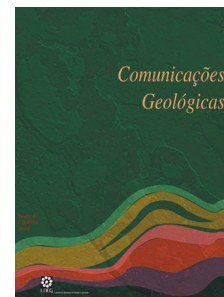


Indicadores de drenagem ácida num sistema afetado por contaminação mineira: o caso da escombreira de Santo António de Penedono

Indicators of Acid Mine Drainage in an affected system: the case of the mine Santo António de Penedono

P. Gomes^{1,2}, T. Valente^{1,2*}, M. A. S. Braga¹, J. Pamplona¹, J. A. Grande Gil²



Artigo Curto
Short Article

© 2014 LNEG – Laboratório Nacional de Geologia e Energia IP

Resumo: O presente estudo descreve os efeitos da evolução geoquímica e mineralógica dos resíduos mineiros acumulados na escombreira de Santo António de Penedono, Penedono. Mediante a aplicação de diferentes tipos de indicadores: físico-químicos, ecológicos e mineralógicos, descrevem-se as propriedades do ambiente de drenagem superficial. Os resultados demonstram o caráter ácido do efluente e sugerem a eficácia de algas acidófilas como indicadores de contaminação mineira. A análise mineralógica põe em evidência o papel dos precipitados de drenagem ácida no controle da mobilidade de poluentes, em especial do arsénio.

Palavras-chave: Águas de drenagem ácida, Precipitados, Indicadores ecológicos e mineralógicos, Arsénio.

Abstract: The present study describes the effects of geochemical and mineralogical evolution of Penedono mine waste-dumps by applying different types of indicators: physical-chemical, ecological and mineralogical. The results obtained demonstrated the typical sulfated nature of acid mine drainage (AMD) and suggested the effectiveness of acidophilic algae as indicators of mining pollution. Mineralogical analysis by X-ray diffraction and transmission electron microscopy highlights the role of AMD-precipitates controlling the mobility of pollutants, in particular of arsenic.

Keywords: Acid mine drainage, AMD-precipitates, Ecological and mineralogical indicators, Arsenic.

¹Centro de Investigação Geológica, Ordenamento e Valorização de Recursos (CIG-R), Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal.

²CIPIMS, Universidad de Huelva, Campus de la Rábida, Huelva, Spain.

* Autor correspondente / Corresponding author: teresav@dct.uminho.pt

1. Introdução

Da atividade mineira resultam resíduos que potencialmente desencadeiam problemas de contaminação e de segurança para as populações. No trabalho de Santos Oliveira *et al.* (2002) foram diagnosticadas cerca de 200 explorações mineiras em Portugal, cujo abandono se deu de forma descontrolada. Alguns destes sítios foram já sujeitos a medidas de reabilitação, mas noutros persistem ainda os efeitos da extração e tratamento dos minérios, assim como a contaminação da água e do solo (Gomes *et al.*, 2013).

Da paragénese dos jazigos deriva a reatividade química dos resíduos mineiros. Intervenções sobre jazigos com paragénese reativas, de que são exemplo as associações com sulfuretos, geram o impacto mais relevante, na medida em que é maior a extensão e magnitude das reações de interação mineral-água em escombreira.

Os resíduos mineiros sofrem evolução física, geoquímica e mineralógica, determinada pelo efeito da meteorização. A formação de águas de drenagem ácida é uma das manifestações típicas, resultante da evolução em escombreiras reativas. Da oxidação dos sulfuretos resultam assim soluções aquosas ácidas e ricas em sulfato, acompanhadas pela formação de fases sólidas, com diferentes graus de cristalinidade, genericamente designados precipitados de drenagem ácida (Valente *et al.*, 2013). Associações de sais solúveis resultantes da evaporação e de precipitados ocre, ricos em ferro, decorrentes da neutralização das soluções ácidas, são neoformações mineralógicas supergénicas típicas em ambientes de drenagem mineira. Neste trabalho descrevem-se as propriedades físico-químicas, ecológicas e mineralógicas do ambiente de drenagem ácida resultante da evolução dos resíduos sulfuretados da escombreira de Penedono.

2. Descrição da área de estudo

2.1. Enquadramento geomineiro e ambiental

A escombreira de Santo António de Penedono localiza-se na freguesia da Granja, concelho de Penedono, Viseu. A região foi um importante centro mineiro, dedicado principalmente ao ouro, mas também a outros elementos químicos, como o arsénio (Matias *et al.*, 2003). A paragénese do jazigo é pouco diversificada, predominando os minerais formadores das rochas graníticas (quartzo, plagioclase e micas) e os sulfuretos (arsenopirite, calcopirite, galena, blenda e pirrotite).

As escombreiras formaram-se por mais de 50 anos da acumulação de rejeitados do tratamento e separação do

minério, sendo constituídas por material fino disposto em duas áreas principais, formando patamares. Atualmente, o complexo mineiro apresenta fortes sinais de degradação, quer ao nível das infra estruturas industriais, quer em termos de contaminação ambiental (Gomes, 2011). Na última década as escombrelas foram alvo de diversos estudos de caracterização, alguns deles focados nos efeitos ambientais decorrentes da cessação da atividade. Por exemplo, em Santos Oliveira *et al.* (2002) é destacado o elevado risco para os ecossistemas envolventes, tendo-lhe sido atribuída a classificação de elevado grau de impacto. Matias *et al.* (2003) procederam a uma avaliação preliminar dos impactos ambientais resultantes da exploração e abandono da mina, com referência às estruturas mineiras subterrâneas, e também evidenciando a intensa erosão eólica e hídrica a que estavam sujeitas as escombrelas.

Relativamente ao impacto sobre a água, cita-se o trabalho de Matias *et al.* (2006), focado nos efeitos sobre a água superficial e subterrânea. Já Roque (2009) apresenta a área mineira como estudo de caso, no âmbito de uma proposta metodológica para caracterização de áreas mineiras degradadas. Por sua vez, Abreu *et al.* (2008) focam o estudo destas escombrelas na perspetiva da avaliação das potencialidades da flora autóctone em termos de fitoestabilização. Neste contexto, Gomes (2011) e Gomes *et al.* (2013) apresentam uma cartografia detalhada das escombrelas, com foco na evolução temporal da colonização vegetal.

2.2. Enquadramento climático e hidrográfico

Os fenómenos de interação mineral-água-biosfera são dependentes dos ciclos climáticos sazonais. Por sua vez, a configuração da rede hidrográfica é determinante da magnitude e dispersão da contaminação com origem mineira, no meio hídrico. Do ponto de vista hidrográfico, a área mineira é drenada por uma linha de água principal, com direção de drenagem SW-ENE, afluente da Ribeira da Granja, que por sua vez desagua no Rio Torto.

Em termos climáticos, a região é caracterizada por períodos estivais quentes e invernos frios e muito húmidos. A precipitação anual é de 700 mm (Roque, 2009). A temperatura média anual é de 13,6°C, sendo janeiro o mês mais frio com 6,9°C, enquanto julho e agosto apresentam as temperaturas mais altas com 21,4 e 21,1°C, respetivamente.

3. Métodos

A colheita de amostras decorreu na primavera de 2011, incidindo sobre diferentes tipos de materiais: resíduos mineiros, águas de drenagem superficial, precipitados de drenagem ácida e algas com discriminação macroscópica.

3.1. Resíduos mineiros

A rede de amostragem, contemplando oito amostras, foi definida de modo a representar a diversidade de condições topográficas e composicionais das escombrelas. As amostras foram obtidas até uma profundidade de 20 cm,

mediante um trado em aço inox. Após secagem a 40°C, homogeneização e crivagem, procedeu-se à análise da composição mineralógica na fração <2 mm e fração <2 µm. Esta foi obtida por difração de raios-X (DRX) usando o equipamento Philips PW1710 (APD – versão 3.6j) com radiação CuKα, tensão de 40 kV e intensidade de 20 mA. A DRX foi efetuada em amostras de pó da fração <2mm e em preparações orientadas da fração <2µm, submetidas aos seguintes tratamentos: secas ao ar, saturadas com etilenoglicol e aquecidas a 490°C.

O estudo mineralógico foi complementado com observações por microscopia eletrónica de transmissão (TEM), incidente sobre a fração argila. Estas análises foram realizadas num microscópio Hitachi 8100 com detetor EDS.

3.2. Água

No presente estudo mostram-se os resultados correspondentes às amostras colhidas na base das escombrelas (PB1), na principal linha de água que drena a área mineira (PB2-PB3) e após a confluência desta na Ribeira da Granja (PB4).

Procedeu-se à medição *in situ* dos parâmetros: pH, temperatura, condutividade elétrica (CE), potencial redox e oxigénio dissolvido, usando um medidor multiparamétrico, Marca Orion, modelo Star 5. As amostras foram transportadas para o laboratório em condições de refrigeração e preservadas e/ou analisadas nas 24 h subsequentes. Para análise de metais as amostras foram filtradas e acidificadas a pH <2 com HNO₃. Os aniões foram analisados por cromatografia iónica (761 Compact IC Methrom), enquanto a concentração de metais foi determinada por ICP/OES.

3.3 Algas acidófilas

Em presença de manifestações macroscópicas de algas benticas procedeu-se à colheita do material biológico e do sedimento que lhes servia de substrato. A identificação taxonómica fez-se por microscopia óptica nas 24 h subsequentes à colheita, com base nas propriedades morfológicas e em testes de coloração (presença de amido).

3.4. Precipitados de drenagem ácida

Os precipitados de drenagem ácida foram colhidos na superfície das escombrelas e ao longo do sistema de drenagem superficial. O esquema de amostragem foi condicionado pela presença de evidências de salinização e crustificação, mas genericamente verificou-se o seguinte: i) colheita de eflorescências nos locais de colheita de água; ii) colheita de crustificações na base das escombrelas. O seu estudo incluiu a aplicação das seguintes técnicas: observação e separação em lupa binocular, DRX e microscopia eletrónica de varrimento (MEV-EDS). A identificação e caracterização das associações mais complexas seguiram os procedimentos descritos em Valente *et al.* (2013), apropriados à natureza deste tipo de amostras.

4. Resultados e discussão

4.1. Mineralogia dos resíduos

A análise por DRX dos resíduos mineiros indica a presença abundante de quartzo, feldspatos e mica. A fração fina é composta por minerais de argila e outros tipicamente associados, tais como os óxidos-hidróxidos de ferro e principalmente o hidroxissulfato jarosite (Tabela 1). De entre os minerais de argila, a caulinite é a fase mais abundante. É possível identificar ainda jarosite, ilite e esmectite (por ordem decrescente de abundância). A goethite também está presente, mas em pequenas quantidades. Esta fração fina tem especial relevo pela reatividade, função da superfície específica dos materiais que a constituem. Por este motivo, procedeu-se ao seu estudo por TEM-EDS.

Tabela 1. Mineralogia dos resíduos estimada por DRX em duas frações (valores médios). Q= quartzo; F= feldspato; P= plagioclase; Mi= mica; Cm= minerais de argila; K= caulinite; Il= ilite; Sm= esmectite; Jt= jarosite; Go= goethite; Gi= gibbsite; tr= traço.

Table 1. Mineralogy of the mine wastes obtained by XRD (average values). Q = quartz, F = feldspar, P = plagioclase; Mi = mica, Cm = clay minerals, K = kaolinite, illite = Il, Sm = smectite; Jt = jarosite; Go = goethite, Gi = gibbsite, tr = trace.)

	f < 2 mm					f < 2 μm					
	Q	F	P	Mi	Cm	K	Il	Sm	Jt	Go	Gi
%(n = 8)	85	6	4	5	tr	39	18	15	27	1	tr

A ilite é muito abundante e caracterizada pelo padrão “moiré” enquanto a morfologia tubular identifica a haloisite. Na figura 1 mostram-se alguns aspetos típicos da textura e composição observados por TEM. A esmectite ocorre em plaquetas finas com contornos irregulares e bordos enrolados (Fig. 1a). É frequente observar evidências de degradação dos minerais de argila, sinal da instabilidade química que se justifica pela acidez do meio. Por sua vez, o mineral mais estável nestas condições parece ser a jarosite, que abunda em todas as amostras observadas. Ocorre tipicamente com hábitos cúbicos e pseudocúbicos (Fig. 1a). Os espetros EDS (Fig. 1b,c) realizados sobre estes cristais mostram a presença dos elementos constituintes da jarosite (S, Fe, e K), mas também de Al e Si procedentes das argilas com as quais se associa. Para além destes elementos, a presença de arsénio caracteriza algumas jarosites.

Para além dos minerais de argila e da jarosite, o estudo por TEM-EDS revelou a presença de agregados granulares de partículas ricas em Fe e As (Fig. 1d,e), geralmente depositados sobre os folhetos esmectíticos.

Os resultados descritos atrás põem em evidência a fixação do ferro e do arsénio em fases secundárias com distinta composição e cristalinidade. Nesta fração fina, o arsénio ocorre principalmente associado a fases secundárias amorfas ricas em ferro.

4.2. Indicadores físico-químicos de drenagem ácida

A figura 2 mostra a evolução espacial dos indicadores físico-químicos: pH, CE, SO₄ e acidez. A concentração de

metais ao longo do sistema apresenta-se na tabela 2.

Os resultados obtidos apontam para a diminuição da magnitude da contaminação à medida que aumenta a distância ao principal foco, que é a escombreira. Com efeito, a amostra PB1, situada na base da escombreira, é a que apresenta o valor mais baixo de pH, a CE mais elevada, e de um modo geral, a concentração mais elevada de sulfato e metais. Ao contrário, a amostra PB4, colhida na Ribeira da Granja, é a menos contaminada, refletindo o efeito da diluição e de outros fatores que possam contribuir para a atenuação da contaminação

Tabela 2. Concentração de metais e arsénio nas amostras de água.

Table 2. Concentration of metals and arsenic in water samples.

Local	μg L ⁻¹					
	Mn	As	Cu	Zn	Pb	Fe
PB1	7010	7540	3290	2080	21	42200
PB2	16900	39	904	2230	1,08	540
PB3	15700	28	549	2180	1,58	1430
PB4	65	27	12	12	0,25	290

4.3. Indicadores mineralógicos de drenagem ácida - Precipitados de drenagem ácida

A escombreira evidencia marcas de reatividade relacionada com a evolução dos resíduos que a compõem. As eflorescências salinas formam associações complexas de sulfatos e arsenatos. São comuns as seguintes fases: Gesso (CaSO₄·2H₂O), Rhomboclase (HFe(SO₄)₂·4H₂O), minerais da série Halotrichite - Pickeringite (Fe, MgAl₂(SO₄)₄·22H₂O) e Scorodite (FeAsO₄·2H₂O). Os primeiros abundam na escombreira, enquanto os minerais da série halotrichite-pickeringite se dispersam ao longo da linha de água que transporta o efluente, entre PB2 e PB3.

Foram também identificados produtos ocre, tais como a goethite (FeOOH) e mais abundantemente a jarosite (KFe₃(SO₄)₂(OH)₆). Estes minerais, formados pela neutralização das soluções lixiviantes, foram identificados em PB1 e no interior de crustificações em escombreira. A formação de estruturas mineralógicas crustificadas é um processo característico, que resulta da aglutinação de materiais herdados e neoformados. A jarosite e a scorodite são as fases aglutinantes que predominam nestas neoformações.

4.4. Indicadores ecológicos de drenagem ácida - Algas acidófilas

Na linha de água proliferam algas filamentosas do género *Klebsormidium*, conhecido por colonizar ambientes mineiros (Valente *et al.*, 2012). A sua presença foi detetada em todos os locais amostrados excepto na Ribeira da Granja. A maior abundância observou-se na base da escombreira, no local correspondente a PB1 (coincidente com o pH mais baixo). Na própria escombreira, desde que em presença de humidade, observam-se sinais de algas filamentosas, por vezes em associação com as eflorescências salinas

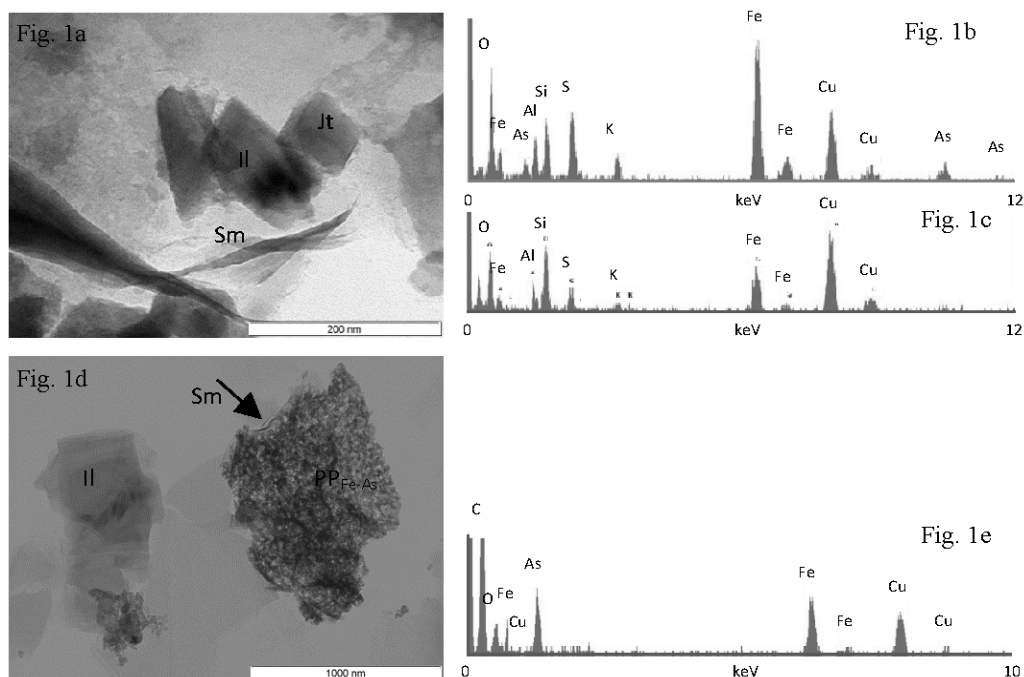


Fig. 1. Aspectos da textura e composição das fases que compõem a fração fina dos resíduos. a) imagem obtida em TEM, mostrando jarosite (Jt), esmectite (Sm) e ilite (Il) com padrão "moiré"; b, c) espectros EDS obtidos em cristais de jarosite; d) imagem TEM mostrando precipitados granulares ricos em Fe e As (Fe-As) depositados sobre folhetos esmectíticos (Sm); e) espectro EDS dos precipitados granulares.

Fig. 1. Textural and compositional aspects of the fine fraction of mine wastes. a) TEM image showing jarosite (Jt), smectite (Sm) and illite (Il) with "moiré" pattern; b, c) EDS spectra obtained in crystals of jarosite; d) TEM image showing granular precipitates enriched in Fe and As (Fe-As) deposited on smectite platelets (Sm); e) EDS spectrum of the granular precipitates.

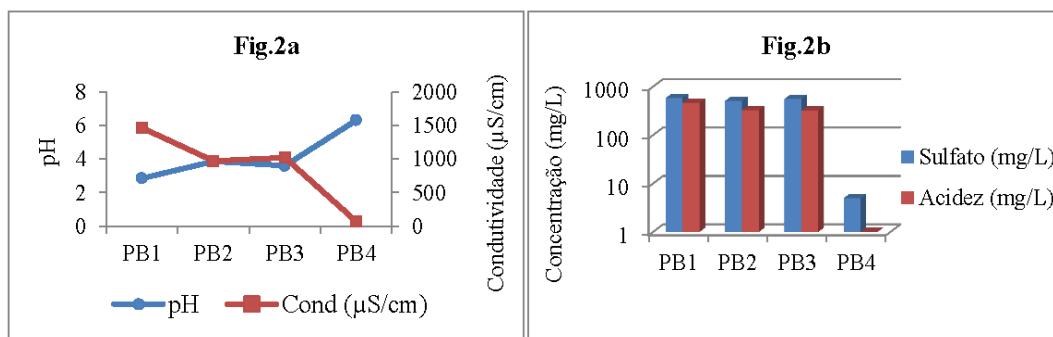


Fig. 2. Evolução espacial dos parâmetros analisados nas amostras de água colhidas entre a base da escombreira (PB1) e a Ribeira da Granja (PB4): (a) Variação dos valores de pH e condutividade; (b) Concentração de sulfato (SO_4) e acidez.

Fig. 2. Spatial evolution of the parameters analysed in water samples collected at the base of the waste-dump (PB1) and at Ribeira da Granja (PB4): (a) Variation of pH and electric conductivity, (b) Concentration of sulfate (SO_4) and acidity.

5. Conclusão

O sistema estudado demonstrou sinais claros de reatividade, quer ao nível das escombreiras, quer do ambiente de drenagem superficial. A conjugação de indicadores físico-químicos (pH, CE, SO_4 , acidez e metais), ecológicos (presença de algas acidófilas) e mineralógicos (eflorescências, produtos ocre e crustificações) revelaram características típicas de contaminação mineira, desencadeada pelo fenómeno de drenagem ácida. Por outro lado, identificaram-se formas

de atenuação, nomeadamente através das neoformações que retêm os poluentes. Neste sistema, a mobilidade do arsénio, elemento relevante pela sua toxicidade, é controlada pela scorodite e jarosite, mas também por fases não cristalinas que se concentram na fração fina.

Referências

- Abreu, M.M., Matias, M.J., Magalhães, M.C.F., Basto, M.J., 2008. Potencialidades do *Pinus Pinaster* e *Cytisus multiflorus* na fitoestabilização de escombreiras na mina de ouro de Santo António (Penedono). *Revista de Ciências Agrárias*, **30**(2), 14 p.

- Gomes, P., 2011. *Processos de reabilitação natural em escombreiras de minas abandonadas. Estudo de casos*. Tese de mestrado, Universidade do Porto (não publicada), 121 p.
- Gomes, P., Valente, T., Pamplona, J., Sequeira Braga, M.A., Pissarra, J., Grande J.A., 2014. Metal uptake by native plants and revegetation potential of mining sulfide-rich waste-dumps. *International Journal of Phytoremediation*, **16(7-12)**, 1087-103.
- Matias, M.J., Abreu, M.M., Santos Oliveira, J.M., Magalhães, M.C., Basto, M.J., Ávila, P., Joaquim, C., 2003. Avaliação preliminar dos impactos ambientais resultantes da exploração e abandono da mina de ouro de Santo António - Penedono. *Memórias e Notícias*, **2**, 301-314.
- Matias, M.J., Magalhães, M.C., Abreu, M.M., Basto, M.J., 2006. The impact on the surface and groundwater composition in the surrounding area of the Santo António abandoned gold mine (Penedono, Portugal). *4th Workshop on Hard Rock Hydrogeology of the Bhoemian Massif*, Jugowice, Poland.
- Roque, M., 2009. *Estudos de caracterização de áreas mineiras degradadas. Proposta de metodologia com aplicação à área mineira de Santo António, Penedono*. Tese de doutoramento, Universidade de Lisboa (não publicada), 524 p.
- Santos Oliveira, J.M., Farinha Ramos, J., Matos, J.X., Ávila, P., Rosa, C., Canto Machado, M.J., Daniel, F.S., Martins, L., Machado Leite, M.R., 2002. Diagnóstico ambiental das principais áreas mineiras degradadas do país. *Boletim de Minas*, **39(2)**, 67-85.
- Valente, T., Gomes, P., Pamplona, J., de la Torre, M.L., 2012. Natural remediation of mine waste-dumps – evolution of the vegetation cover in distinctive geochemical environments. *Journal of Geochemical Exploration*, **123**, 152-161.
- Valente, T., Grande, J.A., De La Torre, M.L., Santistebán, M., Cerón, J.C., 2013. Mineralogy and environmental relevance of AMD-precipitates from the Tharsis mines, Iberian Pyrite Belt (SW, Spain). *Applied Geochemistry*, **39**, 11-25.