



VERIDIANA POLVANI CAMPANER

**DISPERSÃO GEOQUÍMICA ELEMENTAR E ISOTÓPICA NA ATMOSFERA E NO
SOLO EM ÁREA COM ATIVIDADE MINERÁRIA E TERMOELÉTRICA A CARVÃO**

**CAMPINAS
2013**



NÚMERO: 464/2013

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

VERIDIANA POLVANI CAMPANER

**DISPERSÃO GEOQUÍMICA ELEMENTAR E ISOTÓPICA NA ATMOSFERA E NO
SOLO EM ÁREA COM ATIVIDADE MINERÁRIA E TERMOELÉTRICA A CARVÃO**

ORIENTADOR: PROF. DR. WANILSON LUIZ SILVA

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de
Geociências da Universidade Estadual de
Campinas para obtenção do título de Doutora em
Ciências na área de Geologia e Recursos Naturais.

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL
DA TESE DEFENDIDA PELA ALUNA VERIDIANA POLVANI
CAMPANER E ORIENTADA PELO PROF. DR. WANILSON LUIZ SILVA**

CAMPINAS

2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
CÁSSIA RAQUEL DA SILVA – CRB8/5752 – BIBLIOTECA “CONRADO PASCHOALE” DO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
UNICAMP

C151d Campaner, Veridiana Polvani, 1981-
Dispersão geoquímica elementar e isotópica na
atmosfera e no solo em área com atividade minerária e
termoelétrica a carvão / Veridiana Polvani Campaner--
Campinas,SP.: [s.n.], 2013.

Orientador: Wanilson Luiz Silva.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Geociências.

1. Carvão. 2. Geoquímica. 3. Pedologia. 4.
Atmosfera. 5. Radioisótopos em geologia. I. Silva,
Wanilson Luiz, 1965-- II. Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Geociências. III. Título.

Informações para a Biblioteca Digital

Título em ingles: Geochemical dispersion of elements and radionuclides in the atmosphere and soil of an area with mining and coal-fired thermoelectric power plant activities.

Palavras-chaves em ingles:

Coal

Geochemistry

Pedology

Atmosphere

Radioisotopes in geology

Área de concentração: Geologia e Recursos Naturais

Titulação: Doutora em Ciências

Banca examinadora:

Wanilson Luiz Silva (Orientador)

Ana Maria Graciano Figueiredo

Jacinta Enzweiler

Ricardo Perobelli Borba

Willian Zamboni de Mello

Data da defesa: 15/02/2013

Programa de Pós-graduação em Geociências



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

AUTORA: Veridiana Polvani Campaner

“Dispersão geoquímica elementar e isotópica na atmosfera e no solo em área com
atividade mineraria e termoeleétrica a carvão”

ORIENTADOR: Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva

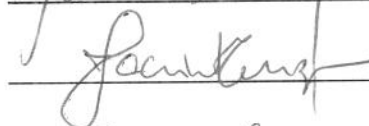
Aprovada em: 15 / 02/ 2013

EXAMINADORES:

Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva

 Presidente

Profa. Dra. Jacinta Enzweiler



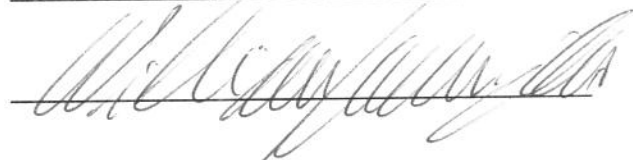
Profa. Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo



Prof. Dr. Ricardo Perobelli Borba



Prof. Dr. William Zamboni de Mello



Campinas, 15 de fevereiro de 2013

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Wanilson Luiz Silva, meu mentor acadêmico. Nos trabalhos de Mestrado e Doutorado pude contar sempre com a sua orientação. A minha admiração profissional pelo Professor Wanilson terei como uma meta profissional.

Agradeço ao Conselho Nacional de Iniciação Científica – CNPq, a bolsa de doutorado concedida e o suporte financeiro da taxa de bancada. A taxa de bancada foi destinada exclusivamente para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço à Maria Luiza Godoy as primeiras informações sobre a amostragem de material particulado atmosférico, um tema que até o momento era extremamente novo na minha formação acadêmica.

Agradeço ao Professor Paulo Artaxo, do Instituto de Física da USP, e à Ana Lucia Loureiro, técnica do Laboratório do Instituto de Física, o repasse de toda a experiência sobre a amostragem de material particulado atmosférico.

À Companhia Carbonífera do Cambuí Ltda., a concessão pela terceira vez do desenvolvimento da minha pesquisa acadêmica nos intermédios da empresa. Este trabalho contou com o apoio especial do Edgar Camargo, José Carlos Machado, Anderson Luis Weiss, Valdeci Lourenço de Paula e Silvério Anísio Macedo.

Este trabalho também contou com o suporte logístico dos moradores do município de Figueira quanto ao fornecimento de energia elétrica para os amostradores de material particulado atmosférico. Foi prazeroso trabalhar em uma região onde as pessoas estão abertas ao diálogo e dispostas a ajudar.

À Professora Jacinta Enzweiler, a contribuição no conhecimento da parte analítica de material particulado atmosférico. A estrutura do Laboratório de Geoquímica, do Instituto de Geociências da UNICAMP, foi um apoio essencial tanto nas etapas de preparação do campo quanto no tratamento das amostras.

Agradeço à Margareth Sugano Navarro, Técnica do Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da UNICAMP, a execução de um método analítico para material particulado atmosférico na rotina do laboratório. Foi um período de intensa dedicação à pesquisa e testes para definir um método com qualidade analítica satisfatória.

À Erica Martini Tonetto, Técnica do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Geociências da UNICAMP, agradeço as análises de microscopia eletrônica de varredora (MEV) nos particulados atmosféricos.

Ao Saulo P. de Paula Ribeiro, aluno de graduação em Geologia do Instituto de Geociências da UNICAMP, agradeço a disposição em ajudar na preparação de 83 amostras de solo para análise química.

Agradeço à Gisele Witt, aluna da pós-graduação em Geociências do Instituto de Geociências da UNICAMP, a determinação da granulometria nas 83 amostras de solo no Laboratório de Geoquímica Ambiental, do Instituto de Geociências da UNICAMP.

Agradeço à banca examinadora da qualificação deste trabalho, a Professora Jacinta Enzweiler (IG/UNICAMP), Professor William Zamboni (IQ/UFF) e o Professor Francisco Ladeira (IG/UNICAMP), a contribuição acadêmica para finalização deste trabalho.

Ao Professor Sambasiva R. Patchineelam e ao Christian J. Sanders, do Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense, e ao Joseph M. Smoak, *University of South Florida, Environmental Science*, agradeço as revisões do capítulo III desta tese.

Agradeço à Valdirene Pinotti, Secretária da Pós-Graduação do Instituto de Geociências da UNICAMP, uma profissional exemplar e uma amiga querida.

Aos meus numerosos amigos de Pós-Graduação, um forte agradecimento. Todos os amigos tiveram participação especial em algum momento destes seis anos de Pós-Graduação no Instituto de Geociências da UNICAMP.

Por fim, mas nunca com menor importância, agradeço aos meus pais Vera e Ezequiel que com simplicidade e humildade priorizaram a todo o momento meus estudos e formação profissional.

SÚMULA CURRICULAR

VERIDIANA POLVANI CAMPANER, brasileira, nasceu na cidade de Rolândia, Estado do Paraná, no ano de 1981. Em 2005 concluiu o Curso de Graduação em Geografia, título em Bacharelado e Licenciatura, pela Universidade Estadual de Londrina. Durante a graduação foi contemplada com Bolsa de Iniciação Científica do Programa Institucional – P.I.B.I.C./CNPq/UEL, desenvolvendo atividades relativas à pesquisa intitulada “Interações do meio ambiente (anomalias hidrogeoquímicas) com a saúde humana e animal na região norte do Estado do Paraná”. Para obtenção do título de Bacharelado em Geografia, apresentou a monografia intitulada “O carvão do município de Figueira/PR: da mineração à utilização”.

Em 2008 concluiu o Curso de Mestrado em Geociências, Área de Geologia e Recursos Naturais, pela Universidade Estadual de Campinas. Para a obtenção do título de Mestre em Geociências, apresentou a dissertação intitulada “Geoquímica de drenagens ácidas de mina em atividades carboníferas, município de Figueira (PR)”. As publicações acadêmicas relevantes são:

Campaner V.P. Spoladore A. 2007. O carvão do município de Figueira/PR: da mineração à utilização. *In: Estudos do complexo carboelétrico de Figueira*. Ed. Cubo Multimídia, São Paulo, CD-ROM, ISBN: 978-85-60064-03-8, pp.: 1–80.

Campaner V.P., Luiz-Silva W. 2009. Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão, Sul do Brasil. *Quim. Nova*, 32:146–152.

Campaner V.P., Luiz-Silva W. 2010. Investigação dos parâmetros físico-químicos decorrentes da adição de CaO em sistema de tratamento de drenagem ácida de mina de carvão. *In: CBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 45º, Anais*.

Campaner V.P., Luiz-Silva W. 2011. Geoquímica de As, Hg, Ni, Pb, U e Zn em perfis de solos ácidos em área de mineração de carvão, Sul do Brasil. *In: CBGq, Congresso Brasileiro de Geoquímica, XIII, Anais*.

Campaner V.P., Luiz-Silva W. 2012. Variabilidade geoquímica natural e antrópica em solos de área com atividades carboníferas, sul do Brasil. *In: CBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 46º, Anais*.

Campaner V.P., Luiz-Silva W., Machado W. 2013. Geochemistry of acid mine drainage from a coal mining area and processes controlling metal attenuation in stream waters, Southern Brazil. *An. Acad. Bras. Ciênc.* No prelo.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**DISPERSÃO GEOQUÍMICA ELEMENTAR E ISOTÓPICA NA ATMOSFERA E NO
SOLO EM ÁREA COM ATIVIDADE MINERÁRIA E TERMOELÉTRICA A CARVÃO**

RESUMO

Tese de Doutorado

Veridiana Polvani Campaner

A identificação de anomalias antrópicas de elementos no solo e na atmosfera necessita do discernimento de possíveis mistura e dispersão de fontes antrópica e natural. Em área com atividade minerária e termoeleétrica a carvão, no município de Figueira (PR), foi investigada a distribuição multielementar (e.g. As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, U, Zn e radionuclídeos) em carvão, cinzas, rochas, solo e no material particulado atmosférico (partículas fina e grossa). Nos perfis de solo e no solo de superfície, a influência do carvão e cinzas resultou em assinaturas geoquímicas As/Zr, Cd/Zr, Hg/Zr, Mo/Zr, Pb/Zr, Sb/Zr, U/Zr e Zn/Zr elevadas, devido à mistura destas razões de origem natural no solo com aquelas do carvão e das cinzas. Os diques de diabásio regionais apresentaram assinaturas geoquímicas Co/Zr, Cr/Zr, Cu/Zr, Ni/Zr e Sc/Zr na configuração da paisagem pedológica da área de estudo, onde a maior influência foi de rochas sedimentares. A intensidade das anomalias antrópicas no solo de superfície foi maior para As, Cd e Mo, seguidos por Hg, Zn, Pb, Sb e U (ordem decrescente de intensidade). Estas anomalias mostraram uma distribuição espacial no solo de superfície condizente com a direção predominante dos ventos na área, e sugerem que eventos de deposição atmosférica por longo período devem ter sido a principal fonte destes elementos no solo. No material particulado atmosférico, observou-se o enriquecimento dos mesmos elementos associados ao carvão e às cinzas. Entretanto, uma mistura de fontes natural (considerada por meio da avaliação das amostras de solo da base dos perfis) e antrópica (carvão e cinzas) foi revelada por assinaturas geoquímicas As/Mo. O carvão e as cinzas de Figueira (PR) apresentaram assinaturas As/Mo iguais a $15,2 \pm 4,25$ e $15,9 \pm 2,42$, respectivamente. Estas assinaturas foram diferentes daquela encontrada no solo ($As/Mo = 8,49 \pm 3,13$) e levemente contrastantes com a razão As/Mo dos materiais particulados atmosféricos fino e grosso (média igual a 11,4). Como resultado, o modelo As/Mo da área de estudo quantificou a contribuição do carvão e das cinzas em 41% e do solo em 59% na atmosfera. O carvão e as cinzas de Figueira (PR) apresentaram elevadas concentrações de ^{238}U , ^{226}Ra e ^{210}Pb , especialmente. Dentre estes radionuclídeos, o ^{210}Pb destacou-se por apresentar maior distribuição espacial no solo em função de suas atividades e condições de desequilíbrio com o ^{226}Ra ($^{210}Pb/^{226}Ra$), avaliadas tanto nos perfis de solo quanto no solo de superfície. No material particulado atmosférico, as condições de desequilíbrio $^{210}Pb/^{226}Ra$ foram mais intensas nas proximidades da usina termoeleétrica. Isso indica que o ^{210}Pb deve ter tido uma fonte adicional na atmosfera por meio da emissão do gás ^{222}Rn proveniente, particularmente, da queima do carvão na termoeleétrica. Neste estudo a investigação holística de elementos químicos e radionuclídeos em área com atividade minerária contribuiu para uma avaliação mais consistente da influência antrópica no solo e na atmosfera.

Palavras chaves: carvão mineral, assinaturas geoquímicas, solo, atmosfera, radionuclídeos



UNIVERSITY OF CAMPINAS
INSTITUTE OF GEOSCIENCES

**GEOCHEMICAL DISPERSION OF ELEMENTS AND RADIONUCLIDES IN THE
ATMOSPHERE AND SOIL OF AN AREA WITH MINING AND COAL-FIRED
THERMOELECTRIC POWER PLANT ACTIVITIES**

ABSTRACT

Doctorate Thesis

Veridiana Polvani Campaner

The identification of elemental anomalies in soil and atmosphere caused by human activities is necessarily preceded by the identification of possible mixtures and dispersion of anthropic and natural sources. An area affected by mining and coal-fired thermoelectric power plant activities in the Figueira municipality (Paraná, Brazil) was investigated for multi-elemental distribution (*e.g.* As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, U, Zn, and radionuclides) in coal, ashes, rocks, soil, and in the atmospheric (fine- and coarse-grained) particulate material. In soil profiles and in the superficial soil, the influence of coal and ashes resulted in high As/Zr, Cd/Zr, Hg/Zr, Mo/Zr, Pb/Zr, Sb/Zr, U/Zr, and Zn/Zr geochemical signatures, due to the mixture of natural ratios of such elements found in soil with the ratios found in coal and ashes. As for natural ratios, the diabase dikes contributed with Co/Zr, Cr/Zr, Cu/Zr, Ni/Zr, and Sc/Zr geochemical signatures to the configuration of the pedological landscape of the study area, where the major influence comes from sedimentary rocks. The anthropic anomalies in superficial soil were, in descending order, higher for As, Cd, and Mo, followed by Hg, Zn, Pb, Sb, and U. The spatial distribution of these anomalies in the superficial soil were consistent with the predominant wind directions and suggests that long-term atmospheric deposition must have been the main source for these elements in the soil. The atmospheric particulate material is enriched in the elements associated with coal and ashes in soil. However, a mixture of natural sources (assessed by means of soil samples from the base of the soil sections) and anthropic sources (coal and ashes) was revealed by As/Mo ratios. The coal and ashes from Figueira yielded, respectively, As/Mo signatures of 15.2 ± 4.25 and 15.9 ± 2.42 . These signatures differ from that obtained for soil ($\text{As/Mo} = 8.49 \pm 3.13$), and slightly differ from the As/Mo value obtained for atmospheric particulate material (average $\text{As/Mo} = 11.4$). As a result, the As/Mo model for the study area helped quantify the contributions from coal and ashes (41%) and soil (59%) to the atmosphere. Coal and ashes from Figueira have high ^{238}U , ^{226}Ra , and ^{210}Pb activities. The largest spatial distribution in soil corresponds to ^{210}Pb , because of its chemical activities and disequilibrium with ^{226}Ra ($^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$), observed both in the soil profiles and in the superficial soil. In the atmospheric particulate material, the $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ disequilibrium is more intense close to the coal-fired thermoelectric power plant. This indicates that an additional source for ^{210}Pb in the atmosphere was the emanation of gas ^{222}Rn resulting from the burning of coal in the plant. The holistic investigation carried out in this study involving chemical elements and radionuclides in an area affected by mining activities contributed for a more consistent evaluation of the anthropic influence in soil and atmosphere.

Keywords: coal, geochemical signatures, soil, atmosphere, radionuclides

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO.....	1
INTRODUÇÃO.....	3
OBJETIVOS.....	11
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	13
 CAPÍTULO I. Influências Natural e Antrópica sobre a Distribuição de Metais e As em Solos Provenientes de Rochas Sedimentares e de Diques de Diabásio em Área com Atividades Carboníferas, Sul do Brasil	
1. INTRODUÇÃO.....	17
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
2.1. ÁREA DE ESTUDO.....	19
2.2. AMOSTRAGEM E TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	22
2.2.1. CARVÃO E CINZAS LEVES.....	22
2.2.2. ROCHAS.....	22
2.2.3. SOLO – CTC, MATÉRIA ORGÂNICA E GRANULOMETRIA.....	23
2.2.4. ANÁLISES QUÍMICAS TOTAIS.....	24
2.3. TRATAMENTO DOS DADOS.....	25
3. RESULTADOS.....	27
3.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO CARVÃO E CINZAS LEVES.....	27
3.2. GEOQUÍMICA DE ROCHAS SILICICLÁSTICAS, CARBONÁTICAS E DIABÁSIOS.....	29
3.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E GEOQUÍMICA DE SOLOS.....	33
4. DISCUSSÃO.....	35

4.1. ANOMALIAS E ORIGEM DE ELEMENTOS QUÍMICOS NO SOLO.....	35
5. CONCLUSÕES.....	45
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47

CAPÍTULO II. Assinaturas Elementares em Material Particulado Atmosférico do Entorno de Área Carbonífera no Sul do Brasil

1. INTRODUÇÃO.....	51
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
2.1. ÁREA DE ESTUDO.....	53
2.1.1. DADOS CLIMÁTICOS.....	55
2.2. AMOSTRAGEM E TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	56
2.2.1. CARVÃO E CINZAS LEVES.....	56
2.2.1.1. ANÁLISES QUÍMICAS.....	56
2.2.2. MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO.....	57
2.2.2.1. ANÁLISE QUÍMICA.....	60
2.3. TRATAMENTO DOS DADOS.....	62
3. RESULTADOS.....	63
3.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO CARVÃO E DAS CINZAS.....	63
3.2. MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO.....	65
3.2.1. AVALIAÇÃO DOS ELEMENTOS NOS BRANCOS ANALÍTICOS E NAS AMOSTRAS DE MP.....	65
3.2.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA.....	67
3.2.3. CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR.....	68
4. DISCUSSÃO.....	71
4.1. IDENTIFICAÇÃO DE FONTES.....	71

4.1.1. ASSINATURA ELEMENTAR.....	71
4.1.2. PADRÕES GEOQUÍMICOS DE ELEMENTOS TERRAS RARAS.....	74
5. CONCLUSÕES.....	77
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79

CAPÍTULO III. Radionuclide Disequilibrium as an Environmental Impact Indicator in an Area of Coal Mining and Coal-fired Power Plant Activity in Southern Brazil

1. INTRODUCTION.....	83
2. MATERIALS AND METHODS.....	85
2.1. STUDY AREA.....	85
2.2. SAMPLING AND ANALYTICAL TECHNIQUES.....	87
2.2.1. COAL, ASH AND SOIL SAMPLING.....	87
2.2.2. SAMPLING OF THE ATMOSPHERIC PARTICULATE MATTER.....	88
2.2.3. GAMMA-RAY SPECTROMETRY.....	89
3. RESULTS AND DISCUSSION.....	91
3.1. RADIONUCLIDES IN COAL AND FLY ASH.....	91
3.2. DISEQUILIBRIUM OF RADIONUCLIDES IN SOILS.....	93
3.3. POTENTIAL OF THE ATMOSPHERIC INPUT OF ^{226}Ra , ^{210}Pb AND ^{40}K	97
4. CONCLUSIONS.....	99
5. REFERENCES.....	101
CONCLUSÕES FINAIS.....	103
ANEXOS.....	105

APRESENTAÇÃO

Este documento está estruturado em uma parte introdutória sobre a problemática abordada na tese de doutorado, seguida pelos objetivos do trabalho e três capítulos temáticos. Os capítulos constituem subtemas associados às matrizes ambientais (carvão mineral, cinzas, rochas, solo e material particulado atmosférico) investigadas quanto às análises químicas elementares e de radioisótopos, sendo todos interligados a fim de atingir os objetivos da tese. Por último, seguem as considerações finais da tese de doutorado.

O Capítulo I, intitulado **“Influências Natural e Antrópica sobre a Distribuição de Metais e As em Solos Provenientes de Rochas Sedimentares e de Diques de Diabásio em Área com Atividades Carboníferas, Sul do Brasil”**, trata do conhecimento da distribuição de elementos químicos em rochas e solos regionais, bem como do carvão (e cinzas de sua combustão em termoelétrica) como fonte potencial de elementos para o solo. Aborda a distinção entre fontes natural e antrópica (carvão e cinzas) no solo por meio de assinaturas geoquímicas.

O Capítulo II, intitulado **“Assinaturas Elementares em Material Particulado Atmosférico do Entorno de Área Carbonífera no Sul do Brasil”**, apresenta a caracterização química elementar do material particulado atmosférico (partículas finas e grossas) e uma assinatura geoquímica para carvão e cinzas de Figueira (PR) capaz de ser identificada na atmosfera.

O Capítulo III, intitulado **“Radionuclide Disequilibrium as an Environmental Impact Indicator in an Area of Coal Mining and Coal-fired Power Plant Activity in Southern Brazil”**, apresenta a caracterização regional de alguns radionuclídeos em solo, carvão, cinzas e material particulado atmosférico. Trabalha com o desequilíbrio de radionuclídeos para identificar processo de emissão e deposição atmosférica proveniente do carvão e das cinzas.

Todos os capítulos deste trabalho contemplam uma introdução com objetivos, materiais e métodos e descrição da área de estudo (segundo as demandas pertinentes a cada subtema), além dos resultados, discussão e conclusões. Esta estrutura visa facilitar futuras publicações, sendo o Capítulo III apresentado em inglês, como proposta de publicação internacional.

INTRODUÇÃO

O solo e a atmosfera constituem compartimentos ambientais de ciclagem e redistribuição de elementos químicos, e exercem um papel importante no entendimento das influências antrópicas no ciclo biogeoquímico de metais (Souza *et al.* 2006, Rodrigues *et al.* 2007). Os solos são sistemas biogeoquímicos abertos e compostos por fases sólidas, líquidas e gasosas, onde ocorrem trocas de matéria e energia com a atmosfera, biosfera e a hidrosfera (Sposito 2008). A atuação de processos intempéricos (físicos e químicos) na superfície de corpos rochosos resulta na formação dos solos e na consequente redistribuição de elementos químicos no ambiente terrestre superficial. Os solos são perfis constituídos por horizontes relacionados geneticamente e diferenciados em suas propriedades físicas, químicas e biológicas, com forte assinatura geoquímica ligada à rocha parental. Além do material rochoso parental, outros fatores também contribuem para a formação do solo, como o clima, a topografia, os microorganismos e o tempo de atuação dos processos pedogenéticos, podendo resultar em tipos de solos diferentes para um mesmo material de origem (Foth 1990). Embora os metais nos solos sejam provenientes da rocha parental, as fontes antrópicas representam mecanismos de incremento de metais. Como resultado, a composição química do solo deve representar uma mistura de componentes decorrentes de processos intempéricos e antrópicos (Prohić *et al.* 1997), e o discernimento de cada processo em particular constitui um desafio de uma investigação geoquímica.

A atmosfera é um sistema dinâmico e quimicamente complexo, com significativas interações com os oceanos e continentes. Embora, presente em uma pequena fração da massa da atmosfera terrestre, as partículas sólidas e líquidas são constituintes importantes. Estas partículas são denominadas de material particulado (MP) atmosférico e quando em suspensão gasosa são chamadas de aerossóis (Finlayson-Pitts & Pitts 1986). Incluídos entre os principais precursores da poluição atmosférica, os aerossóis participam de diversos fenômenos naturais, como a formação de nuvens e precipitações, o balanço radioativo da atmosfera, a visibilidade, as permutas entre o oceano e a troposfera, e as eventuais modificações na camada de ozônio (Alves 2005). Em adição, pelas características qualitativas e a importância quantitativa, essas partículas constituem um dos principais poluentes monitorados na qualidade do ar. O material particulado atmosférico pode apresentar diâmetro entre *ca.* 0,002 μm e 100 μm . As partículas com diâmetros de 0,002 μm a 10 μm apresentam maior período de residência na atmosfera, sendo de grande importância nos

processos químicos e físicos (Finlayson-Pitts & Pitts 1986). A primeira classificação para a distribuição do tamanho do material particulado foi proposta por Whitby (1973), na tentativa de relacionar o tamanho das partículas com os processos de formação. Em geral, as classificações para a distribuição do tamanho do material particulado têm assumido que o MP ocorre em agrupamento bimodal com tamanhos específicos e que diferem quanto à origem e propriedades físicas (Finlayson-Pitts & Pitts 1986). Entretanto, não há uma clara definição para a faixa da distribuição bimodal, e é comum a referência a partículas com diâmetro $\geq 2,5 \mu\text{m}$ como sendo a fração grossa de MP e com diâmetro $\leq 2,5 \mu\text{m}$ como a fração fina. As partículas finas estão presentes na atmosfera em maior número, mas constituem uma pequena porcentagem da massa total dos aerossóis devido ao seu tamanho. Esta fração resulta de conversões gás-partícula e da condensação de vapores quentes produzidos no processo de combustão em altas temperaturas. As partículas finas tendem a se acumular na atmosfera e a forma mais eficiente de serem removidas é via precipitação úmida (Spokes & Jickells 2002). Os componentes principais das partículas finas são sulfato, nitrato, carbono orgânico, carbono elementar (*black carbon*) e uma variedade de elementos-traço oriundos de processos de combustão. Por outro lado, as partículas grossas são geralmente provenientes de processos mecânicos (e.g. ressuspensão do solo e aerossol marinho), e apresentam elevada velocidade de sedimentação, sendo curto o tempo de residência na atmosfera. As partículas grossas são compostas por elementos abundantes na crosta terrestre (e.g. Al, Ca, Si, Sr e Ti) e/ou no oceano (e.g. Ba, Cl, Mg Na e SO_4^{2-}).

O conceito de elementos maiores, menores e traço tem como base a abundância média destes elementos na crosta terrestre. Os elementos maiores (e.g. Na, Mg, Al, Si, K, Ca e Fe) são aqueles cuja abundância média nos materiais crustais excede 1%. Os elementos menores (e.g. Ti, P, S e Mn) têm uma abundância média na faixa entre 1% e 0,1%, e por último, os elementos traço (e.g. Be, B, As, Mo, Pb e U) têm uma abundância menor que 0,1% (Licht 2001). Este conceito não tem sido bem definido na literatura para material particulado atmosférico, devido à complexidade destes materiais. Desta forma, no presente estudo, a ordem de grandeza para as concentrações dos elementos químicos na atmosfera foi considerada como proporcional àquela do solo (de acordo com o conceito de elementos maiores, menores e traço descrito acima), uma vez que as concentrações elementares foram investigadas nestes dois compartimentos naturais.

A quantificação da magnitude de emissão e deposição antrópica *versus* natural de metais é de difícil discriminação em avaliações ambientais (Panettiere *et al.* 2000). Vários métodos

estatísticos têm sido utilizados para identificar fontes emissoras de poluentes em material particulado na atmosfera (Godoy *et al.* 2005, Mamane *et al.* 2008). Estes métodos são baseados em balanço de massa e em análises multivariadas (e.g. análise de componentes principais e análise hierárquica de clusters). Porém, ambos os métodos dependem do conhecimento de elementos traçadores para as fontes de emissão. Elementos traçadores são aqueles provenientes da fonte poluidora ou natural, mensuráveis na matriz de interesse, emitidos constantemente e presentes nas partículas de transporte (Rahn & Lowenthal 1984). Razões elementares têm sido utilizadas como marcadores de fontes locais (Voutsas *et al.* 2000, Ölmez *et al.* 2004) e para estimar a origem de massa de ar (Cheng *et al.* 2000). Entretanto, os elementos traçadores podem estar presentes em diferentes fontes de emissão, sendo um desafio determinar a influência de uma fonte específica na complexa mistura atmosférica. A aplicação conjunta da geoquímica elementar e isotópica de determinados elementos químicos pode ser eficiente no discernimento de fontes.

Desde meados do século XX, os radioisótopos têm sido aplicados como traçadores de processos ambientais e geológicos (MacKenzie 2000). Os radionuclídeos são encontrados naturalmente na atmosfera, no solo e na água, onde a radioatividade natural ocorre comumente. Entretanto, esta radioatividade tende a variar devido ao contexto geológico e às mobilidades química e física do radionuclídeo, além da interferência antrópica (Froehlich 2009). Dentre os 340 nuclídeos encontrados na natureza, aproximadamente 80 são radioativos, os quais podem ser subdivididos em primordiais, aqueles existentes desde a formação da Terra, e os seus respectivos produtos do decaimento radioativo; cosmogênicos, produzidos por meio de interações com raios cósmicos; e artificiais, produzidos pelas atividades antrópicas. Os radionuclídeos primordiais ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th são os membros parentais de três séries de decaimento radioativo, até atingir isótopos estáveis do elemento Pb. Em um sistema geoquímico que permaneça fechado por ordem de tempo de 10^6 anos, as três séries de decaimento alcançam um estado secular de equilíbrio, no qual a atividade de todos os nuclídeos equivale a do membro parental. Entretanto, diferenças significativas na solubilidade dos membros das séries resultam em diferentes partições entre as fases sólidas e líquidas, quando ocorre a interação com a água. Os desequilíbrios, resultantes destas partições, têm sido extensivamente caracterizados e utilizados para investigar processos ambientais (MacKenzie 2000). As investigações ambientais por meio do decaimento radioativo natural têm contribuído para determinações da taxa de sedimentação em ambientes costeiros e

lagos, caracterização de variações de paleoclimas, tendências temporais de deposição atmosférica de poluentes, dentre outras.

Os produtos da série do ^{238}U são, particularmente, importantes para as investigações ambientais. O rádio-226 ($t_{1/2} = 1622$ anos) está presente em todos os tipos de rochas, com atividades variando entre 16 Bq kg^{-1} em rochas carbonáticas, e 48 Bq kg^{-1} em rochas ígneas (Rankama & Sahama 1950). O decaimento deste radionuclídeo gera o gás inerte ^{222}Rn ($t_{1/2} = 3,8$ dias) resulta em liberação de pequenas quantidades para a atmosfera por difusão. Algumas medições ao ar livre em diversos locais (Froehlich 2009) mostraram concentrações de ^{222}Rn entre 3 e 18 Bq m^{-3} . Os subsequentes produtos de longa vida, tais como ^{210}Pb ($t_{1/2} = 22,3$ anos), ^{210}Bi ($t_{1/2} = 5$ dias) e ^{210}Po ($t_{1/2} = 138$ dias), podem ocorrer naturalmente tanto nas rochas e nos solos quanto na atmosfera, devido à liberação de parte do gás ^{222}Rn para a atmosfera. Na atmosfera, as investigações de $^{210}\text{Bi}/^{210}\text{Pb}$ e $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ têm sido usadas para estimar o tempo médio de residência do material particulado (Papastefanou 2006). Além de aplicações para datações, a taxa de deposição atmosférica do ^{210}Pb na superfície terrestre pode ser usada como traçadora de processos erosivos de solos e de metais poluentes (Wasson *et al.* 1987, Cochran *et al.* 1998). Outro radionuclídeo com associação atmosférica é o ^7Be , o qual apresenta meia vida relativamente curta ($t_{1/2} = 53$ dias), ocorrência natural e origem cosmogênica. Por ter origem na atmosfera, o ^7Be é um indicador de fontes e processos de transporte atmosféricos (Sanders *et al.* 2011).

Atenção especial tem sido dada ao estudo da dispersão atmosférica de poluentes em todo o mundo. As cinzas provenientes da queima do carvão podem conter uma gama significativa de elementos químicos e oferecem um grande risco de dispersão atmosférica. As cinzas leves (partículas $< 10 \mu\text{m}$; Braga *et al.* 2004) apresentam maior chance de escapar dos filtros de retenção instalados em termoelétricas e atingir a atmosfera, comparadas com as cinzas pesadas (capturadas no fundo das caldeiras) (Bhanarkar *et al.* 2008). O carvão mineral é uma rocha formada em bacias sedimentares e em ambientes redutores especialmente durante o período Carbonífero (*ca.* 360 a 286 milhões de anos). Esta rocha é constituída por pelo menos 50% de material orgânico e a fração restante é de material inorgânico geralmente rico em sulfetos (Popovic *et al.* 2001). Dentre os sulfetos frequentemente encontrados em minérios de carvão estão a pirita (FeS_2), arsenopirita (FeAsS), calcopirita (CuFeS_2), calcocita (Cu_2S), esfalerita (ZnS) e galena (PbS), sendo o primeiro o mais comum (Cravotta & Trahan 1999). Os elementos-traço (constituem cerca de 1% do carvão; Dai *et al.* 2006) podem ocorrer associados tanto no material orgânico quanto no inorgânico, e cada

elemento apresenta uma afinidade dominante com as diferentes fases que compõem o carvão (Vassilev & Vassileva 1997). Na combustão do carvão, os elementos químicos são transferidos para as cinzas pesadas e cinzas leves ou podem ser volatilizados (Klein *et al.* 1975). Os níveis pelos quais os elementos são volatilizados no processo de combustão podem variar muito.

De acordo com os comportamentos de metais e metaloides durante a combustão do carvão e com as suas distribuições nas cinzas, Klein *et al.* (1975) propuseram uma classificação representada por três grandes grupos. O grupo I corresponde aos elementos que não volatilizam (e.g. Mn) mesmo em altas temperaturas de combustão (1200–1600 °C), fundindo-se e dando origem à matriz das cinzas leves e pesadas. No grupo II, os elementos são volatilizados durante a combustão e em parte condensam sobre a superfície das cinzas com o resfriamento subsequente dos gases (e.g. As, Cd, Pb, Sb). Os elementos volatilizados durante a combustão, mas que não condensam e são emitidos na forma de vapores (e.g. Hg), correspondem ao grupo III desta classificação. Desta forma, o carvão mineral representa uma fonte potencial de dispersão atmosférica de metais em grande escala, em virtude de sua utilização como matéria prima para a geração de energia elétrica. Além disso, a utilização do carvão também resulta em emissão de particulados durante as atividades de exploração, beneficiamento, transporte e deposição do minério e das cinzas por meio do tráfego intenso de caminhão (Triantafyllon 2003). Com base nas emissões atmosféricas de 1983 do oeste europeu, EUA, Canadá e da Rússia (antiga URSS), Nriagu & Pacyna (1988) estimaram as emissões globais de alguns elementos-traço para várias fontes. De acordo com estes autores, fontes antrópicas constituíram entre 40 e 80% do total das emissões anuais para os elementos avaliados, e a combustão do carvão para utilidade elétrica contribuiu com 2 a 6% das emissões de As; 2 a 3% das emissões de Cd; 14 a 17% das emissões de Cr; 9 a 17% das emissões de Hg e de 5 a 10% das emissões de Ni.

No Brasil, o consumo de carvão mineral é restrito às centrais termoeletricas (80% da produção nacional) e à indústria siderúrgica (majoritariamente importado) (Ministério de Minas e Energia – MME 2007). Com a necessidade de ampliar a oferta de eletricidade, a geração termoeletrica com base no carvão está sendo incrementada no país. Em 2002, a produção de energia termoeletrica a carvão foi de *ca.* cinco milhões MW h⁻¹ e estima-se em mais de 20 milhões de MW h⁻¹ em 2016, de acordo com o Plano Decenal de Expansão de Energia no Brasil (2007–2016; MME 2007). Como resultado, haverá um incremento no consumo de carvão para fins energéticos de *ca.* seis milhões t ano⁻¹ (2006) para 13,6 milhões de t ano⁻¹ em 2016 (MME 2007).

As reservas mais significativas do país são as camadas de carvão betuminoso do flanco leste da Bacia Sedimentar do Paraná (Formação Rio Bonito, Permiano Médio), onde se concentram atividades carboníferas.

No sul do país a literatura apresenta trabalhos sobre a caracterização química de cinzas e de carvão (Pires & Querol 2004, Kalkreuth *et al.* 2006), e a caracterização quanto a alguns núclídeos das séries radioativas do ^{235}U e ^{238}U em carvão e solos (Flues *et al.* 2002, Flues *et al.* 2007). Poucos trabalhos têm dado atenção aos solos sob influência de termoeletrica (Flues *et al.* 2003, Fungaro *et al.* 2004), enquanto alguns trabalhos de caracterização da precipitação úmida e do material particulado foram realizados no Rio Grande do Sul (Braga *et al.* 2004, Godoy *et al.* 2005).

Um dos exemplos de cenários brasileiros com atividades carboníferas é a região de Figueira, no Estado do Paraná. A exploração das reservas de carvão desta região (desde a década de 1940) tem ocorrido ao lado da geração termoeletrica com capacidade atual de 20 MW h^{-1} (Figueira I), com plano de expansão para 126 MW h^{-1} (Figueira II), segundo o Plano Decenal de Expansão de Energia no Brasil (2007–2016; MME 2007). O carvão desta região apresenta 28,7% de cinzas (Depoi *et al.* 2008), o maior poder calorífico de $6.000 \text{ kcal kg}^{-1}$ (MME 2007) e o maior teor de S pirítico (1,58wt%; Depoi *et al.* 2008) em relação aos demais carvões explorados no Brasil. Além disso, o carvão da região de Figueira apresenta concentrações elevadas de As, comparáveis com os carvões enriquecidos neste metalóide em escala mundial (Yudovich & Ketris 2005). A descrição acima pressupõe a região de Figueira como um cenário interessante para uma investigação geoquímica acerca da dispersão de elementos-traço no ambiente.

Nas regiões carboníferas do Brasil e de todo o mundo, a caracterização química de carvões e cinzas é bem apresentada pela literatura, a qual destaca que tanto o carvão quanto as cinzas podem ser fontes multi-elementares para o ambiente. Por consequência, investigações conduzidas no solo e na atmosfera destas regiões tendem a atribuir às anomalias geoquímicas identificadas fontes ligadas às atividades minerarias e de termoeletrica a carvão. Entretanto, corpos rochosos enriquecidos em determinados elementos químicos podem resultar em anomalias geoquímicas em solos derivados, as quais podem se confundir com anomalias provenientes de atividades ligadas à exploração e utilização de carvão para fins energéticos. Além disso, anomalias químicas em solos e na atmosfera podem resultar de processos de mistura e dispersão de fontes, onde a influência antrópica pode se confundir com fonte natural. A avaliação de um cenário

holístico (solo, atmosfera, mineração e queima do carvão em termoelétrica) não tem recebido atenção no Brasil, e tem sido pouco difundida na literatura internacional. Além disso, estudos sistemáticos que utilizam traçadores de fontes poluidoras têm sido muito pouco realizados nas cidades brasileiras (Gioia *et al.* 2010), e a investigação de traçadores geoquímicos na atmosfera e no solo ainda não foi avaliada para carvões brasileiros e sua assinatura na pedosfera.

OBJETIVOS

Neste estudo, um dos exemplos de atividade minerária e termoelétrica a carvão do Brasil foi investigado de forma holística, integrando solo, atmosfera, carvão e cinzas, com o objetivo de distinguir processos antrópico e natural na ciclagem e dispersão de elementos químicos na pedosfera.

No solo, possíveis anomalias naturais com origem nos litotipos regionais, e anomalias antrópicas provenientes das atividades minerárias e de termoelétrica a carvão foram investigadas pela combinação da geoquímica das concentrações totais de elementos com a aplicação de assinaturas geoquímicas. A dispersão atmosférica das atividades carboníferas (exploração, beneficiamento e queima do carvão em termoelétrica) foi avaliada por meio de uma assinatura geoquímica do carvão e das cinzas capaz de ser identificada na composição química do material particulado atmosférico.

Além das assinaturas geoquímicas elementares, radionuclídeos foram utilizados como indicadores ambientais por meio do desequilíbrio das atividades $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$, $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ e $^{210}\text{Pb}/^{40}\text{K}$, o qual pode ocorrer no solo e na atmosfera como consequência dos processos de emissão e deposição atmosférica do carvão e das cinzas.

REFERÊNCIAS

- Alves C. 2005. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. *Quim. Nova*, **28**:859–870.
- Bhanarkar A.D., Gavane A.G., Tajne D.S., Tamhane S.M., Nema P. 2008. Composition and size distribution of particules emissions from a coal-fired power plant in India. *Fuel*, **87**:2095–2101.
- Braga C.F., Teixeira E.C., Alves R.C.M. 2004. Estudo de aerossóis atmosféricos e aplicação de modelos numéricos. *Quim. Nova*, **27**:567–573.
- Cheng Z.L., Lam K.S., Chan L.Y., Wang T., Cheng K.K. 2000. Chemical characteristics of aerosols at coastal station in Hong Kong. I. Seasonal variation of major ions, halogens and mineral dusts between 1995 and 1996. *Atmos. Environ.*, **34**:2771–2783.
- Cochran J.K., Frignani M., Salamanca M., Bellucci L.G., Guerzoni S. 1998. Lead-210 as a tracer of atmospheric input of heavy metals in the northern Venice Lagoon. *Mar. Chem.*, **62**:15–29.
- Cravotta C.A. & Trahan M.K. 1999. Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. *Appl. Geochem.*, **14**:581–606.
- Dai S., Zeng R., Sun Y. 2006. Enrichment of arsenic, antimony, mercury, and thallium in a Late Permian anthracite from Xingren, Guizhou, Southwest China. *Int. J. Coal Geol.*, **66**:217–226.
- Depoi F.S., Pozebon D., Kalkreuth W.D. 2008. Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants. *Int. J. Coal Geol.*, **76**:227–236.
- Finlayson-Pitts B.J. & Pitts J.N.Jr. 1986. *Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques*. John Wiley & Sons, New York, 1098 pp.
- Flues M., Moraes V., Mazzilli B.P. 2002. The influence of a coal-fired power plant operation on radionuclide concentrations in soil. *J. Environ. Radioact.*, **63**:285–294.
- Flues M., Hama P., Fornaro A. 2003. Avaliação do nível da vulnerabilidade do solo devido à presença de termoeletricità a carvão (Figueira, Pr-Brasil). *Quim. Nova*, **26**:479–483.
- Flues M., Camargo I.M.C., Figueiredo Filho P.M., Silva P.S.C., Mazzilli B.P. 2007. Evaluation of radionuclides concentration in Brazilian coals. *Fuel*, **86**:807–812.

- Fungaro D.A., Flues M.S.M., Celebroni A.P. 2004. Estabilização de solo contaminado com zinco usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão. *Quim. Nova*, **27**:582–585.
- Foth H.D. 1990. *Fundamentals of soil science*. John Wiley & Sons, New York, 360 pp.
- Froehlich K. 2009. *Environmental radionuclides – Tracers and timers of terrestrial processes*. Elsevier, Amsterdam, 438 pp.
- Godoy M.L.D.P., Godoy J.M., Artaxo P. 2005. Aerosol source apportionment around a large coal fired power plant – Thermoelectric Complex Jorge Lacerda, Santa Catarina, Brazil. *Atmos. Environ.*, **39**:5307–5324.
- Gioia S.M.C.L., Babinski M., Weiss D.J., Kerr A.A.F.S. 2010. Insights into the dynamics and sources of atmospheric lead and particulate matter in São Paulo, Brazil, from high temporal resolution sampling. *Environ. Res.*, **98**:478–485.
- Kalkreuth W., Holz M., Kern M., Machado G., Mexias A., Silva M.B., Willett J., Finkelman R., Burger H. 2006. Petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 1. Santa Terezinha, Leão-Butiá and Candiota Coalfields, Rio Grande do Sul, Brazil. *Int. J. Coal Geol.*, **68**:79–116.
- Klein D.H., Andren A.W., Carter J.A., Emeny J.F., Feldman C., Fulkerson W., Lyon W.S., Ogle J.C., Talmi Y., Van Hook R., Bolton N. 1975. Pathways of thirty-seven trace elements through coal-fired power plant. *Environ. Sci. Technol.*, **9**:973–979.
- Licht O.A.B. 2001. *A geoquímica multielementar na gestão ambiental: identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no Estado do Paraná, Brasil*. Tese de Doutorado, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, 209 p.
- MacKenzie A.B. 2000. Environmental radioactivity: experience from the 20th century – trends and issues for the 21st century. *Sci. Total Environ.*, **249**:313–329.
- Mamane Y., Perrino C., Yossef O., Catrambone M. 2008. Source characterization of fine and coarse particles at the East Mediterranean coast. *Atmos. Environ.*, **42**:6114–6130.
- MME (Ministério de Minas e Energia). 2007. Plano decenal de expansão de energia 2007/2016, vol. 2. Disponível em <www.mme.gov.br>. Acessado em 12/06/2011.
- Nriagu J.O. & Pacyna J.M. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, **333**:134–139.

- Ölmez E.I., Kut D., Bilge A.N., Ölmez I. 2004. Regional elemental signatures related to combustion of lignites. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **259**:227–231.
- Panettiere P., Cortecchi G., Dinelle E., Bencini A., Guidi M. 2000. Chemistry and sulfur isotopic composition of precipitation at Bologna, Italy. *Appl. Geochem.*, **15**:1455–1467.
- Papastefanou C. 2006. Residence time of tropospheric aerosols in association with radioactive nuclides. *Appl. Radiat. Isot.*, **64**:93–100.
- Pires M. & Querol X. 2004. Characterization of Candiota (South Brazil) coal and combustion by-product. *Int. J. Coal Geol.*, **60**:57–72.
- Popovic A., Djordjevic D., Polic P. 2001. Trace and major element pollution originating from coal ash suspension and transport process. *Environ. Int.*, **26**:251–255.
- Prohić E., Hausberger G., Davis J.C. 1997. Geochemical patterns in soils of the karst region. Croatia. *J. Geochem. Explor.*, **60(2)**:139–155.
- Rahn K.A. & Lowenthal D.H. 1984. Elemental tracers of distant regional pollution aerosols. *Science*, **223**:132–139.
- Rankama K. & Sahama. 1950. *Geochemistry*. University of Chicago Press, Chicago, 912 pp.
- Rodrigues R.A.R., Mello W.Z., Souza P.A. 2007. Aporte atmosférico de amônio, nitrato e sulfato em área de floresta ombrófila densa montana na Serra dos Órgãos, RJ. *Quim. Nova*, **30**:1842–1848.
- Sanders C.J., Smoak J.M., Cable P.H., Patchineelam S.R., Sanders L.M. 2011. Lead-210 and Beryllium-7 fallout rates on the southeastern coast of Brazil. *J. Environ. Radioact.*, doi:10.1016/j.jenvrad.2011.07.008.
- Souza P.A., Mello W.Z., Maldonado J., Evangelista H. 2006. Composição química da chuva e aporte atmosférico na Ilha Grande, RJ. *Quim. Nova*, **29**:471–476.
- Spokes L.J. & Jickells T.D. 2002. Speciation of metals in the atmosphere. In: A.M. Ure & C.M. Davidson (eds.) *Chemical speciation in the environment*. Blackwell, Oxford, pp.: 161–187.
- Sposito G. 2008. *The chemistry of soils*. Oxford University Press, New York, 329 pp.
- Triantafyllon A.G. 2003. Levels and trend suspended particles around large lignite power stations. *Environmental Monitoring and Assessment*, **89**:15–34.

- Vassilev S.V. & Vassileva C.G. 1997. Geochemistry of coals, coal ashes and combustion wastes from coal-fired power stations. *Fuel Process. Technol.*, **51**:19–45.
- Voutsas D., Samara C., Kouimtzis Th., Ochsenkun K. 2002. Elemental composition of airborne particulate matter in the multi-impacted urban area of Thessaloniki, Greece. *Atmos. Environ.*, **36**:4453–4462.
- Wasson R.J., Clark R.L., Nanninga P.M., Waters J. 1987. ²¹⁰Pb as a chronometer and tracer, burrinjuck reservoir, Australia. *Earth Surface Process and Landforms*, **12**:399–414.
- Whitby K.T. 1973. On the multimodal nature of atmospheric aerosol size distributions. *In*: International Conference on Nucleation, VIII, Leningrad, USSR.
- Yudovich Ya.E. & Ketris M.P. Arsenic in coal: a review. *Int. J. Coal Geol.*, **61**:141–196

CAPÍTULO I

Influências Natural e Antrópica sobre a Distribuição de Metais e As em Solos Provenientes de Rochas Sedimentares e de Diques de Diabásio em Área com Atividades Carboníferas, Sul do Brasil

1. INTRODUÇÃO

O solo é um compartimento ambiental receptor de significantes incrementos de metais provenientes de uma variedade de fontes naturais e antrópicas. Em investigações ambientais, a determinação de níveis de background de elementos-traço em solos tem mostrado ser essencial na avaliação da influência antrópica (Baize & Sterckeman 2001, Horckmans *et al.* 2005, Adot *et al.* 2006). Os níveis de background dependem das feições litológicas, da composição química das rochas parentais e dos processos pedogenéticos que atuam na formação dos solos (Adot *et al.* 2006). Desta forma, as concentrações de um elemento químico no solo podem apresentar grande variação. O intemperismo dos minerais formadores da rocha parental é a principal fonte natural de elementos-traço para o solo, onde os processos pedogenéticos controlam a dinâmica e a disponibilidade destes elementos (Adot *et al.* 2006). Muitos litotipos são caracterizados por concentrações elevadas de alguns elementos químicos, como por exemplo, os depósitos salinos (enriquecidos em sulfato), os carbonatitos (P, Ti, Zr, Nb e elementos terras raras) e as rochas máficas (Fe, Ti, Cr, Cu e Ni) (Selinus & Esbensen 1995, Licht 1998). A assinatura geoquímica de corpos enriquecidos em determinados elementos químicos pode ser identificada nos solos desenvolvidos sobre estes corpos. Além disso, halos geoquímicos também podem ocorrer a partir de litotipos enriquecidos, favorecendo o surgimento de anomalias naturais (Licht 1998). Estes halos de dispersão são mais bem identificados em áreas com solos formados sobre litotipos caracterizados por composições químicas muito diferenciadas (e.g. rochas ígneas *versus* carbonáticas; Adot *et al.* 2006).

As emissões atmosféricas antrópicas são fontes difusas importantes de deposição de metais em solos. Nos horizontes superficiais do solo, o processo de deposição de metais pode

exceder significativamente os teores litogênicos. No caso de fontes estacionárias (e.g. atividade industrial), as concentrações de metais em solos circunvizinhos tendem diminuir com o aumento da distância da fonte de emissão, seguindo uma função exponencial (Schulin *et al.* 2007).

A queima do carvão mineral é utilizada mundialmente como fonte de energia elétrica desde a Revolução Industrial (século XVIII). Como resultado, esta atividade tem sido uma fonte reconhecida de dispersão atmosférica de elementos-traço (e.g. As, Cd, Hg, Ni, Pb, Sn, Sb e Zn; Klein *et al.* 1975, Vassilev *et al.* 2005, Song *et al.* 2007), e pode revelar cenários com impacto ambiental de longo prazo em solos. Em escala global, estudos realizados em áreas com a presença de atividades carboníferas (Kapička *et al.* 1999, Godoy *et al.* 2004, Flues *et al.* 2008, Bhuiyan *et al.* 2010) têm verificado anomalias geoquímicas de elementos em solos. Entretanto, as anomalias em solos são associadas diretamente com a termoeletrônica e mina de carvão, não sendo avaliadas de forma consistente por meio da identificação de litotipos regionais como possíveis fontes de anomalias naturais nos solos.

No Brasil, a exploração de carvão mineral ocorre nos depósitos localizados nos estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, onde o consumo deste minério em usinas termoeletricas teve início na década de 1960. No estado do Paraná, o município de Figueira destaca-se por localizar atividades de exploração, beneficiamento e queima de carvão mineral em termoeletrônica. O carvão desta região apresenta o maior teor de S pirítico (Depoi *et al.* 2008) e as maiores concentrações de elementos-traço (e.g. As e Pb; Campaner & Luiz-Silva 2009) em relação aos demais carvões explorados no Brasil. As elevadas concentrações de As nas amostras de carvão de Figueira também são comparáveis aos carvões com os maiores teores deste metaloide no mundo, como por exemplo, na Grã Bretanha (1254 mg kg^{-1} ; Gayer *et al.* 1999), no Canadá ($> 1400 \text{ mg kg}^{-1}$; Van der Flier-Killer & Goodarzi 1991), e na China (2226 mg kg^{-1} ; Dai *et al.* 2006). No contexto da descrição acima, este estudo teve como objetivo utilizar a combinação da geoquímica das concentrações totais de elementos com a aplicação de assinaturas geoquímicas, para definir de forma mais consistente anomalias antrópicas nos solos e identificar possíveis contribuições de litotipos regionais para anomalias naturais nos solos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo, com 104 km², localiza-se no sul do Brasil, nordeste do Estado do Paraná, município de Figueira (Figura 1). O contexto litoestratigráfico local, conforme a Figura 1, inclui sucessões de rochas da Bacia Sedimentar do Paraná, com idades entre o Carbonífero Superior e o Permiano Inferior (Paleozóico). O Grupo Itararé é constituído por diamictitos, folhelhos e arenitos finos a grossos. Na Formação Rio Bonito, a porção basal (Membro Triunfo) é formada por arenitos e folhelhos encaixantes de camadas de carvão; a porção média (Membro Paraguaçu) apresenta siltitos e folhelhos intercalados com arenitos finos e calcários; e a porção do topo (Membro Siderópolis), pouco desenvolvida na área de estudo, é constituída por arenitos muito finos com intercalações de siltitos. Adicionalmente, afloram na área de estudo a Formação Palermo, formada por siltitos com intercalações de finas camadas de arenitos e calcários; a Formação Irati com folhelhos intercalados por calcários e sílex, enquanto a Formação Serra Alta é formada por folhelhos, siltitos e argilitos. Toda a sequência sedimentar é atravessada por diques de diabásio (idade cretácica; Formação Serra Geral) com direção geral N 45° W e mergulho subvertical.

Na área de estudo há ocorrência de mineralização de urânio, conhecida desde o ano de 1969. Saad (1974) e Morrone & Daemon (1985) descreveram esta mineralização como resultado de processos singenéticos e epigenéticos. O urânio teria sido proveniente de sedimentos retrabalhados do Grupo Itararé, constituídos por seixos do embasamento cristalino (granito e riolito), com teores de U muito acima daqueles comumente encontrados nestas rochas. A mineralização de urânio (*ca.* 8000 t de U₃O₈) está localizada no Membro Triunfo da Formação Rio Bonito, acima das camadas de carvão. Nos arenitos, o metal encontra-se nos interstícios dos grãos de quartzo sob forma de uraninita, e nos pelitos carbonosos e carvões, constituem complexos organominerálicos e outras mineralizações secundárias na forma de uranocircita (Morrone & Daemon 1985).

Os solos da área de estudo quanto à classificação têm sido pouco estudados e predominam o tipo Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) (Morrone & Daemon 1985) nos contextos sedimentares. Latossolos também são encontrados na área e estão associados com os

diques de diabásio que atravessam o pacote sedimentar. Estes solos contêm elevadas concentrações de Fe, Mn e Ti, e tendem acompanhar os diques que formam as cristas dos morros (Ministério da Agricultura, Brasil, 1971). Em geral, predominam na área de estudo solos rasos, ácidos, distróficos, imperfeitamente drenados e com alta saturação de alumínio trocável (Morrone & Daemon 1985).

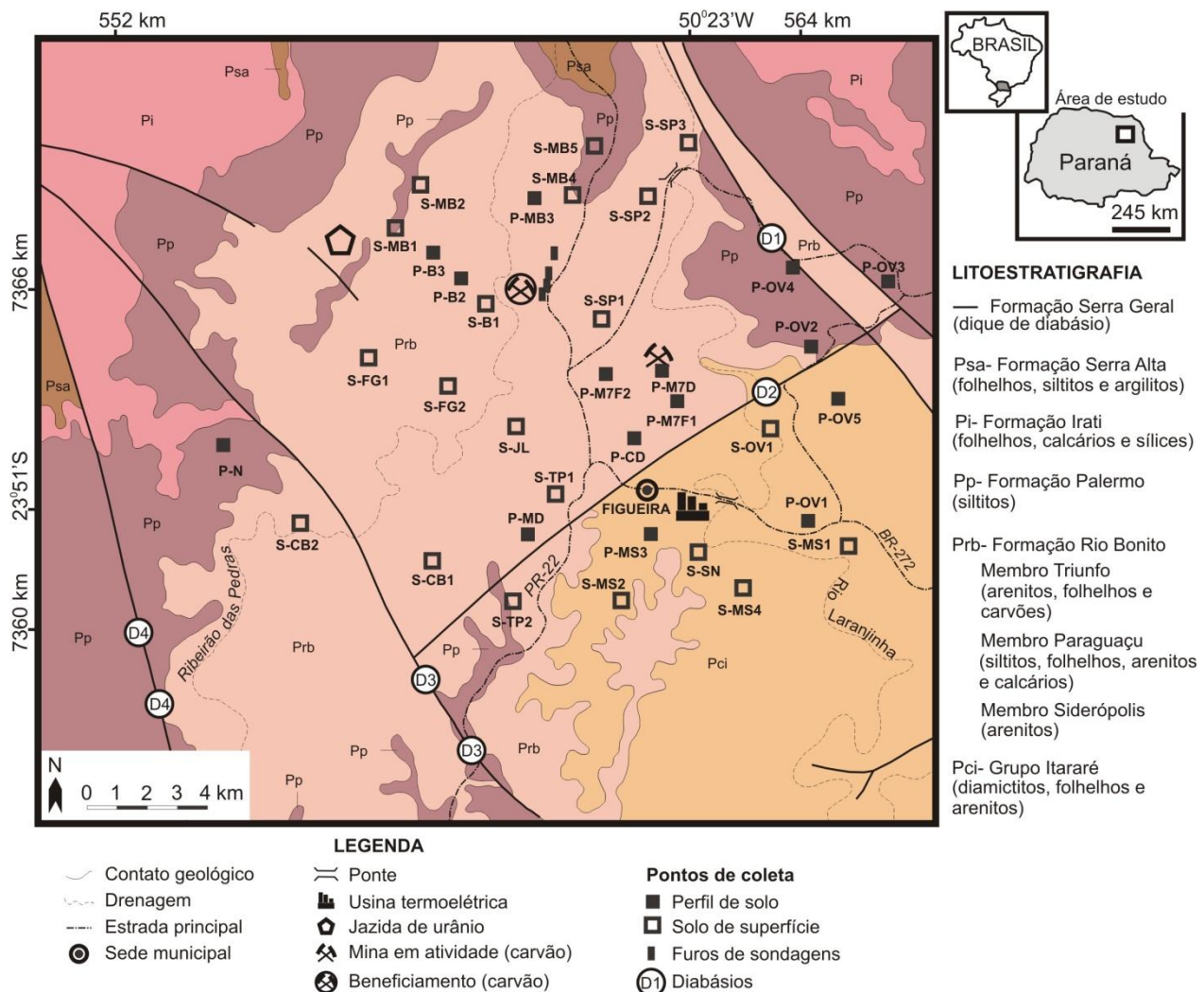


Figura 1. Mapa geológico simplificado da área de estudo, com a localização das atividades carboníferas, pontos de amostragem de solos ($n = 35$), amostragem de rochas de dique de diabásio (D1 – diabásio tipo 1, $n = 2$; D2 – diabásio tipo 2, $n = 1$; D3 – diabásio tipo 3, $n = 4$ e D4 – diabásio tipo 4, $n = 4$), e de furos de sondagens. Modificado de Morrone & Daemon (1985).

As jazidas de carvão da região têm sido explotadas desde a década de 1940, e atualmente, há apenas uma mina de carvão em atividade (subterrânea) com produção de *ca.* 7000 t mês⁻¹ de carvão, a qual, majoritariamente, atende à demanda mensal da usina termoeletrica local. Esta usina tem uma capacidade de 20 MW h⁻¹ e está em operação desde 1963. Apenas a partir de 1998 a usina passou a operar com filtro de mangas na chaminé para contenção de partículas, o qual é composto por seis câmaras de filtração de cinzas leves (última fração das cinzas geradas pela combustão do carvão). A chaminé da usina está a 538 m de altitude a.l.s., com 2,5 m de diâmetro interno de boca e 40 m de altura. As instalações necessárias para a mineração, o beneficiamento e a combustão do carvão para a geração de energia elétrica estão localizadas no município de Figueira, com distância entre elas de *ca.* 5 a 10 km (Figura 1).

2.2. AMOSTRAGEM E TÉCNICAS ANALÍTICAS

2.2.1. Carvão e cinzas leves

Dez amostras de carvão após o beneficiamento (retirada de impurezas como fragmentos da rocha encaixante, grãos maiores de sulfetos) foram coletadas em pilhas da usina termoeletrica, trituradas manualmente e pulverizadas em moinho de potes e bolas de ágata para a análise química. Sete amostras de cinzas leves foram coletadas no sistema de filtro de mangas chaminé da usina termoeletrica. Para a análise química, as cinzas foram secas a temperatura ambiente, e testes de peneiramento revelaram que as mesmas eram compostas integralmente por partículas < 63 µm.

2.2.2. Rochas

Vinte e sete amostras de rochas sedimentares representativas da área de estudo foram obtidas de quatro testemunhos de sondagem localizados nas proximidades das instalações do beneficiamento de carvão (Figura 1) e cedidos pela empresa Carbonífera do Cambuí Ltda. As amostras foram coletadas em sete profundidades diferentes (até 137 m de profundidade) no testemunho F08-R1, oito profundidades (até 137 m) no F08-R2, seis profundidades (até 129 m) no F08-R3 e em seis profundidades (até 126 m) no F08-R4. As profundidades amostradas

representam rochas frescas das litologias que afloram na área de estudo. Onze amostras de diabásio foram coletadas em afloramentos de três sistemas de diques de dimensões regionais que ocorrem na área de estudo. Em cada sistema, pontos de amostragem foram escolhidos (Figura 1) para verificar possíveis heterogeneidades geoquímicas dentre estes corpos. Todas as amostras de rocha foram britadas e posteriormente pulverizadas em moinho de potes e bolas de ágata para as análises químicas.

2.2.3. Solo – CTC, matéria orgânica e granulometria

Amostras de solo foram coletadas em 35 pontos distribuídos entre as litologias representativas da área de estudo (Grupo Itararé e formações Rio Bonito, Palermo e Serra Geral) (Figura 1). Quinze perfis de solo foram coletados de acordo com quatro profundidades fixas (0-2, 2-10, 10-20 e 20-30 cm), sendo que em alguns casos as profundidades variaram, alcançando até 190 cm (neste caso, alcançou a camada de rocha alterada). Em geral, estas profundidades corresponderam ao horizonte B e eventualmente ao horizonte A, o qual é pouco desenvolvido nos primeiros 10 cm. Além dos perfis, amostras de superfície (0-2 cm de profundidade) também foram coletadas em 20 pontos da área de estudo. No total, 83 amostras de solo foram obtidas. Uma fração representativa de cada amostra foi seca a 40 °C e peneirada em malha de nylon com 2 mm de abertura para os procedimentos analíticos.

Na fração < 2 mm do solo, a matéria orgânica (MO) foi oxidada em solução de KMnO_4 e H_2SO_4 e determinada por colorimetria (Cantarella *et al.* 2001). Para o cálculo da capacidade de troca catiônica ($\text{CTC} = \text{Ca}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{H} + \text{Al}^{3+}$), foram analisados a fração lábil dos cátions Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ e Al^{3+} e o hidrogênio não dissociado, o qual libera sítios de troca catiônica com a neutralização. O alumínio e o hidrogênio foram extraídos em solução tampão SMP a pH 7 (Quaggio & Raij 2001). O Ca^{2+} , K^+ e Mg^{2+} foram extraídos em resina de troca iônica (Raij & Quaggio 2001), enquanto o Na^+ foi extraído em solução de acetato de amônio (Coscione *et al.* 2001). Cálcio e Mg foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica e o K e Na por espectrometria de emissão atômica. Estas determinações foram realizadas no Instituto Agronômico de Campinas. O pH foi obtido na fração < 2 mm do solo, com leituras em triplicata por meio de eletrodo de vidro, após suspensão da amostra em água destilada ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$), na razão volumétrica solo:solução de 1:5 (ISO 10390).

A granulometria dos solos foi determinada em triplicata de amostras de solo por meio de analisador de partículas a laser, no Instituto de Geociências da UNICAMP. As partículas de solo foram dispersas com a adição de 30 mL da solução de hexametáfosfato de sódio (4%) em 1 g de solo, seguida de agitação por 24 h (Luiz-Silva *et al.* 2008).

2.2.4. Análises químicas totais

As análises químicas totais nas amostras de carvão, cinzas leves, rocha e solo foram realizadas em uma alíquota de 0,25 g, digerida em 10 mL de solução ácida (2:2:1:1 H₂O, HF, HClO₄, HNO₃). Esta solução foi aquecida em placa quente e evaporada. Foram adicionados 4 mL de HCl (50%) no resíduo e aquecida em microondas. Após o resfriamento, a solução foi avolumada para 10 mL (HCl 5%). Estas soluções foram analisadas via ICP-MS, no *Acme Analytical Laboratories* (Canadá), para Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sr, Th, Ti, U, Zn e Zr. Análise do Hg foi realizada via AAS com geração de vapor a frio, após digestão de 0,25 g da amostra em água régia.

A veracidade dos resultados foi aferida pela análise dos materiais de controle de qualidade OREAS45P, OREAS24P e DS8 que são amostras de referência internas do laboratório *Acme Analytical Laboratories* (Tabela 1). Os resultados obtidos nos materiais de controle de qualidade foram dentro dos valores recomendados (valor esperado $\pm$ 2 desvios padrões). Duplicatas de amostras de carvão, cinzas leves, rocha e solo, e brancos analíticos também foram empregados no controle da qualidade analítica. As diferenças percentuais relativas (DPR) das duplicatas foram calculadas pela fórmula:

$$DPR = ((X_1 - X_2) / \bar{X}) * 100,$$

onde X_1 e X_2 representam as concentrações dos elementos e $\bar{X}$, a média destas concentrações. Diferenças percentuais relativas de 10 duplicatas de solo foram menores que 15% para todos os elementos químicos analisados, exceto para Hg em quatro casos (DPR entre 20 e 29%) e em dois casos para Cd (DPR = 19 e 36%). As duplicatas das amostras de carvão, cinzas leves e rocha apresentou DPR menores que 15% para todos os elementos químicos.

Tabela 1. Valores esperados para os materiais de controle de qualidade (*Acme Analytical Laboratories*), valores obtidos e desvio padrão (DP) para os elementos químicos analisados. Concentração em $\mu\text{g g}^{-1}$, quando não indicada.

	Valores esperados			Valores obtidos					
	OREAS24P	OREAS45P	DS8	OREAS24P	DP	OREAS45P	DP	DS8	DP
				(n = 4)		(n = 4)		(n = 6)	
Al (%)	7,66	6,82	n.d.	7,79	0,43	6,94	0,11	n.d.	n.d.
Ca (%)	5,83	0,3	n.d.	5,96	0,14	0,29	0,01	n.d.	n.d.
Fe (%)	7,53	19,2	n.d.	7,37	0,21	18,5	0,95	n.d.	n.d.
K (%)	0,7	0,35	n.d.	0,68	0,03	0,35	0,02	n.d.	n.d.
Mg (%)	4,13	0,20	n.d.	4,07	0,19	0,22	0,03	n.d.	n.d.
Na (%)	2,34	0,08	n.d.	2,35	0,12	0,09	0,01	n.d.	n.d.
Ti (%)	1,1	1,04	n.d.	1,07	0,05	1,01	0,05	n.d.	n.d.
As	1,2	12	n.d.	1,23	0,21	11,5	0,93	n.d.	n.d.
Cd	0,16	0,2	n.d.	0,13	0,03	0,15	0,03	n.d.	n.d.
Co	44	120	n.d.	46,6	3,57	125	5,48	n.d.	n.d.
Cr	196	1089	n.d.	203	21,9	1077	46,2	n.d.	n.d.
Cu	52	749	n.d.	51	3,3	729	20,9	n.d.	n.d.
Hg	n.d.	n.d.	0,19	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,19	0,01
Mn	1100	1338	n.d.	1111	32,1	1304	37,5	n.d.	n.d.
Mo	1,5	2,1	n.d.	1,45	0,15	2,07	0,08	n.d.	n.d.
Ni	141	385	n.d.	147	9,52	388	14,9	n.d.	n.d.
Pb	2,9	22	n.d.	2,59	0,2	21	0,92	n.d.	n.d.
Rb	22,4	24,6	n.d.	20,7	0,81	22,8	1,45	n.d.	n.d.
Sb	0,09	0,82	n.d.	0,08	0,01	0,74	0,1	n.d.	n.d.
Sc	20	67,1	n.d.	19,5	0,48	63,8	3,45	n.d.	n.d.
Th	2,85	9,8	n.d.	2,58	0,1	9,08	0,46	n.d.	n.d.
U	0,75	2,2	n.d.	0,63	0,05	1,95	0,06	n.d.	n.d.
Zn	119	141	n.d.	115	4,30	148	6,71	n.d.	n.d.
Zr	141	154	n.d.	133	4,64	145	15,1	n.d.	n.d.

Número de leituras (n) e não determinado (n.d.).

2.3. TRATAMENTO DOS DADOS

A análise da dispersão dos dados nas amostras de solo foi obtida por meio do coeficiente de variação ($(CV = \text{desvio padrão} / \text{média}) * 100$). A análise de componentes principais e matriz de correlação foram utilizadas para identificar possíveis associações geoquímicas entre os dados e como suporte na distinção de fontes litôgênica e antrópica. As anomalias geoquímicas nas amostras de solo foram avaliadas por meio do método de frequências cumulativas relativas, proposto por Lepeltier (1969) e levemente modificado por Matschullat *et al.* (2000). Este método tem como pressuposto o fato de que as concentrações de elementos-traço possuem uma

distribuição normal na ausência de valores anômalos. Em projeções de frequências cumulativas relativas *versus* concentração de um dado elemento, um desvio na distribuição normal pode ocorrer como uma inflexão na parte superior da curva, representando uma distribuição assimétrica dos dados, a qual pode ser interpretada como anomalia.

3. RESULTADOS

3.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO CARVÃO E DAS CINZAS LEVES

A Tabela 2 mostra as concentrações médias de 24 constituintes do carvão e cinzas leves de Figueira (PR), comparadas com aquelas de outras regiões carboníferas do sul do Brasil (Candiota – RS e Capivari de Baixo – SC). As maiores concentrações médias no carvão de Figueira ocorreram para As, Pb, U, Zn e Zr ($476 \pm 614 \mu\text{g g}^{-1}$, $143 \pm 86 \mu\text{g g}^{-1}$, $130 \pm 81 \mu\text{g g}^{-1}$, $1272 \pm 3071 \mu\text{g g}^{-1}$ e $269 \pm 90,9 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente). Estas médias se destacaram por serem muito superiores às encontradas nos demais carvões da Tabela 2. Além disso, as concentrações de As no carvão de Figueira são comparáveis com carvões mundialmente enriquecidos neste metaloide, tais como $>124 \mu\text{g g}^{-1}$ na Grécia (Philippidis *et al.* 1996 *apud* Yudovich & Ketris 2005) e até $1254 \mu\text{g g}^{-1}$ na Grã-Bretanha (Gayer *et al.* 1999 *apud* Yudovich & Ketris 2005). Cádmio, Hg, Mo e Sb também apresentaram médias elevadas relativas aos carvões de Candiota e Capivari de Baixo. Em geral, os carvões de Candiota e Capivari de Baixo mostraram composição química semelhante entre eles. Concentrações maiores de Cr, Ni e Rb foram observadas para os carvões destas localidades comparados com o deste estudo, sendo o Ni, particularmente, mais concentrado no carvão de Capivari de Baixo.

Tabela 2. Concentrações médias e desvio padrão (DP), em $\mu\text{g g}^{-1}$ quando não especificado, de elementos químicos em amostras de carvão e cinzas leves de Figueira (PR), Candiota (RS) e Capivari de Baixo (SC).

	Figueira (este estudo)				Candiota ^[a]		Capivari de Baixo ^[a]	
	Carvão (n = 10)	DP	Cinzas (n = 7)	DP	Carvão (n = 5)	Cinzas (n = 8)	Carvão (n = 10)	Cinzas (n = 17)
Al (%)	2,26	0,86	10	0,78	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ca (%)	0,7	0,6	1,94	0,25	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fe (%)	3,22	2,87	5,85	1,17	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
K (%)	0,41	0,23	2,29	0,25	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mg (%)	0,12	0,07	0,65	0,05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Na (%)	0,17	0,08	0,68	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ti (%)	0,13	0,05	0,65	0,09	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
As	476	614	1621	170	8,95	11,9	13	37,2
Cd	17,5	48,6	18	3,78	0,4	0,55	0,55	1,32
Co	8,69	5,06	30,2	4,29	7,29	13,9	6,33	10,7
Cr	27	11,1	141	25,2	24,2	41,8	76,3	32,3
Cu	20	5,89	80,9	9,08	12,4	20,7	16,1	32,2
Hg	0,54 ^[b]	0,4 ^[b]	1,7 ^[b]	0,65 ^[b]	0,01	0,01	0,13	0,16
Mn	185	105	565	106	180	294	82,7	155
Mo	30,2	31,8	103	8,84	2,08	3,93	2,63	5,65
Ni	19,9	5,02	76,5	10,7	13,6	27,1	31,4	32,3
Pb	143	86	631	100	17,9	26,2	20,8	52,7
Rb	24	13,7	120	8,59	70,6	107	44,8	84,3
Sb	4,57	1,04	25,6	5,92	0,61	1,03	0,77	1,39
Sc	7,9	1,3	32,4	2,4	55,6	88,4	43,9	91,1
Th	5,7	2,32	27,3	4,14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
U	130	81	481	121	3,41	5,65	6,02	11,8
Zn	1272	3071	2486	382	56,7	83,6	86,3	222
Zr	269	90,9	1039	151	55	112	26	291

Número de amostras (n). Não determinada (n.d.). ^[a]Depoi *et al.* (2008). ^[b]n = 6.

Em geral, as cinzas do carvão de Candiota e Capivari de Baixo mostraram diferenças entre as concentrações de vários elementos, com destaque para As, Cd, Hg, Mo, Pb, Sb, U e Zn (entre 1,3 e 16 vezes mais concentrado no último carvão). Comparativamente, as cinzas do presente estudo foram as mais enriquecidas em todos os elementos analisados (exceto o Sc). Em geral, as concentrações de elementos nas cinzas das áreas mostradas na Tabela 2 foram proporcionais às suas concentrações nos carvões, com coeficientes de correlação superiores a 0,80. Contudo, a razão cinza/carvão (calculada da Tabela 2) das concentrações de elementos como As, Cd, Hg, Mo, Pb, Sb, U e Zn (os mais enriquecidos nas cinzas) foi superior no caso de Figueira

(média de 3,3), quando comparado com os casos de Capivari de Baixo (média de 2,2) e Candiota (média de 1,5).

3.2. GEOQUÍMICA DE ROCHAS SILICICLÁSTICAS, CARBONÁTICAS E DIABÁSIOS

A Tabela 3 apresenta as concentrações médias de elementos químicos em rochas sedimentares e diques de diabásio representantes das litologias principais da área de estudo (dados geoquímicos completos constam no Anexo A). As rochas analisadas foram coletadas ao longo de quatro testemunhos de sondagem posicionados, em superfície, no domínio da Formação Rio Bonito (Figura 1) e devem representar litologias desta formação (especialmente) e, possivelmente, da Formação Itararé imediatamente abaixo na estratigrafia regional. Destas formações derivou-se a maioria dos solos amostrados no presente estudo, a julgar pela posição espacial das amostras (Figura 1). Com base em contrastes e similaridades de valores de concentração elementar e características petrográficas, a geoquímica destas rochas foi aqui agrupada segundo **“arenitos finos a médios com cimento carbonático, gradando para calcários arenosos” (designados aqui de rochas carbonáticas)** e **“arenitos finos a médios, siltitos e folhelhos em geral” (designados aqui de rochas siliciclásticas)**, sem conotação com as unidades geológicas regionais (Tabela 3). De acordo com os perfis de sondagem amostrados, estes tipos de rocha foram igualmente importantes em termos de frequência e ocorreram em camadas métricas a decamétricas ao longo de *ca.* 140 m a partir da superfície do terreno. As amostras de diabásio examinadas representam os principais alinhamentos de diques presentes na área de estudo (Figura 1) e sua geoquímica apresentou contrastes (alguns elementos) entre os diques 1 e 2 (tratados aqui de diabásios tipo 1-2) e diques 3 e 4 (tratados aqui de diabásios tipo 3-4), e assim foram representados na Tabela 3. Em geral, elementos como K, Na, Cd, Hg, Sb e Sr mostraram concentrações com pouca variação entre os litotipos sedimentares e ígneos examinados. Porém, Al-Ca-Fe, Mg-Mn-Ti, Co-Ni-Cr, Cu-Pb-Zn, U-Th-Zr e As-Sc-Mo mostraram maiores variações e são representados na forma de diagramas discriminatórios (em concentrações molares) na Figura 2, nos quais as amostras de carvão e cinzas também estão plotadas para comparação. O Diagrama Al-Ca-Fe (Figura 2a) foi o que mais bem discriminou geoquimicamente os litotipos analisados, com as rochas carbonáticas muito ricas em cálcio, as rochas siliciclásticas ricas em alumínio e as

rochas ígneas ricas em ferro. Diagramas como Mg-Mn-Ti, Co-Ni-Cr e U-Th-Zr também são funcionais na discriminação das assinaturas geoquímicas especialmente de rochas carbonáticas e diabásios da área de estudo, enquanto a relação As-Sc-Mo é discriminante das amostras de carvão e cinzas das demais rochas estudadas (Figura 2). Embora os níveis de cálcio sejam expressivos nas rochas carbonáticas, as concentrações de Sr (um elemento com forte afinidade com Ca) não variaram entre as rochas carbonáticas e os diabásios estudados (Tabela 3). Isso sugere que o mineral predominante nas rochas carbonáticas da área de estudo é a calcita, na qual a substituição Ca-Sr é desfavorável, se comparada com seu polímorfo aragonita, por exemplo. As rochas carbonáticas também se destacaram pelos elevados níveis de Mn, Mo, Pb, Sb e U, enquanto as siliciclásticas se destacaram com As, Cr, Mo, Pb, Th e U (Tabela 3). Em geral, os maiores níveis de As nas rochas siliciclásticas investigadas estão sempre associados às camadas encaixantes do carvão (siltitos) rico no metalóide. Os diagramas discriminatórios da Figura 2 mostraram as rochas siliciclásticas com ampla dispersão, quase sempre se misturando com amostras de carvão, cinzas, rochas carbonáticas ou diabásios.

Os diabásios tipos 1-2 e 3-4 apresentaram fortes contrastes em respeito às concentrações de Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Ni, Pb, Sb, Sc, Th, U, Zr (todos mais concentrados nos diabásios tipo 1-2). As similaridades geoquímicas nestas rochas foram restritas particularmente a Al, Fe e Ti. Os teores elevados e variados dos elementos acima são, de fato, comumente associados ao magmatismo intrusivo (diabásios) e derrames basálticos da Formação Serra Geral, distribuídos largamente ao longo da Bacia do Paraná (Romanini & Albuquerque 2000).

Tabela 3. Concentrações médias e desvios padrões em $\mu\text{g g}^{-1}$, quando não especificados, de elementos químicos em amostras de rochas carbonáticas, rochas siliciclásticas e diques de diabásio da região de Figueira (PR). As amostras de rochas sedimentares são de testemunhos de sondagem (0-140 m de profundidade) e os diabásios, de afloramentos.

	Rochas carbonáticas (n = 5)	Rochas Siliciclásticas (n = 22)	Diabásios tipo 3-4 (n = 8)	Diabásios tipo 1-2 (n = 3)
Al (%)	1,88 ± 1,13	5,87 ± 1,03	6,68 ± 0,23	6,80 ± 0,19
Ca (%)	24,5 ± 7,40	1,04 ± 1,01	3,89 ± 0,14	5,53 ± 0,19
Fe (%)	0,51 ± 0,27	2,50 ± 1,36	7,91 ± 0,18	7,84 ± 0,10
K (%)	0,47 ± 0,31	1,81 ± 0,54	2,39 ± 0,33	1,15 ± 0,05
Mg (%)	0,35 ± 0,08	0,82 ± 0,33	1,39 ± 0,08	3,04 ± 0,10
Na (%)	0,67 ± 0,58	1,56 ± 0,56	2,43 ± 0,07	1,94 ± 0,08
Ti (%)	0,08 ± 0,07	0,35 ± 0,13	1,80 ± 0,23	1,38 ± 0,01
As	9,16 ± 17,6	17,2 ± 32,4	1,70 ± 0,76	1,07 ± 0,58
Cd	0,28 ± 0,09	0,20 ± 0,24	0,51 ± 0,04	0,33 ± 0,01
Co	3,64 ± 5,13	8,70 ± 3,85	28,0 ± 3,45	40,6 ± 1,01
Cr	13,2 ± 9,5	32,5 ± 15,4	8,88 ± 2,59	135 ± 11,5
Cu	8,78 ± 10,1	18,5 ± 10,0	65,5 ± 25,2	149,8 ± 2,94
Hg	0,04 ± 0,04	0,05 ± 0,07	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00
Mn	2388 ± 540	241 ± 164	1323 ± 179	1447 ± 24,1
Mo	3,86 ± 5,89	4,18 ± 7,77	1,99 ± 0,05	1,10 ± 0,03
Ni	4,06 ± 5,97	16,13 ± 7,45	8,19 ± 6,02	83,3 ± 7,92
Pb	19,3 ± 18,3	28,1 ± 26,9	12,9 ± 3,95	5,05 ± 0,08
Rb	28,5 ± 16,7	100 ± 32,5	85,6 ± 26,2	26,3 ± 4,63
Sb	0,63 ± 0,61	0,64 ± 0,34	0,16 ± 0,08	0,04 ± 0,01
Sc	2,50 ± 1,73	7,93 ± 2,56	16,1 ± 0,90	24,6 ± 0,26
Sr	535 ± 237	152 ± 51,0	551 ± 24,8	538 ± 21,0
Th	4,86 ± 2,17	14,4 ± 4,3	13,0 ± 5,23	3,60 ± 0,10
U	20,6 ± 24,0	14,1 ± 26,5	2,30 ± 0,73	0,80 ± 0,00
Zn	19,7 ± 30,1	46,9 ± 38,4	153 ± 7,66	119 ± 5,95
Zr	41,1 ± 22,2	126 ± 33,5	465 ± 59,2	208 ± 2,54

Número de amostras (n).

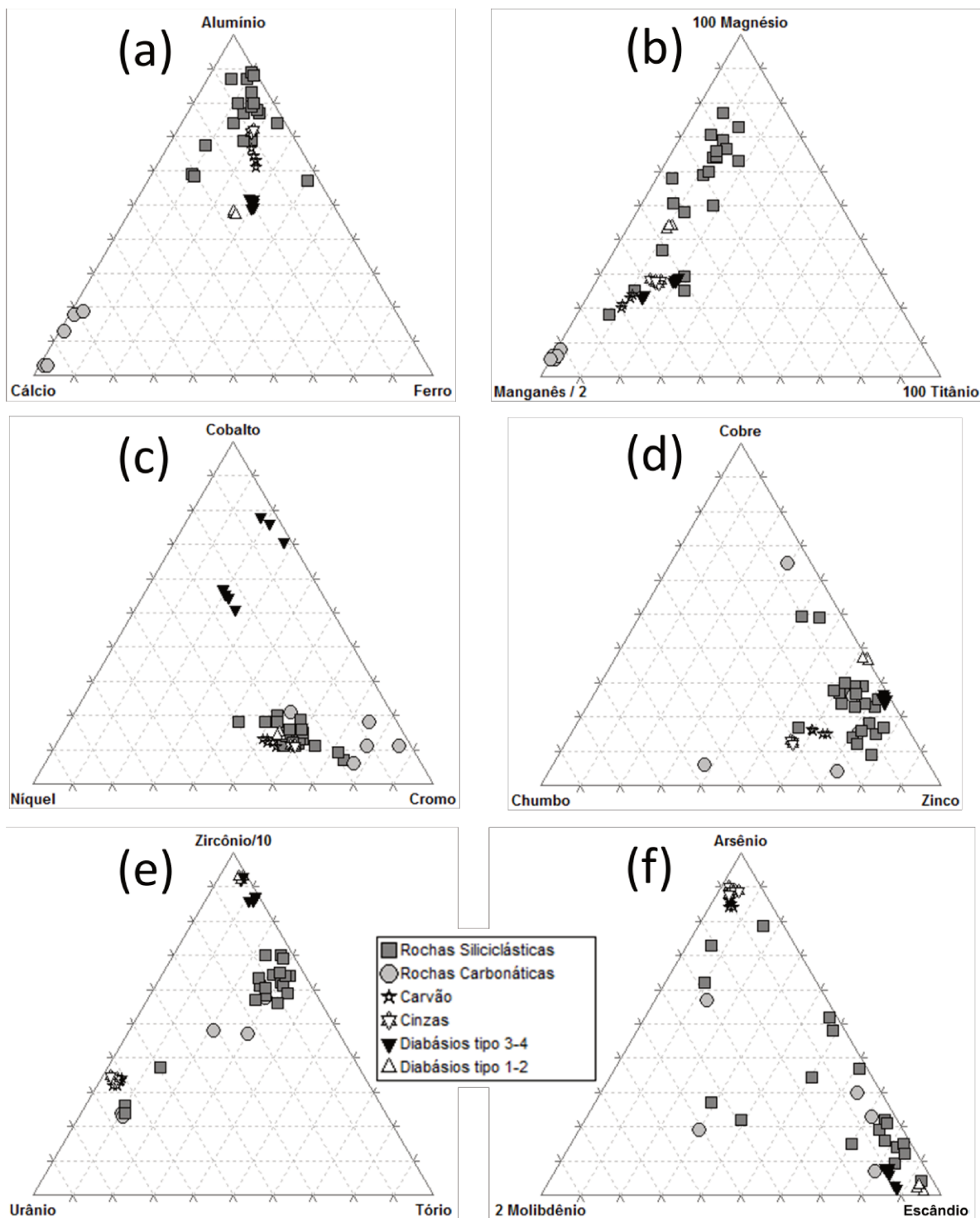


Figura 2. Diagramas de frações molares de Al-Ca-Fe (a), Mg-Mn-Ti (b), Co-Ni-Cr (c), Cu-Pb-Zn (d), Zr-U-Th (e) e As-Mo-Sc (f) em amostras de rochas, carvão e cinzas da área de estudo. Al, Ca, Fe, Mg e Ti foram plotados em mol e os demais elementos, em μmol . As concentrações foram multiplicadas ou divididas em alguns casos para permitir as plotagens.

3.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E GEOQUÍMICA DE SOLOS

O Anexo B apresenta a caracterização físico-química das amostras de solo. Em geral, a fração argila+silte predominou nos solos, com média de $82 \pm 12\%$ ($23 \pm 6,6\%$ de argila), enquanto a fração areia apresentou uma média de $18 \pm 12\%$. A matéria orgânica (MO) mostrou média de $3,5 \pm 1,4\%$, com pouca variação (entre 1,5 e 6,7%), e a capacidade de troca catiônica (CTC) variou bastante (entre 79 e 445 $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$, média de $167 \pm 71 \text{ mmol}_c \text{dm}^{-3}$). O intervalo de pH foi entre 3,8 e 7,7 (média de $5,2 \pm 0,67$), do qual 66% das amostras apresentaram $\text{pH} < 5,6$.

Conforme o Anexo C nota-se uma maior tendência dos solos para níveis elevados de Al e Mn, enquanto para os elementos com propriedades alcalinas os níveis foram mais baixos. Como o material intemperizado perde Ca, Mg, Na e K e parece ganhar (relativamente, devido à baixa mobilidade) Al, Fe, Mn e Ti, estes últimos tendem a incrementar (enriquecimento residual) com o avanço do intemperismo químico. Concentrações elevadas de Al e Mn são comuns em solos ácidos de regiões tropicais e subtropicais (Nascimento *et al.* 2002, Caires *et al.* 2003). Na área de estudo, as concentrações médias foram de $4,20 \pm 1,45\%$ Al e de $619 \pm 623 \mu\text{g g}^{-1}$ Mn nos solos. Outra maneira de representar os solos da área é por meio de diagrama de elementos geralmente imóveis durante o intemperismo (Al-Ti-Zr; Figura 3). Neste caso, o diagrama foi também eficaz em separar amostras de solo derivadas de diabásios tipos 1-2 e 3-4 das demais amostras de solo, onde os níveis de Ti são, neste caso, o principal discriminante entre solos derivados de rocha ígneas e sedimentares. Enquanto a relação entre solos derivados de diabásios é relativamente simples de identificação em campo (considerando a cor avermelhada do solo e presença sistemática de afloramentos), a relação espacial detalhada entre litologias sedimentares e solos derivados foi dificultada devido à baixa presença de afloramentos, embora dominem afloramentos de rochas siliciclásticas (arenitos, siltitos e folhelhos). Não obstante, afloramentos de rochas carbonáticas são poucos comuns devido ao fácil intemperismo destas rochas. Considerando as sequências alternadas de rochas siliciclásticas (mais frequente) e carbonáticas identificadas (menos frequente) nos testemunhos de sondagem amostrados para este estudo, espera-se que as rochas siliciclásticas exerçam maior influência na configuração da paisagem pedológica da área de estudo.

As concentrações de alguns elementos-traço nos solos, de acordo com a profundidade, são mostradas no Anexo D. A distribuição das concentrações destes elementos nas amostras de solo (n = 83) revelou pouca variação para Hg (coeficiente de variação, CV = 53%), Cr (69%), Pb (51%), Rb (53%), Sb (42%), Sc (64%), Sr (62%), Th (23%), U (45%) e Zr (54%), enquanto elevados valores de CV foram observados para As (83%), Cd (138%), Co (114%), Cu (100%), Mo (77%), Ni (107%) e Zn (107%).

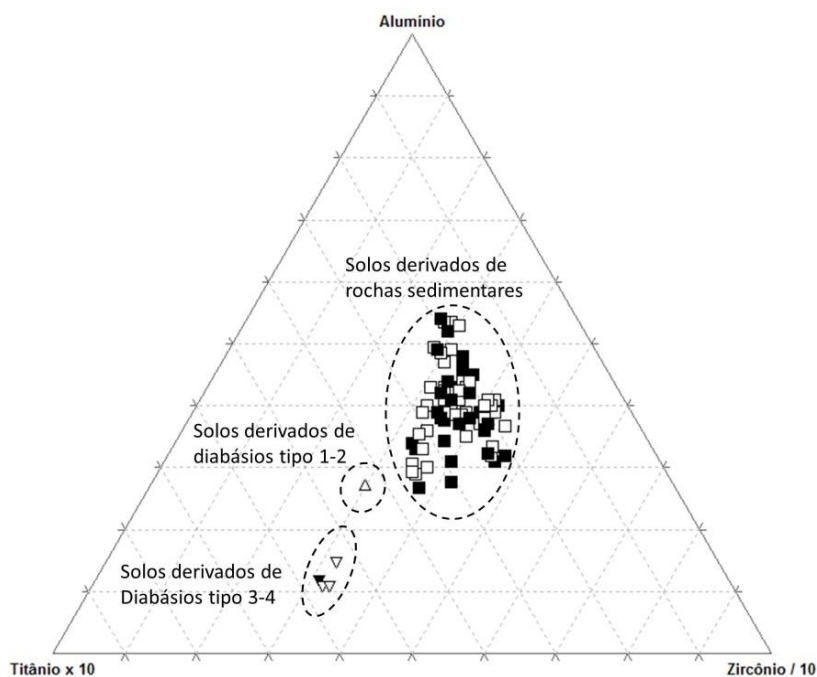


Figura 3. Diagrama de frações molares de Al, Ti (em mol) e Zr (em μmol) em amostras de solos da área de estudo. As concentrações de Ti foram multiplicadas por 10 e Zr divididas por 10 para permitir as plotagens. Os símbolos preenchidos são de amostras de superfície (0-2 cm) e aqueles em branco são de amostras em profundidade (seções entre 2 e 30 cm).

4. DISCUSSÃO

4.1. ANOMALIAS E ORIGEM DE ELEMENTOS QUÍMICOS NO SOLO

A origem e possíveis anomalias de As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Th, U e Zn no solo foram avaliadas, primeiramente, por meio da relação de um elemento químico de interesse com um elemento conservativo (pouco afetado pelo intemperismo) de uma mesma amostra. O titânio e o Zr são reconhecidamente elementos conservativos nos processos de formação do solo, e muito utilizados na compensação dos efeitos de heterogeneidades granulométricas e mineralógicas existentes na matriz (Schulin *et al.* 2007). Exemplos gráficos das concentrações de As normalizadas pelo Zr em perfis de solo estão apresentados na Figura 4. Nota-se nesta figura um incremento da razão As/Zr no sentido do topo do perfil P-MS3, cujo valor é três vezes maior que aquele da base do perfil. Em contraste, no perfil P-OV5 as razões de normalização mostraram uma leve diminuição no sentido topo do perfil. De acordo com Licht (1998), nos perfis de solo a característica das feições antrópicas está restrita às camadas superficiais, e isso contrasta com as anomalias associadas aos litotipos, as quais crescem para a base do perfil (como parece ser o caso do perfil P-OV5). No caso do perfil P-MS3, processos naturais de formação do solo não devem ter sido fontes potenciais para o incremento de As relativo ao Zr, sendo forte indicativo de fonte externa.

Na área de estudo, o carvão e as cinzas são fontes importantes de elementos-traço (Tabela 2). Para avaliar o potencial do carvão e cinzas no incremento de elementos-traço no solo, as concentrações também foram normalizadas pelo Zr. Na Tabela 4 constam as médias das razões de normalização nas amostras de carvão e cinzas de Figueira (PR). Em geral, as razões elemento/Zr foram similares entre o carvão e cinzas. As razões médias de carvão-cinzas revelaram elevadas razões para As e Zn, seguidos por Pb, U, Cr e Mo = Rb (ordem decrescente). Menores razões ocorreram para (ordem decrescente) de Cu = Ni, Cd = Co = Sc = Th, Sb e Hg. No solo, o potencial destas razões foi investigado na camada superficial (0-2 cm de profundidade, n = 35), onde é esperada uma maior assinatura geoquímica nos locais associados com eventos de deposição atmosférica, como resultado da mistura de fontes natural e antrópica.

Caso ocorra a influência do carvão-cinzas nas camadas superficiais do solo, isso terá por consequência um processo de mistura de dois componentes de composição química diferente (solo

+ carvão-cinzas), onde a composição resultante da mistura irá variar de acordo com a abundância relativa de cada componente (Faure 1998). Neste contexto, o solo da área de estudo teria inevitavelmente assinaturas geoquímicas iniciais menores comparadas com aquelas do carvão-cinzas, e semelhantes às assinaturas geoquímicas dos litotipos de sua origem. Desta forma, a avaliação da influência do carvão-cinzas nas camadas superficiais do solo tem como base que as assinaturas geoquímicas devem ser maiores, devido ao incremento de maiores assinaturas (carvão-cinzas).

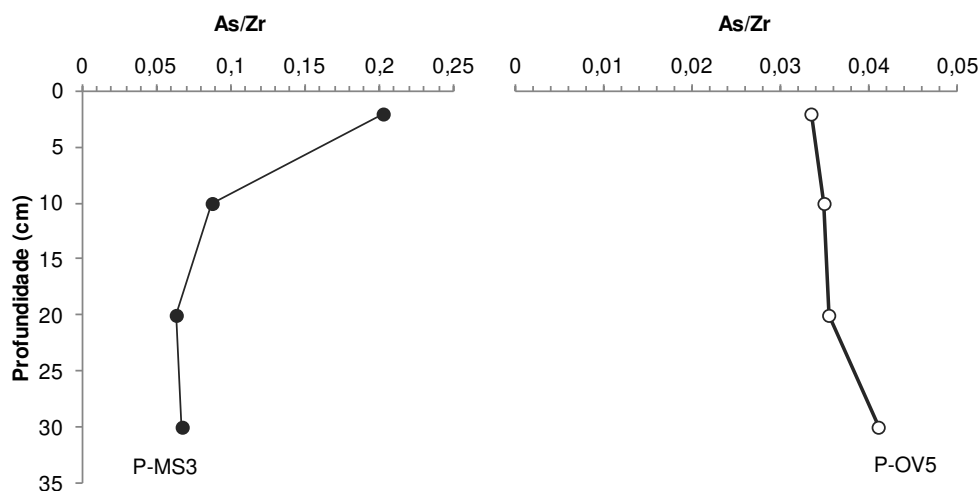


Figura 4. Exemplos das concentrações de As normalizadas pelo Zr em perfis de solo. A normalização das concentrações foi indicativa de fonte antrópica (perfil P-MS3) e de fonte geogênica (perfil P-OV5).

Tabela 4. Valores médios e desvios padrões (DP) das razões elemento/Zr no carvão e nas cinzas leves deste estudo.

	Carvão	DP	Cinzas	DP	Carvão-Cinzas	DP
	(n = 10)		(n = 7)		(n = 17)	
As/Zr	1,81	2,37	1,59	0,29	1,70	0,85
Cd/Zr	0,05	0,12	0,02	0,01	0,03	0,09
Co/Zr	0,04	0,02	0,03	0,004	0,03	0,02
Cr/Zr	0,11	0,06	0,14	0,01	0,12	0,05
Cu/Zr	0,08	0,03	0,08	0,02	0,08	0,02
Hg/Zr	0,002 ^[a]	0,001 ^[a]	0,002 ^[a]	0,001 ^[a]	0,002 ^[b]	0,001
Mo/Zr	0,12	0,12	0,1	0,02	0,11	0,05
Ni/Zr	0,08	0,03	0,07	0,01	0,08	0,03
Pb/Zr	0,54	0,29	0,62	0,13	0,58	0,15
Rb/Zr	0,11	0,07	0,12	0,02	0,11	0,06
Sb/Zr	0,02	0,004	0,03	0,01	0,02	0,01
Sc/Zr	0,03	0,01	0,03	0,004	0,03	0,01
Th/Zr	0,03	0,01	0,03	0,003	0,03	0,01
U/Zr	0,5	0,23	0,45	0,07	0,48	0,18
Zn/Zr	3,76	7,8	2,48	0,78	3,12	5,9

Número de amostras (n). ^[a]n = 6. ^[b]n = 12.

Para cobalto, Cr, Cu, Ni, Rb, Sc e Th observou-se que as razões elemento/Zr no carvão-cinzas foram menores ou similares às razões reveladas pelo solo de superfície. Os valores destas razões foram superiores no solo para Th/Zr (2,3 vezes) e Co/Zr (2,3 vezes), seguidos por Cu/Zr (2,1 vezes), Cr/Zr (1,9 vezes), Rb/Zr (4,2 vezes), Sc/Zr (1,7 vezes) e para Ni/Zr (1,1 vez). Nas rochas regionais, razões Co/Zr, Cr/Zr, Cu/Zr, Ni/Zr, Rb/Zr, Sc/Zr e Th/Zr, obtidas da Tabela 3, parecem ser fontes potenciais destas razões no solo, frente ao carvão-cinzas. Rochas carbonáticas e siliciclásticas mostraram maiores razões Th/Zr (0,1 cada) e Rb/Zr (0,7 e 0,8, respectivamente), enquanto diabásios tipo 1-2 mostraram maiores valores para as demais razões: Co/Zr (0,2), Cr/Zr (0,6), Cu/Zr (0,7), Ni/Zr (0,4) e Sc/Zr (0,1). Estas razões observadas nas respectivas rochas foram significativamente superiores, comparadas àquelas do solo, fato que corrobora estas rochas como fontes potenciais destes elementos no solo, via processos intempéricos.

A Figura 5 mostra a distribuição das razões Cr/Zr nos solos de superfície e o contexto geológico regional, para avaliar, especialmente, a influência dos diques de diabásio na distribuição destas razões. Diferenças significativas foram observadas na distribuição das razões Cr/Zr, com variação de 0,06 a 0,53. As maiores razões ocorreram em solos de superfície localizados nas direções N, S e E da área de estudo, e, em geral, nas proximidades dos diabásios tipo 1-2 (diques com a maior concentração de Cr). A mesma tendência foi observada para a distribuição das razões Co/Zr, Cu/Zr, Ni/Zr e Sc/Zr nos solos, com a ocorrência dos maiores valores nos mesmos locais verificados para Cr/Zr (Figura 5), nas proximidades dos diabásios tipo 1-2. Em adição, rochas sedimentares também devem ser fontes importantes para Co, Cr, Cu, Ni e Sc no solo. As razões Co/Zr, Cr/Zr, Cu/Zr, Ni/Zr e Sc/Zr apresentadas nas rochas siliciclásticas e carbonáticas foram maiores do que no carvão-cinzas e nos solos. Isso indica que estas rochas também são fontes potenciais para o solo via processos de intemperismo.

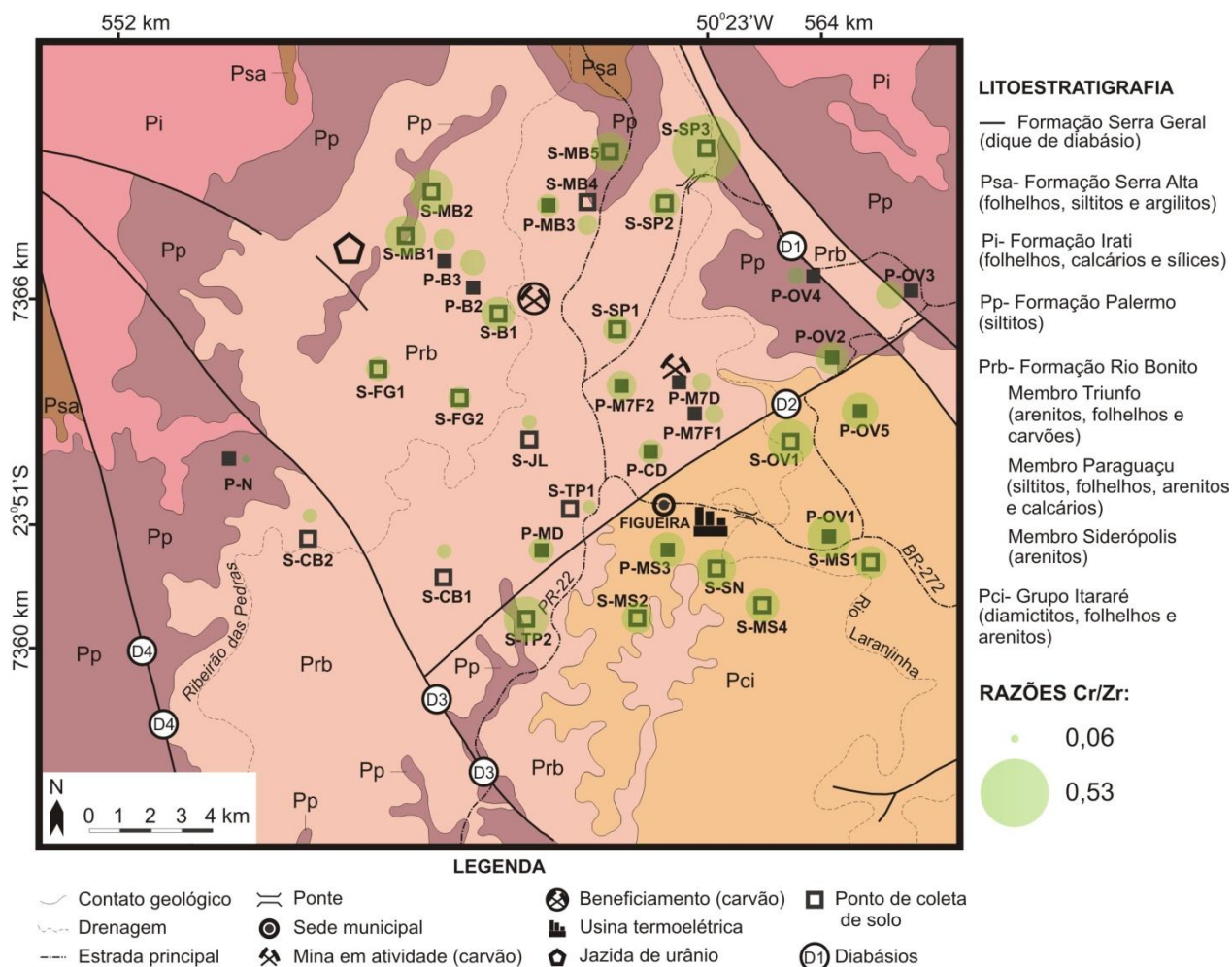


Figura 5. Mapa geológico e a distribuição das razões Cr/Zr em solos de superfície (0-2 cm de profundidade). Modificado de Morrone & Daemon (1985).

No solo de superfície, As, Cd, Hg, Mo, Pb, Sb, U e Zn tiveram elevada variação das razões elemento/Zr, com destaque para As/Zr (entre 0,01 e 0,47) e Cd/Zr (entre 0,0004 e 0,02), seguidos por Zn/Zr (entre 0,18 e 3,14), Pb/Zr (entre 0,03 e 0,45), U/Zr (entre 0,005 e 0,07), Mo/Zr (entre 0,003 e 0,04), Hg/Zr (entre 0,0001 e 0,001) e Sb/Zr (entre 0,001 e 0,01). Em geral, os valores das razões foram diretamente proporcionais às concentrações dos elementos de interesse, exceto para o Zn. Em alguns casos, concentrações elevadas de Zn, como $102,7 \mu\text{g g}^{-1}$ e $223,6 \mu\text{g g}^{-1}$, corresponderam às razões Zn/Zr igual a 0,72 e 0,64, respectivamente, as quais foram tão baixas quanto aquelas apresentadas pelas concentrações de $80,5 \mu\text{g g}^{-1}$ ($\text{Zn/Zr} = 0,70$) e $69,3 \mu\text{g g}^{-1}$ ($\text{Zn/Zr} = 0,62$). Neste caso, uma avaliação de anomalias com base em apenas concentrações

totais de elementos, sem critérios que melhor revelem as heterogeneidades geoquímicas, pode ocorrer superestimação de concentrações anômalas associadas à origem antrópica.

Na área de estudo, frequências cumulativas relativas (Matschullat *et al.* 2000) das razões As/Zr, Cd/Zr, Hg/Zr, Mo/Zr, Pb/Zr, Sb/Zr, U/Zr e Zn/Zr mostraram que os teores mais homogêneos nos solos de superfície ocorreram no intervalo representado pela média ± 1 desvio padrão. Este intervalo foi igual a $0,06 \pm 0,03$ para As/Zr; $0,001 \pm 0,0003$ Cd/Zr; $0,0002 \pm 0,0001$ Hg/Zr; $0,01 \pm 0,002$ Mo/Zr; $0,13 \pm 0,04$ Pb/Zr; $0,004 \pm 0,001$ Sb/Zr; $0,02 \pm 0,01$ U/Zr e $0,38 \pm 0,09$ para Zn/Zr. Assim, estes valores foram adotados como limiares geoquímicos, onde razões com valores acima destes patamares foram consideradas estatisticamente anômalas nos solos locais. Todos os elementos avaliados mostraram razões acima deste limiar. A intensidade das anomalias em relação às médias das razões mais homogêneas foi de até 4 vezes para As/Zr, Cd/Zr e Mo/Zr; 3 vezes para Hg/Zr e Zn/Zr; e de até 2 vezes para Pb/Zr, Sb/Zr e U/Zr. A distribuição espacial das razões As/Zr, Cd/Zr, Hg/Zr, Mo/Zr, Pb/Zr, Sb/Zr, U/Zr e Zn/Zr nos solos de superfície está apresentada na Figura 6. Nota-se que a distribuição dos menores e maiores valores para estas razões foi diferente daquela mostrada pelas razões de Cr/Zr na Figura 5. Em geral, um padrão de dispersão SE-NW-N pôde ser observado por meio dos pontos anômalos em todos os casos da Figura 6. Além disso, as anomalias também foram circunvizinhas às atividades carboníferas desenvolvidas na área de estudo, onde as razões As/Zr, Cd/Zr, Hg/Zr, Mo/Zr, Pb/Zr, Sb/Zr, U/Zr e Zn/Zr nos solos tiveram valores mais próximos daqueles encontrados no carvão-cinzas. Por outro lado, os teores considerados mais homogêneos das razões nos solos foram localizados mais distantes das fontes carboníferas e mostraram valores muito inferiores comparados com as razões carvão-cinzas. Eventos de deposição atmosférica associados com as atividades carboníferas devem ter influenciado no incremento das razões elementares avaliadas. Na área de estudo, Flues *et al.* (2008) indicaram que o vento na região é o de SE (referente a sua origem), predominantemente. Esta direção corrobora o padrão de dispersão espacial apresentado pelos pontos anômalos deste estudo. Desta forma, os solos da área de estudo devem estar associados com um longo período de deposição atmosférica.

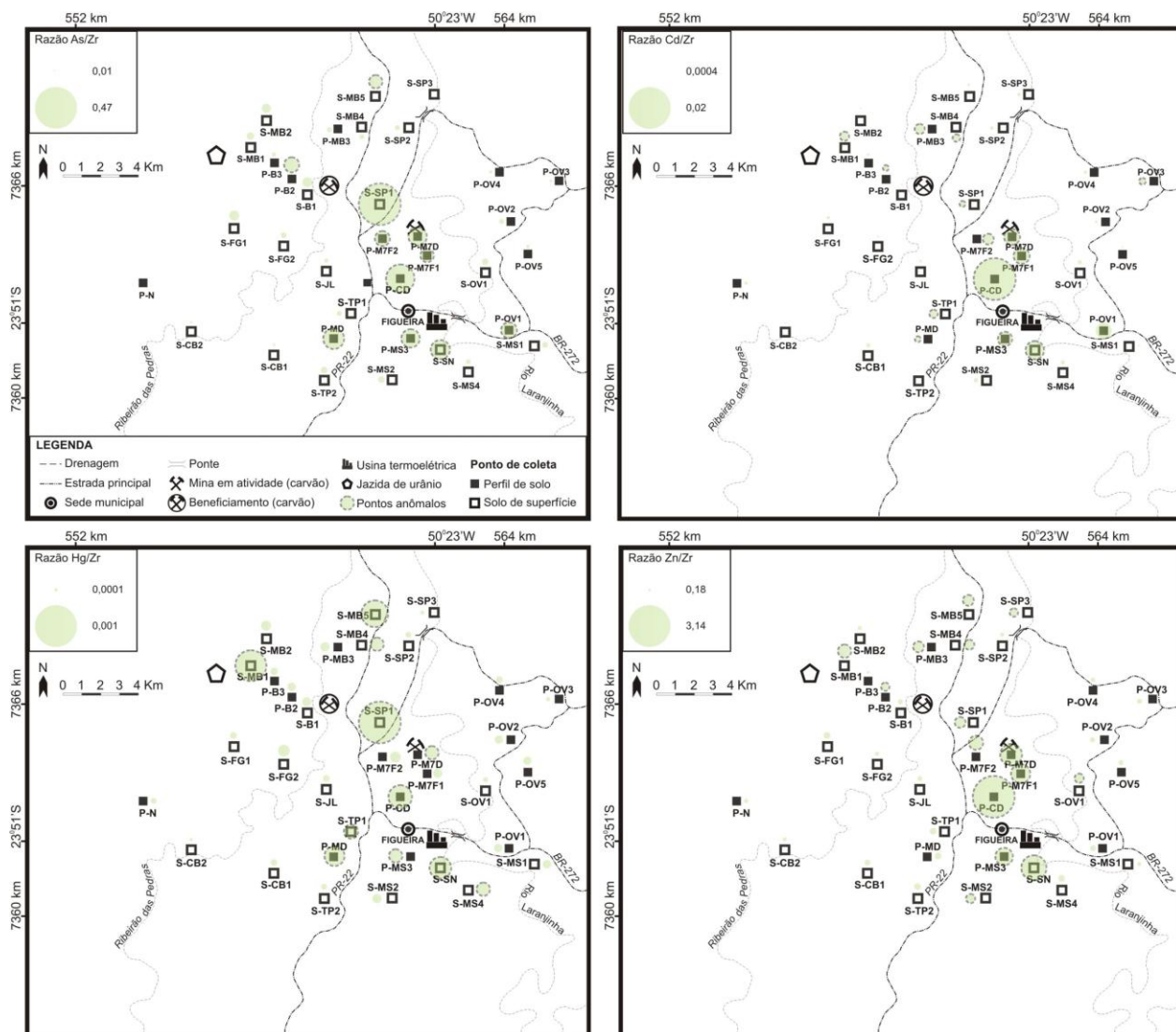


Figura 6. Mapas de distribuição das razões elemento/Zr nos solos de superfície (0-2 cm de profundidade).

A análise de componentes principais foi utilizada para verificar as associações entre os elementos químicos, e o resultado está apresentado na Figura 7. Foram extraídos dois fatores que representaram 53% da variância total, da qual o primeiro fator contribuiu com 30% e o segundo fator, com 23% desta variância. Como pode ser observado na Figura 7, um conjunto de elementos litófilos (Ca, K, Mg, Na, Rb, Sr e Th) formou o grupo I, no qual, o Ca mostrou valores negativo e positivo para os fatores 1 e 2, respectivamente. Os demais elementos deste grupo mostraram carregamentos positivos e negativos para os fatores 1 e 2, respectivamente. Um grupo II foi composto pela maioria dos elementos presentes em elevadas concentrações nos diabásios da área de estudo (especialmente nos diabásios tipo 1-2). Este elementos contribuíram positivamente para os fatores 1 e 2. A Figura 7 também mostra um grupo III constituído por elementos calcófilos e U, o quais distinguiram entre contribuições positivas para o fator 1 e negativas para a fator 2.

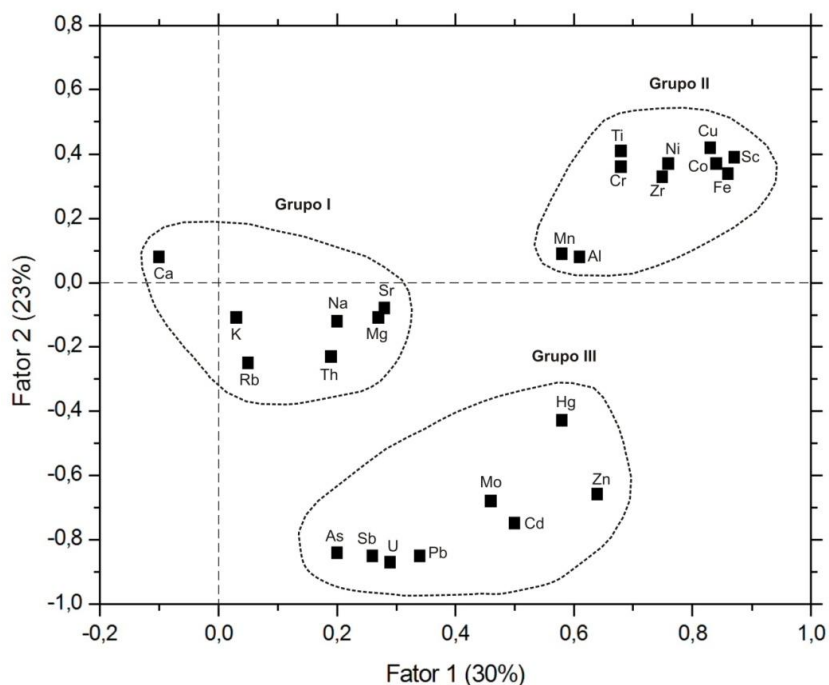


Figura 7. Diagrama de dois componentes principais (% da variância indicada) para as amostras de solo (n = 83).

O grupo I contém o Mg, um dos elementos característicos das rochas sedimentares, conforme os diagramas discriminatórios da Figura 2. Dados matriciais de correlação das amostras de solo ($n = 83$; informação complementar no Anexo E) revelaram correlação entre Rb e Mg ($r = 0,88$; $p < 0,01$) e entre Th e Mg ($r = 0,46$; $p < 0,01$). O agrupamento I reforça o pressuposto de origem litogênica para Rb e Th nos solos avaliados. No grupo II, Fe (um forte componente dos diabásios) associa-se com Co, Cr, Cu, Ni e Sc como elementos fortemente associados aos diabásios, com correlações entre Co, Cr, Cu, Fe, Ni e Sc ($r = 0,53$ a $0,96$; $p < 0,01$). Correlações entre Al, Co, Cr, Cu, Mn, Ni e Sc ($r = 0,34$ a $0,96$; $p < 0,01$) também ocorreram, e sugerem associação, especialmente, com rochas siliciclásticas (maiores concentrações de Al relativas às rochas carbonáticas, conforme Figura 2). Dentre os elementos do grupo dos calcófilos (grupo III), As, Cd, Mo, Pb, Sb e Zn mostraram-se fortemente inter-relacionados ($r = 0,64$ a $0,96$; $p < 0,01$), e devido a associação destes elementos com sulfetos presentes comumente no carvão mineral, a origem destes elementos deve ser das atividades carboníferas desenvolvidas na área de estudo. O Hg também é um elemento calcófilo, e mostrou correlações com As, Cd, Mo, Pb, Sb e Zn ($r = 0,45$ a $0,64$; $p < 0,01$). No caso do urânio, significativas correlações com As, Cd, Mo, Pb, Sb e Zn ($r = 0,70$ a $0,80$; $p < 0,01$) ocorreram, e devem ser interpretadas como indicativas de fonte comum. No carvão, o U tende estar presente em fases orgânicas (Valkovic 1986, Levandowski & Kalkreuth 2009).

5. CONCLUSÕES

Neste estudo anomalias geoquímicas nos solos foram encontradas para As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Sc, U e Zn. Entretanto, com base nas assinaturas geoquímicas dos litotipos, do solo, do carvão e das cinzas, estas anomalias foram separadas como provenientes de fontes natural ou antrópica. Cobalto, Cr, Cu, Ni e Sc mostraram origem litogênica, enquanto As, Cd, Hg, Mo, Pb, Sb, U e Zn mostraram origem nas fontes de carvão e cinzas da área. Desta forma, a influência das assinaturas geoquímicas do carvão e das cinzas no solo de superfície resultou em maiores valores para as razões As/Zr, Cd/Zr, Hg/Zr, Mo/Zr, Pb/Zr, Sb/Zr, U/Zr e Zn/Zr, devido à mistura das razões elementares existentes no solo (inicialmente menores) com as razões do carvão e das cinzas (maiores). As anomalias antrópicas identificadas no solo de superfície tiveram maior intensidade para As, Cd e Mo, seguidos por Hg, Zn, Pb, Sb e U. A distribuição destas anomalias apresentou um padrão próximo das atividades carboníferas (exploração, beneficiamento e queima de carvão em termoelétrica), com um padrão de dispersão SE-NW-N observado por meio dos pontos anômalos para todas as razões elementares avaliadas. Isso reforça a influência de eventos de deposição atmosférica, provenientes das atividades carboníferas, ao longo do tempo no solo da área.

6. REFERÊNCIAS

- Adot E.L., Plano I.S.C., Reixach J.G., Valencia D.E. 2006. Geochemical inheritance of soils that develop from volcanic rocks (Navarra, Western Pyrenees). *Geoderma*, **135**:38–48.
- Baize D. & Sterckeman T. 2001. Of the necessity of knowledge of the natural pedogeochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. *Sci. Total Environ.*, **264**:127–139.
- Caires E.F., Blum J., Barth G., Garbui F.J., Kusman M.T. 2003. Alterações químicas do solo e resposta da soja ao calcário e gesso aplicados na implantação do sistema plantio direto. *R. Bras. Ci. Solo*, **27**:275–286.
- Cantarella H., Quaggio J.A., Raij B. van. 2001. Determinação de matéria orgânica. In: B. van Raij, J.C. Andrade, H. Cantarella, J.A. Quaggio (eds.) *Análise química para avaliação da fertilidade em solos tropicais*. IAC, Campinas, pp.: 285.
- Coscione A.R., Andrade J.C., Raij B. van, Abreu M.F. de, Cantarella H. 2001. Determinação de alumínio, cálcio, magnésio, sódio e potássio trocáveis em extrato de cloreto de amônio. In: B. van Raij, J.C. Andrade, H. Cantarella, J.A. Quaggio (eds.) *Análise química para avaliação da fertilidade em solos tropicais*. IAC, Campinas, pp.: 285.
- Dai S., Zeng R., Sun Y. 2006. Enrichment of arsenic, antimony, mercury, and thallium in a Late Permian anthracite from Xingren, Guizhou, Southwest China. *Int. J. Coal Geol.*, **66**: 217-226.
- Depoi F.S., Pozebon D., Kalkreuth W.D. 2008. Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants. *Int. J. Coal Geol.*, **76**:227–236.
- Philippidis A., Georgakopoulos A., Kassoli-Fournaraki A., Misaelides P., Yiakkoupis Broussoilis J. 1996. Trace element content in composited samples of three lignite seams from the central part of the Drama lignite deposit, Macedonia, Greece. *Int. J. Coal Geol.*, **29**:219–234.
- Flues M., Sato I.M., Cotrim M.B., Figueiredo Filho P.M., Camargo I.M.C. 2008. Avaliação da influência da operação da termoeletrica a carvão na concentração de metais e As no solo de Figueira, PR-Brasil. *Quím. Nova*, **31**:25–30.
- Gayer R.A., Rose M., Dehmer J., Shao L.Y. 1999. Impact of sulphur and trace element geochemistry on the utilization of marine-influenced coal-case study from South Wales Variscan foreland basin. *Int. J. Coal Geol.*, **40**:151–174.
- Godoy M.L.D.P., Godoy J.M., Roldão L.A., Conti L.F. 2004. Application of multivariate statistical analysis to superficial soils around a coal burning power plant. *J. Braz. Chem. Soc.*, **15**:122–130.

- Horckmans L., Swennen R., Deckers J., Maquil R. 2005. Local background concentration of trace elements in soils: a case study in the Grand Duchy of Luxembourg. *Catena*, **59**:279–304.
- ISO 10390. 1995. *Soil quality – determination of pH*. International Organization for Standardization. Switzerland: Geneva.
- Klein D.H., Andren A.W., Carter J.A., Emery J.F., Feldman C., Fulkerson W., Lyon W.S., Ogle J.C., Talmi Y. 1975. Pathways of thirty-seven trace elements through coal-fired power plant. *Environ. Sci. Technol.*, **9**:973–979.
- Lepeltier C. 1969. A simplified treatment of geochemical data by graphical representation. *Econ. Geol.*, **64**:538–550.
- Levandowski J. & Kalkreuth W. 2009. Chemical and petrographical characterization of feed coal, fly ash and bottom ash from Figueira power plant, Paraná, Brazil. *Int. J. Coal Geol.*, **77**:269–281.
- Licht O.A.B. 1998. *Prospecção geoquímica: princípios, técnicas e métodos*. CPRM, Rio de Janeiro, 236 pp.
- Luiz-Silva W., Matos R.H.R., Kristosch G.C., Machado W. 2006. Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). *Quim. Nova*, **29**:256–263.
- Luiz-Silva W., Machado W., Matos R.H.R. 2008. Multi-elemental contamination and historic record in sediments from the Santos-Cubatão estuarine system, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, **19**:1490–1500.
- Matschullat J., Ottenstein R., Reimann C. 2000. Geochemical background – can we calculate it? *Environ. Geol.*, **39**: 990–1000.
- Morrone N. & Daemon R.F. 1985. Jazida de urânio de Figueira – Paraná. In: C. Schobbenhaus (coord.) *Principais depósitos minerais do Brasil*. DNPM, Brasília, vol. 1, pp.: 187.
- Nascimento C.W.A., Fontes R.L.F., Neves J.C.L. 2002. Dessorção, extração e fracionamento de manganês em latossolos. *R. Bras. Ci. Solo*, **26**:589–597.
- Quaggio J.A. & Raij B. van. 2001. Determinação do pH em cloreto de cálcio e da acidez total. In: B. van Raij, J.C. Andrade, H. Cantarella, J.A. Quaggio (eds.) *Análise química para avaliação da fertilidade em solos tropicais*. IAC, Campinas, pp.: 285.
- Raij B. van & Quaggio J.A. 2001. Determinação de fósforo, cálcio, magnésio e potássio extraídos com resina trocadora de íons. In: B. van Raij, J.C. Andrade, H. Cantarella, J.A. Quaggio (eds.) *Análise química para avaliação da fertilidade em solos tropicais*. IAC, Campinas, pp.: 285.
- Romanini S.J. & Albuquerque L.F.F. (Orgs.) 2000. *Aspectos geológicos, geoquímicos e potencialidade em depósitos de Ni-Cu-EGP do magmatismo da Bacia do Paraná*. CPRM, Porto Alegre, 69 pp.
- Schulin R., Curchod F., Mondeshka M., Daskalova A., Keller A. 2007. Heavy metal contamination along a soil transect in the vicinity of the iron smelter of Kremikovtzi (Bulgaria). *Geoderma*, **140**:52–61.

- Selinus O.S. & Esbensen K. 1995. Separation anthropogenic from natural anomalies in environmental geochemistry. *J. Geochem. Explor.*, **55**:55–66.
- Saad S. 1974. *Aspectos da mineralização uranífera de Figueira (PR)*. CNEN, Rio de Janeiro, Boletim nº 8, 11 pp.
- Song D., Qin Y., Zhang J., Wang W., Zheng C. 2007. Concentration and distribution of trace elements in some coals from Northern China. *Int. J. Coal Geol.*, **69**:179–191.
- Valkovic V. 1986. *Trace elements in coal*. CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, v. 1, 210 pp.
- Van der Flier-Killer E. & Goodarzi F. 1991. Geological controls on major and trace elements characteristics Cretaceous coals of Vancouver Island Canada. *Bull. Geol. Soc. France*, **162**: 255-265.
- Vassilev S.V., Vassileva C.G., Karayigit A.I., Bulut Y., Alastuey A., Querol X. 2005. Phase-mineral and chemical composition of composite samples from feed coals, bottom ashes at the Soma power station, Turkey. *Int. J. Coal Geol.*, **61**:35–63.
- Yudovich Ya.E. & Ketris M.P. Arsenic in coal: a review. *Int. J. Coal Geol.*, **61**:141–196.

CAPÍTULO II

Assinaturas Elementares em Material Particulado Atmosférico do Entorno de Área Carbonífera no Sul do Brasil

1. INTRODUÇÃO

O material particulado (MP) atmosférico é uma mistura de constituintes orgânicos e inorgânicos, formados por vários mecanismos associados com fontes antrópicas e naturais (Terzi *et al.* 2008). A composição química do material particulado pode depender de fontes de emissão, estação do ano, condições climáticas predominantes e de sua dispersão na atmosfera (Röösli *et al.* 2001). O intemperismo crustal e a geração de aerossol marinho constituem grande parte do material particulado atmosférico em escala global (Hlavay *et al.* 1998). Processos que ocorrem em elevada temperatura (e.g. vulcanismo) resultam na liberação de constituintes voláteis, os quais sob condensação ou reações de conversão gás-partícula são adsorvidos no material particulado. Entretanto, as fontes antrópicas são as principais emissoras de metais por meio destes processos. O tempo de residência do material particulado na atmosfera é fortemente controlado pelo modo de deposição. Para a deposição seca (força da gravidade) o tempo de residência médio é de *ca.* um mês, enquanto para a deposição úmida é de *ca.* uma semana (Hlavay *et al.* 1998). Partículas maiores que 1 μm são geralmente provenientes de processos mecânicos e de baixa temperatura (e.g. intemperismo crustal e aerossol marinho) (Hlavay *et al.* 1998).

A influência antrópica na composição química do particulado atmosférico depende do material de origem processado e de seus constituintes principais, além das impurezas associadas (Querol *et al.* 2007). Uma das fontes de emissão atmosférica que tem tido atenção mundialmente pela poluição é a combustão do carvão mineral para a geração de energia elétrica. A queima de carvão emite para a atmosfera tanto compostos do efeito estufa (e.g. CO_2) e precursores da chuva ácida (NO_x e SO_x) quanto elementos tóxicos (e.g. As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn) na forma de vapor ou/e adsorvidos em particulados. Em usinas termoeletricas, a queima do carvão gera elevada quantidade de cinzas enriquecidas em metais. As cinzas leves são carregadas com vapores da combustão para a chaminé e podem ser emitidas para a atmosfera, mesmo no caso de usinas com

sistema de contenção de particulados (Terzi *et al.* 2008). Além disso, a utilização do carvão também resulta em emissão de particulados durante as atividades de exploração, beneficiamento, transporte e deposição do minério e das cinzas por meio do tráfego intenso de caminhão (Triantafyllon 2003). Nas áreas com atividades carboníferas, há uma tendência de anomalias geoquímicas encontradas em material particulado atmosférico serem associadas, especialmente, com a termoeletrica a carvão na literatura. Entretanto, a identificação de fontes antrópicas e sua quantificação na atmosfera remetem à separação da mistura de processos natural e antrópico. Os traçadores geoquímicos podem ser ferramentas eficazes para esta tarefa (Rahn & Lowenthal 1984, Morawska & Zhang 2002). Em termos globais, os traçadores geoquímicos são comumente avaliados na literatura em um único local, próximo da fonte poluidora, onde as perturbações antrópicas são mais óbvias (Ölmez *et al.* 2004, Arditoglou & Samara 2005). Uma avaliação das assinaturas geoquímicas em um cenário englobando a dispersão atmosférica de atividade minerária e termoeletrica a carvão (loais próximos e distantes das fontes) não tem tido atenção na literatura nacional e internacional.

No Brasil, as principais reservas de carvão mineral estão localizadas no sul do país (estados do Paraná, Rio Grande do Sul e Santa Catarina), e somam 32 bilhões de t (Ministério de Minas e Energia – MME, 2011). A exploração destas reservas de carvão atende toda a demanda de geração de energia elétrica em sete centrais termoeletricas (capacidade total de 1.415 MW) distribuídas na região Sul do Brasil. Nestas áreas, trabalhos mostraram a influência de termoeletricas a carvão na precipitação úmida (chuva ácida; Flues *et al.* 2003) e no material particulado atmosférico (Braga *et al.* 2004, Godoy *et al.* 2005) por meio da caracterização química destas matrizes ambientais. Entretanto, assinaturas geoquímicas das reservas de carvão no Brasil ainda não têm sido investigadas para uma melhor avaliação quanto ao seu potencial de poluição atmosférica. Em uma das regiões do sul do Brasil, este estudo teve por objetivo avaliar a dispersão atmosférica das atividades carboníferas em locais próximos e distantes das fontes (mina de carvão e termoeletrica associada), e utilizar assinaturas geoquímicas para distinguir processos natural e antrópico.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo localiza-se no município de Figueira, nordeste do Estado do Paraná, sul do Brasil (Figura 1). O município de Figueira tem 8.293 habitantes (Censo 2011), e se destaca por ser uma das localidades de produção de carvão mineral com termoelétrica associada no país. Nos domínios da Bacia Sedimentar do Paraná, a área de estudo é representada, conforme a Figura 1, pelas formações Serra Geral (diabásios), Serra Alta (folhelhos, siltitos e argilitos), Irati (folhelhos e calcários), Palermo (folhelhos, siltitos e arenitos), Rio Bonito (arenitos, siltitos, folhelhos e carvão) e pelo Grupo Itararé (arenitos, diamictitos, conglomerados e argilitos). Os litotipos que ocorrem localmente são constituídas basicamente por arenitos com intercalações de siltitos, camadas de carvão, calcários e folhelhos, além de diques NW-SE de diabásio. Neste contexto, predominam solos do tipo Argissolos Vermelho-Amarelos (PVA) (Morrone & Daemon 1985), caracterizados por serem rasos, ácidos, distróficos, imperfeitamente drenados e com alta saturação de alumínio trocável.

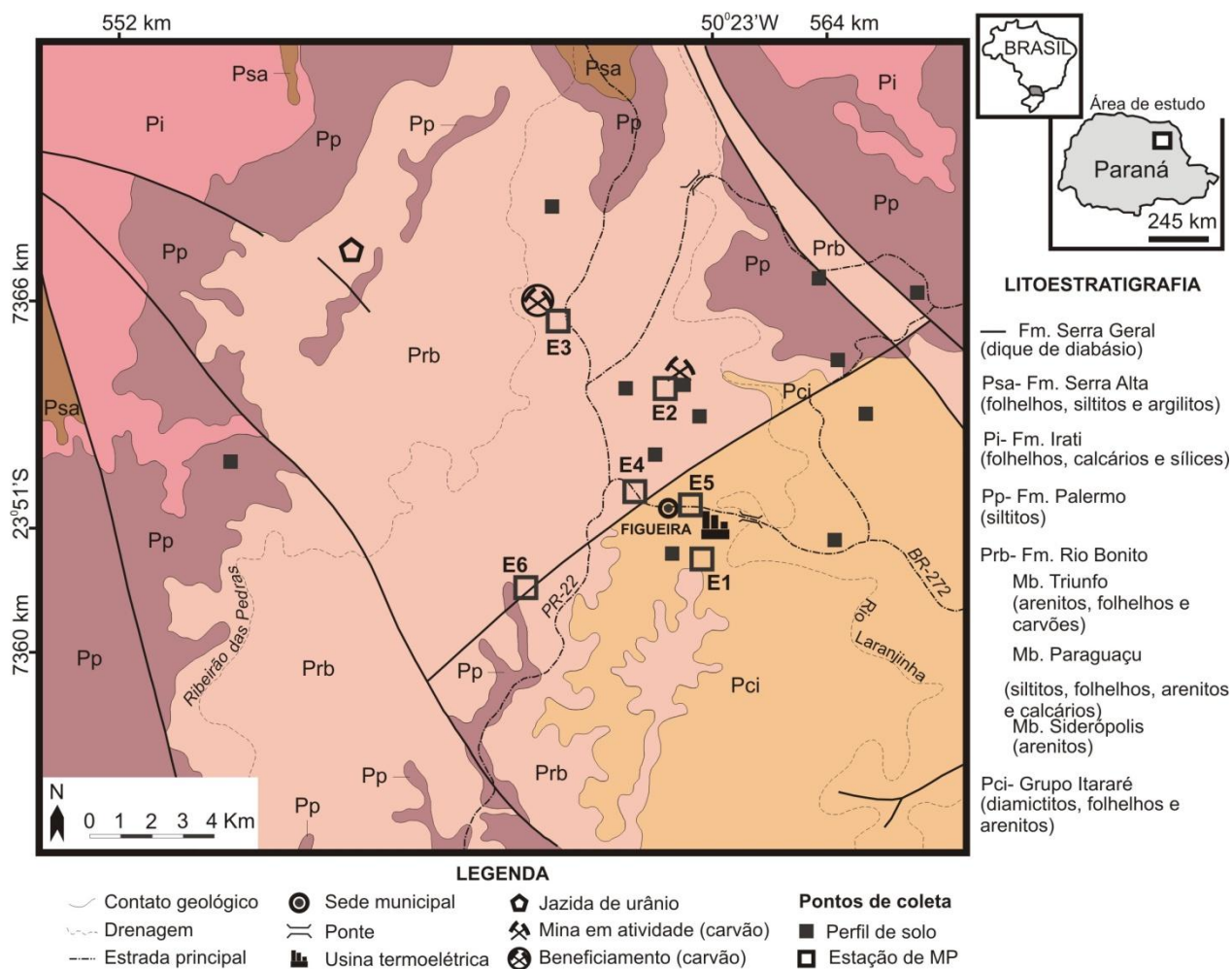


Figura 1. Mapa geológico simplificado da área de estudo, com a localização das seis estações de amostragem de material particulado (MP) e dos pontos de coleta de perfis de solo (n = 12). Modificado de Morrone & Daemon (1985).

As camadas de carvão da região encontram-se no Membro Triunfo da Formação Rio Bonito (Permiano Médio, 570 a 230 milhões de anos), com associação litológica siltito-carvão-siltito. Estas jazidas têm sido exploradas desde a década de 1940, e atualmente, há apenas uma mina de carvão em atividade (subterrânea) com produção de *ca.* 7 mil t mês⁻¹ de carvão, a qual, majoritariamente, atende toda a demanda mensal da usina termoeletrica local. Esta termoeletrica tem uma capacidade de 20 MW h⁻¹ e está em operação há 49 anos, dentre os quais o período de 1963 a 1998 foi marcado pela operação sem sistema de filtro de mangas. Com base na quantidade de carvão processada e na porcentagem de cinzas presente neste carvão (26%) estima-se que a produção de cinzas é de *ca.* 1.820 t mês⁻¹. As cinzas pesadas (capturadas no fundo da caldeira) representam entre 15 e 20% do total das cinzas produzidas durante a queima do carvão, enquanto as cinzas leves (carreadas para o filtro de mangas) representam entre 80 e 85% (Flues *et al.* 2008). As atividades de exploração, beneficiamento e queima do carvão em termoeletrica distam *ca.* entre 5 e 10 km (Figura 1), e são interligadas por transporte via caminhão basculante. Na área de estudo, atividades agropastoris também são desenvolvidas e constituem uma rede viária sem asfalto.

2.1.1. Dados climáticos

O clima regional é subtropical úmido, com verões quentes e tendência de concentração de chuvas nos meses do verão, porém sem estação seca definida (Trewartha & Horn 1980).

Na ausência de uma estação meteorológica local e nas imediações, alguns parâmetros foram medidos diariamente no período de 27 de outubro de 2010 a 16 de novembro de 2010 (período de amostragem). A umidade relativa do ar, velocidade do vento e temperatura foram registrados por um anemômetro (modelo THAL-300 da Instrutherm), e a distribuição da direção dos ventos foi obtida por meio de uma biruta e com o auxílio de uma bússola. No período de amostragem, os valores médios máximos estimados para a umidade relativa do ar, velocidade do vento e temperatura foram de $39,7 \pm 13,2\%$, $11,6 \pm 12,7$ km h⁻¹ e de $32,5 \pm 2,8$ °C, respectivamente. A distribuição dos ventos ocorreu nas direções N, S, W e NW.

2.2. AMOSTRAGEM E TÉCNICAS ANALÍTICAS

2.2.1. Carvão e cinzas leves

Dez amostras de carvão foram coletadas na usina termoeletrica (após o beneficiamento), trituradas manualmente e pulverizadas em moinho de potes e bolas de ágata para a análise química. Sete amostras de cinzas leves foram coletadas no sistema de filtro de mangas da usina termoeletrica. Para análise química as cinzas foram secas em temperatura ambiente, e testes de peneiramento revelaram que estas cinzas eram compostas integralmente por partículas < 63 µm.

2.2.1.1. Análises químicas

Análises químicas de carvão, cinzas e solo foram realizadas em uma alíquota de 0,25 g, digerida em 10 mL de solução ácida (2:2:1:1 H₂O, HF, HClO₄, HNO₃). Esta solução foi aquecida em placa quente e evaporada. Foram adicionados 4 mL de HCl (50%) no resíduo e aquecida em microondas. Após o resfriamento, a solução foi avolumada para 10 mL (HCl 5%). Estas soluções foram analisadas via ICP-MS, no *Acme Analytical Laboratories* (Canadá), para Al, As, Ba, Ca, Cd, Ce, Co, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ho, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Pb, Pr, Rb, Sb, Sc, Sm, Sr, Th, Ti, U, Y, Yb, Zn e Zr.

A veracidade dos resultados foi aferida pela análise dos materiais de controle de qualidade OREAS45P, OREAS24P e DS8 do laboratório *Acme Analytical Laboratories*. Os resultados obtidos nos materiais de controle de qualidade foram dentro dos valores recomendados e de seu intervalo de desvio padrão (valor esperado ± 2s). Duplicatas de amostras de solo e de carvão, e brancos analíticos foram empregados. As diferenças percentuais relativas (DPR) das duplicatas foram calculadas pela fórmula:

$$DPR = ((X_1 - X_2) / \bar{X}) \times 100,$$

onde X_1 e X_2 representam as concentrações dos elementos e $\bar{X}$, a média destas concentrações. Diferenças percentuais relativas de 10 duplicatas de solo foram menores que 15% para todos os

elementos químicos analisados, exceto para Cd em dois casos (DPR = 19 e 36%). A duplicata da amostra de carvão apresentou DPR menores que 15% para todos os elementos químicos.

2.2.2. Material particulado atmosférico

O material particulado atmosférico foi coletado no período de 27 de outubro de 2010 a 16 de novembro de 2010. A amostragem ocorreu em seis pontos, e a cada três dias. As estações de amostragem foram localizadas em distâncias variadas das atividades carboníferas (exploração, beneficiamento e queima do carvão em usina termoeletrica; Figura 1). Alguns critérios foram adotados para a localização e instalação das estações, como condições logísticas (e.g. segurança do equipamento, e acesso e fornecimento de energia elétrica) e a distância de obstáculos que pudessem interferir na amostragem (e.g. árvores).

O sistema de coleta do material particulado é formado, basicamente, por uma bomba a vácuo, rotâmetro e um dispositivo por onde o ar é filtrado. O conjunto dos materiais do sistema de amostragem está apresentado na Figura 2. Neste sistema de coleta, o ar é filtrado por meio de dois estágios sequenciais em suporte de filtros (similar ao sistema de suporte de filtros comercial do *Norwegian Institute for Air Research; NILU* 2011). Este dispositivo de filtragem é constituído por anéis de acrílico e de silicone que intercalam dois suportes tipo grade, onde as membranas para a filtragem são acomodadas. A distância percorrida pelo fluxo de ar entre o primeiro e o segundo estágios de filtragem é de 22,5 mm. Este conjunto montado é envolto por um tubo de PVC com altura de alguns milímetros menor que a altura da sequência de anéis. A diferença de altura permite pressionar o conjunto por uma placa de acrílico em cada extremidade (base e topo) do tubo de PVC, interligadas por meio de parafusos. A placa de base é posicionada em direção ao solo e apresenta um orifício de 45 mm de diâmetro interno, por onde o fluxo de ar entra. A distância entre o orifício de entrada de ar e o primeiro estágio de coleta é de 34 mm. A placa de topo é conectada por mangueira pneumática a uma bomba a vácuo, e o fluxo de ar succionado é registrado por um rotâmetro. Por último, o dispositivo, conectado na mangueira, fica suspenso por uma haste de PVC e protegido contra chuvas.

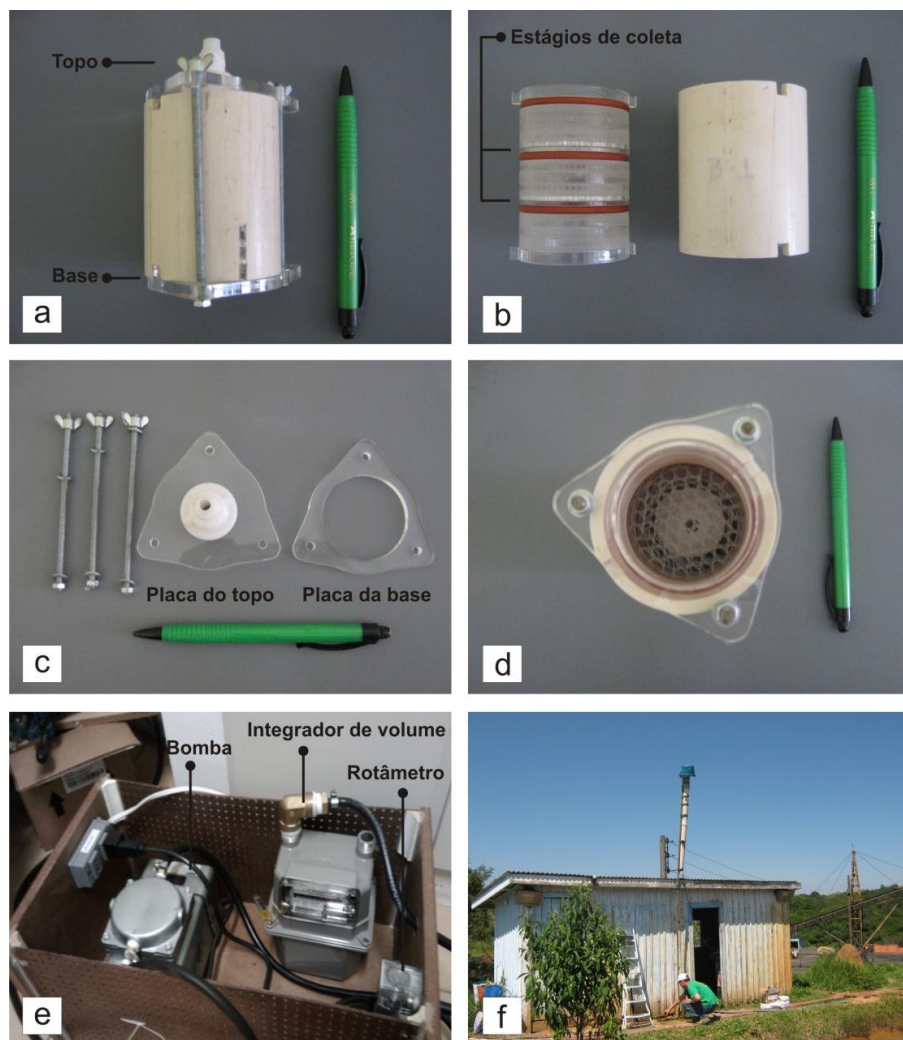


Figura 2. Conjunto de materiais do sistema de amostragem de material particulado atmosférico. (a) Dispositivo de filtragem do ar. (b) Anéis de acrílico e de silicone que intercalam os suportes de membrana, e o tubo de PVC. (c) Placas de acrílico da base e do topo, e os parafusos para a pressão do conjunto. (d) Base do dispositivo, entrada do fluxo de ar. (e) Materiais para a sucção e leitura do fluxo de ar. (f) Estação de coleta de MP em operação.

Em laboratório e antes da amostragem os dispositivos de filtragem foram armazenados por uma semana em HNO_3 (10%), enxaguados com água ultrapura e secos em estufa a 40 °C (adaptado de Bollhöfer *et al.* 1999). Os dispositivos pré-lavados foram carregados no primeiro estágio de filtragem com uma pré-membrana de Teflon (politetrafluoretileno – PTFE; 10 μm de poro, 47 mm de diâmetro, Millipore), a qual serviu de anteparo para as partículas maiores que 10 μm . No estágio seguinte o dispositivo foi carregado com uma membrana PTFE (1 μm de poro, 47 mm de diâmetro, Millipore) para a coleta de material particulado menor ou igual a 10 μm . A membrana PTFE de 1 μm de poro fornece uma completa coleta do material particulado que passa através da pré-membrana (Allen *et al.* 1997). Nas estações de coleta, os dispositivos foram posicionados entre três e quatro metros do solo. O fluxo de ar utilizado na amostragem foi de 30 L min^{-1} , conferido diariamente na leitura do rotâmetro. Em uma das estações de amostragem, o volume de ar succionado pela bomba em cada período de coleta foi registrado em um integrador de volume (medição de ar amostrado em m^3), como controle da leitura do fluxo de ar no rotâmetro.

A determinação gravimétrica foi utilizada para a determinação da massa de material particulado retido nas membranas. Antes da amostragem, as membranas foram acondicionadas em um dessecador de vidro com sílica gel em temperatura ambiente por 48 h (Mariani & Mello 2007) e pesadas em uma balança analítica com cinco casas decimais (modelo R200D, Sartorius). Placas de Petri foram utilizadas para armazenar e transportar as membranas. Após a amostragem, as membranas com o MP retido foram novamente acondicionadas em dessecador, pesadas e preparadas para análise química. O procedimento de pesagem foi repetido três vezes para cada membrana, com a padronização de 5 minutos para a estabilização da balança nas pesagens. Nos casos onde a diferença entre os pesos era maior que 100 μg , uma quarta pesagem foi realizada.

O material particulado foi analisado quanto ao tamanho, tipo e morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV), modelo LEO 430i com varredura digital e um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) acoplado, no Instituto de Geociências da UNICAMP. As condições operacionais de feixe de elétrons foram 20 kV e corrente entre 3.000 e 6.000 μA , conforme a necessidade de ajuste do brilho, contraste e da qualidade das análises. As análises foram realizadas em $\frac{1}{4}$ da membrana, cortado com tesoura de aço inox, de cada estação de amostragem e fração de MP, após a metalização com carbono.

2.2.2.1. Análise química

Em cada estação de amostragem foram coletadas entre cinco e seis membranas para MP $\leq 10 \mu\text{m}$ e MP $> 10 \mu\text{m}$ (em apenas uma estação a coleta foi de três membranas para cada fração de MP). A análise química multi-elementar (Al, As, Ba, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ho, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Sc, Sm, Sr, Tb, Th, Ti, Tm, U, V, Y, Yb, Zn e Zr) das 48 membranas foi realizada por ICP-MS, no Instituto de Geociências da UNICAMP. Antes da digestão ácida do material particulado, as membranas foram tratadas com 0,5 mL de acetona destilada (Herner *et al.* 2006) para reduzir a hidrofobicidade do PTFE. Em seguida, foram adicionados 3 mL HNO_3 e 0,1 mL HF (reagentes destilados) (Kulkarni *et al.* 2007). A membrana na solução foi pré-aquecida (100 °C) em placa quente e em sistema aberto para a oxidação completa da acetona, seguindo o aquecimento em sistema fechado (120 °C) durante 48 h. Após o resfriamento, as membranas foram enxaguadas com água ultrapura, e a solução evaporada. No resíduo, foram adicionados 0,3 mL de HNO_3 e 3 mL de água ultrapura, e levados ao aquecimento. Esta solução foi avolumada para 10 mL. Para o controle da qualidade analítica todos os lotes de digestão ácida do material particulado foram acompanhados por material de referência certificado NIST 1648a (Tabela 1), brancos de reagentes e brancos de membranas (membranas virgens com 1 μm e 10 μm de poros). Os valores obtidos dos brancos de membranas foram subtraídos das concentrações dos elementos químicos nas correspondentes frações de MP e lotes de digestão ácida. O mesmo procedimento foi adotado com os resultados dos brancos de reagentes. No caso dos brancos das membranas a contribuição dos reagentes químicos também foi descontada dos valores obtidos após a digestão ácida. A avaliação dos brancos de reagentes e brancos de membranas está apresentada no item 3.2.1..

Tabela 1. Valores certificados para NIST 1648a e incertezas associadas. Valores obtidos e desvio padrão (DP) para os elementos analisados por ICP-MS neste estudo. Valores em $\mu\text{g g}^{-1}$.

	Valor certificado	Incerteza	Valor obtido (n = 7)	DP
Al	34300	1300	34736	3541
Ca	58400	1900	68426	5230
Fe	39200	2100	41584	2188
K	10560	490	12290	739
Mg	8130	120	6921	719
Na	4240	60	4431	316
Ti	4021	86	3941	648
As	115,5	3,9	113	7,03
Ba	n.d.	n.d.	761	46,9
Cd	73,7	2,3	71,8	2,53
Ce	54,6	2,2	51,4	2,82
Co	17,93	0,68	19,3	1,51
Cr	402	13	202	60,3
Cs	n.d.	n.d.	3,44	0,23
Cu	610	70	601	29,5
Dy	n.d.	n.d.	2,55	0,18
Er	n.d.	n.d.	1,41	0,05
Eu	n.d.	n.d.	0,62	0,05
Ga	n.d.	n.d.	17,1	1,38
Gd	n.d.	n.d.	2,89	0,22
Ho	n.d.	n.d.	0,49	0,02
La	n.d.	n.d.	36,3	3,23
Li	n.d.	n.d.	25,8	2,7
Lu	n.d.	n.d.	0,20	0,01
Mn	790	44	900	52,5
Mo	n.d.	n.d.	17,5	1,86
Nb	n.d.	n.d.	17,9	4,28
Nd	n.d.	n.d.	28,2	2,28
Ni	81,1	6,8	85	4,95
Pb	6550	330	6507	165
Pr	n.d.	n.d.	7,78	0,52
Rb	51	1,5	48,6	8,54
Sb	45,4	1,4	40,2	3,28
Sc	n.d.	n.d.	7,16	0,91
Sm	n.d.	n.d.	3,61	0,2
Sr	215	17	224	25,9
Tb	n.d.	n.d.	0,44	0,02
Th	n.d.	n.d.	7,59	0,72
Tm	n.d.	n.d.	0,20	0,01
U	n.d.	n.d.	6,06	0,56
V	127	11	136	4,48
Y	n.d.	n.d.	16,2	1,61
Yb	n.d.	n.d.	1,31	0,07
Zn	4800	270	4211	387
Zr	n.d.	n.d.	68,9	11

Número de leituras (n) e não determinada (n.d.). Informações sobre a incerteza em NIST *Certificate of Analysis Standard Reference Material 1648a*.

2.3. TRATAMENTO DOS DADOS

O fator de enriquecimento (FE) de elementos em material particulado atmosférico é utilizado, comumente, como um indicador da intensidade de fontes natural/geogênica e antrópica (Manoli *et al.* 2002, López *et al.* 2005, Petaloti *et al.* 2006). Neste estudo, o emprego do fator de enriquecimento foi por meio da fórmula:

$$FE = [(C_x) / (C_n)]_{MP} / [(C_x) / (C_n)]_G,$$

onde $(C_x)_{MP}$ e $(C_n)_{MP}$ são as concentrações do elemento de interesse e do elemento normalizador, respectivamente, no material particulado, e $(C_x)_G$ e $(C_n)_G$ são as respectivas concentrações em um material considerado litogênico. Dentre os normalizadores, Al, Fe e Si são os mais empregados para esta finalidade (Godoy *et al.* 2005, Petaloti *et al.* 2006), assumindo origem geogênica para estes elementos. O Fe foi adotado como normalizador neste trabalho.

Os perfis de solo da área de estudo, apresentados no Capítulo I, foram considerados para um conhecimento mais próximo da ocorrência natural das concentrações de elementos no material particulado atmosférico da área de estudo. Desta forma, foram selecionadas as amostras coletadas nos mesmos intervalos de amostragem (10-20 cm e 20-30 cm) na base dos perfis de solo (n=12). Outros trabalhos também utilizaram solos (Godoy *et al.* 2005, Petaloti *et al.* 2006) e rochas (Gioia *et al.* 2010) regionais para distinguir fonte geogênica de fonte antrópica para elementos químicos em material particulado atmosférico.

A dispersão dos dados analíticos foi obtida por meio do coeficiente de variação ((CV = desvio padrão / média) * 100), enquanto análise de correlação foi utilizada para identificar possíveis relações geoquímicas entre os dados obtidos.

3. RESULTADOS

3.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO CARVÃO E DAS CINZAS

A Tabela 2 mostra as concentrações médias de 39 constituintes no carvão e nas cinzas leves de Figueira (PR), comparadas com aquelas de outras regiões carboníferas do sul do Brasil (Candiota – RS e Capivari de Baixo – SC). As maiores concentrações médias no carvão de Figueira ocorreram para As, Pb, U, Zn e Zr ($476 \mu\text{g g}^{-1}$, $143 \mu\text{g g}^{-1}$, $130 \mu\text{g g}^{-1}$, $1272 \mu\text{g g}^{-1}$ e $269 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente). Estas médias também se destacaram por serem muito superiores aquelas encontradas nos demais carvões da Tabela 2. Além disso, as concentrações de As no carvão de Figueira são comparáveis com carvões mundialmente enriquecidos neste metaloide, como $> 124 \mu\text{g g}^{-1}$ na Grécia (Philippidis *et al.* 1996 *apud* Yudovich & Ketris 2005) e $1254 \mu\text{g g}^{-1}$ na Grã-Bretanha (Gayer *et al.* 1999 *apud* Yudovich & Ketris 2005). Cádmio, Mo e Sb também apresentaram médias elevadas relativas aos carvões de Candiota e Capivari de Baixo. Em geral, os carvões de Candiota e Capivari de Baixo mostraram composição química semelhante, e para alguns elementos (Ba, Ga, Nb e Rb) estas foram maiores do que no carvão de Figueira. Por outro lado, as cinzas de Candiota e Capivari de Baixo tiveram diferenças entre as concentrações de alguns elementos. Entretanto, as cinzas de Figueira foram mais enriquecidas em todos os elementos (exceto Ba), quando comparadas com as cinzas dos outros carvões da Tabela 2. Isso ocorreu, especialmente, para aqueles elementos com teores elevados no carvão de Figueira.

Tabela 2. Concentrações médias e desvios padrões (DP) de elementos ($\mu\text{g g}^{-1}$, quando não especificado) nas amostras de carvão e de cinzas leves de Figueira – PR, Candiota – RS e Capivari de Baixo – SC.

	Figueira – PR				Candiota – RS ^[a]		Capivari de Baixo – SC ^[a]	
	Carvão (n = 10)	DP	Cinzas (n = 7)	DP	Carvão (n = 5)	Cinzas (n = 8)	Carvão (n = 10)	Cinzas (n = 17)
Al (%)	2,26	0,86	10	0,78	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ca (%)	0,7	0,6	1,94	0,25	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fe (%)	3,22	2,87	5,85	1,17	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
K (%)	0,41	0,23	2,29	0,25	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mg (%)	0,12	0,07	0,65	0,05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Na (%)	0,17	0,08	0,68	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ti (%)	0,13	0,05	0,65	0,09	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
As	476	614	1621	170	8,95	11,9	13	37,2
Ba	99	56	456	193	239	372	237	443
Cd	17,5	48,6	18	3,78	0,4	0,55	0,55	1,32
Ce	45,5	19,2	203	5,17	64,9	106	54,1	124
Co	8,69	5,06	30,2	4,29	7,29	13,9	6,33	10,7
Cs	2,09	0,85	10,3	1,49	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cu	20	5,89	80,9	9,08	12,4	20,7	16,1	32,2
Dy	8,21	0,87	36,6	7,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Er	4,6	0,44	20,8	3,79	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Eu	1,31	0,14	5,7	0,83	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ga	6,76	2,1	45,3	10,5	13,2	20,1	12	26,7
Gd	7,05	0,81	29,7	4,77	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ho	1,69	0,17	7,41	1,15	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
La	23,3	10,3	102	6,47	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Li	27	10,9	105	23,9	21,1	36,3	36,8	76
Mn	185	105	565	106	180	294	82,7	155
Mo	30,2	31,8	103	8,84	2,08	3,93	2,63	5,65
Nb	4,25	1,6	22	3,37	6,56	13,4	9,77	16,7
Nd	20,6	6,92	98,8	6,66	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pb	143	86	631	100	17,9	26,2	20,8	52,7
Pr	5,24	2,15	23,6	1,11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Rb	23,7	13,7	120	8,59	70,6	107	44,8	84,3
Sb	4,57	1,04	25,6	5,92	0,61	1,03	0,77	1,39
Sc	7,93	1,32	32,4	2,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sm	5,3	0,71	23,5	2,96	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sr	56	45,7	226	62	55,6	88,4	43,9	91,1
Th	5,68	2,32	27,3	4,14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
U	130	80,9	481	121	3,41	5,65	6,02	11,8
Y	53,5	5,60	203	23,1	28,6	52	27,1	55
Yb	4,11	0,45	17,6	2,87	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zn	1272	3071	2486	382	56,7	83,6	86,3	222
Zr	269	90,9	1039	151	55	112	26	291

^[a]Depoi *et al.* (2008). Número de amostras (n).

3.2. MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

3.2.1. Avaliação dos elementos nos brancos analíticos e nas amostras de MP

A Tabela 3 apresenta as concentrações médias dos brancos de membranas PTFE (membranas virgens com 1 μm e 10 μm de poros) e dos brancos de reagentes. Para uma melhor avaliação da correção das concentrações dos elementos nas amostras de MP pelas concentrações obtidas nos brancos, foram calculadas razões entre as médias dos elementos nas amostras de $\text{MP} \leq 10 \mu\text{m}$ e $\text{MP} > 10 \mu\text{m}$ e as médias dos elementos nos brancos analíticos (Tabela 3). Na fração de $\text{MP} > 10 \mu\text{m}$ as razões resultaram em valores maiores que 10 para todos os elementos e casos analisados, indicando que a subtração dos valores de branco não teve significativa contribuição naqueles encontrados nesta fração. Na fração de $\text{MP} \leq 10 \mu\text{m}$ grande parte dos elementos (exceto Cr, Lu, Ni, Tb, Tm e V) apresentou razões maiores que dois fatores. Alguns trabalhos (Yatin *et al.* 2000) têm considerado três fatores para esta avaliação. Para Cr, Lu, Ni, Tb, Tm e V as concentrações nas amostras de $\text{MP} \leq 10 \mu\text{m}$ foram muito próximas às incertezas associadas aos brancos analíticos, com razões no entorno de um fator (Tabela 3). Estes elementos não foram considerados na discussão dos resultados.

Tabela 3. Concentrações médias $\pm$ desvios padrões (ng g^{-1}) dos brancos de membranas PTFE com 1 μm de poro ($n = 6$) e 10 μm de poro ($n = 6$), e dos brancos de reagentes ($\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{acetona} + \text{água suprapura}$) ($n = 8$). Razões das concentrações médias dos elementos entre as amostras de $\text{MP} \leq 10 \mu\text{m}$ e $\text{MP} > 10 \mu\text{m}$ e os brancos analíticos.

	Brancos de reagentes	Brancos de membranas (1 μm)	Brancos de membranas (10 μm)	MP $\leq 10 \mu\text{m}$ / Brancos reagentes	MP $\leq 10 \mu\text{m}$ / Brancos membranas (1 μm)	MP $> 10 \mu\text{m}$ / Brancos reagentes	MP $> 10 \mu\text{m}$ / Brancos membranas (10 μm)
Al	23,1 $\pm$ 19,4	64,0 $\pm$ 55,8	62,6 $\pm$ 41,9	34	12	300	110
Ca	36,4 $\pm$ 52,4	64,2 $\pm$ 37,7	41,5 $\pm$ 27,8	16	8,8	91	80
Fe	15,9 $\pm$ 11,9	29,2 $\pm$ 13,9	29,4 $\pm$ 20,2	42	23	624	338
K	< 28,6	< 28,6	< 28,6	29	31	227	159
Mg	3,86 $\pm$ 3,17	10,1 $\pm$ 2,04	19,9 $\pm$ 20,3	30	11	175	34
Na	< 7,66	17,6 $\pm$ 11,7	18,6 $\pm$ 7,08	48	14	479	139
Ti	2,63 $\pm$ 1,98	4,02 $\pm$ 2,55	7,41 $\pm$ 4,45	29	19	460	163
As	< 0,10	< 0,10	< 0,10	70	69	859	787
Ba	0,40 $\pm$ 0,45	1,09 $\pm$ 1,60	0,98 $\pm$ 0,50	19	6,9	194	78
Cd	< 0,002	0,02 $\pm$ 0,01	< 0,002	50	7,1	286	541
Ce	0,09 $\pm$ 0,21	0,05 $\pm$ 0,03	0,06 $\pm$ 0,05	13	24	90	138
Co	0,09 $\pm$ 0,09	0,03 $\pm$ 0,02	0,06 $\pm$ 0,06	2,9	8,6	42	67
Cr	0,32 $\pm$ 0,19	2,76 $\pm$ 0,32	2,36 $\pm$ 1,03	7,5	0,87	64	8,7
Cs	0,005 $\pm$ 0,003	0,004 $\pm$ 0,002	0,01 $\pm$ 0,003	21	26	203	149
Cu	0,24 $\pm$ 0,20	1,33 $\pm$ 0,48	2,21 $\pm$ 1,48	29	5,2	112	12
Dy	0,01 $\pm$ 0,01	0,004 $\pm$ 0,002	0,01 $\pm$ 0,003	9,7	19	108	95
Er	0,01 $\pm$ 0,01	0,003 $\pm$ 0,002	0,01 $\pm$ 0,003	6,8	13	79	71
Eu	0,01 $\pm$ 0,01	0,003 $\pm$ 0,002	0,005 $\pm$ 0,002	2,4	5,3	26	31
Ga	0,03 $\pm$ 0,02	0,02 $\pm$ 0,02	0,03 $\pm$ 0,01	9,3	12	150	163
Gd	0,01 $\pm$ 0,01	0,004 $\pm$ 0,002	0,01 $\pm$ 0,004	8,0	15	89	124
Ho	0,01 $\pm$ 0,01	0,002 $\pm$ 0,002	0,004 $\pm$ 0,002	2,4	5,3	29	33
La	0,05 $\pm$ 0,12	0,02 $\pm$ 0,02	0,03 $\pm$ 0,02	11	24	71	116
Li	0,17 $\pm$ 0,26	0,25 $\pm$ 0,36	0,03 $\pm$ 0,01	3,3	2,3	45	258
Lu	0,004 $\pm$ 0,005	0,002 $\pm$ 0,002	0,003 $\pm$ 0,002	1,1	2,6	12	14
Mn	0,34 $\pm$ 0,24	0,46 $\pm$ 0,21	1,86 $\pm$ 0,83	43	31	505	92
Mo	0,15 $\pm$ 0,27	0,05 $\pm$ 0,04	0,04 $\pm$ 0,02	2,5	7,9	28	112
Nb	0,06 $\pm$ 0,03	0,03 $\pm$ 0,02	0,04 $\pm$ 0,02	2,5	4,8	45	63
Nd	0,03 $\pm$ 0,06	0,02 $\pm$ 0,01	0,02 $\pm$ 0,01	19	35	146	219
Ni	0,78 $\pm$ 1,17	0,59 $\pm$ 0,15	0,92 $\pm$ 0,80	1,2	1,6	11	9,4
Pb	0,10 $\pm$ 0,07	0,18 $\pm$ 0,05	0,41 $\pm$ 0,24	36	21	415	106
Pr	0,01 $\pm$ 0,02	0,01 $\pm$ 0,003	0,01 $\pm$ 0,004	11	23	84	130
Rb	0,25 $\pm$ 0,33	0,32 $\pm$ 0,16	0,34 $\pm$ 0,18	5,4	4,2	34	25
Sb	0,01 $\pm$ 0,01	0,03 $\pm$ 0,01	0,02 $\pm$ 0,01	44	14	199	102
Sc	< 0,05	< 0,05	< 0,05	5,7	6,0	35	39
Sm	0,01 $\pm$ 0,01	0,005 $\pm$ 0,003	0,01 $\pm$ 0,004	8,6	15	91	105
Sr	0,12 $\pm$ 0,13	0,23 $\pm$ 0,10	0,25 $\pm$ 0,11	20	10	212	100
Tb	0,01 $\pm$ 0,01	0,002 $\pm$ 0,002	0,005 $\pm$ 0,002	1,7	4,2	20	23
Th	0,04 $\pm$ 0,06	< 0,01	0,03 $\pm$ 0,01	3,2	10	20	32
Tm	0,004 $\pm$ 0,005	0,002 $\pm$ 0,002	0,004 $\pm$ 0,002	1,2	2,6	12	14
U	< 0,01	< 0,01	< 0,01	95	96	1960	1960
V	< 0,14	2,06 $\pm$ 1,72	< 0,14	78	2,0	709	390
Y	0,02 $\pm$ 0,02	0,01 $\pm$ 0,01	0,03 $\pm$ 0,01	31	40	216	123
Yb	0,005 $\pm$ 0,01	0,002 $\pm$ 0,002	0,01 $\pm$ 0,002	6,3	13	70	66
Zn	0,65 $\pm$ 0,46	2,80 $\pm$ 1,02	1,93 $\pm$ 1,10	129	30	272	92
Zr	0,57 $\pm$ 0,59	0,09 $\pm$ 0,03	0,22 $\pm$ 0,09	4,1	25	65	170

Abaixo do limite de detecção do instrumento analítico (<).

3.2.2. Caracterização física

Na Figura 3 constam exemplos de fotomicrografias (MEV) referentes às partículas coletadas nas duas frações de material particulado. O tamanho das partículas coletadas na membrana com 1 μm de poro foi predominantemente $\leq 10 \mu\text{m}$ (Figura 3a). Na membrana com 10 μm de poro predominaram partículas com tamanho $> 10 \mu\text{m}$ (Figura 3b), com a presença de agregados de partículas menores (Figuras 3b1). Nesta fração de MP não foram observadas partículas maiores que 40 μm . Tipo de partículas e algumas observações quanto à morfologia foram analisadas, com base na literatura (Shi *et al.* 2003, Querol *et al.* 1996). Partículas minerais foram comuns nas duas frações de MP investigadas. Em geral, as formas irregulares de grãos devem representar material geogênico (Figuras 3a2-b2). O espectro EDS destas partículas mostrou especialmente Al, Fe, O e Si como os principais constituintes, sugerindo os minerais silicáticos como fases importantes do MP. Partículas esféricas (Figuras 3a3) também foram observadas, com maior frequência no MP $\leq 10 \mu\text{m}$ e devem representar cinzas de carvão, com composição essencialmente de C, Ca, Fe e Si com base no espectro EDS.

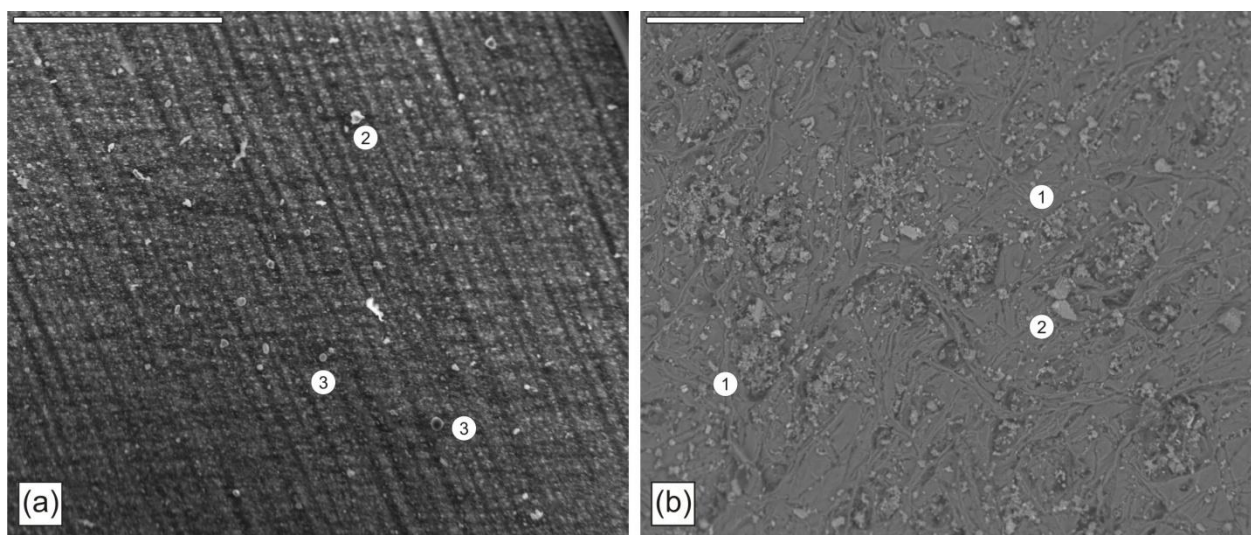


Figura 3. Caracterização física e morfológica dos materiais particulados atmosféricos. (a) Fotomicrografia por elétrons secundários das partículas coletadas na membrana PTFE com 1 μm de poro, escala de 200 μm . (b) Fotomicrografia por elétrons retroespalhados das partículas coletadas na membrana PTFE com 10 μm de poro, escala de 200 μm .

3.2.3. Caracterização elementar

A Tabela 4 apresenta as concentrações médias ($\mu\text{g g}^{-1}$) de elementos químicos nas frações do material particulado por estação de coleta. Os elementos de maiores concentrações nas duas frações de MP foram Al (média de $26309 \pm 11229 \mu\text{g g}^{-1}$), Ca ($14901 \pm 10316 \mu\text{g g}^{-1}$), Fe ($30125 \pm 12851 \mu\text{g g}^{-1}$), K ($15238 \pm 5812 \mu\text{g g}^{-1}$), Mg ($3190 \pm 1997 \mu\text{g g}^{-1}$), Na ($9398 \pm 6260 \mu\text{g g}^{-1}$) e Ti ($3528 \pm 1576 \mu\text{g g}^{-1}$). Nesta mesma ordem de grandeza, destaque para as concentrações de Zn ($5284 \pm 7489 \mu\text{g g}^{-1}$) no MP $\leq 10 \mu\text{m}$. Concentrações com estas magnitudes na massa do material particulado atmosférico foram reportadas na literatura (Manoli *et al.* 2002, Queiroz *et al.* 2007, Querol *et al.* 2007). No MP $> 10 \mu\text{m}$ foram observadas as maiores concentrações (acima de 60% da percentagem da concentração nas duas frações de MP) de Co, Fe, Ga, Ge, Nb, Ti, U e Zr, enquanto B, Ca, Cu, La, Mg, Sb, Sc, Th e Zn mostraram as maiores concentrações no MP $\leq 10 \mu\text{m}$ (acima de 60%). Para os demais elementos as concentrações apresentaram pouca diferença entre as duas frações de MP (entre 42% e 58%).

Em geral, as concentrações dos elementos mostraram significativas variações no MP, com coeficientes de variação (CV) entre 32% e 129% para o MP $\leq 10 \mu\text{m}$, e CV entre 30% e 78% para o MP $> 10 \mu\text{m}$. Fatores de enriquecimento (FE) médios para os elementos no MP $\leq 10 \mu\text{m}$ e MP $> 10 \mu\text{m}$ foram utilizados para uma melhor avaliação de contrastes geoquímicos (Fe = elemento normalizador). Em ambas as frações de material particulado, os elementos Al, Ba, Ce, Co, Cs, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ho, K, La, Li, Mg, Mn, Nb, Nd, Pr, Rb, Sc, Sm, Sr, Th, Ti, Y, Yb e Zr apresentaram fatores médios *ca.* 1 (entre 0,2 e 3,5). Esta baixa flutuação de fatores para elementos geoquimicamente litogênicos foi devido à variação na composição química dos solos locais. Elementos que mostraram fatores significativos e intensidade similar nas frações MP $\leq 10 \mu\text{m}$ e MP $> 10 \mu\text{m}$ foram As (FE = 17 e 15, respectivamente), Mo (12 e 9,4), Pb (9,7 e 6,0) e U (5,0 e 7,8), indicando que suas concentrações na atmosfera são, especialmente, decorrentes de contribuição antrópica. No MP $\leq 10 \mu\text{m}$ ocorreu maior influência antrópica para Ca (FE = 35), Cd (17), Cu (28), Na (27), Sb (35) e Zn (121), contra FE = 2,7 (Ca), 5,1 (Cd), 2,2 (Cu), 5 (Na), 7,5 (Sb) e 5,8 (Zn) no MP $> 10 \mu\text{m}$. Em adição, parece que um padrão geoquímico para As, Mo, Pb e U, especialmente, ocorreu na área de estudo. Neste caso, valores próximos de CV nas duas frações de MP entre as estações de amostragem, As (CV = 49% e 45%), Mo (CV = 51% e 44%), Pb (CV = 45% e 34%) e U (CV = 49% e 42%), e os fatores de enriquecimento, corroboram estes elementos serem mais bem característicos da fonte antrópica predominante na atmosfera da área de estudo.

Tabela 4. Concentrações médias ($\mu\text{g g}^{-1}$) de elementos químicos nas frações de material particulado (MP) por estação de coleta.

	Material particulado $\leq 10 \mu\text{m}$						Material particulado $> 10 \mu\text{m}$					
	E1 (n = 5)	E2 (n = 4)	E3 (n = 5)	E4 (n = 4)	E5 (n = 4)	E6 (n = 2)	E1 (n = 5)	E2 (n = 4)	E3 (n = 5)	E4 (n = 4)	E5 (n = 4)	E6 (n = 2)
Al	40723	35884	32355	15425	33501	17278	36218	25405	39507	15106	11995	12318
Ca	37263	31090	16271	12454	8108	7967	12742	22290	9768	11519	4615	4727
Fe	27879	44421	23369	11206	22290	13558	35029	51340	48513	33107	26336	24453
K	31014	17851	14067	8458	14279	13449	18106	12651	18087	12866	11244	10785
Mg	7537	6367	3631	2572	3146	2268	3635	3041	2753	1260	919	1151
Na	23738	11443	5865	3020	5470	3587	16767	14623	10424	6416	5952	5467
Ti	3103	4825	2680	1434	2759	1268	4366	6355	5532	4346	3219	2448
As	154	208	147	48,1	141	37,6	244	125	239	116	187	65
Ba	367	282	189	132	269	135	315	335	325	242	255	189
Cd	1,16	3,92	3,71	1,71	4,68	2,57	0,74	2,58	3,64	1,94	1,77	3,22
Ce	53,3	53,7	49,2	22,9	44,7	22,8	52,6	29,8	41,5	16,1	15,2	13,4
Co	6,3	14,3	8,02	4,15	7,62	1,59	14	19,7	16,3	13,3	11,1	7,61
Cs	5,24	3,89	3,62	1,99	3,43	1,96	4,52	2,97	5,01	2,62	2,73	2,37
Cu	420	172	1710	223	63,1	399	106	143	84,7	113	72,9	33,6
Dy	4,14	3,57	1,84	2,45	4,1	1,27	3,47	3,21	3,75	1,47	1,51	0,84
Er	1,44	2,02	1,03	1,3	2,29	0,53	1,86	1,8	2,17	0,81	0,86	0,39
Eu	0,71	0,87	0,48	0,65	0,92	0,31	0,6	0,71	0,83	0,31	0,29	0,09
Ga	14,2	14,1	10,9	5,74	12	5,18	20,5	16,1	21,3	15,4	15,6	10
Gd	3,41	2,68	1,6	2,64	4,16	0,82	3,19	3,09	3,71	1,36	1,33	0,88
Ho	0,73	0,62	0,37	0,5	0,83	0,22	0,61	0,63	0,76	0,28	0,29	0,09
La	23,2	28,3	23,9	11,1	22,1	8,99	24,4	12,4	18,7	6,63	6,85	6,01
Li	23,4	40,3	22,9	8,95	21,5	10,9	37,3	25,1	45,4	19,3	24,9	15
Mn	931	768	508	376	400	272	661	803	711	717	430	475
Mo	15,6	16,6	20,3	5,21	11,3	3,11	15,1	17	22,8	10,7	14,7	4,41
Nb	0,86	10,5	8,76	3,32	6,7	0,09	11	11,7	13,9	10,6	7,71	5,29
Nd	23,7	26	21,2	9,71	21	9,84	24	16	19,8	7,71	7,37	6,26
Pb	283	158	184	68,2	147	88,9	145	240	150	118	146	83,6
Pr	4,82	6,23	5,43	2,48	5,33	1,99	5,9	3,8	4,95	1,88	1,83	1,37
Rb	14	100	53,7	25,3	50,2	18,1	42,8	28,7	49,7	18,3	21,2	7,55
Sb	25,1	27,1	10,2	9,84	10,6	10,5	8,12	6,31	6,31	9,84	7,42	4,87
Sc	18,5	11	8,78	4,44	8,99	5,58	9,09	4,02	6,71	2,63	2,6	1,18
Sm	4,66	3,27	1,77	2,73	3,96	1,81	3,2	3,34	4	1,51	1,45	1,08
Sr	107	169	87,5	53,5	63,9	36,5	102	159	95,3	73,2	43,2	44,5
Th	3,86	6,66	6,91	2,67	5,93	1,5	5,04	2,21	5,02	1,65	1,33	0,62
U	11,1	18,5	17,7	6,46	22,2	4,15	41,8	25,2	47,2	27,4	39,9	10,8
Y	17,6	27,1	18,7	9,67	22,5	6,95	28,3	10,9	16,7	5,35	6,35	3,79
Yb	1,36	1,64	0,86	1,13	1,95	0,59	1,58	1,5	1,86	0,68	0,69	0,36
Zn	3396	5227	20149	975	1307	649	893	480	944	481	647	268
Zr	88	146	94,4	41,2	94,8	19,7	185	140	170	116	120	64,7

No Anexo F constam estes dados reportados em ng m^{-3} .

4. DISCUSSÃO

4.1. IDENTIFICAÇÃO DE FONTES

4.1.1. Assinatura elementar

Os fatores médios de enriquecimento para As, Ca, Cd, Cu, Mo, Na, Pb, Sb, U e Zn no material particulado atmosférico sugeriram que suas concentrações na atmosfera foram resultantes, especialmente de fonte antrópica. Para alguns destes elementos, fontes de emissão têm sido documentadas na literatura. Cobre, Sb e Zn, por exemplo, podem estar associados com emissões automotivas, pelo desgaste de pneus e freios (Querol *et al.* 2007). O arsênio tem sido fortemente associado com a queima de carvão, seguido por Cd, Pb e Sb (Manoli *et al.* 2002, Godoy *et al.* 2005), enquanto processo industrial metalúrgico com emissão de As, Cd, Cu e Zn (Pacyna 1998). O carvão e as cinzas de Figueira são fontes potenciais, conforme a Tabela 2 (item 3.1), para os elementos avaliados como de origem predominantemente antrópica no MP. Entretanto, as emissões atmosféricas de carvão têm sido mais bem avaliadas por meio de assinaturas elementares, como a razão As/Se (Ölmez *et al.* 2004, Park & Kim 2004). Neste estudo, a análise química do Se não foi realizada nas amostras de carvão, cinzas, solo e material particulado. Por outro lado, processos de formação dos depósitos de carvão e de seu uso industrial favorecem o surgimento de outros traçadores potenciais (Ölmez *et al.* 2004). Dentre os elementos que se destacaram pelas elevadas concentrações no carvão e cinzas da área de estudo, o As e Mo revelaram uma assinatura geoquímica pela razão As/Mo que parece ter o mesmo padrão no carvão ($15,2 \pm 4,25$) e nas cinzas ($15,9 \pm 2,42$). Essa assinatura geoquímica é muito diferente, por exemplo, da assinatura de carvões e cinzas de outras regiões carboníferas do sul do Brasil, como aquelas de Candiota (RS) e Capivari de Baixo (SC) obtidas neste estudo com os dados de Depoi *et al.* (2008), apresentados na Tabela 2. As razões As/Mo de Candiota (RS) e Capivari de Baixo (SC) foram muito semelhantes, com média de $4,62 \pm 0,45$ para o carvão e de $4,81 \pm 2,51$ para as cinzas. Além disso, as razões As/Mo no carvão e cinzas de Figueira também diferem daquelas encontradas nos solos regionais ($8,49 \pm 3,13$), considerados como fonte natural para a composição dos particulados atmosféricos (camadas de solo maiores do que 10 cm de profundidade nos perfis). Isso deve contribuir para a identificação da assinatura do carvão e cinzas na atmosfera.

No material particulado amostrado, além dos fatores de enriquecimento elevados, correlações positivas foram encontradas entre As e Mo ($r = 0,87$ no $MP \leq 10 \mu m$ e $r = 0,79$ no $MP > 10 \mu m$; $p < 0,01$), sugerindo o fracionamento destes elementos nas mesmas fases minerais/não-minerais. Nas duas frações de MP as razões As/Mo foram semelhantes ($10,6 \pm 2,17$ no $MP \leq 10 \mu m$ e $12,1 \pm 3,18$ no $MP > 10 \mu m$) e levemente contrastantes com respeito àsquelas do carvão, cinzas e solo. Na área de estudo, uma tendência foi observada entre o material particulado atmosférico, solo, carvão e cinzas. A Figura 4 apresenta uma notável relação geoquímica fracionada e colinear por meio do diagrama triangular As-Mo-Fe. De acordo com Garcia *et al.* (1991), as relações colineares ternárias entre elementos de materiais geológicos dizem frequentemente respeito a fontes comuns, onde os elementos se fracionam por enriquecimento e diluição residuais. No presente estudo, a relação As-Mo-Fe exibiu forte relação entre os membros finais, posicionando a composição dos particulados atmosféricos em uma situação intermediária entre as composições do solo e carvão-cinzas. Como resultado, a assinatura média de As/Mo do material particulado deve ser consequência da mistura de particulados provenientes diretamente de fontes locais que envolvem o carvão (atividades de exploração, beneficiamento, transporte e queima de carvão na termoelétrica) e o solo (mecanismos de suspensão de particulados). Desta forma, considerando o enriquecimento de As e Mo no material particulado da área de estudo como consequência de origem local, estes elementos podem ser usados potencialmente como marcadores quantitativos de fontes.

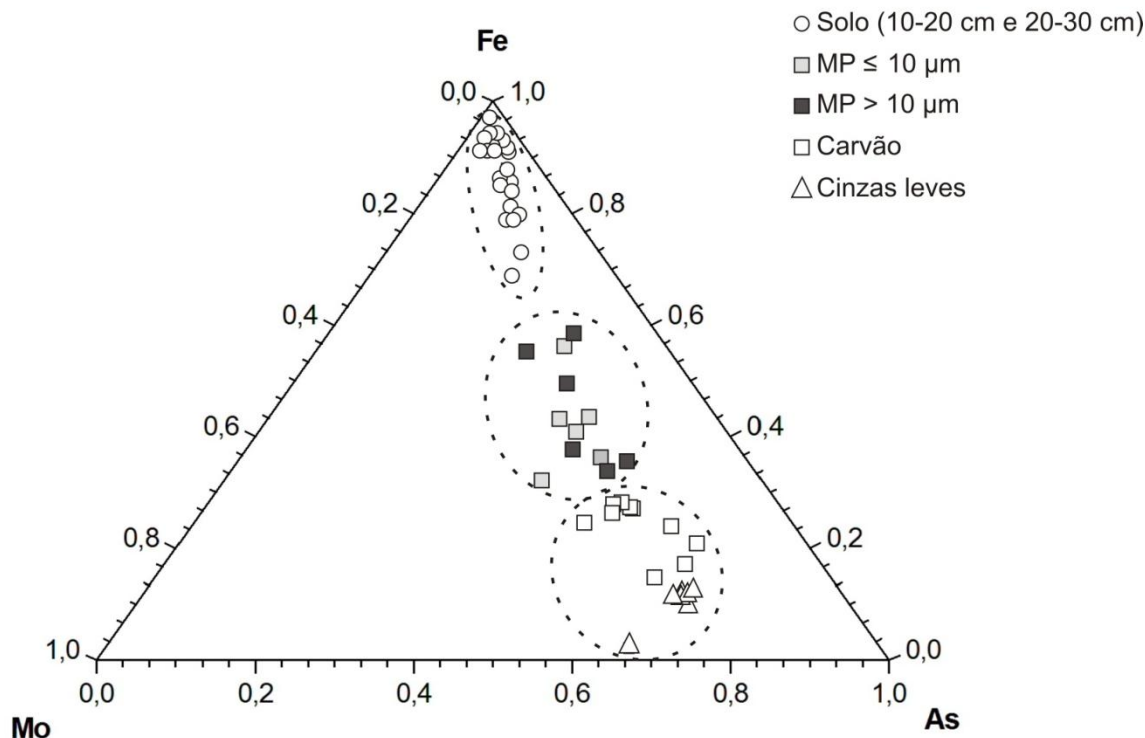


Figura 4. Diagrama triangular das concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) de As, Fe e Mo nas amostras de solo, material particulado atmosférico, carvão e cinzas leves, da região de Figueira (PR). As concentrações de As e Fe foram divididas para permitir as plotagens.

Considerando a mistura no MP como preferencialmente de ordem binária (carvão-cinzas + solo), tem-se que quando dois componentes de diferentes composições se misturam em variadas proporções, a composição resultante da mistura (M) varia sistematicamente, dependendo da abundância relativa de cada componente. Assim, a seguinte relação entre as razões médias As/Mo dos membros finais da área de estudo pode ser estabelecida (modificada de Faure, 1998):

$$\left(\frac{(15,2 + 15,9)}{2}\right) * C + 8,49 * S = M = \frac{(10,6 + 12,1)}{2},$$

onde o primeiro membro da equação refere-se à soma das contribuições médias As/Mo do carvão-cinzas e solo, e C e S são as abundâncias relativas (incógnitas) do carvão-cinzas e solo, respectivamente. M refere-se à mistura final da razão As/Mo, a qual é a média das razões encontradas no $\text{MP} \leq 10 \mu\text{m}$ e $\text{MP} > 10 \mu\text{m}$. Como a mistura é binária, tem-se que as abundâncias C e S são relativas e podem ser expressas:

$$C = 1 - S \text{ ou } S = 1 - C.$$

Assim, a relação das razões As/Mo entre carvão-cinzas, solo e MP da área de estudo passa a ser:

$$(((15,2 + 15,9) / 2)) * C + 8,49 * (1 - C) = (10,6 + 12,1) / 2.$$

Logo, a solução da equação permite estabelecer $C = 0,41$ e $S = 0,59$, e, portanto, a razão média As/Mo no material particulado da área de estudo sugere contribuição de 41% de partículas advindas diretamente das atividades carboníferas contra 59% de partículas do solo. No contexto regional, o carvão é uma fonte indisputável de As e Mo, impondo sua assinatura As/Mo na composição do MP, mesmo apresentando menor contribuição frente a uma assinatura As/Mo muito próxima do natural, revelada pelo solo. Entretanto, considerando transporte de massa de ar a distâncias maiores da área de estudo, a assinatura do carvão pode ser perdida, dependendo tanto da assinatura natural quanto daquela antrópica de outras regiões.

4.1.2. Padrões geoquímicos de elementos terras raras

Os elementos terras raras (ETR = Z entre 57 e 71) representam um grupo com propriedades químicas e físicas muito semelhantes, e, por conseguinte não é esperado frequentemente fracionamento (entre eles) em processos ambientais e antrópicos que estes elementos venham a participar (Ölmez & Gordon 1985). Isso possibilita aos ETR sua aplicação como traçadores ambientais. As concentrações dos ETR leves (La, Ce, Pr e Nd), médios (Sm, Eu e Gd) e pesados (Dy, Ho, Er e Yd) foram normalizadas pelo *Post-Archean Australian Shale* – PAAS (McLennan 1989), e os seus padrões nas amostras de solo, carvão, cinzas e material particulado atmosférico da área de estudo são mostrados na Figura 5. Nota-se que para o carvão e cinzas, os ETR mostraram um padrão marcado pelo enriquecimento dos ETR pesados. Por outro lado, o solo apresentou um padrão com uma leve anomalia negativa de Eu, comum em diversos materiais geológicos (McLennan 1989), incluindo rochas sedimentares e ígneas que deram origem aos solos da área de estudo. Os padrões observados para carvão-cinzas e solo parecem influenciar os padrões de ETR do material particulado, resultando em um modelo híbrido. Na Figura 5, nota-se que no $MP \leq 10 \mu m$ os ETR leves tiveram um padrão mais próximo daquele mostrado nos solos

por estes elementos, enquanto o padrão de terras raras no MP > 10 µm foi controlado mais fortemente pelo carvão-cinzas, devido ao leve enriquecimento dos ETR pesados relativo aos ETR leves.

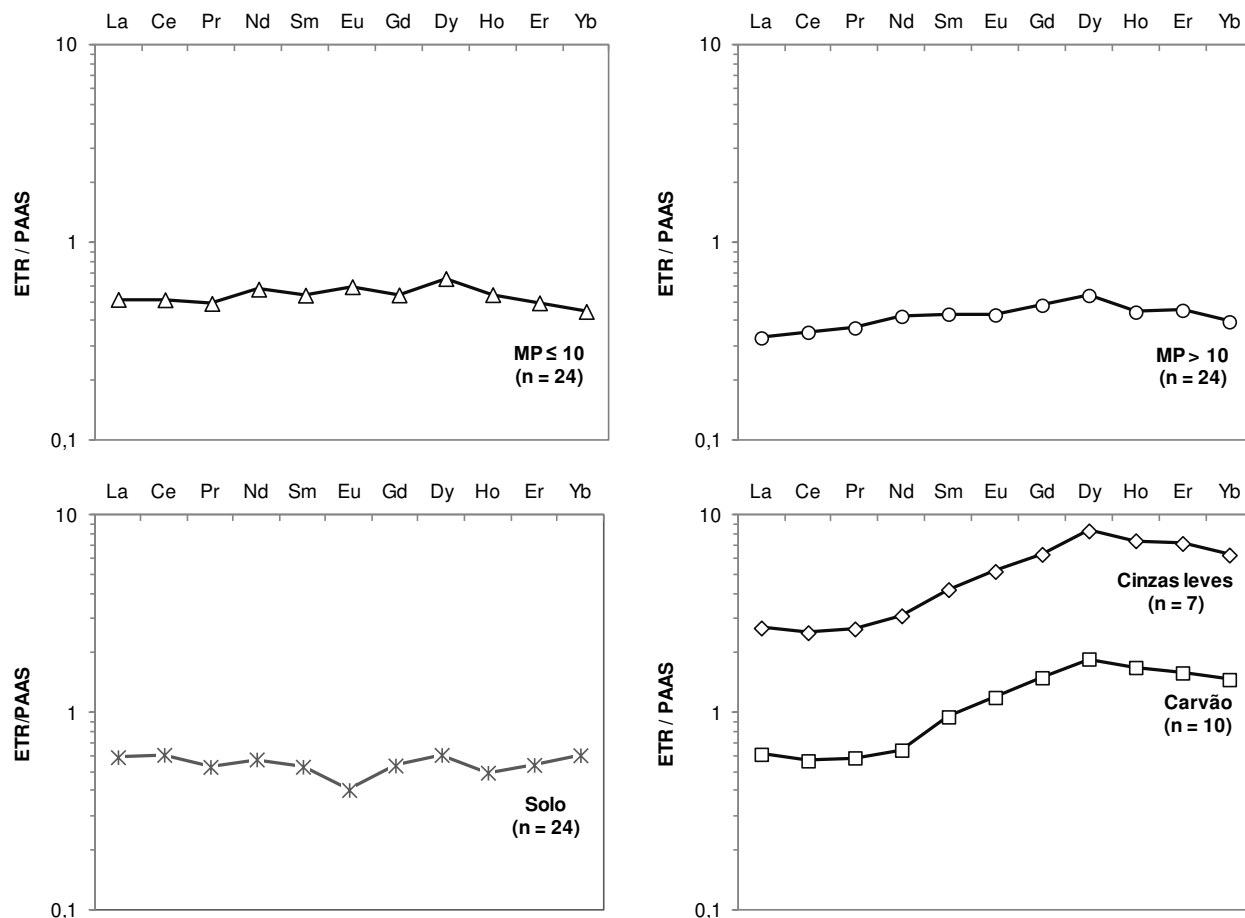


Figura 5. Padrões de elementos terras raras (concentrações normalizadas pelo PAAS) para solos, carvão, cinzas e material particulado (MP). As concentrações de Lu, Tb e Tm nas amostras de MP foram muito próximas às incertezas associadas aos brancos analíticos (item 3.3.1), e por isso não avaliadas.

Por meio do modelo As/Mo, cálculos foram realizados para estimar as contribuições do solo e carvão-cinzas no MP ≤ 10 µm e MP > 10 µm, e verificar as observações obtidas pelos padrões dos elementos terras raras. Como resultado do cálculo, a razão As/Mo no MP ≤ 10 µm ($10,6 \pm 2,17$) teve uma contribuição de 30% de partículas provenientes das atividades carboníferas e de 70% das partículas de solo. Para o MP > 10 µm ($As/Mo = 12,1 \pm 3,18$) foi estimado a

contribuição de 51% de partículas provenientes do carvão-cinzas e de 49% do solo. O fato de ter ocorrido forte contribuição do solo nas frações de MP, especialmente no MP fino, é condizente com a composição natural da atmosfera, uma vez que, partículas finas minerais, provenientes de processos litogênicos, compõem a troposfera, majoritariamente (Derry & Chadwick 2007, Han *et al.* 2007). Neste caso, os padrões dos elementos terras raras serviram de reforço para o modelo As/Mo. O padrão apresentado pelos ETR leves no MP $\leq 10 \mu\text{m}$ reforçaram a maior contribuição do solo encontrada pelo modelo As/Mo. Por outro lado, a maior contribuição do carvão-cinzas no MP $> 10 \mu\text{m}$ em comparação com aquela do MP $\leq 10 \mu\text{m}$ foi possível de ser observada por meio do leve enriquecimento do padrão dos ETR pesados nesta fração de MP.

5. CONCLUSÕES

Na área de estudo, anomalias geoquímicas de As, Ca, Cd, Cu, Mo, Na, Pb, Sb, U e Zn ocorreram no material particulado atmosférico. Em geral, estas anomalias foram observadas nas duas frações de MP. Na composição do material particulado, uma mistura binária entre solo e, carvão e cinzas foi revelada pela razão elementar As/Mo destas matrizes. Como resultado desta mistura no MP, uma distinção entre fontes natural (considerada neste estudo como o solo regional coletado na base dos perfis) e antrópica (carvão e cinzas) pôde ser verificada, onde a contribuição natural foi maior em relação àquela do carvão e cinzas. Por outro lado, no contexto regional, o carvão é uma fonte importante de As e Mo, impondo sua assinatura As/Mo na composição do MP. Desta forma, o modelo As/Mo é mais consistente para a área de estudo por revelar assinaturas elementares passíveis de serem identificadas em meio natural e antrópico, além de poder fornecer a quantificação de uma mistura binária.

Os padrões de elementos terras raras leves, médios e pesados serviram de suporte qualitativo para o modelo As/Mo. O padrão apresentado pelos ETR leves no MP $\leq 10 \mu\text{m}$ reforçou a maior contribuição do solo, enquanto no MP $> 10 \mu\text{m}$ o leve enriquecimento nos ETR pesados reforçou a maior contribuição do carvão e cinzas.

6. REFERÊNCIAS

- Allen A.G., Dick A.L., Davison B.M. 1997. Sources of atmospheric methanesulphonate, non-sea-salt sulphate, nitrate and related species over the temperate South Pacific. *Atmos. Environ.*, **31**:191–205.
- Arditsoglou A. & Samara C. 2005. Levels of total suspended particulate matter and major trace elements in Kosovo: a source identification and apportionment study. *Chemosphere*, **59**:669–678.
- Bollhöfer A., Chisholm W., Rosman K.J.R. 1999. Sampling aerosols for lead isotopes on a global scale. *Anal. Chim. Acta*, **390**:227–235.
- Braga C.F., Teixeira E.C., Alves R.C.M. 2004. Estudo de aerossóis atmosféricos e aplicação de modelos numéricos. *Quim. Nova*, **27**:567–573.
- Depoi F.S., Pozebon D., Kalkreuth W.D. 2008. Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants. *Int. J. Coal Geol.*, **76**: 227–236.
- Faure G. 1998. *Principles and applications of geochemistry*. Prentice Hall, New Jersey, 600 pp.
- Flues M., Hama P., Fornaro A. 2003. Avaliação do nível da vulnerabilidade do solo devido à presença de termelétrica a carvão (Figueira, Pr-Brasil). *Quim. Nova*, **26**:479–483.
- Flues M., Sato I.M., Cotrim M.B., Figueiredo Filho P.M., Camargo I.M.C. 2008. Avaliação da influência da operação da termoeletrica a carvão na concentração de metais e As no solo de Figueira, PR-Brasil. *Quim. Nova*, **31**:25–30.
- Philippidis A., Georgakopoulos A., Kassoli-Fournaraki A., Misaelides P., Yiakkoupis Broussoulis J. 1996. Trace element content in composited samples of three lignite seams from the central part of the Drama lignite deposit, Macedonia, Greece. *Int. J. Coal Geol.*, **29**:219–234.
- Garcia D., Coelho J., Perrin M. 1991. Fractionation between TiO₂ and Zr as a measure of sorting within shale and sandstone series (Northern Portugal). *Eur. J. Mineral.*, **3**:401–414.
- Gayer R.A., Rose M., Dehmer J., Shao L.Y. 1999. Impact of sulphur and trace element geochemistry on the utilization of marine-influenced coal-case study from South Wales Variscan foreland basin. *Int. J. Coal Geol.*, **40**:151–174.

- Gioia S.M.C.L., Babinski M., Weiss D.J., Kerr A.A.F.S. 2010. Insights into the dynamics and sources of atmospheric lead and particulate matter in São Paulo, Brazil, from high temporal resolution sampling. *Environ. Res.*, **98**:478–485.
- Godoy M.L.D.P., Godoy J.M., Artaxo P. 2005. Aerosol source apportionment around a large coal fired power plant—Thermoelectric Complex Jorge Lacerda, Santa Catarina, Brazil. *Atmos. Environ.*, **39**:5307–5324.
- Herner J.D., Green P.G., Kleeman M.J. 2006. Measuring the trace elemental composition of size-resolved airborne particles. *Environ. Sci. Technol.*, **40**:1925–1933.
- Hlavay J., Polyák K., Molnár A., Mészáros E. 1998. Determination of the distribution of elements as a function of particle size in aerosol samples by sequential leaching. *Analyst*, **123**:859–863.
- Kulkarni P., Shankararaman C., Flanagan J.B., Jayanty R.K.M. 2007. Microwave digestion—ICP-MS for elemental analysis in ambient airborne fine particulate matter: Rare earth elements and validation using a filter borne fine particle certified reference material. *Anal. Chim. Acta*, **559**:170–176.
- López J.M., Calénn M.S., Murillo R., García T., Navarro M.V., de La Cruz M.T., Mastral A.M. 2005. Levels of selected metals in ambient air PM₁₀ in as urban site of Zaragoza (Spain). *Environ. Res.*, **99**:58–67.
- Manoli E., Voutsas D., Samara C. 2002. Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece. *Atmos. Environ.*, **36**:949–961.
- Mariani R.L. & de Mello W.Z. 2007. PM_{2.5-10}, PM_{2.5} and associated water-soluble inorganic species at a coastal urban site in the metropolitan region of Rio de Janeiro. *Atmos. Environ.*, **41**:2887–2892.
- McLennan S.M. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes. *Rev. Mineral. Geochem.*, **21**:169–200.
- Morawska L. & Zhang J. (Jim). 2002. Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures. *Chemosphere*, **49**:1045–1058.
- Morrone N. & Daemon R.F. 1985. Jazida de urânio de Figueira—Paraná. In: C. Schobbenhaus (coord.) *Principais depósitos minerais do Brasil*. DNPM, Brasília, 1, pp.: 133–142.

- NILU. Norwegian Institute for Air Reseach. Disponível em <www.nilu.no>. Acessado em 05/02/2011.
- Ölmez I. & Gordon G.E. 1985. Rare earths: atmospheric signatures for oil-fired power plant and refineries. *Science*, **229**:966–968.
- Ölmez E.I., Kut D., Bilge A.N., Ölmez I. 2004. Regional elemental signatures related to combustion of lignites. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **259**:227–231.
- Pacyna J.M. 1998. Source inventories for atmospheric trace metals. In: Harrison R.M. & van Grieken R.E. (eds.) *Atmospheric Particles*. IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, 5, Wiley, pp.: 385–423.
- Park S.S. & Kim Y.J. 2004. PM_{2.5} particles and size-segregated ionic species measured during fall season in three urban sites in Korea. *Atmos. Environ.*, **38**:1459–1471.
- Petaloti C., Triantafyllou A., Kouimtzis T., Samara C. 2006. Trace elements in atmospheric particulate matter over a coal burning power production area of western Macedonia, Greece. *Chemosphere*, **65**:2233–2243.
- Queiroz P.G.M., Jacomino V.M.F., Menezes M.A.B.C. 2007. Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do Município de Sete Lagoas, Minas Gerais. *Quim. Nova*, **30**:1233–1239.
- Querol X., Alastuey A., Lopez-Soler A., Mantilla E., Plana F. 1996. Mineral composition of atmospheric particulates around a large coal-fired power station. *Atmos. Environ.*, **30**:3557–3272.
- Querol X., Viana M., Alastuey A., Amato F., Moreno T., Castillo S., Pey J., de la Rosa J., de la Campa A.S., Artíñano B., Salvador P., Dos Santos S.G., Fernández-Patier R., Moreno-Grau S., Negral L., Minguillón M.C., Monfort E., Gil J.I., Inza A., Ortega L.A., Santamaría J.M., Zabalza J. 2007. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites Spain. *Atmos., Environ.*, **41**:7219–7231.
- Rahn K.A., Lowenthal D.H. 1984. Elemental tracers of distant regional pollution aerosols. *Science*, **223**:132–139.
- Reimann C., Flem B., Arnoldussen A., Englmaier P., Finne T.E., Koller F., Nordgulen Ø. 2008. The biosphere: a homogenizer of Pb-isotope signals. *Appl. Geochem.*, **23**:705–722.

- Röösli M., Theis G., Künzli N., Staehelin J., Mathys P., Oglesby L., Camenzind M., Braun-Fahrlander C. 2001. Temporal and spatial variation of the chemical composition of PM₁₀ at urban and rural sites in Basel area, Switzerland. *Atmos. Environ.*, **35**:3701–3713.
- Shi Z., Shao L., Jones T.P., Whittaker A.G., Lu S., Bérubé K.A., He T., Richards R.J. 2003. Characterization of airborne individual particles collected in an urban area, a satellite city and a clean air area in Beijing, 2001. *Atmos. Environ.*, **37**:4097–4108.
- Terzi E., Anatolaki C., Samara C., Tsitouridou R. 2008. Mass closure of total suspended particles over the coal burning power production area of western Macedonia, Greece. *J. Atmos. Chem.*, **59**:171–186.
- Trewartha G.T. & Horn L.H. 1980. *An introduction to climate*. New York, McGraw-Hill, 5th ed., 416p.
- Triantafyllon A.G. 2003. Levels and trend suspended particles around large lignite power stations. *Environmental Monitoring and Assessment*, **89**:15–34.
- Yatin M., Tuncel S., Aras N.K., Olmez I., Aygun S., Tuncel G. 2000. Atmospheric trace elements in Ankara, Turkey: 1. factors affecting chemical composition of fine particles. *Atmos. Environ.*, **34**:1305–1318.
- Yudovich Ya.E. & Ketris M.P. 2005. Arsenic in coal: a review. *Int. J. Coal Geol.*, **60**:57–72.

CAPÍTULO III

Radionuclide Disequilibrium as an Environmental Impact Indicator in an Area of Coal Mining and Coal-fired Power Plant Activity in Southern Brazil

1. INTRODUCTION

Electric energy production by means of coal combustion is one of the major sources of the redistribution of natural radioactivity from buried deposits to the surface environment (Papp et al. 2002). Several factors can influence the magnitude of atmospheric emission by a coal-fired power plant, such as the concentration of radionuclides in coal and ashes, the combustion temperature, and the efficiency of the mechanisms adopted for emission control (Uğur et al. 2009). Despite the existing mechanisms for emission control, soils in the vicinity of coal mining areas have been enriched above natural background levels in radionuclides (Flues et al. 2002, Uğur et al. 2003).

Radioactivity occurs naturally in rocks, soil and in the atmosphere due to the presence of ^{40}K , ^7Be and other radionuclides that constitute the ^{238}U , ^{235}U and ^{232}Th series. Lead-210 ($t_{1/2} = 22$ years) is a radionuclide of the ^{238}U series ($t_{1/2} = 4.5 \times 10^9$ years), being naturally found at the soil-atmosphere interface. On the Earth's crust, after the in situ ^{226}Ra natural decay ($t_{1/2} = 1620$ years), ^{210}Pb is formed from the decay of ^{222}Rn ($t_{1/2} = 3.8$ days). In this condition, ^{210}Pb is in equilibrium with parental ^{226}Ra . In the atmosphere, ^{210}Pb activity is derived from diffusion of ^{222}Rn formed naturally in soils and rocks, even if in small rates, to the atmosphere. The deposition of fallout ^{210}Pb from the atmosphere has been relatively constant throughout the time because of its origin (Uğur *et al.* 2009). On the other hand, the existence of additional sources of the natural radionuclides may increase ^{210}Pb input into atmosphere, and provides a significant disequilibrium in the surface soils.

The combustion of coal is associated with high atmospheric ^{210}Pb concentrations with ^{222}Rn emission (Papp *et al.* 2002, Popović *et al.* 2010). In Brazil, coal deposits are of the bituminous or sub-bituminous type and present high volatility, high ash contents and variable sulfur contents. These deposits (32306×10^6 ton; MME 2011) are mostly exploited for energy

production and are located in Southern Brazil (Paraná, Santa Catarina and Rio Grande do Sul States). The consumption of coal for electricity generation increased 28.3% in 2010 relatively to 2009 (MME 2011). Among the coal-producing localities, Figueira in Paraná State is also known for its uranium mining. Despite the relatively small contribution of Figueira to the Brazilian coal production (98×10^6 ton; MME 2011 – base year 2010), when compared to Santa Catarina (2319×10^6 ton) and Rio Grande do Sul (3195×10^6 ton), an assessment of radionuclides in Brazilian coals (Flues *et al.* 2007) has shown that the highest concentrations of radionuclides of the ^{238}U series are found in the Figueira coal. This coal is used in a local coal-fired power plant. Within this context, it is of interest to understand the environmental disequilibrium resulting from radionuclides present in the coal. The present study aims at identifying possible radioactive disequilibrium in soil and atmosphere particulate matter in Figueira – Paraná State. This study also assesses the radionuclide disequilibrium as an environmental impact indicator of the mining activities and coal combustion. This knowledge is of interest for a wide-ranging database on environment radionuclides disequilibrium in area with coal-producing rich in radionuclides of the ^{238}U series.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. STUDY AREA

The study area (*ca.* 104 km²) is located in Southern Brazil, northern part of Paraná State, in the Figueira municipality (Fig. 1). The regional lithostratigraphic context (Fig. 1) includes the Paraná Basin sedimentary successions from the Upper Carboniferous to the Lower Permian. The Itararé Group (*ca.* 700 m thick) is constituted by diamictites, shales and fine to coarse-grained sandstones. The basal portion (Triunfo Member) of the Rio Bonito Formation (120 to 140 m thick) is formed by coal-bearing sandstones and shales; the intermediate portion (Paraguaçu Member) contains siltstones and shales intercalated with fine-grained sandstones and limestones; the upper portion (Siderópolis Member) is constituted by very fine-grained sandstones with siltstone intercalations. The Siderópolis Member is poorly developed in the study area. The Palermo Formation (*ca.* 80 m thick) is formed by siltstones with intercalations of fine sandstone and limestone layers. The Irati Formation (*ca.* 45 m thick) contains shales intercalated with limestones and silex, whereas the Serra Alta Formation (*ca.* 85 m thick) is formed by shales, siltstones and argillites. This sedimentary pile is crosscut by 45W-trending, subvertical diabase dikes of Cretaceous age (Serra Geral Formation). The uranium mineralization in the study area constitutes the sole uranium deposit of economic value identified in the Paraná Basin (Fulfaro *et al.* 1997). Saad (1974) and Morrone and Daemon (1985) described the occurrence of uranium in this area as resulting from syngenetic and epigenetic processes. Uranium would come from reworked sediments of the Itararé Group, constituted by gravels of the crystalline basement (granite and rhyolite), whose U contents are much higher than those usually found in such rock types. The mineralized rocks, which belong to the Triunfo Member of the Rio Bonito Formation, overlie the coal layers and contain *ca.* 8000 t U₃O₈. In the coal layers, U is especially found as organomineralic complexes (Morrone and Daemon 1985).

In the study area, the soils are typically Red-Yellow Argisols (Morrone & Daemon 1985) and are characterized as shallow, acid, dystrophic, imperfectly drained and highly saturated in changeable aluminum. Latosols are also found in the area and are associated with the dikes that crosscut the sedimentary pile. They are clayey, contain high Fe, Mn and Ti concentrations, and

tend to occur in the highest parts of the relief supported by the dikes (Ministério da Agricultura, Brasil 1971).

The Figueira coal deposits have been exploited since the 1940s, but at present there is only one underground mine producing *ca.* 7 thousand t of coal per month. This production supplies all the monthly demand of a local coal-fired power plant (20 MW h⁻¹), which has been operating since 1963. Until 1998, no filtering system has been installed in its chimney. It now operates with a sleeve filter system composed of six chambers that filter fly ashes (last ash fractions generated in the combustion of coal). The chimney is at an altitude of 538 m a.s.l. and has an internal diameter of 2.5 m and is 40-m high. The mine and the coal dressing installations are *ca.* 5 and 10 km far from the coal-fired power plant (Fig. 1). Figueira is located between both and has a population of 7091 inhabitants, plus 1202 people living in the rural zone (IBGE 2011). The economic activities are limited to mining, coal-fired power plant operations and large-scale agriculture (especially soy bean).

The regional climate is subtropical, humid, with hot summers and rainfalls concentrated in the summer months, with no dry season (Trewartha and Horn 1980). In the last seven years, the annual mean rainfall did 1568 mm, the relative humidity was constant (averaging 83%), with annual mean temperatures between 12 and 27 °C (data from Weather Station of Telêmaco Borba – Paraná State, SIMEPAR).

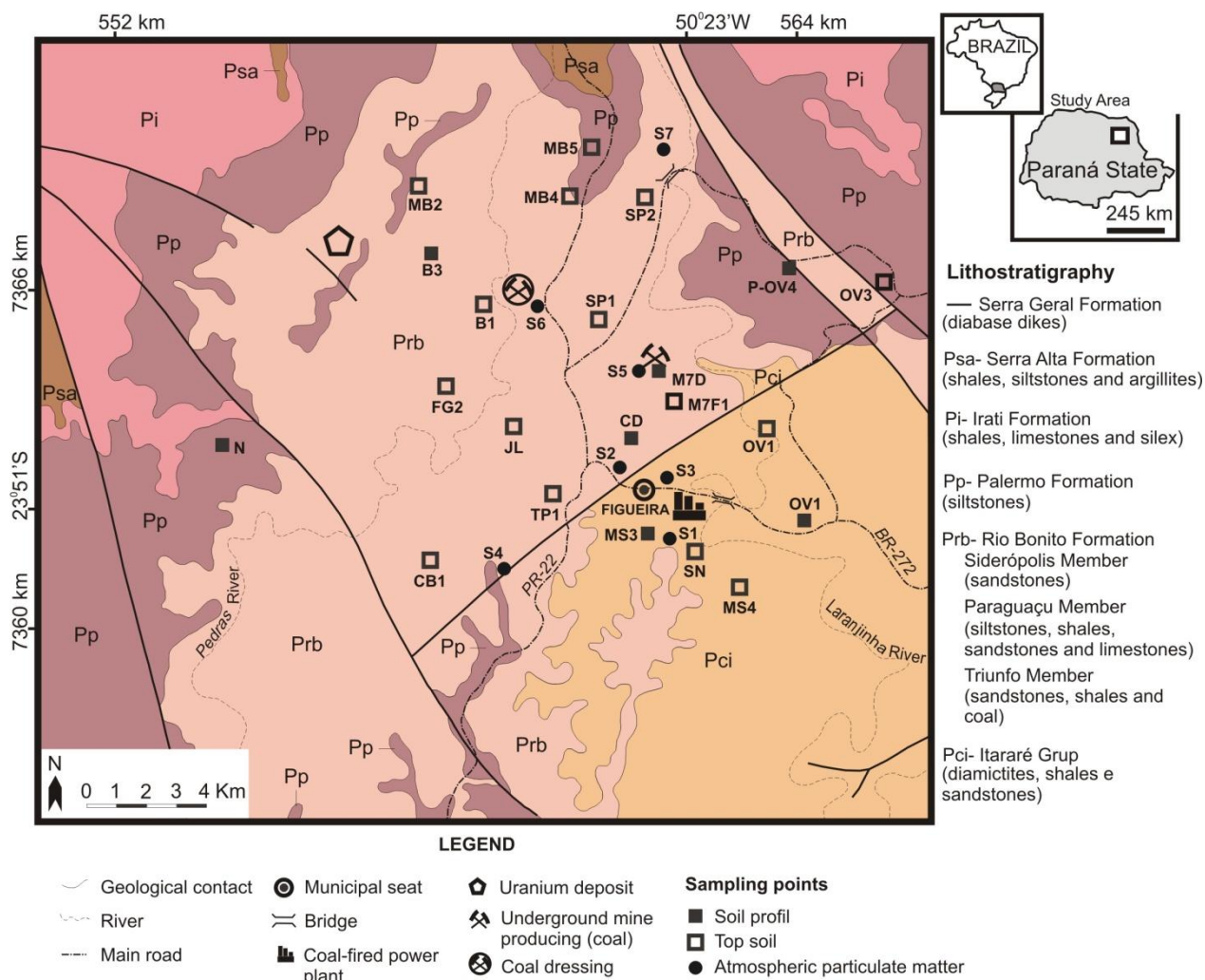


Figure 1. Simplified geologic map of the study area, with the location of mining activities, soil (n = 22) and atmospheric particulate matter (n = 7) sampling points. Modified after Morrone and Daemon (1985).

2.2. SAMPLING AND ANALYTICAL TECHNIQUES

2.2.1. Coal, ash and soil sampling

Three crude coal samples were collected in the underground mine (named Mina 07), were crushed manually and pulverized in a bowl and agate ball mill. Two fly ash samples were collected from the sleeve filtering system of the coal-fired power plant. After drying at room temperature, sieving tests showed that the fly ash are composed by particles < 63 µm.

Soil samples were collected in 22 points distributed throughout the representative rock types of the study area (Itararé Group, Rio Bonito Formation, Palermo Formation and Serra Geral Formation; Fig. 1). In seven points soil samples were collected at fixed depths (0-2, 2-10, 10-20 and 20-30 cm, occasionally 40-50 and 50-60 cm). In general, these depths correspond to horizon B and eventually horizon A, which is poorly developed in the first 10 cm. Superficial soil samples (0-2 cm depth) were collected in the other 15 locations of the study area. A total of 43 soil samples were obtained, from which a representative fraction was dried at 40 °C and sieved using nylon sieves. The < 2 mm fraction was pulverized in bowl and agate ball mill to radionuclides analyses.

2.2.2. Sampling of the atmospheric particulate matter

The atmospheric particulate matter was collected from 27th October to 16th November 2010. There was no rain during the sampling period and the wind distribution showed variation in the N, S, W and NW directions. Sampling took place at seven locations (Fig. 1) and each sample represented three successive sampling days (72 h). Particulate matter was collected using a system composed of a vacuum pump, a rotameter and a sampler through which air was filtered. This artisanal sampler is similar to the commercial stacked filtering system designed by the Norwegian Institute for Air Research (NILU 2011), which is largely used for atmospheric particulate matter sampling (Hopke *et al.* 1997, Artaxo *et al.* 1999, Godoy *et al.* 2005). The sampler consisted of an acrylic tube (50 mm diameter and 100 mm long), in which a Teflon membrane (Polytetrafluoroethylene – PTFE, 10 mm pore size, 47 mm diameter, Millipore) was placed to filter atmospheric particulate matter. The membrane was held inside the tube with acrylic and silicon rings placed 34 mm from the tube mouth (air inlet), which was turned down during sampling. At the back of the tube, a 45 mm-diameter hole linked to a vacuum pump served as an air outlet. In the sampling stations, the samplers were placed 4 m above soil. A rotameter maintained the air flow at 30 L min⁻¹.

The samplers were pre-washed with HNO₃ (diluted to 10%) and deionized water. Before sampling, the membranes were placed in a glass desiccator with silica gel at room temperature for 48 h (Mariani & Mello 2007) and weighed using an analytical balance that read to 5 decimal places to the right of the decimal point (Sartorius, model R200D). Petri plates were used to store and transport the membranes. After sampling, these membranes were once again placed in

desiccators and weighed. The weighing procedure was repeated three times for each membrane, taking five minutes to stabilize the balance. Should any difference in weighing exceed 100 µg, the membrane was weighed for the fourth time.

2.2.3. Gamma-ray spectrometry

Coal, fly ash, soil and atmospheric particulate matter were analyzed for uranium-238, ^{226}Ra , ^{210}Pb and ^{40}K . Aliquots (*ca.* 5 g) representative of coal, fly ash and soil samples and the membranes containing particulate matter were stored and sealed for three weeks so that secular equilibrium between ^{226}Ra and its decay products was reached. The radionuclides were determined using a coaxial HPGe gamma detector with a well-type ionization chamber coupled to an amplifier (formatting of the measured pulses) and multi-channel analyzer (separation of the acquired pulses and recording of the number of counts in each channel). The detector had a copper-coated lead shield (*ca.* 6 cm thick) to soften background radiation. The background radiation counting was carried out with the detector empty (no sample) for a week. To calibrate the spectrum in energy scale and to assess the trueness of the detector efficiency, the certified reference material IAEA-300 (Baltic Sea Sediment) was used. Fig. 2 shows the detector efficiency curve, acquired by means of measurements of nine radionuclides at gamma energy interval from 47 keV to 911 keV (^{228}Ac , 338 keV; ^{228}Ac , 911 keV; ^{214}Bi , 609 keV; ^{137}Cs , 662 keV; ^{210}Pb , 47 keV; ^{212}Pb , 239 keV and ^{214}Pb , 295 keV). The detector efficiency (Ef) was calculated by the equation:

$$\text{Ef (\%)} = (\text{NC} / (\text{At} * \gamma * \text{M})) * 100,$$

where NC is the number of counts in the peak area (cps), At the determined activity (dps kg⁻¹), γ the peak gamma intensity, and M the sample weight (kg). The gamma spectra were obtained by means of the Cambio program (free software; Sandia National Laboratories) and the radionuclide activities (Bq kg⁻¹) were calculated using the equation:

$$\text{Activity} = (\text{NC} - \text{BG}) / (\gamma * \text{Ef} * \text{T} * \text{M}),$$

where NC represents the number of counts in the peak area (cps), BG the peak background radiation (cps), γ the peak gamma intensity, Ef the detector efficiency for the obtained energy (cps dps^{-1}), T the counting time (s), and M the sample weight (kg). The ^{210}Pb and ^{40}K activities were directly obtained from the gamma energy lines equal to 47 keV and 1460.8 keV, respectively. The ^{226}Ra activity was determined by averaging the activities calculated in three energy peaks, which correspond to its radioactive decay products ^{214}Bi (609 keV) and ^{214}Pb (352 keV and 295 keV). The ^{238}U activity was calculated using the ^{234}Th energy peak (63.3 keV). Only the atmospheric particulate matter samples did not yield well-defined ^{234}Th peaks, making the calculation of the ^{238}U activity impossible.

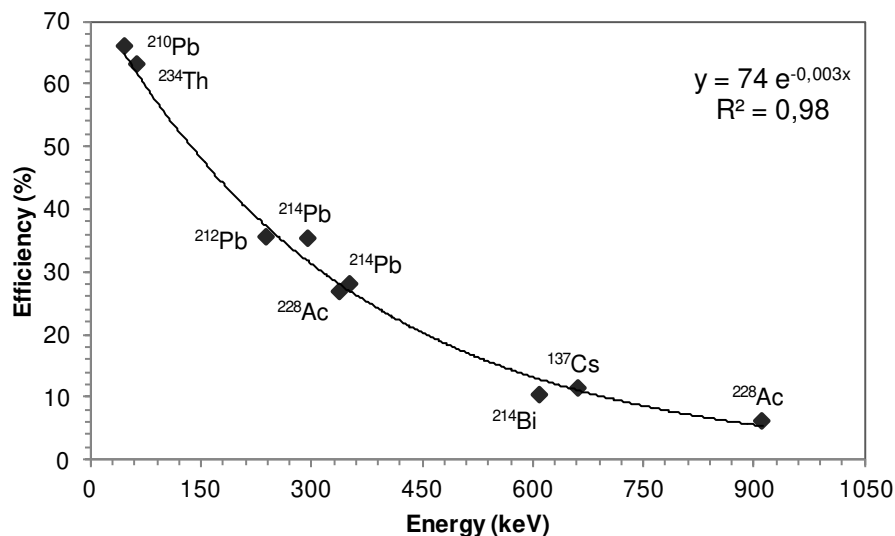


Figure 2. Efficiency curve for the HPGe gamma detector, according to the certified reference material IAEA-300.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. RADIONUCLIDES IN COAL AND FLY ASH

The mean ^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Pb and ^{40}K activity concentrations in coal and fly ash samples are listed in Table 1. The Figueira coal yielded extremely high ^{238}U ($4347 \pm 2823 \text{ Bq kg}^{-1}$), ^{226}Ra ($2126 \pm 1140 \text{ Bq kg}^{-1}$) and ^{210}Pb ($2870 \pm 1524 \text{ Bq kg}^{-1}$) activities. The world mean ^{238}U concentration in coal is 20 Bq kg^{-1} (between 5 and 300 Bq kg^{-1} ; UNSCEAR 2010). However, concentrations up to $15,000 \text{ Bq kg}^{-1}$ were found in coals from Germany (Vandenhove 2000). The presence of a uranium mine in the study area suggests that the mineralizing process must have contributed to the uranium enrichment in the coal (Flues *et al.* 2007). Chemical analyses of the Figueira coal (Campaner *et al.* unpublished data) revealed a mean concentration ($n = 10$) of $130 \pm 81 \text{ mg kg}^{-1} \text{ U}$, which is much higher than the other coals from southern Brazil (mean concentrations of 3.41 mg kg^{-1} in Rio Grande do Sul State and 6.02 mg kg^{-1} in Santa Catarina State; Depoi *et al.* 2008). Enrichment in radionuclides of the ^{238}U series in respect to other coals of southern Brazil has also been documented for the Paraná coal. Flues *et al.* (2006, 2007), for instance, showed that the coal from Santa Catarina State contains mean concentrations of $107 \pm 70 \text{ Bq kg}^{-1}$ for ^{238}U , $98 \pm 32 \text{ Bq kg}^{-1}$ for ^{226}Ra and $340 \pm 328 \text{ Bq kg}^{-1}$ for ^{210}Pb . In this study, only one coal sample yielded a ^{40}K concentration of 296 Bq kg^{-1} (Table 1). The fly ash resulting from the burning of coal at the coal-fired power plant yielded high radionuclide concentrations ($4188 \pm 2258 \text{ Bq kg}^{-1}$ for ^{238}U , $2964 \pm 1685 \text{ Bq kg}^{-1}$ for ^{226}Ra , $4142 \pm 1028 \text{ Bq kg}^{-1}$ for ^{210}Pb and $1171 \pm 307 \text{ Bq kg}^{-1}$ for ^{40}K ; Table 1). The ^{238}U and ^{226}Ra concentrations in fly ash were similar to those in coal. The fly ash was more enriched in ^{210}Pb than in ^{238}U and ^{226}Ra . The highest ^{40}K enrichment was observed in the ashes when compared to the other radionuclides in the coal. It is possible that the source of ^{40}K be the impurities coming from the host rock (siltstone), which is usually rich in K-bearing clay minerals (*e.g.* smectite, illite).

Table 1. Concentrations of ^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Pb , and ^{40}K in coal (mean $\pm$ standard deviation), fly ash (mean $\pm$ standard deviation) and superficial soil of the study area.

	^{238}U (Bq kg $^{-1}$)	^{226}Ra (Bq kg $^{-1}$)	^{210}Pb (Bq kg $^{-1}$)	^{40}K (Bq kg $^{-1}$)
Coal (n = 3)	4347 $\pm$ 2823	2126 $\pm$ 1140	2870 $\pm$ 1524	297 [1]
Fly ash (n = 2)	4188 $\pm$ 2258	2964 $\pm$ 1685	4142 $\pm$ 1028	1171 $\pm$ 307
Superficial soil				
SP1 (0-2 cm)	61.3	66.5	81.1	211
SP2 (0-2 cm)	36.2	39.3	56.0	121
OV1 (0-2 cm)	41.4	33.0	80.0	299
CB1 (0-2 cm)	41.9	35.9	105	569
TP1 (0-2 cm)	86.4	70.9	98.7	392
FG2 (0-2 cm)	43.7	41.0	96.1	321
B1 (0-2 cm)	45.9	34.1	38.9	255
SN (0-2 cm)	60.9	46.7	63.5	823
JL (0-2 cm)	68.0	67.1	99.2	306
MB4 (0-2 cm)	50.2	52.8	106	493
MB5 (0-2 cm)	62.3	55.1	99.2	410
MS4 (0-2 cm)	32.0	34.5	82.2	508
MB2 (0-2 cm)	62.2	50.9	95.9	408
OV3 (0-2 cm)	51.8	46.4	89.1	941
M7F1 (0-2 cm)	83.2	63.7	120	585

3.2. DISEQUILIBRIUM OF RADIONUCLIDES IN SOILS

The activities and mean concentrations ($\pm$ standard deviation) of ^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Pb , and ^{40}K in soil profiles are shown in Fig. 3a–g. In the topsoil samples (0–2 cm), the radionuclide activities ranged from 36 to 138 Bq kg $^{-1}$ (^{238}U), 35.2 to 122 Bq kg $^{-1}$ (^{226}Ra), 52.4 to 174 Bq kg $^{-1}$ (^{210}Pb), and 120 to 563 Bq kg $^{-1}$ (^{40}K). Excepting ^{40}K , the highest concentrations were observed in the soil profiles where the concentrations of ^{238}U , ^{226}Ra , and ^{210}Pb decreased with depth. The highest ^{40}K concentration (563 Bq kg $^{-1}$) occurred in the profile OV4, and in this case the concentrations were slightly higher at the bottom layers (> 2 cm). Potassium concentrations can be significant in host rocks such as siltstones. During weathering of their silicate minerals, the released potassium ions are transferred to soil solutions and adsorbed on the cation exchange sites of clays (Fujiiyoshi and Sawamura 2004, Popović *et al.* 2010). Both solutions and exchangeable potassium are considered plant-available (Foth 1984). Thus, ^{40}K concentrations in profiles can be related to changes in soil composition.

In the study area, profiles M7D, CD and MS3 showed ^{238}U (ranging from 73.7 to 138 Bq kg $^{-1}$) and ^{226}Ra (53.5 to 122 Bq kg $^{-1}$) activities decreasing with depth, and these were higher than other results shown in Fig. 3a,c-e (36 to 46.3 Bq kg $^{-1}$ for ^{238}U and 35.2 to 48.1 Bq kg $^{-1}$ for ^{226}Ra). This may indicate anthropogenic input of these radionuclides in the profiles M7D, CD and MS3, which are located very close to the coal mine and the coal-fired power plant (Fig. 1). Moreover, the strong positive correlation between ^{238}U and ^{226}Ra ($r = 0.97$; $p < 0.01$; $n = 12$) in these profiles suggests a possible common source causing the increase of these radionuclides.

Regarding profiles M7D, CD and MS3, ^{210}Pb correlated positively with ^{238}U and ^{226}Ra ($r = 0.94$ and 0.97 respectively; $p < 0.01$; $n = 12$), and showed also the highest activities (ranging from 90.1 to 174 Bq kg $^{-1}$) decreasing with depth. The same source that promoted ^{238}U and ^{226}Ra enrichment may be also contributed to ^{210}Pb enrichment in these profiles. However, in all other profiles (B3, POV1, OV4, and N; Fig. 3a,c-e) ^{210}Pb concentrations were slightly higher in the topsoil compared to deeper soil horizons. For the topmost layers (0–2 cm) of the profiles M7D, CD and MS3, the mean $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ ratio was 1.23 ± 0.13 . In contrast, the $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ ratio in all other topmost layers of the profiles (1.06 ± 0.17) revealed good equilibrium conditions between ^{238}U and ^{226}Ra . In general, the mean $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ ratio was high (1.67 ± 0.19) in the topsoil samples (0–2 cm), which seem to be depleted in ^{226}Ra relative to ^{210}Pb . The depletion in ^{226}Ra relative to ^{210}Pb

may be related to processes such as plant uptake, weathering, ^{222}Rn diffusion and atmospheric deposition (Fisenne *et al.* 1978). In the study area, $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ ratios for deeper (> 10 cm) layers averaged 0.95 ± 0.16 and ^{210}Pb and ^{226}Ra concentrations were fairly uniform, suggesting that excess ^{210}Pb in topsoil samples be primarily due to atmospheric deposition. In fact, ^{210}Pb distribution in area was much wider when compared to the other radionuclides. In the study area, Flues *et al.* (2002) found the highest ^{210}Pb concentrations in soil when compared to other radionuclides of the uranium series (^{234}Th and ^{226}Ra). These results are in agreement with the present study. Moreover, there seems to be an additional process of atmospheric dispersion and deposition of ^{210}Pb . During coal combustion, the contained chemical elements are partitioning between bottom ash, fly ash or in the gas phase. Besides the transport of ^{210}Pb adsorbed in fly ashes, there is an additional concentration originated by the direct emanation and escape of ^{226}Rn through the stack. The ^{210}Pb originated from the decay of ^{222}Rn (half time of 3.8 days) can be adsorbed more easily and precipitate with dust particles (Fisennese *et al.* 1978, Flues *et al.* 2002). In the study area, the escape of ^{226}Rn through the stack may be an additional source of ^{210}Pb input into the atmosphere, which explains the depletion in ^{226}Ra relative to ^{210}Pb (mean $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ ratio = 1.67 ± 0.19) in the topsoil (0-2 cm).

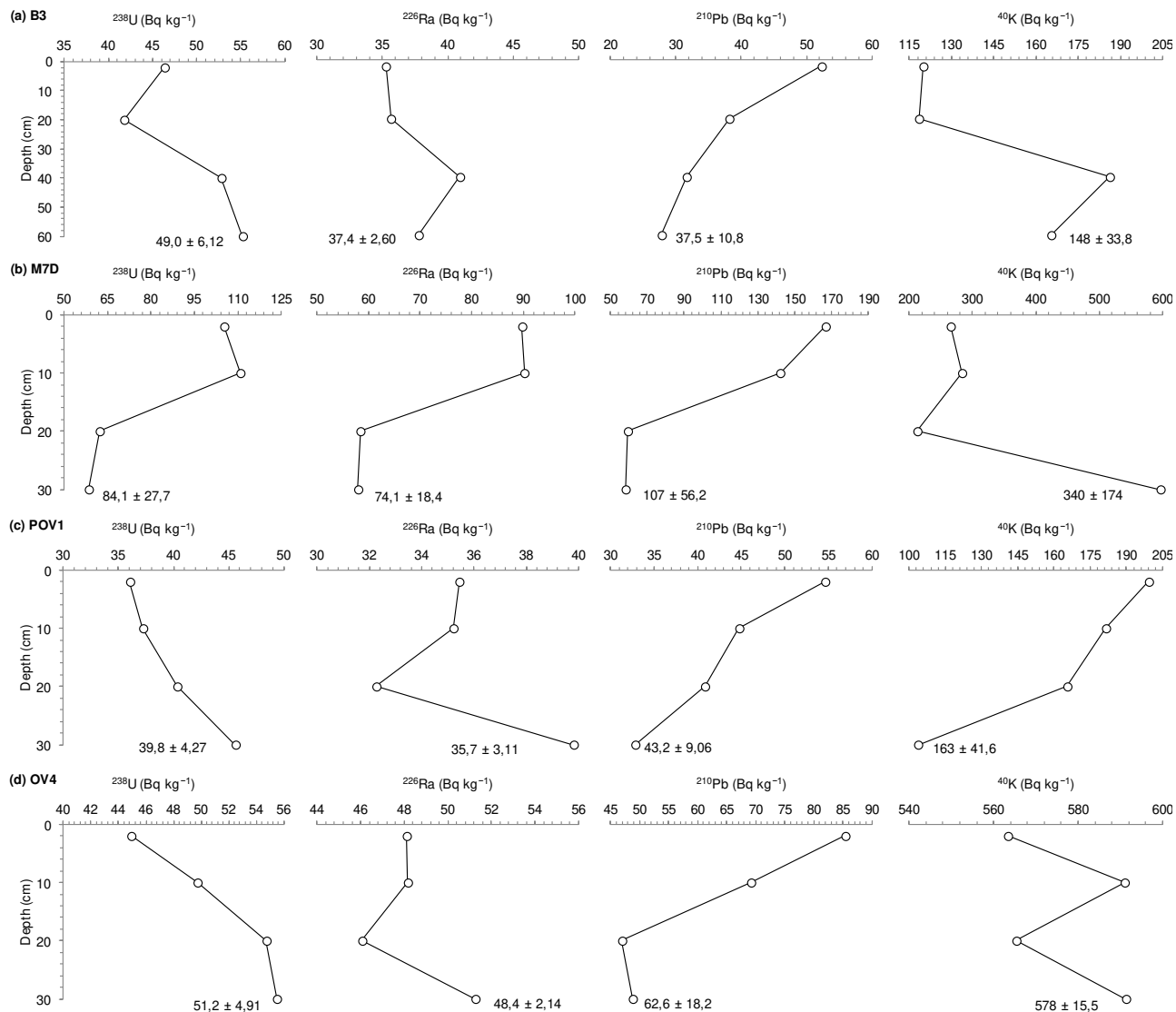


Figure 3. Concentrations of ^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Pb , and ^{40}K in soil profiles (a) B3, (b) M7D, (c) POV1, (d) OV4, (e) N, (f) CD, and (g) MS3. Values at the bottom express mean concentration $\pm$ standard deviation.

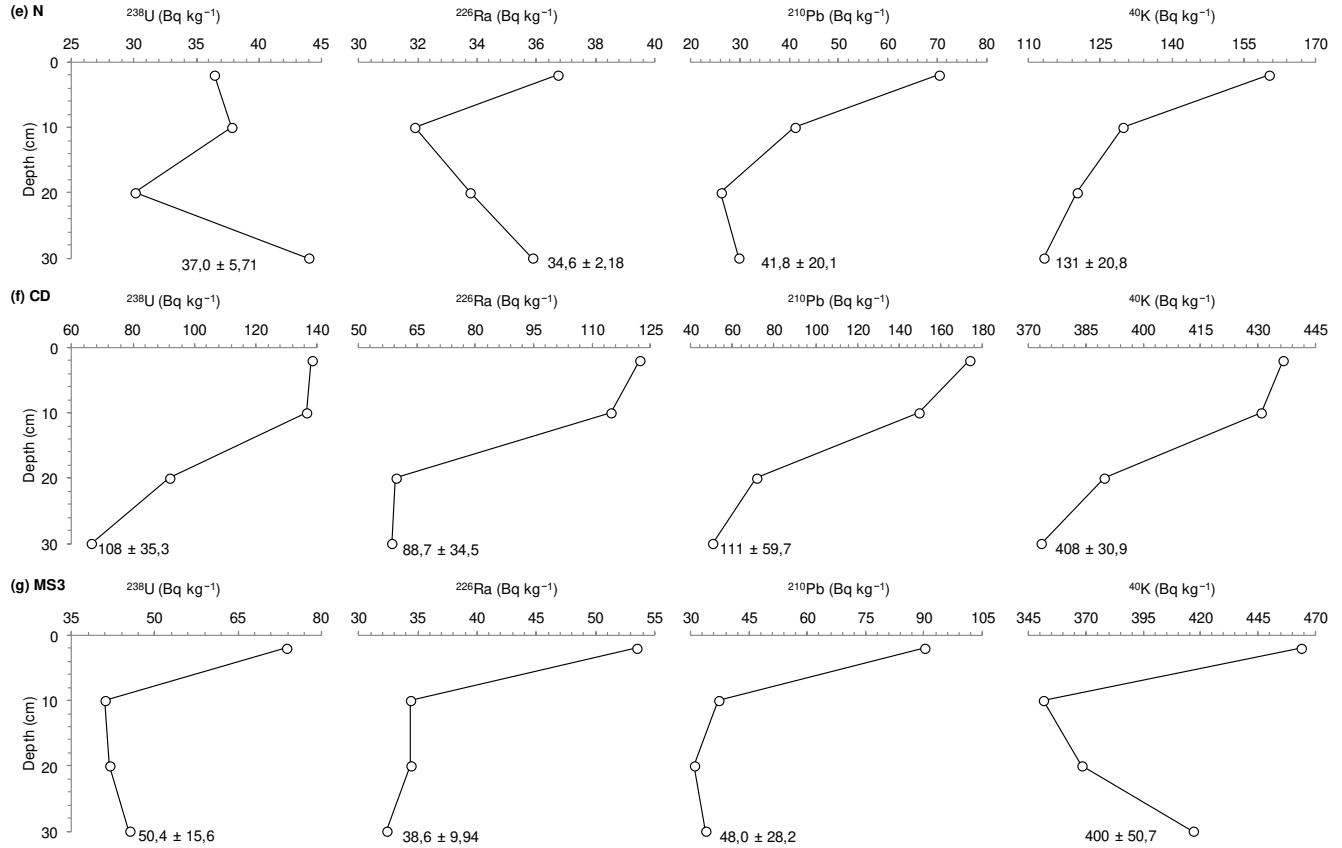


Figure 3 (Continuation). Concentrations of ^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Pb , and ^{40}K in soil profiles (a) B3, (b) M7D, (c) POV1, (d) OV4, (e) N, (f) CD, and (g) MS3. Values at the bottom express mean concentration $\pm$ standard deviation.

Table 1 shows the concentrations of ^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Pb , and ^{40}K for the superficial soil (0–2 cm) collected in other 15 points along the study area (Fig. 1). The mean concentrations were $55 \pm 16 \text{ Bq kg}^{-1}$ for ^{238}U , $49 \pm 13 \text{ Bq kg}^{-1}$ for ^{226}Ra , $87 \pm 21 \text{ Bq kg}^{-1}$ for ^{210}Pb , and $443 \pm 222 \text{ Bq kg}^{-1}$ for ^{40}K . Significant correlation ($r = 0.88$; $p < 0.01$; $n = 15$) exists between ^{238}U and ^{226}Ra , and minor correlation ($r = 0.47$ and 0.50 ; $p < 0.01$; $n = 15$) between ^{238}U , ^{226}Ra and ^{210}Pb . In respect to $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ and $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ ratios, they seem to have the same behavior when compared to the topsoil profiles. The mean $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ ratio of 1.12 ± 0.15 indicates equilibrium conditions between these radionuclides. On the other hand, the $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ ratio in the topsoil did still high (mean ratio of 1.84 ± 0.51).

3.3. POTENTIAL OF THE ATMOSPHERIC INPUT OF ^{226}Ra , ^{210}Pb AND ^{40}K

Atmospheric deposition depends on many variables, such as altitude and exposition. Moreover, the soil inputs can differ with the distance from the source, duration, mode of contaminant transport, and chemical composition of the soil (Chawla *et al.* 2010). In this study, particulate matter was analyzed so that the potential atmospheric deposition could be assessed. The results for ^{226}Ra , ^{210}Pb and ^{40}K are shown in Table 2. The mean concentrations found in particulate matter were $256 \pm 56.3 \mu\text{Bq m}^{-3}$ (^{226}Ra), $286 \pm 111 \mu\text{Bq m}^{-3}$ (^{210}Pb) and $1072 \pm 568 \mu\text{Bq m}^{-3}$ (^{40}K) (Table 2). The lowest ^{226}Ra concentration ($199 \mu\text{Bq m}^{-3}$; point S7) occurred distant of the coal activities of the area, while the highest ^{226}Ra concentration ($352 \mu\text{Bq m}^{-3}$) occurred close to the coal-fired power station (point S3). In the other points, a more uniform concentration distribution was observed ($215 \mu\text{Bq m}^{-3}$ to $298 \mu\text{Bq m}^{-3}$). High ^{210}Pb concentrations ($309 \mu\text{Bq m}^{-3}$ to $463 \mu\text{Bq m}^{-3}$) were found in points S1, S2, S3, and S4 located very close to each other and to the power station, contrasting with ^{210}Pb concentrations of $146 \mu\text{Bq m}^{-3}$ to $208 \mu\text{Bq m}^{-3}$ in the points more distant from the power station (S5, S6 and S7). In addition, the $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ ratio showed large variation (0.65 to 1.57; Table 2) among the sampling points. Higher ratios (1.42, 1.57, 1.32, and 1.24) were also observed close to the coal-fired power station (S1, S2, S3, and S4). This suggests that the coal-fired power station should be the principal source of ^{222}Rn in the study area due to depletion in ^{226}Ra relative to ^{210}Pb in the particulate matter. The high $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ ratios in the particulate matter may be linked to the increment of $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ observed in the regional topsoil.

Table 2. ^{226}Ra , ^{210}Pb and ^{40}K concentrations in the atmospheric particulate matter. $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ and $^{210}\text{Pb}/^{40}\text{K}$ ratios are also shown.

	^{226}Ra ($\mu\text{Bq m}^{-3}$)	^{210}Pb ($\mu\text{Bq m}^{-3}$)	^{40}K ($\mu\text{Bq m}^{-3}$)	$^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$	$^{210}\text{Pb}/^{40}\text{K}$
S-1	218	309	1166	1.42	0.26
S-2	215	337	483	1.57	0.70
S-3	352	463	1488	1.32	0.31
S-4	283	350	2018	1.24	0.17
S-5	225	146	1104	0.65	0.13
S-6	298	208	389	0.70	0.53
S-7	199	188	861	0.94	0.22

The concentration of ^{40}K was significant in the particulate matter. Topsoil particles provide evidence that re-suspension contributes to the ^{40}K concentration in the atmosphere. Although not necessarily related to re-suspension of topsoil particles, the contribution of this potential source was evaluated through the $^{210}\text{Pb}/^{40}\text{K}$ ratios in particulate matter, soil, coal and fly ash. In areas of coal mining activity, it is often difficult to differentiate soil from atmospheric sources (fly ash), because soil contributes with the same elements (*e.g.* Al, Fe, Ca and K) as fly ash does (Petaloti *et al.* 2006). In the study area, the mean ^{40}K concentration ($879 \pm 549 \text{ Bq kg}^{-1}$) in the fly ash was high. On the other hand, the behavior of this radionuclide was not the same as ^{238}U , ^{226}Ra and ^{210}Pb in the soil profiles with strong additional radionuclides enrichment. This can suggest insignificant input *versus* soil chemical composition. The coal and fly ash showed depletion in ^{40}K relative to ^{210}Pb , with a $^{210}\text{Pb}/^{40}\text{K}$ ratio of 3.61 ± 0.12 . In the topsoil (0-2 cm; n = 22) depletion in ^{210}Pb relative to ^{40}K was observed ($^{210}\text{Pb}/^{40}\text{K} = 0.28 \pm 0.14$). Therefore, coal and fly ash seem to be a minor potential source to ^{40}K , when compared to soils. The suspension of soil particles is a consistent process in the study area, where vehicles (dump trucks, especially) travel on a net of unpaved roads.

4. CONCLUSIONS

In the soils of study area ^{238}U and ^{226}Ra showed a spatial distribution in topsoil restricted to the coal activities areas. On the other hand, ^{210}Pb showed a largest dispersion, with a significant disequilibrium ($^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$) in the superficial soils. In the atmospheric particulate material, elevated $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ ratios were observed close to the coal-fired power station, and suggested that the coal and fly ash were important sources of ^{210}Pb to the surface soils. The direct emanation of ^{222}Rn , especially, through the stack contributed to the behavior of the ^{210}Pb activity observed in the atmospheric material particulate and surface soils. The ^{40}K was not linked with ^{238}U , ^{226}Ra and ^{210}Pb in the soil profiles with additional radionuclides enrichment. This radionuclide seems to have an insignificant input to the soil chemical composition. On the other hand, the soils showed a larger potential source of ^{40}K to the atmospheric particulate material, when compared to coal and fly ash.

5. REFERENCES

- Artaxo P., Oyola P., Martinez R. 1999. Aerosol composition and source apportionment in Santiago de Chile. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 150, 409–416.
- Ministério da Agricultura, Brasil. 1971. Departamento Nacional de Pesquisa Agropecuária. *Levantamento de reconhecimento dos solos do Nordeste do Estado do Paraná*. Boletim técnico nº 16 (Informe preliminar), Curitiba, 144 pp.
- Chawla F., Steinmann P., Pfeifer H.R., Froidevaux P. 2010. Atmospheric deposition and migration of artificial radionuclides in Alpine soils (Val Piora, Switzerland) compared to the distribution of selected major and trace elements. *Sci. Total Environ.*, **408**:3292-3302.
- Depoi F.S., Pozebon D., Kalkreuth W.D. 2008. Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants. *Int. J. Coal Geol.*, **76**:227–236.
- Foth, H.D. 1984. Soils and mineral nutrition of plants. Fundamentals of soil science. New York: John Wiley and Sons, 1984. p. 287 –317.
- Fisennese I.M., Welford G.A., Perry P., Baird R., Keller H.W. 1978. Distributional $^{234,238}\text{U}$, ^{226}Ra , ^{210}Pb and ^{210}Po in soil. *Environ. Int.*, **1**:245-246.
- Flues M., Moraes V., Mazzilli B.P. 2002. The influence of a coal-fired power plant operation on radionuclide concentrations in soil. *J. Environ. Radioact.*, **63**:285-294.
- Flues M., Camargo I.M.C., Silva P.S.C., Mazzilli B.P. 2006. Radioactivity of coals and fly ashes from Figueira coal power plant in Brazil. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **270**:597-602.
- Flues M., Camargo I.M.C., Figueiredo Filho P.M., Silva P.S.C. Mazzilli B.P. 2007. Evaluation of radionuclides concentrations in Brazilians coals. *Fuel*, **86**:807-812.
- Fujiyoshi R. & Sawamura S. 2004. Mesoscale variability of vertical profiles of environmental radionuclides (^{40}K , ^{226}Ra , ^{210}Pb and ^{137}Cs) in temperate forest soils in Germany. *Sci. Total Environ.*, **320**:177-188.
- Godoy M.L.D.P., Godoy J.M., Artaxo P. 2005. Aerosol source apportionment around a large coal fired power plant—Thermoelectric Complex Jorge Lacerda, Santa Catarina, Brazil. *Atmos. Environ.*, 39:5307–5324.
- Hopke P.K., Xie Y., Raunmaa T., Biegalski S., Landsberger S., Maenhaut W., Artaxo P., Cohen D. 1997. Characterization of the gent stacked filter UNIT PM10 sampler. *Aerosol Sci. Technol.*, **27**: 726–735.

- IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). 2011. *Sinopse do censo demográfico 2010*. Available in <<http://www.ibge.gov.br>>. Accessed on 07/09/2012.
- Mariani R.L. & de Mello W.Z. 2007. PM_{2.5-10}, PM_{2.5} and associated water-soluble inorganic species at a coastal urban site in the metropolitan region of Rio de Janeiro. *Atmos. Environ.*, **41**:2887–2892.
- MME (Ministério de Minas e Energia). 2011. Balanço energético nacional – Ano base 2010. Available in <www.mme.gov.br>. Accessed on 07/09/2012.
- Morrone N. & Daemon R.F. 1985. Jazida de urânio de Figueira – Paraná. In: C. Schobbenhaus (coord.) *Principais depósitos minerais do Brasil*. DNPM, Brasília, vol. 1, pp.: 133-142.
- Papp Z., Dezső Z., Daróczy S. 2002. Significant radioactive contamination of soil around a coal-fired thermal power plant. *J. Environ. Radioact.*, **59**:195–205.
- Popović D, Todorović D, Aničić M, Tomašević M, Nikolić J, Ajtić J. 2010. Trace elements and radionuclides in urban air monitored by moss and tree leaves. In: Ashok Kumar (ed.) *Air quality*. Croatia, Sciyo, pp.: 117-143.
- SIMEPAR (Sistema Meteorológico do Paraná). Data from Weather Station of Telêmaco Borba – Paraná State. Available in <<http://www.iapa.br>>. Accessed on 01/02/2012.
- Trewartha G.T. & Horn L.H. 1980. *An introduction to climate*. New York, McGraw-Hill, 5th ed., 416p.
- Uğur A., Özden B., Saç M.M., Yener G. 2003. Biomonitoring of ²¹⁰Po and ²¹⁰Pb using lichens and mosses around a uraniferous coal-fired power plant in western Turkey. *Atmos. Environ.*, **37**:2237–2245.
- Uğur A., Özden B., Yener G., Saç M.M., Kurucu Y., Altınbaş Ü., Bolca M. 2009. Distribution of ²¹⁰Pb around a uraniferous coal-fired power plant in Western Turkey. *Environ. Monit. Assess.*, **149**:195–200.
- UNSCEAR. 2010. *Sources and effects of ionizing radiation*. New York, United Nation, 439 pp.
- Vandenhove H. 2000. European sites contaminated by residues from the ore extracting and processing industries. In: *Restoration of environments with radioactive residues*. Proceedings Series. STI/PUB/1092. IAEA, Vienna, pp.: 61-89.

CONCLUSÕES FINAIS

Na atividade minerária e termoelétrica a carvão, cuja importância econômica e energética é mundial, um dos exemplos do Brasil foi investigado neste trabalho. No Brasil, frente à necessidade de ampliar a oferta de eletricidade, a geração termo com base no carvão vem sendo incrementada no país. A queima de carvão em termoelétrica emite para a atmosfera não apenas compostos do efeito estufa e precursores da chuva ácida, mas também elementos tóxicos na forma de vapores ou/e adsorvidos em material particulado. Neste contexto, os resultados obtidos neste trabalho contribuem com dados brasileiros sobre as emissões atmosféricas de metais e metalóides provenientes da combustão do carvão. Na área de estudo, os resultados mostraram que, especialmente, As, Cd, Mo, Pb, Sb, U e Zn são elementos associados com o carvão e as cinzas no solo e na atmosfera, indicando processos de emissão e deposição atmosférica no solo.

As razões elementares (elemento/Zr) discutidas no Capítulo I foram importantes para amenizar os possíveis efeitos de heterogeneidades granulométricas e mineralógicas existentes entre as matrizes ambientais avaliadas, além de identificar melhor o potencial das fontes natural e antrópica no incremento de elementos para o ambiente. No Capítulo II a razão As/Mo mostrou-se ser um traçador geoquímico característico do carvão de Figueira (PR). Considerando o modelo As/Mo no contexto regional avaliado, a quantificação da influência do carvão e das cinzas no material particulado atmosférico poderá apresentar variação frente à contribuição natural, em outros períodos de amostragem. A avaliação das condições de desequilíbrio dos radionuclídeos no ambiente (Capítulo III) identificou a influência do carvão e das cinzas no solo e na atmosfera. A razão $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ mostrou-se como uma ferramenta importante para a avaliação ambiental em áreas com atividades carboníferas, particularmente em áreas com carvões enriquecidos em urânio.

Em geral, as assinaturas geoquímicas elementares (elemento/Zr) e isotópicas ($^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$) identificaram anomalias no solo fortemente associadas com o carvão e as cinzas nos mesmos locais. Na atmosfera os marcadores geoquímicos As/Mo e $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ foram indicativos da presença de fontes natural e antrópica. Entretanto, as assinaturas geoquímicas elementares e isotópicas foram eficientes como traçadoras da dispersão das fontes carboníferas no solo e atmosfera, na medida em que as assinaturas do carvão e das cinzas foram passíveis de serem identificadas na mistura de fontes natural e antrópica no solo e na atmosfera.

ANEXOS

ANEXO A – Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$, quando não especificados, de elementos químicos em amostras diques de diabásio, rochas carbonáticas e rochas siliciclásticas da região de Figueira (PR). As amostras de rochas sedimentares são de testemunhos de sondagem (0-140 m de profundidade) e os diabásios, de afloramentos.

	Al (%)	Ca (%)	Fe (%)	K (%)	Mg (%)	Na (%)	Ti (%)	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Rb	Sb	Sc	Sr	Th	U	Zn	Zr
Diques de diabásio																									
Dique tipo 1	6,84	5,62	7,85	1,19	3,14	1,94	1,37	0,40	0,33	40,4	142	151,4	0,01	1467	1,11	86,2	5,09	23,9	0,04	24,9	518,0	3,60	0,80	119,5	207,3
Dique tipo 1	6,97	5,66	7,93	1,10	2,95	2,02	1,39	1,40	0,34	39,7	122	151,6	0,01	1453	1,07	74,3	5,10	23,3	0,05	24,5	560,0	3,70	0,80	125,1	210,6
Dique tipo 2	6,59	5,31	7,74	1,16	3,02	1,86	1,37	1,40	0,33	41,7	142	146,4	0,01	1420	1,13	89,3	4,96	31,6	0,04	24,4	537,0	3,50	0,80	113,2	205,6
Dique tipo 3	6,53	3,76	7,72	2,51	1,40	2,37	1,87	2,10	0,47	29,4	9,00	83,5	0,01	1170	1,95	11,9	15,67	104,4	0,27	15,3	547,0	16,8	2,80	144,8	465,3
Dique tipo 3	6,69	3,88	8,09	2,61	1,46	2,45	1,98	2,40	0,54	30,9	9,00	86,4	0,01	1230	2,01	12,3	16,59	112,3	0,27	15,1	574,0	17,7	3,00	152,1	504,8
Dique tipo 3	6,58	3,63	7,80	2,59	1,47	2,40	2,01	1,80	0,54	31,2	11,0	88,9	0,01	1175	1,99	12,6	15,99	110,1	0,15	15,2	547,0	17,0	2,90	144,9	473,7
Dique tipo 3	6,44	3,98	8,07	1,90	1,32	2,36	1,51	1,00	0,45	23,8	5,00	36,2	0,01	1530	1,99	1,10	8,05	51,1	0,06	16,1	514,0	6,50	1,30	150,1	375,4
Dique tipo 4	6,43	3,97	8,18	1,85	1,32	2,36	1,56	0,80	0,55	24,6	6,00	36,9	0,01	1530	2,02	1,00	8,19	53,0	0,08	15,9	528,0	6,70	1,30	149,9	382,3
Dique tipo 4	6,94	3,96	7,83	2,66	1,44	2,53	2,00	2,60	0,53	30,7	10,0	80,6	0,01	1230	1,89	12,5	15,26	103,0	0,19	16,8	594,0	16,4	2,70	167,6	534,0
Dique tipo 4	6,81	3,87	7,68	2,61	1,43	2,47	1,97	2,20	0,47	29,8	13,0	78,8	0,01	1169	2,05	13,4	15,05	98,0	0,17	16,8	553,0	16,1	2,70	157,9	521,6
Dique tipo 4	7,04	4,05	7,92	2,36	1,24	2,54	1,50	0,70	0,50	23,2	8,00	33,0	0,01	1550	2,02	0,70	8,16	52,5	0,09	17,6	550,0	7,00	1,70	157,7	459,7
Rochas sedimentares																									
F08-R1 (14 m)*	5,86	0,50	2,04	1,77	0,60	1,33	0,33	3,30	0,31	5,00	22,0	15,8	0,03	83,0	0,29	13,2	20,6	96,3	0,42	6,70	150,0	13,2	3,80	63,4	121,9
F08-R1 (36 m)*	4,99	0,39	7,22	0,97	1,15	1,24	0,15	9,30	0,10	11,3	23,0	29,9	0,07	335,0	0,18	22,7	20,4	56,4	0,63	4,90	100,0	7,60	1,40	41,2	60,2
F08-R1 (86 m)**	2,75	18,5	0,47	0,42	0,26	1,66	0,09	3,00	0,16	1,60	6,00	1,81	0,04	2053	5,13	0,60	51,2	25,6	1,60	2,80	236,0	7,30	49,6	7,00	69,0
F08-R1 (93 m)*	5,72	1,45	2,10	1,09	1,17	2,37	0,22	2,30	0,15	6,40	14,0	28,4	0,02	110,0	0,15	8,40	11,1	75,3	0,56	7,70	149,0	17,7	8,10	60,4	143,0
F08-R1 (115 m)**	1,92	18,5	0,37	0,74	0,31	0,73	0,07	1,30	0,26	1,40	9,00	2,74	0,01	1613	0,17	1,40	7,70	37,6	0,26	1,70	460,0	3,90	1,80	7,30	29,9
F08-R1 (117 m)*	4,75	3,68	1,77	1,94	0,56	1,67	0,36	2,80	0,09	7,70	25,0	8,42	0,01	349,0	0,54	13,9	15,8	104,4	0,69	6,70	132,0	10,5	1,10	21,0	107,4
F08-R1 (137 m)*	4,47	3,43	1,56	1,52	0,37	1,09	0,31	117,1	0,19	8,00	34,0	12,8	0,14	676,0	21,2	15,1	44,2	74,7	1,11	6,20	129,0	10,6	66,0	10,7	103,6
F08-R2 (20 m)*	6,02	0,63	2,85	1,94	1,06	1,31	0,38	2,60	0,09	8,90	29,0	22,0	0,08	245,0	0,57	15,2	11,7	140,4	0,42	7,50	184,0	16,0	3,50	45,3	124,9
F08-R2 (22 m)*	5,93	0,61	2,90	1,86	1,04	1,30	0,36	2,10	0,10	6,70	31,0	14,0	0,01	186,0	0,28	14,9	9,91	135,8	0,41	7,70	167,0	16,0	3,60	46,4	121,9
F08-R2 (31 m)*	5,65	0,50	2,61	2,20	0,83	1,39	0,30	2,90	0,07	3,40	32,0	14,9	0,01	140,0	0,63	8,70	14,2	124,7	0,26	6,90	148,0	10,2	1,20	35,8	100,0
F08-R2 (86 m)*	4,99	2,57	1,41	1,00	0,69	2,77	0,21	1,90	0,11	4,20	14,0	12,0	0,01	257,0	0,38	8,00	9,46	63,4	0,47	6,60	117,0	15,5	7,80	38,6	142,5
F08-R2 (107 m)*	4,37	0,53	0,57	1,54	0,40	1,87	0,15	3,30	0,04	3,10	11,0	8,93	0,01	68,0	0,13	5,20	13,0	79,9	0,39	3,30	127,0	8,20	1,80	13,4	60,9
F08-R2 (126 m)**	0,78	32,4	0,30	0,17	0,40	0,23	0,03	0,70	0,24	1,00	7,00	0,65	0,02	2617	0,11	0,30	14,0	12,7	0,05	1,30	565,0	2,20	1,70	3,50	13,6
F08-R2 (133 m)**	3,23	20,2	0,98	0,84	0,45	0,48	0,20	40,6	0,37	12,8	29,0	15,1	0,11	2913	13,7	14,5	16,8	56,7	0,45	5,40	894,0	6,90	43,7	73,5	57,8
F08-R2 (137 m)*	5,61	0,21	3,70	2,76	1,14	1,82	0,45	8,50	0,09	13,7	65,0	32,9	0,01	241,0	9,77	32,9	14,9	118,3	0,52	9,30	99,0	12,5	2,20	53,2	102,5
F08-R3 (17 m)*	6,66	1,55	3,87	2,13	1,24	1,31	0,62	2,10	0,21	12,4	34,0	28,9	0,01	475,0	1,03	14,8	26,5	116,4	0,40	11,1	289,0	16,1	4,70	70,0	188,7
F08-R3 (18 m)*	6,47	0,65	2,92	2,25	1,24	0,99	0,45	11,3	0,56	13,7	42,0	25,7	0,03	205,0	3,21	21,9	47,1	132,6	0,78	9,90	191,0	15,4	9,00	91,3	125,4
F08-R3 (66 m)*	5,86	0,98	2,28	1,77	1,02	2,04	0,32	2,30	0,08	8,80	31,0	5,45	0,01	132,0	0,20	13,7	24,4	138,6	0,57	7,80	149,0	15,7	3,50	61,9	137,0
F08-R3 (99 m)*	4,67	0,35	1,46	1,72	0,69	1,66	0,24	2,20	0,09	6,90	17,0	11,0	0,01	59,0	0,23	12,1	15,2	89,4	0,43	4,80	123,0	9,7	1,70	25,8	79,5
F08-R3 (127 m)*	6,08	1,78	3,40	1,93	0,53	1,28	0,47	94,4	0,25	13,9	51,0	24,9	0,29	613,0	26,8	28,4	130,1	95,6	1,80	9,10	148,0	13,0	49,3	20,9	143,7
F08-R3 (129 m)*	5,60	0,24	1,34	1,71	0,33	1,35	0,48	14,2	0,23	12,1	49,0	34,5	0,07	250,0	0,52	23,0	33,1	86,6	0,76	8,60	111,0	14,0	6,70	10,1	142,2
F08-R4 (12 m)*	6,22	0,66	2,50	1,69	0,90	1,00	0,35	1,50	0,08	5,70	24,0	8,26	0,02	125,0	0,24	12,5	9,51	133,9	0,35	6,60	173,0	18,2	3,70	43,7	122,5
F08-R4 (27 m)*	8,76	0,83	3,35	2,89	1,35	1,08	0,45	5,20	1,12	16,2	42,0	34,8	0,03	212,0	3,34	26,0	51,7	175,4	0,85	15,2	279,0	27,4	9,70	190,4	182,1
F08-R4 (79 m)*	6,19	1,04	1,72	0,92	0,82	3,04	0,17	0,50	0,09	4,30	14,0	5,27	0,01	117,0	0,26	6,20	9,09	53,6	0,50	7,30	115,0	16,3	7,10	44,3	140,8
F08-R4 (103 m)**	0,73	32,6	0,44	0,19	0,31	0,28	0,03	0,20	0,38	1,40	15,0	23,6	0,01	2744	0,22	3,50	6,69	12,9	0,78	1,30	519,0	4,00	6,00	7,10	35,1
F08-R4 (125 m)*	7,83	0,13	1,82	2,59	0,69	1,31	0,49	18,3	0,19	11,6	60,0	20,5	0,16	203,0	18,9	23,7	52,5	132,5	0,97	11,7	180,0	18,7	108,7	29,1	154,1
F08-R4 (126 m)*	6,44	0,13	1,64	1,56	0,24	1,08	0,44	71,1	0,12	7,50	50,0	8,52	0,05	221,0	3,05	14,4	33,4	68,9	0,69	8,90	93,0	13,7	4,60	15,9	163,8

*Rochas siliciclásticas. **Rochas carbonáticas.

ANEXO B – Capacidade de troca catiônica (CTC), pH_{H2O}, matéria orgânica (MO) e granulometria das amostras de solo, de acordo com a profundidade (cm).

	CTC (mmolc dm ⁻³)	pH _{H2O}	MO (%)	Areia (%)	Argila + Silte (%)
P-OV1 (0-2 cm)	105	6,1	3,1	51	49
P-OV1 (2-10 cm)	90,5	5,2	2,4	51	49
P-OV1 (10-20 cm)	84,7	5	2,2	60	40
P-OV1 (20-30 cm)	87	4,9	2,1	62	38
P-OV2 (0-2 cm)	122	5,2	3,4	13	87
P-OV2 (2-10 cm)	179	4,9	3	8,6	91
P-OV2 (10-20 cm)	159	4,7	2,6	12	88
P-OV2 (20-30 cm)	140	4,7	2,6	13	87
P-OV3 (0-2 cm)	112	5,9	4,8	7,6	92
P-OV3 (2-10 cm)	110	5,4	3,4	4,3	96
P-OV3 (10-20 cm)	117	5,4	3,1	3,8	96
P-OV3 (20-30 cm)	154	5,1	2,7	3,4	97
P-OV4 (0-2 cm)	146	5,9	4,5	13	87
P-OV4 (2-10 cm)	217	5,5	3,1	12	88
P-OV4 (10-20 cm)	127	5,4	2,3	12	88
P-OV4 (20-30 cm)	100	5,2	2,1	12	88
P-OV5 (0-2 cm)	108	5,4	4,2	12	88
P-OV5 (2-10 cm)	131	4,9	2,4	5,2	95
P-OV5 (10-20 cm)	153	4,8	2,1	3,2	97
P-OV5 (20-30 cm)	268	4,7	1,8	3,2	97
P-B2 (0-2 cm)	128	6,2	4,6	25	75
P-B2 (2-6 cm)	130	5	3,5	24	76
P-B2 (6-12 cm)	155	4,8	3,3	25	75
P-B2 (12-18 cm)	168	4,8	3,1	25	75
P-B2 (18-50 cm)	160	4,6	2,1	28	72
P-B2 (50-80 cm)	296	4,7	1,9	26	74
P-B3 (0-2 cm)	199	4,8	3,6	31	69
P-B3 (2-20 cm)	213	4,5	2,7	27	73
P-B3 (20-40 cm)	233	4,5	2,1	28	72
P-B3 (40-60 cm)	286	4,4	1,8	28	72
P-MB3 (0-2 cm)	143	5,4	6,2	16	84
P-MB3 (2-10 cm)	110	5,1	4	16	84
P-MB3 (10-25 cm)	79	5,4	2,2	17	83
P-MB3 (30-40 cm)	159	5,3	2,1	15	85
P-M7D (0-2 cm)	195	4,8	6,1	8,8	91
P-M7D (2-10 cm)	187	4,6	4,9	11	89
P-M7D (10-20 cm)	205	4,5	3,4	13	87
P-M7D (20-30 cm)	220	4,4	2,4	17	83
P-M7F1 (0-2 cm)	118	5,1	4,4	8,3	92
P-M7F1 (2-10 cm)	139	5	3,6	6,3	94
P-M7F1 (10-20 cm)	114	5,1	3,3	5,1	95
P-M7F1 (20-30 cm)	95,6	5,5	2,1	5	95

ANEXO B – Continuação.

	CTC (mmolc dm ⁻³)	pH _{H2O}	MO (%)	Areia (%)	Argila + Silte (%)
P-M7F2 (0-2 cm)	147	5,9	6,1	21	79
P-M7F2 (2-10 cm)	121	5,5	3,4	19	81
P-M7F2 (10-20 cm)	91,7	5,2	2,4	18	82
P-M7F2 (20-30 cm)	136	4,6	2	22	78
P-CD (0-2 cm)	178	6,4	6,2	9,8	90
P-CD (2-10 cm)	182	6,1	5,9	9,2	91
P-CD (10-20 cm)	221	5,4	4	9,1	91
P-CD (20-30 cm)	285	5,2	3,2	10	90
P-MS3 (0-2 cm)	185	4,4	4,4	18	82
P-MS3 (2-10 cm)	132	4,4	2,5	29	71
P-MS3 (10-20 cm)	117	4,8	2	24	76
P-MS3 (20-30 cm)	173	4,6	1,8	26	74
P-MD (0-2 cm)	144	4,7	4,5	21	79
P-MD (2-20 cm)	358	4,4	1,7	19	81
P-MD (30-70 cm)	145	4,8	1,9	24	76
P-MD (120-180 cm)	289	4,4	1,5	1,6	98
P-N (0-2 cm)	156	6,1	5,9	8,2	92
P-N (2-10 cm)	121	5,5	3,5	5,9	94
P-N (10-20 cm)	99,8	5,3	2,5	7,1	93
P-N (20-30 cm)	112	5,1	2,1	7	93
S-SP1 (0-2 cm)	218	3,8	4	30	70
S-SP2 (0-2 cm)	86,8	4,3	1,8	40	60
S-SP3 (0-2 cm)	321	7,7	3,1	8,3	92
S-MB1 (0-2 cm)	138	5,9	5,9	7,4	93
S-MB2 (0-2 cm)	138	6,6	5,2	12	88
S-MB4 (0-2 cm)	102	5,2	5,5	11	89
S-MB5 (0-2 cm)	126	5,4	5,2	2,6	97
S-B1 (0-2 cm)	275	4,4	2,9	32	68
S-JL (0-2 cm)	152	5,1	5,1	8,5	91
S-CB1 (0-2 cm)	248	6,8	4,6	21	79
S-CB2 (0-2 cm)	248	6,1	4,6	26	74
S-TP1 (0-2 cm)	174	6,2	2,9	14	86
S-TP2 (0-2 cm)	445	4,1	1,6	7,8	92
S-FG1 (0-2 cm)	205	6,1	5,9	13	87
S-FG2 (0-2 cm)	180	6	6,5	11	89
S-MS1 (0-2 cm)	155	6	2,7	30	70
S-MS2 (0-2 cm)	335	6	5,4	26	74
S-MS4 (0-2 cm)	92,5	5,4	5,4	24	76
S-SN (0-2 cm)	99,4	5,1	3,1	14	86
S-OV1 (0-2 cm)	130	5,8	6,7	23	77

ANEXO C – Concentrações totais de elementos químicos nos perfis de solos (P) e nos solos de superfície (S). Entre parênteses consta a profundidade em cm. Rocha alterada no perfil de solo (PR).

	Al (%)	Ca (%)	Fe (%)	K (%)	Mg (%)	Na (%)	Ti ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)
P-OV1 (0-2 cm)	2,52	0,3	1,48	0,28	0,22	0,115	0,307	224
P-OV1 (2-10 cm)	2,52	0,2	1,32	0,2	0,15	0,094	0,279	185
P-OV1 (10-20 cm)	2,21	0,07	1,04	0,15	0,08	0,034	0,218	115
P-OV1 (20-30 cm)	2,22	0,11	1,05	0,16	0,1	0,052	0,229	138
P-OV2 (0-2 cm)	4,58	0,14	3,42	0,39	0,23	0,047	0,778	627
P-OV2 (2-10 cm)	6,19	0,1	4,33	0,35	0,23	0,036	0,821	526
P-OV2 (10-20 cm)	5,66	0,05	4,08	0,29	0,18	0,02	0,835	517
P-OV2 (20-30 cm)	4,27	0,05	2,99	0,36	0,18	0,019	0,737	707
P-OV3 (0-2 cm)	4,41	0,27	2,13	1,52	0,47	0,165	0,5	363
P-OV3 (2-10 cm)	4,38	0,2	2,06	1,59	0,41	0,11	0,502	366
P-OV3 (10-20 cm)	4,51	0,16	1,95	1,6	0,4	0,098	0,511	364
P-OV3 (20-30 cm)	4,69	0,14	2,04	1,69	0,42	0,099	0,505	420
P-OV4 (0-2 cm)	2,83	0,11	1,25	0,85	0,25	0,045	0,369	403
P-OV4 (2-10 cm)	2,89	0,09	1,29	0,89	0,26	0,046	0,373	380
P-OV4 (10-20 cm)	3,29	0,08	1,31	0,93	0,26	0,046	0,391	304
P-OV4 (20-30 cm)	4,07	0,07	1,59	0,96	0,3	0,043	0,393	162
P-OV5 (0-2 cm)	3,55	0,21	1,64	1,12	0,35	0,141	0,445	373
P-OV5 (2-10 cm)	3,69	0,05	1,46	1,18	0,27	0,092	0,429	251
P-OV5 (10-20 cm)	3,7	0,03	1,43	1,21	0,27	0,082	0,43	210
P-OV5 (20-30 cm)	5,56	0,02	1,87	1,51	0,36	0,086	0,437	102
P-B2 (0-2 cm)	2,83	0,15	1,92	0,22	0,16	0,048	0,585	201
P-B2 (2-6 cm)	2,77	0,06	1,66	0,19	0,11	0,028	0,606	169
P-B2 (6-12 cm)	2,96	0,03	1,54	0,19	0,1	0,014	0,594	126
P-B2 (12-18 cm)	2,94	0,03	1,53	0,19	0,09	0,013	0,625	123
P-B2 (18-50 cm)	3,25	0,02	1,61	0,2	0,1	0,011	0,633	95
P-B2 (50-80 cm)	8,05	0,02	3,47	0,3	0,19	0,009	0,641	88
P-B3 (0-2 cm)	3,56	0,02	1,67	0,15	0,11	0,013	0,62	92
P-B3 (2-20 cm)	4,08	0,02	1,81	0,15	0,12	0,009	0,602	79
P-B3 (20-40 cm)	4,87	0,02	2,02	0,19	0,14	0,01	0,614	78
P-B3 (40-60 cm)	6,1	0,02	2,56	0,22	0,17	0,01	0,66	82
P-MB3 (0-2 cm)	2,84	0,13	1,27	0,5	0,2	0,032	0,27	1088
P-MB3 (2-10 cm)	3,09	0,09	1,29	0,51	0,18	0,028	0,277	1202
P-MB3 (10-25 cm)	3,57	0,07	1,42	0,54	0,2	0,028	0,318	640
P-MB3 (30-40 cm)	6,52	0,1	2,56	0,76	0,37	0,023	0,38	182
P-M7D (0-2 cm)	3,87	0,11	1,97	0,38	0,21	0,058	0,311	1025
P-M7D (2-10 cm)	3,98	0,07	1,87	0,35	0,2	0,043	0,316	981
P-M7D (10-20 cm)	3,67	0,03	1,46	0,29	0,18	0,022	0,313	715
P-M7D (20-30 cm)	3,94	0,02	1,43	0,29	0,19	0,015	0,317	256
P-M7F1 (0-2 cm)	3,46	0,12	1,79	0,88	0,27	0,065	0,377	1053
P-M7F1 (2-10 cm)	3,51	0,11	1,83	0,9	0,28	0,066	0,365	1047
P-M7F1 (10-20 cm)	3,86	0,13	1,74	0,94	0,32	0,054	0,363	981
P-M7F1 (20-30 cm)	4,27	0,12	1,63	1	0,35	0,041	0,361	680

ANEXO C – Continuação.

	Al (%)	Ca (%)	Fe (%)	K (%)	Mg (%)	Na (%)	Ti ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)
P-M7F2 (0-2 cm)	4,15	0,18	2,17	0,33	0,15	0,022	0,379	995
P-M7F2 (2-10 cm)	4,48	0,09	2,31	0,34	0,13	0,023	0,402	1018
P-M7F2 (10-20 cm)	4,2	0,04	2,1	0,31	0,12	0,017	0,414	1102
P-M7F2 (20-30 cm)	4,6	0,03	2,24	0,3	0,13	0,014	0,423	553
P-CD (0-2 cm)	5,32	0,37	3,4	0,64	0,33	0,103	0,406	459
P-CD (2-10 cm)	5,52	0,25	3,59	0,68	0,32	0,1	0,439	376
P-CD (10-20 cm)	5,53	0,07	2,83	0,57	0,3	0,044	0,443	166
P-CD (20-30 cm)	4,86	0,03	2,4	0,53	0,28	0,022	0,452	125
P-MS3 (0-2 cm)	3,56	0,09	2,59	0,59	0,17	0,089	0,41	637
P-MS3 (2-10 cm)	3,33	0,02	1,81	0,53	0,13	0,033	0,37	563
P-MS3 (10-20 cm)	3,61	0,02	1,91	0,54	0,14	0,024	0,406	395
P-MS3 (20-30 cm)	5,26	0,02	2,7	0,66	0,18	0,02	0,432	207
P-MD (0-2 cm)	3,03	0,1	2,1	0,72	0,23	0,035	0,323	586
P-MD (2-20 cm)	6,5	0,02	2,96	1,14	0,44	0,02	0,38	203
P-MD (30-70 cm)	2,87	0,02	1,51	0,6	0,18	0,023	0,361	716
P-MD (120-180 cm)	8,13	0,02	3,77	1,55	0,54	0,036	0,475	139
PR-MD (180-190cm)	7,37	0,02	4,57	1,92	0,52	0,045	0,425	104
P-N (0-2 cm)	4,65	0,28	10,11	0,16	0,17	0,013	3,885	2056
P-N (2-10 cm)	4,84	0,13	10,76	0,15	0,15	0,012	4,261	1874
P-N (10-20 cm)	5,07	0,05	11,29	0,14	0,14	0,007	4,432	1568
P-N (20-30 cm)	6,31	0,08	11,17	0,15	0,15	0,01	3,912	1210
S-SP1 (0-2 cm)	1,75	0,02	1,68	0,27	0,07	0,046	0,344	60
S-SP2 (0-2 cm)	3,43	0,02	1,77	0,49	0,14	0,068	0,365	67
S-SP3 (0-2 cm)	9,18	0,41	12,26	0,28	0,37	0,129	2,602	2515
S-MB1 (0-2 cm)	3,54	0,23	2,69	0,69	0,33	0,039	0,335	3304
S-MB2 (0-2 cm)	3,99	0,13	3,01	0,57	0,29	0,028	0,493	640
S-MB4 (0-2 cm)	3,62	0,11	1,5	0,72	0,31	0,039	0,397	1172
S-MB5 (0-2 cm)	5,14	0,19	3,66	0,63	0,33	0,092	0,419	2353
S-B1 (0-2 cm)	5,73	0,03	2,54	0,35	0,19	0,018	0,361	110
S-JL (0-2 cm)	3,45	0,11	1,72	0,46	0,25	0,031	0,348	779
S-CB1 (0-2 cm)	2,88	0,36	1,39	0,94	0,32	0,075	0,368	1197
S-CB2 (0-2 cm)	1,9	0,11	1,21	0,18	0,15	0,023	0,447	258
S-TP1 (0-2 cm)	2,7	0,07	1,51	0,52	0,22	0,044	0,322	2078
S-TP2 (0-2 cm)	5,8	0,05	3,68	2,22	0,59	0,158	0,368	164
S-FG1 (0-2 cm)	5,23	0,24	2,19	0,79	0,37	0,046	0,414	211
S-FG2 (0-2 cm)	5,6	0,18	2,42	0,44	0,32	0,018	0,403	380
S-MS1 (0-2 cm)	2,97	0,26	1,98	0,55	0,23	0,127	0,434	533
S-MS2 (0-2 cm)	2,34	0,1	1,54	0,61	0,16	0,042	0,389	557
S-MS4 (0-2 cm)	2,74	0,07	1,76	0,74	0,18	0,025	0,327	637
S-SN (0-2 cm)	3,38	0,06	2,04	1,16	0,22	0,072	0,302	1279
S-OV1 (0-2 cm)	4,31	0,47	2,63	0,47	0,39	0,201	0,464	344

ANEXO D – Concentrações totais ($\mu\text{g g}^{-1}$) de elementos químicos nos perfis de solos (P) e nos solos de superfície (S). Entre parênteses consta a profundidade em cm. Rocha alterada no perfil de solo (PR).

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Rb	Sb	Sc	Sr	Th	U	Zn	Zr	Hg
Perfil																	
P-OV3 (0-2)	3,6	0,39	8,5	33	26,5	0,52	12,3	14,9	112	0,56	6,8	93	12,4	3,3	56,8	152	0,02
P-OV3 (2-10)	3,9	0,37	9	31	24,9	0,54	10,7	14,9	117	0,52	6,6	86	12,7	3,3	43,7	149	0,03
P-OV3 (10-20)	3,7	0,37	9,3	30	25,5	0,45	9,7	14,9	118	0,51	6,6	88	12,7	3,5	37,8	152	0,03
P-OV3 (20-30)	3,9	0,46	10,7	30	25,6	0,45	11,3	15,5	126	0,47	6,8	92	13,2	3,4	39,5	155	0,04
P-M7D (0-2)	28,4	0,86	7,9	20	14,4	3,12	7,1	38,2	44,6	1,01	4,9	17	9,8	6,4	221	136	0,06
P-M7D (2-10)	23,7	0,64	8	19	13,1	2,41	6,2	32,9	43,9	0,92	4,9	13	10,2	5,7	170	136	0,05
P-M7D (10-20)	8,9	0,25	7,2	17	9,52	0,99	4,2	18,6	35,5	0,66	4,5	8	9,7	4,1	54	134	0,03
P-M7D (20-30)	3,7	0,11	4	12	7,92	0,49	4,1	12,5	34,5	0,63	4,7	6	10	3,7	22,3	142	0,03
P-MS3 (0-2)	23,1	0,63	8,6	32	21,8	2,61	13,3	25,4	53	0,69	6,4	28	7	4	152	114	0,05
P-MS3 (2-10)	8,9	0,16	7,7	25	16,9	0,79	10,6	14,1	48,6	0,44	5,7	15	6,9	2,2	46,6	102	0,03
P-MS3 (10-20)	7,3	0,1	6,4	28	18,6	0,61	11,8	11,5	52,2	0,37	6,8	14	8,3	2,2	34,1	115	0,03
P-MS3 (20-30)	7,8	0,07	5,4	37	23,4	0,54	17,7	10,9	63,9	0,45	9,5	15	9,6	2,4	30,1	116	0,02
P-B3 (0-2)	5,8	0,11	2,2	21	10,4	0,85	4,2	12,5	20,2	0,49	4,1	14	9,8	2,2	22,1	123	0,03
P-B3 (2-20)	5,6	0,11	2,2	22	10,8	0,91	3,9	14,7	20,8	0,51	5,1	14	11,1	2,4	21	128	0,03
P-B3 (20-40)	6,6	0,07	2,4	26	13,2	0,95	5	16,3	25,5	0,61	6,3	15	10,9	2,6	20,8	134	0,03
P-B3 (40-60)	8,7	0,1	2,8	28	13,8	1,33	6,6	20,5	35	0,73	9,3	16	13,2	3,1	24,1	148	0,03
P-B2 (0-2)	18,7	0,25	2,7	23	11,6	1,94	4,4	18,5	25,9	0,53	3,6	26	7,9	2,4	69,3	111	0,03
P-B2 (2-6)	10,5	0,19	2,4	22	11,6	1,24	4,2	14,7	24,2	0,53	3,7	19	8,4	2,3	41,4	119	0,04
P-B2 (6-12)	6,8	0,13	2,1	20	12,5	0,95	3,7	12,3	23,3	0,51	3,7	17	8,2	2,1	26,1	115	0,04
P-B2 (12-18)	6	0,1	1,9	20	10,6	0,86	3,9	11,7	22,9	0,46	3,7	18	8,5	2,1	19,9	119	0,03
P-B2 (18-50)	5,9	0,07	2,1	20	9,78	0,75	4,1	12	26,7	0,5	3,8	17	9,1	2,2	15,3	134	0,03
P-B2 (50-80)	14,4	0,05	3,4	38	15,8	1,77	9	23,1	47,4	0,82	10,7	23	14,3	3,6	30,7	156	0,06
P-M7F1 (0-2)	20,2	0,83	7	20	10,8	2,34	7,5	34,2	80,8	0,84	4,4	34	10,3	4,9	191	131	0,04
P-M7F1 (2-10)	21,2	0,89	7,3	22	11,2	2,33	8,2	33,6	87	0,88	4,6	34	10,2	5	198	131	0,05
P-M7F1 (10-20)	13,9	0,65	8,4	23	11	1,43	7,6	26,8	94,1	0,68	4,7	39	10,1	3,9	131	136	0,05
P-M7F1 (20-30)	3,3	0,17	8	21	8,26	0,4	7	18,7	97,4	0,55	5,2	35	10,9	2,9	37,4	141	0,03

ANEXO D – Continuação.

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Rb	Sb	Sc	Sr	Th	U	Zn	Zr	Hg
P-M7F2 (0-2)	18,7	0,5	3,3	26	14	2,07	5,9	33,5	42,7	0,77	5,6	34	10,2	3,4	123	113	0,04
P-M7F2 (2-10)	21,9	0,46	4,2	27	17,1	2,6	6,9	38	44,6	0,79	6	32	11	3,8	100	122	0,05
P-M7F2 (10-20)	16,3	0,23	3,8	27	16,9	2,11	5,6	33,7	42,4	0,71	5,6	30	10,5	3,2	54,6	126	0,06
P-M7F2 (20-30)	15,2	0,08	3,8	24	14,4	1,72	5,5	29,7	39,8	0,65	5,8	28	10,6	2,8	23,9	125	0,04
P-CD (0-2)	45,4	2,38	7,8	28	25,4	5,63	12,7	65,4	72,4	1,58	7,5	57	11,4	9,9	454	145	0,11
P-CD (2-10)	46,8	2,28	7,1	29	23,6	5,74	13,8	65,3	75,9	1,56	7,7	43	12	9,5	438	151	0,11
P-CD (10-20)	22,7	0,62	5,3	25	17,9	2,61	8,9	36	75,3	0,92	6,9	19	11,7	5,7	160	156	0,08
P-CD (20-30)	6,4	0,15	4,4	22	19,1	0,77	7,8	23,2	53,8	0,61	6,6	9	11,4	4,3	48,2	137	0,05
P-OV5 (0-2)	3,8	0,06	8,7	33	21,9	0,37	12,7	12,5	72,1	0,39	6,1	40	9,5	2,5	44	114	0,03
P-OV5 (2-10)	3,8	0,04	9	32	19	0,34	11,5	13	74,2	0,38	5,7	27	9,3	2,7	31,5	109	0,04
P-OV5 (10-20)	3,9	0,02	7,6	33	18,4	0,36	11,3	13,2	77,1	0,35	5,8	26	9,9	2,8	28,3	110	0,04
P-OV5 (20-30)	4,7	0,02	6,6	42	21,2	0,37	16,3	15,4	91,4	0,44	8,6	34	12,2	3,1	36,3	115	0,03
P-OV2 (0-2)	7,8	0,17	8,6	39	30,9	1,05	14,5	19,3	47,2	0,48	8,4	22	10,7	2,8	58,5	152	0,04
P-OV2 (2-10)	10,6	0,13	9,4	50	43	1,36	19,1	20,6	40,8	0,55	11,8	21	12,5	3,1	49,9	175	0,05
P-OV2 (10-20)	9,5	0,08	8,5	46	40,3	2,12	17,2	19,6	35,8	0,55	10,7	17	11,7	2,9	45,1	176	0,05
P-OV2 (20-30)	6	0,08	8	40	26,4	0,89	11,4	20,6	43,7	0,52	7,3	15	10,6	2,5	30,8	155	0,04
P-N (0-2)	4,5	0,58	32,4	26	50,8	2,04	16,7	18	24,2	0,41	16,1	41	9	2,4	133	407	0,08
P-N (2-10)	5,4	0,47	34,9	27	51,6	2,17	16,4	17,7	20,7	0,41	16,5	29	9,6	2,4	133	460	0,09
P-N (10-20)	5	0,39	35,2	26	52,8	2,2	16,2	16,7	19,6	0,4	16,2	23	9,6	2,4	123	477	0,07
P-N (20-30)	5,5	0,34	30,2	26	58,4	2,14	17,5	16,6	21	0,46	18,9	22	10,5	2,5	111	451	0,1
P-MD (0-2)	25	0,26	3,6	22	14,7	2,86	8,4	26,5	71,3	0,52	5	18	8,3	3,9	54,4	106	0,07
P-MD (2-20)	8	0,05	6,4	32	17,4	0,95	16,5	16,4	97,1	0,59	9,7	11	8,7	3,3	25,7	125	0,07
P-MD (30-70)	3,8	0,05	5,9	20	8,39	0,62	7,6	15,9	61,9	0,4	4,4	12	8	2	11,3	110	0,06
P-MD (120-180)	6	0,05	6	41	11,8	0,72	19,6	22,5	119	0,57	13,1	12	11,1	3,8	33,9	146	0,05
PR-MD (180-190)	6,2	0,02	4,2	39	11,2	1,69	14,1	39,1	129	0,92	10,9	18	9,7	2,2	23,8	130	0,01
P-MB3 (0-2)	5,1	0,38	8,8	18	24,2	0,78	6,5	16,1	44,4	0,29	3,6	32	7,8	2,1	80,4	98,5	0,03
P-MB3 (2-10)	4,9	0,22	10,8	16	15,2	0,60	7	18,7	44,8	0,29	3,6	31	8,7	2,1	52,3	127	0,04
P-MB3 (10-25)	4,4	0,09	8,9	16	13,3	0,68	7,1	15,4	46,4	0,29	4,1	31	9,1	2,2	31,3	120	0,03

ANEXO D – Continuação.

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Rb	Sb	Sc	Sr	Th	U	Zn	Zr	Hg
P-OV1 (0-2)	13,1	0,04	3,9	25	15,2	1,83	9,3	11	24,3	0,3	4,8	35	4,5	2,5	34	72,9	0,02
P-OV1 (2-10)	14,2	0,04	3,4	21	14,6	2,06	7,6	11,1	18,7	0,33	4,2	28	4,7	2,6	29	71,2	0,02
P-OV1 (10-20)	14,2	0,05	1,7	14	9,84	2,25	5,3	9,49	15,8	0,34	3,2	14	4,7	2,6	19,1	57,9	0,02
P-OV1 (20-30)	13,5	0,05	2,2	15	12	1,82	5,9	9,64	16,2	0,32	3,4	18	4,2	2,5	20,5	59,4	0,01
P-OV4 (0-2)	5,7	0,2	7,7	20	12,8	0,48	5,4	19,9	67,5	0,45	3,8	47	11	3	40,6	139	0,03
P-OV4 (2-10)	5,3	0,17	8,3	18	14	0,45	5,1	20,5	68,4	0,43	3,5	44	11,3	3	32,7	138	0,04
P-OV4 (10-20)	4,5	0,09	8,6	20	13,7	0,46	5,4	21,6	66,3	0,45	4,4	49	11,9	3,1	28,7	148	0,03
P-OV4 (20-30)	5,8	0,07	6	21	13,9	0,38	7,4	21,1	73,2	0,48	4,8	44	12,5	3,4	29,1	147	0,03
Superfície (0-2)																	
S-JL	6,2	0,14	6,1	16	10,89	0,64	5,9	21,99	52,7	0,64	4,4	16	10,4	4,3	48,8	133	0,03
S-TP2	8,7	0,05	5,2	39	13,51	0,98	17,1	15,9	138,8	0,89	7,9	36	9,5	2,1	54,1	111	0,02
S-MB2	13	0,07	6,4	43	24,24	1,83	8,3	26,16	65,1	0,88	7,4	22	9,9	3	35,7	124	0,04
S-B1	10,9	0,08	3,1	27	17,17	1,22	8,1	17,26	49,1	0,44	7,1	21	10,1	2,3	36,5	99,5	0,03
S-MB5	15,5	0,11	30,3	31	32,91	2,26	14,4	27,78	58	0,91	9,8	36	9,6	4,3	87,4	104	0,09
S-SN	21,2	0,72	22,1	31	26,07	2,49	16,7	33,22	64,7	0,55	5,5	30	7,4	3,9	188	100	0,07
S-FG2	8,3	0,1	4,9	23	10,22	0,83	8	18,33	60,7	0,64	6,8	18	14,3	2,8	37,9	130	0,05
S-FG1	14,5	0,18	3,6	25	19,79	4,04	8,7	22,06	71,3	0,49	7,7	43	12,3	7,4	65,4	133	0,03
S-SP1	41,4	0,19	1,1	20	11,1	3,84	3	30,4	21,9	0,54	2,4	14	5,4	3,3	69,9	88,6	0,12
S-OV1	9,1	0,19	6	40	24,31	1,34	13,8	15,23	44,9	0,53	8,4	50	9,2	2,5	80,5	115	0,02
S-TP1	8,1	0,42	8,4	14	11,04	0,85	5,8	48,86	45,8	0,81	3,9	17	11,8	5,3	70,7	133	0,06
S-SP3	3	0,5	65,6	186	184,09	1,75	104	11,56	20,7	0,19	33,1	55	6,7	1,6	224	349	0,05
S-SP2	5,7	0,13	2,2	24	14,11	0,53	7,5	13,16	38,4	0,32	5,2	15	7,9	2,1	31,7	100	0,02
S-MS2	7,5	0,17	3,2	25	16,24	0,74	6,7	11,29	50,8	0,36	5	28	6,8	2,4	66,9	102	0,03
S-MS1	6,8	0,09	5,1	28	19,43	0,58	9,8	10,49	40,7	0,34	5,9	40	6	2,2	34,9	110	0,03
S-MB4	8,6	0,42	5,5	23	15,97	1,31	8,5	22,17	72,7	0,53	4,9	34	10,5	3,4	103	142	0,06
S-MS4	5,4	0,14	7	25	16,57	0,41	12,8	22,01	48,1	0,54	4,6	22	6,9	2	45,9	94,6	0,04
S-MB1	7,4	0,33	32,8	29	25,69	1,37	10,5	28,05	67,1	0,58	5,6	43	7,2	2,7	90,5	90,5	0,09
S-CB1	3,9	0,21	8,3	15	18,85	0,43	6,9	20,14	64,5	0,47	4,1	30	9	3	59,2	133	0,03
S-CB2	2,7	0,07	2,5	11	11,02	0,41	2,6	8,13	20,2	0,41	2,4	11	4,9	1,5	30,3	89,9	0,01

ANEXO E – Coeficientes de correlação para as concentrações dos elementos selecionados nas amostras de solo (n = 83). Correlações marcadas são significantes em $p < 0,01$.

	Al	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	Rb	Sb	Sc	Sr	Th	Ti	U	Zn	Zr	Hg
Al	1	-0,07	-0,06	0,07	0,34	0,56	0,45	0,53	0,33	0,56	0,02	0,10	0,14	0,55	0,14	0,39	0,24	0,75	0,21	0,57	0,29	0,18	0,16	0,41	0,15
As		1	-0,06	0,71	-0,15	-0,09	-0,11	-0,08	-0,18	-0,14	0,00	0,89	0,06	-0,11	0,75	-0,08	0,71	-0,15	-0,08	-0,07	-0,19	0,71	0,72	-0,18	0,57
Ca			1	-0,04	-0,07	-0,02	-0,03	-0,04	-0,04	-0,09	-0,09	-0,09	0,05	-0,03	-0,08	-0,06	-0,11	-0,04	-0,08	-0,09	-0,04	-0,09	-0,05	-0,06	-0,11
Cd				1	0,17	0,04	0,14	0,17	-0,01	0,08	0,24	0,72	0,19	0,11	0,77	0,11	0,71	0,08	0,25	0,14	0,09	0,78	0,96	0,17	0,57
Co					1	0,63	0,85	0,81	-0,05	0,12	0,77	0,12	0,11	0,74	-0,01	-0,10	-0,14	0,78	0,23	-0,07	0,71	-0,09	0,33	0,72	0,42
Cr						1	0,88	0,53	0,08	0,27	0,27	0,05	0,30	0,96	-0,07	0,04	-0,09	0,78	0,21	0,01	0,27	-0,12	0,20	0,31	0,05
Cu							1	0,77	-0,11	0,10	0,50	0,13	0,18	0,93	-0,08	-0,16	-0,18	0,87	0,21	-0,06	0,60	-0,12	0,30	0,62	0,25
Fe								1	-0,15	0,05	0,48	0,25	-0,05	0,63	0,02	-0,17	-0,03	0,90	0,05	0,05	0,92	-0,08	0,31	0,92	0,44
K									1	0,87	-0,16	-0,25	0,60	0,09	0,05	0,95	0,09	0,03	0,61	0,40	-0,24	0,14	-0,05	-0,14	-0,20
Mg										1	-0,02	-0,11	0,64	0,29	0,13	0,88	0,20	0,27	0,60	0,46	-0,13	0,26	0,10	0,00	-0,09
Mn											1	0,16	-0,04	0,37	0,25	-0,14	0,05	0,38	0,09	-0,12	0,43	0,03	0,35	0,43	0,47
Mo												1	0,02	0,07	0,70	-0,16	0,64	0,14	-0,04	-0,06	0,14	0,70	0,76	0,14	0,64
Na													1	0,30	0,02	0,51	0,07	0,13	0,69	0,06	-0,16	0,19	0,22	-0,12	-0,17
Ni														1	-0,07	0,04	-0,13	0,84	0,21	-0,05	0,39	-0,09	0,28	0,43	0,13
Pb															1	0,19	0,86	-0,04	0,05	0,29	-0,13	0,80	0,74	-0,02	0,59
Rb																1	0,25	0,01	0,59	0,51	-0,28	0,27	0,04	-0,15	-0,10
Sb																	1	-0,06	0,01	0,37	-0,18	0,78	0,68	-0,08	0,45
Sc																		1	0,16	0,17	0,72	-0,06	0,24	0,76	0,27
Sr																			1	0,39	0,03	0,19	0,18	0,12	-0,07
Th																				1	0,02	0,39	0,06	0,21	0,07
Ti																					1	-0,18	0,18	0,97	0,37
U																						1	0,74	-0,04	0,46
Zn																							1	0,25	0,61
Zr																								1	0,40
Hg																									1

ANEXO F – Concentrações médias (ng m⁻³) de elementos químicos nas frações de material particulado (MP) por estação de coleta.

	MP ≤ 10 µm						MP > 10 µm					
	E1 (n = 5)	E2 (n = 4)	E3 (n = 5)	E4 (n = 4)	E5 (n = 4)	E6 (n = 2)	E1 (n = 5)	E2 (n = 4)	E3 (n = 5)	E4 (n = 4)	E5 (n = 4)	E6 (n = 2)
Al	33,3	87	174	95,9	222	80,4	667	899	1473	931	1198	359
Ca	46,2	75,3	88,2	76,3	108	68,2	199	932	385	652	371	147
Fe	29,5	104	132	82,6	161	58,5	637	2032	1759	1381	1689	705
K	39,5	45,2	83,7	69,7	109	56,9	325	474	665	574	756	285
Mg	6,02	17,3	21,9	16,3	24,8	10,4	61,1	131	108	122	101	28
Na	30,8	34,4	49,9	21,4	45,1	18,3	228	528	418	421	458	134
Ti	3,55	11,3	14,2	8,89	18,7	6,2	83,2	249	202	155	204	84,5
As	0,27	0,46	0,82	0,34	0,87	0,18	4,44	4,87	8,53	6,21	12	1,72
Ba	0,31	1,28	1,1	1,03	1,95	0,74	5,46	13,1	11,8	12,2	17,2	4,91
Cd	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,01	0,06	0,09	0,11	0,09	0,11	0,07
Ce	0,06	0,13	0,25	0,15	0,33	0,09	0,94	1,24	1,54	1,31	1,49	0,32
Co	0,02	0,04	0,05	0,04	0,06	0,02	0,25	0,81	0,59	0,6	0,71	0,23
Cs	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,08	0,11	0,18	0,14	0,2	0,06
Cu	0,22	0,49	2,96	1,06	0,95	0,86	1,84	5,76	3,59	4,14	4,71	1,63
Dy	0,005	0,01	0,01	0,01	0,02	0,004	0,07	0,13	0,14	0,12	0,13	0,02
Er	0,002	0,004	0,005	0,004	0,01	0,002	0,04	0,07	0,08	0,07	0,07	0,01
Eu	0,001	0,002	0,002	0,002	0,01	0,001	0,01	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01
Ga	0,01	0,04	0,06	0,03	0,08	0,02	0,38	0,63	0,78	0,69	1,03	0,28
Gd	0,004	0,01	0,01	0,01	0,02	0,003	0,06	0,12	0,14	0,11	0,12	0,02
Ho	0,001	0,001	0,002	0,002	0,004	0,0004	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,004
La	0,03	0,06	0,12	0,07	0,16	0,04	0,43	0,52	0,69	0,56	0,68	0,14
Li	0,02	0,08	0,14	0,06	0,15	0,04	0,7	0,97	1,65	0,99	1,83	0,04
Mn	0,71	2,46	2,62	2,33	3,1	1,23	11,9	31,9	26,4	32,7	28,0	13,4
Mo	0,02	0,05	0,1	0,05	0,07	0,01	0,29	0,68	0,88	0,49	0,95	0,13
Nb	0,004	0,02	0,04	0,01	0,04	0,01	0,21	0,44	0,51	0,39	0,51	0,2
Nd	0,03	0,06	0,11	0,06	0,15	0,04	0,44	0,66	0,74	0,60	0,71	0,15
Pb	0,27	0,36	0,65	0,53	1,09	0,31	2,8	10,8	5,43	5,13	9,44	2,18
Pr	0,01	0,02	0,03	0,02	0,04	0,01	0,11	0,16	0,18	0,15	0,17	0,04
Rb	0,09	0,18	0,28	0,15	0,28	0,12	0,9	0,96	1,66	1,18	1,7	0,43
Sb	0,03	0,05	0,05	0,13	0,11	0,04	0,16	0,25	0,24	0,47	0,48	0,14
Sc	0,02	0,02	0,04	0,03	0,05	0,02	0,16	0,17	0,25	0,19	0,24	0,05
Sm	0,005	0,01	0,01	0,01	0,02	0,005	0,06	0,13	0,15	0,12	0,12	0,03
Sr	0,12	0,43	0,45	0,33	0,52	0,19	1,69	6,43	3,56	4,08	3,35	1,19
Th	0,01	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,1	0,09	0,17	0,12	0,13	0,03
U	0,03	0,04	0,1	0,04	0,14	0,02	0,85	0,98	1,7	1,34	2,57	0,32
Y	0,03	0,06	0,1	0,06	0,15	0,03	0,52	0,43	0,62	0,5	0,63	0,1
Yb	0,002	0,004	0,004	0,004	0,01	0,002	0,03	0,06	0,07	0,05	0,06	0,01
Zn	5,36	5,94	36,9	8,84	10,8	5,87	15,5	18,5	42,6	22,2	40	13,6
Zr	0,12	0,3	0,47	0,25	0,67	0,14	3,52	5,03	6,35	4,92	8,23	2,03

Número de amostras (n).