

Estado da publicação: O preprint não foi submetido para publicação

Recursos hídricos superficiais da região sul de Santa Catarina – Background geoquímico da região afetada pela mineração de carvão

Albert Teixeira Cardoso, Fernando Mainardi Fan, Melissa Franzen, Gustavo Simão, Guilherme Casarotto Troian

<https://doi.org/10.1590/SciELOPreprints.4597>

Submetido em: 2022-08-16

Postado em: 2023-08-21 (versão 3)

(AAAA-MM-DD)

Recursos hídricos superficiais da região sul de Santa Catarina – *Background* geoquímico da região afetada pela mineração de carvão

Surface water resources of Santa Catarina southern region – Geochemical background of the coal mining territory

Albert Teixeira Cardoso^{1,2}, Fernando Mainardi Fan², Melissa Franzen³, Gustavo Simão⁴,
Guilherme Casarotto Troian¹

¹ Serviço Geológico do Brasil SGB/CPRM, Criciúma, SC, Brasil

² Universidade Federal do Rio Grande do Sul UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil

³ Serviço Geológico do Brasil SGB/CPRM, Porto Alegre, SC, Brasil

⁴ Universidade do Extremo Sul Catarinense UNESC, Criciúma, SC, Brasil

E-mails: albert.cardoso@sgb.gov.br (ATC), fernando.fan@ufrgs.br (FMF), melissa.franzen@sgb.gov.br (MF), simao.geologia@gmail.com (GS), guilherme.troian@sgb.gov.br (GCT)

Resumo

A diferenciação entre concentrações naturais de espécies químicas presentes nos recursos hídricos, *background* geoquímico, daquelas encontradas em locais contaminados é fundamental em projetos de recuperação de áreas degradadas. Apesar das ações de melhoria ambiental que vem sendo realizadas por mais de duas décadas na região de Santa Catarina impactada pela mineração de carvão, seu *background* geoquímico ainda não é plenamente conhecido. O preenchimento dessa lacuna de conhecimento foi objetivo deste estudo, que analisou os resultados de campanhas de monitoramento realizadas pelo Serviço Geológico do Brasil SGB/CPRM durante três anos. A distribuição de parâmetros de qualidade dos rios e córregos não afetados por contaminações antrópicas da área de estudo foi analisada. Este banco de dados foi utilizado para realização de análises de componentes principais (ACP) e de *cluster*, e na definição dos valores de *background*, que foi feito pelos métodos de *boxplot* e mediana ± 2 MAD (*Median Absolute Deviation*). As análises estatísticas multivariada convergiram para o agrupamento dos locais de coleta em dois grupos, um relacionado às rochas sedimentares da Bacia do Paraná, com maior correlação com os parâmetros Eh, SO₄²⁻, Ca, Mg, EC, Mn, acidez, Zn, e Na, e outro às rochas do embasamento cristalino, correlacionadas com pH, Cu, Al, K, e Fe. O resultado

do *background* geoquímico foi similar para ambos os métodos, com valores de pH, Fe, Al, e Mn levemente diferentes daqueles definidos nas normas CONAMA 357/05 e Portaria MS 888/21.

Palavras-chave: *Background* geoquímico, recursos hídricos superficiais, bacia carbonífera de Santa Catarina.

Abstract

In the environmental reclaiming process, it is essential to distinguish between concentrations of chemical elements that occur naturally in water resources (geochemical background), from those concentrations in which the presence of these elements results from anthropogenic activities. Despite the environmental efforts that have been carried out for more than two decades in the southern Brazilian region impacted by coal mining, its geochemical background is still not completely known. Filling this environmental knowledge gap was the objective of this work, which systematically analyzed the results of monitoring efforts carried out by the Geological Survey of Brazil (SGB/CPRM) across three years. Quality parameter distributions of rivers and streams unaffected by anthropogenic impact were analyzed. The database was used to perform principal component analysis (PCA) and cluster analysis, and to define the background values, which was done through the boxplot and ± 2 MAD (Median Absolute Deviation) methods. The results of multivariate statistical analyses clustered the monitoring sites into two groups, one related to the sedimentary rocks of the Paraná Basin and another to the crystalline basement rocks. The sedimentary group had a greater correlation with the parameters Eh, SO_4^{2-} , Ca, Mg, EC, Mn, Acidity, Zn and Na; while, and the crystalline rocks group were better correlated with pH, Cu, Al, K, and Fe. The results of the geochemical background were similar for both methods, with values of pH, Fe, Al, and Mn being slightly different from those defined in Brazilian legislation (CONAMA 357/05 and MS 888/21).

Keywords: Geochemical background, surface water resources, Santa Catarina carboniferous basin.

1. INTRODUÇÃO

A extração de substâncias minerais é uma atividade econômica que ocorre em todo o mundo, em alguns casos com registro de áreas mineradas há mais de mil anos (RUNNELLS; SHEPHERD; ANGINO, 1992; SARMIENTO *et al.*, 2009). Caso não tratados de forma correta, os resíduos da mineração podem apresentar riscos tanto à saúde das pessoas, quanto ao meio ambiente (RUNNELLS; SHEPHERD; ANGINO, 1992). Um dos principais problemas ambientais da mineração, associada a minerais sulfetados, é a Drenagem Ácida de Mina (DAM), capaz de contaminar recursos hídricos superficiais e subterrâneos (CRAVOTTA, 1989; CRAVOTTA *et al.*, 1999; GRAY, 1998; GRAY; MEMBER, 1996; YANG *et al.*, 2006).

Nos esforços de remediação e recuperação ambiental de áreas mineradas é importante o conhecimento do *background* geoquímico (MATSCHULLAT; OTTENSTEIN; REIMANN, 2000) dos recursos hídricos, ou seja, saber qual a concentração natural de elementos presentes no contexto do local avaliado. De acordo com Mast *et al.*, (2008), apesar de a mineração poder afetar a qualidade das águas de uma região, em províncias minerais, o intemperismo de rochas mineralizadas pode ser naturalmente uma fonte de contaminação dos recursos hídricos por metais e acidez. Nessas regiões, os valores de referência para os parâmetros de qualidade de recursos hídricos definidos na legislação nem sempre refletem a realidade local e, caso sejam levados em consideração, podem dificultar os objetivos de remediação/recuperação destes locais. Assim, a diferenciação entre contaminação da água proveniente do intemperismo natural de rochas e aquela gerada pelas atividades de mineração deve ser um objetivo fundamental nos projetos de recuperação e remediação ambiental de áreas degradadas (NORDSTROM, 2015).

A ocorrência do carvão no Brasil encontra-se nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. Especificamente na região sul de Santa Catarina, as atividades de extração do carvão tiveram início no final do século XIX, sendo intensificadas em meados do XX, através da mecanização das minas (ALEXANDRE, 1999). O aumento da extração de carvão a partir dessa época, aliado a negligência e falta de fiscalização, resultou em uma série de danos ambientais. Tais impactos são observados nos locais explorados, naqueles com disposição irregular de rejeitos de mineração e, principalmente, nos recursos hídricos da região. Pesquisas científicas na região que apresentam assuntos relacionados a estes impactos são realizadas desde a década de 90 (ALEXANDRE, 1999; ALEXANDRE; KREBS, 1995; CARDOSO; FAN, 2021; FREITAS *et al.*, 2017;

GOTHE, 1993; LATTUADA *et al.*, 2009; SIMÃO *et al.*, 2019; VOLPATO; MENEZES; SILVA, 2017). Entre os trabalhos existentes na literatura vale ressaltar a pesquisa de Simão *et al.*, (2019) que estabeleceu valores de *background* geoquímico para pH, sulfato, ferro e manganês para nascentes do município de Criciúma, um avanço no entendimento dessas variáveis na região.

Dado o histórico de dano ambiental da região, o Ministério Público Federal na década de 1980 iniciou uma Ação Civil Pública, conhecida popularmente como ACP do carvão. Tal ação resultou, por parte da justiça federal, no indiciamento de empresas privadas e do próprio Governo Federal obrigando a recuperarem as áreas degradadas, assim como os recursos hídricos da região. A complexidade e dimensão do dano ambiental existente, com pelo menos 1.241,3 km de rios comprometidos por DAM (GTA, 2019), fez com que o prazo de recuperação ambiental fosse prolongado, estando ainda em processo de implantação.

Transcorridas em 2022 mais de duas décadas de ações de mitigação e melhoria da condição ambiental das bacias hidrográficas impactadas, a quantificação da melhoria na qualidade dos recursos hídricos ainda se faz fundamental. Todavia, as concentrações naturais das espécies químicas nos recursos hídricos superficiais em uma condição anterior ao impacto (*background geoquímico*) de toda região minerada ainda não são plenamente conhecidas, o que dificulta o estabelecimento de objetivos realísticos para a recuperação ambiental das áreas da região. O estabelecimento destes valores é um desafio não apenas operacional, mas também científico, pois depende da interpretação de resultados de análises hidroquímicas dado o complexo contexto regional hidrológico e hidrogeológico. Especialmente no que tange o entendimento dos processos que acontecem com as águas naturais da região.

Nesta linha, a presente pesquisa visa preencher essa lacuna de conhecimento, partindo da análise de uma base de dados de 3 anos de monitoramento de águas superficiais, e tendo por objetivo definir valores de *background* dos recursos hídricos superficiais em toda a região impactada pela mineração de carvão no sul de SC para as variáveis pH, potencial redox (Eh), condutividade elétrica, acidez, SO_4^{2-} , Fe, Mn, Al, Na, Mg, Ca, K, Cu, Cd, Pb, Na, As e Hg. Buscou-se relacionar as características do *background* com a geologia da região. Ainda, foram confrontados os dados de *background* com os valores de referência de qualidade adotados na legislação brasileira como limiares de contaminação, visando destacar diferenças entre o que seriam águas naturais à luz da legislação em comparação com os valores verificados em campo.

2. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo está localizada na região sul de Santa Catarina e é composta por três bacias hidrográficas (Figura 1): Bacia Hidrográfica do Rio Araranguá (BHRA), 3025 km², Bacia Hidrográfica do Rio Tubarão (BHRT), 5960 km², e Bacia Hidrográfica do Rio Urussanga (BHRU), 709 km². As principais fontes de contaminação por DAM, áreas impactadas em superfície e bocas de mina abandonadas com saída de drenagem, estão localizadas a norte/nordeste da BHRA, a noroeste da BHRU e a sudoeste da BHRT, conforme detalhe da Figura 1.

Na classificação climática de Köppen, o clima da região de estudo se enquadra no tipo subtropical úmido (Cfa); mesotérmico, sem estação seca definida e com verão quente. A temperatura média anual da região fica entre 16 e 20 °C, com aumento nos meses de verão (PANDOLFO *et al.*, 2002). A precipitação média anual é em torno de 1.630 mm, com média de 500 mm de precipitação nos meses de verão (GOTARDO *et al.*, 2018).

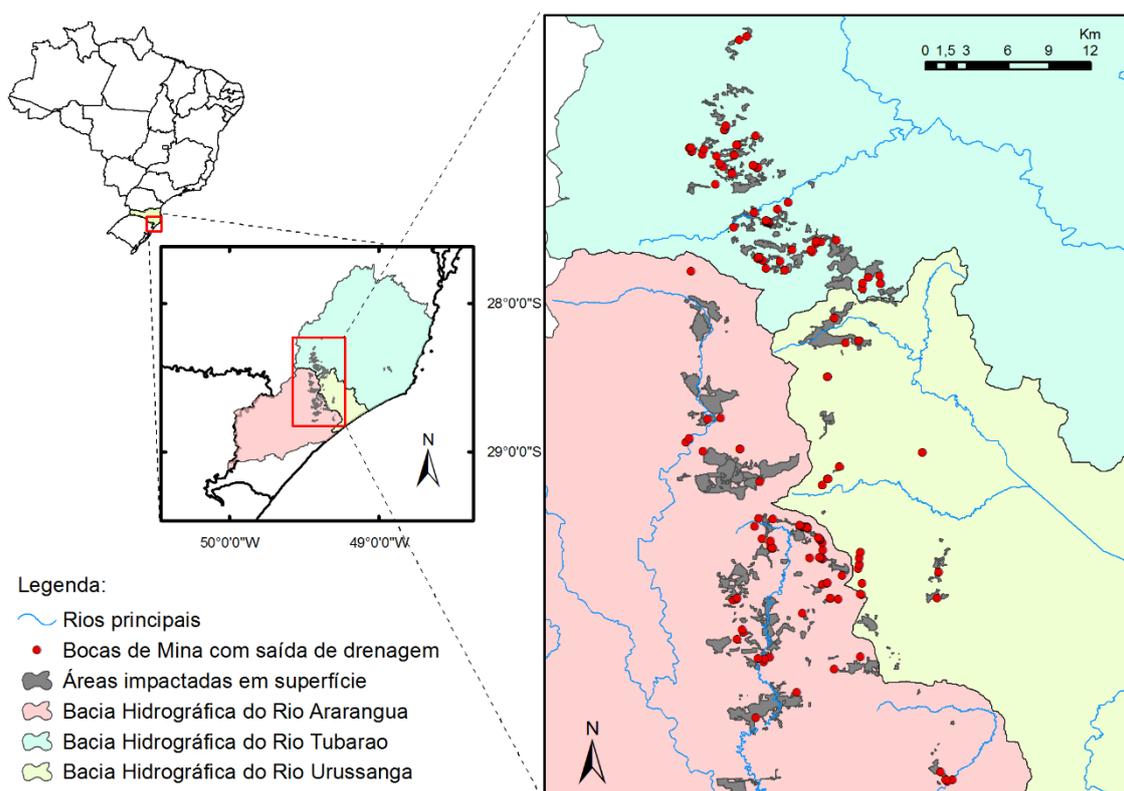


Figura 1. Localização da área de estudo.

Geologia

De acordo com Silva & Leite (2000), a área de estudo tem como embasamento unidades do Escudo Catarinense agrupadas no denominado Complexo Granítico-Gnáissico. São

granitoides foliados, sin a tardi-transcorrentes, que predominam na porção Norte (Figura 2).

Intrusivos e em parte contemporâneos, tem-se os granitoides das suítes Pedras Grandes e Cambirela que podem ser agrupados, devido à homogeneidade petrográfica, características de campo e dados isotópicos existentes.

De pequena expressão no Extremo-Norte da área, ocorre o Complexo Alcalino de Anitápolis, um pequeno maciço alcalino básico-ultrabásico de aproximadamente 6km², que intruiu os granitoides cálcico-alcalinos da Suíte Pedras Grandes (KAHN, 1988).

Registram-se no Norte, mineralizações hidrotermais filoneanas de fluorita, nos trechos alto e médio da Bacia de Tubarão. O minério se encontra encaixado nos granitoides da Suíte Pedras Grandes e nas unidades basais da Bacia do Paraná (DARDENNE; SAVI, 1984).

Nas bordas Oeste e Sul do embasamento, e predominando na porção Central-Leste, encontram-se rochas sedimentares da Bacia do Paraná, constituída por depósitos continentais e de plataforma rasa, que teve sua implantação no período paleozoico-mesozoico (MILANI *et al.*, 2007). O pacote aflorante na área de estudo corresponde à Supersequência Gondwana I, predominantemente Paleozoica, onde se encontram os depósitos de carvão do Sul-Catarinense. Subordinadamente, ocorrem exposições de arenitos da Fm. Botucatu e dos magmatitos da Fm. Serra Geral, de vulcânicas essencialmente básicas, posicionadas nas cotas mais elevadas do terreno.

A Figura 2 agrupa as unidades sedimentares da Bacia do Paraná, com exceção da Fm. Rio Bonito, em destaque por conter as camadas de carvão.

Ocupando uma faixa mais larga ao Sul da área de estudo, a Planície Costeira é formada por uma sedimentação cenozoica, desenvolvida durante o Quaternário, que abrange depósitos sedimentares continentais (leques e aluvionares); transicionais (flúvio-lagunares e costeiros, relacionados à evolução de duas barreiras arenosas, uma pleistocênica e outra holocênica); e marinhos (flúvio-deltaico-marinhos).

De acordo com o mapa hidrogeológico do estado de Santa Catarina (MACHADO, 2013), ocorrem na região as unidades hidroestratigráficas relacionadas a (i) aquíferos fraturados correspondentes ao embasamento cristalino; (ii) aquíferos com porosidade intergranular ampliada pela fraturação, representados por rochas sedimentares da bacia do Paraná; (iii) aquíferos fraturados correspondentes às rochas vulcânicas da formação Serra Geral; e (iv) aquíferos livres relacionados aos sistemas aquíferos costeiros do Cenozoico.

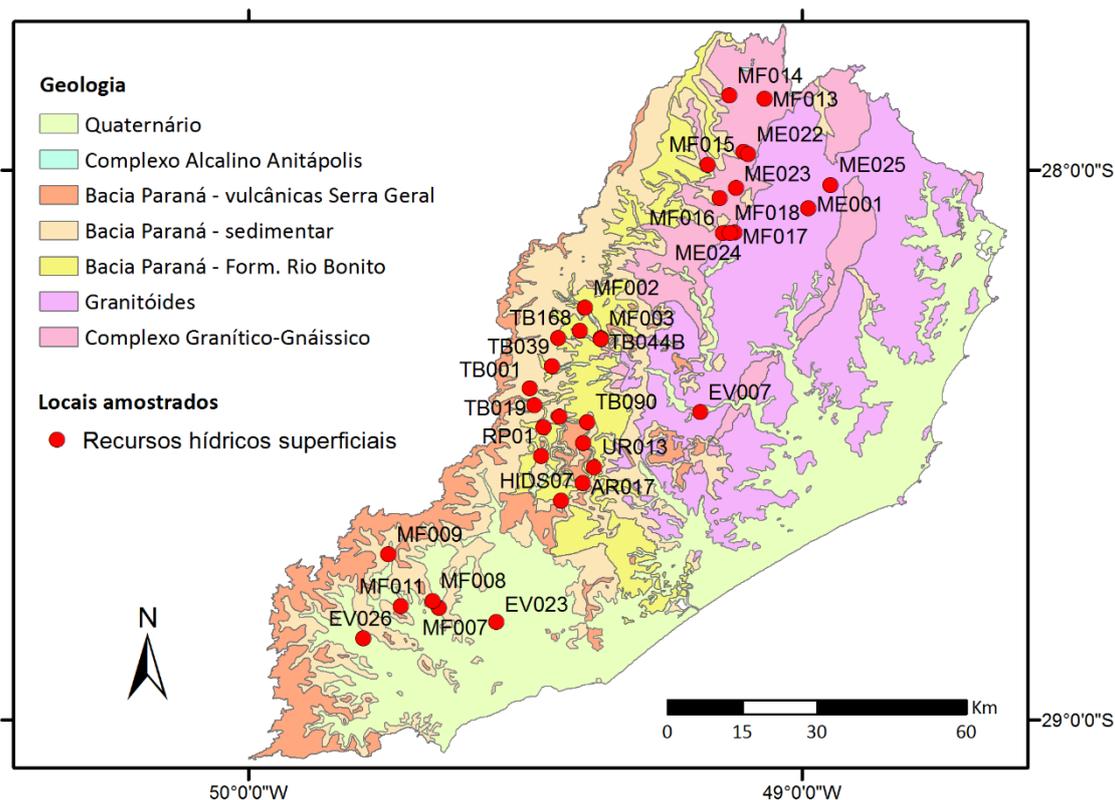


Figura 2. Geologia da área de estudo e localização dos locais de amostragem.

3. METODOLOGIA

A metodologia aplicada na presente pesquisa consistiu em compilar, sistematizar e analisar dados de três anos de monitoramento realizados pelo Serviço Geológico do Brasil SGB/CPRM na região. Os dados foram classificados, analisados e processados estatisticamente para obtenção de valores de *background*, de acordo com as normas científicas de trabalhos anteriores. (ABOUBAKAR *et al.*, 2021; DUNG *et al.*, 2013; ISMAIEL *et al.*, 2018; SEQUEIRA *et al.*, 2020; SIMÃO *et al.*, 2019).

A seguir cada um dos passos metodológicos é explicado em detalhe.

Monitoramento e análises

As amostras de água superficial utilizadas estão situadas a montante de locais com atividades antrópicas (mineração, agricultura, área urbana, etc.). As campanhas de monitoramento destas amostras foram realizadas entre os anos de 2018 e 2020. Ao todo foram analisadas neste trabalho 85 amostras de água superficial de três diferentes projetos de monitoramento realizados nas bacias de estudo, todos executados pelo Serviço Geológico do Brasil SGB/CPRM. Compõem este total 21 amostras do projeto de “Geoquímica de baixa densidade da região Sul Catarinense”, 12 amostras do projeto de

“Recuperação Ambiental da Bacia Carbonífera de Santa Catarina” e 52 amostras referentes ao monitoramento de “Indicadores Ambientais da Região Carbonífera”, realizado pelo SGB/CPRM em função da Ação Civil Pública do Carvão (GTA, 2019). Por se tratar de monitoramento contínuo, a quantidade de amostras coletada nos últimos dois projetos está distribuída em 14 pontos de monitoramento, assim, considerando os pontos de monitoramento do projeto “Geoquímica de baixa densidade da região Sul Catarinense”, se tem um total de 35 locais amostrados (Figura 2).

O monitoramento utilizado em todos os pontos seguiu o mesmo procedimento, tendo como referência os parâmetros mais importantes no fenômeno da DAM. Assim, os parâmetros pH, potencial redox (E_H), oxigênio dissolvido (OD) e condutividade elétrica (CE) foram medidos em campo com uso da sonda multiparamétrica da marca *Aquaread*, modelo AP-800 (AQUAREAD, 2017). Para cada ponto foram coletados dois frascos de amostras para análise em laboratório, um frasco sem preservação, para análises físico-químicas e outro com HCl a 2%, para análise de metais. As amostras foram encaminhadas para análise na Rede de Laboratórios de Análises Mineraias (LAMIN) do SGB/CPRM. O controle de qualidade das amostras foi realizado seguindo os padrões do SGB/CPRM. A Tabela 1 apresenta os parâmetros analisados e suas unidades, o local de análise, o limite de quantificação e o método de análise.

Tabela 1. Relação dos parâmetros analisados, limites de quantificação e métodos de análise das amostras utilizadas no estudo.

Parâmetro	Unidade	Local da análise	Limite de quantificação	Método de análise
pH	...	Campo	0,1	Sonda AP-800 (<i>Aquaread</i>)
Potencial redox (E_H)	(V)	Campo	0,01	Sonda AP-800 (<i>Aquaread</i>)
Oxigênio dissolvido (OD)	(mg.L ⁻¹)	Campo	0,01	Sonda AP-800 (<i>Aquaread</i>)
Condutividade elétrica (CE)	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	Campo	0,1	Sonda AP-800 (<i>Aquaread</i>)
Acidez	mg. CaCO ₃ .L ⁻¹	Laboratório	0,5	Potenciométrico
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	(mg.L ⁻¹)	Laboratório	0,5	Análise gravimétrica
Ferro total (Fe)	(mg.L ⁻¹)	Laboratório	0,01	ICP OES*
Alumínio total (Al)	(mg.L ⁻¹)	Laboratório	0,01	ICP OES*
Manganês total (Mn)	(mg.L ⁻¹)	Laboratório	0,002	ICP OES*
Sódio total (Na)	(mg.L ⁻¹)	Laboratório	0,07	ICP OES*
Magnésio total (Mg)	(mg.L ⁻¹)	Laboratório	0,01	ICP OES*
Cálcio total (Ca)	(mg.L ⁻¹)	Laboratório	0,025	ICP OES*
Potássio total (K)	(mg.L ⁻¹)	Laboratório	0,07	ICP OES*
Cobre total (Cu)	(mg.L ⁻¹)	Laboratório	0,002	ICP OES*
Cádmio total (Cd)	(mg.L ⁻¹)	Laboratório	0,002	ICP OES*
Chumbo total (Pb)	(mg.L ⁻¹)	Laboratório	0,005	ICP OES*
Zinco total (Zn)	(mg.L ⁻¹)	Laboratório	0,005	ICP OES*
Arsênio total (As)	(mg.L ⁻¹)	Laboratório	0,002	HVG ICP OES**
Mercúrio total (Hg)	(mg.L ⁻¹)	Laboratório	0,0003	ICP OES*

*Espectrometria de emissão óptica com plasma; ** Espectrometria de emissão óptica de plasma acoplado a hidreto

Os valores de potencial redox medidos em campo foram corrigidos com base no eletrodo de referência utilizado na sonda, do tipo AgCl (AQUAREAD, 2017).

Estatística descritiva e correlações

A avaliação inicial do banco de dados ocorreu por meio de estatística descritiva. Os valores menores que o limite de quantificação foram substituídos pela metade do valor desse limite, seguindo a prática proposta em estudos anteriores na literatura (KEITH *et al.*, 1983).

Os resultados da estatística descritiva foram comparados com os valores de referência da Portaria nº 888, de 2021, do Ministério da Saúde (MS) e da Resolução CONAMA nº 357 de 2005. A Portaria do MS dispõe, entre outros, sobre padrão de qualidade da água para consumo humano, enquanto a resolução CONAMA dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. Por não estarem definidos em plano de bacia os enquadramentos dos recursos hídricos aqui analisados frente à resolução CONAMA, seus resultados foram comparados com os parâmetros dos rios classe 2, conforme orientado pela normativa. Ressalva-se que os valores de Al, Fe e Cu apresentados na resolução são correspondentes a análise da parcela dissolvida dos elementos, enquanto as análises realizadas neste estudo são referentes a parcela total desses elementos.

Após a análise estatística descritiva, foram utilizados os valores das medianas dos parâmetros nas amostras dos pontos que possuem série histórica de amostragem, de forma a incrementar a robustez do resultado. A avaliação da correlação dos parâmetros foi feita partir da matriz de correlação não paramétrica de *Spearman* (GLASSER; WINTER, 1961).

Análises estatísticas multivariadas

As análises estatísticas multivariadas foram realizadas com o valor da mediana dos parâmetros com série histórica, conforme descrito anteriormente. A seleção das variáveis de inserção nas análises foi feita com base no resultado da matriz de correlação. Os parâmetros que não apresentaram distribuição gaussiana foram normalizados através da transformação logarítmica. Todas as variáveis foram então padronizadas para ajuste de suas ordens de grandeza.

As análises de agrupamento das amostras foram realizadas por método hierárquico e não hierárquico. Os métodos hierárquicos utilizados foram: ligação simples (*Single linkage*),

ligação completa (*Complete linkage*), Ward (*Ward's method*), média das distâncias (*Average linkage*) e centroide (*Centroid method*), e o não hierárquico, k-médias (*k-means*) (MURTAGH, 1985). A utilização de métodos diferentes teve por objetivo embasar e dar consistência ao resultado final do agrupamento.

Os agrupamentos gerados foram plotados sobre o mapa de geologia da área para identificar correlações entre as características dos grupos com os aspectos geológicos. De acordo com Mast *et al.* (2008), o grau de alteração da rocha de leito e os minerais a ela associados são os principais fatores de controle do *background* geoquímico da região.

A Análise de Componentes Principais (ACP) foi utilizada para verificar as inter-relações entre as variáveis de estudo (VENABLES; RIPLEY, 2002). Os resultados da análise de agrupamento e da ACP foram integrados de forma a explicar os grupos gerados a partir da significância de cada componente.

Estabelecimento de *background*

Os dados de qualidade da água que antecedem as atividades históricas de mineração geralmente não estão disponíveis, este fato faz com que a diferenciação entre constituintes dissolvidos em água para locais minerados daqueles que não tiveram mineração seja uma tarefa desafiadora (NORDSTROM, 2015). Runnells, Shepherd, e Angino, (1992) propuseram três métodos para a estimativa de valores de *background* em áreas mineradas: pesquisa em documentos históricos, comparação com a concentração natural em áreas não mineradas e modelagem geoquímica teórica.

Neste estudo foi utilizado o método de comparação com a concentração natural em áreas não mineradas. O banco de dados utilizado foi definido a partir das análises de agrupamento e ACP. Ao banco de dados selecionado foram aplicados dois métodos estatísticos para a detecção de valores extremos, ou *outliers*, o método do *boxplot* e método da mediana ± 2 MAD (TUKEY, 1977). Para ambos os métodos foi utilizado a série de dados das variáveis normalizadas, conforme descrito no item anterior e recomendado por (REIMANN; FILZMOSER; GARRETT, 2005).

O método do *boxplot* divide os valores ordenados dos dados em quatro partes iguais. A partir da mediana são traçados os quartis superior (Q3) e o quartil inferior (Q1), estes quartis definem a caixa central, que contém 50% dos dados. A "*inner fence*" é definida como a caixa central estendida em 1,5 vezes o comprimento da caixa em direção ao máximo, a partir do quartil superior, e ao mínimo, a partir do quartil inferior. Nos extremos dos *inner fences* são traçados os "*whiskers*" e qualquer valor fora do intervalo

dos *whiskers* é definido como *outlier* (REIMANN; FILZMOSE; GARRETT, 2005). Esta análise pelo método do *boxplot* também é referida em algumas literaturas em língua portuguesa como “diagrama de bigodes”.

O método da mediana ± 2 MAD utiliza a mediana do conjunto de dados e o desvio absoluto da mediana, ou MAD, do inglês *Median Absolute Deviation*. A MAD, em estatística, é uma medida robusta da variabilidade de uma amostra univariada, sendo definida como:

$$MAD = b M_i (|x_i - M_j(x_j)|) \quad (5)$$

Onde b é uma constante vinculada a presunção de normalidade dos dados, com valor de 1,4826, x_j é o n de observações originais e M_i é a mediana da série (LEYS *et al.*, 2013; ROUSSEEUW; CROUX, 1993).

Os resultados de *background* definidos por ambos os métodos foram comparados com os valores de referência da Portaria nº 888, de 2021, do Ministério da Saúde (MS) e da Resolução CONAMA nº 357 de 2005.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados obtidos seguindo a seguinte sequência: (i) estatísticas descritivas e análises de correlação; (ii) análises estatísticas multivariadas e relação com a geologia da área de estudo; e (iv) definição dos valores de *background*.

Estatística descritiva e correlações

O resultado da estatística descritiva dos dados de campo e de laboratório para todas as amostras é apresentado na Tabela 2. A Tabela 3 apresenta a matriz de correlação de *spearman* para tais amostras. Do total de amostras, 28 foram coletadas na BHRA, 48 amostras foram coletadas na BHRT e 9 amostras na BHRU.

O pH destes pontos variou de 5,1 a 8,6, e 83% das amostras ficaram dentro da faixa da legislação CONAMA 357, entre 6 e 9. Os valores de potencial de oxirredução (ORP) foram todos positivos e ficaram entre 0,17 e 0,50, indicando predomínio de ambiente com condições oxidantes.

O Oxigênio Dissolvido variou entre 5,2 e 13,2 mg.L⁻¹, estando todas as amostras dentro do limite mínimo da legislação CONAMA para rios de Classe 2. Considerando os rios de Classe 1, cujo limiar é de 6 mg/L de OD, também houve enquadramento da maioria das amostras, 93%.

A variação da condutividade elétrica ficou entre 39 e 220 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$, com a mediana e a média ficando em 88,4 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$ e 83,0 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$, respectivamente. Os valores maiores de CE foram observados em amostras que também possuíam valores elevados de magnésio, cálcio e sódio, a correlação entre estes parâmetros e a CE foram todas significativas: Na: 0,54, Mg: 0,75 e Ca: 0,73 (Tabela 3).

Tabela 2. Sumário estatístico com resultados dos parâmetros.

Parâmetro	média	DP***	mediana	mínimo	máximo	CV**(%)	CONAMA	MS
							357	888/21
pH	6,8	0,7	6,8	5,1	8,6	10,2	6 a 9	6 a 9,5
Eh	0,32	0,09	0,32	0,17	0,50	27,1	-	-
OD	8,1	1,3	8,1	5,2	13,2	16,7	5,0	-
CE	88,4	36,4	83,0	39,0	220,0	41,2	-	-
Acid	5,9	5,5	4,5	<0,5	30,2	94,2	-	-
SO ₄ ²⁻	10,9	9,1	8,6	<0,5	42,8	83,4	250	250
Fe	0,34	0,43	0,23	<0,01	2,53	127,7	0,3*	0,3
Mn	0,02	0,02	0,01	<0,002	0,15	133,4	0,1	0,1
Al	0,16	0,56	<0,01	<0,01	4,40	341,5	0,1*	0,2
Na	4,33	1,33	3,86	2,61	8,14	30,7	-	200
Mg	2,17	0,80	2,12	0,51	4,49	36,7	-	-
Ca	5,55	1,83	5,41	2,08	10,70	33,0	-	-
K	1,05	0,49	0,92	0,38	3,45	46,8	-	-
Cu	0,007	0,030	<0,002	<0,002	0,256	413,1	0,009*	2
Cd	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	-	0,001	0,003
Pb	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	-	0,01	0,01
Zn	0,012	0,022	0,005	<0,005	0,184	186,3	0,18	5
As	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	-	0,01	0,01
Hg	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	0,002	-	0,0002	0,001

*Fração dissolvida do elemento; **CV: Coeficiente de variação; ***DP: Desvio Padrão

Todas as amostras ficaram dentro do limite dos valores de sulfato para a resolução CONAMA, classe 2, que é de 250 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A máxima concentração encontrada foi de 112,8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ou seja, 45% do valor de referência. O sulfato também apresentou correlação positiva com Mn (0,61) e Mg (0,57), conforme Tabela 3.

O valor da média de concentração para Fe e Al foram os únicos que ultrapassaram os limites da resolução, entretanto, para ambos, se verifica que a mediana ficou abaixo desse limite, o que demonstra que os valores da média dessas variáveis foram influenciados por valores extremos (*outliers*). No caso do ferro os *outliers* são referentes a três pontos com valores acima de 1,2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, enquanto no alumínio foram quatro valores com concentrações acima de 1,0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A matriz de correlação não paramétrica mostrou que a correlação entre estes dois parâmetros é a segunda mais significativa dentre os parâmetros analisados, com $r=0,76$.

Todas as amostras de cádmio, chumbo, arsênio e mercúrio apresentaram valores abaixo do limite de quantificação do equipamento.

Tabela 3. Matriz de correlação não paramétrica de *Spearman*.

	pH	E _H	OD	CE	Acid	SO ₄ ²⁻	Fe	Mn	Al	Na	Mg	Ca	K	Cu
E _H	-0.55													
OD	0.19	-0.26												
CE	-0.08	-0.10	-0.47											
Acid	-0.43	0.09	-0.26	0.34										
SO ₄ ²⁻	-0.16	0.17	-0.40	0.32	0.36									
Fe	-0.13	-0.10	0.09	-0.01	0.25	-0.06								
Mn	-0.31	0.21	-0.59	0.32	0.46	0.61	0.34							
Al	0.05	-0.21	0.49	-0.33	0.07	-0.27	0.76	-0.08						
Na	-0.08	-0.31	-0.27	0.54	0.19	0.10	0.30	0.42	0.02					
Mg	-0.34	0.18	-0.65	0.75	0.61	0.57	0.02	0.64	-0.36	0.39				
Ca	-0.07	0.04	-0.37	0.73	0.38	0.31	-0.23	0.19	-0.46	0.22	0.80			
K	-0.09	-0.22	0.30	-0.16	0.02	-0.41	0.66	0.05	0.55	0.36	-0.23	-0.33		
Cu	0.35	-0.40	0.31	-0.11	-0.27	-0.24	0.22	-0.29	0.28	0.29	-0.42	-0.32	0.37	
Zn	-0.16	0.02	0.12	0.12	0.41	0.01	0.19	0.26	0.18	0.06	0.30	0.30	0.11	-0.30

* valores de r abaixo de -0,5 e acima de 0,5 estão realçados

Estatísticas multivariadas e relações com a geologia

As variáveis Cd, Pb, As e Hg, ficaram abaixo do limite de quantificação, apresentando desvio padrão = 0, por este motivo não foram utilizadas nas análises estatísticas multivariada. A variável OD também foi retirada, tendo em vista que este parâmetro é influenciado não só pelas características químicas da água como também pelas características físicas do leito do rio.

As análises de agrupamento pelos métodos hierárquico e não hierárquico foram realizadas com números diferentes de grupos. O resultado das análises convergiu quando as amostras foram separadas em dois grupos. Dentre os seis métodos executados, apenas o de Ligação Completa (*Complete Linkage*) não apresentou o mesmo resultado, diferenciando dos demais no enquadramento de apenas uma das amostras.

A Figura 3 apresenta o resultado dos grupos gerados na análise de agrupamento, plotados sobre o mapa geológico da área. Espacialmente os grupos se dividiram de forma consolidada, um deles ficando na parte central e sudoeste enquanto o outro se encontra apenas na parte norte da área de estudo (Figura 3). Ao analisar as áreas de contribuição das amostras e as localizações das nascentes que fornecem água para esses rios e riachos, nota-se que tal divisão dos grupos reflete as diferenças na química do intemperismo nas formações geológicas da área; as rochas sedimentares da Bacia do Paraná são encontradas nas regiões central e sudoeste, enquanto as rochas do embasamento cristalino predominam no norte.

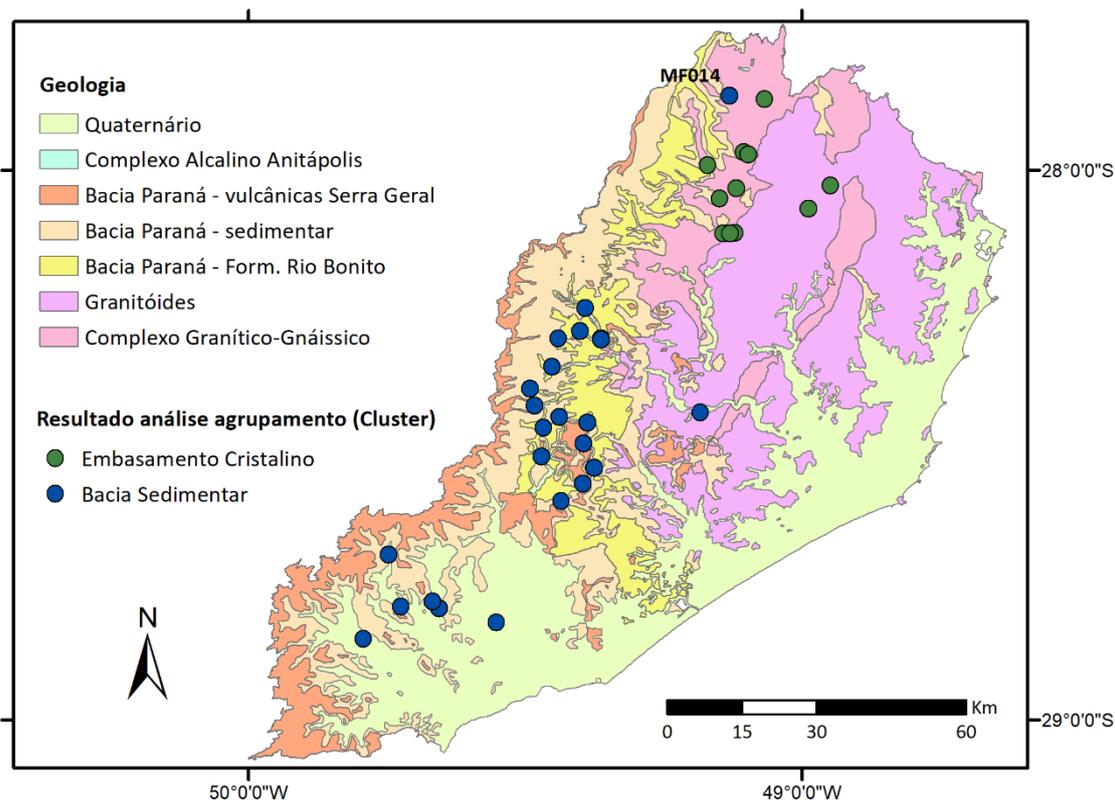


Figura 3. Resultados das análises de cluster das amostras com separação em dois grupos.

Na Figura 3 se observa uma boa resposta no agrupamento de pontos por similaridade, exceção aberta a um único ponto (amostra MF014), localizado ao norte do mapa; este ponto apresentou uma similaridade de agrupamento distinta dos pontos que lhe são circunvizinhos. Tal aparente discrepância pode ser atribuída a condicionantes geológicas locais. Enquanto o conjunto que lhe cerca carrega uma assinatura química relacionada ao embasamento cristalino, este ponto apresenta uma assinatura que lhe correlaciona na análise de cluster às amostras do contexto das rochas sedimentares da Bacia do Paraná. Uma hipótese que pode explicar tal resultado é a Influência do complexo alcalino de Anitápolis que ocorre próximo ao local amostrado.

O resultado das inter-relações entre as variáveis, analisados através da ACP, é apresentado na Figura 4. A Figura 4 a) mostra o gráfico com os dois primeiros componentes principais (PC), o PC 1 explica 31% da variância dos dados, enquanto o PC2 explica 21%, as amostras foram coloridas conforme os dois grupos gerados na análise de agrupamento. Nesta figura verifica-se que o resultado ACP corrobora aqueles gerados nas análises de agrupamento, estando as amostras coletadas na formação da bacia sedimentar a esquerda do gráfico enquanto as amostras do embasamento cristalino estão localizadas a direita.

O gráfico apresentado na Figura 4 b) mostra a significância de cada variável dentro dos componentes principais. Considerando os resultados apresentados na Figura 4 a) e b), se verifica que as amostras da formação bacia sedimentar estão positivamente correlacionadas as variáveis: eH , SO_4^{2-} , Ca, Mg, EC, Mn, acidez, Zn e Na, variáveis estas também correlacionadas positivamente entre si, sendo os parâmetros Mg e Ca mais representativos do grupo. Por outro lado, o grupo com as amostras do embasamento cristalino relaciona-se com valores mais elevados de pH, Cu, Al, K e Fe, estando as três primeiras variáveis mais fortemente associadas às características do grupo. Estes resultados refletem a composição química do solo formado em cada região. A lixiviação de solos de origem granítica mobiliza principalmente os elementos originados do intemperismo de feldspatos e aluminossilicatos (K, Al, Na, Cu). Já os solos das rochas da bacia do paraná (basaltos, siltitos e folhelhos), mobilizam principalmente elementos originados do intemperismo de argilominerais (Fe, Mg, Ca, K) (LEPSCH, I. F., 2010; LEPSCH, I. F., 2016).

A amostra MF014, que na análise de cluster ficou no grupo da bacia sedimentar, também apresentou resultado indefinido na ACP, como mostrado na Figura 4 a), (ponto verde), se verifica que esta amostra está localizada na região intermediária entre os dois grupos formados pela análise.

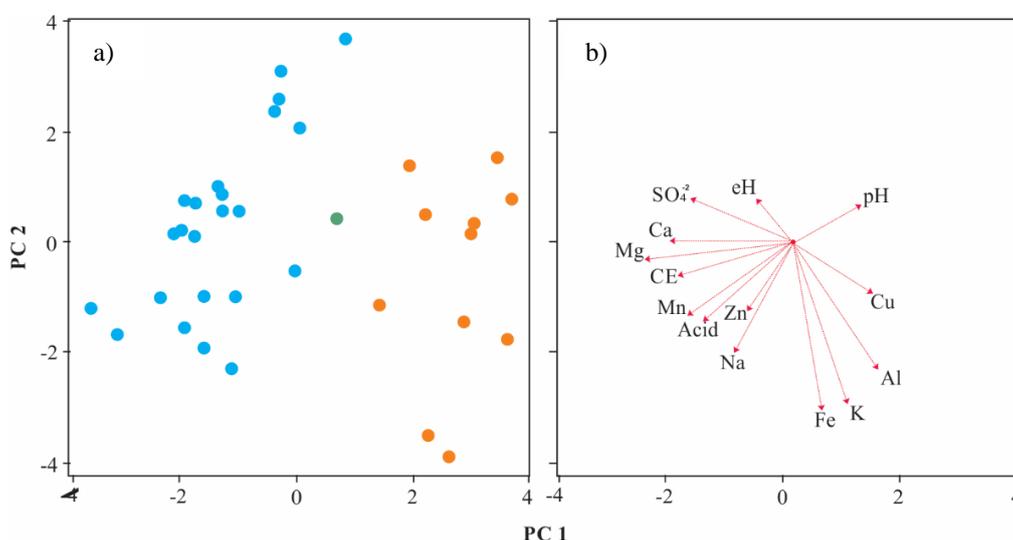


Figura 4. Resultados da Análise de Componentes Principais (ACP), a) gráfico com os dois primeiros componentes principais (PC) agrupados pelos grupos resultantes da análise de cluster (azul: bacia sedimentar, vermelho: embasamento cristalino, verde: ponto MF014); b) significância de cada variável dentro dos componentes principais 1 (PC1) e 2 (PC2).

Definição do *Background*

Devido ao baixo número de amostras classificadas no grupo do embasamento cristalino a definição do *background* geoquímico foi feita apenas para o agrupamento das amostras

da bacia sedimentar, compartimento este que contempla todas as áreas impactadas pelas atividades da cadeia produtiva da mineração de carvão. A amostra MF014, cujas análises não permitiram definir a sua classificação, também foi excluída da análise de *background*. Após remoção desses pontos o conjunto final de grupo da bacia sedimentar contou com 73 amostras.

A Tabela 4 apresenta os resultados do conjunto de dados dos pontos de recursos hídricos superficiais do agrupamento de pontos da bacia sedimentar: estatística descritiva, limites inferiores e superiores de *background* estabelecidos pelos métodos *Boxplot* e Mediana \pm 2 MAD, limites de *background* definidos e os valores da resolução CONAMA 357/2005, classe 2, e da portaria do MS 888/2021 para comparação. Os resultados de *background* para limite inferior que ficaram abaixo do Limite de quantificação foram substituídos pelo valor do limite de quantificação de cada parâmetro.

Os dois métodos utilizados para estabelecimento do *background* apresentaram valores próximos para maioria dos parâmetros, corroborando as abordagens utilizadas. Para os limites inferiores de *background*, o método Mediana \pm 2 MAD gerou valores iguais ou maiores do que aqueles definidos pelo método do *Boxplot*. Para os limites superiores, o método *Boxplot* apresentou valores maiores para 8 parâmetros, o método Mediana \pm 2 MAD para 5 e nos outros 5 os valores ficaram abaixo do limite de detecção para ambos os métodos. Os limites de *background* determinados para a região, valores em destaque na Tabela 4, foram definidos a partir dos valores mais conservadores, do ponto de vista de contaminação ambiental, entre os dois métodos aplicados.

Quando comparados com a resolução CONAMA e a portaria do MS, se verifica que os valores de alguns parâmetros de qualidade se encontram fora dos limites dessas normas, ou seja, no ambiente natural a água poderá encontrar-se inapta para alguns usos pretendidos. O limite de *background* inferior do pH, por exemplo, ficou abaixo do limite de ambas as normas, que é 6. Pelo método *Boxplot* esse valor foi de 5,1, enquanto no método Mediana \pm 2 MAD esse valor foi de 5,4. O ferro também ficou com o valor de *background* acima das normas pelos dois métodos realizados, enquanto o limite máximo é de 0,3 mg.L⁻¹, os valores de *background* foram de 1,01 mg.L⁻¹ e 3,27 mg.L⁻¹, para os métodos de *Boxplot* e Mediana \pm 2 MAD, respectivamente. Valores estes concordantes com o observado por Simão et al., (2019) para nascentes da cidade de Criciúma/SC. Todavia é necessário considerar, conforme já mencionado na seção de metodologia, que o limite estabelecido para o ferro na resolução CONAMA é referente à fração dissolvida desse elemento, enquanto neste trabalho foi analisada sua fração total. O resultado da

análise da fração total é sempre igual ou maior que a fração dissolvida do elemento, pois abranger tanto sua forma solúvel quanto a insolúvel.

Além de pH e ferro, os parâmetros manganês e alumínio também tiveram valores de *background* fora do estabelecido pela resolução CONAMA e pela portaria MS, entretanto, para ambos, apenas um dos métodos extrapolou esses limites. A variável manganês, cuja resolução e portaria apresentam limite de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$, teve seu valor de *background* pelo método de *Boxplot* definido em $0,06 \text{ mg.L}^{-1}$, porém o método Mediana $\pm 2 \text{ MAD}$ estabeleceu valor acima, de $0,194 \text{ mg.L}^{-1}$. O mesmo aconteceu para alumínio, cujo valor legal é de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ na resolução CONAMA e $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ na portaria MS, para esse parâmetro, o método Mediana $\pm 2 \text{ MAD}$ ficou em $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ e o *Boxplot* em $0,22 \text{ mg.L}^{-1}$. Para o alumínio também se deve considerar que o valor estabelecido pelo CONAMA é referente à parcela dissolvida, enquanto neste estudo o valor definido deve ser utilizado para parcela total do elemento.

Os resultados de *background* obtidos trazem uma contribuição para o entendimento dos recursos hídricos da região, pois, fica claro que muitos dos parâmetros avaliados apresentam naturalmente concentrações que superam os valores estabelecidos pelas legislações de uso d'água no que concerne à aptidão destas para finalidades pretendidas. Águas superficiais da bacia carbonífera apresentam restrição devido a sua qualidade nos parâmetros ferro, manganês e pH, mesmo não estando impactadas pela mineração de carvão, no entanto, é importante salientar que a degradação associada a mineração em nada se confunde em termos de concentração com a condição natural.

Tais parâmetros em desconformidade com a legislação podem ter relação geogênica relacionada às rochas que compõem o substrato da região e seus respectivos solos originados a partir do intemperismo. Os solos da região são compostos predominantemente pelos tipos: Argissolo Vermelho-Amarelo, Cambissolo Húmico e Cambissolo Háplico (EMBRAPA, 2006), ricos em elementos como ferro e manganês, além de naturalmente ácidos. Estudos de diagnóstico ambiental realizados pelo Serviço Geológico do Brasil SGB/CPRM no entorno de áreas degradadas na região (IPAT/UNESC, 2010) encontraram os mesmo tipos de solo, que ainda se adequaram como de caráter alumínico, condição em que o solo apresenta maiores concentrações desse elemento.

Tabela 4. Resultados de *background* recursos hídricos superficiais dos pontos do agrupamento da bacia sedimentar ($n = 73$). É apresentada a estatística descritiva e os limites inferior e superior de *background*, estabelecidos por dois métodos: boxplot e mediana ± 2 MAD, assim como os limites definidos.

		Estatística descritiva				Valores de <i>Background</i>				Limites definidos		Resolução CONAMA 357	Portaria Min. Saúde 888/21
		Média	Mediana	Mín	Max	Boxplot		Mediana ± 2 MAD		Inferior	Superior		
						Lim. inferior (Q1-1,5 IQR)	Lim. superior (Q3+1,5 IQR)	Lim. inferior (mediana- 2 MAD)	Lim. superior (mediana+2 MAD)				
pH	6,73	6,75	5,1	8,6	5,1	8,3	5,4	8,1	5,4	8,1	6 a 9	6 a 9,5
E _H	(V)	0,32	0,32	0,17	0,5	0,01	0,61	0,11	0,53	0,01	0,53	-	-
CE	($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	94,9	89	40,8	220	19,5	159,3	51,5	153,7	19,5	153,7	-	-
Acidez	(mg. CaCO ₃ .L ⁻¹)	6,3	4,9	0,5	30,2	<0,5	13,6	1,2	19,2	<0,5	13,6	-	-
SO ₄ ²⁻	(mg.L ⁻¹)	11,9	9,9	0,4	42,8	<0,5	29,4	2,3	41,7	<0,5	29,4	250	250
Fe total	(mg.L ⁻¹)	0,3	0,18	0,01	1,6	<0,01	1,01	<0,01	3,27	<0,01	1,01	0,3*	0,3
Mn total	(mg.L ⁻¹)	0,02	0,01	0,001	0,15	<0,002	0,06	<0,002	0,194	<0,002	0,06	0,1	0,1
Al total	(mg.L ⁻¹)	0,06	<0,01	0,01	0,66	<0,01	0,22	<0,01	0,01	<0,01	0,01	0,1*	0,2
Na total	(mg.L ⁻¹)	4,42	3,92	2,61	8,14	0,97	7,58	2,2	6,99	0,97	6,99	-	200
Mg total	(mg.L ⁻¹)	2,38	2,23	1,4	4,49	0,66	3,89	1,29	3,85	0,66	3,85	-	-
Ca total	(mg.L ⁻¹)	5,9	5,54	2,94	10,7	1,16	10,39	2,97	10,35	1,16	10,35	-	-
K total	(mg.L ⁻¹)	0,97	0,87	0,38	2,41	0,04	1,83	0,45	1,69	0,04	1,69	-	-
Cu total	(mg.L ⁻¹)	0,007	<0,002	<0,002	0,256	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,009*	2
Cd total	(mg.L ⁻¹)	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,001	0,005
Pb total	(mg.L ⁻¹)	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,01	0,01
Zn total	(mg.L ⁻¹)	0,013	0,007	0,003	0,184	<0,005	0,027	<0,005	0,117	<0,005	0,027	0,18	5
As total	(mg.L ⁻¹)	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,01	0,01
Hg total	(mg.L ⁻¹)	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	0,0002	0,001

*Fração dissolvida do elemento

Em outros estudos autores também encontraram rios naturalmente ácidos e com concentrações elevadas de metais relacionados a ambientes geológicos (KWONG; WHITLEY; ROACH, 2009; MAST *et al.*, 2008; NORDSTROM, 2015; RUNNELLS; SHEPHERD; ANGINO, 1992; VERPLANCK *et al.*, 2009). Segundo (EPPINGER; FUGE, 2009) a acidez pode estar presente naturalmente em alguns tipos de ambientes geológicos, como em áreas com xisto pirítico, vulcões ativos, regiões com fontes termais em ambientes terrestres ou submarinos, depósitos minerais não perturbados e sistemas lacustres salinos ou de água subterrânea. Para (NORDSTROM, 2015) a presença de acidez em ambientes naturais, como os citados, ocorre, pois as mesmas condições microbiológicas e geoquímicas presentes no fenômeno da DAM estão presentes nestes locais, com a diferença de a mineração acelerar o processo.

O diagnóstico mais preciso da origem de acidez e concentrações levemente elevadas de metais nos rios da região pode ser feito através de pesquisas pedológicas e geoquímicas direcionadas. Dentre as pesquisas geoquímicas, cita-se o trabalho com modelos geoquímicos inversos, que se baseiam em dados de mineralogia e de qualidade da água (ALPERS; NORDSTROM, 1997). Sendo o presente estudo o precursor ao apontar a necessidade para tal análise futura.

5. CONCLUSÕES

Este estudo aprofundou-se de maneira pioneira em análises relacionadas a qualidades dos recursos hídricos superficiais do sul de Santa Catarina, com foco nas bacias hidrográficas impactadas pela mineração de carvão. A distribuição de parâmetros de qualidade dos rios e córregos não afetados por contaminações antrópicas da área de estudo foi analisada. Definiu-se o *background* geoquímico das águas superficiais da região onde ocorrem as atividades carboníferas, fator que poderá ajudar no estabelecimento de metas mais realísticas para a recuperação ambiental das áreas degradadas da região.

Os resultados das análises de agrupamentos convergiram para a divisão das amostras em dois grupos. Verificou-se que estes grupos refletiram as diferenças nas formações geológicas da região em que estão inseridos, um deles relacionados às rochas sedimentares da Bacia do Paraná o outro as rochas do embasamento cristalino. Os resultados da Análise de Componentes Principais corroboraram com aqueles das análises de agrupamentos, além de trazer informações adicionais acerca da afinidade das variáveis com cada grupo. As amostras da bacia sedimentar tiveram maior correlação com os parâmetros Eh, SO_4^{2-} , Ca, Mg, CE, Mn, acidez, Zn e Na, enquanto as amostras do embasamento cristalino foram melhor correlacionadas com pH, Cu, Al, K e Fe.

O *background* das águas superficiais foi gerado por dois métodos: *Boxplot* e Mediana \pm 2 MAD, ambos com resultados semelhantes para maioria dos parâmetros. Nos limites superiores o método *Boxplot* gerou valores maiores para 8 parâmetros, o método Mediana \pm 2 MAD para 5 e em 5 os valores ficaram abaixo do limite de detecção para ambos os métodos. Os limites de *background* definidos para a região foram determinados a partir dos valores mais conservadores, do ponto de vista de contaminação ambiental, entre ambos os métodos. Quando comparados com a resolução CONAMA 357/2005 e a portaria do MS 888/2021, se verificou que os valores do limite inferior do pH ficaram abaixo do limite de ambas as normas. O Fe ficou com o valor de *background* acima das normas pelos dois métodos realizados. Os parâmetros Mn e Al também tiveram valores fora do estabelecido pela resolução e pela portaria para apenas um dos métodos de *background*. Os valores de referência das mencionadas normatizações são relacionados à inaptidão toxicológica da água, ou seja, as águas na área de estudo podem estar naturalmente inaptas para alguns usos pretendidos, mesmo não estando impactadas por DAM. No entanto, para ferro e alumínio, deve-se considerar que a resolução CONAMA estabelece valores de referência para a fração dissolvida desses elementos enquanto este trabalho indica valores para a fração total. Também é fundamental mencionar que, apesar de haver correlação entre os parâmetros que provocam inaptidão da água e aqueles relacionados ao impacto pela mineração de carvão, as ordens de grandeza dos valores médios e medianos deixam claro que tais concentrações podem ser claramente diferenciadas nas águas.

Os resultados de *background* geoquímico obtidos no presente estudo evidenciam que as águas das bacias hidrográficas de interesse podem apresentar águas com inaptidão para alguns dos usos, mesmo sem terem sido impactadas pela mineração de carvão. Especula-se que tais concentrações aparentemente anômalas tem uma profunda relação geogênica, ou seja, as concentrações dos analitos de interesse refletem as características do substrato geológico da região e os solos que do intemperismo destas rochas resultam. Dados estes resultados, aponta-se que a origem exata dos valores será alvo de estudo subsequente específico.

Conflito de interesses: os autores declaram não haver conflitos de interesse.

Contribuição dos autores:

- Conceitualização: Albert Teixeira Cardoso, Fernando Mainardi Fan
- Análise formal: Albert Teixeira Cardoso, Fernando Mainardi Fan, Melissa Franzen, Gustavo Simão, Guilherme Casarotto Troian

- Investigação: Albert Teixeira Cardoso, Melissa Franzen
- Metodologia: Albert Teixeira Cardoso, Melissa Franzen
- Escrita: Albert Teixeira Cardoso, Fernando Mainardi Fan, Melissa Franzen, Gustavo Simão, Guilherme Casarotto Troian

ORCIDs dos autores:

- Albert Teixeira Cardoso -: <https://orcid.org/0000-0003-3885-5082>
- Fernando Mainardi Fan -: <https://orcid.org/0000-0003-0371-7851>
- Melissa Franzen -: <https://orcid.org/0000-0002-0735-494X>
- Gustavo Simão -: <https://orcid.org/0000-0002-2321-1818>
- Guilherme Casarotto Troian -: <https://orcid.org/0000-0002-4739-7194>

6. REFERÊNCIAS

- ABOUBAKAR, A. *et al.* Determination of background values and assessment of pollution and ecological risk of heavy metals in urban agricultural soils of Yaoundé, Cameroon. **Journal of Soils and Sediments**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 1437–1454, 2021.
- ALEXANDRE, N. Z. Diagnóstico ambiental da região carbonífera de Santa Catarina: Degradação dos recursos naturais. **Revista Tecnologia e ambiente**, [s. l.], v. 5, n. 2, p. 35–50, 1999.
- ALEXANDRE, N. Z.; KREBS, A. S. J. **Qualidade das águas superficiais do município de Criciúma - SC**. Porto Alegre: [s. n.], 1995. Disponível em: <http://rigeo.cprm.gov.br/jspui/handle/doc/8457>. .
- ALPERS, C. N.; NORDSTROM, D. K. Geochemical Modeling of Water-Rock Interactions in Mining Environments. *In: THE ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY OF MINERAL DEPOSITS*. [S. l.]: Society of Economic Geologists, 1997. p. 289–323.
- AQUAREAD. **Instruction Manual: Aquaprobe AP-700, AP-800 & AP-2000**. [S. l.: s. n.], 2017.
- CARDOSO, A. T.; FAN, F. M. A first evaluation of water resource conditions after an environmental reclamation effort at a former degraded coal mining area in Southern Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, [s. l.], v. 193, n. 10, p. 1–16, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09393-4>.
- CRAVOTTA, C. A. *et al.* Frequency Distribution of the pH of Coal-Mine Drainage in Pennsylvania. **U.S. Geological Survey Water-Resources Investigative Report. 99-4018A**, [s. l.], n. September 2016, p. 313–324, 1999.
- CRAVOTTA, C. A. Geochemical evolution of ground water at a reclaimed surface coal mine in western Pennsylvania. **Abstracts with Programs - Geological Society of America**, [s. l.], v. 21, n. 2, p. 10-, 1989.
- DARDENNE, M. A.; SAVI, C. N. Geologia e geoquímica dos filões de fluorita segunda linha Torrens e Cocal - SC. **Revista Brasileira de Geociências**, [s. l.], v. 14, n. 2, p. 120–127, 1984.
- DUNG, T. T. T. *et al.* From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, [s. l.], v. 12, n. 4, p. 335–353, 2013.

EMBRAPA. (2006). Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Brasília: Embrapa -SPI; Rio de Janeiro: Embrapa Solos.

EPPINGER, R. G.; FUGE, R. Natural Low-pH Environments Unaffected by Human Activity. **Applied Geochemistry**, [s. l.], v. 24, n. 2, p. 189–190, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.11.020>.

FREITAS, L. A. de *et al.* Coal extraction causes sediment toxicity in aquatic environments in Santa Catarina, Brazil. **Revista Ambiente e Agua**, [s. l.], v. 12, n. 4, p. 591–604, 2017.

GLASSER, G. J.; WINTER, R. F. Critical Values of the Coefficient of Rank Correlation for Testing the Hypothesis of Independence. **Biometrika**, [s. l.], v. 48, n. 3/4, p. 444, 1961.

GOTARDO, R. *et al.* Distribuição espacial e temporal das chuvas no estado de Santa Catarina. **Geosul**, [s. l.], v. 33, n. 67, p. 253–276, 2018. Disponível em: <https://periodicos.ufsc.br/index.php/geosul/article/view/2177-5230.2018v33n67p253>.

GOTHE, C. A. V. **Avaliação dos impactos ambientais da indústria carbonífera nos recursos hídricos da região sul catarinense**. 1993. 123 f. - Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 1993.

GRAY, N. F. Practical assessment techniques for the impact of acid mine drainage on riverine systems. **Indian Journal of Engineering and Materials Sciences**, [s. l.], v. 5, n. 4, p. 147–161, 1998.

GRAY, N. F.; MEMBER, D. The use of an objective index for the assessment of the contamination of surface water and groundwater by Acid Mine Drainage. **Journal for the institute of Water and Environmental Management**, [s. l.], v. 100, p. 332–340, 1996.

GTA, G. T. de A. **12º Relatório de monitoramento dos indicadores ambientais**. Criciúma: [s. n.], 2019. Disponível em: <http://acpcarvao.com.br/forum/showthread.php?tid=25>.

IPAT/UNESC. **Planos de recuperação de áreas degradadas pela mineração do carvão, no estado de Santa Catarina, correspondentes às áreas da ex-Treviso S.A., de responsabilidade da união – Diagnóstico ambiental – Bloco 1**. Criciúma: [s. n.], 2010.

ISMAIEL, I. A. *et al.* Establishment of background water quality conditions in the Great Zab River catchment: influence of geogenic and anthropogenic controls on developing a baseline for water quality assessment and resource management. **Environmental Earth Sciences**, [s. l.], v. 77, n. 2, p. 1–12, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12665-017-7190-8>.

KAHN, H. **Caracterização mineralógica e tecnológica da jazida de fosfato do Maciço Alcalino de Anitápolis, SC**. 1988. 257 f. - Universidade de São Paulo, [s. l.], 1988. Disponível em: file:///C:/Users/albert.cardoso/Downloads/Kahn_mestrado.pdf.

KEITH, L. H. *et al.* Principles of Environmental Analysis. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 55, n. 14, p. 2210–2218, 1983.

KWONG, Y. T. J.; WHITLEY, G.; ROACH, P. Natural acid rock drainage associated with black shale in the Yukon Territory, Canada. **Applied Geochemistry**, [s. l.], v. 24, n. 2, p. 221–231, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.11.017>.

LATTUADA, R. M. *et al.* Determination of metals by total reflection X-ray fluorescence and evaluation of toxicity of a river impacted by coal mining in the south of Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 163, n. 2–3, p. 531–537, 2009.

LEPSCH, I. F. (2010). **Formação e Conservação dos Solos**. 2. ed. São Paulo: Oficina de Textos. v. 1. 216p .

LEPSCH, I. F. (2016). **19 Lições de Pedologia (forma digital; fracionado em capítulos)**. 2. ed. São Paulo: Oficina de Textos. v. 1. 456p .

LEYS, C. *et al.* Journal of Experimental Social Psychology Detecting outliers : Do not use standard deviation around the mean, use absolute deviation around the median. **Experimental Social Psychology**, [s. l.], p. 4–6, 2013.

- MACHADO, J.L.F. (2013). Mapa Hidrogeológico do Estado de Santa Catarina. Porto Alegre: CPRM.
- MAST, B. M. A. *et al.* Characterization of Background Water Quality. **Integrated Investigations of Environmental Effects of Historical Mining in the Animas River Watershed, San Juan County , Colorado Professional Paper 1651**, [s. l.], p. 347–386, 2008.
- MATSCHULLAT, J.; OTTENSTEIN, R.; REIMANN, C. Geochemical background - Can we calculate it?. **Environmental Geology**, [s. l.], v. 39, n. 9, p. 990–1000, 2000.
- MILANI, E. J. *et al.* Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências - Petrobrás**, [s. l.], v. 15, n. 2, p. 265–287, 2007.
- MURTAGH, F. Multidimensional Clustering Algorithms. *In*: CHMBERS, J. M. *et al.* (org.). **COMPSTAT Lectures 4**. Physica-Verlag. Vienna: Liebing GmbH, 1985. p. 134. *E-book*. Disponível em:
http://books.google.de/books?id=px6oAAAAIAAJ&dq=intitle:Statistics+and+computing+author:chambers&ie=ISO-8859-1&source=gbs_api.
- NORDSTROM, D. K. Baseline and premining geochemical characterization of mined sites. **Applied Geochemistry**, [s. l.], v. 57, n. December, p. 17–34, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.12.010>.
- PANDOLFO, C. *et al.* **Atlas climatológico do Estado de Santa Catarina. Florianópolis**. Florianópolis: [s. n.], 2002.
- REIMANN, C.; FILZMOSER, P.; GARRETT, R. G. Background and threshold: Critical comparison of methods of determination. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 346, n. 1–3, p. 1–16, 2005.
- ROUSSEUW, P. J.; CROUX, C. Alternatives to the median absolute deviation. **Journal of the American Statistical Association**, [s. l.], v. 88, n. 424, p. 1273–1283, 1993.
- RUNNELLS, D. D.; SHEPHERD, T. A.; ANGINO, E. E. Metals in Water. Determining Natural Background Concentrations in Mineralized Areas. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 26, n. 12, p. 2316–2323, 1992.
- SARMIENTO, A. M. *et al.* Hydrochemical characteristics and seasonal influence on the pollution by acid mine drainage in the Odiel river Basin (SW Spain). **Applied Geochemistry**, [s. l.], v. 24, n. 4, p. 697–714, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.12.025>.
- SEQUEIRA, M. D. *et al.* Impact assessment and geochemical background analysis of surface water quality of catchments affected by the 2017 portugal wildfires. **Water (Switzerland)**, [s. l.], v. 12, n. 10, p. 13–16, 2020.
- SILVA, M. A.; LEITE, S. R. **Projeto de Mapeamento Geológico, Metalogenético Sistemático; Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil - PLGB. Criciúma: folha SH.22-X-B: estado de Santa Catarina**. Rio de Janeiro: Serviço Geológico do Brasil - CPRM, 2000.
- SIMÃO, G. *et al.* Estabelecimento de valores de background geoquímico de parâmetros relacionados a contaminação por carvão. **Revista Água Subterrânea**, [s. l.], v. 33, n. 2, p. 109–118, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14295/ras.v33i2.29207>.
- TUKEY, J. W. **Exploratory Data Analysis**. [S. l.: s. n.], 1977. *E-book*. Disponível em: <http://www.jstor.org/stable/2529486>.
- VENABLES, W. N.; RIPLEY, B. D. **Modern Applied Statistics with S**. New York, NY: Springer New York, 2002. (Statistics and Computing). *E-book*. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-21706-2>.
- VERPLANCK, P. L. *et al.* Naturally acidic surface and ground waters draining porphyry-related mineralized areas of the Southern Rocky Mountains, Colorado and New Mexico. **Applied Geochemistry**, [s. l.], v. 24, n. 2, p. 255–267, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.11.014>.

VOLPATO, S. B.; MENEZES, C. T. B. de; SILVA, J. V. F. da. Recuperação ambiental de ecossistemas aquáticos em regiões estuarinas: estudos aplicados para o tratamento de sedimentos contaminados pela drenagem ácida de mina na Bacia Hidrográfica do Rio Urussanga, Santa Catarina. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], v. 22, n. 2, p. 313–316, 2017. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522017000200313&lng=pt&tlng=pt.

YANG, J. E. *et al.* Reclamation of abandoned coal mine waste in Korea using lime cake by-products. **Mine Water and the Environment**, [s. l.], v. 25, n. 4, p. 227–232, 2006.

Este preprint foi submetido sob as seguintes condições:

- Os autores declaram que estão cientes que são os únicos responsáveis pelo conteúdo do preprint e que o depósito no SciELO Preprints não significa nenhum compromisso de parte do SciELO, exceto sua preservação e disseminação.
- Os autores declaram que os necessários Termos de Consentimento Livre e Esclarecido de participantes ou pacientes na pesquisa foram obtidos e estão descritos no manuscrito, quando aplicável.
- Os autores declaram que a elaboração do manuscrito seguiu as normas éticas de comunicação científica.
- Os autores declaram que os dados, aplicativos e outros conteúdos subjacentes ao manuscrito estão referenciados.
- O manuscrito depositado está no formato PDF.
- Os autores declaram que a pesquisa que deu origem ao manuscrito seguiu as boas práticas éticas e que as necessárias aprovações de comitês de ética de pesquisa, quando aplicável, estão descritas no manuscrito.
- Os autores declaram que uma vez que um manuscrito é postado no servidor SciELO Preprints, o mesmo só poderá ser retirado mediante pedido à Secretaria Editorial do SciELO Preprints, que afixará um aviso de retratação no seu lugar.
- Os autores concordam que o manuscrito aprovado será disponibilizado sob licença [Creative Commons CC-BY](#).
- O autor submissor declara que as contribuições de todos os autores e declaração de conflito de interesses estão incluídas de maneira explícita e em seções específicas do manuscrito.
- Os autores declaram que o manuscrito não foi depositado e/ou disponibilizado previamente em outro servidor de preprints ou publicado em um periódico.
- Caso o manuscrito esteja em processo de avaliação ou sendo preparado para publicação mas ainda não publicado por um periódico, os autores declaram que receberam autorização do periódico para realizar este depósito.
- O autor submissor declara que todos os autores do manuscrito concordam com a submissão ao SciELO Preprints.