

## Tipologia e evolución dos materiais de neoformación supergénica detectados na escombreira da Mina de Valdarcas (Vila Nova de Cerveira - N Portugal) - Implicacións Ambientais

### Typology and evolution of the new mineralogy developed at the mine waste dump of Valdarcas (Vila Nova de Cerveira - N Portugal) - Environmental Implications

VALENTE, T. & LEAL GOMES, C.

The abandoned waste dump of Valdarcas tungsten skarn deposit — Vila Nova de Cerveira, N Portugal, represents a key site, appropriate to study the environmental problems related to deactivated sulfide tails.

The tungsten mineralization which occurs in coexistence with metallic sulfide minerals, calcium silicates and carbonates, confers to this deposit special characteristics. The water-mineral interactions at the waste dump surface, leads to the generation of acid mine waters (AMD) with high content of metals and sulfate (ASW), related to the sulfide minerals alteration. Consequently occurs the contamination of the Coura river system.

Simultaneously the alteration of calcium silicates and carbonates produces neutralization reactions, and the development of a new mineralogy - soluble salts, iron crusts and clay minerals. The new paragenesis reflects the occurrence of wet-dry cycles, related to the seasonal variations of rainfall.

These geochemical trends and their role in the process evolution of the waste dump surface to the stabilization are the main subject of this work.

The soluble salts, iron crusts and the clay minerals have different capacities and mechanisms to fixate the chemical potential associated to the AMD/ASW.

The instability of the salt minerals leads only to a temporary fixation of the contaminant elements. On the other hand, the crusts are capable of fixate efficiently these elements, specially the iron oxides, furthermore, they isolate the reactive minerals from the weathering agents. Consequently they limit the aquatic contamination, the dispersion area of the environmental impact and contribute to the chemical stabilization of the waste dump.

VALENTE, T. (Bolsreira FCT, Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho, Gualtar, 4719 Braga Codex).

LEAL GOMES, C. (Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho, Gualtar, 4719 Braga Codex).

## INTRODUÇÃO

A indústria extractiva desencadeia problemas ambientais específicos que são determinados pelas características dos sistemas naturais intervencionados, e pelos atributos técnicos dos empreendimentos mineiros.

Os desequilíbrios físicos, químicos e bióticos adquirem magnitudes consideráveis, quando o desmonte e separação de minérios incidem sobre materiais com potencial poluente. É o caso das paragénese com sulfuretos metálicos.

Na região do Minho e particularmente no concelho de Vila Nova de Cerveira, a Norte da Serra de Arga está localizado um depósito de tungsténio em rochas calcossilicatadas, no qual ocorrem sulfuretos maciços de vários metais. A unidade extractiva mais importante era a mina de Valdarcas (Fig 1).

Nesta mina, cuja lavra mineira se suspendeu em meados dos anos 80, existem volumosas escombrelas em que os triturados estéreis acumulados, têm elevada per-

centagem de sulfuretos, em desequilíbrio perante as condições de alteração meteórica actual. A reactividade dos sulfuretos origina um foco de impacte ambiental que ainda se manifesta, afectando principalmente o sistema fluvial do Rio Coura, para onde escorrem os efluentes mineiros. Define-se assim um sistema natural em desequilíbrio perante as manifestações da actividade extractiva, o qual pode ser descrito a partir de três unidades fundamentais: depósito primário (particularmente as paragénese primárias sujeitas a desmonte e beneficiação), escombrela (com triturados finos) e Rio Coura. As peculiaridades paragenéticas dos minérios explorados, em que massas sulfuretadas coexistem com associações ricas em carbonatos e silicatos, e a elevada pluviosidade própria do clima local, fazem com que a escombrela seja um local chave para a compreensão dos fenómenos de evolução reaccional supergénica de triturados estéreis ricos em sulfuretos.

A alteração dos sulfuretos em escombrela gera escorrências ácidas – AMD

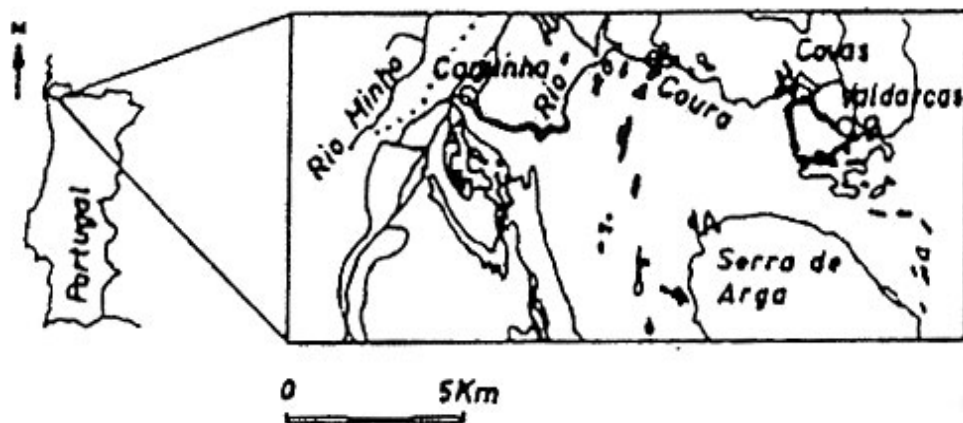


Fig. 1. Localização da área em estudo.

(“*Acid Mine Drainage*”) de águas ácidas sulfatadas – *ASW* (“*Acid Sulphate Waters*”). Na drenagem da escombreira e pela evolução reaccional dos triturados, condicionada pelos ritmos climáticos sazonais, desenvolvem-se neoformações mineralógicas fraccionadas em diferentes tipos de materiais, como sejam os sais solúveis, couraças ferralíticas e argilas (VALENTE *et al.*, 1997a), com distintas capacidades de fixação de elementos.

As principais causas de evolução da escombreira após abandono da lavra mineira podem agrupar-se em antrópicas e naturais.

Nas primeiras incluem-se as condições de rejeição, armazenamento e manipulação dos estéreis – acumulação por despejo livre sem consideração de critérios geotécnicos relevantes, no que respeita à capacidade de retenção física dos detritos. Nas segundas consideram-se os desequilíbrios e subsequentes reacções, em que intervêm os minerais primários, após instabilização em condições termodinâmicas típicas de ambiente supergénico, superficial.

A cadeia de interacções que ocorrem no sistema, depósito primário – escombreira – Rio Coura, culmina neste último, com a afluência da drenagem ácida.

Para compreender de forma integrada as várias transformações observadas, seleccionaram-se como objectos primordiais de estudo, as neoformações mineralógicas e as *AMD/ASW*. A sua caracterização revelou importantes indicadores, no que respeita ao papel desempenhado pelas neoformações na definição de uma tendência para a estabilização do sistema.

## METODOLOGIAS DE TRABALHO

Numa primeira fase de caracterização geral do sistema as opções metodológicas e as respectivas técnicas de suporte foram dirigidas ao estudo das neoformações mineralógicas, e à análise descritiva e interpretativa das *AMD/ASW* e da contaminação do sistema fluvial do Rio Coura.

### Estudo das neoformações mineralógicas

As etapas principais do estudo foram as seguintes:

—Identificação mineralógica e caracterização composicional de associações paragenéticas supergénicas.

—Interpretação da génese e evolução – condições de equilíbrio e identificação de microambientes de precipitação.

—Avaliação da sua capacidade de limitação da reactividade potencial dos estéreis - controlo da composição das *AMD*.

—Estudo do carácter expedito e eficácia das opções metodológicas, quando se equaciona a implementação de técnicas expeditas que permitam conhecer o papel desempenhado pelas neoformações na limitação dos halos de dispersão dos metais.

O estudo da fracção mineralógica salina (sais solúveis) desenvolveu-se em dois níveis distintos:

—sais naturais identificados no sistema;

—sais resultantes de experiências laboratoriais de salinização (obtenção de precipitado a partir de efluente filtrado) (VALENTE, 1996). Nas duas situações

recorreu-se à microscopia electrónica de varrimento (MEV) e à difracção de raios X (DRX).

A obtenção de imagens em electrões secundários (ES – MEV) permitiu a determinação da morfologia dos cristais e dos hábitos e configurações dos agregados mono e poliminerálicos. A microanálise de Raios X (MEV), combinada com a DRX, contribuiu para a identificação dos minerais e para a caracterização composicional das associações (VALENTE *et al.*, 1997b).

Quanto às couraças ferralíticas efectuou-se um estudo petrológico em microscopia óptica (luz transmitida – MOT e reflectida – MOR) e em MEV – análise de superfície polida e de fragmentos (VALENTE *et al.*, 1997a).

A identificação dos minerais de argila foi efectuada por DRX em lâminas orientadas, com aplicação de tratamentos térmicos e químicos, como os testes com etilenoglicol e glicerol.

### **Estudo das AMD e da contaminação do Rio Coura**

A caracterização das AMD e da contaminação do Rio Coura baseou-se na realização periódica de campanhas de amostragem. Os métodos analíticos aplicados à determinação dos parâmetros físico-químicos, são na generalidade os indicados no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1985).

Parâmetros expeditos como o pH, condutividade, temperatura e potencial de oxidação-redução (Eh) foram medidos *in situ*, com medidores digitais portáteis.

## **DEPOSITO PRIMARIO**

As características, estruturais e paragenéticas do depósito de Valdearcas estão descritas em BAYER (1968), CONDE *et al.* (1971) e COELHO (1993).

A actividade extractiva incidiu sobre minérios tungstíferos em níveis de skarn, com massas de sulfuretos, num depósito cuja génese é considerada essencialmente de tipo metassomático.

A mineralização scheelítico-volframítica encontra-se associada a uma paragénesis complexa e diversificada. As fácies litológicas predominantes são calcossilicatadas, existindo abundantes sulfuretos com volframite. É a coexistência de minerais de natureza química antagónica —sulfuretos e minerais típicos da composição do skarn— que torna peculiar o comportamento desta paragénesis no ambiente superficial da escombreira. A alterabilidade das associações sulfuretada e calcossilicatada determina o estabelecimento de condições de equilíbrio particulares. Resulta daqui a tendência de evolução geoquímica principal, dirigida no sentido do aparecimento de neoformações mineralógicas supergénicas.

### **Associação sulfuretada**

Do espectro de minerais que compõem esta associação mineralógica destacam-se pela abundância e reactividade a pirrotite, pirite, arsenopirite e marcassite. O estudo petrológico de amostras do depósito primário revelou várias evidências de alterabilidade, com expressão macroscópica e microscópica já nas frentes de desmonte. A capacidade de reequilíbrio desta associação

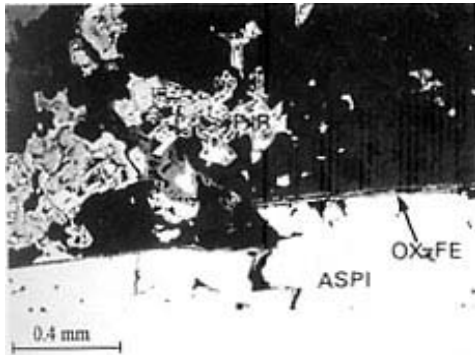


Fig.2. Imagem MOR - LR Nicóis I I. Orla de revestimento de óxido-hidróxido de ferro (OX-FE) na arsenopirite (ASPI). Relíquias de pirrotite (PIR).

em condições supergénicas, traduz-se pelo aparecimento de óxidos - hidróxidos de ferro. A Fig. 2 ilustra alguns aspectos texturais típicos da presença de minerais secundários, controlada por fracturas, espaços intergranulares ou formando orlas de reacção e/ou pátinas de revestimento.

A pirrotite revela-se o mineral mais reactivo da associação. A sua capacidade de reequilíbrio, associada a uma rápida perda de ferro em ambientes de oxidação (CRAIG *et al.*, 1991), possibilita por vezes a formação de termos sucessivamente mais ricos em enxofre. A lixiviação preferencial do ferro, também observável na pirite expressa-se numa zonalidade composicional como a que é exemplificada na Fig. 3.

### Associação calcoossilicatada

Nesta associação incluem-se os silicatos característicos do skarn, como a vesuvianite, actinolite-tremolite, grossulária e diópsido. Consideram-se também neste quadro paragenético, a apatite e os minerais de natureza carbonata, como a calcite.

A alterabilidade dos silicatos é condicionada pela extensão das reacções de hidrólise, pelo que de um modo geral reflecte a hierarquização estabelecida pelas séries de Goldish.

A calcite apresenta-se fortemente reactiva, observando-se por vezes a formação de agregados cristalinos de calcite secundária.

### Avaliação do potencial de neutralização

A alterabilidade reflecte a estabilidade das paragéneses primárias em superfície, pelo que depende das condições termodinâmicas próprias da génese primária inicial.

Na Fig. 4 apresenta-se um ordenamento qualitativo da alterabilidade de um conjunto de minerais parageneticamente significativos da associação mineralógica de Valdearcas (VALENTE *et al.*, 1997a).

A neutralização da acidez gerada pela alteração dos sulfuretos, é desencadeada pelo potencial químico atribuível às associações carbonatada e silicatada, e portan-

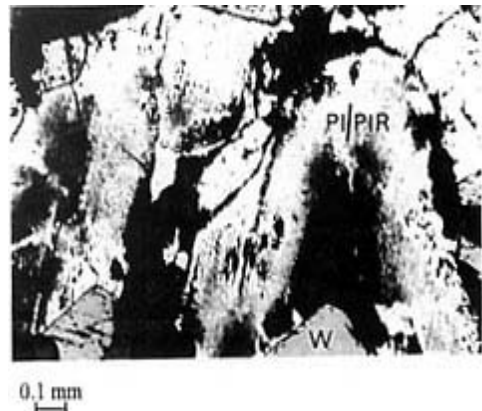


Fig. 3-1 Imagem MOR - LR Nicóis II. Alteração zonada dos sulfuretos pirite ou pirrotite (PI/PIR). W - Volframite.

		Ordem de Alterabilidade						
		1	2	3	4	5	6	7
Índice de Abundância	0							
	0.5		W FB SC	SI				
	1		EP DI VO	GR		LO		MC
	2		A-T VE FK		CA			
	3	QZ	AP	AB		ASPI		
	4					PI		
5							PIR	

Fig. 4. Alterabilidade (máxima-7; mínima -0) e índice de abundancia relativa (abundante - 5; ausente - 0), para o espectro de minerais parageneticamente mais significativo, da associação mineralógica de Valdearcas.

Legenda: AB - Albite; AP - Apatite; ASPI - Arsenopirite; A - T Actinolite -tremolite; CA- Calcite; DI - Diópsido; EP - Epidoto; FB - Ferberite; FK - Feldespato K; GR - Grossulária; LO - Lollingite; MC - Marcassite; PI - Pirite; PIR - Pirrotite; QZ - Quartzzo; SC - Scheelite; SI - Siderite; VE - Vesuvianite; VO - Volastonite; W - Wolframite.

to resulta do antagonismo químico que caracteriza a paragênese. Este mecanismo embora não seja suficiente para anular a alterabilidade/reactividade, contribui para a limitação da drenagem ácida e para o desenvolvimento de neoformações.

## NEOFORMAÇÕES MINERALÓGICAS SUPERGENICAS

A alternância de ciclos de lixiviação-dessecação combinada com a neutralização da acidez, promovida pela solubilização de carbonatos e outros constituintes do skarn,

conduzem ao desenvolvimento de microambientes geoquímicos diferenciados, e por vezes espacialmente circunscritos. Estes são propícios ao estabelecimento dos fenómenos fraccionados de salinização, ferruginização, crustificação e argilização, dos quais resultam os sais solúveis e precipitados ocres, as couraças ferralíticas, e as argilas, respectivamente. Dá-se especial destaque neste trabalho aos sais solúveis e precipitados ocres de drenagem ácida e às couraças ferralíticas.

### Estudo da fracção salina solúvel e dos precipitados ocres

Na superfície da escombreira e na confluência das AMD/ASW identificou-se um espectro variado de espécies, dominado pela presença dos sulfatos (Tabela I).

O gesso e a rozenite são dois dos sais mais frequentes, individualizáveis e com maior cristalinidade, como se expressa nos difractogramas da Fig. 5. De um modo geral os sulfatos ocorrem em eflorescências de cor variável, com aspecto pulverulento.

Frequentemente os difractogramas revelam espécies pouco evoluídas ou metaestáveis, de baixa cristalinidade como os óxidos-hidróxidos de ferro (Fig. 6). Estes materiais apresentam-se em massas de aspecto ferruginoso, observando-se diferentes tonalidades típicas dos ocres de ferro.

Na Fig. 7-a podem observar-se as características morfológicas dos sais solúveis mais abundantes. Nos períodos de forte dessecação ocorrem dispersos sobre eflorescências de gesso e rozenite, monocristais isolados de enxofre (Fig. 7-b). Macroscopicamente e no seu conjunto sur-

TABELA I. Composição mineralógica dos precipitados —minerais identificados no sistema escombreira— meio aquático.

Espécie	Fórmula química ideal	Catião dominante	Classe
Rozenite	$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^{2+}$	Sulfatos Hidratados
Melanterite	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^{2+}$	
Gesso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}^{2+}$	
Alunogénio	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}^{3+}$	
Metaalunogénio	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}^{3+}$	
Khademite	$\text{Al}(\text{SO}_4)\text{F} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}^{3+}$	
Tamarugite	$\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}^+, \text{Al}^{3+}$	
Calcite	$\text{CaCO}_3$	$\text{Ca}^{2+}$	Carbonato
Jarosite	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	$\text{K}^+, \text{Fe}^{3+}$	Óxidos-Hidróxidos
Schwertmannite	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	$\text{Fe}^{3+}$	
Ferrihidrite	$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^{3+}$	
Goethite	$\text{FeOOH}$	$\text{Fe}^{3+}$	
Enxofre	S	-	Elemento nativo

gem como uma dispersão pulverulenta fina de cor amarela.

### Condições de equilíbrio e microambientes de deposição

Nos meses de verão, quando a evaporação é intensa, a proliferação salina é ubíqua, podendo constituir coberturas de vários milímetros de espessura (VALENTE et al., 1997b). O agregado radiado de gesso da Fig.7-a, constitui um aspecto típico de algumas eflorescências mais compactas e espessas, correspondentes a períodos mais longos em que se mantêm as condições de deposição.

Os monocristais de enxofre (Fig. 7-b) são de ocorrência rara e correspondem provavelmente à deposição em períodos de forte dessecação (VALENTE et al., 1997b).

A cristalinidade dos óxidos-hidróxidos de ferro está dependente das condições do ambiente de formação. O pH da solução

lixiviante, a ocorrência de mediação bacteriana na oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  e a presença de outras espécies (Al, Si,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), tal como sugere HERBERT (1997), influenciam directamente a taxa de nucleação e o crescimento cristalino.

Os difractogramas da Fig. 6 são típicos de materiais efémeros pouco evoluídos, cuja persistência está sujeita a uma solubilização intermitente, dependente de ciclos sazonais de humidificação.

Como extremos de solubilidade dos diferentes materiais identificados referem-se a goethite (preferencialmente em condições de lixiviação), e os sulfatos resultantes da sobressaturação das soluções lixiviantes (preferencialmente em condições de dessecação).

Na tabela II apresenta-se a distribuição cartográfica das paragénese precipitadas desde a superfície da escombreira até à confluência das AMD/ASW no Rio Coura.

A diferenciação paragenética, com expressão cartográfica deve estar relaciona-

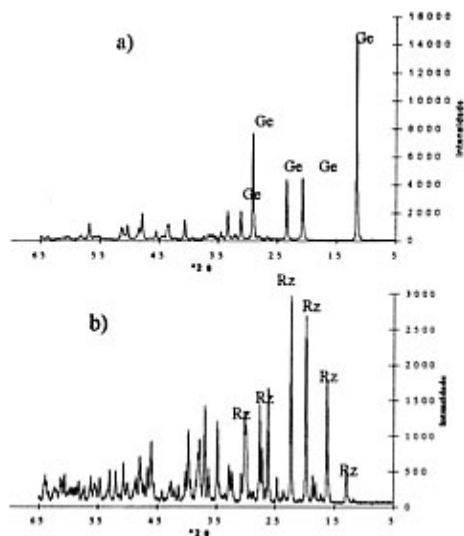


Fig. 5. Diffractogramas correspondientes aos sais solúveis minerais: a) Gresso (Ge); b) Rozenite (Rz).

da com o estabelecimento de microambientes específicos, determináveis em relação com o pH (ERNEST et al., 1965; MONTOROI, 1995; BIGHAM et al., 1996).

Os sulfatos formam-se em ambientes especialmente ácidos, com um escalonamento dos equilíbrios, condicionados pela solubilidade.

Os óxidos-hidróxidos de ferro reflec-

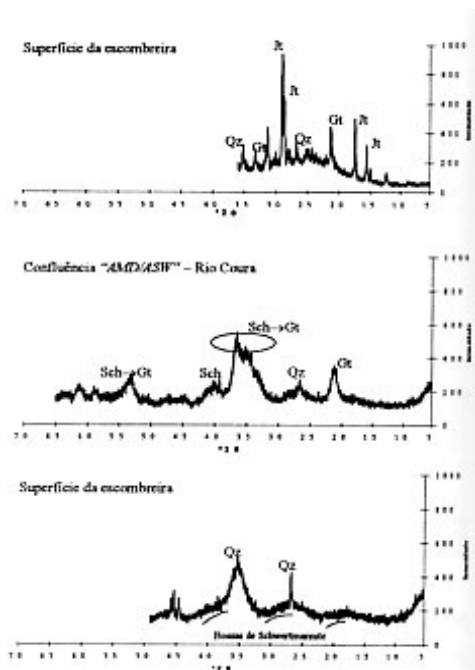


Fig. 6. Diffractogramas correspondientes a materiais com estados de cristalinidade variável, identificados na superfície da escombreira e na confluência das AMD/ASW com o Rio Coura. Gt: Goethite; Jt: Jarosite; Sch: Schwertmannite; Qtz: Quartzo.

tem a neutralização da acidez das AMD/ASW, pelo que ocorrem na escombreira e/ou em locais dominados por condições de lixiviação. Na confluência com o

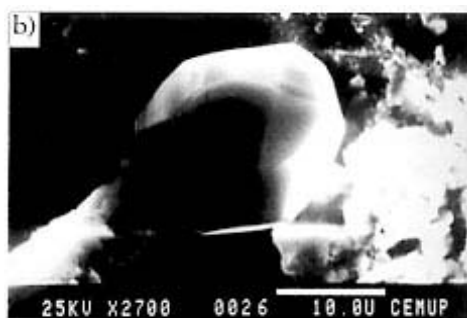


Fig. 7. Agregados e hábitos cristalinos próprios de diferentes condições de deposição. Imagens de MEV (ES). a) Gesso; b) Enxofre nativo sobre gesso+rozenite.



Rio Coura a sua presença é controlada pelo efeito de diluição associado à mistura das AMD/ASW com a água não contaminada.

Quando os períodos de dissolução coincidem com fortes precipitações durante meses de estio, pode ocorrer aumento significativo da acidez e da concentração metálica na drenagem.

A realização de ensaios laboratoriais de salinização realçou a natureza electrolítica dos processos de deposição/solubilização em presença das AMD/ASW, a qual tinha sido detectada no sistema natural.

O resíduo seco obtido por precipitação laboratorial apresenta uma distribuição estratificada, com formação tardia de sulfatos de ferro e de gesso, bem desenvolvidos. Nas cápsulas de evaporação detectam-se vários fenómenos de estruturação morfológica das neofomações, que tinha sido observada na escombreira. Nomeadamente os que se relacionam com a dessecação, salinização e ferruginização.

A evolução do precipitado simulada em laboratório revela a susceptibilidade e ritmos de estabilidade das espécies salinas,

quando sujeitas às variações impostas pelas condições ambientais de dessecação e humidificação, características do sistema natural.

### Coureaças ferralíticas

A crustificação que se desenvolve no ambiente intensamente ferruginoso da escombreira culmina na formação de coureaças ferralíticas. Estas são aqui entendidas como massas de agregados mais ou menos consolidados, desenvolvidas pela acção aglutinante de um ocre sobre os triturados estéreis e seus produtos de alteração (VALENTE et al., 1997a). Não têm portanto qualquer relação com o termo, ferralite, reservado à designação de agregados ricos em ferro próprios de uma pedogénese tropical com forte lixiviação de sílica.

O cimento assegura em simultâneo a crustificação e o isolamento dos minerais reactivos, e incorpora constituintes essencialmente alóctones.

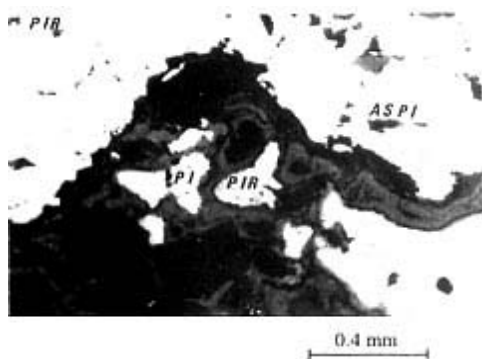
Na caracterização das coureaças conside-

**TABELA II.** Associações paragenéticas possíveis na escombreira e na confluência do efluente com o rio Coura. A seta indica posições de escorrência progressivamente afastadas da superfície superior da escombreira

<i>Associações paragenéticas na escombreira e no sistema fluvial</i>		pH
Superfície da Escombreira	1 - Jarosite + Goethite + Ferrihidrite 2 - Schwertmannite + Argilas	3 - 4
Limite Lateral da Escombreira	3 - Alunogénio + Meta-alunogénio + Khademite + Gesso 4 - Rozenite + Enxofre nativo + Gesso	<3
Escorrência Lateral	5 - Rozenite + Gesso 6 - Tamarugite + Melanterite ± Gesso	<3
Confluência no Rio Coura	7 - Jarosite + Goethite 8 - Goethite + Schwertmannite	>3

TABELA III. Constituição das coureças ferrálticas.

Fracção	Composição	Características
Ortoquímica	Minerais neoformados	Cimento e minerais de baixa cristalinidade
Aloquímica	Minerais primários	Fracção detrítica herdada – resistatos
Alo-ortoquímica	Minerais primários	Fracção detrítica alterada – sulfuretos



a) Imagen MOR - LR Nicóis



b) Imagen MEV - ES

Fig. 8. Aspectos textuais característicos das coureças ferrálticas. a) Grãos de sulfureto isolados pelo óxido de neoformação - goethite. PI: pirite; PIR: pirrotite; ASPI: arsenopitite; OX: óxido-hidróxido de ferro. b) Crescimento irradiante de sais de gesso ao longo da fracturas - fenómeno de ascensão capilar em fenda de retracção, seguido de evaporação na superfície. GE: Gesso, SFe: sulfato de ferro.

ram-se três fracções geneticamente distintas, descritas na tabela III.

Do ponto de vista macroscópico distinguem-se pela cor, compactação, porosidade, dureza, natureza e textura do cimento, granularidade e mineralogia da fracção aloquímica.

#### Caracterização textural e composicional

A caracterização textural e composicional das coureças faz apelo à identificação e distribuição espacial dos constituintes (residuais, lixiviados, remobilizados e fixa-

dos) e ao seu posicionamento em minerais primários e/ou supergénicos.

As Figs. 8 – a,b, mostram algumas texturas características das couraças, as quais permitem interpretações de carácter genético.

A variabilidade composicional reflecte a complexidade das paragénese primárias do depósito. Todos os minerais das paragénese primárias podem integrar a fracção detrítica, e surgir aglomerados por crustificação. Verifica-se que as couraças mais fortemente consolidadas apresentam maior conteúdo de sulfuretos na fracção detrítica (aloquímica).

Por outro lado, a eficácia isolante das películas iniciais, geradas no processo de crustificação, é demonstrada pelo estado de preservação em que ocorrem muitos minerais reactivos, em especial os sulfuretos.

A fracção cimento - fracção ortoquímica de neoformação em escombros - apresenta os seguintes constituintes essenciais (VALENTE et al., 1997a):

—Óxidos de ferro – predominantemente goethite e hidróxidos de baixa cristalinidade.

—Argilas – com uma porção significativa de fracção caulínico-esmectítica.

—Sais – sulfatos de ferro > gesso > calcite.

—Enxofre nativo – raro, intercrescido ou depositado sobre a superfície de crustificação.

—Sílica coloidal – rara, preenchendo fracturas (herdadas e/ou resultantes de fragmentação) e espaços intergranulares.

Tratando-se de constituintes relativamente insolúveis em condições de superfí-

cie, os óxidos, em especial a goethite, agregam de forma eficaz os clastos de natureza primária e supergénica. Possuem ainda elevada capacidade de fixação de elementos, quer num estado de adsorção superficial (fixação transitória), quer incorporando a sua estrutura cristalina (fixação definitiva).

## CONTAMINAÇÃO DO SISTEMA FLUVIAL DO RIO COURA

Embora se inventariem vários focos de impacte ambiental, relacionados com a utilização do domínio público hídrico no troço do Rio Coura que está em estudo (Fig. 9), a afluência das AMD/ASW representa a principal contribuição em termos de elementos químicos depreciadores da qualidade da água.

### Caracterização das AMD/ASW

A caracterização das águas e efluentes é apoiada pela representação gráfica do comportamento dos parâmetros considerados mais relevantes para a avaliação do potencial poluente, quando se considera uma situação de drenagem mineira, ácida (AMD). (Figs. 10 e 11).

Na Fig. 10 é possível verificar que a influência dos ciclos sazonais de dessecação e lixiviação é evidenciada pelas variações de pH observadas entre os meses de Agosto 95 e Março 96.

A maior acidez detectada no mês de Agosto poderá estar a reflectir as seguintes condições ambientais:

- condições de escoamento, mais reduzido, verificando-se conseqüentemente menor capacidade de diluição natural;
- evaporação intensa típica de verão,

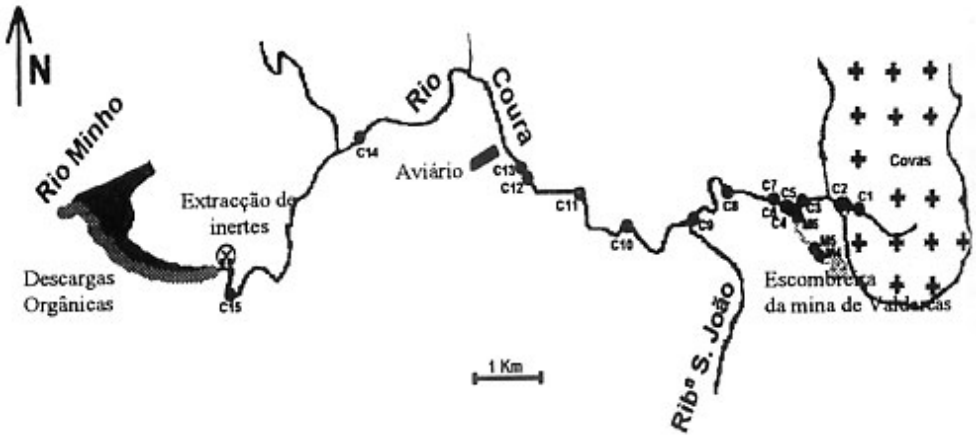


Fig. 9. Principais focos de impacte ambiental localizados no troço do rio em estudo e locais de amostragem considerados.

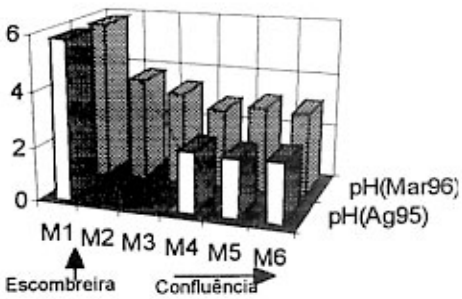


Fig. 10. Comparação dos valores del pH do efluente nos meses de Agosto de 1995 e Março de 1996.

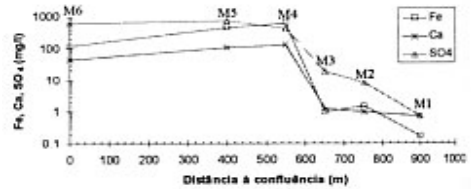


Fig. 11. Variação espacial da concentração de Fe, Ca, e  $SO_4$  no efluente (amostragem realizada em Março 1996).

com consequente aumento da concentração iónica das soluções lixiviantes;

—dissolução da fracção salina promovida pelas primeiras chuvas de verão, ocorridas na semana de amostragem, com consequente mobilização da carga iónica antes retida nos sais, para o sistema de escorrência, caracterizado por baixos valores de caudal.

Para além deste aspecto, a intensa dessecação de verão poderá ter provocado a esfoliação das camadas de óxido de ferro que revestem as superfícies de escorrência. Os sulfuretos antes isolados ficam assim expostos. As primeiras chuvas, ao promoverem as reacções de interacção água-mineral, provocam a mobilização de

catiões e ião sulfato, com reflexo na diminuição do pH.

Na Fig. 11, relativa à variação do cálcio, ferro e sulfato, parece também reflectir as condições atmosféricas ocorrentes no período de amostragem – intensa lixiviação. A ligeira diminuição da concentração de ferro, detectada entre o segundo e o terceiro local de amostragem, deverá estar relacionada com mecanismos de remoção catiónica, associados às neoformações do tipo, couraça ferralítica. A intensa lixiviação limitou a formação de sais solúveis, pelo que se justifica a dificuldade de retenção dos iões sulfato e mesmo de cálcio, sob a forma de sulfatos de ferro e gesso. O ferro está fixado essencialmente como goethite.

As concentrações mais elevadas detectadas a jusante de M2, podem relacionar-se com o arrastamento de estéreis reactivos a partir da escombreira fortemente instabilizada do ponto de vista físico, por ravinamentos decorrentes de escorrências torrenciais em períodos de intempérie.

### **Alcance da progressão das AMD/ASW no Rio Coura**

As Figs. 12 e 13 descrevem a variação espacial da contaminação no troço do rio que está em estudo. A diminuição da qualidade da água a partir da confluência expressa-se pela diminuição do pH, e expressa-se por um aumento brusco de concentração na generalidade dos parâmetros composicionais.

A confluência, representada pelos locais de amostragem C4, C5 e C6, revela-se uma zona especialmente conturba-

da no que respeita à localização espacial dos microambientes de mistura, lixiviação e precipitação. Aqui ocorre um conjunto diversificado de fenómenos, ordenados pelas variações de pH e Eh, por sua vez promovidas pelo efeito de mistura do efluente mineiro com a água do rio.

As reacções de neutralização e consequentemente a precipitação de óxidos-hidróxidos de ferro, determina a intensa cromatização ocre aqui verificada. A disponibilidade de partículas coloidais, sobretudo de hidróxidos de ferro, com elevada capacidade de adsorção superficial, sugerem a ocorrência de fenómenos de distribuição de elementos entre as fracções suspensa e solúvel. Estas reacções poderão ser significativas no caso do elemento arsénio, mobilizado a partir da alteração da arsenopirite, de importância considerável como elemento poluente, e que não se detectou retido em escombreira nas neoformações, conforme sugerem SMITH et al. (1994) e SALOMONS (1995).

Após a confluência, o comportamento dos parâmetros representados revela progressivamente o efeito de diluição natural. O halo de dispersão da contaminação mantém-se mesmo após a afluência da Ribeira de S. João, que pelo seu elevado caudal, representa um importante potencial de diluição.

A observância de valores de qualidade da água próximos das características de fundo (não anómalos), só ocorre cerca de 7,5 Km a jusante da confluência. A cromatização ocre do leito do Rio Coura embora diminua mantém-se perceptível até próximo da foz.

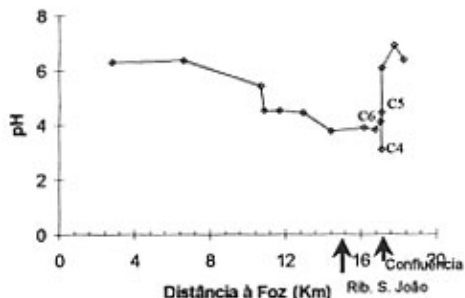


Fig. 12. Variação do pH no troço do Rio Coura em estudo (amostragem realizada em Março de 1996).

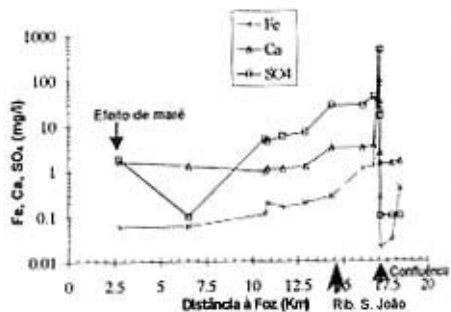


Fig. 13. Variação da concentração de Fe, Ca e SO<sub>4</sub> no troço do Rio Coura em estudo (amostragem realizada em Março de 1996).

**CONCLUSÕES – Constituintes e pólos de evolução do sistema**

A complexidade de interações que ocorrem na escombreira, impostas em primeiro lugar pela paragénese primária do jazigo, tornam relevante que o estudo do sistema seja inicialmente dirigido às vertentes: alteração em escombreira - neofomações mineralógicas e génese de AMD/ASW – e contaminação do sistema fluvial do Rio Coura.

A alternância de ciclos sazonais de humedificação/dessecação influencia directamente os mecanismos de alteração, com reflexo na natureza da mineralogia neoformada.

Os minerais e agregados de neofomação que a seguir se discriminam nas suas fracções principais, desempenham com eficácia distinta, o papel de fixadores de elementos contaminantes do sistema fluvial:

—Sais solúveis - funcionam como indicadores da capacidade poluente das reacções em escombro. Através de DRX, associações salinas complexas com consti-

tuintes de elevada cristalinidade, sugerem períodos de forte retenção de poluentes (condições de dessecação), e consequentemente, limitação dos halos de dispersão dos metais.

—Couraças ferralíticas – representam um mecanismo eficaz de fixação in situ, devido à estabilidade dos minerais de neofomação que asseguram a crustificação, sobretudo os óxidos.

—Argilas – de natureza essencialmente caulínico-smectítica, a sua estabilidade sugere um papel importante na fixação de elementos, não só por integração de cátions como o ferro na rede cristalina, mas tam-

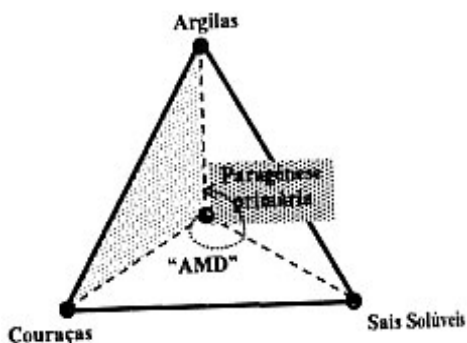


Fig. 14. Modelo esquemático das interações no sistema, escombreira-meio aquático.

bém por adsorção superficial de catiões diversos.

Na Fig. 14 apresenta-se um modelo simplificado das várias interacções observadas (VALENTE et al., 1997a). Nesta simplificação a capacidade evolutiva do sistema é reduzida a uma representação tetraédrica. Os quatro pólos do sistema organizam-se numa configuração dicotómica entre: paragénese primária (reactiva – vértice oposto)/neofomações mineralógicas supergénicas (estabilizadoras – triângulo frontal).

As transformações associadas às AMD/ASW são determinadas pelo pólo paragénese primária. A composição das soluções evolui, no interior do tetraedro, ao ritmo dos ciclos climáticos, no sentido das neofomações – couraças – argilas – sais.

Embora a generalidade das neofomações tenha capacidade limitadora do impacte ambiental, o equilíbrio final e a dissipação da reactividade da escombreira, ocorre quando os materiais acumulados, evoluem para as proximidades do pólo, couraças.

**BIBLIOGRAFIA**

- BAYER, H. (1968). Lagerstättenskundlich – Petrographische Untersuchungen der Wolframvorkommen von Valdarças bei Covas, Distrikt V. Castelo, NWP Portugal, und Ihrer Nebengesteine, Dissert. Tese de doutoramento, Techn. Hochschule Aachen, Essen., 229p.
- BIGHAM, J. M., SCHWERTMANN, U., TRAINA, S. J., WINLAND, R. L., WOLF, M. (1996). Schwertmannite and chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica Acta*, Vol. 60, nº12, pp.2111-2121.
- CRAIG, J., VAUGHAN, D. J. (1991). Compositional and textural variations of the major iron and base-metal sulphide minerals, in *Metallurgy*, ed. I.O.M.A- Sulphide Deposits – their origin and processing.
- COELHO, J. (1993). Os “Skarns” cálcicos pós-magmáticos, mineralizados em scheelite, do distrito mineiro de Covas, V. N. Cerveira (N Portugal). Tese de doutoramento, Univ. Porto, 328p.
- CONDE, L. N., PEREIRA, V., RIBEIRO, A. e THADEU, D. (1971). Jazigos hipogénicos de estanho e volfrâmio. I CHLAGE, Madrid – Lisboa, Livro Guia da Excursão nº 7, DGGM e Serv. Geol. Portugal. Lisboa, 81p.
- ERNEST, G., EHLERS, E. G., STILES, D. V. (1965). Melanterite – rozenite equilibrium. *American Min.*, nº 50, pp. 1457 – 1464.
- HERBERT, R. B. (1997). Properties of goethite and jarosite precipitated from acidic groundwater, Dalarna, Sweden. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 45, nº 2, pp. 261-273.
- MONTOROI, J. P. (1995). Mise en évidence d’une séquence de précipitation des sels dans les sols sulfatés acides d’une Vallée Aménagée de Basse – Casamance (Sénégal). *C. R. Acad. Sci.*, t. 320, série Iia, pp. 395 – 402.
- SALOMONS, W. (1995). Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 52, pp. 5 – 23.
- SMITH, K. S., PLUMLEE, G. S., FICKLIN, W. H. (1994). Predicting water contamination from metal mines and mining wastes. in *Workshop 2; International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage*, Pittsburg, U.S. Geological Survey.
- VALENTE, T. (1996). Evolução geológica e geoquímica em sistemas actuais desequilibrados por intervenções extractivas. exemplos do Minho (Portugal) – O Couto Mineiro de Valdarças. Tese de mestrado, Univ. do Minho, 202p.
- VALENTE, T., LEAL GOMES, C., GASPARD, O. (1997a). Paragénese e evolução de crustificações ferralíticas na escombreira da Mina de Valdarças – Vila Nova de Cerveira – Norte de Portugal. *Actas da X Semana de Geoquímica /IV Congresso de Geoquímica de Países de Língua Portuguesa*, Braga, Portugal, pp. 541 – 544.
- VALENTE, T., LEAL GOMES, C. (1997b). Caracterização mineralógica dos precipitados de drenagem ácida na escombreira da Mina de Valdarças – Vila Nova de Cerveira – N Portugal. *Actas da X Semana de Geoquímica /IV Congresso de Geoquímica de Países de Língua Portuguesa*, Braga, Portugal, pp.537–540.