



Extracção sequencial em sedimentos e resíduos da antiga mina da Tinoca: geoquímica e mineralogia

Sequential extraction on sediments and residues from Tinoca abandoned mine: Geochemistry and mineralogy

Morais, C.¹; Mirão, J.^{2,3}; Rosado, L.¹; Pinto, A. P.^{1,4}; Lopes, M.E.^{1,5}; Nogueira, P.^{2,6};
Candeias, A.^{1,5}

¹Depto. de Química da Univ. de Évora; ²Depto. de Geociências da Univ. de Évora;
³Centro de Geofísica de Évora; ⁴Instituto de Ciências Agrárias e Mediterrânicas;
⁵Centro de Química de Évora; ⁶Centro de Geologia da Universidade do Porto;

SUMÁRIO

Amostras de resíduos de escombreira e sedimentos da antiga mina de cobre da Tinoca (Alto Alentejo-Portugal), foram submetidas a um esquema de extracção sequencial com o objectivo de estabelecer padrões de distribuição para o cobre (Cu), ferro (Fe), zinco (Zn) e chumbo (Pb) em diferentes fases específicas: óxidos amorfos; óxidos cristalinos; sulfuretos e silicatos. Os resultados da extracção sequencial mostraram que tanto para os resíduos de escombreira como para os sedimentos, Cu e o Fe estão predominantemente concentrados nas fracções associadas a óxidos de ferro amorfos e óxidos de ferro cristalinos. Por sua vez, o Zn ocorre em maior extensão na fracção associada a silicatos. No caso do Pb, o padrão de distribuição entre as fracções geoquímicas é bastante heterogéneo. Análises efectuadas por difracção de raios X mostraram que os resíduos de escombreira bem como os sedimentos são essencialmente constituídos por quartzo, filossilicatos e minerais secundários resultantes da alteração/oxidação de sulfuretos metálicos, nomeadamente, jarosite, goetite e ferrihidrite.

Palavras-chave: Extracção sequencial, difracção de raios X, minas abandonadas, metais..

SUMMARY

Mine wastes and sediments from the ancient copper mine of Tinoca (Alto Alentejo – Portugal) were submitted to a sequential extraction with the objective to establish distribution patterns for copper (Cu), iron (Fe), zinc (Zn) and lead (Pb) in different specific phases: amorphous oxides; crystalline oxides; sulphides and silicates. The results of the sequential extraction showed that Cu and Fe were predominantly concentrated in the fractions: iron amorphous oxides and iron crystalline oxides. However, Zn was specially associated with silicates fraction. For Pb, the distribution pattern among the several geochemistries fractions was very heterogeneous. Analyses made by X-rays (DRXD) showed that tailings waste as well as the sediments are constituted essentially by quartz, phylossilicates and secondary minerals resultants of the alteration/oxidation metallic sulphides, namely, jarosite, goetite and ferrihidrite.

Key-words: Sequential extraction, X-ray diffraction, abandoned mines, metals.

Introdução

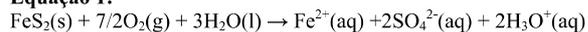
Tal como a maioria das actividades industriais, a actividade mineira é também susceptível de criar alterações no meio ambiente, desde as mais imperceptíveis até às que causam severos impactos sobre o meio circundante.

As minas metalíferas abandonadas constituem nos dias de hoje uma importante fonte de poluição antropogénica, uma vez que as zonas de

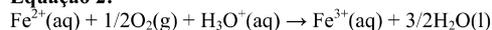
acumulação de desperdícios se encontram, na maioria dos casos, a céu aberto, o que possibilita a contaminação de águas, sedimentos, solos e vegetação, provocada pela dispersão e subsequente acumulação de elementos químicos tóxicos, nomeadamente metais pesados. O impacto ambiental é especialmente intenso quando o minério é essencialmente constituído por sulfuretos. Estes minerais são particularmente instáveis nas

condições prevaletentes na superfície terrestre. A alteração dos sulfuretos processa-se por hidrólise seguida da oxidação do ferro, (equações 1-2), esta contribui para a instabilidade da pirite (equação 3) [1]. Todo o processo pode ser intensificado pela presença de algumas espécies de bactérias do género *Thiobacillus* que, obtêm energia oxidando o ferro ou o enxofre. Do conjunto global destes processos químicos, resulta a produção de um fluido aquoso ácido e rico em alguns elementos poluentes que integram o minério (*e.g.* Cu, Zn, Pb).

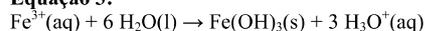
Equação 1:



Equação 2:



Equação 3:



Os metais pesados, quando presentes no solo ou em sedimentos, podem estar associados a diferentes fracções geoquímicas: i) na solução do solo, como iões metálicos livres; ii) na forma de complexos metálicos solúveis orgânicos e/ou inorgânicos; iii) adsorvidos a constituintes inorgânicos do solo, em posições de troca catiónica; iv) precipitados sob a forma de óxidos, hidróxidos e carbonatos; ou v) inseridos na estrutura de silicatos. De modo a isolar e quantificar os metais associados a estas mesmas fracções, são geralmente empregues procedimentos de extracção sequencial. Este método é extremamente útil na medida em que permite, não só estabelecer as associações dos elementos traço com as diferentes fases específicas, como também a caracterização do comportamento químico, nomeadamente no que diz respeito à mobilidade, solubilidade, biodisponibilidade e toxicidade dos elementos no ambiente [2, 3].

Quando adequadamente aplicadas, as extracções sequenciais podem ajudar a entender o complexo ciclo biogeoquímico, fornecendo informação útil para avaliar, a curto e longo prazo, os efeitos da contaminação. Esta técnica tem sido crescentemente aplicada em resíduos mineiros, com o objectivo de estudar o processo de oxidação de sulfuretos e a retenção de elementos mobilizados por fases secundárias, através de processos de precipitação e adsorção [4].

Enquadramento geológico

A antiga Mina da Tinoca localiza-se na folha 33-C (Campo Maior) da carta geológica de Portugal à escala 1:50000. A exploração terá incidido principalmente num chapéu de ferro explorado pelos seus teores em Cu. A exploração fez-se quer a céu aberto quer em galerias ocorrendo a mineralização sob a forma de calcopirite em pequenas massas ou disseminada.

Com o fim da exploração, a escombreira ficou como principal testemunho do material explorado e dos trabalhos realizados. Recentemente a

escombreira foi parcialmente reabilitada, sendo selada com uma geomembrana, sobre a qual foi efectuado um repovoamento vegetal.

Material e Métodos

A amostragem incidiu sobre: i) resíduos de escombreira; ii) sedimentos consolidados e não consolidados, de uma linha de água que corta a área afectada pela exploração e iii) solos envolventes.

As amostras de solo e resíduos de escombreira foram secas numa estufa a 50°C por um período mínimo de 72h, até peso constante. Depois de secas, foram trituradas num almofariz e em seguida, peneiradas numa torre de crivagem, com peneiros em inox de diferentes granulometrias: 4.0; 2.0; 1.4; 1.0.5 e 0.125 mm.

Em seguida as amostras foram submetidas a um esquema de extracção sequencial [5,6]. Este procedimento compreendeu seis etapas distintas, tendo sido baseado em diferentes procedimentos de extracção sequencial já existentes. No entanto, iremos apenas analisar neste trabalho as fracções associadas a: i) óxidos amorfos; ii) óxidos cristalinos; iii) sulfuretos e iv) silicatos.

Um dos inconvenientes desta técnica é a incompleta selectividade dos extractantes, apesar destes últimos serem escolhidos de modo a minimizar a solubilização de outras fracções. Outra dificuldade adicional surge na reabsorção e redistribuição do metal durante o processo de extracção, o que significa que, um elemento libertado através de um extractante se possa associar com outros componentes minerais não dissolvidos ou gerados durante o processo.

Neste trabalho, iremos apresentar de forma integrada os resultados do processo de extracção selectiva e da difracção de raios-X das fracções descritas anteriormente.

As análises dos teores em Cu, Fe, Pb e Zn, nas diferentes amostras, foram realizadas por Espectrometria de absorção atómica com chama (Perkin Elmer 3100). Com vista à caracterização mineralógica e avaliação do processo de extracção sequencial, foram efectuadas para algumas amostras de resíduos de escombreira (*e.g.* R2) e de sedimentos (*e.g.* SD12) análises de difracção de raios-X diferencial (DRXD), em diferentes fracções. Esta análise tem como objectivo determinar as espécies minerais primárias e secundárias que compõem cada fracção, o seu comportamento perante cada extractante e a selectividade do processo de extracção sequencial.

Resultados e discussão

Nos resíduos de escombreira (figura 1), a fase dominante é o quartzo, sendo seguido pelos filossilicatos, ilite e caolinite. Particularmente relevante, é a abundância de jarosite, um mineral secundário que se forma em climas áridos a partir de minerais primários do grupo dos sulfuretos. É ainda possível observar a presença de goethite e clorite.

A análise por DRXD nas várias fracções revela que, na fracção associada a óxidos de ferro amorfos ocorre uma elevada diminuição ou mesmo desaparecimento dos picos correspondentes à ilite e clorite, indicando que a extracção provoca destruição e/ou modificação estrutural destes minerais. Particularmente relevante, é a elevada diminuição do pico correspondente à jarosite, revelando que este mineral é atacado na extracção de óxidos amorfos.

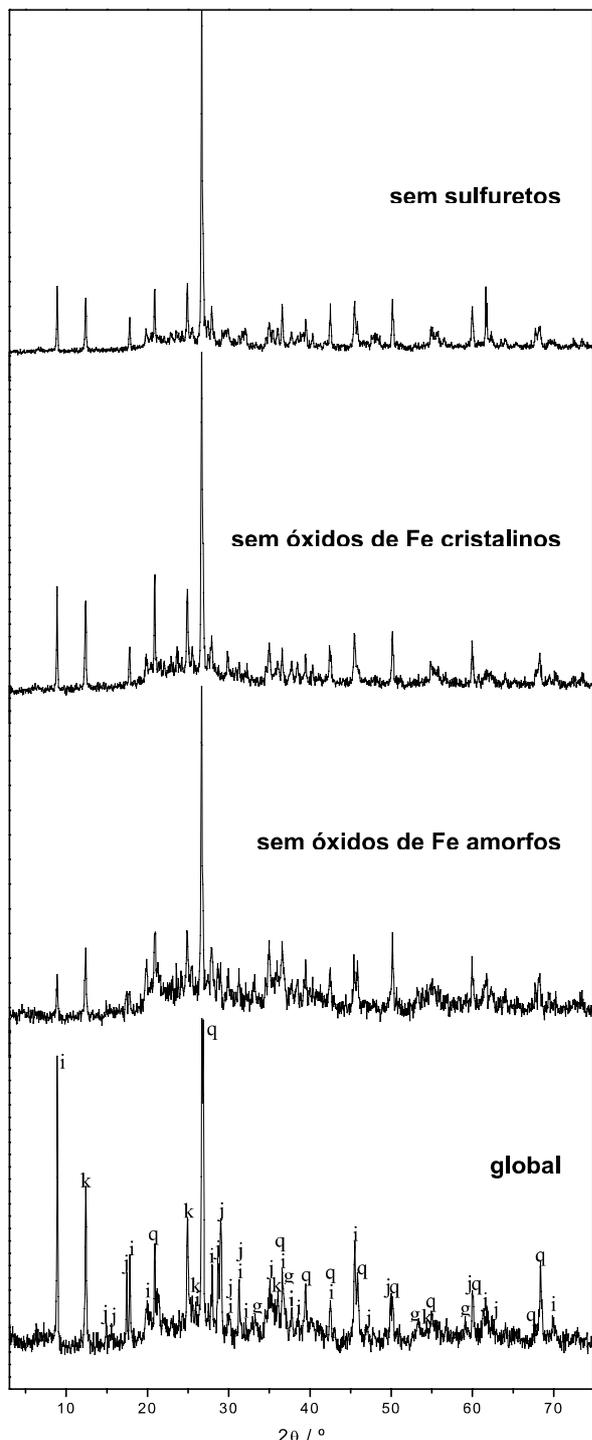


Figura 1. Difractogramas de raios X normalizados (DRXD), da amostra R2 para as várias fracções extractivas.

q-quartzo; i-ilite; j-jarosite; k-caolinite; g-goethite; a-albite; m-esmectite; f-ferrihidrite

Na fracção associada a óxidos de ferro cristalinos, é possível observar o desaparecimento dos picos correspondentes à goethite e jarosite. Este resultado evidencia a destruição dos óxidos de ferro cristalinos. Nestas amostras, não parece haver grande alteração da caolinite e ilite nos passos intermédios da extracção sequencial.

A determinação da concentração dos metais em estudo, indicou que o cobre é predominante nas fracções associadas a óxidos de ferro cristalinos e óxidos de ferro amorfos.

Relativamente ao zinco, este encontra-se essencialmente na fracção associada a silicatos (cerca de 80%, para a maioria das amostras), com alguma presença na fracção associada a óxidos de ferro cristalinos, evidenciando que este elemento se encontra sob formas cristalinas difíceis de lixiviar, razão pela qual, o seu teor nos sedimentos é superior ao cobre, apesar do seu teor nas águas ser inferior.

No caso do chumbo, o padrão de distribuição entre as fracções geoquímicas é bastante heterogéneo, e, por conseguinte, a associação com as diferentes fracções varia amplamente. Contudo a tendência que se verifica para a maioria das amostras é a presença maioritária de chumbo na fracção associada a óxidos de ferro cristalinos.

Comparando os difractogramas obtidos para os resíduos de escombreira, com os obtidos para as amostras de sedimentos (figura 2), verifica-se que os últimos apresentam menor ruído de fundo, evidenciando que possuem menor quantidade de material amorfo. Tal como o observado para os resíduos de escombreira, mas agora com maior prevalência, o quartzo é a espécie dominante. Os filossilicatos (ilite, caolinite, clorite e esmectite) praticamente desaparecem com a mobilização dos sedimentos. Este aspecto é igualmente observado quando se analisam os picos correspondentes à jarosite.

Em relação aos difractogramas obtidos em cada fracção da extracção sequencial, é possível observar por DRXD que, durante a extracção da fracção associada a óxidos de ferro amorfos, e à semelhança do que foi observado para os resíduos de escombreira, ocorre desaparecimento dos filossilicatos clorite e esmectite e uma diminuição acentuada de alguns minerais de ferro pseudo-cristalinos como a jarosite, a ferrihidrite e a goethite.

Durante a extracção da fracção associada a óxidos de ferro cristalinos é possível observar o desaparecimento completo dos picos correspondentes a estes minerais secundários de ferro, mostrando que ocorre destruição completa destes compostos durante esta fase da extracção sequencial. O teor médio de cobre para os sedimentos da ribeira da mina é de 450 ppm, cerca

de sete vezes superior ao valores padrão calculado para sedimentos de rio [6], concentrado sobretudo nas fracções associadas a óxidos de ferro amorfos ($\approx 50\%$) e óxidos de ferro cristalinos ($\approx 25\%$), como acontecia com os resíduos de escombreira.

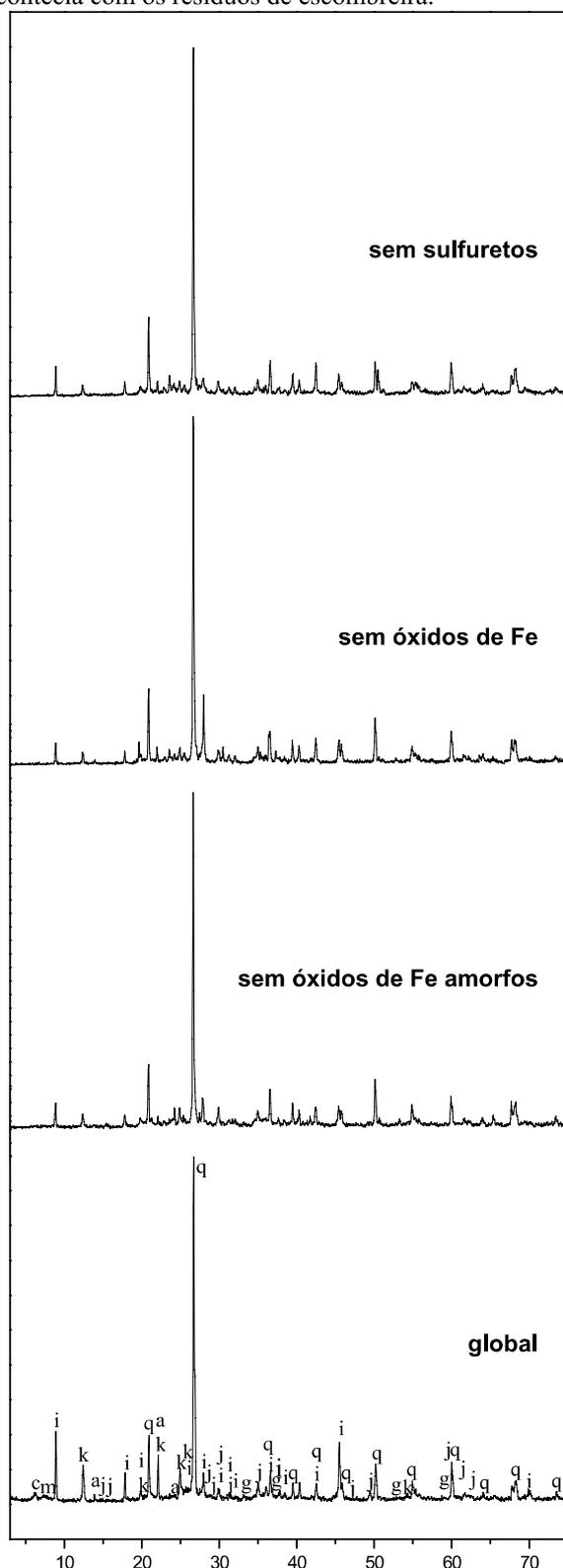


Figura 2. Difractogramas de raios X normalizados (DRXD), da amostra SD12 para várias fracções extractivas.

Relativamente ao zinco, este apresenta valores médios que variam entre os 10 ppm, na fracção associada a carbonatos, e os 1164 ppm na fracção associada a silicatos ($\approx 85\%$). Os teores médios de chumbo são, com raras excepções, inferiores aos valores normais em sedimentos de rio [6]. Assim sendo, verifica-se que no caso do chumbo não existe impacto evidente por parte da mina sobre os sedimentos de corrente.

Conclusões

Os resultados da extracção sequencial mostraram, tanto no caso dos resíduos de escombreira como nos sedimentos, que o cobre e o ferro estão predominantemente concentrados nas fracções associadas a óxidos de ferro amorfos e óxidos de ferro cristalinos e o zinco na fracção associada a silicatos. O chumbo apresenta-se disperso nas várias fracções geoquímicas, com uma maior presença na fracção associada a óxidos de ferro cristalinos.

A análise por DRXD efectuada sobre algumas amostras de resíduos de escombreira e sedimentos permitiu verificar que os mesmos são essencialmente compostos por quartzo, filossilicatos e outros minerais como jarosite, goetite e ferrihidrite. No que diz respeito às amostras de sedimentos, os teores médios de cobre, zinco e ferro são, na grande maioria dos casos, superiores aos valores de referência calculados para sedimentos de rio. Relativamente ao chumbo, não se verificou existir impacto por parte da fonte de contaminação sobre os sedimentos de corrente.

Agradecimentos: Este trabalho foi financiado através de: i) POCI/CTEG/59819/2004 e ii) POCI/AMB/60257/2004.

Referências Bibliográficas

- [1] K.D. Fergusson, P.M. Erikson, “will it generate AMD? An overview of methods to predict acid mine drainage. In: Proc Acid Mine”, Seminar/Worksh, Halifax, Nova Scotia 1987, pp 215-244.
- [2] Contaminated Soil: a Review of Plant/Soil/Metal interaction and assessment of pertinent Acronomic Issues”, Journal of Hazardous Substance Research 2000, Volume 2.
- [3] F. Pagnanelli, E. Moscardini, V Giuliano, L. Toro, “Sequential Extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: pollution detection and affinity series”, Environmental pollution 2004, 132, 189-201.
- [4] B. Dold, “Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulphide mine waste”, Journal Geochemical Exploration 2003, 80, 55–68.
- [5] C. Morais “Caracterização biogeoquímica da antiga mina da Tinoca” Relatório de estágio Licenciatura em Química, Universidade de Évora, 2006.
- [6] P. Nogueira, C. Morais, L. Rosado, M.E. Lopes, J. Mirão, A.E. Candeias, “Geoquímica de sedimentos de linha de água da antiga mina da Tinoca. Análise estatística e espacial dos resultados recorrendo a um SIG”. VII congresso Nacional de Geologia, 2006.