

CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OCRES DE DRENAGEM NA ESCOMBREIRA DA MINA DE VALDARCAS – INDICADORES DO ESTADO E DAS CONDIÇÕES DE DRENAGEM ÁCIDA

T. Maria Valente; C. Leal Gomes

Centro de Investigação Geológica, Ordenamento e Valorização de Recursos (CIG-R) – Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal

RESUMO

Na drenagem ácida da escombreira da mina de Valdarças (Alto-Minho) desenvolvem-se neoformações mineralógicas supergénicas que indicam o estado e as condições de contaminação, na envolvente do fulcro mineiro. É o caso da formação dos produtos ocres, cuja diversidade depende parcialmente da especiação química do ferro. Estes ocres são misturas de composição e cristalinidade variável, com diferentes proporções de jarosite, goethite e schwertmannite. A sua distribuição pode ser usada como indicadora, na medida em que reflecte a variabilidade e propriedades do efluente e a sua evolução ao longo do espaço e do tempo.

ABSTRACT

Acid mine drainage at Valdarças leads to the formation of supergenic minerals that can be used as indicators of the mining contamination conditions. Such is the case of ochre precipitates, related to the chemical speciation of iron. These precipitates form mixtures with variable proportions of jarosite, goethite and schwertmannite. The mineralogical composition and spatial distribution of ochre precipitates are proposed as expeditious mineralogical indicators of acid mine drainage, since these parameters express the effluent space and time variability and evolution.

Introdução

O controle exercido pela formação de fases supergénicas sobre a mobilidade dos poluentes em águas de drenagem ácida, justifica a pesquisa de indicadores mineralógicos, a aplicar conjuntamente com os parâmetros convencionais de tipo físico-químico e ecológico, na caracterização do estado e das condições de contaminação. A escombreira abandonada da mina de Valdarças, na região mineira de Covas (Vila Nova de Cerveira) (Fig. 1), reúne características geoquímicas, paragenéticas e climatológicas, que a tornam um local singular para a abordagem deste tema (local-chave na aceção de Valente, 2004).

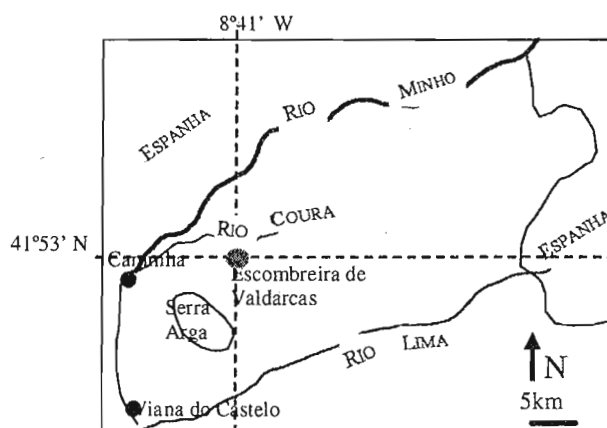


Figura 1 - Localização da escombreira de Valdarças.

A origem dos efluentes ácidos, que contaminam o sistema fluvial do rio Coura, resulta da instabilidade química dos estéreis da escombreira, ricos em sulfuretos de ferro (pirite e pirrotite). Em relação com os correspondentes efluentes ácidos desenvolvem-se neoformações mineralógicas supergénicas (Valente *et al.*, 1995), algumas das quais podem ser encaradas como indicadores mineralógicos funcionais para a qualificação dos ambientes de drenagem mineira. Neste trabalho salientam-se os precipitados de agregados ricos em ferro com tonalidade “ocre” (designados produtos

ocres), que se formam em consequência da diversidade de especiação química do ferro, e avalia-se a sua utilidade como indicadores.

Metodologia

A colheita de amostras de produtos ocres foi efectuada nas mesmas estações estabelecidas para a monitorização de atributos das águas de drenagem ácida (Fig. 2). O esquema de monitorização está descrito em Valente (2004). Os produtos ocres foram extraídos em revestimentos neoformados por deposição e agregação, pátinas e películas. Para representar a diversidade dos precipitados através da análise paragenética das suas associações, a amostragem foi efectuada em diversas alturas do ano.

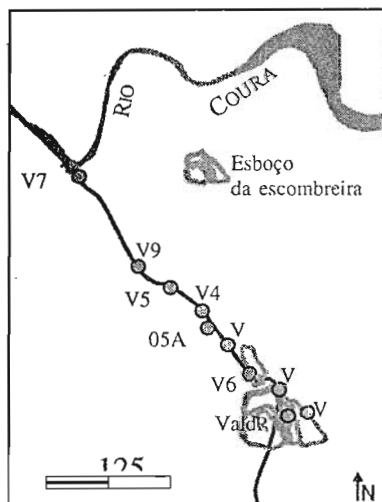


Figura 2- Localização das estações de amostragem no Ribão do Poço Negro.

A identificação mineralógica fez-se por difracção de raios x (DRX), combinada com a microscopia electrónica de varrimento através da obtenção da composição química (MEV em modo por dispersão de energias, DE) e da morfologia típica (MEV, electrões secundários, ES). Alguns ocres, impuros e de cristalinidade variável, obrigaram a cuidados especiais na amostragem e nos pré-tratamentos que antecederam a aplicação das técnicas referidas (Valente, 2004). Nas misturas mais complexas, a identificação dos minerais menos cristalinos baseou-se na aplicação de difracção de raios x diferencial (DDRX), com base na sua solubilidade selectiva em solução ácida de oxalato de amónio (Bigham *et al.*, 2000; Dold, 2003).

Composição e morfologia dos precipitados

Os produtos ocres da drenagem ácida de Valdearcas são essencialmente constituídos por hidroxí-sulfatos e óxidos-hidróxidos de ferro. Ocorrem isoladamente ou em misturas de composição e cristalinidade variadas, onde predominam goethite, jarosite e schwertmannite (Valente *et al.*, 1997). A jarosite apresenta maior cristalinidade. Individualiza-se nas superfícies dos canais de escoamento mais consistente. Também integra misturas com outros minerais. A evidência difractométrica da cristalinidade destes minerais decresce no sentido jarosite-goethite-schwertmannite.

A identificação da schwertmannite é relativamente simples em amostras puras. Apesar de pouco cristalina, possui um padrão de difracção inconfundível. No entanto, nas misturas com goethite e jarosite, a morfologia observada em MEV-ES é uma propriedade diagnóstica fundamental. Os seus agregados tubulares (Fig. 3a) mostram aglomerações e eflorescências com hábitos frequentes de tipo esférico em espículo (Fig. 3b) e em teia ou espuma (Fig. 3c).

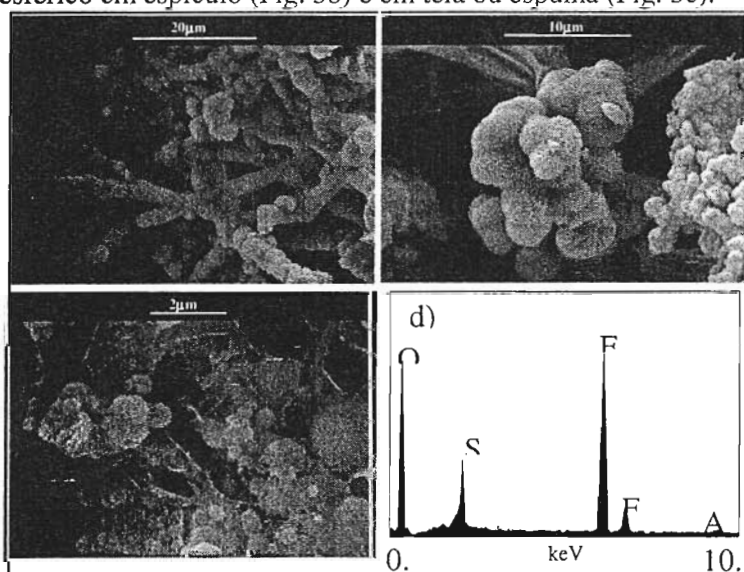


Figura 3- Morfologia dos agregados mais típicos de schwertmannite (MEV-ES) (a,b,c) e espectro MEV-(DE) (d). O Au detectado provém do revestimento da amostra.

Modos de ocorrência e distribuição espacial dos produtos ocres

Os produtos ocres ocorrem principalmente em crustificações compósitas e em produtos de consolidação de misturas floculadas. As primeiras revestem canais de escoamento preferencial. As segundas formam filmes finos na interface água-ar, podendo dispersar-se como películas sobrenadantes. Na figura 4 apresenta-se a distribuição dos produtos ocres nos revestimentos crustiformes. Nos ambientes de escombeira (ValdR, V1, V2 e V6) predomina a jarosite. Em períodos de pluviosidade duradoura as

misturas enriquecem-se em materiais de mais baixa cristalinidade. O conteúdo de jarosite diminui com o afastamento da escombreira, até desaparecer na confluência com o rio Coura (V7). Aqui ocorrem os ocreos mais ricos em goethite.

AMBIENTE: ValdR

DESCRIÇÃO:

Crustificações em placas de cor ocre endurecidas por um revestimento de sílica

MINERALOGIA: JT>GO

AMBIENTE: V1, V2, V6

DESCRIÇÃO:

Crustificações em placas desagregáveis; observam-se fendas de dessecação na superfície da camada mais externa

MINERALOGIA:

JT>(Sch+GO)

AMBIENTE: V3 - 05A

DESCRIÇÃO:

Crustificações muito friáveis, porosas, que incorporam geralmente algas. Após dessecação observam-se eflorescências salinas brancas

MINERALOGIA: Sch > JT

AMBIENTE: V4, V5, V9

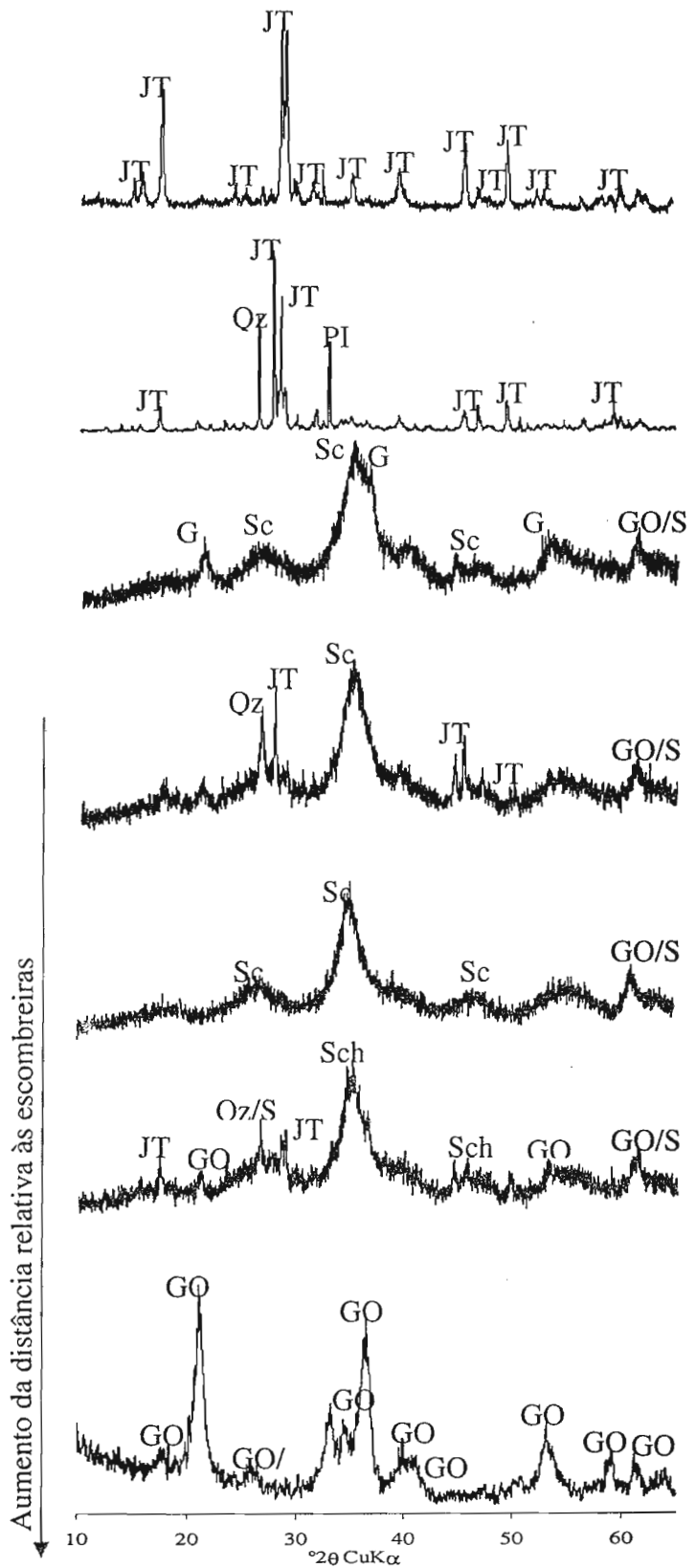
DESCRIÇÃO:

Crustificações em placas duras com leitos de cor alternante; Incorporam geralmente matéria vegetal fossilizada.

MINERALOGIA:

Sch >(GO+JT)

AMBIENTE: V7



Entre V3 e V9 observam-se misturas com diferentes proporções de jarosite, schwertmannite e goethite. De um modo geral o afastamento relativamente às escombrelas traduz-se num enriquecimento em goethite em detrimento da schwertmannite, com os difractogramas a indicarem um aumento progressivo da cristalinidade das misturas.

Quanto às películas sobrenadantes, estas são constituídas por schwertmannite e tomam a forma de filmes frágeis iridiscetes, que podem evoluir para camadas de lama, com vários milímetros de espessura, se se mantiverem condições de evaporação prolongada. Ocorrem preferencialmente nos charcos da escombrela e no troço inicial do ribeiro.

Controle hidroquímico da distribuição de ocres

Junto da escombrela a persistência de jarosite é assegurada pelo fornecimento constante de efluente ácido, quer com origem no interior da escombrela, quer a partir da dissolução dos sais que abundam no exterior. Entre V3 e V9 a diluição provoca o aumento do pH e conseqüentemente determina a instabilidade da jarosite relativamente aos outros compostos de ferro (Valente, 2004). De um modo geral o gradiente geoquímico provocado pela diluição determina a formação de schwertmannite. A baixa cristalinidade e a composição das películas sobrenadantes são reveladoras de uma primeira etapa na sucessão paragenética de produtos ocres. A goethite situa-se no outro extremo evolutivo. Forma-se em condições de pH mais alto e a partir da transformação de fases menos cristalinas.

A dispersão dos produtos ocres também se mostra dependente de flutuações sazonais. Nos períodos que se seguem a episódios de desequilíbrio químico dos resíduos acumulados, o halo de dispersão da jarosite é alargado, em resposta ao aumento da acidez e do sulfato. À medida que este efeito vai sendo dissipado há um aumento do conteúdo e um alargamento da metaestabilidade da schwertmannite nas misturas ocres. Longos períodos de estabilidade promovem a transformação para goethite. O resultado da repetição periódica destes efeitos é a formação de revestimentos crustiformes com camadas de cor e composição alternantes. A integração de dados hidroquímicos com a informação acerca da composição mineralógica conduziu ao estabelecimento das gamas de predominância de fases, que se apresentam na Quadro I.

Quadro I- Intervalos de estabilidade dos ocres, expressos em termos de pH, acidez, sulfato e ferro no efluente.

	pH		ACIDEZ (mg/l CaCO ₃)		Sulfato (mg/l)		Ferro (mg/l)	
	Média	Intervalo	Média	Intervalo	Média	Intervalo	Média	Intervalo
Jarosite	2.6	[2.1, 2.7]	4491	[1361, 7788]	6827	[1508, 21630]	2621	[280, 15000]
Schwertmannite	3.1	[2.9, 3.2]	604	[177, 1022]	804	[216, 1450]	183	[27, 356]
Goethite	3.2	[3.0, 3.8]	226	[98, 372]	308	[167, 450]	46	[2.5, 160]

Conclusão

A composição mineralógica e a cristalinidade das misturas de produtos ocres reflectem a evolução do efluente no espaço e no tempo. A persistência de jarosite indica uma contaminação mineira recente. A sua presença nos ambientes fora da escombrela é um sinal de que ocorreu um episódio de reactivação química, induzido por exemplo por ravinamento em períodos de pluviosidade forte. Por sua vez, gradientes geoquímicos desencadeados por diluição têm expressão através de películas sobrenadantes iridiscetes, ricas em schwertmannite.

A proporção de jarosite, schwertmannite e goethite nas misturas ocres e a sua dispersão espacial podem ser ainda usadas em suporte cartográfico, para sugerir o halo de dispersão e os trajectos preferenciais da contaminação.

Bibliografia

- Bigham, M., Nordstrom, K., 2000. Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters *In: Sulfate minerals: Crystallography, geochemistry and environmental significance*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 40, 351-403.
- Dold, B., 2003. Dissolution kinetics of schwertmannite and ferrihydrite in oxidized mine samples and their detection by differential X-ray diffraction (DXRD). *Applied Geochemistry*, 18, 1531-1540.

Valente, T., Leal Gomes, C., 1995. Fixação de elementos por neoformações mineralógicas supergénicas na escombreira da mina de Valdearcas. Vila Nova de Cerveira – N Portugal. Memórias, nº4, 211-215.

Valente, T., Leal Gomes, C., 1997. Caracterização mineralógica dos precipitados de drenagem ácida na escombreira da mina de Valdearcas - Vila Nova de Cerveira. *Actas X Semana de Geoquímica*, 537-540.

Valente, T., 2004. Modelos de caracterização de impacte ambiental para escombreiras reactivas – equilíbrio e evolução de resíduos de actividade extractiva. Tese doutoramento, Univ. Minho, 301p.