doi.org/10.2136/VZJ2011.0053/111515>
- Gerdemann, S. J., O'Connor, W. K., Dahlin, D. C., Penner, L. R., & Rush, H. (2007). Ex situ aqueous mineral carbonation. *Environmental Science and Technology*, *41*(7), 2587–2593. <https://doi.org/10.1021/ES0619253/ASSET/IMAGES/LARGE/ES0619253F00004.JPEG>
- Jacobs, A. D., & Hitch, M. (2011). Experimental mineral carbonation: approaches to accelerate CO₂ sequestration in mine waste materials. *https://doi.org/10.1080/17480930.2011.608883*, *25*(4), 321–331. <https://doi.org/10.1080/17480930.2011.608883>
- Lackner, K. S. (2003). A guide to CO₂ sequestration. *Science*, *300*(5626), 1677–1678. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1079033/ASSET/F771C0C3-14DC-4D8E-A931-8A8C83A107FC/ASSETS/GRAPHIC/1677-1.GIF>
- Lackner, K. S., Wendt, C. H., Butt, D. P., Joyce, E. L., & Sharp, D. H. (1995). Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. *Energy*, *20*(11), 1153–1170. [https://doi.org/10.1016/0360-5442\(95\)00071-N](https://doi.org/10.1016/0360-5442(95)00071-N)
- Olajire, A. A. (2013). A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO₂. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *109*, 364–392. <https://doi.org/10.1016/J.PETROL.2013.03.013>
- Prigione, V., Hänchen, M., Werner, M., Baciocchi, R., & Mazzotti, M. (2009). Mineral carbonation process for CO₂ sequestration. *Energy Procedia*, *1*(1), 4885–4890. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2009.02.318>
- Turvey, C. C., Wilson, S. A., Hamilton, J. L., Tait, A. W., McCutcheon, J., Beinlich, A., Fallon, S. J., Dipple, G. M., & Southam, G. (2018). Hydrotalcites and hydrated Mg-carbonates as carbon sinks in serpentinite mineral wastes from the Woodsreef chrysotile mine, New South Wales, Australia: Controls on carbonate mineralogy and efficiency of CO₂ air capture in mine tailings. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *79*, 38–60. <https://doi.org/10.1016/J.IJGGC.2018.09.015>
- Wilson, D., Smith, L., Atherton, C., Smith, L. J. D., Amos, R. T., Barsi, D. R., Segó, D. C., & Blowes, D. W. (2022). Diavik Waste Rock Project: Geostatistical Analysis of Sulfur, Carbon, and Hydraulic Conductivity Distribution in a Large-Scale Experimental Waste Rock Pile. *Minerals*, *12*(5), 577. <https://doi.org/10.3390/min12050577>
- Wilson, S. A., Dipple, G. M., Power, I. M., Barker, S. L. L., Fallon, S. J., & Southam, G. (2011). Subarctic weathering of mineral wastes provides a sink for atmospheric CO₂. *Environmental Science and Technology*, *45*(18), 7727–7736. <https://doi.org/10.1021/es202112y>
- Wilson, S. A., Dipple, G. M., Power, I. M., Thom, J. M., Anderson, R. G., Raudsepp, M., Gabites, J. E., & Southam, G. (2009). Carbon Dioxide Fixation within Mine Wastes of Ultramafic-Hosted Ore Deposits: Examples from the Clinton Creek and Cassiar Chrysotile Deposits, Canada. In *Economic Geology*, v (Vol. 104).
- Zevenhoven, R., Teir, S., & Eloneva, S. (2008). Heat optimisation of a staged gas-solid mineral carbonation process for long-term CO₂ storage. *Energy*, *33*(2), 362–370. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2007.11.005>

2. INTEMPERISMO DE MINERAIS EM UMA PILHA DE FINOS DE BRITAGEM DE ROCHA ÍGNEA MÁFICA.

Resumo

Índices geoquímicos são frequentemente utilizados para monitorar as reações de intemperismo que geram mudanças na composição mineral. Este estudo utiliza índices quantitativos e balanço de massa na investigação da amplitude do grau de intemperismo em uma pilha de finos de britagem resultantes da mineração de diabásio em Capivari-SP. Os índices CIA, PIA, CIW, WIP, W foram calculados bem como o balanço geoquímico e o pH de abrasão. Os índices são complementares e indicam pouca expressão de intemperismo, sendo a ausência de vegetação na pilha o principal fator a contribuir com os valores incipientes. Maiores diferenças foram observadas no pH de abrasão, que podem estar relacionadas a presença de carbonatos subordinados no material da pilha. O balanço geoquímico, ao contrário dos índices, apresentou maior sensibilidade e detectou movimentação de bases, principalmente Ca e Mg, sendo a olivina e plagioclásio os principais minerais responsáveis pela liberação desses elementos. Íons sulfato e metais alcalinos terrosos, tendo pirita, plagioclásio e carbonato como fonte, abastecem a precipitação de eflorescências sulfatadas nas bordas da pilha próximas ao assoalho.

Palavras-chave: Índices geoquímicos, Alteração mineral, Balanço de massa.

Abstract

Geochemical indexes are often used to monitor weathering reactions that generate changes in mineral composition. This study uses mathematical indexes and mass balance to investigate the amplitude of the degree of weathering in a pile of crushing fines resulting from diabase mining in Capivari-SP. Using the X-ray fluorescence data, the CIA, PIA, CIW, WIP, W indices were calculated, as well as the geochemical balance. The abrasion pH was determined by grinding the fines and reading the supernatant. The indices are complementary and indicate little expression of weathering, with the absence of vegetation in the pile being the main factor contributing to the incipient values. Greater differences were observed in the abrasion pH which are related to the presence of subordinated carbonates in the pile material. The geochemical balance, contrary to the indices, indicates movement of bases, mainly Ca and Mg, with olivine and plagioclase being the main minerals responsible for the release of these elements. The interaction of water with pyrite, plagioclase and carbonate crystals releases sulfate ions and alkaline earth metals which are the concentrated source of precipitation of sulfated efflorescence in crushing fines.

Keywords: Geochemical indexes, Mineral alteration, Mass balance

2.1. Introdução

Os processos de intemperismo fazem parte dos principais mecanismos que controlam o sistema de reciclagem de materiais na superfície terrestre (Ohta & Arai, 2007). O intemperismo químico produz mudanças de composição, na cristalinidade e características texturais das rochas alteradas em comparação com a rocha de origem mais fresca e estão

principalmente relacionadas à temperatura, precipitação, taxa de denudação, tempo de exposição, tipo de vegetação e processos de condições geomorfológicas (Velbel, 1993; White and Blum, 1995; Oliva et al., 2003; Shao et al., 2012; Raab et al., 2019).

Em particular, a precipitação, as temperaturas e as características do relevo influenciam a intensidade dos processos de intemperismo. Geralmente, minerais lábeis, como feldspatos, são mais facilmente intemperizados quimicamente em condições úmidas, enquanto o intemperismo físico predomina em condições semiáridas e glaciais (Perri, 2020).

As reações de intemperismo desempenham importantes funções em processos geológicos, como por exemplo, a regulação do clima de longo prazo pelo consumo de CO₂ atmosférico durante a alteração do silicato (Berner and Kothavala, 2001), liberação de nutrientes através da dissolução da rocha (Hamdan and Burnham, 1996), e o controle da produção de sedimentos primários derivados da decomposição da rocha (McLennan, 1993).

Essas questões são comumente investigadas usando índices geoquímicos que retratam quantitativamente as mudanças de composição atribuídas ao intemperismo (Ohta & Arai, 2007). Os índices de intemperismo convencionais geralmente ajustam-se em duas categorias com base em sua abordagem, ou seja, eles quantificam o grau de intemperismo monitorando a decomposição de um mineral instável ou rastreiam a transferência de massa de um elemento lábil entre compartimentos das geoesferas.

Exemplos de índices de intemperismo que monitoram a decomposição de um mineral instável incluem o Índice Químico de Alteração (CIA) (Nesbitt and Young, 1982), o Índice Químico de Intemperismo (CIW) (Harnois, 1988) e o Índice de Alteração Plagioclásio (PIA) (Fedo et al., 1995). O CIA é definido como $Al_2O_3 / (Al_2O_3 + Ca*O + Na_2O + K_2O) \times 100$ (conteúdo molar, sendo Ca*O teor de CaO na fração de silicato da amostra). Geralmente, o CIA é interpretado como uma medida da extensão da conversão de feldspato em argilas (Nesbitt e Young, 1989; Fedo et al., 1995; Yang et al., 2004; McLennan 1993).

O índice CIW é uma medida aprimorada do grau de intemperismo do mineral em relação à rocha subjacente. Definido como $[Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O)] \times 100$ onde Al₂O₃, CaO e Na₂O estão em proporções moleculares. Neste índice, o Al₂O₃ é usado como componente imóvel. CaO e Na₂O são os componentes móveis devido a facilidade com que são lixiviados durante o intemperismo. O índice CIW aumenta à medida que os elementos Ca e Na se esgotam em relação ao Al.

O Índice de Alteração Plagioclásio (PIA) foi proposto por Fedo et al. (1995) como alternativa ao CIW. Como o plagioclásio é abundante em silicato e se dissolve rapidamente, o PIA pode ser usado quando o intemperismo do plagioclásio precisa ser monitorado.

A principal teoria na formulação de índices de intemperismo químico é que o comportamento dos elementos químicos é controlado apenas pelo grau de intemperismo. Mais especificamente, espera-se que, à medida que a intensidade do intemperismo aumente, certos óxidos principais, incluindo Al_2O_3 , Fe_2O_3 e TiO_2 considerados como ‘imóveis’, permaneçam constantes; Si_2O , Na_2O , K_2O , CaO e MgO , considerados como ‘móveis’, diminuam; e aumento da LOI (perda na ignição) (Aydin & Duzgoren-Aydin, 2002).

Para rochas frescas os valores de CIA, CIW e PIA são próximos de 50, ao passo que valores próximos a 100 estão relacionados à neoformação de minerais argilosos como caulinita, illita e gibbsita. Essa neoformação é ligada a condições de intemperismo suficientemente intensas para desestabilizar feldspatos (Cao et al., 2019). Dessa forma, valores altos de CIA, CIW e PIA equivalem a remoção de cátions lábeis (ou seja, Ca^{2+} , Na^+ , K^+) em relação a constituintes residuais estáveis (Al^{3+}) durante os processos de intemperismo. Por outro lado, valores baixos de CIA, CIW e PIA indicam alteração química moderada-baixa e podem refletir condições frias e áridas (Fedó et al., 1995; Oni e Olatunji, 2017).

Apesar de seu mérito, os índices geoquímicos acima são baseados em hipóteses restritivas que representam um obstáculo na utilização prática. Os princípios partem de que a geoquímica inicial da rocha fresca é invariável, por exemplo, o CIA assume que Al_2O_3 , Na_2O , CaO e K_2O residem exclusivamente em feldspatos. Se quantidades expressivas de outros minerais, como anfibólios, que contêm esses elementos estiverem presentes na rocha, a aplicação do CIA torna-se problemática. Consequentemente, diferentes valores de CIA podem simplesmente refletir variações na química da rocha não intemperizada, em vez do grau de intemperismo (Price and Velbel, 2003). Assim, a utilidade desses índices é fortemente dependente da geoquímica e petrologia da rocha não intemperizada.

O Índice de Intemperismo de Parker (WIP) destaca-se entre os índices que avaliam o grau de intemperismo químico traçando a transferência de massa de elementos lábeis (Parker, 1970). Nesse caso, Al_2O_3 , TiO_2 e Zr são considerados elementos normalizadores na estimativa de que sua massa permanece invariante durante o processo de intemperismo. A vantagem é que a normalização permite a identificação de mudanças na abundância elementar absoluta durante o intemperismo (Chadwick et al., 1990), e a desvantagem é que o índice depende do comportamento de um determinado elemento e não considera os efeitos de outros elementos importantes, visto que durante as reações intempéricas, os elementos podem se comportar de maneira inconsistente e até contraditória, dependendo das condições físico-químicas (White et al., 2001).

Os índices químicos são baseados na composição dos principais elementos da rocha fresca, com exceção do pH de abrasão dos grãos de feldspato (Grant, 1969). O pH de abrasão é obtido pela moagem dos minerais em água destilada; seu valor é afetado pela quantidade de cátions residuais liberados de minerais primários e pela quantidade e tipo de minerais argilosos. Stevens e Carron (1948) estabeleceram o uso do pH de abrasão como auxiliar na identificação mineral. Posteriormente, Grant (1969) utilizou o pH de abrasão como indicador do intemperismo das rochas.

Grant (1969) demonstrou que o pH de abrasão, que mede a capacidade de hidrólise, é uma função do tempo. A taxa de variação do pH de abrasão diminui com o tempo e rapidamente se aproxima de zero quando o equilíbrio com a água circundante é alcançado. Valores mais elevados são esperados em minerais frescos e, à medida que o intemperismo avança, o pH de abrasão tende a diminuir.

Dada a aplicabilidade dos índices, este estudo visa investigar a extensão do grau de intemperismo enquanto se altera, comparando os graus de intemperismo em diferentes pontos ao longo de uma pilha de coprodutos resultantes da mineração de diabásio presentes no pátio da mineradora Minermix, em Capivari-SP.

Objetivos específicos

- Calcular os índices de intemperismo utilizando os valores geoquímicos da fluorescência de raios x para a determinação do grau de intemperismo dos finos de britagem;
- Relacionar os valores de pH de abrasão com os índices de intemperismo de modo a observar seus limites de detecção;
- Evidenciar a movimentação (perda e ganho) de elementos por meio de equações do balanço geoquímico;

2.2. Material e Métodos

2.2.1. Área de estudo e amostragem

A pilha de finos de britagem estudada localiza-se em 22° 58 '50.12 "S; 47° 32' 19.57" O (Capivari-SP), 548 m acima do nível do mar (Figura 1). O clima regional é subtropical úmido (Cfa) de acordo com a classificação de Koppen (Alvares et al., 2013), com temperatura média de 21.5 °C e 1426 mm de pluviosidade média anual.

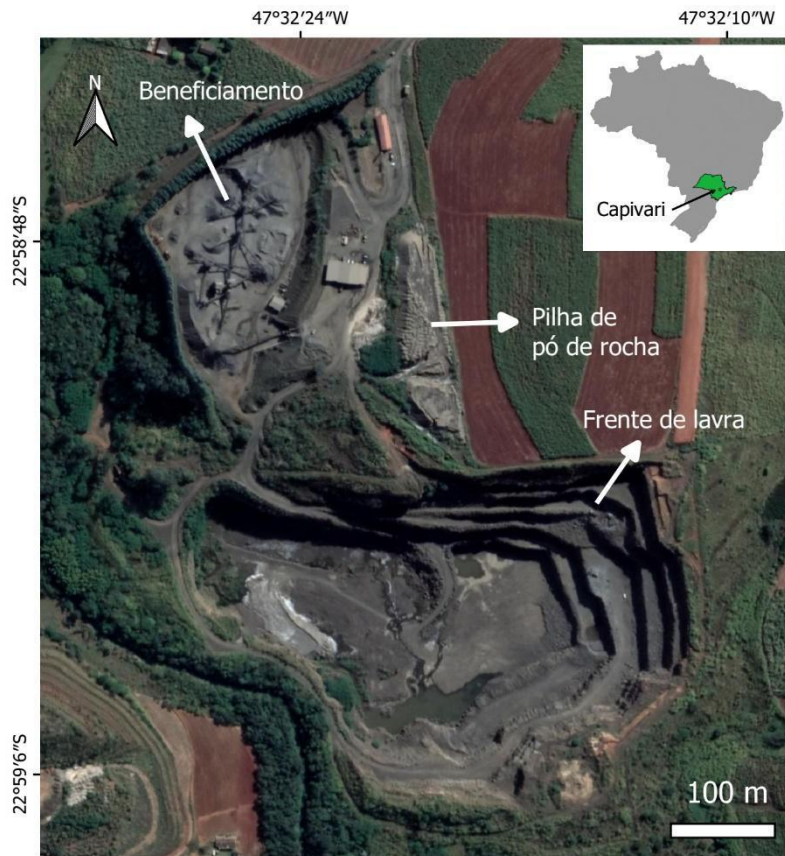


Figura 1. Mapa de localização indicando a posição da pilha de finos de britagem.

Os finos de britagem se originaram da cominuição de material minerado em um sill da Formação Serra Geral (Almeida et al., 2000) encaixado nos arenitos do Grupo Itararé, Formação Itararé (Soares et al., 1977) que varia desde granulação média (diabásio) a grossa (gabro). As intrusões ígneas, na forma de sills e diques, são fenômenos comuns na região Sudeste do Brasil, onde se observa um grande número dessas composições, e por se encontrarem em regiões de grande expansão civil, são rochas amplamente mineradas para a produção de agregados.

As etapas para a produção de agregados, em especial britas, constituem-se de equipamentos de britagem, peneiramento, classificação, transportador de correia e outros. A primeira etapa ocorre nas atividades de lavra, ou seja, no desmonte da rocha por meio de explosivos, onde são obtidos blocos de tamanhos variados, mas, adequados à alimentação dos equipamentos de britagem (Figueira et al., 2010). A segunda etapa ocorre na unidade de britagem. Para esta, são utilizados equipamentos com capacidades elevadas, que suportam os esforços exigidos na fragmentação das rochas compactas. Os processos de beneficiamento empregam normalmente métodos físicos de separação e só são viáveis economicamente em

altas escalas de produção (Smith & Collis, 2001). Os agregados produzidos são estocados na pedreira em silos elevados, de forma a permitir o carregamento dos caminhões. Porém, na maioria dos casos, este processo é dispendioso e uma alternativa amplamente utilizada consiste no armazenamento do agregado em pilhas no próprio pátio, cujo carregamento de caminhões é feito com o auxílio de carregadeiras frontais.

As frações menores que as de interesse econômico para a mineradora, também são empilhadas nos pátios, e na mineradora estudada, este material vem sendo empilhado a aproximadamente sete anos (a partir do ano de 2016), com encerramento do empilhamento em 2019, quando passou a despejar em outra localidade o pó de rocha produzido no processo de britagem. A pilha apresenta uma geometria alongada N-S com 210m de comprimento, 7 m de altura e largura que varia de 30 a 45 m (Figura 1).

Foram amostradas 4 trincheiras, escavadas com o auxílio de uma mini escavadeira, alinhadas no sentido norte-sul da pilha, até a profundidade de um metro (Figuras 2 e 3). A coleta foi feita da base para o topo da trincheira, minimizando contaminação entre amostras, em intervalos de 10 em 10 cm, com exceção da primeira camada que foi coletada a 5 cm da superfície. Para garantir a repetibilidade, a coleta foi realizada em três paredes de cada trincheira, totalizando 33 amostras por trincheira e 132 amostras no total.

- - - Intervalo de 10 cm entre coletas

● Coleta de anéis para densidade

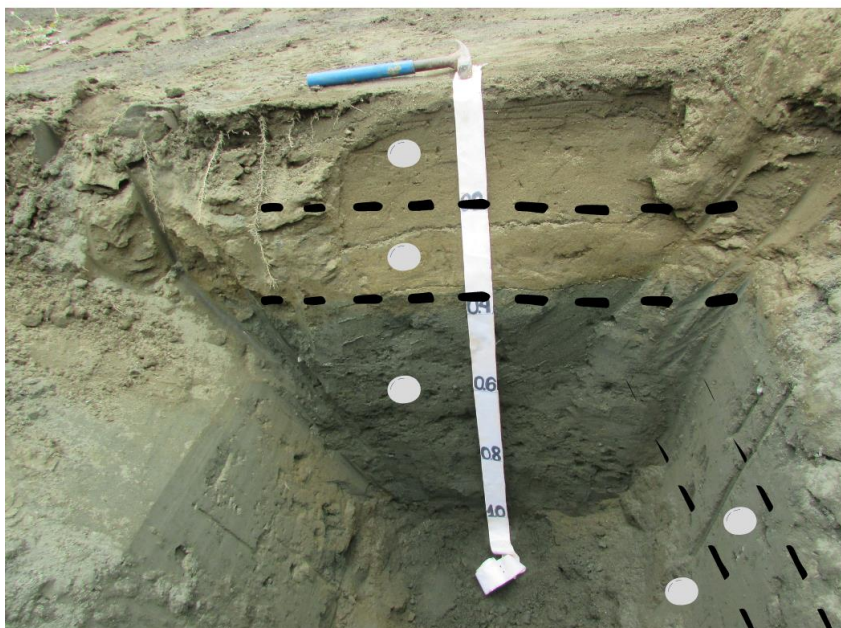


Figura 2. Figura ilustrativa referente as coletas para fluorescência de raios x e anéis de densidade.



Figura 3. Vista aérea (centro) dos pontos de coleta das respectivas trincheiras.

2.2.2. Fluorescência de raios x

Os elementos maiores (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti e P) foram determinados por fluorescência de raios X (FRX), usando um equipamento PW2400 Philips em pastilhas fundidas, nos laboratórios do Instituto de Geociências da USP. A perda ao fogo (Loi) foi obtida por calcinação a 1.000°C por 60 min de amostras secas a 100°C por 24 h. Análises de amostras de referência indicaram precisão e exatidão melhores que 5% (Mori et al., 1999).

2.2.3. Difração de raios x

As análises mineralógicas foram feitas em amostras em pó moído do material da pilha utilizando um difratômetro de raio x Rigaku Miniflex II em sistema de bancada, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, a 30 kV e 15 mA, acoplado a um monocromador de grafite e um porta-amostras giratório. As amostras foram irradiadas de 3 a 60 $^{\circ}2\theta$, a 0,01 $^{\circ}2\theta$ s $^{-1}$. As varreduras de raio x foram manipuladas utilizando o software “Match!” (Cristal Impact, Brandenburg and Putz, 2003) e os espaçamentos minerais foram analisados utilizando o banco de dados de referência COD (“Crystallographic open Database”) e tabelas mineralógicas em Chen (1977) e Brindley e Brown (1980).

2.2.4. Índices de intemperismo

A partir dos valores elementares foram calculados os índices quantitativos da intensidade do intemperismo nos finos de britagem. O Weathering Index of Parker – WIP foi calculado utilizando as proporções atômicas (o número de moles do óxido= % massa / peso molecular do óxido) dos metais alcalinos e metais alcalinos terrosos (sódio, magnésio, potássio e cálcio) e a força de ligação com o oxigênio usando como fator de peso no denominador (Parker, 1970) (Equação 1):

$$WIP = \left[\left(\frac{2Na_2O}{0,35} \right) + \left(\frac{MgO}{0,9} \right) + \left(\frac{2K_2O}{0,25} \right) + \left(\frac{CaO}{0,7} \right) \right] * 100 \quad (1)$$

O Índice de Alteração Química (CIA), foi calculado para interpretar o estágio de intemperização dos feldspatos (Equação 2) (Nesbitt & Young, 1989):

$$CIA = 100. \frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O} \quad (2)$$

O Índice de Intemperização Química (CIW) (Equação 3) e o Índice de Alteração de Plagioclásios (PIA) (Equação 4) são variações do CIA que excluem o potássio (K) por conta de seu comportamento instável durante o intemperismo (Prince & Velbel, 2003):

$$CIW = 100. \frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + CaO + Na_2O} \quad (3)$$

$$PIA = 100. \frac{(Al_2O_3 - K_2O)}{(Al_2O_3 + CaO + Na_2O - K_2O)} \quad (4)$$

Para o índice de intemperismo químico empírico estatístico para rochas ígneas (W) (Ohta & Arai, 2007) foi feita uma análise de componentes principais (ACP) para análise exploratória dos dados. Para o cálculo do índice W utilizou-se a concentração dos principais óxidos presentes nas amostras de pó.

Para determinação do pH de abrasão foram pesadas 40g de finos de britagem coletados nos intervalos da trincheira, transferidas para um almofariz de ágata, adicionados 40

ml de água deionizada, trituradas por 2 ¼ minutos e repouso de 2 minutos para suspensão do material. Após a pausa, foi feita a leitura em pHmetro de bancada (Grant, 1969).

2.2.5. Balanço geoquímico

Para cada trincheira foi calculado o balanço de massa geoquímico, através da comparação da composição química de cada camada da pilha com a rocha fresca coletada no beneficiamento da mineradora que representa o material de partida não intemperizado. O titânio (Ti) foi considerado imóvel e estável em processos intempéricos, dessa forma, são utilizados como referência em relação a perda de outros elementos. Todas as equações utilizadas encontram-se no trabalho metodológico desenvolvido por Biddle et al., 1998, e as principais variáveis necessárias foram a densidade aparente, densidade global e a concentração dos elementos. As coletas de anéis para densidade foram baseadas em diferenças morfológicas das camadas das trincheiras vistas em campo, sendo assim, as trincheiras 1 e 2 apresentaram ao menos 3 camadas diferentes em cor, portanto, foram feitas coletas de anéis nas profundidades de 10, 30 e 70 cm. Nas trincheiras 3 e 4, que não apresentaram diferenças em cor ou tamanho de grãos, as coletas foram em 10 e 70 cm apenas.

2.2.6. Análises de carbono total

As análises de carbono total foram feitas em duplicatas em todas as camadas das trincheiras, totalizando 44 amostras de finos de britagem e 11 amostras por trincheira. As amostras foram maceradas em almofariz de ágata e analisadas em analisador elementar CHN-LECO a 900 °C, na Associação Brasileira de Cimento Portland – ABCP.

2.2.7. Análise dos dados

Os valores do pH de abrasão foram submetidos à análise de variância, e quando significativas, as médias foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% de significância, utilizando o software R (R Core Team, 2016). A relação entre os índices de intemperismo foi então avaliada por meio de um teste de correlação, no software R (R Core Team, 2016).

2.3. Resultados

2.3.1. Mineralogia e fluorescência de raios x

O finos de britagem são constituídos principalmente de augita $(Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)(Si,Al)_2^o$, um piroxênio de sistema monoclinico, vermiculita $(Mg,Fe^{3+},Al)_3(Al,Si)_4^{o_{10}}(OH)_2.4H_2O$, labradorita $(Ca,Na)(Si,Al)_4^o$, plagioclásio de sistema triclinico, e magnetita Fe^2-Fe_2O . (Figura 4).

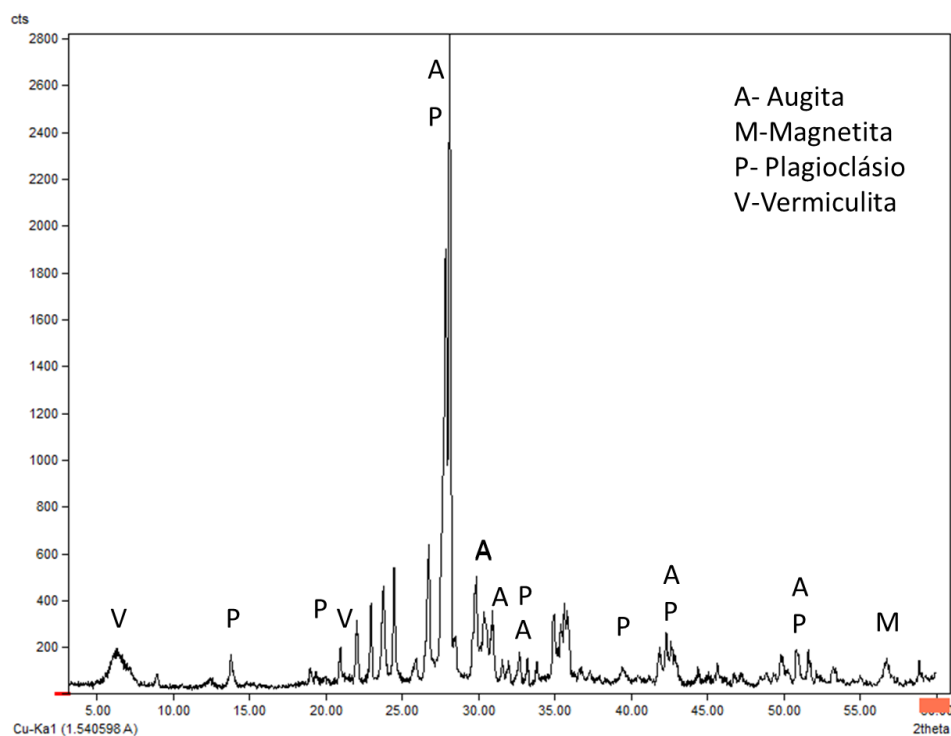


Figura 4. Difratograma de raios X dos finos de britagem intemperizado.

A composição química foi semelhante nas 4 trincheiras (Apêndice A). Os elementos mais abundantes foram o silício, alumínio, ferro e cálcio, em concordância com a composição mineralógica. Os óxidos de SiO_2 , TiO_2 , CaO e MgO apresentaram diferenças, embora pequenas, entre as trincheiras, e os demais elementos apresentaram diferenças na ordem de décimos por cento ou menor. Comparado aos finos de britagem fresco, é possível observar que houve um aumento de SiO , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O e P_2O_5 , e redução de Fe_2O_3 , MgO e CaO , evidentemente devido ao maior grau de intemperismo presente no pó da pilha. Em trabalho petrológico feito por Figueiredo (2022), as lâminas delgadas feitas com os finos das trincheiras mostraram fragmentos menores que 1mm, em sua maioria, compostos essencialmente

por plagioclásio, clinopiroxênio (augita-pigeonita) e óxidos de ferro (magnetita, ilmenita), além de cristais de pirita e carbonatos subordinados.

Tabela 1. Média geral da composição elementar (média das repetições por trincheira).

Id	SiO	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Loi
Concentração %											
T1	50,05	3,52	12,54	16,22	0,23	3,70	7,84	2,71	1,61	0,73	0,52
T2	48,98	4,23	12,80	16,58	0,23	3,69	8,06	2,73	1,47	0,63	0,68
T3	47,56	4,78	12,72	16,97	0,23	4,36	8,66	2,77	1,24	0,49	0,43
T4	47,88	4,65	12,80	16,75	0,23	4,14	8,54	2,53	1,26	0,51	0,58
Pó Fresco	47,1	5,43	12,23	17,25	0,24	4,71	9,1	2,44	1,1	0,29	0,0

2.3.2. Índices de intemperismo, pH de abrasão e análise de dados

Para os índices CIA, CIW e PIA, quanto mais próximo seu valor for de 100%, maiores são as perdas de bases e, conseqüentemente, o grau de intemperismo. Esses índices apresentaram valores semelhantes tanto entre as trincheiras quanto em uma mesma trincheira, em profundidade, resultando entre 49% e 51% (Figura 5).

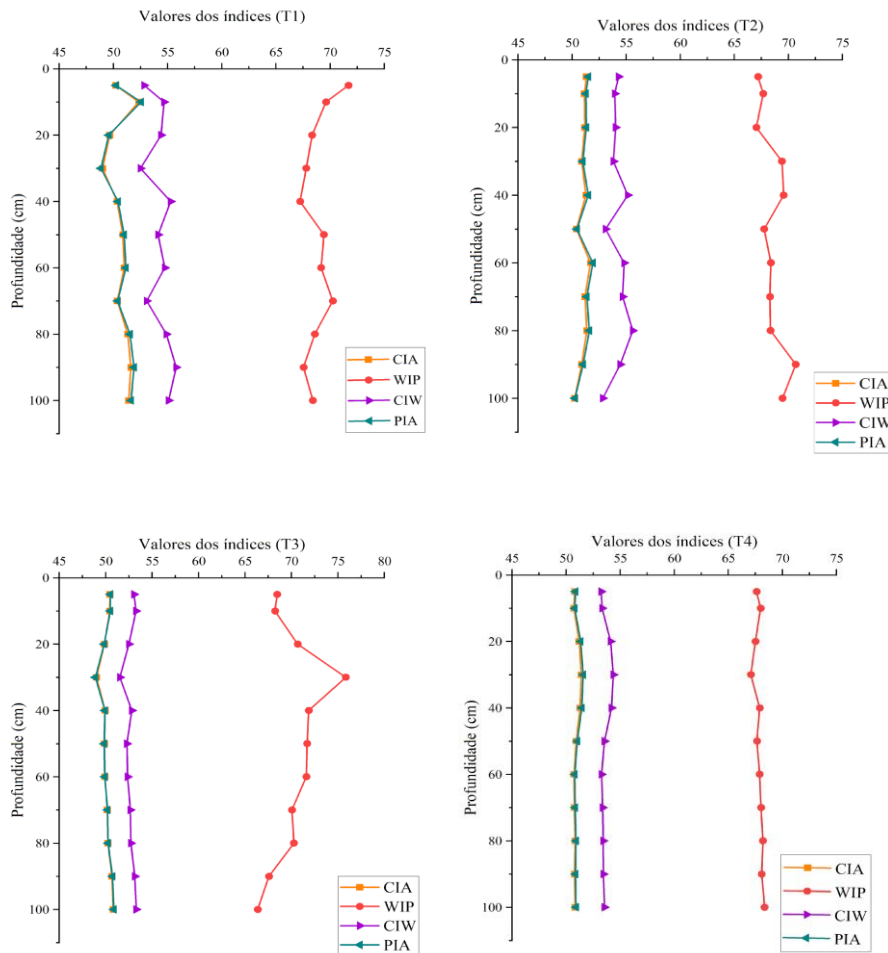


Figura 5. Índices de intemperismo para cada trincheira. CIA (Nesbitt and Young, 1982); CIW (Harnois, 1988); PIA (Fedó et al., 1995); WIP (Parker, 1970).

Estes valores indicam ação incipiente do intemperismo nos minerais primários, visto que rochas inalteradas apresentam valores próximos a 50% para o CIA, PIA e CIW (Nesbitt e Young, 1982; Harnois, 1988; McLennan et al., 1993; Fedó et al., 1995; Cao et al., 2019). O CIA resultou praticamente idêntico ao PIA, ficando a linha que o representa pouco visível na Figura 5. O índice WIP é inverso ao CIA, PIA e CIW, pois quanto mais próximo de 100%, menos intemperizados é o material. Nestas amostras, os valores do WIP foram entre 67% e 71%, indicando também material pouco intemperizado. Seguindo a mesma tendência de pequeno intemperismo, os valores do índice W foram entre 0,29 e 1,1.

A tabela 3 ilustra a correlação entre os índices utilizados neste trabalho. O pH de abrasão não se correlacionou com os índices, exceto a trincheira 3 que apresentou correlação

negativa entre o pH e o índice WIP. De maneira geral, os índices CIA, PIA e CIW apresentaram correlações positivas para todas as trincheiras, e o índice W apresentou apenas correlações negativas em todas as trincheiras.

Os valores de pH de abrasão foram submetidos ao teste tukey a 5% de significância com os valores de pH de uma mesma trincheira para cada profundidade, mas somente a trincheira 1 apresentou médias com diferença significativa entre a superfície e subsuperfície, ilustradas na figura 6. As demais trincheiras não apresentaram diferenças entre suas médias, e os valores de pH permaneceram entre 7,38 e 8,60 para a trincheira 1, 7,24 e 8,00 para a trincheira 2, 7,68 e 8,62 para a trincheira 3, e 7,48 e 8,66 para a trincheira 4 (Figura 6). A média do pH de abrasão da amostra de pó fresco (4 repetições) foi de 9,94.

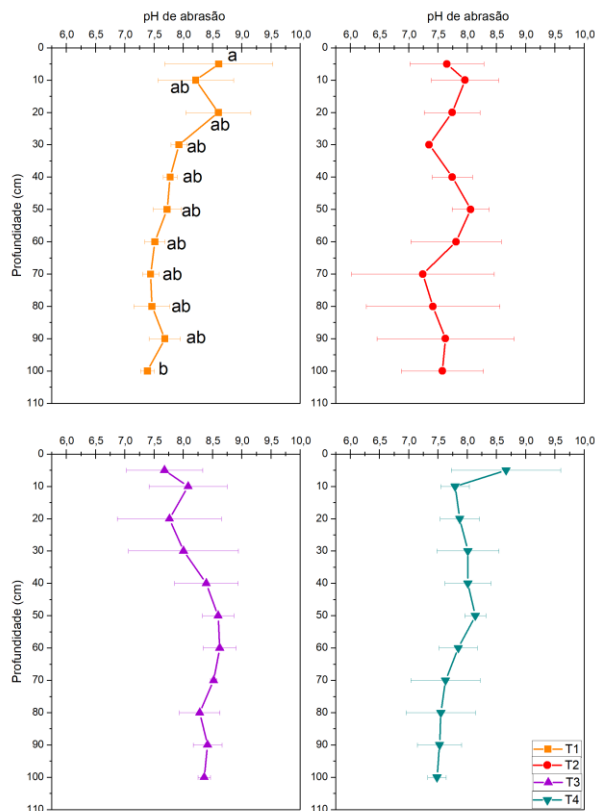


Figura 6. Valores de pH de abrasão para cada trincheira e suas respectivas profundidades. Apenas a trincheira 1 apresentou médias significativas. Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Tabela 2. Correlação de Pearson entre os índices de intemperismo para cada trincheira.

Trincheira 1						
	pH	CIA	WIP	CIW	PIA	W
pH	1					
CIA	-0.327	1				
WIP	0.322	0.064	1			
CIW	-0.331	0.668*	-0.556	1		
PIA	-0.347	0.999**	0.049	0.684*	1	
W	-0.591	0.092	-0.330	-0.003	0.084	1
Trincheira 2						
	pH	CIA	WIP	CIW	PIA	W
pH	1					
CIA	-0.107	1				
WIP	-0.313	-0.273	1			
CIW	-0.0327	0.832**	0.075	1		
PIA	-0.128	0.999**	-0.249	0.859**	1	
W	0.439	-0.666*	-0.186	-0.856**	-0.702*	1
Trincheira 3						
	pH	CIA	WIP	CIW	PIA	W
pH	1					
CIA	0.094	1				
WIP	0.011	-0.984**	1			
CIW	-0.022	0.956**	-0.944**	1		
PIA	0.093	1.000**	-0.984**	0.957**	1	
W	-0.762**	-0.177	0.119	-0.200	-0.177	1
Trincheira 4						
	pH	CIA	WIP	CIW	PIA	W
pH	1					
CIA	0.230	1				
WIP	-0.638	-0.673*	1			
CIW	0.077	0.984**	-0.590	1		
PIA	0.222	1.000**	-0.670*	0.986**	1	
W	0.144	-0.859**	0.454	-0.915**	-0.863**	1

* significativo $p < 0,05$; ** significativo $p < 0,01$.

2.3.3. Balanço geoquímico

Os valores do balanço geoquímico e densidades estão listados na tabela 4. A concentração de Ti foi utilizado para normalizar a concentração dos elementos móveis para o balanço de massa geoquímico (Price & Vebl, 2003). As trincheiras não evidenciaram um padrão referente a densidade das camadas, com valores erráticos, como será discutido no próximo capítulo.

A perda de elementos foi mais evidente nas trincheiras 2, 3 e 4, principalmente para Ca e Mg. Sódio e potássio apresentaram ganhos em todas as trincheiras, que não era esperado devido à maior mobilidade desses elementos em comparação ao cálcio e magnésio (Hudson, 1995). O ferro também apresentou ganhos, indicando que a pilha não tem predomínio de ambientes redutores (Tabela 3).

Tabela 3. Balanço geoquímico nas trincheiras na pilha de finos de britagem.

Prof	Ds	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
(cm)	mg. M ⁻³	%						
Trincheira 1								
10	1,84	67,60	89,24	36,41	35,41	62,47	80,20	72,77
30	1,45	72,34	55,14	79,08	35,80	41,67	75,44	134,40
70	1,58	67,13	66,62	48,04	77,18	53,73	65,04	88,19
Trincheira 2								
10	1,66	6,15	11,08	1,55	-15,63	-2,89	13,15	25,50
30	1,84	13,27	16,68	5,14	-14,37	-0,10	29,16	39,24
70	1,79	30,76	29,02	18,43	-10,51	5,62	42,18	78,60
Trincheira 3								
10	1,68	8,92	9,94	6,34	-2,64	-0,75	13,12	28,87
70	1,86	24,84	25,66	17,53	8,76	15,09	37,17	30,87
Trincheira 4								
10	1,71	8,61	11,56	4,52	-15,41	-3,96	14,35	29,70
70	1,7	8,75	12,51	3,69	-2,09	2,42	10,40	21,46

2.3.4. Carbono total

De maneira geral, as amostras apresentam teores de C que variam entre 0,0371% (ou 371 ppm) e 0,0851% (851 ppm). Os valores de carbono se mostraram bem heterogêneos, não seguindo um padrão decrescente com o aumento da profundidade, como é comum em solos. Todavia, as amostras superficiais foram mais enriquecidas em carbono do que as camadas mais profundas das trincheiras. Por se tratar de um meio pouco propício para manutenção de seres vivos, visto o predomínio da ausência de vegetação no topo e laterais da pilha, considera-se que o teor total de carbono corresponde ao carbono inorgânico (carbonatos) (figura 7).

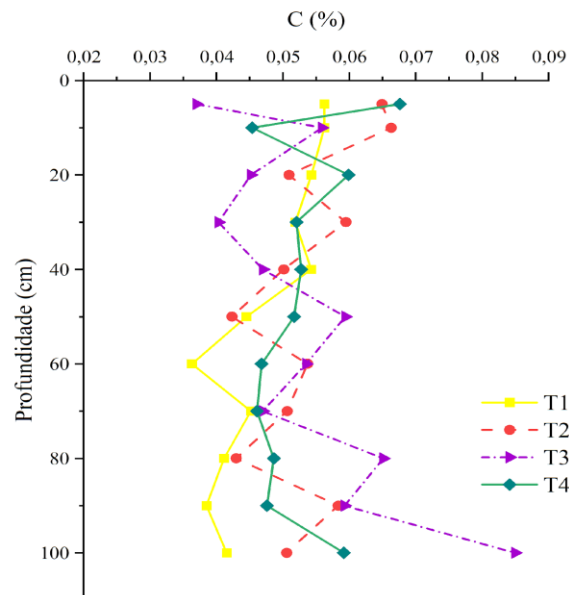


Figura 7. Teores de carbono total em profundidade para cada trincheira.

2.4. Discussão

Os valores padrões dos índices de intemperismo para rochas não intemperizadas estão abaixo de 50% (White & Buss, 2013). Os índices calculados neste estudo são complementares e evidenciam valores para intemperismo pouco expressivo (Figura 5, Apêndice A). O CIW foi ligeiramente maior que o CIA devido ao teor de K_2O que é desconsiderado na equação do primeiro (Harnois, 1988). Os índices CIA, PIA e CIW foram altamente correlacionados entre

si (Tabela 2), haja vista que suas equações são baseadas em razões entre elementos imóveis (Al_2O_3 , Fe_2O_3) e elementos móveis (SiO_2 , CaO , MgO e Na_2O). Como o intemperismo é incipiente, não haveria necessidade de utilizá-los conjuntamente (Munroe et al., 2007) visto que a correlação foi alta e não foram observadas diferenças expressivas dos valores dos índices entre as trincheiras (Figura 5, Tabela 2).

O índice WIP comumente varia na ordem inversa ao CIA (Parker, 1970), e por isto os valores de WIP apresentaram coeficiente de correlação negativa com os índices CIA, CIW e PIA (Tabela 2). Em parte, esta tendência ocorre devido a equação do WIP não considerar o Al_2O_3 em sua fórmula (Heidari & Raheb, 2020). A equação do WIP abrange apenas os metais alcalinos terrosos, que são altamente móveis, e por conta disso, este tem sido considerado um índice confiável, principalmente para estudos em solos. Os valores encontrados indicam pequeno intemperismo (Figura 5).

O índice W (Ohta & Arai, 2007) também apresentou valores baixos de intemperismo (Tabela 2), corroborando os outros índices discutidos. No entanto, assim como o WIP, evidenciou correlação negativa com os índices de mobilidade dos elementos. A principal diferença entre o índice W e os índices convencionais de intemperismo é que o índice W é baseado em variações encontradas em bancos de dados de análises de materiais ao redor do mundo, e não em uma fórmula única (Ohta & Arai, 2007).

Os valores para pH de abrasão se enquadram como neutros a alcalinos (Figura 6). Entre as trincheiras, apenas a trincheira 1 apresentou diferença significativa entre as camadas a 10 e 100 cm de profundidade, com diferença de 7,39 (100 cm) para 8,61 (10 cm), representando aproximadamente um aumento de 12,2 vezes na concentração de H. Stevens & Carron (1948) mediram o pH de abrasão nos principais minerais primários, e os valores foram bem próximos aos encontrados no pó fresco neste trabalho (9,94), sendo pH 10 para augita, pH 8 para labradorita, pH 10 para olivina e pH 8 para carbonatos. No presente trabalho, a diferença entre os valores do pó fresco e o do pó intemperizado está relacionada à diminuição de cátions (Ca e Mg) (Moon & Jayawardane, 2004), observada na análise geoquímica (Apêndice A) e no balanço de massa (Tabela 3).

É interessante observar que as medidas de pH de abrasão apresentaram variação bem maior que os índices de intemperismo aplicados. Este resultado sugere que os índices de intemperismo são sensíveis aos estágios de intemperismo mais avançados, como em perfis de alteração, pois geralmente são contrastados ao longo da profundidade no perfil de intemperismo, fornecendo uma representação das mudanças químicas e volumétricas em relação à rocha fonte, refletindo a lixiviação contínua dos elementos (Sutton & Maynard,

1992). No entanto, não são suficientemente sensíveis para capturar o intemperismo em seu estágio inicial e incipiente. O pH de abrasão, por outro lado, apresenta grande variação, mas sem coerência com qualquer outra evidência de intemperismo observada. É possível que esta variação esteja associada à presença errática de pequenos cristais de carbonatos e sulfatos. A ocorrência de carbono inorgânico (Figura 7) também mostra comportamento heterogêneo entre as trincheiras, com maiores proporções em superfície e que foram identificados esporadicamente nas análises petrográficas (Figueiredo, 2022), mas em quantidade insuficiente para identificação na difração de raios X (Figura 4).

A ausência de vegetação na pilha e, portanto, da atuação marcante do biointemperismo, é um fator importante. Os processos de dissolução mineral no ambiente natural envolvem inúmeros fatores físicos e químicos, incluindo área de exposição, reações de oxidação-redução e adsorção-dessorção-precipitação (Manning, 2010). Por isto, a atividade da raiz é um fator determinante que afeta as taxas de dissolução de minerais, modificando seu ambiente, absorvendo e liberando elementos, liberando substâncias orgânicas e promovendo o crescimento da população microbiana (Hinsinger et al., 1993; Jones, 1998; Uroz et al., 2009; Wang et al., 2011; Yu, 2018).

O estudo feito por Krahl et al. (2020), por exemplo, forneceu evidências do biointemperismo em pós de rocha, demonstrando que a rizosfera de milho induziu a liberação de K interlamelar da biotita logo aos 45 dias de crescimento. Este resultado concluiu que a liberação inicial de K ocorreu por dissolução congruente das partículas mais finas e de baixa cristalinidade devido a ação biológica.

Os resultados do balanço geoquímico indicaram mobilidade principalmente dos elementos Mg^{2+} e Ca^{2+} (Tabela 3). Os minerais encontrados no diabásio inalterado e no pó da pilha, identificados por difratometria de raios X (Figura 4) foram são piroxênio (augita), plagioclásio, magnetita e vermiculita (denominação genérica para minerais de argila 2:1). Na análise petrográfica, as lâminas delgadas evidenciaram ainda a presença de cristais subordinados de olivina e pirita (Figueiredo, 2022). Clemente e Marconi (1994) estudando a sequência de alteração intempérica de um sill de diabásio em Capivari-SP, relatam resultado da microscopia óptica e análises de difração de raios-x, quantificação de 43% de plagioclásio, predominantemente labradorita, 48% de piroxênios, com maior ocorrência de pigeonita e 9% de minerais opacos (magnetita e ilmenita).

Infelizmente, não foi possível analisar detalhadamente a composição química de cada mineral presente nos finos de britagem (com uso da microsonda eletrônica, SEM-WDS, por

exemplo). No entanto, baseado na mineralogia (Figueiredo, 2022) e nas fórmulas estruturais genéricas para 6 oxigênios (Deer et al., 2013), temos as seguintes possibilidades:

- Augita: $\text{Si}_{1,947}\text{Al}_{0,053}\text{Cr}_{0,059}\text{Fe}^{3+}_{0,009}\text{Ti}_{0,834}\text{Mg}_{0,167}\text{Fe}^{2+}_{0,005}\text{Mn}_{0,854}\text{Ca}_{0,035}\text{Na}_{0,000}$
- Plagioclásio (labradorita): $\text{Si}_{9,540}\text{Al}_{6,373}\text{Fe}^{3+}_{0,049}\text{Mg}_{0,022}\text{Fe}^{2+}_{0,020}\text{Na}_{1,436}\text{Ca}_{2,467}\text{K}_{0,049}$
- Olivina (fosterita): $\text{Si}_{0,988}\text{Al}_{0,000}\text{Ti}_{0,001}\text{Mg}_{1,976}\text{Fe}^{2+}_{0,040}\text{Mn}_{0,004}\text{Ca}_{0,000}$
- Olivina (fayelita): $\text{Si}_{1,003}\text{Al}_{0,000}\text{Mg}_{0,046}\text{Fe}^{2+}_{1,937}\text{Mn}_{0,008}\text{Ca}_{0,003}$

A olivina presente no finos de britagem deve ser a principal fonte de Mg, devido a sua maior susceptibilidade ao intemperismo, ditada pela sua estrutura mais simples (inosilicato), composta por tetraedros de Si-O_4^{4-} ligados por cátions bivalentes (Oelkers, 2001). Além disso, a olivina é altamente instável termodinamicamente em soluções aquosas à temperatura ambiente, fato que ocorre em épocas úmidas no interior da pilha, discutido no capítulo 3 (Figura 8). Na estrutura da olivina magnésiana (forsterita), por exemplo, os tetraedros de Si são ligados por átomos de magnésio, liberando aproximadamente 2 moles de Mg para cada mol de forsterita intemperizados coerentemente (Velbel, 2009).

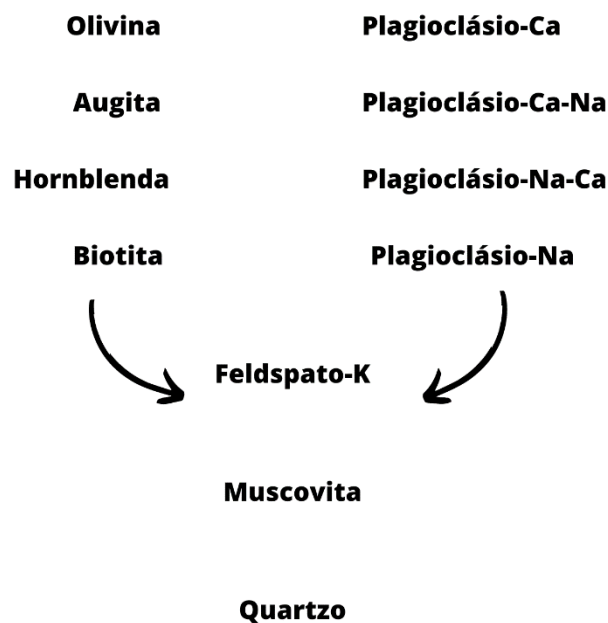


Figura 8. Ordem de alteração dos minerais primários. Adaptado de Goldch (1938).

A dissolução da olivina também pode ser fonte de liberação de ferro, em associação com a decomposição da pirita, comentada mais à frente. Não há movimentação significativa do Ferro no interior enquanto manifesta nos valores do balanço. O íon Fe^{3+} (férico) é

considerado imóvel comparado ao Mg e só se torna solúvel (e móvel) em sua forma reduzida Fe^{2+} (ferrosa). Desta forma, o balanço geoquímico sugere que ambientes redutores não são prevalentes no interior da pilha de finos de britagem. O ferro liberado da olivina deve se oxidar e precipitar imediatamente e, apesar do balanço geoquímico não poder evidenciar esta mudança, provavelmente está acontecendo uma transferência de Fe de fases silicáticas para fases oxídicas. Esta mudança, no entanto, ainda não se manifestou macroscopicamente em uma mudança de coloração na pilha (avermelhamento pela hematita ou amarelecimento pela goethita). Todavia, para testar esta hipótese seria necessário utilizar técnicas de extração de óxidos de ferro, que não foram feitas para este trabalho.

O cálcio apresentou mobilidade entre as camadas, principalmente nas amostras superficiais das trincheiras 2, 3 e 4. O Ca^{2+} participa da composição de muitos minerais da rocha, como por exemplo, a apatita, a augita e o plagioclásio. No entanto, devido a formação de solução sólida nos plagioclásios (como nas olivinas), a pequena perda de Na (sódio) no balanço geoquímico sugere que os plagioclásios não sejam a principal fonte deste elemento (Figura 8). Deste modo, as principais fontes de Ca devem ser a olivina, augita, apatita e ainda os carbonatos, que devida à sua ocorrência em pequena quantidade e distribuição errática, foi identificado apenas na análise petrográfica (Figueiredo, 2022), mas não pela difratometria. Essa mobilidade se manifesta, pelo menos em parte, nas eflorescências observadas nas superfícies de evaporação da pilha cuja composição se baseia em minerais de sulfato de sódio, tenardita (Na_2SO_4) e de cálcio, gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Figura 9). Minerais de sulfatos podem ser encontrados em pelo menos três circunstâncias (Christy, 2018): depósitos evaporíticos, sistemas hidrotermais e como produto de intemperismo de rochas vulcânicas. Este último parece ser o caso na pilha estudada, na qual a interação da água com os minerais e a subsequente oxidação/precipitação, que prevalecem no interior da pilha, são responsáveis pela dissolução da pirita. A pirita é a principal fonte de SO_4^{2-} , enquanto o intemperismo do plagioclásio é a principal fonte de Na^+ e Ca^{2+} .

Sulfatos solúveis na solução em pilhas durante episódios de seca, em locais de intemperismo pirítico intenso, também deram a origem a revestimentos brancos descontínuos e manchas brancas na Tchecoslováquia (Matýsek et al., 2022). A formação de revestimentos de tenardita de até 5 cm de espessura também foi observada durante a extração parcial de uma pilha na Mina Paskov, na Europa Central. As crostas de tenardita eram altamente instáveis e se desintegravam. Há relatos da formação de revestimentos de tenardita e gesso por até 20 anos durante os períodos secos (Matýsek et al., 2022).

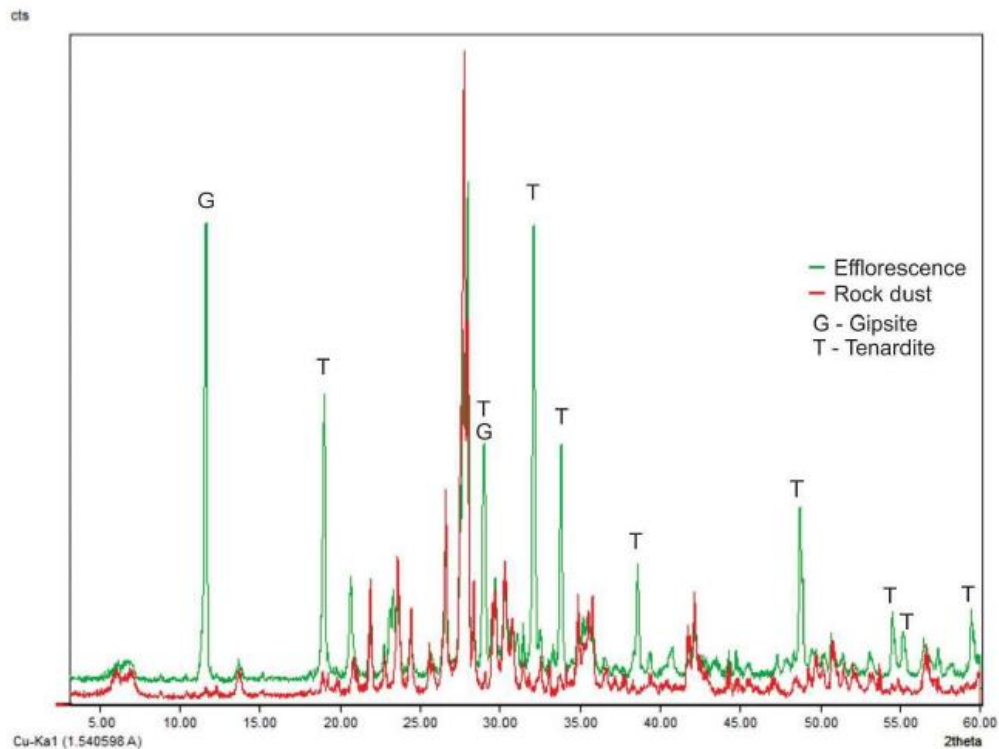


Figura 9. Difratomogramas sobrepostos referentes à eflorescência e aos finos de britagem (Figueiredo, 2022).

Embora as eflorescências foram macroscopicamente visíveis na superfície da pilha de finos de britagem, a precipitação de cristais no interior da pilha não parece ser tão significativa, tomando a sensibilidade das análises de DRX e FRX. As eflorescências só foram detectadas no difratograma de RX quando aplicada ao material coletado por raspagem na pilha (Figura 9).

A interpretação da porosidade (capítulo 3) sugere que houve um rearranjo de poros no interior da pilha, embora não muito expressivo, melhor associado à variação granulométrica que ao crescimento de cristais de sulfato.

Tomando-se os índices de intemperismo e outras evidências, não é pertinente discutir os resultados encontrados no âmbito da formação de tecnossolos, haja vista a completa ausência de feições pedológicas, como formação expressiva de minerais secundários, mudança de cor e formação de estrutura. Ainda, considerando a teoria dos Fatores de Formação do Solo, a ausência de atividades biológica expressiva constitui-se praticamente na ausência do fator Organismos nos processos em andamento na pilha.

2.5 Conclusões

Os índices de intemperismo foram, no geral, insensíveis para detectar o intemperismo em seu estágio atual na pilha, exceto o pH de abrasão que mostrou variação, embora errática, o que pode estar associado à erraticidade na distribuição de cristais de carbonato na massa da rocha. O pequeno intemperismo está possivelmente associado à ausência de atividade biológica. Os índices PIA, CIA e CIW apresentaram valores próximos e alta correlação entre si, em função das equações parecidas.

O balanço geoquímico demonstrou perda de cálcio e magnésio e maior acúmulo de Na, sugerindo que a augita, a olivina e os pequenos e erráticos cristais de carbonato são fontes mais solúveis de Ca que o plagioclásio. Este comportamento é coerente com a estabilidade destes minerais ao intemperismo. O aumento de Na em direção à *beach* *side*, no balanço geoquímico, pode ser interpretado como acúmulo residual nos cristais semi intemperizados de plagioclásio e/ou pela precipitação de fases sódicas (tenardita) na *beach* *side* da pilha, por evaporação das soluções. A preservação dos cristais de plagioclásios é coerente com a interpretação de intemperismo muito incipiente na pilha, haja vista este mineral desaparecer da composição mineralógica em perfis de alteração já nos primeiros estágios de pedogênese.

A Olivina, augita e pirita devem ser fontes de Fe que, dentro do alcance das análises realizadas, não parece sofrer redução significativa na pilha. Além disto, a quantidade liberada dos minerais, deste elemento, não deve ser significativa já que não se observou a formação de fases secundárias, (ferrihidrita, goethita, hematita etc.), quer pela alteração morfológica da cor, que pela identificação pela difratometria de raios X.

Estes resultados corroboram os resultados anteriores de que as eflorescências observadas se constituem de cristais de sulfato de Na, tenardita, e de cálcio, gipsita, identificados apenas no material raspado na parte externa da pilha, mas não no material coletado no interior da mesma.

Referências

- Alvares, C. A., Stape, J. L., Sentelhas, P. C., de Moraes Gonçalves, J. L., & Sparovek, G. (2013). Köppen's climate classification map for Brazil. *Meteorologische Zeitschrift*, 22(6), 711–728. <https://doi.org/10.1127/0941-2948/2013/0507>
- Aydin, A., & Duzgoren-Aydin, N. S. (2002). Indices for scaling and predicting weathering-induced changes in rock properties. *Environmental & Engineering Geoscience*, 8(2), 121–135. <https://doi.org/10.2113/GSEEGEOSCI.8.2.121>
- Berner, R. A., & Kothavala, Z. (2001). Geocarb III: A Revised Model of Atmospheric CO₂ over Phanerozoic Time. *American Journal of Science*, 301(2), 182–204. <https://doi.org/10.2475/AJS.301.2.182>

- Biddle, D. L., Chittleborough, D. J., & Fitzpatrick, R. W. (1998). An algorithm to model mass balances quantitatively. *Computers & Geosciences*, 24(1), 77–82. [https://doi.org/10.1016/S0098-3004\(97\)00125-8](https://doi.org/10.1016/S0098-3004(97)00125-8)
- Brindley, G.W. and Brown, G. (1980) Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification. Mineralogical Society Monograph No. 5, London, Chapter 6. <https://doi.org/10.1180/mono-5>
- Cao, Y., Song, H., Algeo, T. J., Chu, D., Du, Y., Tian, L., Wang, Y., & Tong, J. (2019). Intensified chemical weathering during the Permian-Triassic transition recorded in terrestrial and marine successions. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 519, 166–177. <https://doi.org/10.1016/J.PALAEO.2018.06.012>
- Chadwick, O. A., Brimhall, G. H., & Hendricks, D. M. (1990). From a black to a gray box — a mass balance interpretation of pedogenesis. *Geomorphology*, 3(3–4), 369–390. [https://doi.org/10.1016/0169-555X\(90\)90012-F](https://doi.org/10.1016/0169-555X(90)90012-F)
- Chen, P. (1977). Table of key lines in X-ray powder diffraction patterns of minerals in clays and associated rocks: Indiana Geological Survey Occasional Paper 21, 67 p., 1 table, 21 app.
- Christy, Andrew G. (2018). Sulfate minerals. Encyclopedia of Geochemistry. Edited by William M. White. Dordrecht, Netherlands: Springer Netherlands.1392-1394. https://doi.org/10.1007/978-3-319-39312-4_30
- Christopher M. Fedo, H. Wayne Nesbitt, Grant M. Young; (1995) Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*; 23 (10): 921–924. Doi: [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1995\)023<0921:UTEOPM>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1995)023<0921:UTEOPM>2.3.CO;2)
- Clemente, C. A., & Marconi, A. (1994). Mineralogia e mobilidade de earch de uma alteração intempérica de diabásio. *Scientia Agricola*, 51(2), 335–344. <https://doi.org/10.1590/S0103-90161994000200021>
- Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification. (1980). *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*. <https://doi.org/10.1180/MONO-5>
- Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J. (2013). An Introduction to the Rock-Forming Minerals. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. <https://doi.org/10.1180/DHZ>
- Grant, W. H. (1969). Abrasion pH, an index of chemical weathering. *Clays and Clay Minerals*, 17(3), 151–155. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1969.0170303/METRICS>
- Hamdan, J., & Burnham, C. P. (1996). The contribution of nutrients from parent material in three deeply weathered soils of Peninsular Malaysia. *Geoderma*, 74(3–4), 219–233. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(96\)00062-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(96)00062-6)
- Harnois, L. (1988). The CIW index: A new chemical index of weathering. *Sedimentary Geology*, 55(3–4), 319–322. [https://doi.org/10.1016/0037-0738\(88\)90137-6](https://doi.org/10.1016/0037-0738(88)90137-6)
- Heidari, A., & Raheb, A. (2020). Geochemical indices of soil development on basalt rocks in arid to sub-humid climosequence of Central Iran. *Journal of Mountain Science*, 17(7), 1652–1669. <https://doi.org/10.1007/S11629-019-5862-4>
- HINSINGER, P., ELSASS, F., JAILLARD, B., & ROBERT, M. (1993). Root-induced irreversible transformation of a trioctahedral mica in the rhizosphere of rape. *Journal of Soil Science*, 44(3), 535–545. <https://doi.org/10.1111/J.1365-2389.1993.TB00475.X>
- Hudson, B. D. (1995). Reassessment of Polynov's Ion Mobility Series. *Soil Science Society of America Journal*, 59(4), 1101–1103. <https://doi.org/10.2136/SSSAJ1995.03615995005900040022X>
- Jones, D.L. (1998). Organic Acids in the Rhizosphere—A Critical Review. *Plant and Soil*, 205, 25-44. <https://doi.org/10.1023/A:1004356007312>

- Luise, L. K., Simone, P. A. da P., Rômulo, S. A., Leonardo, F. V., José, C. S.-S., Giuliano, M., & Éder, de S. M. (2020). Successive off take of elements by maize grown in pure basalt powder. *African Journal of Agricultural Research*, *15*(2), 229–239. <https://doi.org/10.5897/AJAR2019.14546>
- Manning, D. A. C. (2010). Mineral sources of potassium for plant nutrition. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, *30*(2), 281–294. <https://doi.org/10.1051/AGRO/2009023>
- Matýšek, D., & Jirásek, J. (2022). Mineralogy of the coal waste dumps from the Czech part of the Upper Silesian Basin: Emphasized role of halides for element mobility. *International Journal of Coal Geology*, *264*, 104138. <https://doi.org/10.1016/J.COAL.2022.104138>
- McLennan, S. M. (1993). Weathering and Global Denudation. *The Journal of Geology*, *101*(2), 295–303. <http://www.jstor.org/stable/30081153>
- Michael Anthony Velbel; (1993). Temperature dependence of silicate weathering in nature: How strong a negative feedback on long-term accumulation of atmospheric CO₂ and global greenhouse warming?. *Geology* ; *21* (12): 1059–1062.
- Moon, V., & Jayawardane, J. (2004). Geomechanical and geochemical changes during early stages of weathering of Karamu Basalt, New Zealand. *Engineering Geology*, *74*(1–2), 57–72. <https://doi.org/10.1016/J.ENGCEO.2004.02.002>
- Mori, P. E., Correia, C. T., Reeves, S., & Haukka, M. (1999). Development of a fused glass disc XRF facility and comparison with the pressed powder pellet technique at Instituto de Geociencias, Sao Paulo University, Brazil. *Revista Brasileira de Geociencias*, *29*(3), 441–446. http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:32037921
- Munroe, J. S., Farrugia, G., & Ryan, P. C. (2007). Parent material and chemical weathering in alpine soils on Mt. Mansfield, Vermont, USA. *CATENA*, *70*(1), 39–48. <https://doi.org/10.1016/J.CATENA.2006.07.003>
- Nesbitt, H. W., & Young, G. M. (1982). Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature* *1982* 299:5885, 299(5885), 715–717. <https://doi.org/10.1038/299715a0>
- Oelkers, E. H. (2001). An experimental study of forsterite dissolution rates as a function of temperature and aqueous Mg and Si concentrations. *Chemical Geology*, *175*(3–4), 485–494. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00352-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00352-1)
- Ohta, T., & Arai, H. (2007). Statistical empirical index of chemical weathering in igneous rocks: A new tool for evaluating the degree of weathering. *Chemical Geology*, *240*(3–4), 280–297. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2007.02.017>
- Oliva, P., Viers, J., & Dupré, B. (2003). Chemical weathering in granitic environments. *Chemical Geology*, *202*(3–4), 225–256. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2002.08.001>
- Oni, S., & Olatunji, A. (2017). Depositional environments signatures, maturity and source weathering of Niger Delta sediments from an oil well in southeastern Delta State, Nigeria. *Eurasian Journal Of Soil Science (EJSS)*, *6*(3), 259–259. <https://doi.org/10.18393/EJSS.297245>
- Parker, A. (1970). An Index of Weathering for Silicate Rocks. *Geological Magazine*, *107*(6), 501–504. <https://doi.org/10.1017/S0016756800058581>
- Perri, F. (2020). Chemical weathering of crystalline rocks in contrasting climatic conditions using geochemical proxies: An overview. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *556*, 109873. <https://doi.org/10.1016/J.PALAEO.2020.109873>
- Price, J. R., & Velbel, M. A. (2003). Chemical weathering indices applied to weathering profiles developed on heterogeneous felsic metamorphic parent rocks. *Chemical Geology*, *202*(3–4), 397–416. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2002.11.001>

- Raab, G., Egli, M., Norton, K., Dahms, D., Brandová, D., Christl, M., and Scarciglia, F. (2019) Climate and relief-induced controls on the temporal variability of denudation rates in a granitic upland. *Earth Surf. Process. Landforms*, 44: 2570– 2586. <https://doi.org/10.1002/esp.4681>.
- Rollin E. Stevens, Maxwell K. Carron. (1948). Simple field test for distinguishing minerals by abrasion pH. *American Mineralogist* 33 (1-2): 31–49.
- Shao, J., Yang, S., & Li, C. (2012). Chemical indices (CIA and WIP) as proxies for integrated chemical weathering in China: Inferences from analysis of fluvial sediments. *Sedimentary Geology*, 265–266, 110–120. <https://doi.org/10.1016/J.SEDGEO.2012.03.020>
- Stevens, R. E., & Carron, M. K. (1948). Simple field test for distinguishing minerals by abrasion pH. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 33(1-2), 31-49.
- Sutton, S. J., & Maynard, J. B. (1992). Multiple alteration events in the history of a sub-Huronian regolith at Lauzon Bay, Ontario. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 29(3), 432–445. <https://doi.org/10.1139/E92-038>
- Uroz, S., Calvaruso, C., Turpault, M. P., & Frey-Klett, P. (2009). Mineral weathering by bacteria: ecology, actors and mechanisms. *Trends in microbiology*, 17(8), 378–387. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2009.05.004>
- Velbel, M. A. (2009). Dissolution of olivine during natural weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(20), 6098–6113. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2009.07.024>
- Wang, X., & Maroto-Valer, M. M. (2011). Dissolution of serpentine using recyclable ammonium salts for CO₂ mineral carbonation. *Fuel*, 90(3), 1229–1237. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2010.10.040>
- White, A. F., & Blum, A. E. (1995). Effects of climate on chemical_ weathering in watersheds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(9), 1729–1747. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00078-E](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00078-E)
- White, A. F., Bullen, T. D., Schulz, M. S., Blum, A. E., Huntington, T. G., & Peters, N. E. (2001). Differential rates of feldspar weathering in granitic regoliths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(6), 847–869. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00577-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00577-9)
- Yang, S. Y., Li, C. X., Yang, D. Y., & Li, X. S. (2004). Chemical weathering of the loess deposits in the lower Changjiang Valley, China, and paleoclimatic implications. *Quaternary International*, 117(1), 27–34. [https://doi.org/10.1016/S1040-6182\(03\)00113-7](https://doi.org/10.1016/S1040-6182(03)00113-7)
- Yu, G. (2018). Root Exudates and Microbial Communities Drive Mineral Dissolution and the Formation of Nano-size Minerals in Soils: Implications for Soil Carbon Storage. In: Giri, B., Prasad, R., Varma, A. (eds) *Root Biology. Soil Biology*, vol 52. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-75910-4_5

3. SISTEMA POROSO EM UMA PILHA DE FINOS DE BRITAGEM DE ROCHA ÍGNEA MÁFICA

Resumo

Entender o arranjo interno de pilhas de finos de britagem pode melhorar sua utilização em vários aspectos, como sumidouros para captura de carbono, acidificação ou alcalinização do meio e contaminação de águas superficiais. Neste capítulo, as propriedades hidráulicas de uma pilha de finos na região de Capivari-SP foram investigadas. A pilha foi seccionada na face pendente em quatro pontos de amostragem (1, 3, 5 e 12 m). Amostras com estrutura preservada foram coletadas em quatro profundidades em pilhas de finos de britagem. A condutividade hidráulica saturada e a retenção de água em sete potenciais matriciais foram analisadas no perfil de pilhas de finos de britagem. Os resultados sugerem maior retenção de água nas camadas superiores, devido à maior proporção de microporos nessas regiões da pilha. Valores de condutividade hidráulica também foram maiores em superfície e menores em subsuperfície, indicando que o arranjo interno da pilha é governado por mudanças no tamanho dos grãos, que influenciam diretamente os tipos de poros e conseqüentemente o formato das curvas de retenção e fluxos de água.

Palavras-chave: Infiltração; Movimento de água; Distribuição de tamanho de poros.

Abstract

Understanding the internal arrangement of piles of crushing fines can improve their use in several aspects, such as carbon sinks, acidification or alkalization of the medium and surface water contamination. Hydraulic properties of such piles in the region of Capivari-SP were investigated. The pile on the lateral surface was divided into 4 layers (1, 3, 5 and 12 m). Samples were collected in cylindrical rings to study the hydraulic conductivity and water retention of the pile. The results suggest greater water retention in the upper layers, due to the greater proportion of micropores in this region. Hydraulic conductivity values were also higher on the surface and lower on the subsurface, indicating that the internal arrangement of the pile is governed by changes in grain sizes, which directly influence the types of pores and, consequently, the shape of the retention curves and water fluxes.

Keywords: Infiltration; Water flux; Pore size distribution.

3.1. Introdução

A produção de britas para construção e pavimentação pode gerar grande volume de finos de britagem, que geralmente é empilhado no parque da operação minerária formando pilhas (Amos et al., 2015). O objeto do presente estudo foi uma pilha de finos de britagem produzidos a partir de uma soleira intrudida no Grupo Itararé, formação Itararé, na região de Capivari-SP (Soares et al., 1977). Nesta pilha, observou-se a precipitação de eflorescências esbranquiçadas na superfície da base. Compreender a natureza e os mecanismos de formação destas eflorescências é interessante em vários aspectos, como captura de carbono (Bea et al.,

2012), acidificação ou alcalinização do meio (Demchak et al., 2004) e contaminação de águas superficiais (Wolkersdorfer et al., 2020).

O agravamento das mudanças climáticas associadas ao aumento de CO_2 na atmosfera intensifica a demanda por soluções baseadas na natureza que contribuam como sumidouros de carbono atmosférico, dentre os quais a mineralização do CO_2 na forma de precipitados minerais (Huff Theodoro et al., 2006). Rochas ricas em minerais intemperizáveis que contenham metais alcalinos terrosos em sua composição são as principais candidatas para este processo (Manning et al., 2013) (Figura 1).

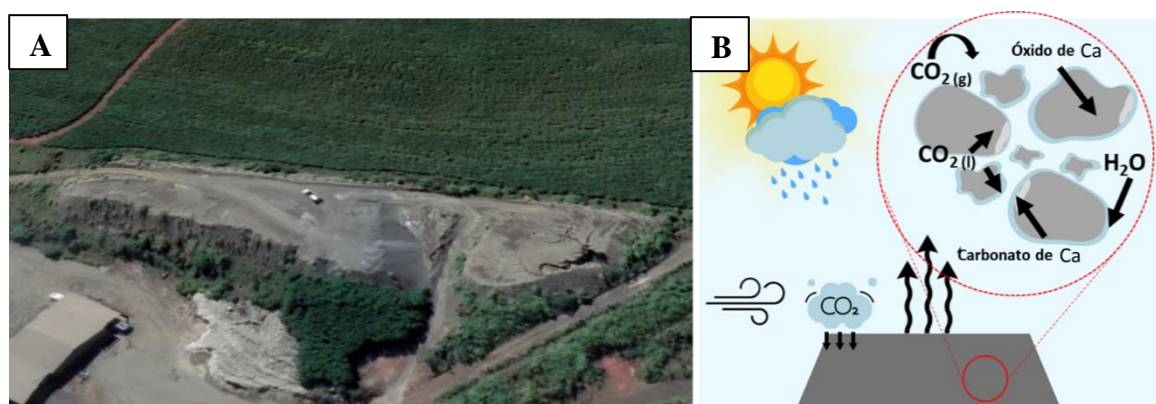


Figura 1 A- Vista aérea da pilha de finos de britagem em Capivari-SP; B- Esquema ilustrativo do processo de mineralização de carbono em uma pilha de finos de britagem.

A precipitação de eflorescências nas pilhas de finos de britagem é um fenômeno pouco estudado, particularmente em ambientes tropicais. Dessa forma é necessário um melhor entendimento das condições e dos mecanismos que levam a estes fenômenos. No caso em foco, duas abordagens foram empregadas, uma relativa à composição química e mineralógica das eflorescências (Capítulo 2) e outra à dinâmica da água no sistema poroso da pilha (Capítulo 3). Estas duas abordagens visam esclarecer a contribuição relativa das dinâmicas do soluto (produto da dissolução dos minerais) e do solvente (relativo à dinâmica da água no sistema poroso da pilha). A pergunta a ser respondida é, se o aparecimento das eflorescências está mais fortemente associado à maneira como os materiais foram depositados e ao sistema poroso formado, ou à composição química-mineralógica dos finos de britagem. Este fenômeno é de particular interesse como processo de captura passiva de carbono atmosférico.

As reações de dissolução e de precipitação que ocorrem em pilhas de finos de britagem (Blowes et al., 2013) são dependentes do sistema poroso (Azam et al., 2007) formado durante o empilhamento e acomodação das partículas. O sistema poroso ao longo da pilha controlará o fluxo de água, solutos e gases, os quais desempenham múltiplas funções

nas reações de intemperismo (hidratação, hidrólise, acidólise, alcalinólise, oxidação, redução etc.) e no destino dos produtos de intemperismo (soluções e precipitados secundários) (Amos et al., 2015).

A caracterização do sistema poroso nas pilhas tem importância para melhor entendimento da dinâmica do intemperismo (St-Arnault et al., 2019). As pilhas podem apresentar segregação local como resultado da formação de zonas com grandes espaços vazios e zonas preenchidas com grãos finos, silte e argilas (Amos et al., 2015). Em grande escala, a estrutura interna das pilhas pode variar desde a falta de orientação dos grãos até estruturas mais complexas que incluem camadas inclinadas e com granulometria variada, podendo ser compactadas horizontalmente pelo tráfego de máquinas (Smith et al., 2013^a).

Métodos convencionais de estudo em subsuperfície, como teste de poços, não são suficientes para caracterizar o sistema poroso em uma pilha de finos de britagem de modo a permitir inferências e modelos conceituais sobre a precipitação de eflorescência (Nichol et al., 2005^a). No estudo do transporte de solutos em meio não saturado é necessário, por exemplo, identificar se o fluxo de água é relativamente uniforme e se pode ser descrito pela equação convencional de Richards (Eriksson et al., 1997).

O intemperismo, particularmente a dissolução-precipitação de fases minerais, é controlado principalmente pela porosidade da pilha (Smith et al., 2013b), que por sua vez origina a permeabilidade e a retenção de água (D. Wilson et al., 2022). A distribuição do tamanho de partículas e o sistema poroso dos finos de britagem determinarão a forma da curva de retenção de água, a pressão de entrada de ar e a sucção matricial na qual a saturação residual é alcançada (Amos et al., 2015).

Isto se dá porque poros de diferentes tamanhos apresentam funções distintas, tanto no solo, quanto nas pilhas (Pires et al., 2017). Os poros com diâmetro cilíndrico equivalente $> 50 \mu\text{m}$ são poros de transmissão e menor e igual a $0,50 \mu\text{m}$, como residuais e de ligação. Enquanto os primeiros são responsáveis pela movimentação do ar e pela drenagem do excesso de água, os poros residuais permitem a retenção e difusão dos íons nas soluções. O tamanho de poro intermediário entre $0,50$ e $50 \mu\text{m}$ é responsável pela retenção de água contra a gravidade (Lal e Shukla, 2004).

O objetivo foi caracterizar o sistema poroso da pilha dos finos de britagem de modo a suportar um modelo de intemperismo dos minerais primários e formação das eflorescências observadas sazonalmente na base da pilha.

Objetivos específicos

- Determinar as principais classes de diâmetros dos poros que compõem a rede porosa da pilha;
- Quantificar a condutividade hidráulica em diferentes pontos amostrais da pilha de finos;
- Correlacionar a retenção de água com a condutividade hidráulica e sua importância na formação de eflorescências.

3.2. Material e Métodos

3.2.1. Localização, geologia e clima

A pilha de finos de britagem está localizada nas coordenadas 22° 58 '50.31 "S e 47° 32' 20.17"O, Capivari-SP. A classificação do clima no sistema de Koppen é subtropical úmido (Cfa) com temperatura média anual de 21.5 °C e 1426 mm de pluviosidade média anual (Alvares et al., 2013). Os finos de britagem se originaram da cominuição de material minerado em um sill da Formação Serra Geral (Almeida et al., 2000) encaixado nos arenitos do Grupo Itararé (Soares et al., 1977) que varia desde granulação média (diabásio) a grossa (gabro). Mais detalhes sobre a geologia, petrologia e mineralogia da soleira são apresentados no capítulo 2.

O acúmulo dos finos de britagem no local iniciou-se em 2017 com encerramento em 2019. As amostras desta tese foram coletadas em 2021. Durante a execução do presente estudo, a pilha de finos apresentava um eixo norte-sul com 210 m de comprimento, 6,5 m de altura e largura que varia de 30 a 45 m (Figura 2). Na figura 2 também é possível identificar, mesmo na imagem de satélite, as eflorescências/precipitações na base da nova pilha de finos de britagem (canto inferior esquerdo).

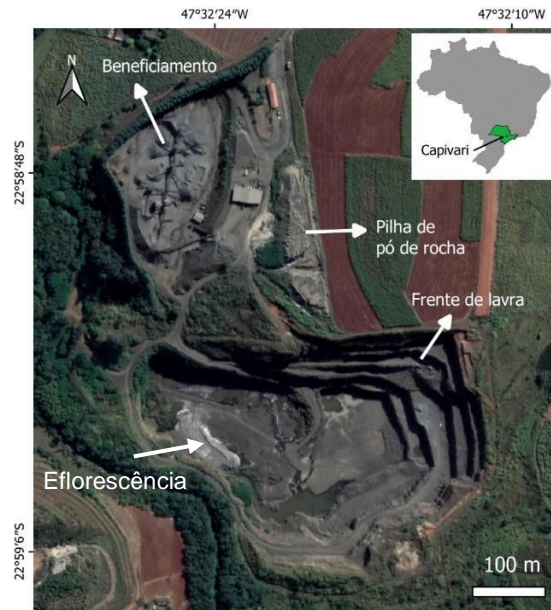


Figura 2. Imagem de satélite (jul/2020) da mina Minermix, em Capivari-SP.

3.2.2. Amostragem

As amostras foram coletadas usando uma abordagem pedológica, que foca na variação das propriedades na paisagem. Para o estudo deste capítulo, duas partes da pilha foram selecionadas para amostragens. Detalhes serão descritos a seguir, mas, de maneira geral, uma parede erodida (Figura 3) foi utilizada para coletar amostras para densidade global e distribuição do tamanho das partículas. Outra parte, foi designada neste estudo como perfil externo, e representa a pendente da face sul da pilha (Figura 5). As camadas foram separadas de acordo com as diferenças morfológicas, principalmente coloração, presença de eflorescências e tamanhos diferentes de partículas no meio da matriz (Figura 4).

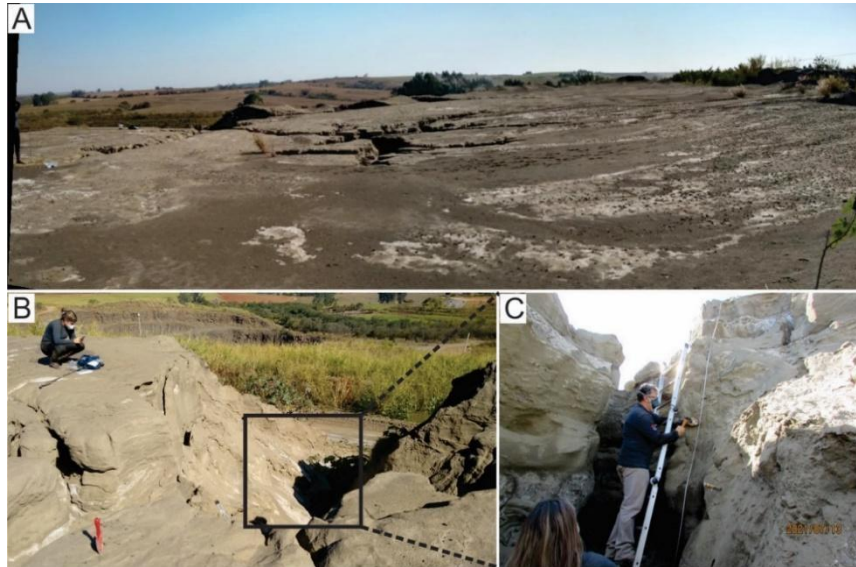


Figura 3. Visão geral da pilha de finos de britagem. A) Platô da pilha; B) Voçoroca em formação na porção sul da pilha. C) Detalhe de B para a visão interna da voçoroca, onde se observa um perfil vertical da pilha de britagem.

3.2.3. Amostragem na parede de erosão

A pilha possui feições erosivas tanto em sua superfície quanto nas paredes laterais causadas pelo escoamento da água superficial das chuvas. Foram realizadas coletas ao longo de uma destas paredes de erosão, após retirada de uma camada de 30 cm para descartar os materiais alterados pela exposição atmosférica, a fim de conhecer a estrutura/composição interna da pilha. Amostras indeformadas foram obtidas com anéis cilíndricos de 0,05 m de diâmetro e 0,05 m de altura e um amostrador manual. As posições de coleta na parede da pilha foram divididas em pontos de amostragens nas profundidades a 3, 4, 5 e 6,5 m tomando como referência a base da pilha, determinadas com base nas diferenças morfológicas, principalmente cor e adensamento aparente. A densidade foi determinada em três anéis coletados em cada profundidade com o eixo do cilindro em posição horizontal, além de coletas deformadas para granulometria e densidade de partículas (figura 4).



Figura 4. Coleta de amostra indeformada para densidade na parede de erosão.

3.2.4. Amostragem no perfil externo

Para o estudo de retenção e condutividade de água na pilha, amostras foram coletadas em um transecto no declive externo da pilha, fora das feições de erosão. O transecto foi dividido em quatro segmentos, do topo para a base (1, 3, 5 e 12 m de distância a partir do topo) (Figura 5). Após retirada de aproximadamente 50 centímetros do material superficial, amostras indeformadas foram coletadas em anéis cilíndricos de 0,05 m de diâmetro e 0,05 m de altura com auxílio de um amostrador manual, e a amostragem foi subdividida em 3 repetições com o eixo do cilindro na posição vertical e 3 repetições horizontais para cada profundidade (Figura 5).

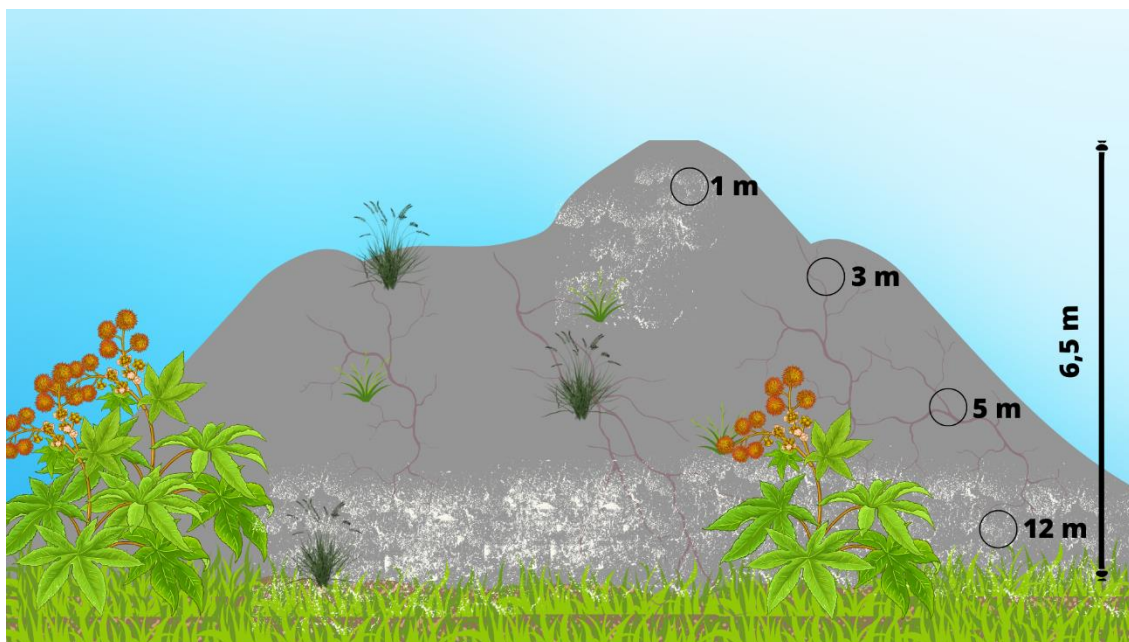


Figura 5. Esquema ilustrativo dos pontos de coleta das amostras indeformadas. Os círculos representam o local de amostragem dos anéis.

3.2.5. Distribuição das frações areia

Para a determinação das frações areia, as amostras foram previamente fracionadas por peneiramento a seco em vibrador de peneiras com frequência de 3,5 vibrações por segundo (hertz) por 5 minutos. Considerou-se as cinco frações de areia (Tabela 1).

Tabela 1. Intervalos limites para as frações de areia adotados neste trabalho.

Fração	Abreviação	Limite tamanho superior (mm)	Limite Tamanho Inferior (mm)
Areia Muito Grossa	AMG	2	1
Areia Grossa	AG	1	0,5
Areia Média	AM	0,5	0,25
Areia Fina	AF	0,25	0,10
Areia Muito Fina	AMF	0,10	0,05

3.2.6. Determinação da curva de retenção da água

A curva de retenção da água (CRA) de 0 kPa até -1500 kPa (ponto de murcha permanente - PMP) foi determinada com amostras indeformadas. Para os potenciais -10, -30,

-100, -300, -500 e -1500 kPa, as amostras foram equilibradas em câmaras de pressão de Richards (Klute, 1986). Para cada anel, a determinação do conteúdo de água para cada potencial foi feita com três repetições. Após atingirem o equilíbrio hidráulico, a massa das amostras foi quantificada para a determinação do conteúdo de água. Os pontos experimentais obtidos na determinação da CRA estrutural foram ajustados com a equação de van Genuchten (1980) (Equação 4):

$$\theta = \frac{\theta_r + (\theta_s - \theta_r)}{[1 + (\alpha|\Psi_m|)^n]^m} \quad (4)$$

em

que θ_s , θ_r , são o conteúdo de água volumétrico na saturação e residual, respectivamente; α , m e n são parâmetros empíricos da equação. Foram estimados θ_s , θ_r , α e n e o parâmetro m foi obtido com a aplicação da restrição $m = 1 - (1/n)$.

3.2.7. Distribuição e frequência acumulada de poros

A distribuição do tamanho dos poros na pilha foi determinada a partir da relação entre o tamanho dos poros e a retenção de água capilar (Bhattacharyya et al., 2006). A classificação utilizada foi adaptada de (Kay & VandenBygaart, 2002) e Greeland (1977), considerando as classes quanto ao tamanho e função, sendo Macroporos (poros com raio equivalente acima de 25 μm), Microporos (25 a 0,1 μm) e Criptoporos (< 0,1 μm). As funções foram classificadas em (i) Fissuras (> 250 μm), (ii) Poros de transmissão (25-250 μm), (iii) Poros de armazenamento de água (0,25-25 μm), (iv) Poros residuais (0,0025-0,25 μm) e (v) Poros de ligação (<0,0025 μm).

A aplicação do modelo de distribuição do tamanho de poros foi realizada pela substituição na equação do Ψ_m pelo raio equivalente r_{max} conforme a equação da capilaridade (Equação 5):

$$|\Psi_m| = \frac{2\sigma}{\rho g r} \quad (5)$$

com o que a equação se transforma em (Equação 6):

$$\theta = \theta_r + \frac{(\theta_s - \theta_r)}{[1 + (\frac{A}{r})^n]^m} \quad (6)$$

em que $A = 2\alpha/\rho g$; sendo σ o coeficiente de tensão superficial da água (0,07194 N m⁻¹); α o parâmetro empírico da equação (kPa⁻¹); ρ a densidade da água (1000 kg m⁻³); g a aceleração da gravidade (9,8 m.s⁻²). Os parâmetros θ_s e θ_r da equação foram utilizados para a curva estrutural. Pela diferenciação da equação de ajuste da curva θ em função de $\log r$ foi obtida a equação da curva diferencial da curva de retenção (Equação 7):

$$\frac{d\theta}{d\log(r)} = \frac{\theta_s - \theta_r}{\theta_s} mn (A)^n r^{-n} [1 + (A)^n r^{-n}]^{-m-1} \quad (7)$$

A curva de frequência acumulada de raios foi obtida pela relação entre a saturação relativa ou frequência acumulada de raios e o logaritmo do raio equivalente: $F(\log r)$, isto é, F em função do $\log r$. A saturação relativa (S_r) é dada por (equação 8):

$$S_r = \frac{\theta}{\beta} \quad (8)$$

em que θ (m³ m⁻³) é o conteúdo de água volumétrico e β é o valor de θ_s (m³ m⁻³).

3.2.8 Condutividade hidráulica

A condutividade hidráulica da amostra saturada (K_{sat}) foi determinada pelo método do permeâmetro de carga constante (Klute, 1965). Amostras indeformadas foram saturadas de forma ascendente (capilaridade) com água deionizada por um período de 48 horas e, então, submetidas a lâmina de água mantida na superfície da amostra a densidade de fluxo de água constante, conforme o princípio do método. Após atingida a condição de regime estacionário, aplicou-se a equação de Darcy-Buckingham para cálculo do K_{sat} (Equação 1):

$$K_{sat} = \frac{VAL}{At(h+L)} \quad (1)$$

em que V é o volume de água coletado durante o tempo t ; A é a área da secção transversal da amostra; L é o comprimento da amostra; h é o potencial de pressão (= carga hidráulica no topo da amostra).

3.2.9 Modelagem da condutividade hidráulica não saturada

A condutividade hidráulica relativa (K_r) foi calculada pela equação de van Genuchten (1980) com base no modelo de Mualem (1976) (Equação 2):

$$K_r = \omega^l [1 - (1 - \omega^{1/m})^m]^2 \quad (2)$$

em que K_r é a condutividade hidráulica relativa; ω é a saturação relativa efetiva; l é um parâmetro empírico estimado por Mualem (1976) com um valor aproximado de 0,5 generalizado para a maioria dos solos. A saturação relativa efetiva (ω) é definida como (Equação 3):

$$\omega = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \quad (3)$$

Para os dados ajustados da CRA estrutural considerou-se como conteúdo residual θ_r do ajuste.

3.2.10 Densidade do solo e densidade de partículas

A densidade da pilha de finos de britagem (ρ) foi determinada pelo método do anel volumétrico com cilindros de 0.05 m x 0.05 m (Blake e Hartge, 1986). Após obtenção da massa dos finos de britagem secos a 105 °C durante 24 h, calculou-se a densidade pela relação (Equação 9):

$$\rho = \frac{M_s}{V} \quad (9)$$

em que ρ é a densidade (Mg m^{-3}); M_s é a massa (Mg m^{-3}) V é o volume da amostra (cm^{-3}).

A densidade de partículas (ρ_s) foi obtida pelo método do deslocamento de gás, utilizando um picnômetro de gás Hélio (Micromeritics AccuPyc 1330) (Flint e Flint, 2002). A porosidade foi calculada pela relação entre a densidade global e densidade de partículas (Equação 10):

$$\beta = 1 - \frac{p}{\rho_s} \quad (10)$$

em que β é a porosidade total ($\text{m}^3 \text{m}^{-3}$) e ρ_s é a densidade de partículas (Mg m^{-3}).

3.2.11 Análise dos dados

Os dados foram analisados em esquema fatorial, sendo os fatores compostos pelas profundidades e a posições de coleta (vertical e horizontal). Aplicou-se o teste de normalidade Kruskal-Wallis, e em seguida os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA, $p < 0,05$), e quando significativas as médias foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% de significância, utilizando o software R (R Core Team, 2016). A eficiência dos dados ajustados em relação ao modelo de van Genuchten (1980) foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R^2).

3.3 Resultados

3.3.8 Distribuição das frações areia

Os grãos foram classificados em classes de tamanho de acordo com a Tabela 1. Em subsuperfície houve prevalência de frações finas, principalmente areia fina e muito fina, que representaram 46% para o ponto amostral de 1 m, 53,02% para 3 m, 50,28% para 5 m, e 51% para 12 m (figura 6). As frações de areia grossa, média e fina apresentaram maiores proporções no ponto amostral de 1 m, decrescendo com o aumento da profundidade. Já as frações areia muito grossa e areia muito fina apresentaram comportamento inverso, aumentando com a profundidade, com maiores concentrações dessas frações em 12 m.

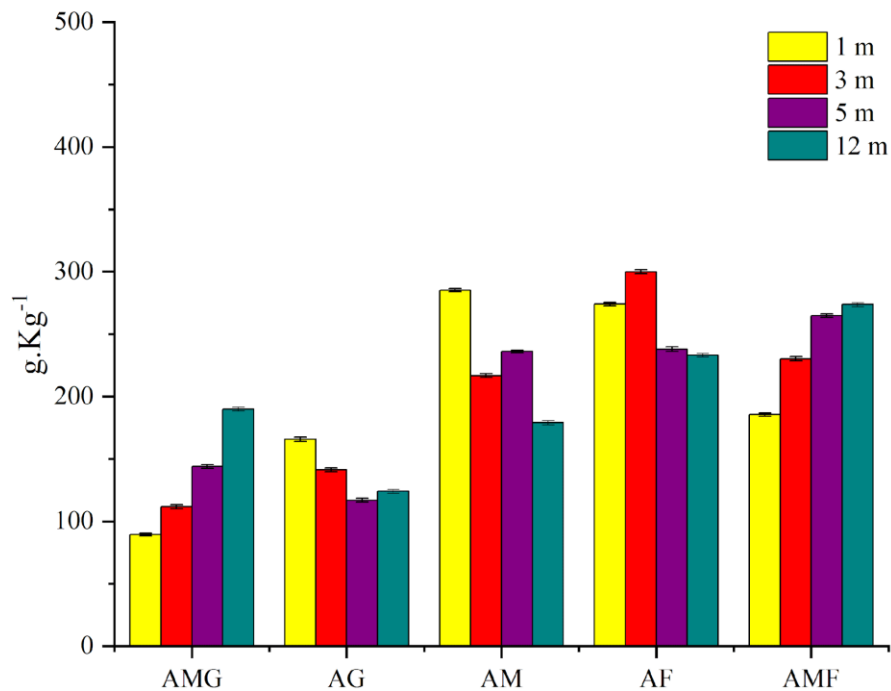


Figura 6. Frações de tamanho areia dos pontos amostrais estudados. AMG: areia muito grossa; AG: areia grossa; AM: areia média; AF: areia fina; AMF: areia muito fina.

3.3.9 Curva de retenção da água (CRA), distribuição e frequência acumulada de poros

O modelo sugerido por van Genuchten para ajuste dos dados da CRA apresentou um bom ajuste para todas as profundidades da pilha. Os valores do R^2 foram altos, acima de 0,99 para todas as profundidades (1m, 3m, 5m e 12 m) (Tabela 2; Apêndice B). Estatisticamente, não houve interação entre os fatores profundidade x posições de coleta, dessa forma, as repetições das posições de coleta foram agrupadas e avaliados os efeitos simples de cada fator para as variáveis, sendo os valores de densidade, porosidade, potenciais matriciais e condutividade hidráulica.

Os resultados do conteúdo de água retido nas amostras de finos de britagem pela aplicação de potencial matricial na câmara de Richards (0 a -1500 kPa) estão apresentados na figura 7 A e 7 B. As curvas de retenção de água mostram que, em altos potenciais (início da

curva) o conteúdo de água é estatisticamente igual para todas as profundidades. Quando aplicada às tensões equivalentes a -6 e -10 kPa, o conteúdo de água permanece igual para as amostras coletadas em 1, 3 e 5 m, mas decresce na camada de 12 m. O inverso acontece quando se aplicam as tensões de -33 e -100 kPa, nas quais a profundidade de 12 m apresentou maior retenção quando comparada às outras profundidades. Em baixas tensões o conteúdo de água não é estatisticamente diferente entre as profundidades.

As curvas da função frequência de raios por intervalo de logaritmo do raio correspondentes ao primeiro pico mostram que os poros de máxima frequência por intervalo de $\log r_s$ são $r_s = 21,75 \mu\text{m}$ para 1m, $r_s = 18,79 \mu\text{m}$ para 3m, $r_s = 20,39 \mu\text{m}$ para 5 m e $r_s = 25,34 \mu\text{m}$ para 12 m (Figura 8A).

A curva da função frequência acumulada de raios, F , construída a partir da CRA estrutural, apresenta a frequência de poros acumulada até um certo diâmetro de poro (por exemplo, $10 \mu\text{m}$) preenchidos com água (Figura 8B). Estatisticamente não houve significância entre as profundidades da pilha analisadas. Estatisticamente não houve significância entre as profundidades da pilha analisadas (Figura 8B).

Tabela 2. Parâmetros das curvas de retenção de água para dados obtidos com amostras indeformadas.

Profundidade	Θ_s	θ_r	m	n	α	R^2
Amostras indeformadas (até -1500 kPa)						
1 m	0,4452	0,0397	0,4650	1,8695	0,0223	0,9993
3 m	0,4170	0,0455	0,4761	1,9090	0,0189	0,9957
5 m	0,4452	0,0446	0,4696	1,8854	0,0207	0,9984
12 m	0,4231	0,0269	0,3808	1,6151	0,0314	0,9977

θ_s e θ_r (conteúdos de água referentes à saturação e residual para as curvas indeformadas); α , n e m (parâmetros empíricos da equação);

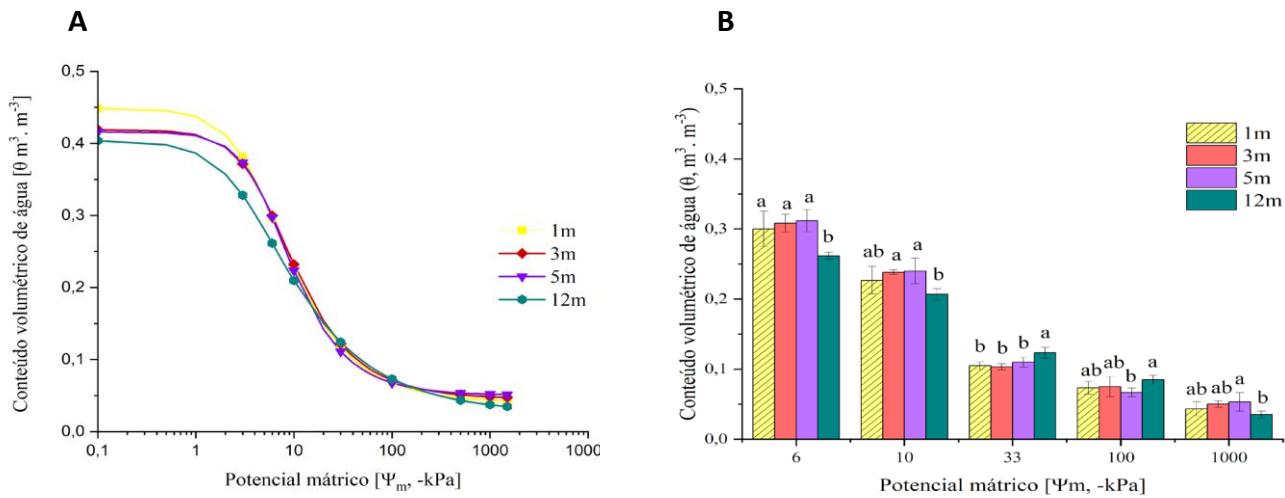


Figura 7. Curvas de retenção de água (CRA) obtidas com amostras indeformadas até o potencial de -1500 kPa (CRAs estrutural). As linhas correspondem aos dados ajustados e os pontos correspondem aos dados observados das amostras. A- Curvas de retenção com todas as pressões; B- significância da diferença entre os valores de pressões medidas.

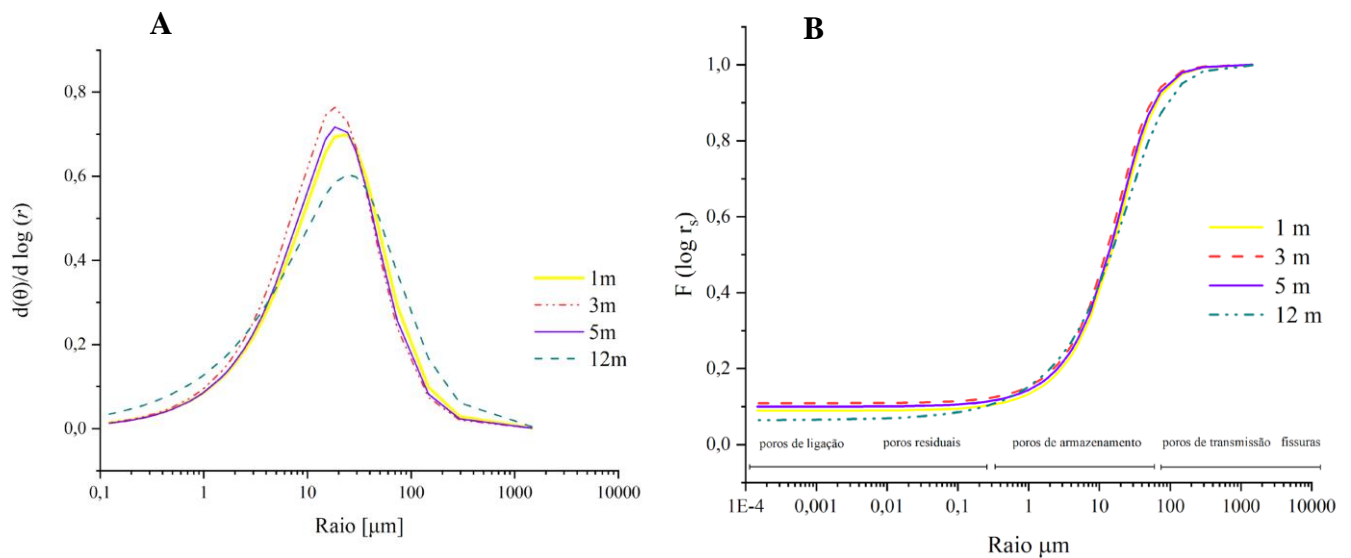


Figura 8. A- Curva de função de frequência de raios por intervalo de logaritmo do raio obtidas com amostras indeformadas até o potencial de -1500 kPa das amostras verticais (CRAs estrutural); B- Curvas da função de frequência acumulada de raios obtidas com amostras indeformadas até o potencial de -1500 kPa (CRAs estrutural) das amostras.

As porcentagens médias de macro, micro e criptoporos foram obtidas considerando a curva de retenção. Os macroporos foram observados em maiores proporções em $12\text{m} > 1\text{m} > 5\text{m} > 3\text{m}$. Para microporos a sequência foi inversa, de $3\text{m} > 5\text{m} > 1\text{m} > 12\text{m}$. Os criptoporos seguiram a mesma tendência dos microporos, com $3\text{m} > 5\text{m} > 1\text{m} > 12\text{m}$.

Quanto a função dos poros, observou-se que para a classe das fissuras, a camada 12 m foi a que apresentou maior porcentagem, e o restante das camadas (1 m, 3 m e 5 m) não diferiram suas médias estatisticamente. A classe de poros de transmissão apresentou valor significativo para a camada de 12 m com o 34%, e a camada 3 m com o menor valor de 27%, as camadas 1 e 5 m não apresentaram diferenças entre suas médias. Os poros de armazenamento foram significativos para a camada 3 m com 59%, e o menor valor foi observado na camada de 12 m com 53%. Para os poros residuais, a média significativa foi observada na camada de 12 m, sem diferenças significativas para o restante das camadas, e por fim, os poros de ligação apresentaram maior valor para a camada de 3 m com 10%, e o menor valor na camada 12 m com 6% (Figura 9).

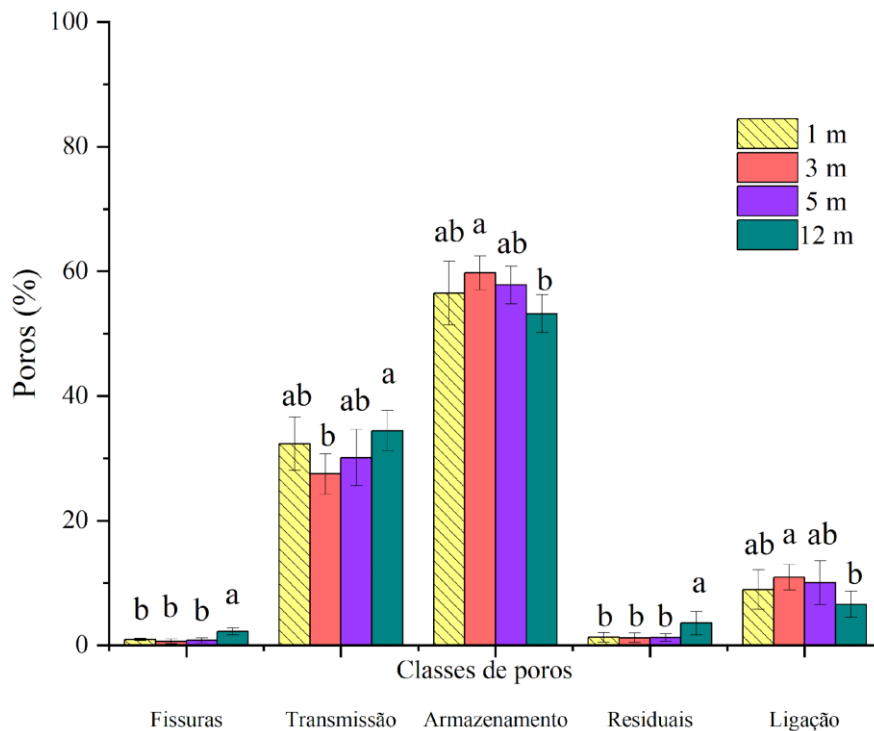


Figura 9. Porcentagens médias dos poros quanto as suas funções fissuras (poros com raio acima de 250 μm), transmissão (25 - 250 μm), armazenamento (0,25 - 25 μm), residuais (0,0025 - 0,25 μm) e poros de ligação (< 0,0025 μm) das amostras estudadas.

3.3.10 Disponibilidade de água

Considerando a capacidade de campo (CC) como o teor de água a um potencial matricial de -10 kPa e o ponto de murcha permanente (PMP) como o teor de água a um

potencial de -1500 kPa, confirma-se que a capacidade de campo foi maior na camada de 5 m com $0,232 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$. Além disso, os valores de CC em 1 m e 3 m não diferiram estatisticamente entre si, com $0,222 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ e $0,23 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ respectivamente. Já em 12 m houve os menores valores de CC com retenção de $0,211 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$. Tal comportamento não foi observado em relação ao ponto de murcha permanente (PMP) e água disponível (AD), que não apresentaram diferenças significativas em suas médias variando entre $0,035$ e $0,047 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ para PMP e $0,176$ e $0,186 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ para AD (Figura 10).

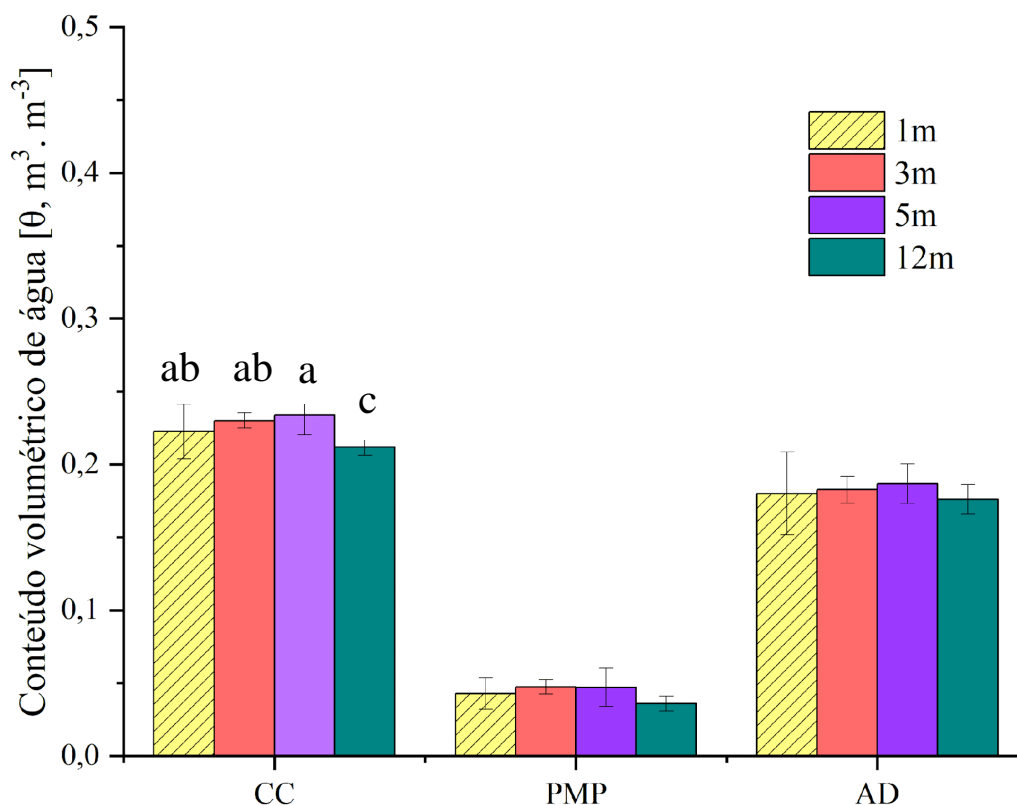


Figura 10. Conteúdos volumétricos de água referentes a Capacidade de Campo (CC, $\tau = 10 \text{ kPa}$), Ponto de Murcha Permanente (PMP, $\tau = 1500 \text{ kPa}$) e Intervalo de Água Disponível (CC - PMP) nas amostras.

3.3.11 Condutividade hidráulica

A condutividade hidráulica saturada (K_{sat}) das amostras foi maior em 1m ($10,457 \text{ mm h}^{-1}$), seguido de 5m ($7,743 \text{ mm h}^{-1}$) e 3m ($7,128 \text{ mm h}^{-1}$) que não diferiram estatisticamente entre si. Entretanto, o menor valor de K_{sat} foi observado na posição de 12 m ($4,478 \text{ mm h}^{-1}$).

Os valores da função $K(\theta)$, que considera a condutividade de amostra saturada (K_{sat}), foram semelhantes aos valores de K_{sat} . Os maiores valores, de maneira geral, foram observados em 1m, seguidos de 5 m e 3 m. A profundidade 12 m, apresentou o menor valor de $K(\theta)$ seguindo a tendência da condutividade saturada. Independente do conteúdo de água, os valores de $K(\theta)$ foram menores na camada de 12 m (Figura 11).

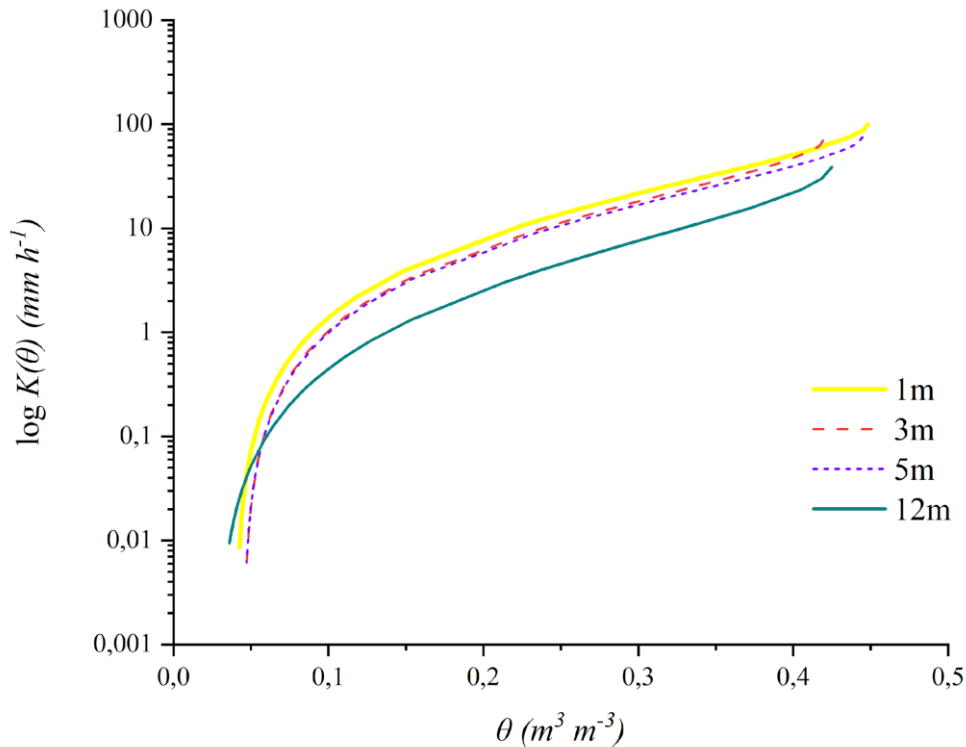


Figura 11. Função $K(\theta)$ em relação ao conteúdo volumétrico de água no solo para amostras indeformadas até o potencial de -1500 kPa.

3.4 Discussão

Analisando as curvas de retenção, nota-se que na faixa inicial até -10 kPa, as camadas de 1, 3 e 5 m apresentaram maior retenção de água, devido a menor proporção de macroporos em relação aos microporos (Diodato e Parizek 1994). Na camada de 12 m o inverso ocorreu, com maior proporção de macroporos, portanto menor retenção de água se comparada às outras camadas. Os valores dos coeficientes das curvas de retenção de água (Tabela 2; Figura 7-A) caracterizaram menor quantidade de água na capacidade de campo em 12 m (Figura 10), indicando que nesse potencial mátrico, após a saturação por precipitações pluviais e consequente drenagem da água, esta faixa amostral secará mais rápido do que as porções superiores (Fidalski et al., 2013).

A maior massa de água foi retida em potenciais maiores (menos negativos), diminuindo acentuadamente a partir da capacidade de campo (-10 kPa) (Figura 7). Esta particularidade é típica de materiais arenosos porque possuem predominância de macroporosidade (Stolf et al., 2011). Resultado semelhante foi alcançado com uma sucção matricial inferior a -10 kPa, medido em uma pilha não saturada em Montana, EUA (Azam et al., 2007).

As camadas estudadas da pilha apresentaram menores proporções das frações com diâmetros de areia grossa e muito grossa, sendo composta, em sua maioria, pelas frações areia fina e muito fina (Figura 6). Tais frações desenvolveram um arranjo da rede capilar com poros de menor diâmetro, classificados aqui como microporos e criptoporos, que propiciaram retenção de água entre as partículas dos finos de britagem em baixos potenciais matriciais, principalmente nas camadas de 3 e de 5 m. Ao estudar a influência da fração areia na retenção e disponibilidade de água em solos arenosos, Fidalski et al. (2013) também observaram que a areia fina foi responsável pela formação de poros menores e maior retenção de água quando comparada a outro solo de textura mais arenosa.

A curva de retenção de água observada nas amostras selecionadas é atribuída ao tipo de estrutura interna desenvolvida pelos finos de britagem da pilha (Fala et al., 2005) É importante destacar que a camada de 12 m, na maioria das tensões, apresentou menores valores de retenção quando comparada às camadas superiores, e isso está diretamente relacionado à distribuição granulométrica das camadas. Nas camadas de 1, 3 e 5 m, existe um predomínio das frações areia grossa, areia média e areia fina quando comparada a camada de 12 m, que apresentou maiores proporções de areia muito grossa e areia muito fina. A figura 6 ilustra a granulometria em cada camada da pilha (3, 4, 5 e 6,5 m), que foram coletadas na parede de erosão, que se situava na mesma face de coleta do transecto, na qual as amostras da curva de retenção foram coletadas (Figura 5). Portanto, dada a proximidade (menos de 10 metros), são empiricamente comparáveis. Há um aumento gradual de partículas de tamanho AMG e AMF em profundidade (Figura 6), sugerindo que houve movimentação de partículas finas através dos poros maiores e que se depositaram nas camadas inferiores (Iverson et al., 1997). De maneira geral, o tamanho de partícula mais frequente na pilha é representado por frações mais finas que 0,20 mm, cerca de 45 % e 53 % do volume das amostras, considerado suficiente para criar uma matriz de finos (Wickland & Wilson 2005).

A ausência de evidências pedogenéticas e mesmo de um mínimo intemperismo (ver capítulo 2) implica que a formação de estrutura da pilha é governada por processos físicos de deposição e acomodação de grãos simples, suportada tanto em observações de campo como

nos resultados das análises (Fala et al., 2005). A ausência de agregação resulta no controle das curvas de retenção pela distribuição granulométrica, de modo que o arranjo entre as partículas é que forma a porosidade da pilha (Smith et al., 2004).

No que tange às propriedades físicas, não houve formação de pedos ou unidades estruturais. Esta afirmação é sustentada pela ausência de diferença significativa na porosidade total e na densidade entre as profundidades, demonstrando também que o peso das camadas superiores não é um fator preponderante na formação de poros por compactação nas camadas inferiores (Reichardt & Timm, 2004). Tampouco ação significativa do intemperismo para a formação de fases sólidas secundárias (caulinita e óxidos de ferro, por exemplo), conforme apresentado no capítulo anterior (capítulo 2), foram identificadas. Portanto, essa ausência de evidências de processos pedogenéticos impede que a formação de tecnosolos seja atribuída a esta pilha no estado em que se encontrava quando foi amostrada.

Uma vez que a distribuição do tamanho dos poros é afetada diretamente pela distribuição granulométrica, a geometria dos poros poderia explicar a diferença entre as curvas de retenção. No gráfico da curva de função de frequência de raios por intervalo de logaritmo do raio (figura 8) os raios máximos indicam a frequência equivalente à de poros de armazenamento para as camadas superficiais, que controlam a disponibilidade de água para as plantas e microorganismos (21,75 μm , 18,79 μm e 20,39 μm) e poros de transmissão para a camada de 12 m (25,34 μm), que são relacionados ao movimento do ar e drenagem do excesso de água (Lal e Shukla, 2004). Devido a quantidade de areia muito fina presente na camada de 12 m ser superior às demais, era esperado uma maior capacidade de retenção, ou pelo menos, valores semelhantes às camadas superiores, o que não foi observado. Uma hipótese é que a presença de partículas grossas em uma matriz de frações finas pode ter reduzido a porosidade da amostra (Mahmoodlu et al., 2018) e alguns vazios maiores não foram preenchidos pelos finos, o que explicaria a presença significativa de poros de fissura e transmissão mais atuantes nessa camada (Aubertin et al., 2003). Assim, o pequeno θ_s na camada de 12 m teria sido atribuído à distribuição de tamanho de grãos que ofuscou o efeito do material de areia muito fina (Azam et al., 2007).

A distribuição dos poros também se relaciona com o desempenho hidráulico do material (Figura 11) (Fala et al., 2005). Os dados relacionados a K_{sat} mostram decréscimo de condutividade em profundidade, sendo o menor valor em 12 m (4,478 mm h^{-1}). A Figura 9 ilustra o predomínio de microporos nas camadas superficiais, e macroporos para a camada de 12 m. Ainda, é possível observar diferenças quanto à forma dos picos nas curvas. A curva de frequência da camada de 12 m é mais arredondada e menor (figura 8-A), ilustrando que macro

e microporos estão bem distribuídos, embora a quantidade seja sempre menor que nas camadas acima. Os picos de 1, 3 e 5 m são mais altos e estreitos, indicando maior frequência de poros de uma determinada classe. Apesar dos raios máximos encontrados nas camadas da superfície terem sido classificados como microporos, os valores dos raios estão próximos do limite para macroporos ($> 25 \mu\text{m}$), e podem estar se comportando como poros de transmissão, influenciando assim a maior condutividade na superfície.

A condutividade hidráulica, seja ela saturada ou não, exemplifica como a água se movimenta pelo meio, e esse movimento depende das condições porosas e das características do líquido (Nichol et al., 2005b). Nos finos de britagem, a condutividade é menor quando o meio está seco para todas as profundidades, e à medida que a umidade aumenta, também aumenta a condutividade (Figura 11). No entanto, a profundidade de 12 m sempre mostrou valor de K_{tetha} inferior, comparado as outras profundidades, permitindo dizer que a água se movimenta mais lentamente. Dessa forma, o tempo de contato entre os finos e a água são mais longos, portanto, além dos solutos carregados da superfície, a dissolução em 12 m é aumentada, tornando a solução mais concentrada em íons sulfato e metais alcalinos possibilitando a precipitação de novas fases minerais através de processos evaporativos (Sracek et al., 2004).

Vale destacar que em 12 m observa-se grandes volumes de eflorescências, e que elas possuem comportamentos efêmeros, ou seja, são visíveis macroscopicamente principalmente em períodos secos do ano, sendo assim, além do maior aporte da fração areia muito fina que pode reduzir a condutividade hidráulica (Figura 6), o processo de precipitação das eflorescências também podem obstruir temporariamente os poros através do crescimento de seus cristais (Goldinho et al., 2016), retardando o movimento de água nesta camada, mas devido à alta solubilidade do sulfato de sódio (Steiger & Asmussen, 2008) são rapidamente dissolvidos em água quando a camada se torna saturada, e removidas do entorno da pilha pela água de escoamento.

3.5 Conclusões

A distribuição granulométrica e de poros nas camadas estudadas da pilha é significativa, no entanto, as diferenças encontradas são sutis, quando comparadas com aquelas presentes em diferentes horizontes de solo, por exemplo, e estão associadas aos processos de deposição e movimentação de partículas por fluxos de água mais elevados. Os poros de armazenamento e transmissão são responsáveis pela maioria dos processos de movimentação

e evaporação e juntos representam cerca de 90% da orientação interna da pilha de finos de britagem.

O fluxo de água é mais rápido em superfície, sendo responsável pelo movimento de solutos concentrados pelo intemperismo (capítulo 2), que são carregados para a subsuperfície, onde encontram um impedimento físico que diminui a condutividade hidráulica nesta camada, gerando tempo de contato maior entre a água e os minerais presentes nos finos de britagem. Os solutos resultantes destas reações, após a evaporação, principalmente na face externa da pilha, podem se precipitar, obstruindo temporariamente os poros da camada mais inferior.

Referências

- Almeida, F. F. M. de, Brito Neves, B. B. de, & Dal Ré Carneiro, C. (2000). The origin and evolution of the South American Platform. *Earth-Science Reviews*, 50(1–2), 77–111. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(99\)00072-0](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(99)00072-0)
- Alvares, C. A., Stape, J. L., Sentelhas, P. C., de Moraes Gonçalves, J. L., & Sparovek, G. (2013). Köppen's climate classification map for Brazil. *Meteorologische Zeitschrift*, 22(6), 711–728. <https://doi.org/10.1127/0941-2948/2013/0507>
- Amos, R. T., Blowes, D. W., Bailey, B. L., Segeo, D. C., Smith, L., & Ritchie, A. I. M. (2015). Waste-rock hydrogeology and geochemistry. In *Applied Geochemistry* (Vol. 57, pp. 140–156). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.06.020>
- Aydin, A., & Duzgoren-Aydin, N. S. (2002). Indices for scaling and predicting weathering-induced changes in rock properties. *Environmental & Engineering Geoscience*, 8(2), 121–135. <https://doi.org/10.2113/GSEEGEOSCI.8.2.121>
- Azam, S., Wilson, W. G., Herasymuik, G., Nichol, C., & Barbour, L. S. (2007). Hydrogeological behaviour of an unsaturated waste rock pile: A case study at the Golden Sunlight Mine, Montana, USA. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 66(3), 259–268. <https://doi.org/10.1007/s10064-006-0077-7>
- Bea, S. A., Wilson, S. A., Mayer, K. U., Dipple, G. M., Power, I. M., & Gamazo, P. (2012). Reactive Transport Modeling of Natural Carbon Sequestration in Ultramafic Mine Tailings. *Vadose Zone Journal*, 11(2), vzj2011.0053. <https://doi.org/10.2136/VZJ2011.0053/111515>
- Bhattacharyya, R., Prakash, V., Kundu, S., & Gupta, H. S. (2006). Effect of tillage and crop rotations on pore size distribution and soil hydraulic conductivity in sandy clay loam soil of the Indian Himalayas. *Soil and Tillage Research*, 86(2), 129–140. <https://doi.org/10.1016/J.STILL.2005.02.018>
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., & Jambor, J. L. (2013). *The Geochemistry of Acid Mine Drainage*.
- Eriksson, N., Gupta, A., & Destouni, G. (1997). Comparative analysis of laboratory and field tracer tests for investigating preferential flow and transport in mining waste rock. *Journal of Hydrology*, 194(1–4), 143–163. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(96\)03209-X](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(96)03209-X)
- Gerdemann, S. J., O'Connor, W. K., Dahlin, D. C., Penner, L. R., & Rush, H. (2007). Ex situ aqueous mineral carbonation. *Environmental Science and Technology*, 41(7), 2587–2593. <https://doi.org/10.1021/ES0619253/ASSET/IMAGES/LARGE/ES0619253F00004.JPEG>
- Huff Theodoro, S., Leonardos, O., Lyra Rocha, E., & Garrido Rego, K. (2006). EXPERIÊNCIAS DE USO DE ROCHAS SILICÁTICAS COMO FONTE DE NUTRIENTES. *Espaço & Geografia*, 9(2), 263–292.
- Jacobs, A. D., & Hitch, M. (2011). Experimental mineral carbonation: approaches to accelerate CO₂ sequestration in mine waste materials. *https://Doi.Org/10.1080/17480930.2011.608883*, 25(4), 321–331. <https://doi.org/10.1080/17480930.2011.608883>
- Kay, B. D., & VandenBygaart, A. J. (2002). Conservation tillage and depth stratification of porosity and soil organic matter. *Soil and Tillage Research*, 66(2), 107–118. [https://doi.org/10.1016/S0167-1987\(02\)00019-3](https://doi.org/10.1016/S0167-1987(02)00019-3)
- Mahmoodlu, M. G., van Genuchten, M. T., Sweijen, T., & Raof, A. (2018). Unsaturated hydraulic properties of heterogeneously packed sands: A pore-scale computational study. *Journal of Hydrology*, 565, 570–580. <https://doi.org/10.1016/J.JHYDROL.2018.07.060>

- Manning, D. A. C., Renforth, P., Lopez-Capel, E., Robertson, S., & Ghazireh, N. (2013). Carbonate precipitation in artificial soils produced from basaltic quarry fines and composts: An opportunity for passive carbon sequestration. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *17*, 309–317. <https://doi.org/10.1016/J.IJGGC.2013.05.012>
- Nichol, C., Smith, L., & Beckie, R. (2005a). Field-scale experiments of unsaturated flow and solute transport in a heterogeneous porous medium. *Water Resources Research*, *41*(5), 1–11. <https://doi.org/10.1029/2004WR003035>
- Nichol, C., Smith, L., & Beckie, R. (2005b). Field-scale experiments of unsaturated flow and solute transport in a heterogeneous porous medium. *Water Resources Research*, *41*(5), 1–11. <https://doi.org/10.1029/2004WR003035>
- Pires, L. F., Borges, J. A. R., Rosa, J. A., Cooper, M., Heck, R. J., Passoni, S., & Roque, W. L. (2017). Soil structure changes induced by tillage systems. *Soil and Tillage Research*, *165*, 66–79. <https://doi.org/10.1016/j.still.2016.07.010>
- Prigobbe, V., Hänchen, M., Werner, M., Baciocchi, R., & Mazzotti, M. (2009). Mineral carbonation process for CO₂ sequestration. *Energy Procedia*, *1*(1), 4885–4890. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2009.02.318>
- Smith, L. J. D., Blowes, D. W., Jambor, J. L., Smith, L., Segó, D. C., & Neuner, M. (2013a). The diavik waste rock project: Particle size distribution and sulfur characteristics of low-sulfide waste rock. *Applied Geochemistry*, *36*, 200–209. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.05.006>
- Smith, L. J. D., Blowes, D. W., Jambor, J. L., Smith, L., Segó, D. C., & Neuner, M. (2013b). The Diavik Waste Rock Project: Particle size distribution and sulfur characteristics of low-sulfide waste rock. *Applied Geochemistry*, *36*, 200–209. <https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2013.05.006>
- Smith, L., Marcoline, J., Wagner, K., Nichol, C., Beckie, R., Smith, L., Marcoline, J., Wagner, K., Nichol, C., & Beckie, R. (2004). Hydrologic and Geochemical Transport Processes in Mine Waste Rock. *AGUSM*, *2004*, H11C-04. <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2004AGUSM.H11C..04S/abstract>
- Soares, P. C., Milton Barbosa Landim, P., Sinelli, O., Wernick, E., Wu, F.-T., & Fiori, A. P. (1977). ASSOCIAÇÕES LITOLÓGICAS DO SUBGRUPO ITARARÉ E SUA INTERPRETAÇÃO AMBIENTAL. In *Revista Brasileira de Geociências* (Vol. 7).
- Sracek, O., Choquette, M., Gélinas, P., Lefebvre, R., & Nicholson, R. v. (2004). Geochemical characterization of acid mine drainage from a waste rock pile, Mine Doyon, Québec, Canada. *Journal of Contaminant Hydrology*, *69*(1–2), 45–71. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(03\)00150-5](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(03)00150-5)
- Steiger, M., & Asmussen, S. (2008). Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: The phase diagram Na₂SO₄–H₂O and the generation of stress. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *72*(17), 4291–4306. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2008.05.053>
- Stolf, R., Thurler, Á. de M., Bacchi, O. O. S., & Reichardt, K. (2011). Method to estimate soil macroporosity and microporosity based on sand content and bulk density. *Revista Brasileira de Ciência Do Solo*, *35*(2), 447–459. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832011000200014>
- Wilson, D., Smith, L., Atherton, C., Smith, L. J. D., Amos, R. T., Barsi, D. R., Segó, D. C., & Blowes, D. W. (2022). Diavik Waste Rock Project: Geostatistical Analysis of Sulfur, Carbon, and Hydraulic Conductivity Distribution in a Large-Scale Experimental Waste Rock Pile. *Minerals*, *12*(5), 577. <https://doi.org/10.3390/min12050577>
- Wilson, S. A., Dipple, G. M., Power, I. M., Barker, S. L. L., Fallon, S. J., & Southam, G. (2011). Subarctic weathering of mineral wastes provides a sink for atmospheric CO₂. *Environmental Science and Technology*, *45*(18), 7727–7736. <https://doi.org/10.1021/es202112y>

- Wilson, S. A., Dipple, G. M., Power, I. M., Thom, J. M., Anderson, R. G., Raudsepp, M., Gabites, J. E., & Southam, G. (2009). Carbon Dioxide Fixation within Mine Wastes of Ultramafic-Hosted Ore Deposits: Examples from the Clinton Creek and Cassiar Chrysotile Deposits, Canada. In *Economic Geology*, v (Vol. 104).
- Zevenhoven, R., Teir, S., & Eloneva, S. (2008). Heat optimisation of a staged gas-solid mineral carbonation process for long-term CO₂ storage. *Energy*, 33(2), 362–370. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2007.11.005>

4 POTENCIAL MINERALIZAÇÃO DE CARBONO EM CÂMARA DE CARBONATAÇÃO ACELERADA

Resumo

A reatividade de minerais pode ser aumentada através de processos de cominuição em zonas minerárias, dessa forma, o potencial de rochas moídas pode ser ampliado a outras finalidades, como exemplo em recuperação de áreas degradadas, adsorção de contaminantes na água e como indutor de processos de sequestro de carbono atmosférico. Visando entender a possibilidade de mineralização de carbono usando finos de britagem, um experimento foi realizado em câmara de carbonatação com condições controladas. O delineamento experimental foi composto de dois tratamentos, avaliados em 4 blocos, em esquema fatorial, sendo os fatores compostos pelos tratamentos com pós e o tempo em meses. As amostras foram submetidas a 18 ciclos compostos por 3 dias em câmara de umidade e 4 dias em câmara de carbonatação durante quatro meses (fevereiro a junho). Mensalmente, amostras foram coletadas para determinação do carbono elementar e pH de abrasão. Os resultados indicaram diminuição de carbono, ilustrando que houve consumo de CO₂ durante as reações químicas que foram potencializadas nos primeiros meses pela elevada pressão parcial de CO₂ da câmara (5% de CO₂), dissolvendo fases carbonáticas primárias. Por ser um sistema fechado, os elementos dissolvidos permaneceram nos anéis, e à medida que atingiam certo equilíbrio, precipitam como formas inorgânicas de carbono, e isso foi observado no mês de junho, onde as concentrações de carbono voltaram a aumentar. Mais meses de experimento seriam necessários para observar o comportamento do carbono, ainda assim, as condições da câmara são muito diferentes do ambiente em que a pilha se encontra, dessa forma, trabalhos futuros precisam considerar o efeito de plantas para acelerar o processo de intemperismo dos minerais e assim concluir sobre a possibilidade de rochas máficas sequestrar carbono atmosférico em condições tropicais.

Palavras-chave: Intemperismo acelerado, Silicatos, Carbono inorgânico

Abstract

The reactivity of minerals can be increased through comminution processes in mining areas, in this way, the potential of ground rocks can be expanded to other purposes, as an example in the recovery of degraded areas, adsorption of contaminants in water and as an inducer of processes of atmospheric carbon sequestration. To understand the possibility of carbon mineralization using crushed fines, an experiment was carried out in a carbonation chamber under controlled conditions. The experimental design consisted of two treatments, evaluated in 4 randomized blocks, in a billing scheme, with the factors being composed of treatments with powders and time in months. The samples were submitted to 18 cycles consisting of 3 days in a humidity chamber and 4 days in a carbonation chamber during four months (February to June). Monthly, samples were collected for determination of elemental carbon and abrasion pH. The results indicated a decrease in carbon, illustrating that there was consumption of CO₂ during the chemical reactions that were potentiated in the first months by the high partial pressure of CO₂ in the chamber (5% of CO₂), dissolving primary carbonate phases. As it is a closed system, the dissolved elements remained in the rings, and as they reached a certain equilibrium, they reprecipitated as inorganic forms of carbon, and

this was observed in the month of June, where carbon concentrations increased again. More months of experiment would be needed to observe the behavior of the carbon, even so, the conditions of the chamber are very different from the environment in which the pile is located, in this way, future works need to consider the effect of plants to accelerate the weathering process of the minerals and thus conclude on the possibility of mafic rocks to sequester atmospheric carbon in tropical conditions.

Keywords: Enhanced weathering, Silicates, Inorganic carbon

4.2 Introdução

Na mineração, à medida em que os blocos de rochas são extraídos e submetidos a processos de cominuição através de operações para a produção dos agregados, uma massa de partículas finamente moídas é produzida, entre 15% e 35% do volume da rocha. Este material fino é um subproduto, por vezes indesejado, porque quando não separado dos agregados, reduz a qualidade do concreto ou do asfalto produzido (Mitchel et al., 2008). Com frequência, este material permanece empilhado nos pátios da mineradora, sem destinação específica. No entanto, a característica granulométrica deste material possibilita reatividade superior comparado a dos agregados maiores, devido à sua maior área de superfície específica. Assim, o potencial de uso das rochas moídas pode ser ampliado a outras finalidades, não apenas remineralizadores, como exemplo, recuperação de áreas degradadas, adsorção de contaminantes na água e como indutor de processos de sequestro de carbono atmosférico (Ramos et al., 2022).

De acordo com o Painel Internacional sobre Mudanças Climáticas (IPCC), as emissões anuais de CO₂ aumentaram 40% desde a era pré-industrial, com o teor atmosférico de CO₂ atingindo 391 ppmv em 2011 (IPCC, 2014). Para reduzir as concentrações de CO₂ na atmosfera, vários métodos de captura e armazenamento de carbono estão sendo considerados, e um deles tem sido a mineralização de carbono, ou carbonatação mineral, utilizando pilhas de pó de rocha (Wilson et al., 2009). Quando o CO₂ reage com cátions divalentes (cálcio e magnésio) presentes em minerais silicatados como a olivina, serpentina e Ca-plagioclásio, pode ocorrer a mineralização de carbono, que é um processo que captura o dióxido de carbono por meio de reações químicas (Park et al., 2003).

A captura de carbono é um processo natural que ocorre no intemperismo químico de rochas ao longo do tempo geológico, porém sua cinética é lenta demais para compensar o rápido aumento de CO₂ observado no século XX (Arvidson et al., 2006). Algumas ações

podem potencializar a cinética de intemperismo de rochas silicáticas, como o aumento da área superficial específica das partículas minerais; a alteração do pH das soluções reagentes; aumento da temperatura e pressão; rochas com minerais mais reativos; e a utilização de materiais biológicos (Hartmann et al., 2013).

Dois mecanismos para a carbonatação mineral são a dissolução do dióxido de carbono em soluções lixiviantes no solo, a dissociação dos cátions dos minerais e a precipitação carbonato em fase sólida (Grass et al., 2017).

NO caso de uma pilha de finos de britagem, a água intersticial deve estar presente na para permitir a reação via dissolução do dióxido de carbono e dissolução dos minerais em solução. A presença de água nos poros depende dos ciclos de evaporação e precipitação, escoamento superficial da água e teor inicial de água. Finalmente, depois que a carbonatação ocorre em solução, o produto carbonato deve precipitar a solução como um sedimento químico (Gras et al., 2017).

Lechat et al., (2016) construíram em pequena escala, duas células experimentais para entender a carbonatação mineral passiva dos resíduos de moagem de rochas ultramáficas de Black Lake em Quebec, no Canadá. O estudo evidenciou que as células experimentais continham baixas concentrações de CO₂ (5–50 ppm), apresentando sequestro de 4 kg CO₂/m³/ano nos resíduos de moagem e a saturação de água permaneceu estável dentro da célula entre 40% e 65% (Lechat et al., 2016).

Em um estudo em Diavik, também no Canadá, em resíduos de depósitos de Kimberlito, para determinar as taxas de carbonatação mineral de campo, foi constatada uma camada na superfície de 10 cm rica em nesquehonita no armazenamento de rejeitos de moagem. Em 20% das amostras coletadas em Diavik, a nesquehonita foi quantificável com uma abundância de 0,11–0,14% em peso (Wilson et al., 2009). A carbonatação mineral de silicato e brucita foi determinada para capturar 374–417 g CO₂/m²/ano como nesquehonita (Wilson et al., 2011).

Durante uma visita de campo à mineradora Minermix, em Capivari-SP, notou-se a presença de um material branco (Figura 1), geralmente na base da pilha de pó de Diabásio, e que inicialmente foi considerado uma possível precipitação de carbonatos. No entanto, ao longo do estudo (do qual esta tese é uma parte), principalmente mineralogia e microscopia eletrônica, foi constatado que as eflorescências eram na verdade precipitação de sulfatos de cálcio e sódio (Figueiredo, 2022).

Apesar da negativa sobre a precipitação de carbonatos na pilha de Capivari, amostras da frente de lavra e da pilha foram submetidas a uma câmara de carbonatação acelerada,

visando testar o potencial de sequestro de carbono por rochas máficas de condições tropicais, através de condições controladas ao longo de 4 meses.

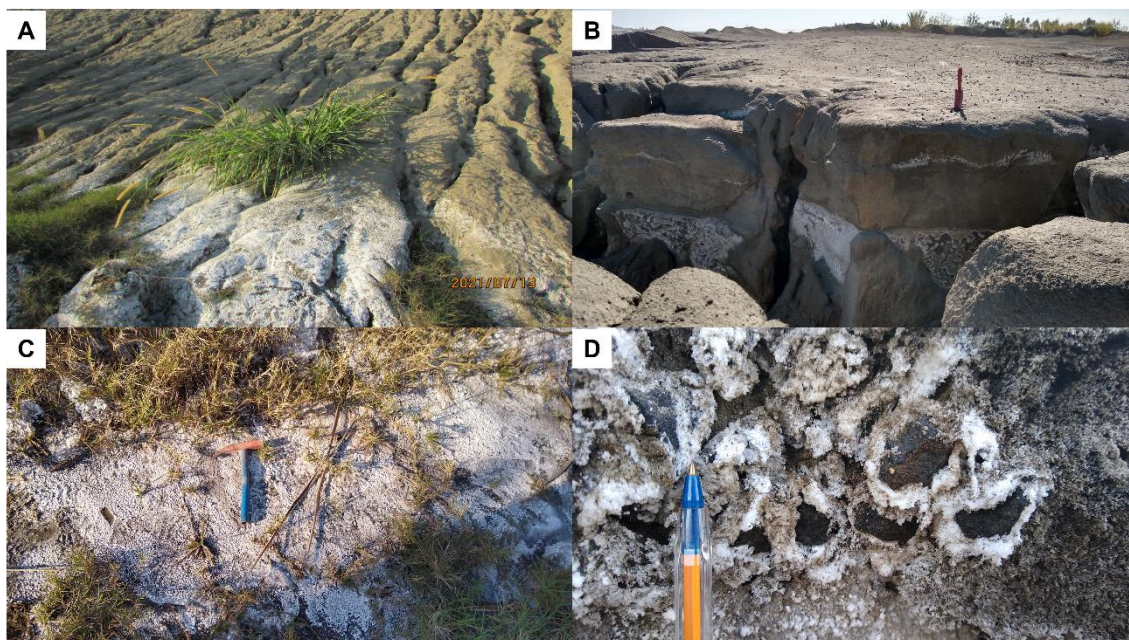


Figura 1. A- Eflorescências sulfáticas na base da pilha de estudo. B- Visão panorâmica de camadas com eflorescências em uma parede de erosão da pilha; C- sulfatos presentes em trilhas ao redor da pilha, próximos a capins; D- eflorescências nas bordas de agregados.

Objetivos específicos

- Mensurar a perda ou ganho de carbono ao longo do tempo nos anéis da câmara de carbonatação;
- Determinar os valores de pH de abrasão dos finos de britagem submetidos a carbonatação acelerada;
- Correlacionar os resultados observados nos anéis com os processos que ocorrem em condições ambientais na pilha de finos de britagem.

4.3 Material e Métodos

4.3.1 Descrição do experimento

Para o experimento foram selecionados dois materiais, sendo eles o pó de rocha da frente de lavra (pó fresco), e do pó presente na pilha de descarte (pó intemperizados). Os materiais foram secos em estufa a 100 °C por 24 horas e posteriormente peneirados em peneira com abertura de malha de 0,6 mm. Após a tamisação, 140 g de pó fresco e do pó intemperizado foram acondicionados em anéis volumétricos de PVC com fundo fechado que

foram confeccionados seguindo as dimensões dos anéis de Kopeck, com 5 cm de diâmetro e 5 cm de altura (Figura 2).

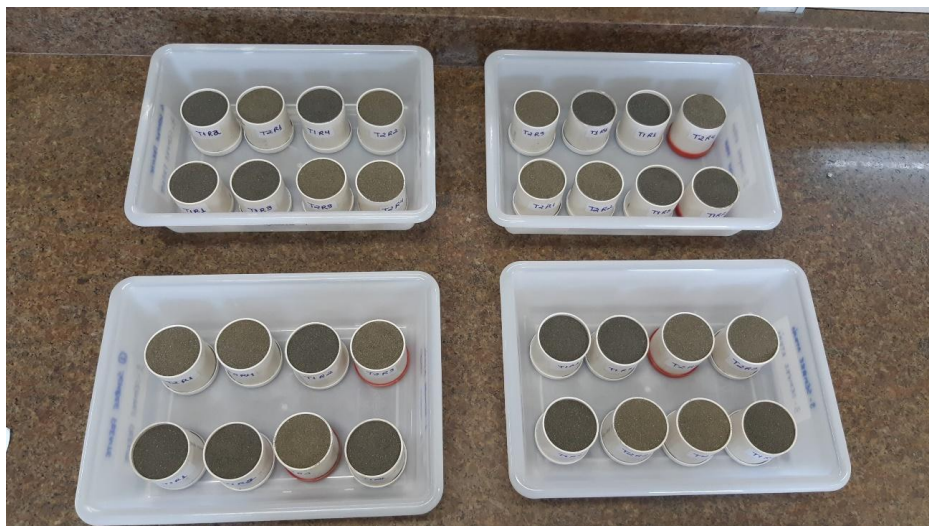


Figura 2. Delineamento experimental, amostras randomizadas.

O ensaio de carbonatação acelerada foi realizado na câmara de carbonatação da Associação Brasileira de Cimento Portland - ABCP. Os parâmetros na câmara foram mantidos a 5% de CO_2 , temperatura a 23 °C e 65% de umidade (não foram feitas alterações dos parâmetros da câmara devido aos testes de corpos de prova que são rotineiros na ABCP). As amostras foram processadas em ciclos. Em cada ciclo, as amostras foram mantidas em câmara de umidade por 3 dias e logo após encaminhadas para a câmara de carbonatação por 4 dias. Estes ciclos foram repetidos por 18 semanas, totalizando 18 ciclos (22 de fevereiro a 21 de junho) (Figura 3).

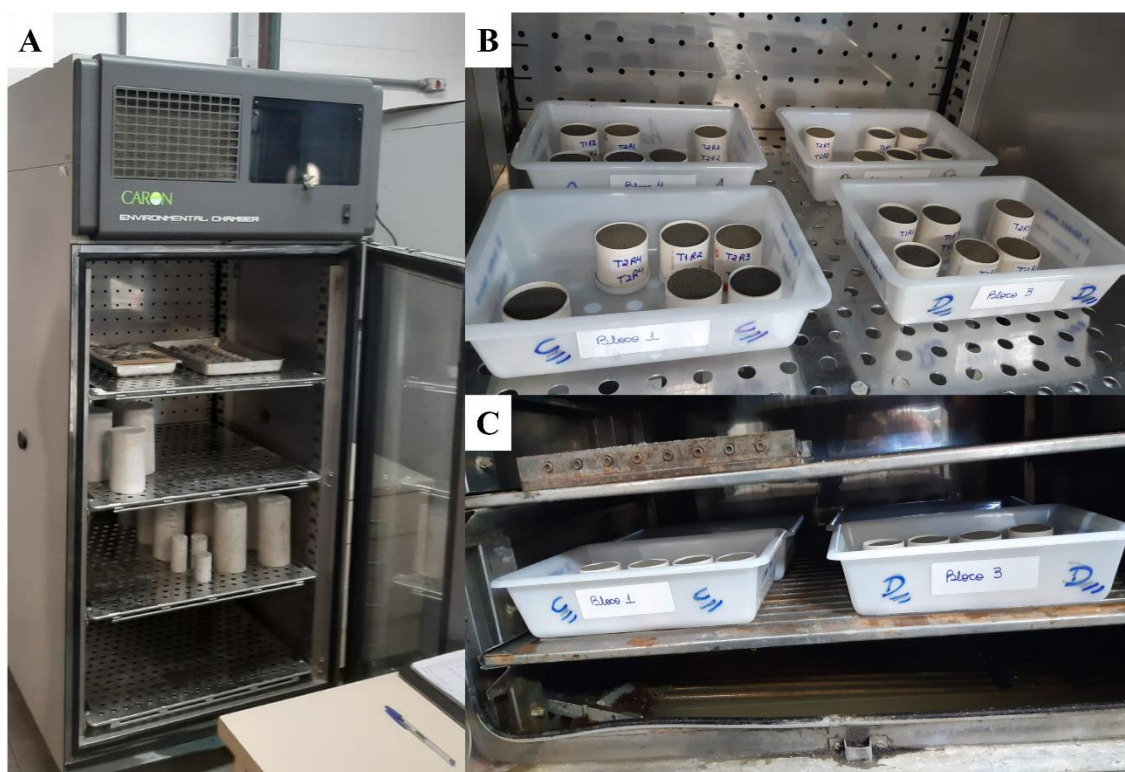


Figura 3. A- Câmara de umidade; B- Visão geral da primeira coleta mensal das amostras; C- visão geral do interior da câmara de carbonatação.

4.3.2 Análise elementar de carbono

O teor de carbono foi medido com um analisador de carbono, hidrogênio e nitrogênio-CHN 1000 marca Leco série 3082 no laboratório da ABCP. A coleta de amostra se restringiu ao primeiro centímetro da superfície do anel e dessa alíquota, aproximadamente 50 mg de amostra foram pesadas em duplicatas, calcinadas a 950 °C, e os gases provenientes da calcinação foram detectados via sensores infravermelhos. Os resultados estão expressos em porcentagem de massa de C.

4.3.3 pH de abrasão

Para determinação do pH de abrasão, 40 g de pó de rocha foi transferido para um almofariz de ágata, adicionados 40 ml de água deionizada, trituradas por 2 ¼ minutos e repouso de 2 minutos para suspensão do material. Após a pausa, foi feita a leitura em pHmetro de bancada (Grant, 1969).

4.3.4 Análise dos resultados

Para a análise da mineralização de carbono o delineamento experimental adotado foi em blocos casualizados (DBC) em esquema fatorial, tendo os dois pós de rochas (fresco e intemperizado) e o tempo de reação (Fev, Mar, Abr, Mai, Jun) respectivamente dispostos em 4 blocos com ordem randomizada. Mensalmente, duas amostras de cada bloco foram retiradas para análise de carbono elementar. Após a avaliação de pressupostos de normalidade e homocedasticidade os dados foram submetidos à análise de variância para verificar o efeito dos tratamentos, e quando significativas as médias foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade, utilizando o software R (R Core Team, 2016).

4.4 Resultados

4.4.1 Concentração de carbono e pH

A análise de variância mostra que os fatores tratamento-pó (fator A) e tempo-meses (fator B) foram significativos (Figuras 4 e 5), mas sua interação não (Tabela 1). Portanto, para a análise estatística, os resultados da análise fatorial serão apresentados de forma isolada. No analisador elementar, as amostras foram calcinadas a 950°C e todo o carbono foi volatilizado como CO₂, seja ele de origem orgânica ou inorgânica. Como não foi constatado nenhum desenvolvimento aparente de organismos macroscópicos, o carbono orgânico deve ser próximo a zero. A figura 4 ilustra que o tratamento de pó de rocha fresca apresentou maior média de C que o pó intemperizado, com 0,057 e 0,046% respectivamente.

Gras et al (2017) estudando resíduos de mineração não intemperizados e crostas brancas, não constataram evidências de carbono orgânico no resíduo e assumiram que o teor de carbono total é equivalente ao carbono inorgânico. Nas crostas brancas, agulhas de abeto e fragmentos de folhas na superfície foram observadas, e assim, mediram o carbono orgânico para calcular o teor de carbono inorgânico. No entanto, em várias amostras, o teor de carbono orgânico estava próximo ao limite de detecção (0,4% de C em peso).

Tabela 1. Análise de variância para efeitos principais e interação – carbono.

Causas da variação	GL	SQ	QM	F	P
Efeito Fator A	1	0,001345600	0,001345600	7,01*	0,0128
Efeito Fator B	4	0,005210921	0,001302730	6,79**	0,0005
Ef. Interação AXB	4	0,001063817	0,000265954	1,39NS	0,2627
Tratamentos	9	0,007620339	0,000191987		
Resíduos	30	0,005759620			
Total	39	0,013379959			

* *significativo a 5%*; ** *significativo a 1%*.

Média geral do experimento: 0,0518050

Desvio padrão residual: 0,0138559

Erro padrão da média: 0,0069280

Coefficiente de variação: 26,746355

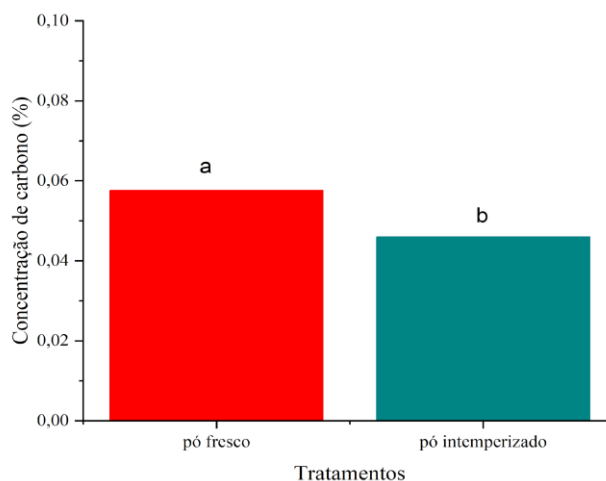


Figura 4. Comparação entre as médias do fator A (tratamentos).

A figura 5 mostra que ao longo do tempo, os ciclos 2 e 5 apresentaram as maiores médias de detecção de C nas amostras, com 0,063 e 0,060% respectivamente, seguidos do ciclo 1 e 3 com médias que não diferiram entre si, e o menor valor de carbono foi observado no ciclo 5, com 0,037%. No segundo ciclo, para o tratamento de pó intemperizado, uma

amostra do bloco 2 apresentou o dobro de C em suas duplicatas, interferindo assim no valor da média, que pode ter sido ocasionada por alguma impureza da amostra.

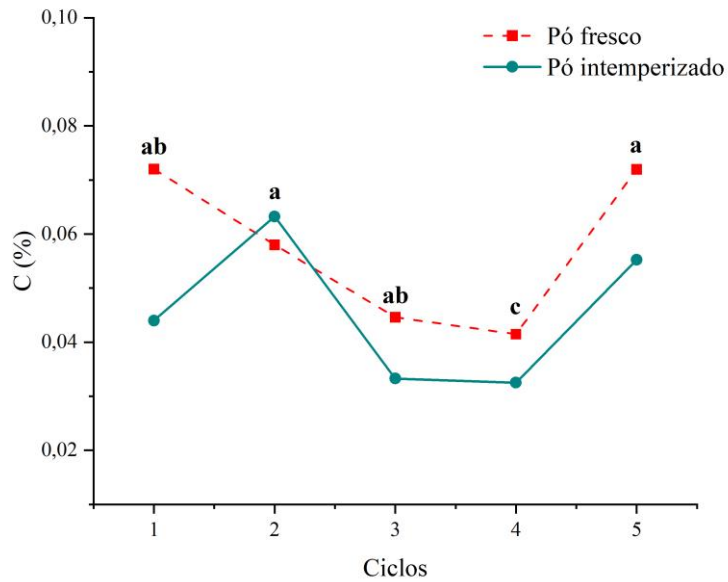


Figura 5. Comparação entre as Médias do fator B (tempo x carbono).

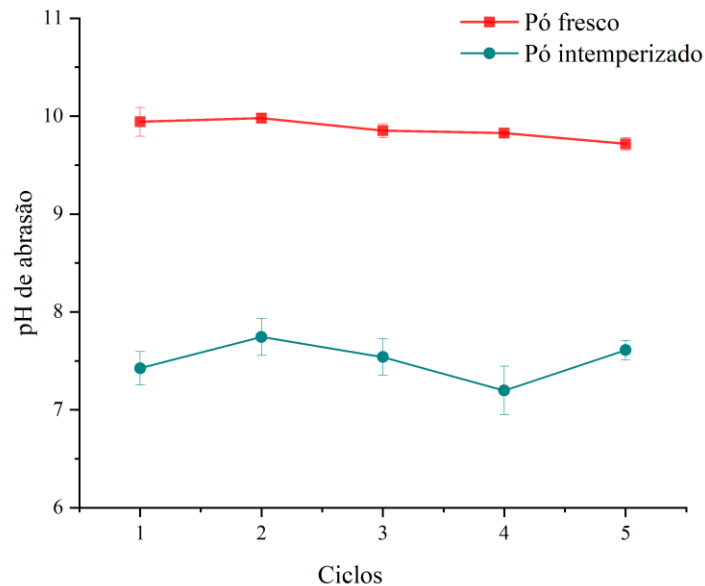


Figura 6. Valores de pH de abrasão ao longo dos meses do experimento.

Os valores de pH de abrasão apresentaram valores alcalinos para ambos os tratamentos. O pó fresco apresentou valor inicial de 9,94 e menor valor registrado no quinto

ciclo, com 9,71. O pó intemperizado apresentou comportamento semelhante ao carbono ao longo dos meses, com valor inicial no primeiro ciclo de 7,42, seguidos de uma diminuição no quarto ciclo, com 7,19 e sequente aumento no quinto ciclo, com pH de 7,61 (Figura 5).

4.5 Discussão

Uma diminuição significativa da concentração de C foi observada em ambos os tratamentos, o que sugere consumo ativo de CO₂ pelos minerais dos pós de rocha. Enquanto a diminuição da concentração de C foi maior no pó intemperizado do que no pó fresco, o comportamento da concentração de C aumentou no quinto ciclo em ambos os tratamentos (Figura 5). A petrografia dos grãos do pó da pilha apresentada por Figueiredo (2022) indica a presença subordinada de cristais de carbonatos (Figura 7).

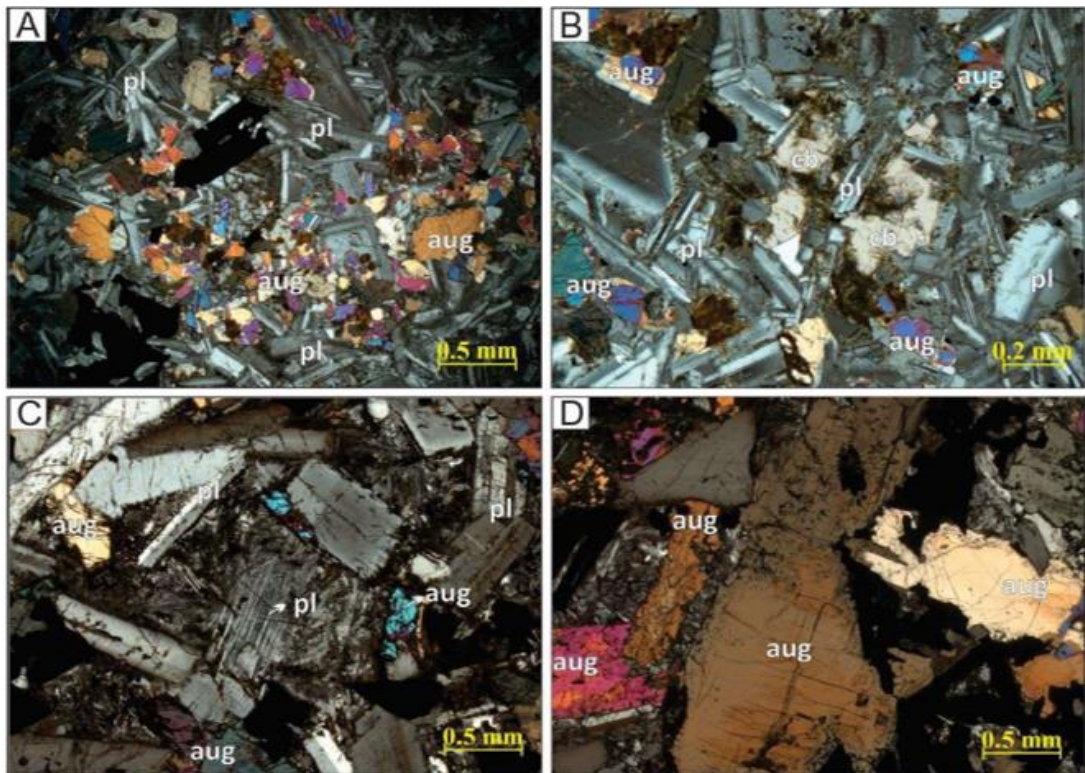


Figura 7. Fotomicrografias da rocha fonte. A) Visão geral da amostra da base da cava; B) Carbonatos secundários associados a fina matriz de plagioclásio; C) Cristal de plagioclásio parcialmente absorvido na matriz; D) Cristais de augita com feições de dissolução nas bordas. (Figueiredo, 2022).

Esses carbonatos oriundos da rocha podem ser responsáveis pela maior concentração de C no pó fresco, uma vez que os minerais do pó intemperizado se mostraram em grau mais avançado de intemperismo (Figura 8), evidenciado pela maior presença de argilominerais na

lâmina e bordas de alteração principalmente no piroxênio e opacos. Portanto, os processos de intemperismo que ocorreram ao longo dos anos em que a pilha foi construída devem ter diminuído a concentração de C no pó intemperizado antecedente ao início do experimento (Figura 5).

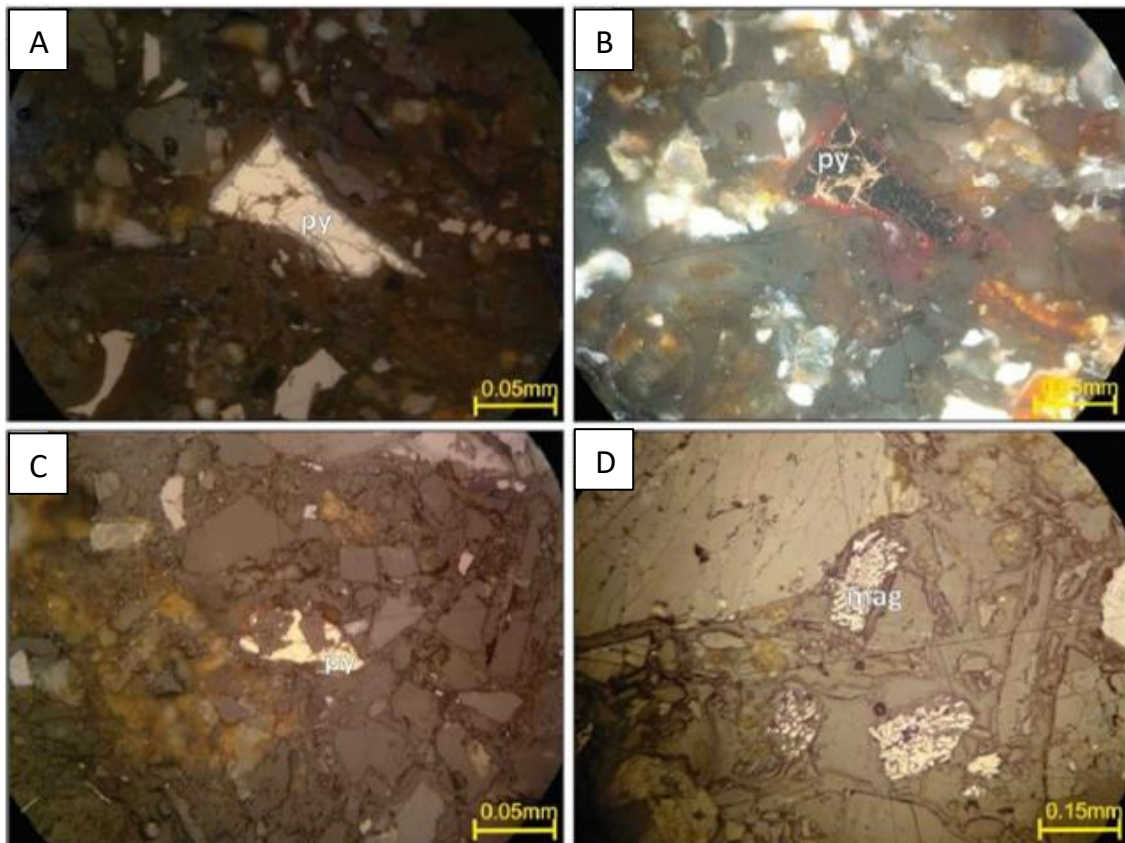


Figura 8. A) Cristal de pirita em processo de alteração nas bordas e nas fraturas; B) Imagem A a nicóis cruzados; C Cristal de pirita alterado. D) Cristais de magnetita alterados. (Figueiredo, 2022).

Esta evolução das concentrações de C nas amostras nos anéis pode ser explicada pela reatividade dos pós de rocha que é influenciada por sua mineralogia e área de superfície. A estabilidade de um mineral depende de alguns parâmetros, como a clivagem, dureza, solubilidade, área superficial específica e das condições do ambiente (Kampf et al., 2009). A estabilidade dos carbonatos não depende apenas só da pressão parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$), mas também da integração entre a $p\text{CO}_2$, pH e a concentração de íons metálicos (Ca, Mg).

No diagrama de estabilidade presente em Lindsay (1979), é possível observar que a solubilidade da calcita é mantida em condições de alcalinidade, desde que a $p\text{CO}_2$ seja 1 atm, e a atividade de cálcio mais elevada. Ainda, também pode ser estável em pH alcalino (12),

com 0,000001 atm de CO_2 e menores concentrações de Ca no sistema (Figura 9). A $p\text{CO}_2$ da câmara de carbonatação (5% de CO_2) é muito maior que a pressão da atmosfera, conseqüentemente, o desequilíbrio entre os pH dos pós que estão entre 7 e 9 (Figura 6) e a concentração de cálcio que está presente nos poucos cristais subordinados de carbonatos e principalmente nos plagioclásios, ocasionam a dissolução dos carbonatos e diminuição de C observados nos valores da figura 5.

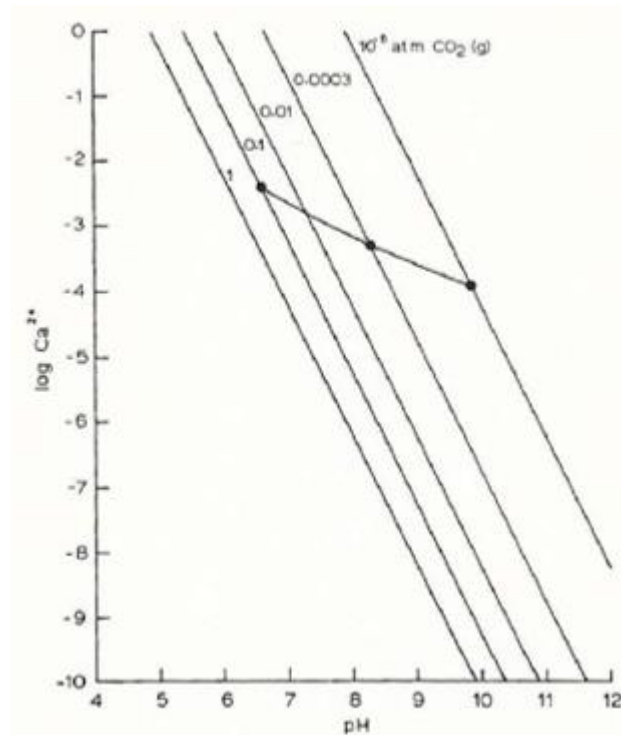


Figura 9. Solubilidade da CaCO_3 (calcita) em termos de pH, CO_2 (g) e atividade de Ca^{2+} (Lindsay, 1979).

No quinto ciclo a concentração de C aumenta comparativamente para os valores iniciais do pó fresco (0,07%) e intemperizado (0,05%) (Figura 5). Os anéis constituem um sistema fechado (sem lixiviação), portanto, o dióxido de carbono se dissolve na água residente formando o ácido carbônico, assim o estado de desequilíbrio termodinâmico resultante leva à dissolução da matriz mineral, neste caso, os carbonatos primários e possivelmente outros minerais como os plagioclásios e olivinas ocasionando a liberação de cátions, como Ca^{2+} , Mg^{2+} da matriz mineral, que podem tamponar o ácido até certo ponto (Nogues et al., 2013).

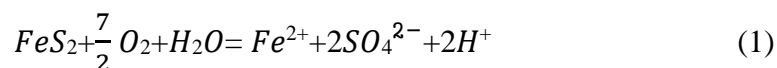
Durante os dias em que as amostras ficaram na câmara de umidade, pode ter ocorrido aumento de Ca na solução e conseqüente precipitação quando as amostras eram levadas para a câmara de carbonatação. Para comprovar a precipitação de novas fases carbonáticas, mais meses de experimento seriam necessários a fim de monitorar o aumento ou a diminuição de

carbono no sistema. Além disso, não foram observadas eflorescências na superfície das amostras, como ocorre na pilha de pó de rocha. Comparando com a situação da pilha, é possível dizer que a ausência de vegetação, que aumenta consideravelmente a $p\text{CO}_2$ através da respiração de organismos e matéria orgânica é um dos principais, senão o principal fator que limita a formação de carbonatos.

Diferente do experimento, que houve seleção de frações mais finas, a pilha contém distintos tamanhos de partículas que criam um arranjo poroso, e conseqüentemente características hidrológicas diferentes, como porosidade e teor de água que controlam os fluxos de gás e água. Como discutido no capítulo 3, os grãos mais finos preenchem alguns, mas não todos os poros da pilha, e isso gera discrepantes condutividades no interior da matriz. Na superfície, onde a permeabilidade é maior, uma proporção da água pode fluir rapidamente através de vias preferenciais (Nichol et al., 2005), resultando em tempos de contato rocha-água menores, menor interação com material de granulação fina e drenagem com concentrações de soluto também menores (Tran et al., 2003).

O movimento de água e gás são fatores importantes para a formação das eflorescências. O oxigênio pode ser transportado da superfície para o interior da pilha através da difusão na fase gasosa (Lefebvre et al., 2001) e por transporte convectivo térmico ou induzido pelo vento (Kim & Benson, 2004). Como a taxa de difusão de oxigênio na água é várias ordens de magnitude menor do que no ar (Fredlund & Rahardjo, 1993), a taxa de difusão de oxigênio irá variar ao longo da pilha, dependendo do conteúdo local de água (Mbonimpa et al., 2011). Camadas de granulação fina, como observadas na camada de 12 m da pilha (capítulo 3), também podem atuar como barreiras de retenção de umidade para a difusão de oxigênio, enquanto poros entre os grãos maiores podem permitir uma rápida penetração de oxigênio (Bussière et al., 2011).

Em estações secas, o ambiente da pilha se torna oxidante, o que é muito favorável para a oxidação da pirita (Buckley & Woods, 1987). A primeira reação importante é a dissolução desse mineral com formação de sulfato (SO_4^{2-}), íons Fe^{2+} e hidrônio (H^+) no meio aquoso. Na presença de água e oxigênio, a oxidação da pirita pode ser descrita como mostrado na Eq. (1), onde inicialmente os átomos de enxofre na superfície da pirita são oxidados de NO_x^{-1} para NO_x^{+6} .



A acidez é aumentada devido a formação das espécies Fe^{2+} , SO_4^{2-} e H^+ , e além de diminuir o pH, a oxidação da pirita libera íons sulfato e ferro como produtos de oxidação

direta, bem como quaisquer metais disponíveis mobilizados pelo pH mais baixo (Williamson & Rimstidt, 1994). Os íons sulfatos reagem com os componentes liberados dos plagioclásios calco-sódicos existentes nos grãos da pilha e formam os sulfatos de cálcio e sódio que foram evidenciados nas análises petrográficas e mineralógicas.

Em solos, sulfatos de cálcio e calcita geralmente ocorrem juntos (Doner and Lynn, 1989). A Figura 11 mostra campos de estabilidade para os dois minerais desenvolvidos a partir de suas constantes de produto de solubilidade em duas pressões parciais de CO_2 diferentes. A diminuição da acidez e da concentração de SO_4 favorece a formação de calcita em detrimento do sulfato. Um aumento da pressão parcial de CO_2 resulta em uma mudança do campo de estabilidade da calcita para o campo de sulfato (Doner and Lynn, 1989).

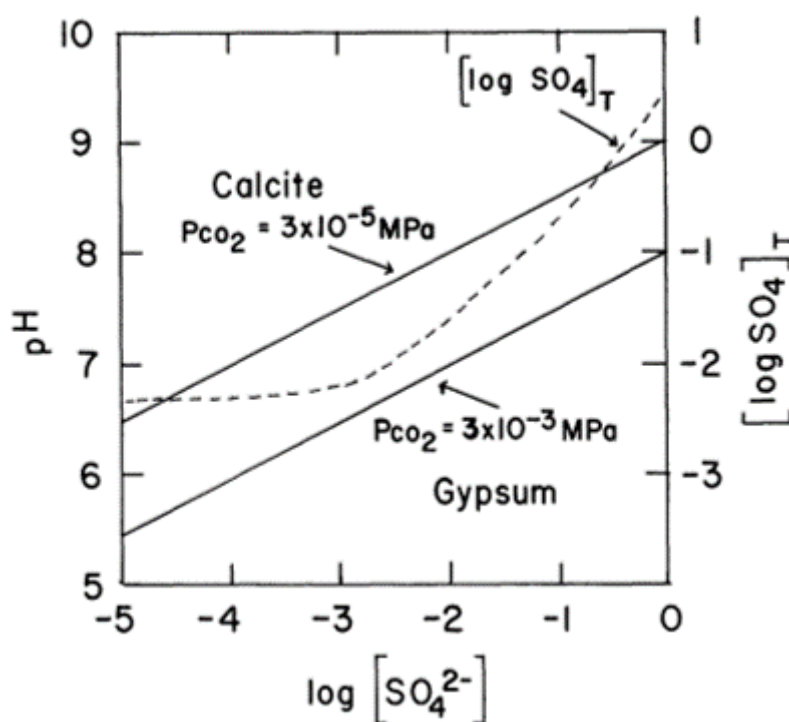


Figura 10. Diagramas de estabilidade de um sistema calcita-gesso a duas pressões parciais de CO_2 (linhas sólidas). A linha tracejada mostra a relação entre a concentração de íons sulfato ($\log [\text{SO}_4^{2-}]$) e a concentração de SO_4 total dissolvido ($[\log \text{SO}_4]_T$), assumindo o sulfato em fase sólida (Doner and Lynn, 1989).

Essas premissas podem indicar que a própria formação de eflorescências dificulta a precipitação, ou a estabilidade do carbonato. O relatório de Figueiredo (2022) ilustra que algumas amostras de eflorescências efervesce na presença de HCl e contém CO_2 suficiente para ser detectado nas análises isotópicas, indicando a presença de carbonatos nos materiais, embora não tenha sido detectado carbonato cristalino na difratometria de raios X. Essa informação evidencia que algumas amostras, assim como em condições do solo, possuem a formação concomitante de sulfatos e carbonatos. No entanto, a atividade de íons Ca , e o pH

das soluções não devem ser suficientes para favorecer a precipitação significativa de carbonatos de cálcio (Chong & Sheukholeslami, 2001).

Apesar disso, não se deve desconsiderar o potencial de mineralização de carbono na pilha de Capivari, devido a composição mineralógica abundante em silicatos com magnésio (olivina e augita) (Gadikota, 2021) que têm sido considerados a matéria-prima mais viável para captura e utilização/armazenamento de carbono por carbonatação mineral (Zevenhoven et al., 2019) A reação de limitação de velocidade dependerá das condições de temperatura, pressão parcial de gases, pH, força iônica, o tipo de fluidos reacionais e a área de superfície acessível (Gadikota et al., 2020). Estudos futuros precisam focar em pilhas com maior longevidade bem como metodologias com limites de detecção menores. Além disso, é preciso considerar o efeito da presença de plantas que aumentem a $p\text{CO}_2$ do sistema.

4.6 Conclusões

Os parâmetros da câmara de carbonatação são responsáveis pela dissolução de carbonatos primários nos anéis nos meses iniciais, principalmente pela concentração muito aumentada de $p\text{CO}_2$. Por ser um sistema fechado, após atingir o equilíbrio, os carbonatos, entre outras fases, são precipitados e aumentam a quantidade de C que foi observada nas análises elementares. Experimento com duração maior seria necessário para observar de maneira mais conclusiva o comportamento do C.

Referências

- Arvidson, R. E., Poulet, F., Morris, R. v., Bibring, J. P., Bell, J. F., Squyres, S. W., Christensen, P. R., Bellucci, G., Gondet, B., Ehlmann, B. L., Farrand, W. H., Fergason, R. L., Golombek, M., Griffes, J. L., Grotzinger, J., Guinness, E. A., Herkenhoff, K. E., Johnson, J. R., Klingelhöfer, G., ... Wolff, M. J. (2006). Nature and origin of the hematite-bearing plains of Terra Meridiani based on analyses of orbital and Mars Exploration rover data sets. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 111(E12). <https://doi.org/10.1029/2006JE002728>
- Buckley, A. N., & Woods, R. (1987). The surface oxidation of pyrite. *Applied Surface Science*, 27(4), 437–452. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(87\)90153-X](https://doi.org/10.1016/0169-4332(87)90153-X)
- Bussière, B., Aubertin, M., & Chapuis, R. P. (2011). The behavior of inclined covers used as oxygen barriers. *https://Doi.Org/10.1139/T03-001*, 40(3), 512–535. <https://doi.org/10.1139/T03-001>
- Chong, T. H., & Sheikholeslami, R. (2001). Thermodynamics and kinetics for mixed calcium carbonate and calcium sulfate precipitation. *Chemical Engineering Science*, 56(18), 5391–5400. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00237-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00237-8)

- Doner, H. E., & Lynn, W. C. (2018). Carbonate, Halide, Sulfate, and Sulfide Minerals. *Minerals in Soil Environments*, 279–330. <https://doi.org/10.2136/SSSABOOKSER1.2ED.C6>
- Fredlund, D. G., & Rahardjo, H. (1993). Soil Mechanics for Unsaturated Soils. *Soil Mechanics for Unsaturated Soils*. <https://doi.org/10.1002/9780470172759>
- Gadikota, G. (2021). Carbon mineralization pathways for carbon capture, storage and utilization. *Communications Chemistry* 2021 4:1, 4(1), 1–5. <https://doi.org/10.1038/s42004-021-00461-x>
- Gadikota, G., Matter, J., Kelemen, P., Brady, P. v., & Park, A. H. A. (2020). Elucidating the differences in the carbon mineralization behaviors of calcium and magnesium bearing alumino-silicates and magnesium silicates for CO₂ storage. *Fuel*, 277, 117900. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2020.117900>
- Grant, W. H. (1969). Abrasion pH, an index of chemical weathering. *Clays and Clay Minerals*, 17(3), 151–155. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1969.0170303/METRICS>
- Gras, A., Beaudoin, G., Molson, J., Plante, B., Bussière, B., Lemieux, J. M., & Dupont, P. P. (2017). Isotopic evidence of passive mineral carbonation in mine wastes from the Dumont Nickel Project (Abitibi, Quebec). *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 60, 10–23. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.03.002>
- Hartmann, J., West, A. J., Renforth, P., Köhler, P., de La Rocha, C. L., Wolf-Gladrow, D. A., Dürr, H. H., & Scheffran, J. (2013). Enhanced chemical weathering as a geoengineering strategy to reduce atmospheric carbon dioxide, supply nutrients, and mitigate ocean acidification. *Reviews of Geophysics*, 51(2), 113–149. <https://doi.org/10.1002/ROG.20004>
- Kim, H., & Benson, C. H. (2004). Contributions of advective and diffusive oxygen transport through multilayer composite caps over mine waste. *Journal of Contaminant Hydrology*, 71(1–4), 193–218. <https://doi.org/10.1016/J.JCONHYD.2003.10.001>
- Lechat, K., Lemieux, J. M., Molson, J., Beaudoin, G., & Hébert, R. (2016). Field evidence of CO₂ sequestration by mineral carbonation in ultramafic milling wastes, Thetford Mines, Canada. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 47, 110–121. <https://doi.org/10.1016/J.IJGGC.2016.01.036>
- Lefebvre, R., Hockley, D., Smolensky, J., & Lamontagne, A. (2001). Multiphase transfer processes in waste rock piles producing acid mine drainage. 2. Applications of numerical simulation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 52(1–4), 165–186. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(01\)00157-7](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(01)00157-7)
- Mbonimpa, M., Aubertin, M., Aachib, M., & Bussière, B. (2011). Diffusion and consumption of oxygen in unsaturated cover materials. <https://doi.org/10.1139/T03-040>, 40(5), 916–932. <https://doi.org/10.1139/T03-040>
- Mitchell, C. J., Mitchell, P., & Pascoe, R. D. (2008). *Quarry fines minimisation QUARRY FINES MINIMISATION: CAN WE REALLY HAVE 10MM AGGREGATE WITH NO FINES?* www.qoodquarry.com
- Nichol, C., Smith, L., & Beckie, R. (2005). Field-scale experiments of unsaturated flow and solute transport in a heterogeneous porous medium. *Water Resources Research*, 41(5), 1–11. <https://doi.org/10.1029/2004WR003035>
- Nogues, J. P., Fitts, J. P., Celia, M. A., & Peters, C. A. (2013). Permeability evolution due to dissolution and precipitation of carbonates using reactive transport modeling in pore networks. *Water Resources Research*, 49(9), 6006–6021. <https://doi.org/10.1002/wrcr.20486>
- Park, A. H. A., Jadhav, R., & Fan, L. S. (2003). CO₂ Mineral Sequestration: Chemically Enhanced Aqueous Carbonation of Serpentine. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 81(3–4), 885–890. <https://doi.org/10.1002/CJCE.5450810373>

- Ramos, C. G., Hower, J. C., Blanco, E., Oliveira, M. L. S., & Theodoro, S. H. (2022). Possibilities of using silicate rock powder: An overview. *Geoscience Frontiers*, *13*(1). <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2021.101185>
- Williamson, M. A., & Rimstidt, J. D. (1994). The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *58*(24), 5443–5454. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90241-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90241-0)
- Wilson, S. A., Dipple, G. M., Power, I. M., Barker, S. L. L., Fallon, S. J., & Southam, G. (2011). Subarctic weathering of mineral wastes provides a sink for atmospheric CO₂. *Environmental Science and Technology*, *45*(18), 7727–7736. <https://doi.org/10.1021/es202112y>
- Wilson, S. A., Dipple, G. M., Power, I. M., Thom, J. M., Anderson, R. G., Raudsepp, M., Gabites, J. E., & Southam, G. (2009). Carbon Dioxide Fixation within Mine Wastes of Ultramafic-Hosted Ore Deposits: Examples from the Clinton Creek and Cassiar Chrysotile Deposits, Canada. In *Economic Geology*, *v* (Vol. 104).
- Zevehoven, R., Legendre, D., Said, A., & Järvinen, M. (2019). Carbon dioxide dissolution and ammonia losses in bubble columns for precipitated calcium carbonate (PCC) production. *Energy*, *175*, 1121–1129. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2019.03.112>

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos permitem conceituar o funcionamento da pilha em relação ao seu movimento de água e intemperismo (Figura 1). As chuvas sobre a pilha são particionadas entre o escoamento superficial e a infiltração. O escoamento superficial provoca erosionamento em voçorocas, transportando parte dos finos de britagem para posições mais baixas do relevo. A água de infiltração atravessa a pilha e encontra diferentes camadas que causam modificações nas propriedades hidráulicas, principalmente na percolação e retenção de água e escoam, nos dias subsequentes, pela base.

As práticas de armazenamento de finos de britagem criam condições distintas que alteram os controles de certos processos geoquímicos e mecanismos de transporte físico. Ou seja, os finos são colocados principalmente em pilhas altas, porosas, hidraulicamente insaturadas e, portanto, relativamente expostas às condições atmosféricas, que deixam o ambiente interno predominantemente oxidante, que é responsável em partes pela oxidação da pirita. A exposição do material geológico finamente moído, anteriormente enterrado, permite que a água se infiltre e percorra, podendo transferir solutos dissolvidos internamente e para o meio ambiente.

Uma fração da água de infiltração fica retida nos poros da pilha em obediência à capacidade de campo do sistema. Durante este período de residência deste volume de água, aparentemente insuficiente para produzir ambientes macroscópicos de redução, as fases minerais mais solúveis presentes nos finos de britagem iniciam sua dissolução. Pela proximidade com a atmosfera, e pela influência de poros de transmissão e armazenamento, que produzem fluxos de água mais rápidos, as camadas de superfície são mais contempladas com oxigênio (responsável pela dissolução de sulfetos) e por águas levemente acidificadas pela incorporação de CO_2 , formando o ácido carbônico que é responsável pela dissolução de carbonatos e silicatos (olivinas, plagioclásios).

A dissolução de minerais de carbonatos e silicatos consome prótons e introduz alcalinidade que compensa a acidez produzida pela oxidação do sulfeto (pirita). Além de consumir prótons, a dissolução introduz solutos adicionais ao lixiviado, incluindo Ca, Mg, Na e íons sulfatos (SO_4). Com a evaporação da água concentrada, uma vez que a transpiração é mínima ou ausente pela escassez de vegetação na pilha, os pequenos cristais de tenardita (NaSO_4) e gipsita (CaSO_4) começam a crescer. Este fenômeno é particularmente intenso nas bordas inferiores da pilha, que ocorre devido a sua menor capacidade de campo, garantindo o secamento mais rápido quando comparado às camadas superiores. Estas eflorescências são

efêmeras, sendo dissolvidas e carregadas na chuva seguinte. Como a formação dos cristais e sua dissolução são rápidas, é possível que na profundidade de 12 m, aconteça constantemente um rearranjo dos grãos, alterando as propriedades hidráulicas, como a condutividade por exemplo, e que os valores obtidos na curva de retenção representam este rearranjo interno no momento da coleta.

Baseado nos índices de intemperismo, o processo parece ser mínimo na perda das bases, haja vista que os índices de intemperismo não foram modificados significativamente, salvo o pH de abrasão, ainda assim errático. O balanço geoquímico demonstrou movimentações importantes de íons.

A ausência de vegetação limita a ação microbiana, pela escassez de fotossintatos que possam servir de fonte de energia ao desenvolvimento de um microbioma mais ativo. Ainda assim, microrganismos quimiolitotróficos devem colonizar a pilha e seria muito interessante identificar e estudar seu metabolismo, face ao potencial que apresentam como catalisadores da alteração mineral e sua aplicação, por exemplo, no intemperismo acelerado e captura de carbono.

Mecanismos de captura de carbono pela pilha estariam associados ao crescimento de vegetação pela captura fotossintética, embora efêmera, de carbono atmosférico; pela precipitação de fases carbonáticas e pela drenagem profunda de ânions bicarbonato. No caso da pilha estudada, a captura fotossintética, quando existente, é irrelevante devido à sua raridade de ocorrência. A precipitação de carbonatos também não foi identificada, sendo as eflorescências de natureza sulfatada. Quanto à drenagem profunda de bicarbonatos, não houve medição relacionada.

Por fim, conclui-se que as propriedades físicas e hidrológicas da pilha de finos de britagem (tamanho das partículas, tempo de retenção, condutividade hidráulica) têm um forte impacto na interação geoquímica água-rocha e, portanto, na ocorrência de minerais secundários. Apesar de incipiente, reações de intemperismo ocorrem e formam minerais secundários que geralmente ocorrem como bordas distintas ou revestimentos em partículas. Porém, sua identificação, e muito menos a quantificação, continua sendo um desafio.

Para estudos futuros, deve-se levar em consideração o tamanho do grão dos minerais primários, pois esta propriedade está inversamente correlacionada com a reatividade e, portanto, espera-se que materiais finamente triturados sejam mais reativos em termos de oxidação de sulfetos e dissolução de carbonatos do que fragmentos mais grossos de rocha. Por outro lado, espaços porosos maiores e insaturação de estéril podem resultar em uma maior entrada de oxigênio, umedecimento periódico e secagem de superfícies minerais, o que pode

aumentar a reatividade. A natureza da água que interage com os finos também afeta a reatividade, a água meteórica rica em oxigênio e levemente ácida interagindo com finos moídos encontrará a superfície de minerais recém-quebrados. Portanto, introduzir organismos seria uma forma de potencializar o intemperismo através da liberação de ácidos pelas raízes de plantas.

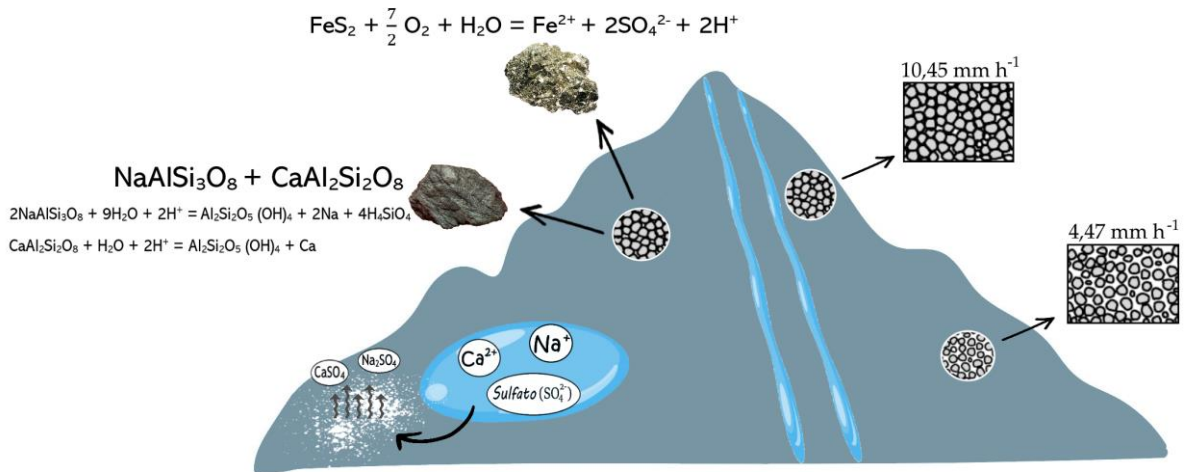


Figura 1. Modelo esquemático do funcionamento hidráulico e principais reações químicas envolvidas nos finos de britagem em Capivari-SP.

APÊNDICES

APÊNDICE A.

Valores obtidos pela análise de fluorescência de raios x.

Trincheira 1	T1-5	T1-10	T1-20	T1-30	T1-40	T1-50	T1-60	T1-70	T1-80	T1-90	T1-100
%											
SiO ₂	49,73	49,19	51,85	49,29	51,53	49,33	50,48	48,85	50,18	50,25	49,89
TiO ₂	3,544	4,092	2,793	4,367	3,157	3,703	3,138	3,514	3,584	3,169	3,638
Al ₂ O ₃	13,06	14,37	11,67	11,48	11,61	12,54	12,49	12,60	12,73	12,58	12,77
Fe ₂ O ₃	15,58	14,61	17,02	18,69	16,39	16,50	15,78	15,79	16,20	15,70	16,18
MnO	0,217	0,20	0,261	0,263	0,253	0,23	0,224	0,22	0,229	0,228	0,230
MgO	4,86	3,96	2,62	3,87	2,57	4,36	3,89	5,16	3,48	2,65	3,26
CaO	9,04	9,18	6,98	7,80	6,60	7,99	7,66	8,65	7,68	7,08	7,61
Na ₂ O	2,62	2,73	2,80	2,59	2,79	2,64	2,67	2,49	2,78	2,89	2,80
K ₂ O	1,29	1,18	2,05	1,56	2,06	1,48	1,67	1,28	1,61	1,82	1,66
P ₂ O ₅	0,480	0,420	1,259	0,593	0,891	0,642	0,744	0,498	0,765	0,940	0,815
Loi	0,22	0,18	0,44	0,00	0,54	0,81	0,86	0,62	0,95	0,24	0,84
Trincheira 2	T1-5	T1-10	T1-20	T1-30	T1-40	T1-50	T1-60	T1-70	T1-80	T1-90	T1-100
SiO ₂	48,39	47,98	48,04	48,59	50,68	47,51	49,07	49,71	50,75	50,21	47,85
TiO ₂	4,561	4,694	4,724	4,455	3,586	4,907	4,078	3,948	3,356	3,506	4,709
Al ₂ O ₃	12,95	12,99	12,90	12,95	12,79	12,54	13,17	12,69	12,44	12,65	12,68
Fe ₂ O ₃	16,70	16,75	16,88	16,46	16,29	17,21	16,03	16,43	16,39	16,19	17,07
MnO	0,231	0,232	0,236	0,229	0,235	0,239	0,221	0,234	0,237	0,228	0,233

MgO	3,64	3,80	3,76	3,66	3,05	4,19	3,78	3,39	2,86	3,92	4,57
CaO	8,27	8,45	8,39	8,25	7,45	8,51	8,17	7,73	7,03	7,74	8,72
Na2O	2,63	2,64	2,59	2,86	2,95	2,57	2,69	2,79	2,90	2,84	2,60
K2O	1,38	1,32	1,33	1,39	1,75	1,26	1,44	1,58	1,85	1,63	1,24
P2O5	0,567	0,53	0,539	0,56	0,95	0,519	0,604	0,655	0,832	0,672	0,491
Loi	0,64	0,59	0,62	0,94	0,84	0,34	0,64	0,74	1,17	0,61	0,34
Trincheira 3	T1-5	T1-10	T1-20	T1-30	T1-40	T1-50	T1-60	T1-70	T1-80	T1-90	T1-100
SiO2	47,77	47,94	47,79	47,49	48,6	47,43	47,29	47,27	47,34	47,4	46,81
TiO2	4,818	4,571	4,647	4,563	4,444	4,991	4,987	4,909	4,924	4,880	4,863
Al2O3	12,66	12,52	12,51	12,60	12,67	12,91	12,92	12,81	12,85	12,84	12,68
Fe2O3	17,41	17,08	17,28	16,91	16,82	16,91	16,86	16,9	16,92	16,9	16,65
MnO	0,235	0,233	0,233	0,228	0,232	0,234	0,231	0,231	0,231	0,232	0,229
MgO	4,64	4,27	4,61	4,67	4,19	4,14	4,15	4,27	4,29	4,39	4,30
CaO	8,72	8,41	8,58	8,56	8,38	8,79	8,78	8,73	8,72	8,85	8,69
Na2O	2,48	2,57	2,74	3,29	2,94	2,99	2,97	2,79	2,80	2,47	2,42
K2O	1,23	1,32	1,26	1,26	1,38	1,20	1,21	1,2	1,21	1,18	1,17
P2O5	0,497	0,544	0,520	0,504	0,558	0,459	0,455	0,470	0,470	0,470	0,464
Loi	0,24	0,21	0,33	0,28	0,48	0,60	0,80	0,38	0,48	0,47	0,44
Trincheira 4	T1-5	T1-10	T1-20	T1-30	T1-40	T1-50	T1-60	T1-70	T1-80	T1-90	T1-100
SiO2	47,17	47,49	48,16	48,25	48,58	47,66	47,85	47,71	47,83	47,89	48,05
TiO2	4,982	4,720	4,649	4,580	4,645	4,767	4,703	4,556	4,616	4,470	4,423
Al2O3	12,87	12,64	12,77	12,8	12,91	12,83	12,81	12,77	12,85	12,76	12,81

Fe ₂ O ₃	16,91	16,97	16,93	16,82	17,06	16,75	16,73	16,6	16,55	16,58	16,39
MnO	0,232	0,23	0,234	0,233	0,237	0,23	0,231	0,229	0,229	0,229	0,228
MgO	4,27	4,44	3,76	3,65	3,77	4,22	4,33	4,28	4,33	4,30	4,14
CaO	8,82	8,57	8,20	8,12	8,27	8,64	8,76	8,65	8,70	8,62	8,54
Na ₂ O	2,48	2,49	2,63	2,62	2,64	2,49	2,47	2,50	2,50	2,49	2,57
K ₂ O	1,17	1,22	1,34	1,36	1,35	1,23	1,21	1,24	1,23	1,26	1,28
P ₂ O ₅	0,454	0,494	0,560	0,563	0,572	0,496	0,491	0,497	0,491	0,525	0,505
Loi	0,63	0,65	0,60	0,62	0,62	0,64	0,63	0,46	0,44	0,53	0,59

APÊNDICE B.

Dados volumétricos para a construção da curva de retenção de água.

(g cm³)	Amostras	Umidade volumetrica (g) potencial (-kPa)									
		0	1	3	6	10	33	100	500	1000	1500
1,50	1 m	0,47	0,41	0,39	0,34	0,25	0,11	0,07	0,04	0,03	0,04
1,54	1 m	0,47	0,41	0,40	0,33	0,25	0,11	0,08	0,04	0,04	0,03
1,41	1 m	0,47	0,41	0,39	0,28	0,21	0,10	0,07	0,03	0,04	0,04
1,43	1 m	0,41	0,34	0,33	0,29	0,24	0,11	0,07	0,04	0,04	0,04
1,40	1 m	0,40	0,35	0,33	0,27	0,21	0,10	0,06	0,07	0,06	0,06
1,45	1 m	0,48	0,43	0,42	0,29	0,20	0,10	0,09	0,06	0,05	0,04

1,57	3 m	0,44	0,38	0,37	0,32	0,24	0,10	0,07	0,06	0,06	0,06
1,46	3 m	0,41	0,35	0,34	0,30	0,24	0,10	0,07	0,05	0,05	0,05
1,53	3 m	0,45	0,38	0,37	0,32	0,24	0,10	0,09	0,06	0,05	0,04
1,62	3 m	0,46	0,40	0,37	0,32	0,24	0,11	0,09	0,05	0,04	0,03
1,52	3 m	0,39	0,35	0,33	0,29	0,23	0,11	0,07	0,05	0,05	0,05
1,52	3 m	0,41	0,37	0,35	0,30	0,24	0,10	0,06	0,06	0,05	0,04
1,50	5 m	0,44	0,38	0,37	0,32	0,24	0,11	0,06	0,05	0,05	0,04
1,40	5 m	0,45	0,39	0,37	0,28	0,21	0,11	0,07	0,04	0,04	0,04
1,59	5 m	0,43	0,39	0,37	0,33	0,25	0,11	0,07	0,09	0,08	0,07
1,51	5 m	0,46	0,39	0,37	0,32	0,24	0,11	0,07	0,05	0,05	0,04
1,47	5 m	0,46	0,40	0,39	0,30	0,23	0,10	0,06	0,05	0,05	0,04
1,52	5 m	0,46	0,40	0,38	0,32	0,27	0,12	0,07	0,05	0,05	0,04
1,40	12 m	0,42	0,35	0,33	0,26	0,21	0,12	0,08	0,05	0,04	0,04
1,46	12 m	0,42	0,37	0,36	0,27	0,21	0,11	0,08	0,05	0,04	0,04
1,50	12 m	0,42	0,36	0,34	0,27	0,21	0,12	0,08	0,04	0,03	0,03
1,51	12 m	0,39	0,35	0,34	0,26	0,21	0,14	0,09	0,04	0,03	0,03
1,51	12 m	0,43	0,37	0,36	0,26	0,21	0,13	0,09	0,04	0,03	0,03
1,48	12 m	0,45	0,40	0,38	0,25	0,19	0,12	0,09	0,04	0,04	0,03