

## Focos de polución na área mineira da Cunha Baixa (Viseu, Portugal)

### Pollution sources in Cunha Baixa uranium mining area (Viseu, Portugal)

NEVES, O.<sup>1</sup> e MATIAS, M. J.<sup>1</sup>

#### Abstract

One of the most significant environmental issues that have arisen in the abandoned Cunha Baixa uranium mine area is the Acid Drainage (AD). Downward the mining site AD affects surface and irrigation water quality. In order to evaluate their contribution as a pollution source, this paper discusses: i) the composition of mine water, pit lake water and effluent water discharged after chemical treatment and settling, and ii) the contribution of rocks and mine wastes as acid generators materials. Pit lake and mine waters are acidic (pH 3-4) with high <sup>226</sup>Ra activity (1.8-12 Bq/l), sulphate (1000-2400 mg/l) and heavy metals concentration (Al: 8-70 mg/l; Mn: 4-35 mg/l; Fe: 1-55 mg/l; U: 1.2-6.3 mg/l; Zn: 0.5-2.9 mg/l). In spite of mine water treatment and settling efficiency to remove the main dissolved species (50-80 %), the overflow effluent can be a source of pollution, due to high contents of sulphate, uranium as well fluorine and calcium. The chemical treatment was also responsible for the water hardness in this granitic region. Rocks and mine wastes submitted to static and kinetic laboratory tests (Acid-Base accounting test and Humidity Cell test) did not show capacity to generate acid drainage from sulphide oxidation through testing time, nevertheless *Thiobacillus ferrooxidans* bacterium was detected in mine waters. However, the open pit wastes showed low acid neutralising potential and capacity to generate an acid leachate (pH < 5) with potentialities to release sulphate and heavy metals. The running water or the pit lake water percolating through these wastes was able to mobilise elements and increase its dispersion by continuous contaminating leaching. The acid drainage in Cunha Baixa can be the remaining result of heap leaching process used in past, to

recover uranium from low-grade ore when opening the pit area, although this process ceased in 1993.

**Key words:** uranium, acid drainage, environmental pollution, hydrogeochemistry, Cunha Baixa mine

(1) Laboratório Mineralogia e Petrologia, Departamento de Engenharia de Minas e Georrecursos, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa. Av. Rovisco Pais, 1049-001, Lisboa, Portugal (orquidia.neves@mail.ist.utl.pt e mjmatias@mail.ist.utl.pt)

## INTRODUÇÃO

A drenagem ácida, tem vindo a ser reconhecida como um dos principais problemas ambientais que a indústria mineira actualmente enfrenta. Identificada pela primeira vez em minas de carvão da Pensilvânia (MURCK *et al.*, 1996), a origem da drenagem ácida é, normalmente, atribuída aos processos de oxidação natural e bacteriológica de determinados sulfuretos, que na presença de oxigénio e água e na ausência de minerais neutralizadores, conduzem à formação de águas ácidas com concentração elevada em metais. A actividade mineira gera grandes quantidades de resíduos sólidos e líquidos, que durante o tempo de vida da mina e após o seu encerramento, constituem uma das principais fontes de drenagem ácida, que uma vez iniciada poderá persistir ao longo de dezenas ou até centenas de anos.

Nos últimas décadas têm-se desenvolvido metodologias, que permitem prever a probabilidade de ocorrência de drenagem ácida e avaliar a sua evolução ao longo do tempo. Estas metodologias compreendem a realização laboratorial de testes estáticos e cinéticos (MEND, 1991). Os testes estáticos são usados como indicadores das unidades geológicas que apresentam potencialidades para gerarem drenagem ácida. Os testes cinéticos, que simulam em laboratório a meteorização química acelerada de materiais rochosos, permitem confirmar ou não a previsão inicial e fornecem informação sobre a qualidade da drenagem ao longo do tempo.

Na área da mina de urânio da Cunha Baixa (Viseu, Portugal; figura 1), cuja actividade cessou em 1993, estudaram-se águas e resíduos mineiros, com o objectivo de identificar e caracterizar os principais focos

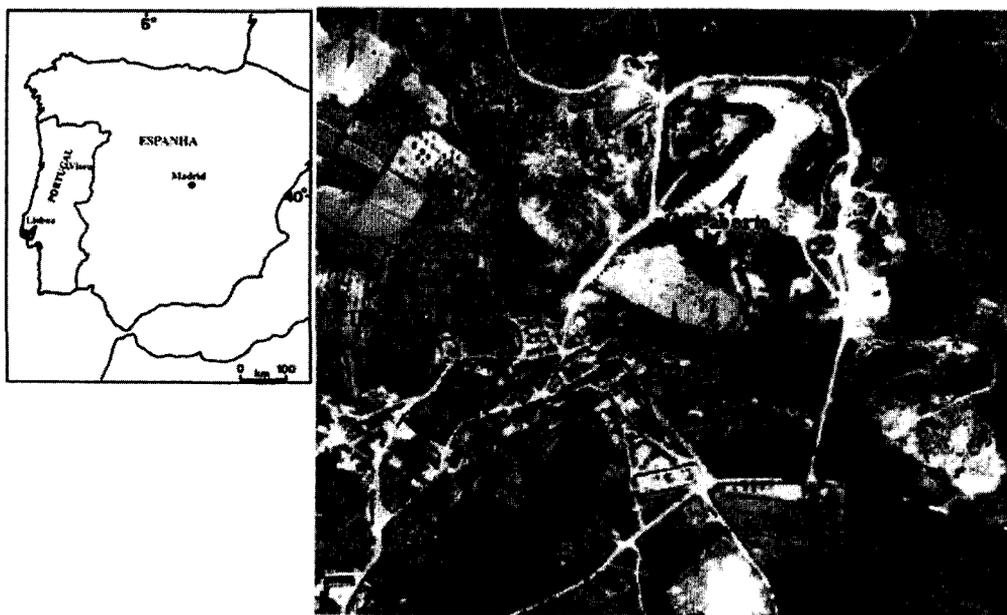


Figura 1. Localização e vista aérea da área mineira da Cunha Baixa (Viseu, Portugal).

de poluição responsáveis pela drenagem ácida, que contribui para a degradação da qualidade das águas superficiais e de rega, na região (NEVES, 2002).

## ENQUADRAMENTO E ACTIVIDADE MINEIRA NA CUNHA BAIXA

A mina da Cunha Baixa localiza-se 20 km a sudeste da cidade de Viseu, na província uranífera das Beiras, onde os jazigos de urânio se instalaram em granitos variscos e rochas metamórficas associadas, característica comum às principais regiões europeias produtoras deste elemento (JEN, 1968). A mineralização uranífera constituída, fundamentalmente por autunite ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10-12\text{H}_2\text{O}$ ) e torbernite ( $\text{Cu}^{2+}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8-12\text{H}_2\text{O}$ ) desenvolvia-se quer de forma disseminada quer em veios de quartzo fumado, por vezes muito brechificados. Minerais como a pirite, arsenopirite e óxidos de manganês estavam, por vezes, presentes (MATOS DIAS & COSTA, 1971; 1972).

Entre 1966 e 1984, a exploração mineira processou-se em lavra subterrânea e a céu aberto. O minério rico extraído era transportado para a Oficina de Tratamento Químico (OTQ) da Urgeiriça (a 25km), onde se realizava a recuperação do urânio. Desta exploração foram extraídas cerca de 900 t de  $\text{U}_3\text{O}_8$  (SANTOS OLIVEIRA & ÁVILA, 2001).

O minério pobre, inicialmente, armazenado em escombrelas e posteriormente colocado em pilhas na corta do céu-aberto (figura 2), sofreu lixiviação por rega, com soluções aquosas de ácido sulfúrico (pH 1-2) até 1993, ano em cessou a actividade mineira na Cunha Baixa. Os licores ácidos e uraníferos bombeados do fundo do céu-aberto até á superfície, fluíam para tanques

de recolha que alimentavam colunas de adsorção, as quais continham resinas permutadoras de iões. As resinas saturadas em urânio eram retiradas e transportadas para a OTQ da Urgeiriça, para eluição. Os licores esgotados sofriam um reajuste de pH com cal e voltavam, por gravidade, às pilhas de minério pobre para iniciarem um novo ciclo (CORDEIRO SANTO *et al.*, 1983). Este processo permitiu recuperar, ainda, cerca de 7.6 t de  $\text{U}_3\text{O}_8$  (SANTOS OLIVEIRA *et al.*, 2001) em 500 000 t de minério, proveniente não só desta mina como de outras próximas (CORDEIRO SANTO *et al.*, 1983).

A depressão topográfica resultante dos trabalhos mineiros nesta área, permite a formação de uma pequena lagoa natural e temporária, por retenção das águas pluviais. Da actividade mineira resultou cerca de um milhão de toneladas de estéreis (SILVEIRA, 2001), que se encontram depositados em escombrelas nas imediações da mina.

Numa tentativa de remediação ambiental, a última empresa exploradora (ENU - Empresa Nacional de Urânio, SA) realizou a recuperação paisagística com cobertura arbórea (pinheiros) de algumas áreas. Desde 1990, esta empresa efectua em estação de tratamento químico à superfície (figura 3), a neutralização da água que circula nas galerias da mina. Esta água é captada por bombagem, através do antigo poço-mestre da mina e conduzida por tubagem até á estação de tratamento. A neutralização é realizada através de uma mistura de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) e portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) (2-3 kg/ $\text{m}^3$ ) e da adição de uma solução de  $\text{BaCl}$  a 5%, para precipitação do rádio. Após este tratamento a água é retida numa bacia de decantação, que não possui impermeabilização do fundo. Quando se excede a sua

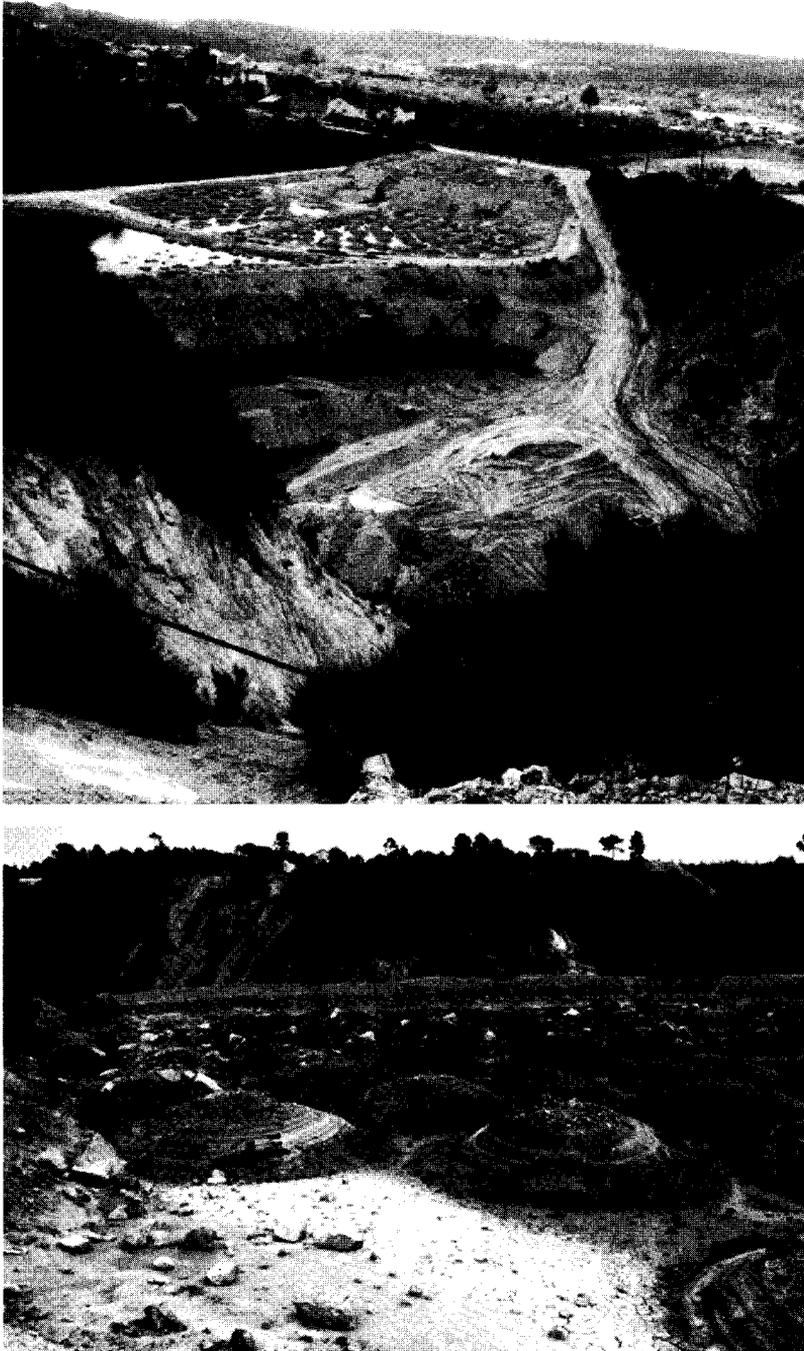


Figura 2. Vista da área do céu-aberto da mina da Cunha Baixa [a], onde ocorreu a lixiviação ácida em pilha do minério pobre [b] (fotos de 1990 gentilmente cedidas pela ENU, S.A.).



Figura 3. Estação de tratamento químico e bacia de decantação.

capacidade (cerca de  $6.000 \text{ m}^3$ ) o efluente é lançado para o ambiente circundante ou para a área do céu-aberto, onde decorreu a lixiviação em pilha.

## METODOLOGIA

A amostragem englobou a água que circula nas galerias da mina (água da mina), a água retida na cavidade do céu-aberto, onde

ocorreu a lixiviação em pilha (água da lagoa do céu-aberto), e o efluente que drena da bacia de decantação, para estudo das suas propriedades físico-químicas e radiológicas. Entre 1995 e 1998 a amostragem realizou-se sazonalmente (Setembro e Abril) enquanto que em 1999, 2000 e 2002 decorreu, apenas, em Setembro. A água da mina foi amostrada na estação de tratamento químico, antes de sofrer neutralização.

A medição da temperatura, condutividade eléctrica (CE), pH e Eh foi realizada *in situ* com sondas portáteis. Os restantes parâmetros foram analisados em laboratório, após determinação da alcalinidade total e filtragem das amostras, segundo os métodos publicados em "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (1992).

Com a finalidade de detectar a presença de bactérias *Thiobacillus ferrooxidans* na água da mina realizou-se, em laboratório, um ensaio de incubação a 30°C, durante um período de 10 a 15 dias num meio de cultura 9K (SILVERMAN & LUNDGREN, 1959). Em paralelo, realizou-se um ensaio em branco (meio de cultura e água da mina esterelizada) para confirmar se as alterações produzidas eram de origem química ou biológica.

Várias amostras de rochas e resíduos mineiros, colhidas nas paredes da cavidade do céu-aberto (rocha granítica e xistos) e na área onde decorreu a lixiviação ácida em pilha (sedimentos e testemunhos de sondagens), foram submetidas, em laboratório, ao teste estático de Balanço Ácido-Base e ao teste cinético da Célula de Humidade (SOBEK *et al.*, 1978). Para a caracterização mineralógica das amostras recorreu-se, essencialmente, à DRX e microscopia óptica de luz transmitida. Na caracterização química total seguiu-se a metodologia proposta por SRIVASTAVA (1977) modificada por CARDOSO FONSECA (1981).

No teste cinético da Célula de Humidade as amostras são submetidas a ciclos de meteorização de 7 dias; cada amostra é sujeita a um fluxo de ar seco (3 dias), um fluxo de ar húmido (3 dias) e a lixiviação com água desionizada no último dia do ciclo. Os en-

saio, realizados em duplicado, decorreram por um período de 6 ou 12 semanas (42 ou 84 dias). No lixiviado, recolhido no final de cada ciclo, determinou-se a CE, pH, Eh, alcalinidade total, acidez, concentração de sulfato e vários elementos dissolvidos (Mg, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb e U).

As análises químicas foram efectuadas por cromatografia iónica (aniões), espectrofotocolorimetria (F), espectroscopia de plasma por acoplamento induzido-emissão atómica (catiões), cromatografia gasosa após combustão das amostras a 1800 °C ( $S_{total}$ ), fluorimetria (U) e a actividade  $\alpha$  do rádio-226 foi doseada após precipitação com sulfato de bário. A reprodutibilidade analítica, para um nível de significância de 0.05, variou entre 0.2 e 5 %. O erro associado aos resultados da actividade do rádio-226 é inferior a 10 %. Na fiabilidade da análise química de cada amostra de água, aplicou-se o método do balanço iónico. Cerca de 62 % do total de mostras analisadas apresentaram erro de balanço inferior a 5 % enquanto que nas restantes o erro de balanço variou entre 5 e 10 %.

## HIDROQUÍMICA NA ÁREA MINEIRA

Na área mineira procedeu-se à caracterização química e radiológica de água da mina, da água da lagoa do céu-aberto e do efluente da bacia de decantação (Tabela 1).

A água que circula em profundidade nas galerias da mina apresenta pH < 4 e classifica-se como sulfatada cálcica ou sulfatada magnésiana. A concentração elevada de sulfato e diversos iões metálicos (Al; Mn; Fe; Zn; U) assim como a elevada actividade do  $^{226}\text{Ra}$  (Tabela 1), são o reflexo do tipo de

mineralização e dos efeitos da exploração que ocorreu na Cunha Baixa. Características como teores elevados de sulfato e ferro em águas de mina indicam, normalmente, a existência de drenagem ácida, como consequência de oxidação de sulfuretos. A presença destes minerais, como acompanhantes dos minerais de urânio, e a lixiviação ácida em pilha do minério pobre, teve como consequência a formação de um meio aquoso ácido, que permite a libertação de vários elementos químicos, tanto da paragénesis do jazigo (Mn; U; Ra) como do seu substrato rochoso (Al; Mg; Zn; Ni; F).

Bactérias acidófilas do género *Thiobacillus ferrooxidans* foram, também, detectadas na água da mina. A sua presença foi identificada, após período de incubação, pela cor

castanho-avermelhada do meio de cultura, que é devida à conversão do sulfato ferroso em sulfato férrico. A presença das bactérias foi, também, confirmada ao microscópio. Estes microorganismos, são responsáveis pelo processo de formação de água ácida, porque ao catalizarem as reacções de oxidação do  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$ , contribuem para acelerar a oxidação dos sulfuretos.

A qualidade da água do principal curso de água que drena a área mineira (afluente da Ribeira do Castelo) assim como a dos poços de rega, que se localizam a jusante e ao longo da direcção do fluxo hídrico (ESE-WNW), reflecte existir contaminação. Esta contaminação, que afecta quer a água de escorrência quer a do aquífero superficial que alimenta os poços de rega, estende-se até

Tabela 1. Composição química e radiológica das águas da área mineira da Cunha Baixa.

| Parâmetros         | Água da mina    | Água da lagoa do céu-aberto | Efluente da bacia de decantação |
|--------------------|-----------------|-----------------------------|---------------------------------|
| pH                 | 3.1 - 3.9       | 2.9 - 3.7                   | 7.8 - 8.8                       |
| CE ( $\mu$ S/cm)   | 1779 - 2 810    | 714 - 2 880                 | 1 863 - 2 920                   |
| Eh (mV)            | 18 - 438        | 418 - 476                   | 167 - 223                       |
| SDT (mg/l)         | 1 653 - 2 925   | 602 - 3 345                 | 1 693 - 3 238                   |
| $SO_4^{2-}$ (mg/l) | 1042 - 2 363    | 355 - 2 390                 | 1 143 - 2 017                   |
| $F^-$ ( $\mu$ g/l) | 1071 - 3 569    | 534 - 1813                  | 3014 - 7510                     |
| Ca (mg/l)          | 195 - 445       | 63 - 334                    | 375 - 645                       |
| Al (mg/l)          | 21.64 - 57.17   | 8.12 - 69.34                | 0.02 - 1.16                     |
| Mn (mg/l)          | 11.10 - 31.90   | 4.30 - 34.50                | 1.26 - 5.88                     |
| Fe ( $\mu$ g/l)    | 11 897 - 55 000 | 960 - 36 640                | < 5 - 33                        |
| Zn ( $\mu$ g/l)    | 1 020 - 2 243   | 509 - 2 922                 | < 5 - 23                        |
| U ( $\mu$ g/l)     | 2 200 - 5 700   | 1 200 - 6 300               | 222 - 2 900                     |
| $^{226}Ra$ (Bq/l)  | 1.79 - 8.62     | 5.86 - 12.21                | 0.05 - 1.71                     |

1-1.5 km de distância da mina (NEVES, 2002).

A água da lagoa do céu-aberto, apresenta características muito semelhantes às determinadas na água extraída da mina (Tabela 1).

Em relação aos parâmetros que definem a qualidade mínima das águas superficiais portuguesas (D.L. 236/98), esta água apresenta valores de pH inferiores ao limite mínimo imposto para o Valor Máximo Admissível (VMA: 5.0-9.0) e concentrações de sulfato, níquel e zinco que excedem os respectivos VMA (250 µg/l, 50 µg/l e 500 µg/l).

A composição físico-química da água da lagoa será, inicialmente, o resultado da interacção da água da chuva com os materiais que ocorrem em toda a envolvente próxima desta depressão e, sobretudo, daqueles que se encontram no seu fundo. A altura da coluna de água e o tempo de

contacto água-substrato são, igualmente, factores importantes como controladores da composição resultante.

O efeito de diluição foi observado na amostragem de Abril de 1998, de que resultou uma melhoria na qualidade da água da lagoa; valor mais elevado de pH e concentrações mais baixas dos vários parâmetros analisados. De referir, que foi no semestre que antecedeu esta amostragem que se registou a maior quantidade de precipitação (1075.4 mm entre Outubro 1997 e Março 1998; dados fornecidos pela estação meteorológica de Viseu).

Ao avaliar o estado de equilíbrio da água da lagoa, calcularam-se os índices de saturação (IS) relativos a diferentes espécies minerais, através do programa PHREEQC 2.8. As águas analisadas apresentaram-se subsaturadas (IS < 1) relativamente à maioria dos minerais que figuravam na especiação, com excepção de minerais de ferro como a

Tabela 2. Limites de variação dos valores do índice de saturação (IS), obtidos para a água da lagoa do céu-aberto e efluente da bacia de decantação, em relação a vários minerais.

| Mineral  |             | Água da lagoa do céu-aberto | Efluente da bacia de decantação |
|--|-------------|-----------------------------|---------------------------------|
| $\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$   | Goethite    | 4.36 ; 5.15                 | 6.62 ; 7.45                     |
| $\text{Fe}(\text{OH})_3$   | amorfo      | -0.85 ; 1.30                | 0.99 ; 1.84                     |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$   | Hematite    | 10.70 ; 12.25               | 15.22 ; 16.88                   |
| $\text{K}_2\text{Fe}^{3+}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$                                | Jarosite-K  | 1.32 ; 2.73                 | -8.45 ; -6.49                   |
| $\text{MnO}_2$   | Pirrolusite | 1.94 ; 3.04                 | 11.27 ; 12.53                   |
| $\text{Mn}_3\text{O}_4$  | Hausmanite  | -13.96 ; -11.44             | 13.59 ; 16.88                   |
| $\text{Al}(\text{OH})_3$   | Gibbsite    | -3.80 ; -2.08               | 0.49 ; 2.14                     |
| $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  | Gesso       | -1.21 ; -0.22               | -0.22 ; 0.05                    |
| $\text{CaCO}_3$  | Calcite     | -                           | 0.41 ; 0.97                     |
| $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$   | Dolomite    | -                           | 0.40 ; 1.55                     |
| $\text{CaF}_2$   | Fluorite    | -6.92 ; -6.81               | 0.50 ; 1.27                     |
| $\text{K}_{0.6}(\text{Al}_{1.3}\text{Mg}_{0.25})\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ | Illite      | -12.04 ; -8.91              | -2.84 ; 3.65                    |
| $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  | Caulinite   | -4.74 ; -1.97               | 0.22 ; 4.54                     |

goetite, hematite, jarosite-K e de manganês como a pirolusite ( $IS > 1$ ), que podem precipitar (Tabela 2).

A cor predominante amarela-alaranjada dos sedimentos depositadas no fundo da lagoa é indicadora da presença de minerais de ferro. A ocorrência de bandas intercalares de cor cinzenta, sugere a existência de períodos e/ou locais em que ocorrem condições redutoras. Na água da lagoa, verificou-se que no Verão a concentração de oxigênio dissolvido (5.0 mg/l) era menor do que a detectada na amostragem de Inverno (7.7-9.5 mg/l).

O estudo dos materiais do fundo da lagoa revelou serem constituídos, principalmente por sedimentos areno-siltosos (Sd L0; Tabela 3) com a seguinte composição química: 52.25 %  $SiO_2$ , 24.46 %  $Al_2O_3$ , 6.22 %  $Fe_{total}$ , 1.04 %  $MgO$ , 0.47 %  $CaO$ , 1.16 %  $Na_2O$ , 3.55 %  $K_2O$ , 0.34 %  $TiO_2$ , 0.26 %  $P_2O_5$ , 0.06 %  $MnO$ , 1.7 %  $C$ , 0.33 %  $S_{total}$ , 10.27 % P. rubro, 246 mg/kg Zn e 432 mg/kg U. A análise mineralógica indicou a presença de quartzo, micas, minerais argilosos, gesso e outros minerais de baixa cristalinidade não identificados.

A maioria dos minerais secundários que se encontram nos resíduos mineiros e que precipitam a partir de soluções ácidas com teores elevados de ferro, alumínio e outros metais (e.g., sulfatos hidratados de Ca, Fe, Al, carbonatos e óxidos-hidróxidos de Fe) são instáveis e podem dissolver-se (APPELO & POSTMA, 1993). Esta é uma situação que ocorrerá, preferencialmente, na área do céu-aberto nos períodos de precipitação e após a época de estio.

Os processos de precipitação e lixiviação resultantes da interação entre a água da lagoa e os resíduos mineiros e a escorrência superficial ou a percolação do meio aquoso

resultante, na ausência de um meio neutralizador eficiente, tendem a promover a continuidade da poluição a partir deste local e ao longo do tempo.

Desde o período em que decorriam os trabalhos mineiros de recuperação do urânio, contido no minério pobre, que a ENU tem tentado minimizar a drenagem ácida na área da Cunha Baixa, através de tratamento químico da água da mina.

Da análise do efluente drenado da bacia de decantação, verificou-se que além do pH, que sobe para valores entre 7 e 9 (Tabela 1), os níveis de concentração dos parâmetros indicadores de qualidade, foram inferiores ao respectivos Valor Limite de Emissão (VLE), estabelecidos para a descarga de águas residuais (D.L. 236/98).

A comparação entre a composição físico-química e radiológica da água bombeada da mina e a do efluente revelou que os processos de neutralização e decantação são eficientes no que respeita à remoção, por precipitação, da maioria dos iões dissolvidos. Para o Al, Mn, Fe, Co, Ni, Zn e Ra-226 registou-se uma diminuição da concentração, em média, superior a 80 %, enquanto que para o Mg e U a diminuição foi superior a 50 % (Tabela 1).

O tratamento químico provoca, no entanto, um aumento significativo das concentrações do flúor e do cálcio no efluente (Tabela 1). Como consequência deste processo a água do efluente, que é lançada para o ambiente, classifica-se como muito dura (dureza total  $> 120$  mg eq  $CaCO_3/l$ , HEM 1970). A análise química dos reagentes utilizados no processo de neutralização, revelou que a mistura de calcite e portlandite é responsável pelo acréscimo do teor de flúor do efluente, dado que introduz cerca de 2.8

a 4.3 mg de flúor por cada litro de água a neutralizar.

Em relação ao sulfato verificou-se que a sua concentração após o tratamento químico não diminui significativamente, apesar de ocorrer na bacia de decantação a formação de gesso ( $\text{Ca SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). As concentrações de sulfato registadas, encontravam-se próximas ou ligeiramente superiores ao valor estabelecido para o VLE (2 000 mg/l).

Apesar da composição química do efluente da bacia de decantação se apresentar em conformidade com os VLE, para os parâmetros abrangidos pela legislação portuguesa, esta água ainda representa uma fonte de poluição para as águas superficiais e subterrâneas da região, uma vez que as concentrações de sulfato, flúor, cálcio e urânio continuam a ser elevadas.

O cálculo dos índices de saturação revelaram que, na bacia de decantação, a água amostrada se encontrava subsaturada em relação ao gesso e em equilíbrio ou sobressaturada em relação a outros minerais, tais como a calcite, dolomite e fluorite, entre outros (Tabela 2). A possibilidade de alguns destes minerais poderem precipitar, sugere que um aumento do tempo de residência da água na bacia de decantação, poderia melhorar a qualidade do efluente, principalmente, no que respeita à diminuição do teor de cálcio, magnésio, flúor e sulfato.

As lamas que se depositam no fundo da bacia de decantação, devido à sua composição química (10.84 %  $\text{SiO}_2$ , 10.16 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 6.55 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.3 %  $\text{MgO}$ , 35.25 %  $\text{CaO}$ , 0.98 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0.15 %  $\text{K}_2\text{O}$ , 0.28 %  $\text{MnO}$ , 28.35 % P. rubro, 3.85 g/kg U) e às principais fases mineralógicas presentes (calcite, gesso e minerais argilosos) são outra fonte adicional de poluição das águas, na envolvente da área mineira. Estas lamas ao serem

periodicamente depositadas na área do céu-aberto, (quando a ENU procede às operações de limpeza da bacia de decantação) continuam a contribuir para a contaminação das águas retidas naquele local.

## APLICAÇÃO DE TESTES ESTÁTICO E CINÉTICO

As amostras de rochas e sedimentos recolhidas, quer nas paredes da cavidade do céu-aberto (amostras A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, C, D, E; Tabela 3) quer na área onde decorreu a lixiviação em pilha (amostras Sd L0, F1, F2, F3; Tabela 2) foram inicialmente submetidas, em laboratório, ao teste estático de Balanço Ácido-Base (SOBEK *et al.*, 1978), para avaliar as suas potencialidades para gerarem drenagem ácida.

O valor do parâmetro NNP (Potencial de Neutralização Resultante), obtido pela diferença entre o valor dos parâmetros NP (Potencial de Neutralização) e AP (Potencial de Acidez), permite classificar, teoricamente, as amostras como potencialmente consumidoras ou produtoras de acidez. Para evitar a sobreestimação de AP, o seu valor foi calculado a partir da diferença percentual entre S total e S ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) (LAURENCE *et al.*, 1989). A razão NP/AP, designada Razão do Potencial de Neutralização (NPR) foi, também, utilizada com afinidade na classificação das amostras (LAWRENCE & WANG, 1996).

De acordo com os resultados obtidos (Tabela 2), apenas as amostras E, Sd L0 e F3 se classificam como potenciais geradoras de drenagem ácida (NNP negativo e NPR < 1) enquanto que as amostras A e F1 se situam no intervalo de incerteza (NNP entre - 20 e + 20 Kgeq  $\text{CaCO}_3$ /t amostra e  $1 < \text{NPR} < 3$ ), o que indica que todas estas amostras devem

ser sujeitas a testes cinéticos (SRK, 1992; LAWRENCE & WANG, 1996). A amostra F2 foi, também, incluída neste grupo por se tratar de uma amostra compósita, obtida a partir de vários testemunhos recolhidos ao longo de uma sondagem.

Os resultados do teste Cinético da Célula de Humidade (figura 4) demonstraram que, ao longo do tempo em que decorreu o ensaio, os valores da maioria dos parâmetros medidos nos lixiviados, com excepção do valor do pH, apresentam tendência para diminuir.

No grupo das amostras indicadas com potencialidade para gerar drenagem ácida (amostras E, SdL0 e F3), destaca-se a amostra SdL0 por no seu lixiviado não se ter detectado alcalinidade e por apresentar o pH mais baixo ( $< 4.5$ ). Estes resultados, estão de acordo com o valor obtido para o pH da pasta (4.08), sugerindo uma acidez inicial ou que ocorreram, previamente, processos de acidificação (MEND, 1991). O valor de NP ( $- 2.94 \text{ Kg eq CaCO}_3/\text{t amostra}$ ) indicava, também, que a amostra não teria capacidade de neutralização. A condutividade e acidez mais elevadas, a maior concentração de sulfato e metais dissolvidos, também, determinados no lixiviado (figura 4) pode explicar-se pela meteorização de vários minerais secundários tal como a dissolução do gesso ou outros sulfatos solúveis, que podem reter alguns metais sob esta forma (DOLD, 2003).

No final do ensaio, verificou-se que a amostra SdL0 foi a que apresentou maior capacidade de cedência de espécies químicas. Em relação à concentração total, foram removidos cerca de 57 % do  $\text{SO}_4^{-2}$ , 69 % do Ca, 6.8 % do Mn, 6 % do Ni, 3.4 % do Zn e 1.7 % do U.

No grupo das amostras incluídas no domínio de incerteza (amostras A e F1),

evidencia-se a capacidade da amostra A (xisto clorítico, com pirite) para neutralizar a acidez produzida. Os valores da alcalinidade detectados no lixiviado ao longo do ensaio (figura 4), o valor do pH da pasta (7.75) e do NP ( $3.81 \text{ Kg eq CaCO}_3/\text{t amostra}$ ), os mais elevados de todas as amostras ensaiadas (Tabela 3), sugerem a presença de minerais neutralizadores na amostra. Vários estudos referem que os silicatos, apesar de menos susceptíveis aos processos de dissolução, desenvolvem, ainda, uma acção importante como neutralizadores, sobretudo em mineralizações onde a presença de carbonatos é insignificante (JAMBOR & BLOWES, 1997). A clorite detectada em percentagem elevada nesta amostra (17%, análise modal; Tabela 3) poderá ser invocada como um dos silicatos responsável pela neutralização da acidez, tal como evidenciam os estudos de KWONG & FERGUSON (1997).

A partir do 6º ciclo (42 dias) o ligeiro aumento da acidez,  $\text{SO}_4^{-2}$  e Fe, e o valor do pH que foi diminuindo até ao final do ensaio (figura 4), poderão indicar probabilidade de oxidação de sulfuretos. Contudo, o lixiviado apresentou valores muito baixos de CE ao longo de todo o período em que decorreu o ensaio. Nestas condições considerou-se a amostra como inerte, em relação à sua potencialidade de gerar drenagem ácida. Nesta amostra a quantidade de  $\text{SO}_4^{-2}$  removido até ao final do ensaio (12 ciclos), representava cerca de 35 % da concentração total de sulfato.

Apesar de as amostras testadas não terem demonstrado capacidade para gerar drenagem ácida, devido à oxidação de sulfuretos, há que ter em consideração que, sob certas condições, este é um processo lento. Segundo DREVER (1997), durante o período em que decorrem estes testes, ape-

Tabela 3. Características das amostras submetidas ao teste de Balanço Ácido-Base e resultados obtidos.

| Amostra        | Descrição petrográfica com análise modal (%)  | pH da Pasta* | S (%) | AP ** | NP ** | NNP ** | NPR   |
|----------------|---|--------------|-------|-------|-------|--------|-------|
| A              | Xisto clorítico (17.1 %). Os feldspatos encontram-se muito alterados por caulinição. Apresenta grãos de pirite ( $\phi_m < 0.1$ mm) visível macroscopicamente (< .8 %)  | 7.75         | 0.114 | 3.56  | 3.81  | 0.25   | 1.07  |
| B <sub>1</sub> | Xisto moscovítico (23 %), atravessado por veio de quartzo. A biotite (13 %) apresenta-se, frequentemente cloritizada (5.3 %).   | 5.50         | 0.030 | 0.94  | 4.75  | 3.81   | 4.05  |
| B <sub>2</sub> | Xisto com clorite (34.5 %). Apresenta alguma heterogeneidade devido à existência de lenticulas constituídas por acumulação de biotite (4.1 %) e feldspato (5.6 %).  | 5.30         | 0.014 | 0.44  | 3.00  | 2.56   | 6.82  |
| C              | Xisto biotítico (20.5 %) - moscovítico (20.1 %), parcialmente, cloritizado (0.5 %) e sericitizado (14.5 %).   | 4.56         | 0.023 | 0.72  | 2.32  | 1.60   | 3.22  |
| D              | Granito de grão médio a grosseiro, porfiroide com tendência gnaissóide, com moscovite (6.8 %) e biotite quase totalmente cloritizada (9.1 %). Os feldspatos (48.1 %) apresentam-se, parcialmente, caulinizados e sericitizados (1.5 %). | 8.42         | <0.01 | <0.31 | 4.75  | 4.44   | 15.32 |
| E              | Xisto biotítico (12.5 %), parcialmente cloritizado (6.1 %). A sericite (22.8 %) constitui o produto de substituição quase total da moscovite (4.6 %).   | 4.21         | 0.189 | 5.90  | 2.5   | -3.40  | 0.425 |
| Sd L0          | Sedimento areno-siltoso de cor predominantemente amarelo-acastanhada, constituído por quartzo, moscovite, clorite, caulinite, ilite e gesso.  | 4.08         | 0.233 | 7.28  | -2.94 | -10.22 | 0.40  |
| F1             | Amostras areno-siltosas com fragmentos de granito e de xistos, quartzo, moscovite, albite, minerais argilosos (caulinite e ilite) e outros minerais de alteração de difícil identificação.  | 6.25         | 0.030 | 0.94  | 2.59  | 1.65   | 2.75  |
| F2             |   | 4.97         | 0.030 | 0.94  | 2.97  | 2.03   | 3.15  |
| F3             |   | 4.29         | 0.040 | 1.25  | 0.27  | -0.98  | 0.22  |

\* Pasta (10 g de amostra < 60 # + 5 ml água desionizada (MEND, 1991)

\*\* Expresso em kg eq CaCO<sub>3</sub>/ t amostra;

F1, F2 e F3 correspondem a amostras compostas, obtidas através de sondagens que atingiram o bedrock, respectivamente, a 35, 16.5 e 21 m.

nas cerca de 10 % dos sulfuretos sofrem oxidação e a detecção deste processo é, ainda, dificultada se estes minerais estiverem presentes em pequena quantidade, tal como é o caso. Na presença de bactérias *Thiobacillus ferrooxidans* (detectadas na água da mina) admite-se que o processo possa ocorrer de uma forma mais vigorosa.

A realização do teste da Célula de Humidade demonstrou, no entanto, que os resíduos mineiros que foram sujeitos a lixiviação ácida em pilha, constituem ainda potenciais

focos de poluição. A sua meteorização gera um meio aquoso ácido (pH < 5) que tem capacidade de remover das fases sólidas e manter em solução várias espécies químicas, que ao serem dispersas vão afectar a qualidade das águas na área da mina da Cunha Baixa.

## CONCLUSÕES

Na área mineira da Cunha Baixa, detectaram-se vários focos de poluição que contribuem para a continuidade da drenagem

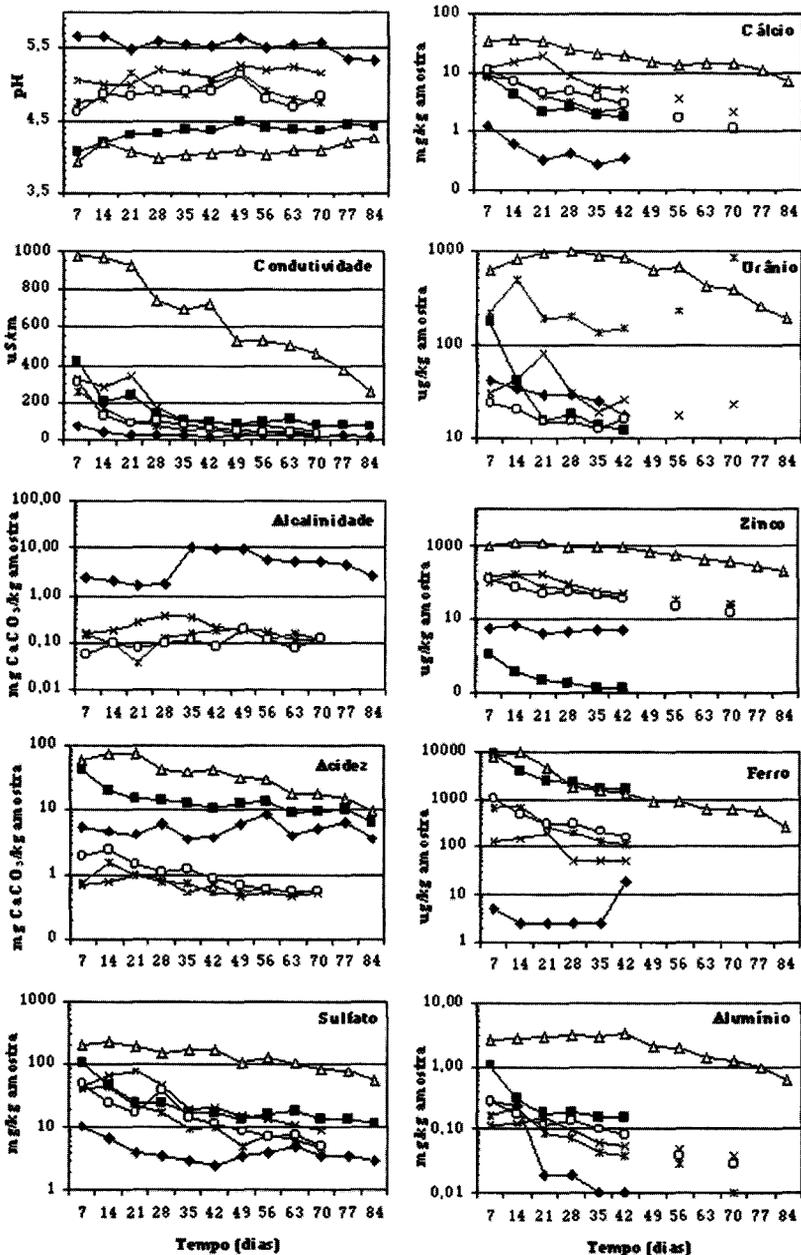


Figura 4. Variação dos parâmetros medidos no lixiviado ao longo do tempo (dias), em que decorreu o teste da Célula de Humidade. Concentrações expressas por kg de amostra ensaiada.

Legenda: ♦ Amostra A; □ Amostra E; Δ Amostra Sd L0; x Amostra F1; \* Amostra F2; o Amostra F3

ácida que afecta a qualidade da água superficial e de rega na envolvente próxima da mina. Decorridos vários anos após o abandono da actividade mineira, a água de mina mantém-se ácida e sulfatada cálcica com concentração elevada de diversos metais em solução, e elevada actividade de  $^{226}\text{Ra}$ .

O tratamento químico da água da mina e a decantação, apesar de eficazes na remoção da maioria iões dissolvidos, gera um efluente com concentrações relativamente elevadas de sulfato, flúor, cálcio e urânio, e lamas que se mantêm na área e expostas ao intemperismo. Em conjunto, estas fontes de poluição proporcionam, também, um aumento da dureza das águas nesta região granítica.

As amostras de rochas e resíduos mineiros submetidas, em laboratório, aos testes de Balanço Ácido-Base e da Célula de Humidade, não demonstraram capacidade para se desenvolver drenagem ácida por oxidação de sulfuretos, ao longo do tempo de ensaio. No entanto, as águas retidas na lagoa do céu-aberto, constituem um meio ácido com elevado poder de solubilização dos materiais residuais da lixiviação ácida em pilha, que ao serem meteorizados libertam várias espécies químicas (sulfato, Ca, Mn, Ni, Zn, U) que são dispersos pela drenagem superficial ou subterrânea, e vão contribuir para alterar a qualidade das águas.

A lixiviação pelas águas pluviais parece não ter tido, ainda, capacidade suficiente para ao longo do tempo diminuir de forma significativa a acção poluente que os resíduos mineiros ácidos representam. O processo de lixiviação ácida em pilha, para recuperação do urânio, será provavelmente o principal responsável pela existência da drenagem ácida, na área mineira da Cunha Baixa, apesar de o processo já ter terminado há cerca de 11 anos.

## AGRADECIMENTOS

Agradece-se à Empresa Nacional de Urânio, e ao pessoal técnico da Laboratório de Mineralogia e Petrologia do Instituto Superior Técnico o apoio dado à realização deste trabalho. Ao Instituto Geológico e Mineiro e, em particular ao Dr. Santos Oliveira, agradece-se a disponibilização da amostragem e dados relativos às três sondagens realizadas pela ENU. Agradece-se o suporte financeiro concedido pelo Projecto PRAXIS/2/2.1/CTA/235/94 e pela Agência Internacional de Energia Atómica através do Contrato de Investigação nº 9117/R1. São ainda devidos agradecimentos ao revisor anónimo pelas sugestões ao manuscrito original.

*Recibido:* 27-5-2004

*Aceptado:* 2-8-2004

## REFERÊNCIAS

- APPELOC, A. J. & POSTMAD. (1993). *Geochemistry, groundwater and pollution*. Balkema, Rotterdam, 536 pp.
- CARDOSO FONSECA, E. (1981). *Geochemie de surface de minéralisation sulfurées en milieu silico-alumineux et carbonaté (Portugal)*. Contribution à l'étude des mécanismes de dispersion du Pb et du Zn par voie chimique sélective. Université de Louvain-la-Neuve, Belgique, 224 pp. (Tese de doutoramento).
- CORDEIRO SANTO, J.; FREIRE, P. & FIÚZA, A. M. A. (1983). Tratamento de minérios pobres da mina da Cunha Baixa. *Bol. Minas Inst. Geol. Min.*, Lisboa, 20 (3): 139-145.
- DOLD, B. (2003). *Basic Concepts of Environmental Geochemistry of Sulphide Mine-Waste*. Short course Geochemistry and Geomicrobiology of Mine Water Formation. Lisboa, Portugal, 27-29 June, 36 pp.
- D.L - DECRETO LEI n° 236/98. *Diário da República, I Série-A n° 176/98 de 1 de Agosto de 1998*, pp. 3.676-3.721.
- DREVER, J. I. (1997). *The Geochemistry of Natural Waters. Surface and Groundwater Environments*. 3 ed., Prentice Hall, New Jersey. 436 pp.
- HEM, J. D. (1970) - *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. Geol. Surv. Water-Supply Paper 1.473, 2 ed., Washington, 363 pp.
- JAMBOR J. L. & BLOWES D. W. (1997). *Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine wastes*. Short course on modern approaches to ore and environmental mineralogy.. Lab. IGM, S. Mamede de Infesta, Portugal, 8-10 September, 42 pp.
- JEN - JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR (1968). *A Província Uranífera do Centro de Portugal. Suas características estruturais tectónicas e metalogenéticas*. Junta de Energia Nuclear, Lisboa, 130 pp.
- KWONG, Y. T. J. & FERGUSON, K. D. (1997). Mineral changes during NP determinations and their implications. *Fourth International Conference on Acid Rock Drainage 1*, MEND, Natural Resources Canada, Ottawa, pp. 435-447.
- LAWRENCE, R. W. & WANG, Y. (1996). *Determination of neutralization potential for acid rock drainage prediction*. MEND/NEDEM, Canadian Center for Mineral and Energy Technology, Ottawa. (Report 1.16.3).
- LAWRENCE, R. W.; POLING, G. W. & MARCHANT, P. B. (1989). *Investigations of predictive techniques for acid mine drainage*. MEND/NEDEM Canadian Center for Mineral and Energy Technology, Ottawa. (Report 1.16.1a).
- MATOS DIAS, J. M & COSTA, C. V. B. (1971). A região uranífera da Cunha Baixa-Quinta do Bispo. *I Congresso Hispano-Luso-Americano de Geologia Económica*. Madrid/Lisboa, Secção 4: 571-596.
- MATOS DIAS, J. M & COSTA, C. V. B. (1972). A região uranífera da Cunha Baixa-Quinta do Bispo. *Memórias e Notícias Publ. Mus. Lab. Mineral. Geol. Univ. Coimbra*, 73: 26-47.
- MEND - MINE ENVIRONMENT NEUTRAL DRAINAGE (1991). *Acid Rock Drainage Prediction Manual*. MEND Project 1.16.1b, Coastech Research Inc.
- MURCK, B. W.; SKINNER, B. J. & PORTER, S. C. (1996). *Contaminants in the Geologic Environment*. In: Environmental Geology. John Wiley & Sons, Inc., pp. 435-463.
- NEVES, O (2002). *Minas desactivadas e impactos geoquímicos ambientais. O caso da mina de urânio da Cunha Baixa (Viseu)*. Instituto Superior Técnico, Lisboa, 279 pp. (Tese de doutoramento).
- SANTOS OLIVEIRA, J. M & ÁVILA, P. F. (2001). Geoquímica na área envolvente da Mina da Cunha Baixa (Mangualde, no centro de Portugal). *Estudos, Notas e Trabalhos Inst. Geol. Min.*, 43: 25-47.
- SILVEIRA, B.C (2001). Impacte radiológico da exploração de urânio em Portugal. *Geonovas, Rev. Assoc. Portg. Geólogos*, Lisboa, 15: 71-86.
- SILVERMAN, M. P. & LUNDGREN, D. G. (1959). Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *ferrobacillus ferrooxidans*. II. Manometric studies. *J. Bacteriol.*, 78: 326-331.
- SOBEK, A. A.; SCHULLER, W. A.; FREEMAN, J. R. & SMITH, R. M. (1978). *Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils*. EPA-600/2-78-054, Environ. Protection Agency, Washington.
- SRIVASTAVA, R. K. (1977). A comprehensive atomic absorption and spectrophotometric scheme for the determination of major and trace elements in rocks and minerals. *News Jahrb. Miner. Monatsb.*, 9: 425-432.
- SRK - STEFFEN, ROBERTSON, KIRSTEN (1992). *Acid rock drainage from mines: where we are now*. Division Head, Acid Rock Drainage, Internal Draft Paper, Vancouver, Canada, 19 pp.
- STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (1992). Standard methods for the examination of water and wastewater. In: A. E. GREENBERG, L. S. CLESCERI, A. D. EATON, eds., 18 ed. American Public Health Association, American Water Works association, Water Environment Federation, co-publishers.